



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE Nº 191

**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR
E VALORES DE REFERÊNCIA AMBIENTAL EM UM
ESTUÁRIO TROPICAL DE MACROMARÉ:
COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS, BRASIL**

Tese apresentada por:

ALESSANDRO SABÁ LEITE

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Walfir Martins e Souza Filho (UFPA)

**BELÉM- PARÁ
2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L533m Leite, Alessandro Sabá

Mapeamento geoquímico multielementar e valores de referência ambiental em um estuário tropical de macromaré: Complexo Estuarino São Marcos, Brasil/ Alessandro Sabá Leite. — 2025.

xxiii, 235 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa

Coorientador(a): Prof. Dr. Pedro Walfir Martins e Souza Filho

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2025.

1. Geoquímica estuarina. 2. Background geoquímico. 3. Mapeamento geoquímico. 4. Índices geoquímicos. 5. Testemunhos sedimentares. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR E VALORES DE REFERÊNCIA AMBIENTAL EM UM ESTUÁRIO TROPICAL DE MACROMARÉ: COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS, BRASIL

TESE APRESENTADA POR:

ALESSANDRO SABÁ LEITE

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA.**

Data de Aprovação: 29 / 09 / 2025

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Marcondes L. da Costa
(Orientador – UFPA)

Documento assinado digitalmente



JOSE AUGUSTO MARTINS CORREA
Data: 30/09/2025 08:28:11-0300

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro – UFPA)

Documento assinado digitalmente



OTAVIO AUGUSTO BONI LICH
Data: 30/09/2025 08:56:32-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Otávio Augusto Boni Licht
(Membro – UFPR)

Documento assinado digitalmente



RENATO CAMPELLO CORDEIRO

Data: 29/10/2025 03:15:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato Campello Cordeiro
(Membro – UFF)

Documento assinado digitalmente



VINICIUS TAVARES KUTTER

Data: 29/09/2025 18:51:41-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter
(Membro – UFPA)

“À minha família, com amor.”

AGRADECIMENTOS

A Deus, o começo e o fim.

À minha mãe Elisa, ao meu pai João e à minha irmã Mariana, minha gratidão e meu amor são eternos.

Aos meus amigos, orientador Marcondes Lima da Costa, coorientador Pedro Walfir, Tasso Guimarães e Márcio Silva, minha profunda gratidão por compartilharem não apenas o conhecimento científico que guiou esta pesquisa, mas também a sabedoria de vida que me transformou. Carregarei para sempre os conselhos valiosos que recebi. Foi uma honra aprender com vocês.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal do Pará pela excelência de seu quadro docente e por me proporcionar as ferramentas para explorar o universo da geoquímica ambiental. Agradeço aos coordenadores Cláudio Lamarão (à época da minha entrada) e Davis Carvalho (à época da minha saída), à Cleida Freitas, à Joice Souza, à Joanicy Lopes, à Joelma Lobo, ao Bruno Fernandes e a todos os demais profissionais que se dedicam a transformar nossa sociedade. Meus cumprimentos pelo conceito 7 na CAPES!

À Lúcia Imbiriba de Sousa e demais profissionais da Biblioteca do Instituto de Geociências da UFPA pela orientação na padronização dos trabalhos científicos produzidos.

Ao Instituto Tecnológico Vale pelo financiamento do projeto Baía de São Marcos e pela concessão de bolsa. Além dos amigos Renato Silva Sousa, Diogo Corrêa, João Paulo Nobre, Wilson Nascimento Júnior, Dona Eunice, Fatinha e tantos outros colegas que dividiram suas experiências.

Aos amigos do Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (GMGA) Rose Norat, Igor Barreto, Pabllo Santos, Leonardo Boiadeiro, Glayce Valente, Rayara, “Lana”, Priscila Gozzi, Darilene Porfírio e a todos aqueles com quem tive a chance de compartilhar momentos felizes nas reuniões de quarta-feira.

A valente equipe da Universidade Federal do Maranhão, composta por “profissionais do mar” que venceram a grande batalha de coletar amostras de fundo em um complexo estuarino de macromaré! Meu profundo agradecimento ao professor Audálio Rebelo Torres Júnior, ao professor Francisco José da Silva Dias, ao Vinícius Henrique Maciel dos Santos, ao Rômulo de Araújo Soares, ao Jefferson Horley Serejo, ao Hugo Pereira Lima e ao João!

Aos novos amigos do Laboratório de Análises de Imagens do Trópico Úmido (LAIT). Em especial, agradeço ao amigo fiel Dr. Gustavo “mermão” Miranda.

Àqueles que, anonimamente, contribuíram para que este dia chegasse, muito obrigado.

“Senhor, como são preciosos para mim os seus pensamentos sobre a vida, ó Deus! São tantos que não consigo contar! Se eu os contasse, seriam mais numerosos do que os grãos de areia das praias.” Salmos 137:17-18.

RESUMO

A análise geoquímica em escala temporal, aplicada a ambientes estuarinos situados em zonas tropicais, torna-se particularmente eficaz quando associada a técnicas avançadas de processamento de dados e a modelos estatísticos robustos. Sua aplicação em sistemas de macromaré tem-se mostrado uma ferramenta relevante para estudos ambientais em estuários com infraestrutura portuária, principalmente para a diferenciação entre concentrações naturais e antropogênicas de elementos potencialmente tóxicos (EPT). A definição de valores de *background*, baseados em testemunhos sedimentares datados, é amplamente utilizada para compor um histórico geoquímico robusto e oferecer uma fonte de valores de referência de qualidade ambiental local para a atualização de normas que estabelecem valores limiares sem considerar a heterogeneidade regional. No Brasil, estudos geoquímicos em ambientes estuarinos tropicais são pontuais e recentes, especialmente na região costeira do Norte-Nordeste. O Complexo Estuarino São Marcos (CESM) tem relevância mundial por constituir um dos maiores sistemas estuarinos da costa atlântica sul-americana, caracterizado por regime de macromaré com amplitudes superiores a 7 metros e por abrigar o maior complexo portuário de embarque de carga, especialmente exportação de minérios, do Brasil. A presente pesquisa caracterizou geoquimicamente o CESM em duas estações climáticas distintas. O objetivo principal foi investigar a assinatura geoquímica sob condições hidrológicas distintas, estabelecer valores de *background* natural por meio da análise temporal integrada, a partir de testemunhos sedimentares coletados com amostrador russo e datados por Carbono-14, com idades anteriores à colonização do Brasil. Os métodos de aquisição de amostras de sedimentos envolveram a coleta de seis testemunhos sedimentares, ao longo dos quais foram coletadas 15 amostras, em intervalos de 10 cm, abrangendo um registro temporal de aproximadamente 1.700 anos calibrados para o estabelecimento de *background* geoquímico natural histórico. Além dos testemunhos, foram coletadas 549 amostras com uma draga do tipo “Gibbs”, em duas campanhas consecutivas, em 2020 (período de menor precipitação e baixa descarga fluvial) e em 2021 (maior precipitação e elevação da descarga), obtidas a partir de uma malha amostral previamente estabelecida, distribuídas espacialmente ao longo do canal estuarino e da plataforma continental interna adjacente. As amostras sedimentares passaram pelo processo de secagem, desagregação, quarteamento e peneiramento. Alíquotas com aproximadamente 20 g da fração < 0,177 mm foram digeridas em solução formada pelos ácidos clorídrico e nítrico (água régia) e analisadas para determinação da concentração de 53 elementos químicos (Ag,

Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr) por ICP-OES e ICP-MS. A determinação de carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST) utilizou espectroscopia de infravermelho. Análises estatísticas descritivas, testes para determinação da normalidade da distribuição e, posteriormente, técnicas estatísticas multivariadas foram empregadas para identificar associações multielementares, com o uso de pacotes estatísticos do software RStudio. Para o cálculo e a determinação de valores limiares (*baseline*) e de *background* geoquímico natural, foram utilizados métodos referenciados para sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares datados. Índices geoquímicos (Igeo, CF, ER, CD, PLI, RI) foram calculados ainda para a avaliação da qualidade sedimentar. As informações geoespaciais foram processadas em ambiente SIG, com o uso de algoritmos no software QGIS, para gerar mapas de distribuição geoquímica. Os resultados de *background* natural obtidos por meio de testemunhos sedimentares foram determinados conforme o ambiente deposicional e, de forma geral, são relativamente superiores às concentrações observadas nos sedimentos de fundo atuais, obtidas por métodos estatísticos, confirmando o empobrecimento atual do sistema. A análise estratigráfica dos testemunhos aponta uma sucessão de fácies sedimentares características de planícies de maré associadas a manguezais, planícies de maré lamosas, ambientes de maré mista e barras arenosas, evidenciando variações nos ambientes deposicionais ao longo do registro litológico. A evolução temporal revela duas fases distintas: pré-antropogênica (> 100 anos BP) e moderna (< 100 anos BP), com empobrecimento geoquímico progressivo, possivelmente relacionado a mudanças na dinâmica sedimentar e aos processos de diagênese. Os resultados das amostras de sedimentos de fundo mostraram a existência de cinco agrupamentos geoquímicos distintos. A assinatura primária Co-Ni-Cr-V (correlações > 0,90) reflete herança de minerais resistentes e/ou oxihidróxidos de Fe procedentes do continente, e mostrou-se temporalmente estável (< 5% de variação). A associação dos elementos calcófilos Cu-Zn-Co possivelmente foi mais sensível às condições com menor pH e maior complexação orgânica oriunda da elevação do aporte de água continental, aumentando a mobilização de Zn (+51,9%) e Cu (+18,5%). Os elementos Fe-Mn mostram comportamento estável, com forte correlação (0,92) e variabilidade de concentração semelhante, indicando associação em óxidos, como (Fe,Mn)OOH, que precipitam sob condições ambientais similares. A associação e a distribuição espacial do grupo Pb-Sn-Ba sugerem origem na mistura de fontes sedimentares continentais e marinhas. Os elementos Cd-As-Mo, com menor correlação (< 0,7), apresentaram variações distintas no período chuvoso, em que possivelmente o aumento da oferta de matéria

orgânica favorece a remoção de As^{3+} por redução e formação de sulfetos, enquanto Cd é mobilizado pela elevação do pH. A distribuição espacial das concentrações químicas seguiu a hidrodinâmica estuarina, com acúmulo em zonas de menor energia. Apesar de elevações moderadas nos índices ambientais em 2021 (CD, PLI, RI), os valores permaneceram dentro dos limites de qualidade. A análise do *background* e da assinatura geoquímica dos sedimentos do CESM demonstra que o grupo de EPT Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn e o Fe apresentam fatores de enriquecimento próximos a 1,0, enquanto As, Ba e Cd mostraram discreta elevação apenas em 2020. O resultado sugere empobrecimento ou estabilidade em relação aos níveis naturais. Essa condição diverge do padrão esperado para contaminação antropogênica, a qual tipicamente eleva as concentrações de EPT de forma acentuada, sobretudo os associados a atividades humanas presentes na bacia hidrográfica e no entorno do estuário. Isso indica que as mudanças no regime hidrológico local, e não a poluição, são os principais fatores que influenciam o equilíbrio geoquímico do CESM na escala de pesquisa realizada. Os resultados demonstraram assim que a área mantém qualidade ambiental próxima às condições naturais, com variações geoquímicas controladas principalmente por processos de transporte e deposição sedimentar. A metodologia desenvolvida, integrando análise temporal multielementar com o estabelecimento de *background* por meio de testemunhos datados, constituiu embasamento robusto para a caracterização geoquímica deste grande complexo estuarino tropical, bem como para a distinção entre variações naturais e antropogênicas.

Palavras-chave: geoquímica estuarina; *background* geoquímico; mapeamento geoquímico. índices ambientais; testemunhos sedimentares; macromaré tropical; dinâmica sedimentar.

ABSTRACT

Temporal-scale geochemical analysis, applied to estuarine environments located in tropical zones, becomes particularly effective when associated with advanced data-processing techniques and robust statistical models. Its application in macrotidal systems has proven to be a relevant tool for environmental studies in estuaries with port infrastructure, chiefly for differentiating between natural and anthropogenic concentrations of potentially toxic elements (PTEs). The definition of background values, based on dated sediment cores, is widely used to compose a robust geochemical history and to provide a source of locally relevant environmental quality reference values for the updating of standards that establish threshold values without considering regional heterogeneity. In Brazil, geochemical studies in tropical estuarine environments are sporadic and recent, especially along the North–Northeast coastal region. The CESM has worldwide relevance for constituting one of the largest estuarine systems on the South American Atlantic coast, characterized by a macrotidal regime with amplitudes greater than 7 meters and for hosting the largest port complex for cargo shipment, especially mineral exports, in Brazil. The present research geochemically characterized the São Marcos Estuarine Complex (CESM) in two distinct climatic seasons. The main objective was to investigate the geochemical signature of the CESM under distinct hydrological conditions, to establish natural background values through integrated temporal analysis from sediment cores collected with a Russian corer and dated by Carbon-14, with ages prior to the colonization of Brazil. The methods for acquiring sediment samples involved the collection of six sediment cores, along which 15 samples were collected at 10 cm intervals, encompassing a temporal record of approximately 1,700 calibrated years for the establishment of historical natural geochemical background. In addition to the cores, 549 samples were collected with a “Gibbs”-type dredge in two consecutive campaigns, in 2020 (period of lower precipitation and low fluvial discharge) and in 2021 (greater precipitation and increased discharge), obtained from a previously established sampling grid, spatially distributed along the estuarine channel and the adjacent inner continental shelf. The sediment samples underwent drying, disaggregation, quartering, and sieving. Aliquots of approximately 20 g of the < 0.177 mm fraction were digested in a solution composed of hydrochloric and nitric acids (aqua regia) and analyzed to determine the concentration of 53 chemical elements (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn, and Zr) by ICP-OES and ICP-MS. The determination of total organic carbon (TOC) and total sulfur (TS) employed infrared spectroscopy. Descriptive statistical analyses, tests to determine distribution normality, and

subsequently multivariate statistical techniques were employed to identify multielement associations, using statistical packages in the RStudio software. For the calculation and determination of threshold (baseline) values and natural geochemical background, referenced methods for bottom sediments and dated sediment cores were used. Geochemical indices (Igeo, CF, ER, CD, PLI, RI) were also calculated for the assessment of sediment quality. Geospatial information was processed in a GIS environment, using algorithms in the QGIS software, to generate geochemical distribution maps. The natural background results obtained through sediment cores were determined according to the depositional environment and, in general, are relatively higher than the concentrations observed in current bottom sediments, as obtained by statistical methods, confirming the system's current impoverishment. Stratigraphic analysis of the cores indicates a succession of sedimentary facies characteristic of tidal flats associated with mangroves, muddy tidal flats, mixed-tide environments, and sandy bars, evidencing variations in depositional environments throughout the lithological record. The temporal evolution reveals two distinct phases: pre-anthropogenic (> 100 years BP) and modern (< 100 years BP), with progressive geochemical impoverishment, possibly related to changes in sedimentary dynamics and diagenetic processes. The results of the bottom sediment samples showed the existence of five distinct geochemical groupings. The primary Co–Ni–Cr–V signature (correlations > 0.90) reflects inheritance from resistate minerals and/or Fe oxyhydroxides originating from the continent and proved temporally stable (< 5% variation). The association of the chalcophile elements Cu–Zn–Co was possibly more sensitive to conditions with lower pH and greater organic complexation arising from the increased input of continental water, increasing the mobilization of Zn (+51.9%) and Cu (+18.5%). The elements Fe–Mn show stable behavior, with strong correlation (0.92) and similar concentration variability, indicating association in oxides, such as (Fe,Mn)OOH, which precipitate under similar environmental conditions. The association and spatial distribution of the Pb–Sn–Ba group suggest an origin in the mixture of continental and marine sediment sources. The elements Cd–As–Mo, with lower correlation (< 0.7), showed distinct variations in the rainy period, wherein the increased supply of organic matter possibly favors the removal of As^{3+} by reduction and sulfide formation, while Cd is mobilized by an increase in pH. The spatial distribution of chemical concentrations followed estuarine hydrodynamics, with accumulation in lower-energy zones. Despite moderate increases in environmental indices in 2021 (CD, PLI, RI), the values remained within quality limits. The analysis of the background and the geochemical signature of the CESM sediments demonstrates that the group of PTEs—Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn—and Fe exhibit enrichment factors close to 1.0, whereas As, Ba, and Cd showed a slight elevation only in 2020. The result suggests impoverishment or stability relative to natural levels. This condition

diverges from the pattern expected for anthropogenic contamination, which typically raises PTE concentrations sharply, especially those associated with human activities present in the drainage basin and in the surroundings of the estuary. This indicates that changes in the local hydrological regime, rather than pollution, are the main factors influencing the geochemical equilibrium of the CESM at the scale of the research conducted. The results thus demonstrated that the area maintains environmental quality close to natural conditions, with geochemical variations controlled mainly by sediment transport and depositional processes. The methodology developed, integrating multielement temporal analysis with the establishment of background through dated cores, constituted a robust foundation for the geochemical characterization of this large tropical estuarine complex, as well as for distinguishing between natural and anthropogenic variations.

Keywords: estuarine geochemistry; geochemical background; geochemical mapping; environmental indices; sediment cores; tropical macrotide; sedimentary dynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Desenho esquemático de um estuário dominado por maré, modificado de Dalrymple & Choi (2007), ilustrando as forças atuantes e a dinâmica sedimentar no ambiente.16
- Figura 2 - Esquema ilustrando como valores limiares (*threshold*) podem variar com a cobertura e uso da superfície local, apontando necessidade de valores de referência gerados para o ambiente de referência. Modificado de Albanese *et al.* (2008).37
- Figura 3 – Mapa de localização da área de pesquisa. Mapa do estado do Maranhão (central) com limites da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (Modelo Digital de Terreno combinado com base hidrográfica). Mapa geopolítico com os limites municipais em vermelho do entorno do Complexo Estuarino São Marcos (direita), com destaque para a Ilha do Maranhão. Fonte imagem: Google Satellite.....45
- Figura 4– Distribuição das unidades litológicas na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim. Destaque para a predominância de coberturas detrítico-lateríticas do Pleistoceno e depósitos aluviais ao longo dos cursos d'água, além de importantes estruturas tectônicas como os lineamentos Marajó-Parnaíba e o Arcor Ferrer-Urbano Santos.....62
- Figura 5– Dominínios geomorfológicos propostos para o estado do Maranhão por Dantas *et al.* (2013). Fonte: Dantas *et al.* (2013).....66
- Figura 6– Distribuição dos tipos de solo na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (Fonte: Embrapa 2020). O mapa destaca a predominância de latossolo amarelo e plintossolo na maior parte da bacia, com ocorrências de gleissolos nas planícies fluviais e areias quartzos em áreas específicas mais ao norte.72
- Figura 7– Tipos climáticos no Maranhão, de acordo com a classificação de Köppen. O mapa destaca a predominância do clima tropical com estação seca no inverno (Aw) na maior parte do estado, incluindo a maior parte da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (limites em azul). A faixa norte apresenta clima tropical de monções (Am) e tropical com estação seca no verão (As) no litoral, abrangendo o Complexo Estuarino São Marcos.73
- Figura 8- Temperatura média mensal do ar (°C) em São Luís para os anos de 2020 e 2021, calculada pela média aritmética das medições horárias válidas. Os dados mostram estabilidade térmica interanual, com amplitude sazonal de aproximadamente 2,4°C e diferença média anual de +0,03°C (2021/2020). Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).75

- Figura 9- Velocidade média mensal do vento (m/s) em São Luís para 2020 e 2021, calculada pela média aritmética das medições horárias válidas. Os dados mostram um padrão típico dos ventos alísios, com intensificação durante a estação seca (agosto-dezembro) devido ao fortalecimento da Alta Subtropical do Atlântico Sul. Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).76
- Figura 10- Diagrama polar da direção e velocidade do vento em São Luís-MA (2020-2021). A direção é calculada pela média circular das medições horárias, com origem no norte geográfico (0°) e sentido horário. A predominância de ventos WSW (240-270°) caracteriza o regime de ventos alísios modificados pela brisa marítima. A escala radial representa a velocidade média mensal (m/s). Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).76
- Figura 11– Mapeamento do uso e cobertura do solo na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim. Destacam-se as classes cobertura e de uso locais, incluindo vegetação nativa (Floresta, Savana, Mangue), áreas de produção agropecuária (Pastos, Soja, Floresta plantada, Aquacultura) e infraestrutura (Área urbana, Estrada de Ferro Carajás). Fonte: Projeto Mapbiomas 2024.82
- Figura 12– Mapa do Complexo Estuarino São Marcos com a localização dos seis pontos de amostragem de testemunhos sedimentares (BSM 01 a BSM 06). São apresentadas as principais feições geomorfológicas costeiras, a batimetria, o gradiente de salinidade, as sedes municipais e o traçado da Estra de Ferro Carajás. Os mapas menores mostram a localização da área de estudo na América do Sul e sua inserção em relação aos biomas e às áreas de proteção ambiental (APA) da região.87
- Figura 13– Exemplos dos locais de amostragem dos testemunhos sedimentares, com área intermaré exposta na baixa mar (a: BSM-04) e submersa na preamar (d: BSM-05), com seções de 50cm dos respectivos testemunhos (a: b-c, d: e-f).89
- Figura 14– Aspectos texturais e estruturais (fácies) dos sedimentos dos perfis BSM-01 a BSM-06 com profundidade (cm) e idades calibradas. Crédito: Amostragem, descrição e datação de perfis em colaboração com Dr. José Tasso Felix Guimarães (<http://lattes.cnpq.br/9602707802326509>).100
- Figura 15– Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para tamanho médio do grão (SMGS), fração fina (< 63 µm), SiO₂, TiO₂, Carbono Orgânico Total e S total para testemunhos do setor leste.104

Figura 16 - Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr e Cu mg.kg ⁻¹ para testemunhos do setor leste.	105
Figura 17- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn em mg.kg ⁻¹ para testemunhos no setor leste.	106
Figura 18– Matriz de correlação (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	108
Figura 19 – Análise de agrupamentos baseados em concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	110
Figura 20– Biplot de componentes principais (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	112
Figura 21– Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para tamanho médio do grão (SMGS), fração fina (< 63 µm), SiO ₂ , TiO ₂ , Carbono Orgânico Total e S total para testemunhos do setor oeste.	117
Figura 22- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr e Cu mg.kg ⁻¹ para testemunhos do setor oeste.	118
Figura 23- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn em mg.kg ⁻¹ para testemunhos no setor oeste.	119
Figura 24– Matriz de correlação (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	121
Figura 25– Análise de agrupamentos baseados em concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	122
Figura 26– Biplot de componentes principais (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.	123
Figura 27– Perfis de índice de geoacumulação para 14 elementos potencialmente tóxicos nos 6 testemunhos analisados, em relação a profundidade.	130

Figura 28 – Fator de enriquecimento para 8 elementos potencialmente tóxicos regulados na resolução CONAMA 454/12. Variação do fator de enriquecimento em relação a anos cal yr BP. Linha pontilhada marcando a base estimada para os sedimentos modernos.....	131
Figura 29 – Índice de risco ecológico potencial para os perfis sedimentares do CESM.....	133
Figura 30– Distribuição das concentrações elementares em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2020 e 2021), ordenados segundo valores de mediana. Baselines geoquímicos indicados em linhas coloridas. Escala eixo Y log.	146
Figura 31– Valores de referência (<i>baseline</i> geoquímico) P75°, P90°, mMAD e TIF para elementos potencialmente tóxicos no CESM no período seco (s) e chuvoso (c). Blox-plot correlaciona concentrações acima dos respectivos limiares em barra graduada.	154
Figura 32 – Matriz de correlação de Spearman com base nas concentrações químicas de nos sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos. A) ano 2020. B) ano 2021 (transformados por CLR).....	159
Figura 33– Dendrograma de agrupamento hierárquico de elementos químicos em sedimentos de fundo do Complexo Estuarino São Marcos usando método Ward com distância baseada em 1 - coeficiente de Pearson (2020). Grupos principais na distância 1,5 e subgrupos na distância 1.	162
Figura 34– Biplot de Análise de Componentes Principais Robusta (rPCA) com dados geoquímicos normalizados por CLR e rotação Varimax para sedimentos de fundo do Complexo Estuarino São Marcos (A: 2020, B: 2021).	168
Figura 35– Distribuição espacial de elementos traço potencialmente tóxicos, Fe e mapa composto fração argila + COT em 2020.	169
Figura 36– Distribuição espacial de elementos traço potencialmente tóxicos (Co, Cu, Pb, Zn, Cr e Cd) em 2021.....	170
Figura 37– Distribuição dos valores do Fator de Contaminação (CF) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Nota: As caixas representam os quartis (Q1, mediana, Q3), as hastes indicam os valores dentro de $1,5 \times \text{IQR}$, e os pontos representam <i>outliers</i> . As zonas coloridas indicam as classes de contaminação: ≤ 1 (baixa), 1-3 (moderada), 3-6 (considerável), >6 (muito alta), conforme Hakanson (1980). fração $< 63 \mu\text{m}$, <i>background</i> obtido de testemunhos datados do CESM.	173

- Figura 38– Distribuição dos valores de Fator de Enriquecimento (EF) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Classes de enriquecimento: <1 (sem enriquecimento), 1-2 (mínimo), 2-5 (moderado), 5-10 (moderadamente severo), 10-25 (severo), 25-50 (muito severo), >50 (extremamente severo).176
- Figura 39– Distribuição dos valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Classes: ≤ 0 (não contaminado), 0-1 (não contaminado a moderadamente contaminado), 1-2 (moderadamente contaminado), 2-3 (moderadamente a fortemente contaminado), 3-4 (fortemente contaminado), 4-5 (fortemente a extremamente contaminado), >5 (extremamente contaminado).179
- Figura 40– Distribuição espacial do Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI) no CESM (A-2020 e B-2021). Classes: $RI < 110$ (baixo risco), $110 \leq RI < 200$ (risco moderado), $200 \leq RI < 400$ (risco considerável), $400 < RI$ (risco muito alto). Interpolação IDW.....182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores TEL e PEL para metais pesados (mg.kg ⁻¹ peso seco).....	27
Tabela 2 - Valores da Resolução CONAMA 454/2012 para metais pesados (mg.kg ⁻¹ peso seco). Fonte: Brasil 2012.....	28
Tabela 3 - Escalas de Mapeamento Geoquímico.....	30
Tabela 4 - Síntese de diversos conceitos de <i>background</i> propostos na literatura. Reimann & Garret 2005, modificado de Salomão (2020). Citações: (1)Kentucky Energy & Environment Cabinet (2004), (2)Washington State Department of Ecology (2013), (3)NAVFAC (2002), (4) Baize & Sterckeman (2001), ⁽⁵⁾ Palumbo-Roe <i>et al.</i> (2016), ⁽⁶⁾ Portier (2001), ⁽⁷⁾ Reimann & Garrett (2005 <i>apud</i> Salomão 2020).	36
Tabela 5 – Grades de amostragem utilizadas para as campanhas.	85
Tabela 6 – Localização e dados de referência dos testemunhos sedimentares coletados no Complexo Estuarino São Marcos, com indicação da profundidade alcançada e número de amostras geradas por testemunho.	88
Tabela 7 – Sumário das classificações utilizadas pelos índices ambientais aplicados aos sedimentos dos testemunhos.	95
Tabela 8 - Datação por radiocarbono (AMS) das amostras sedimentares do CESM. Pré-tratamento do material: sedimento orgânico, lavagens ácidas pMC: carbono moderno. Calibração 2- sigma.....	101
Tabela 9 - Cargas dos cinco primeiros componentes principais (PC1-PC5) obtidas por PCA (rPCA, dados composicionais em CLR) para perfis sedimentares do setor leste do CESM.	112
Tabela 10 – Valores de <i>background</i> natural de amostras agrupadas por fácies sedimentares para o setor leste, calculados pelo método mMAD, em comparação com valores de <i>baseline</i> geoquímico CESM 2021 (este estudo), e legislações ambientais. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N° 454 de 2012; SQGs: <i>Sediment Quality</i> <i>Guidelines</i> ; TEL: <i>Threshold Effect Level</i> ; PEL: <i>Probable Effect Level</i> ; NA: Não Aplicável. Concentrações em mg.kg ⁻¹ , exceto Al e Fe, expressos em %.	115
Tabela 11- Cargas dos cinco primeiros componentes principais (PC1-PC5) obtidas por PCA (rPCA, dados composicionais em CLR) para perfis sedimentares do setor oeste do CESM.	124

Tabela 12– Valores de <i>background</i> natural de amostras agrupadas por fácies sedimentares para o setor oeste, calculados pelo método mMAD, em comparação com valores de <i>baseline</i> geoquímico CESM 2021 (este estudo), e legislações ambientais. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N° 454 de 20212; SQGs: <i>Sediment Quality Guidelines</i> ; TEL: <i>Threshold Effect Level</i> ; PEL: <i>Probable Effect Level</i> ; NA: Não Aplicável. Concentrações em mg.kg ⁻¹ , exceto Al e Fe, expressos em %.....	126
Tabela 13 - Estatística descritiva dos elementos geoquímicos em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2020). Valores expressos em mg.kg ⁻¹ . LD: limite inferior de detecção do método; %<LLD: percentual de amostras abaixo do limite inferior de detecção; DP (σ): desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Min: valor mínimo; MAD: desvio absoluto da mediana; Máx: valor máximo; Lil. (p): probabilidade do teste de Lilliefors para normalidade; COT: Carbono Orgânico Total; Finos: Somatório das frações argila e silte.	140
Tabela 14 – Estatística descritiva dos elementos geoquímicos em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2021). Valores expressos em mg.kg ⁻¹ . LD: limite inferior de detecção do método; %<LLD: percentual de amostras abaixo do limite inferior de detecção; DP (σ): desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Min: valor mínimo; MAD: desvio absoluto da mediana; Máx: valor máximo; Lil. (p): probabilidade do teste de Lilliefors para normalidade; COT: Carbono Orgânico Total; Finos: Somatório das frações argila e silte.	141
Tabela 15– Valores de referência geoquímicos para sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos. Período seco de 2020.	144
Tabela 16 –Valores de referência geoquímicos para sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos. Período chuvoso de 2021.	145
Tabela 17– Evolução temporal dos valores de baseline geoquímicos obtidos para o CESM (2020-2021) e comparação com diretrizes ambientais, estudos regionais e globais.	150
Tabela 18 – Análise fatorial com rotação Varimax para dados geoquímicos de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino São Marcos (2020). Finos: somatória argila e silte, COT: carbono orgânico total.	164
Tabela 19 - Análise fatorial com rotação Varimax para dados geoquímicos de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino São Marcos (2021). Finos: somatória argila e silte, COT: carbono orgânico total.....	167

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
EPÍGRAFE.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA.....	6
1.2 OBJETIVOS.....	8
1.2.1 Objetivos específicos.....	8
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
2.1 DINÂMICA SEDIMENTAR EM AMBIENTES COSTEIROS.....	10
2.1.1 Processos de transporte e deposição em estuários e baías.....	11
2.1.2 Forças hidrodinâmicas.....	13
2.1.3 Efeitos específicos da macromaré.....	15
2.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS EM AMBIENTES COSTEIROS.....	17
2.2.1 Intemperismo e fontes litológicas	17
2.2.2 Padrões de emissão e dispersão de contaminantes associados às atividades antrópicas.....	19
2.2.3 Mobilidade e biodisponibilidade.....	21
2.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DE SEDIMENTOS.....	24
2.3.1 Diretrizes de qualidade de sedimentos.....	26
2.4 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO.....	29
2.4.1 Princípios e objetivos.....	29
2.4.2 Metodologias de amostragem para mapeamento em ambientes aquáticos.....	31
2.4.3 Técnicas de interpolação espacial.....	33
2.5 ESTABELECIMENTO DE BACKGROUND GEOQUÍMICO.....	34
2.5.1 Definições: background vs. linha de base (Baseline).....	34

2.5.2 Métodos estatísticos para determinação de valores de referência.....	38
2.5.2.1 Mediana $\pm$ 2 MAD.....	38
2.5.2.2 Tukey Inner Fence (TIF).....	39
2.5.2.3 Métodos baseados em percentis.....	39
2.5.3 Uso de testemunhos sedimentares para definir background pré-industrial.....	40
3 ÁREA DE ESTUDO.....	42
3.1 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA E GEOPOLÍTICA.....	42
3.2 HIDROGRAFIA.....	45
3.2.1 Bacia hidrográfica do Rio Mearim.....	45
3.2.2 Rio Mearim.....	47
3.2.3 Rio Pindaré.....	48
3.2.4 Transporte de sedimentos.....	49
3.3 GEOLOGIA.....	50
3.3.1 Contexto regional.....	50
3.3.2 Bacias sedimentares.....	50
3.3.2.1 Bacia do Parnaíba.....	50
3.3.2.1.1 Formação Sambaíba (Triássico).....	50
3.3.2.1.2 Formação Mosquito (Jurássico).....	51
3.3.2.1.3 Formação Corda (Jurássico/Cretáceo).....	52
3.3.2.1.4 Formação Sardinha (Cretáceo).....	53
3.3.2.2 Bacia de São Luís.....	53
3.3.2.2.1 Formação Grajaú (Cretáceo).....	53
3.3.2.2.2 Formação Codó (Cretáceo).....	54
3.3.2.2.3 Grupo Itapecuru.....	55
3.3.2.2.4 Grupo Barreiras.....	56
3.3.2.2.5 Depósitos Litorâneos.....	57
3.3.2.2.6 Depósitos flúvio-lagunares.....	58
3.3.2.2.7 Depósitos flúvio-marinhos.....	58
3.3.2.2.8 Depósitos de pântanos e mangues.....	59
3.3.2.2.9 Depósitos colúvio-eluviais.....	60
3.3.2.2.10 Depósitos detríticos e lateríticos.....	61
3.4 GEOMORFOLOGIA NAS ÁREAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM E COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS.....	63

3.5 SOLOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM.....	66
3.5.1 Processos pedogenéticos.....	66
3.5.2 Distribuição dos solos.....	67
3.5.2.1 Areias quartzosas (Neossolo Quartzarênico).....	67
3.5.2.2 Dunas.....	68
3.5.2.3 Gleissolo.....	68
3.5.2.4 Gleissolo tiomórfico (solos indiscriminados de mangues).....	68
3.5.2.5 Latossolo amarelo.....	69
3.5.2.6 Plintossolo.....	69
3.5.2.7 Plintossolo vermelho-smarelo.....	70
3.5.2.8 Podzólico vermelho-amarelo eutrófico (argissolo vermelho-amarelo eutrófico).....	70
3.5.2.9 Solos aluviais (neossolo flúvico).....	71
3.5.2.10 Solos litólicos (neossolo litólico).....	71
3.5.2.11 Terra roxa estruturada (nitossolo vermelho).....	71
3.5.2.12 Vertissolo.....	72
3.6 CLIMA.....	73
3.6.1 Precipitação.....	74
3.6.2 Temperatura.....	75
3.6.3 Ventos.....	76
3.7 USO E COBERTURA DA SUPERFÍCIE.....	77
3.7.1 No complexo estuarino.....	78
3.7.1.1 Cobertura vegetal.....	78
3.7.1.2 Áreas urbanizadas e expansão metropolitana.....	79
3.7.1.3 Atividades portuárias e industriais.....	79
3.7.1.4 Outras atividades.....	82
3.7.2 Na bacia hidrográfica do Rio Mearim.....	83
4 METODOLOGIA.....	84
4.1 AMOSTRAGEM.....	84
4.1.1 Sedimentos de fundo do CESM.....	84
4.1.2 Testemunhos sedimentares.....	86
4.2 ANÁLISE QUÍMICA.....	90
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	91
4.4 ÍNDICES GEOQUÍMICOS.....	93

4.5 DATAÇÃO.....	95
4.6 MAPEAMENTO.....	97
5 RESULTADOS.....	98
5.1 VALORES DE BACKGROUND GEOQUÍMICO NATURAL, AVALIAÇÃO DE ENRIQUECIMENTO E RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PARA O COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS A PARTIR DE TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.....	98
5.1.1 Estrutura etária e organização de fácies de planície de maré nos depósitos de manguezais históricos e modernos.....	98
5.1.2 Geoquímica dos sedimentos.....	101
5.1.2.1 Setor leste.....	102
5.1.2.1.1 <i>Análise exploratória dos dados geoquímicos.....</i>	107
5.1.2.1.2 <i>Valores de referência e background geoquímico.....</i>	113
5.1.2.2 Setor oeste.....	115
5.1.2.2.1 <i>Análise de correlação e agrupamento hierárquico.....</i>	120
5.1.2.2.2 <i>Valores de referência e background geoquímico.....</i>	124
5.1.3 Índices geoquímicos	126
5.1.4 Discussões.....	134
5.1.4.1 Fatores relacionados ao enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos no CESM.....	134
5.1.4.2 Dos contextos naturais às dinâmicas modernas: limiares geoquímicos e retenção de metais nos manguezais da Baía de São Marcos.....	136
5.2 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTOS DE FUNDO NO COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS: SAZONALIDADE, VALORES DE BASELINE GEOQUÍMICOS E CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL.....	139
5.2.1 Composição química geral dos sedimentos de fundo.....	139
5.2.2 Definição de valores de referência geoquímicos (baselines).....	143
5.2.3 Associações geoquímicas elementares a partir de análise fatorial.....	157
5.2.3.1 Associações geoquímicas nos conjuntos 2020 e 2021.....	157
5.2.4 Caracterização dos ambientes geoquímicos.....	183
5.2.5 Discussões.....	183
5.2.5.1 Valores de baseline geoquímicos para o CESM, um estuário tropical, em um cenário de variação sazonal.....	183

5.2.5.2 Dinâmica geoquímica e associações elementares no CESM.....	186
5.2.5.3 Qualidade ambiental do CESM.....	188
6 CONCLUSÕES.....	191
REFERÊNCIAS.....	193
APÊNDICE A - VALORES DE CONCENTRAÇÃO (AQUA RÉGIA / ICP-MS) EM INTERVALOS QUARTÍLICOS PARA ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NO CESM NO PERÍODO SECO (2020) E CHUVOSO (2021)	221
APÊNDICE B – ESTATÍSTICA DESCRITIVA TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.....	225
APÊNDICE C – VALORES DE BACKGROUND PARA OS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.....	229

1 INTRODUÇÃO

Estuários são ecossistemas costeiros complexos que marcam a transição entre domínios fluviais e marinhos, constituindo zonas de interface onde é estabelecida uma interconexão direta entre massas d'água continentais e oceânicas (Dalrymple *et al.* 1992, Fairbridge *et al.* 1980). Estas áreas são formadas, em geral, nas regiões de desembocadura dos rios e são caracterizadas por condições ambientais típicas destes locais, como gradientes acentuados de salinidade, variabilidade térmica e heterogeneidade significativa na composição química tanto de águas quanto dos sedimentos. A interação constante entre forças continentais (descarga fluvial) e oceânicas (marés, ondas e correntes costeiras) atuantes, confere uma dinâmica físico-química e geoquímica característica do sistema, que influencia diretamente processos de transporte, deposição, mistura e transformação de matéria orgânica, nutrientes e de diversos elementos químicos, como os metálicos (Severini *et al.* 2018, Kütter *et al.* 2021, Leal Filho *et al.* 2022). Neste contexto, são áreas reconhecidas ainda pela elevada produtividade biológica e de importância à biodiversidade aquática e terrestre, abrigando diversos habitats interconectados, como principalmente os manguezais, marismas e planícies de maré, que servem, por exemplo, de zona de alimentação e reprodução para espécies, por vezes endêmicas, ou economicamente relevantes (Dalrymple *et al.* 1992, Alongi 2009).

A dinâmica interna estuarina é fortemente impactada por aspectos hidrológicos e meteorológicos, como o regime de maré, a sazonalidade da precipitação e a amplitude da descarga fluvial (Santos *et al.* 2023). Em estuários localizados nas zonas tropicais, como ocorre ao longo da costa norte e nordeste brasileira, principalmente na região da linha do equador, estes fatores apresentam elevada variabilidade sazonal devido à alternância de períodos irregulares de chuvas intensas alternadas por secas mais prolongadas, comuns para o clima equatorial úmido (Najamuddin *et al.* 2016, Noncent *et al.* 2020). Consequentemente, esta variação influencia a salinidade, a temperatura, a concentração de oxigênio dissolvido e a capacidade de transporte de sedimentos oriundos do continente e também do mar, onde nos períodos de maior descarga fluvial há predomínio da água doce e incremento na carga de partículas detríticas em suspensão, o que favorece processos de deposição nas zonas estuarinas mais distais (Shi *et al.* 2014, Noncent *et al.* 2020, Pereira *et al.* 2022, Santos *et al.* 2023). Já nas estações mais secas, as marés passam a exercer a maior influência, promovendo o efeito de intrusão salina e a remobilização de materiais previamente depositados, o que afeta de forma direta os ciclos geoquímicos

(Dang *et al.* 2024, Silva *et al.* 2025).

Especialmente após a revolução industrial, as ocupações humanas em áreas costeiras se expandiram em polos de urbanização e desenvolvimento econômico, dadas suas localizações consideradas estratégicas e consequentes vantagens logísticas oferecidas. A presença de água doce aliada ao potencial para instalação de portos hidroviários impulsionaram a formação de grandes cidades e centros industriais nessas regiões. Diversas das maiores metrópoles do mundo foram fundadas em zonas costeiras ou próximo a elas (p.e., Xangai, Singapura, Shenzhen, Guangzhou, Busan, Roterdã, New York, Hamburgo, Antuérpia, Los Angeles), o que acarreta pressões antrópicas potencialmente crescentes sobre estes locais (Birch 2017, Birch *et al.* 2020, Birch 2023).

No contexto brasileiro, destacam-se estuários e baías com presença de ocupação urbana e instalações portuárias significativas, mas em dois climas com características distintas, como o clima subtropical úmido, que abrange importantes baías em estados das regiões sudeste e sul, como o estuário de Santos (SP), baía de Guanabara (RJ), baía de Sepetiba (RJ), baía de Vitória (ES), baía de Paranaguá (PR), sistema da Lagoa dos Patos (RS), dentre outros (Lacerda *et al.* 2001, Kjerfve *et al.* 2021, Damasceno *et al.* 2024). Mais ao norte, em clima tropical úmido, destacam-se na região nordeste a Baía de Todos os Santos (BA), a enseada de Suape, foz dos rios Capibaribe e Beberibe (PE), estuário do rio Paraíba (PB), e o complexo estuarino de São Marcos (MA) (Santos *et al.* 2019, Santos *et al.* 2023).

O Golfão Maranhense (Teixeira & Souza Filho 2009) formado pelas baías de Tubarão e São José, e pelo Complexo Estuarino São Marcos (CESM), sendo este último o foco específico da presente pesquisa, está situado na porção setentrional do estado do Maranhão, representando uma das áreas estuarinas mais expressivas não apenas do Brasil, mas da costa atlântica sul-americana. O CESM é um sistema predominantemente sob regime de macromaré, com amplitudes históricas superiores a quatro metros, alimentado por uma extensa rede hidrográfica formada pela bacia dos rios Mearim e Pindaré, bem como pela descarga indireta do rio Grajaú (Lima 2019, Santos *et al.* 2023). Esta bacia, que abrange quase uma centena (98) de municípios maranhenses, e abriga uma população significativa, exerce papel fundamental no balanço de água doce e sedimentos para o CESM (Ibge 2023). Os rios que a integram transportam grandes volumes de material em suspensão, compostos majoritariamente por partículas finas, como argilas e siltes, além de substâncias orgânicas e minerais secundários, como os óxidos de ferro e manganês (Lima 2019). Ao longo de seu percurso, estes rios também captam e carregam

resíduos domésticos, agrícolas e industriais, provenientes de diversas cidades, centros agropecuários e polos industriais situados nas suas margens. Como resultado, os sedimentos depositados podem registrar tanto sinais geoquímicos de origem natural quanto os produtos de contaminação antrópica. Essa composição química complexa influencia diretamente os processos de adsorção, dessorção, complexação e precipitação de elementos químicos no ambiente estuarino. Nesse sentido, os sedimentos atuam como arquivos geoquímicos da história ambiental recente do sistema, acumulando ao longo do tempo materiais de múltiplas fontes e que podem servir como indicadores da qualidade ambiental local (Caeiro *et al.* 2005, Chen *et al.* 2024). A análise da composição química dos sedimentos, como os de fundo de baía, e a cartografia destes resultados através de ferramentas SIG, permitem desenvolver uma avaliação das características atuais do sistema em questão, além de identificar tendências temporais e espacialmente distribuídas de acúmulo ou de remobilização de compostos e elementos potencialmente tóxicos (Mil-Homens *et al.* 2013, Miola *et al.* 2016, Mondal *et al.* 2020, Sun *et al.* 2021, Dang *et al.* 2024, Li *et al.* 2024, Gao *et al.* 2025).

O mapeamento geoquímico multielementar teve sua aplicação consolidada por volta das décadas de 1960 e 1970 no contexto da prospecção mineral sistemática, sobretudo em projetos de reconhecimento geológico de larga escala conduzidos por agências governamentais, como os serviços geológicos dos Estados Unidos e do Canadá (*US Geological Survey e Geological Survey of Canada*) (Darnley 1990). Nessa fase inicial de evolução, o principal objetivo destes estudos foi identificar anomalias geoquímicas em solos e sedimentos superficiais que indicassem a presença de mineralizações metálicas de interesse econômico. A metodologia consistia basicamente na coleta de amostras em grades regulares e na análise de um conjunto ainda relativamente limitado de elementos (p. ex., Cu, Zn, Pb, Ni, Co e Fe), utilizando técnicas como a espectrofotometria de absorção atômica ou a fluorescência de raios-X (Darnley *et al.* 1995, Albanese *et al.* 2008, Demetriades *et al.* 2015).

Com a modernização e redução de preços das técnicas instrumentais ao longo das décadas seguintes, em especial com a introdução da espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e outras técnicas de alta sensibilidade, o mapeamento geoquímico multielementar passou a incorporar um número maior de elementos químicos, incluindo elementos nutrientes (N, P, S), terras raras, metais do grupo da platina, e demais traços (metais de transição, halogênios e outros não metais, metaloides e actínídeos) de contaminantes, até então considerados emergentes (Darnley *et al.* 1995).

Paralelamente, cresceu também o interesse pelas aplicações ambientais da geoquímica, impulsionado por eventos acidentais de contaminação de grande repercussão pública (p.e., Seveso na Itália em 1976, Bhopal na Índia em 1984, Chernobyl na Ucrânia soviética em 1986, Alasca nos EUA em 1989, entre muitos outros), o crescimento urbano desordenado e o aumento da conscientização global sobre linhas de base para a poluição ambiental (UNEP – *United Nations Environment Program*). Nesse cenário, o mapeamento geoquímico foi progressivamente adaptado para o monitoramento de qualidade ambiental em solos, sedimentos ativos de corrente, águas superficiais e subterrâneas (Licht 2001, Sahoo *et al.* 2020).

A partir principalmente da década de 1990, países da Europa e América do Norte incorporaram programas de mapeamento geoquímico ambiental como parte de suas estratégias de gestão territorial e ambiental de longo prazo. Projetos como o FOREGS (*Forum of European Geological Surveys*) (Demetriades *et al.* 2015, Demetriades *et al.* 2018) e o GEMAS (*Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil*) (Négre *et al.* 2019) demonstraram a viabilidade de estabelecer valores de referência química (*baseline*) de escala regional com base em grandes bancos de dados multielementares (Darnley 1990). Outros países, como a Alemanha, Inglaterra, Polônia, Eslováquia, Bélgica, Hungria, Itália, China e Rússia também desenvolveram programas semelhantes (Appleton & Ridgway 1993, Belogolova & Koval 1995, Darnley *et al.* 1995, Koval *et al.* 1995, Bolviken *et al.* 1996, De Vivo *et al.* 1997, Ódor *et al.* 1997, Xuejing *et al.* 1997, Rapant *et al.* 1999, Cheng *et al.* 2014, Pereira *et al.* 2015). No Brasil, mapeamentos geoquímicos ainda se concentram nas regiões sudeste, sul e, subordinadamente nordeste, desenvolvidos majoritariamente por instituições públicas de saúde ou pesquisa básica, como o Serviço Geológico do Brasil (Sabadini-Santos *et al.* 2009, Carneiro *et al.* 2021, Kütter *et al.* 2021, Berbel *et al.* 2025, Damasceno *et al.* 2025, Nascimento *et al.* 2025, dentre outros). Na região norte, um dos exemplos mais significativos é representado pelos projetos de pesquisa executados pelo Serviço Geológico do Brasil na região de Carajás, como os projetos "Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil" (APRMEB) e "Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil" (MPMD), que cobriram uma área de 24.000 km² na região de Canaã dos Carajás, sudeste do estado do Pará (Salomão *et al.* 2019). Estes projetos representaram casos pioneiros de mapeamento geoquímico sistemático na Amazônia brasileira, utilizando metodologias padronizadas de coleta de sedimentos de corrente ativos em cursos d'água de sedimentação ativa, seguindo protocolos internacionais. A

partir de 2016, destacam-se os notáveis trabalhos de pesquisa de mapeamento regional e avaliação ambiental financiado por capital privado (Instituto Tecnológico Vale), específico para a região centro-sul da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas, conduzidos por Salomão e colaboradores cujos resultados estão publicados, até então, em dezenas de artigos científicos de 2018 a 2024. Dentre outras conclusões, os estudos tem demonstrado como a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas pode revelar padrões geoquímicos regionais controlados pela geologia subjacente, além de tornar evidente a importância da compartimentação geológica como um dos fatores básicos para a proposição de valores de *baseline* e de *background* geoquímicos (Salomão *et al.* 2018, 2019, 2020, e outros). O levantamento geoquímico executado na sub-bacia do Parauapebas representa um exemplo importante de como estudos de *background* podem ser conduzidos na escala regional com resolução espacial outrora sem precedentes no Brasil (Sahoo *et al.* 2020).

Valores de referencial ambiental passaram a ser utilizados como critério técnico para identificar contaminação antropogênica, delimitar zonas de risco e orientar ações de remediação ambiental e uso do solo. Para que isso seja viável e passível de padronização, a determinação dos valores de *background* geoquímico é uma etapa fundamental para estabelecer um referencial quantitativo direto que diferencie concentrações naturais daquelas elevadas por interferência antrópica (Paula Filho *et al.* 2015, Salomão *et al.* 2018, Sahoo *et al.* 2019, Sahoo *et al.* 2020, Xavier *et al.* 2020, Mendonça *et al.* 2021, Zang *et al.* 2022, Rahman, *et al.* 2024, Gonçalves *et al.* 2025, Rodrigues *et al.* 2025).

1.1 PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA

O Complexo Estuarino São Marcos (CESM) oferece ambiente natural adequado para o estudo dos processos geoquímicos em zonas de transição costeira, sob influência de clima tropical. Sua localização entre os domínios climáticos e ecológicos da Amazônia e do Cerrado (Projeto MapBiomias 2024) confere a este sistema a complexidade de regimes hidrológicos, padrões de precipitação e aporte sedimentar, que pode resultar em condições físico-químicas dinâmicas que tornam este sistema um desafio relevante para a aplicação de abordagens analíticas multielementares com resolução espacial elevada (Ódor *et al.* 1997, Birke & Stummeyer 2015, Lancianese & Dineli 2015). De modo geral, o avanço das técnicas instrumentais e da modelagem geoquímica tem permitido a construção de modelos interpretativos robustos a partir do mapeamento de matrizes ambientais sólidas, como por exemplo os sedimentos de fundo de baías, sobretudo em regiões temperadas de média latitude (Duquesne *et al.* 2006, Li *et al.* 2012, Liu *et al.* 2021, He *et al.* 2025). No entanto, os ambientes tropicais, especialmente de macromaré, ainda permanecem pouco representados na literatura, concentrados predominantemente em grandes metrópoles mundiais (Birch *et al.* 2020), e pontualmente em áreas remotas, mas com algum interesse econômico, como em uma pequena parte da Amazônia Legal que abrange importante província mineral (Salomão *et al.* 2019). Trabalhos de pesquisa baseados nos protocolos de amostragem sistemática, aliada à análise multielementar da fração mais fina dos sedimentos (<80 mesh) e ao emprego de estatísticas exploratórias robustas para definição de *backgrounds* geoquímicos constitui uma estratégia metodológica amplamente validada por pesquisas recentes (Santos *et al.* 2019, Souza Filho *et al.* 2022), sendo particularmente eficaz para a diferenciação entre concentrações naturais e anomalias de caráter antrópicas.

O CESM está localizado na porção norte do estado do Maranhão, região Nordeste do Brasil, integrando a zona costeira do Golfão Maranhense (Teixeira *et al.* 2009). Geograficamente, constitui uma ampla enseada de forma alongada e orientação predominantemente noroeste-sudeste, que se estende desde a desembocadura do rio Mearim, ao sudoeste, até a Ponta da Madeira, a nordeste, onde se encontram os terminais portuários de São Luís. Essa configuração costeira singular, associada à grande amplitude de marés e à intensa interação entre águas doces e salinas, define sua estrutura hidrográfica e condiciona os processos físicos, sedimentares e geoquímicos que atuam na região.

A borda leste do CESM é delimitada pela Ilha do Maranhão, também conhecida como Ilha de São Luís, a mais extensa ilha costeira do estado e uma das mais relevantes do litoral norte e nordeste do Brasil em termos socioeconômicos e logísticos. Politicamente, esta ilha abriga quatro municípios: São Luís, capital estadual e principal centro urbano; São José de Ribamar, voltado para atividades pesqueiras, turismo religioso e urbanização costeira; Paço do Lumiar, com forte presença de comunidades tradicionais e expansão urbana em franca expansão; e Raposa, cuja economia está ligada à pesca artesanal e ao extrativismo de recursos costeiros, especialmente nos manguezais. Em grande destaque, a porção noroeste da ilha é ocupada por uma das infraestruturas logísticas mais estratégicas para o Brasil, o Complexo Portuário de São Luís, que abriga os terminais da Ponta da Madeira e do Porto do Itaqui (Antaq 2024). O Terminal Marítimo da Ponta da Madeira (TMPM), operado pela mineradora Vale S.A., é especializado no embarque de minério de ferro extraído da Serra dos Carajás, nos municípios paraenses de Parauapebas e Canaã dos Carajás, e destaca-se como um dos terminais portuários mais profundos do mundo, permitindo o atracamento de navios graneleiros do tipo Valemax, com capacidade de transporte de até 400 mil toneladas. O Porto do Itaqui, de uso público e sob gestão da Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP), movimenta amplo gradiente de cargas, que inclui grãos, combustíveis, fertilizantes e celulose, sendo também uma via de entrada de insumos para a região amazônica (Antaq 2024). O intenso tráfego marítimo, as dragagens periódicas obrigatórias, a movimentação de cargas minerais, petroquímicas e carvão mineral, além da crescente ocupação costeira nos arredores da ilha, assim como observado em outros complexos portuários internacionais, podem gerar implicações para a qualidade ambiental local.

Considerando a complexidade e a relevância ambiental do CESM, o Instituto Tecnológico Vale, com sede em Belém (PA), idealizou um projeto de avaliação ambiental com foco na caracterização multielementar dos sedimentos de fundo desse complexo estuarino. O projeto foi estruturado de forma a abranger diferentes momentos do regime hidrológico anual, permitindo a comparação sazonal entre os períodos de maior e menor descarga fluvial. Assim, a execução de um trabalho de pesquisa geoquímico ambiental neste sistema costeiro se justificou fundamentalmente pela necessidade de ampliar o conhecimento científico sobre a geoquímica de ambientes de transição tropicais, com a geração de dados ambientais inéditos para comparações inter-regionais de sedimentos estuarinos em contextos hidrológicos altamente complexos.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo central desta pesquisa foi propor valores de referência ambiental para o CESM através de valores de *baselines* geoquímicos e *background* natural de elementos potencialmente tóxicos, indicando possíveis fontes destes elementos.

1.2.1 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram executadas as seguintes etapas:

- Identificação de assinaturas geoquímicas através do mapeamento da distribuição espacial dos elementos analisados.
- Determinação de *background* natural geoquímico em depósitos sedimentares do CESM cuja deposição se deu anteriormente ao processo de expansão urbana e industrial local.
- Determinação de *baseline* geoquímico em sedimentos de fundo do CESM no período de 2020 e 2021.
- Identificação de fontes geoquímicas e processos controladores.
- Avaliação do grau de contaminação ambiental através de índices ambientais embasados na literatura especializada.
- Caracterização da variabilidade geoquímica sazonal de menor e maior precipitação pluviométrica.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está estruturada de acordo à seguinte configuração:

1 Introdução

2 Fundamentação teórica

3 Área de Pesquisa

4 Materiais e métodos

5 Resultados, constituído por:

5.1 Valores de *background* geoquímico natural, avaliação de enriquecimento e risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos para o Complexo Estuarino São Marco a partir de testemunhos sedimentares datados.

5.2 Mapeamento Geoquímico de Sedimentos de Fundo no Complexo Estuarino São Marcos: Sazonalidade, Valores de *Baseline* Geoquímicos e Caracterização Ambiental.

6 Conclusões

Referências

Apêndice A, B, C

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo revisa processos sedimentares e geoquímicos característicos de ambientes estuarinos dominados por macromaré. São abordados mecanismos relevantes que controlam o transporte e deposição dos sedimentos, sua composição química, bem como metodologias empregadas na caracterização geoquímica e avaliação da qualidade sedimentar. Estes conceitos são apresentados em cinco subcapítulos, que:

- Analisam a dinâmica sedimentar em ambientes de macromaré, com foco nos processos de transporte e deposição influenciados pela alta energia das marés.
- Abordam a geoquímica de sedimentos, em especial aqueles de corrente e de fundo de baía, desde a origem dos elementos até as fontes de contaminação antrópica e processos que influenciam a mobilidade de metais.
- Apresentam métodos referenciados para avaliar a contaminação dos sedimentos, como o uso de índices geoquímicos e a comparação com diretrizes de qualidade.
- Descrevem técnicas utilizadas para o mapeamento geoquímico e interpolação espacial de dados.
- Tratam de definições de valores de *baseline* geoquímico e *background* natural, e suas aplicações como referência em estudos de impacto ambiental.

2.1 DINÂMICA SEDIMENTAR EM AMBIENTES COSTEIROS

Os ambientes costeiros constituem sistemas de alta energia onde processos físicos, químicos e biológicos interagem de forma complexa para controlar o transporte, deposição e redistribuição de sedimentos (Dalrymple *et al.* 1992, Rodrigues *et al.* 2025). A compreensão destes processos é importante para interpretar a distribuição espacial de elementos químicos e estabelecer valores de referência representativos das condições naturais (Reimann & Garrett 2005). Este subcapítulo examina os principais mecanismos que controlam a dinâmica sedimentar costeira, com ênfase nos processos de transporte e deposição, influência das forçantes hidrodinâmicas e efeitos específicos de ambientes de macromaré.

2.1.1 Processos de transporte e deposição em estuários e baías.

Os ambientes costeiros de macromaré, caracterizados por amplitudes de maré superiores a 4 metros, constituem sistemas hidrodinâmicos de alta energia onde os processos sedimentares são governados por uma complexa interação entre forçantes oceânicas e continentais. Estes ambientes são uma das interfaces entre os domínios terrestre e marinho, nos quais a dinâmica sedimentar é controlada por processos físicos, químicos e biológicos que operam em diversas escalas temporais e espaciais (Dyer 1995, Dalrymple & Choi 2007, Geyer & MacCready 2014). A compreensão destes processos pode auxiliar no entendimento de fatores importantes para a caracterização do ambiente, como a evolução morfológica, a distribuição de contaminantes, a produtividade biológica e a gestão de recursos hídricos (Burchard *et al.* 2018). A alta energia das correntes de maré mais intensas, como aquelas ocorridas durante a sizígia, confere ainda a capacidade para erodir, transportar e redistribuir grandes volumes de sedimentos na bacia, resultando em paisagens costeiras dinâmicas e em evolução constante num tempo relativamente curto (Winterwerp & van Kesteren 2004, Sottolichio *et al.* 2013, Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018).

Os sedimentos em ambientes estuarinos, principalmente quando dominados por macromaré, normalmente têm proveniência de múltiplas fontes que contribuem para a heterogeneidade composicional e textural destes depósitos. Nichols & Biggs (1985) apontam quatro fontes principais para os sedimentos: (1) o aporte fluvial, representando o material particulado transportado pelos rios a partir das bacias de drenagem; (2) a erosão costeira local, que inclui o retrabalhamento de depósitos marinhos adjacentes e a erosão das margens estuarinas; (3) a produção biogênica *in situ*, principalmente através da precipitação de carbonatos pelos organismos marinhos; e em menor grau, (4) os aportes atmosféricos, como poeira eólica e resíduos de atividades antrópicas. O aporte fluvial geralmente constitui a fonte mais importante dos sedimentos, especialmente nos sistemas com grandes bacias de drenagem ou aquelas propícias a altas taxas de erosão (Summerfield & Hulton 1994, Dyer 1995, Dalrymple & Choi 2007). O material particulado em suspensão que é carregado pelos rios apresenta uma composição heterogênea com potencial para refletir tanto a geologia da bacia de drenagem, quanto os processos de intemperismo e de transporte, incluindo partículas minerais em diferentes frações granulométricas, matéria orgânica particulada, e em áreas antropizadas, também diversos contaminantes associados às atividades humanas (Li & Schoonmaker 2003, Hatje *et al.* 2003, Reimann & Caritat 2005, Charette *et al.* 2016). A composição

mineralógica em si tende a preservar a assinatura geológica das rochas fonte, porém com sua assembleia dominada por minerais relativamente mais resistentes ao intemperismo, como o quartzo, rutilo e zircão, além de argilominerais como caulinita, illita e montmorillonita (Dalrymple & Choi 2007, Garzanti *et al.* 2009), raramente refletindo as porções mineralógicas originais.

O transporte de sedimentos nos estuários é marcado pela interação entre as propriedades dos sedimentos e as condições hidrodinâmicas locais. Dyer (1995) indicou que o transporte sedimentar pode ocorrer através de três mecanismos principais: pelo transporte por arrasto (*bedload*), pelo transporte em suspensão (*suspended load*) e pelo transporte por saltação (*saltation load*). A dominância de cada um destes mecanismos depende, de forma geral, das características granulométricas dos sedimentos, da velocidade das correntes e da turbulência do fluxo. Em ambientes de macromaré, onde as velocidades das correntes podem exceder os 2-3 m/s durante as marés de sizígia, o transporte em suspensão passa a ser o mecanismo dominante para sedimentos finos (siltes e argilas), enquanto o transporte por arrasto predomina para sedimentos grossos (González-Gorbeña *et al.* 2015, Lima *et al.* 2021, Santos *et al.* 2023). A elevada turbulência gerada secundariamente por estas correntes mantém grandes quantidades do material particulado em suspensão, resultando em concentrações que podem facilmente exceder 1 g/L nas zonas de máxima turbidez (Figura 1). A capacidade de transporte pode ser influenciada ainda por assimetria das correntes de maré, onde as velocidades e durações das correntes de enchente e vazante podem diferir (Dalrymple *et al.* 1992).

A floculação é um processo que atua principalmente nos sedimentos finos, acentuado em sistemas de macromaré onde as altas concentrações de material particulado em suspensão favorecem as interações entre as partículas (Manning & Dyer 2007). Este processo é caracterizado pela agregação de partículas individuais em flocos maiores através de mecanismos que podem ser físicos, químicos e biológicos, resultando em mudanças nas propriedades da sedimentação e transporte da fração fina. O mecanismo primário é a neutralização das cargas superficiais das partículas de argila pela presença de eletrólitos abundantes na água salgada (Manning *et al.* 2010). À medida que a água doce carregada de sedimentos finos encontra a água salgada na zona de mistura estuarina, a força iônica promove a agregação das partículas formando flocos com diâmetros que podem variar de dezenas de micrômetros a até vários milímetros. A importância da floculação salina para a dinâmica sedimentar nestes ambientes foi quantificada por Manning & Dyer (2007), que demonstraram que este processo pode aumentar as

velocidades de sedimentação em até uma ordem de grandeza quando comparado com partículas individuais.

A deposição dos sedimentos ocorre, em geral, quando a energia do fluxo diminui para abaixo do limiar necessário para manter as partículas em suspensão ou em movimento, processo que é formado pela relação entre forças hidrodinâmicas e as propriedades do sedimento (Winterwerp & van Kesteren 2004, Garzanti *et al.* 2009). Nos sistemas de macromaré, a deposição é caracterizada por uma alta variabilidade tanto temporal quanto espacial, refletindo as intensas flutuações nas condições hidrodinâmicas ao longo dos ciclos de maré. As zonas preferenciais de deposição geralmente são as áreas consideradas de baixa energia, como as enseadas protegidas, as planícies de maré, os canais secundários e as regiões de convergência de correntes (Dyer 1995, Sottolichio *et al.* 2013, Shi *et al.* 2014). Durante as estofas de maré, quando as velocidades das correntes praticamente se aproximam de zero, ocorrem curtos períodos favoráveis à deposição, permitindo que sedimentos finos em suspensão se depositem temporariamente no leito estuarino (Dalrymple & Choi 2007). A consolidação destes sedimentos depositados determinará a estabilidade dos depósitos e sua resistência à erosão futura. Tal estado envolve condicionantes importantes, como a liberação gradual da água intersticial dos sedimentos através da compactação mecânica e de outros processos físico-químicos, resultando em um aumento da densidade e da coesão dos depósitos. Fagherazzi *et al.* (2013) demonstraram que a taxa de consolidação é influenciada ainda por fatores como a composição granulométrica dos sedimentos, o conteúdo de matéria orgânica, a atividade biológica e condições geoquímicas do ambiente deposicional.

2.1.2 Forças hidrodinâmicas.

As marés normalmente representam a principal forçante hidrodinâmica nos ambientes dominados por macromaré, gerando correntes bidirecionais de alta intensidade que orientam os processos de transporte sedimentar (Dyer 1995, Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018). A energia das marés é transmitida para o interior dos estuários através das ondas de maré que podem se propagar como ondas longas em águas rasas, sofrendo modificações significativas no percurso devido aos efeitos do atrito com o fundo, da convergência lateral e da interação com a descarga fluvial. A amplitude e a forma destas ondas também sofrem transformações à medida que se propagam para o interior dos estuários, resultando em variações espaciais nas velocidades das correntes e nos padrões de transporte sedimentar (Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018).

Em estuários tipicamente convergentes, que se estreitam e aprofundam em direção ao continente e que são comuns em muitos sistemas de macromaré, a amplitude da maré pode ser aumentada devido aos efeitos de encurtamento de onda (*shoaling*) e convergência, resultando em correntes ainda mais intensas nas porções superiores do estuário. A assimetria destas correntes, caracterizada por diferenças entre as velocidades e durações das correntes de enchente e vazante, se destaca como um mecanismo importante para o transporte residual dos sedimentos. Chernetsky *et al.* (2010) desenvolveram um modelo teórico para explicar como a assimetria da maré e o *lag* temporal na sedimentação contribuem para o aprisionamento de sedimentos em estuários.

Ainda que as correntes sejam predominantemente controladas pelas forçantes de maré, elas podem ser modificadas por outros fatores, únicos ou combinados, como gradientes de densidade, forçantes meteorológicas e descarga fluvial (Winterwerp & van Kesteren 2004, Dill *et al.* 2021). A interação entre essas diferentes forçantes resulta em padrões de circulação que variam tanto no espaço quanto no tempo, influenciando diretamente os processos de transporte e mistura de sedimentos. A estratificação vertical da coluna d'água, uma característica importante no corpo hídrico, é controlada por balanços entre os processos de estratificação (principalmente gradientes de salinidade e temperatura) e os processos de mistura (principalmente turbulência gerada pelas correntes de maré) (Geyer & MacCready 2014). Durante marés de sizígia, quando as correntes são mais intensas, a mistura turbulenta tende a homogeneizar a coluna d'água, resultando em condições bem misturadas, e durante marés de quadratura, quando as correntes são mais fracas, pode ocorrer o desenvolvimento de estratificação especialmente nos períodos de alta descarga fluvial. A presença de estratificação tem implicações para o transporte de sedimentos, pois pode resultar em cisalhamento vertical das correntes e na formação de camadas de máxima turbidez em profundidade (Brenon & Le Hir 1999, Brouwer *et al.* 2018).

Embora, como apontado anteriormente, as marés sejam a forçante dominante, as ondas tem um papel relevante nesta dinâmica sedimentar, especialmente nas áreas parcialmente expostas durante os eventos de tempestade ou em regiões mais rasas dos estuários, onde a interação da onda com o fundo da baía é mais intensa (Dyer 1995, Winterwerp & van Kesteren 2004, Shi *et al.* 2014). A energia das ondas contribui para a ressuspensão de sedimentos de fundo através do aumento das tensões de cisalhamento no leito, complementando e amplificando os efeitos das correntes de maré. A interação entre ondas e correntes pode resultar em aumentos significativos na capacidade de transporte

sedimentar, quando estas atuam simultaneamente, as tensões de cisalhamento no leito são amplificadas, resultando em ressuspensão de sedimentos que permaneceriam estáveis sob a ação isolada de apenas uma destas forças. Em estuários de macromaré com grandes embocaduras ou com áreas de baía expostas, como o CESM, as ondas oceânicas podem entrar significativamente para o interior do sistema, especialmente durante eventos de tempestade que coincidem com as marés de sizígia (Dyer 1995, Winterwerp & van Kesteren 2004, Shi *et al.* 2014).

2.1.3 Efeitos específicos da macromaré

Um dos efeitos mais característicos e bem documentados dos ambientes de macromaré é a formação e manutenção de zonas de turbidez máxima, regiões estas onde as concentrações de material particulado em suspensão atingem valores extremamente elevados, frequentemente superiores a 1 g/L e podendo exceder os 10 g/L durante algumas condições de alta energia (Dyer 1995, Manning & Dyer 2007, Chernetsky *et al.* 2010, Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018, Brouwer *et al.* 2018). Estas zonas são resultado de um mecanismo de aprisionamento de sedimentos onde o material particulado transportado tanto pelas correntes de enchente quanto pelas correntes de vazante converge para uma região de equilíbrio do estuário, criando uma zona de acumulação onde os sedimentos são continuamente ressuspensos e mantidos em circulação (Brenon & Le Hir 1999). Este mecanismo é eficiente nos estuários de macromaré devido às altas velocidades das correntes e à intensa turbulência que são muito comuns. A posição das zonas de turbidez máxima varia com o ciclo de maré, migrando para montante durante a enchente e para jusante durante a vazante, mas mantendo uma posição média até que estável mesmo depois de múltiplos ciclos de maré (Chernetsky *et al.* 2010).

O ambiente é caracterizado ainda pelo desenvolvimento de extensas e complexas feições morfológicas que refletem a alta energia hidrodinâmica e os intensos processos de transporte sedimentar (Figura 1). Estas feições geralmente são bancos de areia móveis, extensas planícies de maré, sistemas complexos de canais de maré, barras de maré e deltas de maré vazante, todas resultantes do retrabalhamento constante sedimentar promovido pelas correntes intensas. Os bancos de areia em ambientes de macromaré são geralmente móveis e podem migrar significativamente ao longo do tempo, respondendo às variações nas condições hidrodinâmicas e principalmente na disponibilidade de sedimentos (Dyer 1995, Dalrymple & Choi 2007, Sottolichio *et al.* 2013, Miranda 2025). As planícies de

maré podem se estender por quilômetros desde a linha de costa, criando vastas áreas intermarés que são alternadamente expostas e submersas durante os ciclos de maré (Fagherazzi *et al.* 2013, Shi *et al.* 2014). A evolução morfológica é controlada não só pela disponibilidade dos sedimentos e condições hidrodinâmicas, mas também por fatores de escala global, como a elevação do nível do mar, as variações climáticas e atividades humanas (Angulo *et al.* 2006, Airolti *et al.* 2016).

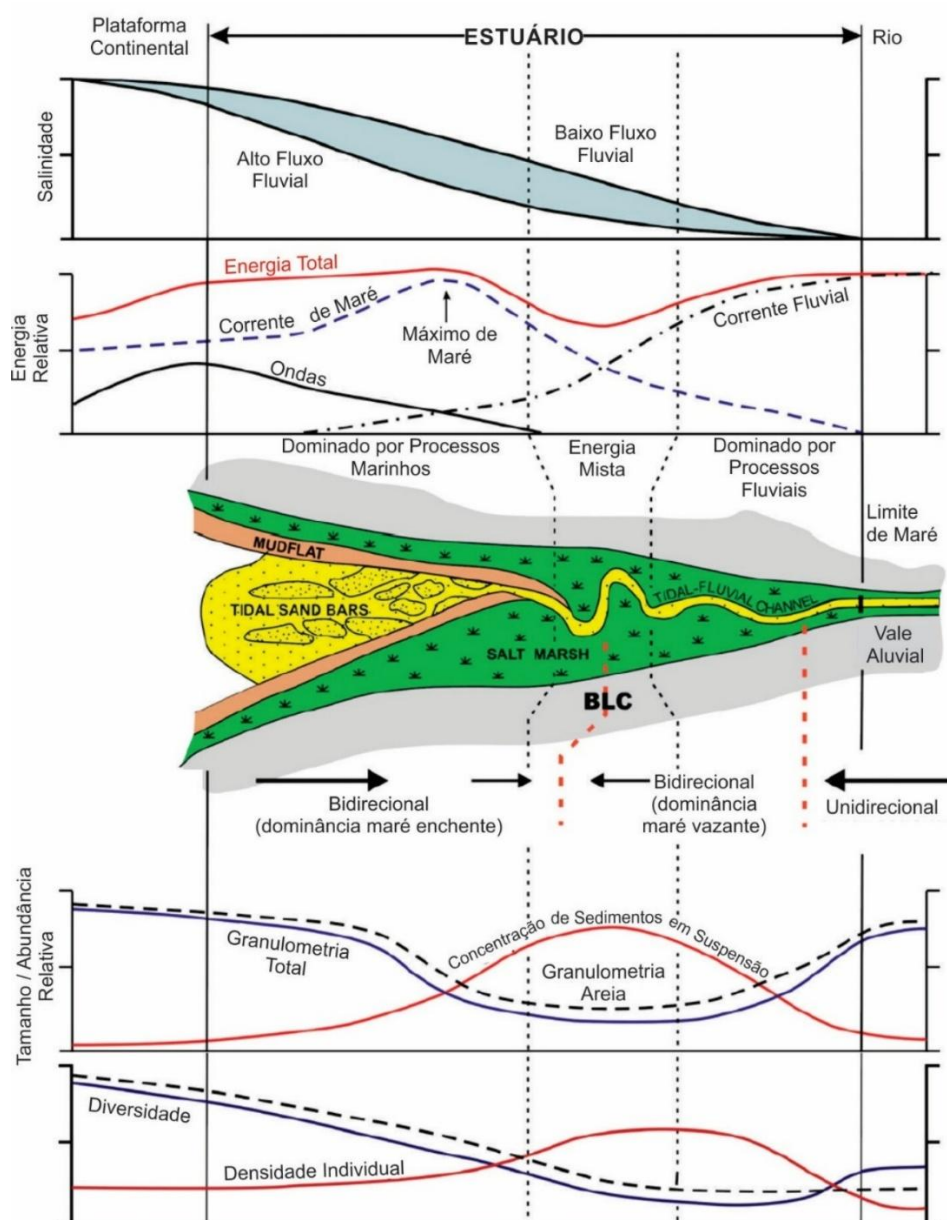


Figura 1 - Desenho esquemático de um estuário dominado por maré, modificado de Dalrymple & Choi (2007), ilustrando as forças atuantes e a dinâmica sedimentar no ambiente.

2.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS EM AMBIENTES COSTEIROS

Este subcapítulo aborda origens comuns dos elementos químicos desde processos de intemperismo a fontes antrópicas, os mecanismos com potencial controle sobre a mobilidade e biodisponibilidade dos elementos, e fatores biogeoquímicos que influenciam o comportamento geoquímico em sedimentos costeiros.

2.2.1 Intemperismo e fontes litológicas

A composição geoquímica dos sedimentos nos ambientes estuarinos e costeiros reflete fundamentalmente a herança geológica das rochas fonte, sendo moldada por uma complexa e longa interação entre processos de intemperismo físico e químico, transporte sedimentar e deposição. Esta relação entre a geologia e a geoquímica dos sedimentos estabelece o que Turekian e Wedepohl (1961) denominaram como "assinatura geológica" dos ambientes aquáticos, representando a linha de base natural (*baseline*) sobre a qual se sobrepõem as influências antropogênicas (Reimann & Garrett 2005, Reimann & Caritat 2005, Salminen *et al.* 2005, Gałuszka & Migaszewski 2012, Reimann & Caritat 2017, Caritat *et al.* 2018, Négrel *et al.* 2019).

O intemperismo representa um conjunto de processos físicos, químicos e biológicos responsáveis pela decomposição das rochas e liberação de elementos para o ambiente superficial (Adriano 2001, Alloway 2013, Gałuszka *et al.* 2014, Duarte *et al.* 2017, Cho & Ohta 2022). Em regiões tropicais e subtropicais, onde se localizam muitos dos principais estuários e baías de macromaré, os processos de intemperismo químico assumem um papel importante devido às altas temperaturas e precipitação pluviométrica, podendo resultar na formação de espessos perfis de alteração, solos tropicais e formação de lateritos (Bardossy & Aleva 1990, Costa 1991, Kotschoubey *et al.* 2005, Arai 2006, Costa *et al.* 2009, Costa *et al.* 2016). O intemperismo químico envolve uma série de reações que incluem hidrólise, oxidação, redução, dissolução e complexação, processos que são relativamente acelerados nos climas quentes e úmidos. A hidrólise de silicatos, importante mecanismo de intemperismo em rochas ígneas e metamórficas, resulta na liberação de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , que são facilmente lixiviados, enquanto elementos como Al^{3+} e Fe^{3+} tendem a permanecer no perfil de alteração formando óxidos e hidróxidos estáveis. A intensidade do intemperismo químico resulta na concentração residual de elementos menos móveis como alumínio, ferro, titânio e elementos terras raras, enquanto elementos mais móveis como sódio, potássio e cálcio são

preferencialmente lixiviados (Bardossy & Aleva 1990, Costa *et al.* 2016).

A composição mineralógica e química das rochas fonte exerce controle sobre a assinatura geoquímica de seus sedimentos derivados, mesmo após intensos processos de intemperismo e transporte. Diferentes unidades litológicas apresentam composições químicas características que se refletem nos sedimentos transportados para os ambientes aquáticos, criando variações regionais significativas nas concentrações dos elementos (Darnley *et al.* 1995, Xuejing *et al.* 1997, De Vivo *et al.* 1997, Smith *et al.* 2013, Reimann & Caritat 2017, Caritat *et al.* 2018, Salomão *et al.* 2019, Leão 2019, Négrel *et al.* 2019, Sahoo *et al.* 2020, Hong *et al.* 2024, Jung *et al.* 2024). Rochas máficas e ultramáficas, ricas em minerais ferromagnesianos, contribuem com sedimentos naturalmente enriquecidos em elementos como Cr, Ni, Co e elementos do grupo da platina (Turekian & Wedepohl 1961, Bølviken *et al.* 1986, Cabral *et al.* 2002, Han *et al.* 2020). Rochas félsicas, como granitos e riolitos, contribuem com sedimentos enriquecidos em elementos como U, Th, elementos terras raras leves e metais como Pb e Zn (Henderson 1984, Smith *et al.* 2013, Pereira *et al.* 2015, Hong *et al.* 2024). A presença de minerais acessórios como zircão, monazita e apatita nestas rochas resulta na concentração de elementos traço específicos nos sedimentos derivados. Rochas sedimentares, incluindo folhelhos, arenitos e calcários, apresentam composições geoquímicas variáveis que refletem tanto condições de formação quanto composição mineralógica (Henderson 1984, Li & Schoonmaker 2003, Hayes 2025).

Os sedimentos de corrente e de fundo de bacia representam uma média da composição geoquímica das rochas expostas na bacia de drenagem a montante do ponto de amostragem, constituindo bons indicadores da geologia regional (Darnley *et al.* 1995, Reimann *et al.* 2002, Caritat *et al.* 2018). Esta característica torna os sedimentos fluviais ferramentas importantes para o mapeamento geoquímico em diversas escalas, e também no estabelecimento de valores de *background* representativos das condições naturais locais (Appleton & Ridgway 1993, Darnley *et al.* 1995, Demetriades *et al.* 2015, Paula Filho *et al.* 2015, Reimann & Caritat 2017, Birch 2017, Caritat *et al.* 2018, Birch *et al.* 2023, Karim *et al.* 2024). Porém, a representatividade geológica dos sedimentos de corrente pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a área de drenagem, a litologia predominante, o relevo, o clima e a cobertura vegetal. Em bacias de drenagem pequenas e homogêneas, os sedimentos tendem a refletir mais diretamente a composição das rochas locais, enquanto em bacias grandes e heterogêneas, a composição sedimentar representa uma integração complexa de várias fontes litológicas (Leão 2019, Salomão *et*

al. 2020, Salomão *et al.* 2021, Marques *et al.* 2023, Medeiros Filho *et al.* 2025). O transporte sedimentar pode resultar ainda em modificações da assinatura geoquímica original através de processos como separação hidráulica, que concentra minerais pesados em determinados ambientes deposicionais, e alteração diagenética, que pode modificar a especiação e mobilidade de elementos durante o transporte e deposição.

2.2.2 Padrões de emissão e dispersão de contaminantes associados às atividades antrópicas

A Revolução Industrial e o crescimento populacional nos últimos dois séculos transformaram a geoquímica aquática ao introduzir elementos exógenos e elevar concentrações naturais, tornando a mitigação dos impactos antropogênicos um desafio particular em zonas costeiras densamente povoadas e industrializadas (Gałuszka *et al.* 2014, Birch 2018, Birch 2024). As atividades industriais figuram entre as principais fontes de contaminação pontual por metais, por efluentes não tratados, emissões atmosféricas e manejo inadequado de resíduos (Guan *et al.* 2014, Valdés *et al.* 2023). Destacam-se mineração e metalurgia, cujos efeitos extrapolam as áreas de influência direta por transporte atmosférico e fluvial (Buat-Menard & Chesselet 1979, Knutson *et al.* 1987, Borba *et al.* 2004). A mineração expõe grandes volumes de material “fresco” ao intemperismo, gera rejeitos e estéreis que podem liberar elementos potencialmente tóxicos e favorecer drenagem ácida de mina persistente, enquanto a metalurgia emite metais por fundição, refino e processamento, e os setores químico e petroquímico agregam compostos orgânicos e organometálicos aos sistemas fluviais e estuarinos (Kehrig *et al.* 2003, Charette *et al.* 2016, Boreddy *et al.* 2021, Li *et al.* 2024).

A urbanização atua como fonte difusa, porém cumulativamente expressiva, por múltiplas vias, como no escoamento pluvial de superfícies impermeáveis, vazamentos de esgoto, deposição de resíduos sólidos e concentração de atividades humanas (Sutherland 2000, Birch & Olmos 2008, Birch & Rochford 2010, Birch 2018, Birch 2023). Efluentes domésticos, muitas vezes sem tratamento adequado, aportam nutrientes e elementos traço associados a produtos de consumo (p. ex., Cu, Zn, Pb, Ag), enquanto o escoamento de águas de chuva carrega metais derivados do desgaste de pneus e freios, corrosão de estruturas, deposição atmosférica e lixiviação de materiais de construção, gerando “pulsos” de contaminação. Lixões e aterros mal projetados favorecem a lixiviação de metais, e os resíduos eletrônicos emergem como fonte de metais preciosos e raros (Li *et al.* 2012, Alloway 2013, Kim *et al.* 2016, Karim *et al.* 2024).

Ambientes portuários adicionam complexidade por concentrarem atividades industriais, comerciais e de transporte em áreas sensíveis, afetando água e sedimentos. A construção de estruturas, a movimentação de produtos químicos, o abastecimento de embarcações e o tráfego intenso contribuem para pressões combinadas. A dragagem de sedimentos de fundo, ainda que essencial, pode remobilizar contaminantes previamente estabilizados sob condições anóxicas e, ao expor sedimentos a condições óxicas, reativar metais, substâncias orgânicas e nutrientes, elevando riscos ecológicos. O tráfego marítimo adiciona emissões de motores, vazamentos de combustíveis e lubrificantes e a liberação de tintas anti-incrustantes (Riba *et al.* 2004, Berbel *et al.* 2015, Airoidi *et al.* 2016, Birch 2018, Birch *et al.* 2020). Compostos organoestânicos, embora banidos, persistem como contaminação histórica (Haynes & Johnson 2000, Furdek Turk *et al.* 2024). Como exemplo recente, o graneleiro MV Stellar Banner sofreu avaria em 24/02/2020 após deixar o Terminal Marítimo da Ponta da Madeira (São Luís) rumo à China com 295 mil ton de minério de ferro. Com entrada d'água e risco de naufrágio em águas profundas, foi encalhado propositalmente. Seguiram meses de resposta envolvendo Marinha e IBAMA, com retirada de 3,9 mil ton de óleo e diesel, descarga da carga de minério e posterior afundamento controlado em 12/06/2020, a 150 km da costa e 2.200 m de profundidade (Antaq 2024).

A agricultura moderna, sobretudo em grandes bacias de captação, introduz metais por fertilizantes fosfatados (fontes de Cd, U, As e ETRs), agrotóxicos e práticas de manejo inadequadas. O uso continuado favorece acúmulo no solo e transferência por escoamento e lixiviação. Pesticidas e fungicidas podem conter Cu, Zn, Mn e As, e a pecuária intensiva adiciona Cu e Zn por aditivos alimentares. Dejetos aplicados como fertilizantes orgânicos podem sobrecarregar os corpos hídricos com nutrientes. Adicionalmente, a agricultura pode alterar padrões de erosão e transporte de sedimentos, modulando a transferência de elementos traço aos ambientes aquáticos (Alloway 2013, Paula Filho *et al.* 2015, Li *et al.* 2018, Reis *et al.* 2025, Mascarenhas *et al.* 2025).

A deposição atmosférica opera em escalas regional e global, afetando áreas remotas. Emissões de compostos acidificantes e metais de combustíveis fósseis e processos industriais podem ser transportadas por longas distâncias. Antes de regulações, a queima de carvão foi fonte importante de Hg, As e Pb, com deposição ampla por usinas a carvão. A remoção do chumbo da gasolina reduziu emissões de Pb, mas elementos do grupo da platina (Pt, Pd, Rh) oriundos de catalisadores automotivos tornaram-se contaminantes emergentes, enquanto setores específicos contribuem com Cd e Zn

(fundições de zinco), Ni (refinarias) e Cr (curtumes e galvanoplastia) (El-Nemr *et al.* 2006, Boreddy *et al.* 2021, Dang *et al.* 2024).

2.2.3 Mobilidade e biodisponibilidade

A simples presença de elementos químicos contaminantes nos ambientes aquáticos, seja de origem natural ou antropogênica, não determina automaticamente seus impactos ecológicos ou riscos ambientais. A mobilidade e biodisponibilidade desses elementos estão subordinadas por uma série de processos biogeoquímicos que atuam como “filtros dinâmicos”, determinando quais elementos permanecem na solução, quais são sequestrados nos sedimentos, e sob quais condições podem ser remobilizados (Hunter & Liss 1979, Lion *et al.* 1982, Chapman & Wang 2001, Hatje *et al.* 2003, Birch & Olmos 2008, Charette *et al.* 2016, Birch 2023).

O pH é um dos parâmetros mais relevantes para o controle da mobilidade de elementos nos ambientes aquáticos, influenciando processos de precipitação, dissolução, adsorção e complexação (Hatje *et al.* 2003, Birch 2018). As variações de pH nos ambientes estuarinos resultam de múltiplos processos biogeoquímicos que podem incluir a dissolução de rochas carbonáticas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica, processos fotossintéticos e respiração biológica (Hedges & Keil 1995, Hayes 2025). Em condições ácidas ($\text{pH} < 6$), a maioria dos metais apresenta alta solubilidade e mobilidade, pois a protonação dos sítios de adsorção em superfícies minerais e orgânicas, que normalmente retêm esses metais, reduz a capacidade de retenção (Hunter & Liss 1979, Lion *et al.* 1982, Hatje *et al.* 2003). À medida que o pH aumenta para valores neutros a alcalinos ($\text{pH} > 7$), ocorre a desprotonação dos grupos funcionais em superfícies adsorventes, o que aumenta a capacidade de retenção de metais. Muitos metais tendem a formar hidróxidos e óxidos insolúveis, resultando na sua precipitação e imobilização. As alterações antropogênicas do pH, como aquelas produzidas através de efluentes domésticos e industriais, podem criar condições que mobilizam elementos que seriam normalmente estáveis (Hatje *et al.* 2003, Birch 2018).

O potencial redox (Eh) atua como um controlador para a especiação química dos elementos, influenciando suas formas químicas e consequentemente, a mobilidade e toxicidade (Berner 1983, Hutchings *et al.* 2020). Em ambientes óxidos, caracterizados por altas concentrações de oxigênio dissolvido e potenciais redox positivos, muitos metais tendem a formar óxidos e hidróxidos estáveis, especialmente os de Fe e Mn, que atuam como as fases adsorventes mais comuns. Nos ambientes redutores, característicos de

sedimentos estuarinos anóxicos e áreas com alta carga orgânica, a matéria orgânica e os sulfetos se acumulam, criando condições geoquímicas favoráveis para precipitação (Berner 1983, Hedges & Keil 1995). Nestas condições, muitos metais são sequestrados através da formação de sulfetos insolúveis ou complexação com a matéria orgânica abundante, resultando na imobilização efetiva. A transição entre condições redutoras e oxidantes, também comum nos ambientes estuarinos sujeitos a variações da maré ou, até mesmo nos sedimentos perturbados por dragagem, pode desencadear mudanças na mobilidade de metais ali presentes (Riba *et al.* 2004, Birch 2017, Birch 2018, Almeida *et al.* 2020).

A matéria orgânica é outro parâmetro que deve ser investigado, já que desempenha um papel considerado dual e complexo no controle da mobilidade e biodisponibilidade de metais nos ambientes aquáticos, podendo tanto imobilizá-los através de processos de complexação e adsorção quanto facilitar seu transporte através da formação de complexos organo-metálicos solúveis. A matéria orgânica tem uma variedade de grupos funcionais, incluindo carboxílicos, fenólicos, amino e sulfídricos, que poderiam formar complexos estáveis com metais, por exemplo (Hedges & Keil 1995, Adriano 2001, Hung *et al.* 2024). A decomposição da matéria orgânica nos sedimentos marinhos anóxicos representa um processo diagenético que consome oxigênio dissolvido e gera, por exemplo, sulfetos através da redução bacteriana de sulfatos. Este processo além de criar as condições redutoras que favorecem o sequestro de metais, também produz os ligantes químicos (sulfetos) usados para a imobilização desses elementos (Berner 1983, Hedges & Keil 1995).

Nos ambientes anóxicos, particularmente em sedimentos de manguezais e outros ambientes costeiros ricos em matéria orgânica, a presença de íons sulfato da água do mar, combinada com a decomposição anaeróbica da matéria orgânica, facilita a formação de diversos sulfetos metálicos (Berner 1983, Alongi 2009). A pirita (FeS_2), e outros sulfetos de ferro, são os produtos mais comuns destes processos, mas sulfetos de outros metais como Zn, Cu e Pb podem também se formar (Berner 1983). Estes sulfetos atuam no controle da mobilidade e biodisponibilidade, fazendo o sequestro destes metais da fase aquosa (Mondal *et al.* 2020). Entretanto, mudanças nas condições ambientais, como a oxidação dos sedimentos, podem resultar nas suas remobilizações (Riba *et al.* 2004).

A adsorção de metais em superfícies minerais e orgânicas é um dos principais mecanismos de imobilização, sendo também controlada por fatores como pH, força iônica, e pelas características das superfícies adsorventes (Hunter & Liss 1979, Lion *et*

al. 1982, Hatje *et al.* 2003). Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são importantes também como fases adsorventes devido à sua alta área superficial específica e sua densidade de sítios de adsorção. Argilominerais, especialmente aqueles com alta capacidade de troca catiônica, como montmorillonita e vermiculita, também desempenham um papel importante na retenção de metais, porém não são comuns nestes ambientes (Li & Schoonmaker 2003). A competição entre diferentes íons pelos sítios de adsorção pode influenciar a mobilidade de metais em ambientes com alta força iônica, como estuários e ambientes costeiros (Hatje *et al.* 2003).

A atividade biológica é responsável por processos biogeoquímicos que controlam a mobilidade de metais através de mecanismos que incluem biotransformação, bioacumulação, biomineralização e modificação das condições físico-químicas do ambiente (Hedges & Keil 1995, Jesus *et al.* 2021). Bactérias redutoras de sulfato são responsáveis pela produção de sulfetos em ambientes anóxicos, processo este que resulta na imobilização de metais através da formação de sulfetos insolúveis. Plantas aquáticas e algas podem influenciar a mobilidade de metais através de múltiplos mecanismos, incluindo absorção direta, modificação das condições redox na rizosfera, e produção de exsudatos orgânicos com potencial de complexar metais (Amado-Filho *et al.* 1999, Alongi 2009, Lacerda *et al.* 2024).

2.3 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DE SEDIMENTOS

Os elementos potencialmente tóxicos são importantes indicadores de poluição ambiental nos sistemas aquáticos devido suas propriedades de persistência, acumulação sedimentar e toxicidade para organismos vivos. Diferentemente de vários contaminantes orgânicos que sofrem degradação biológica, os metais são elementos conservativos que, após introdução no ambiente, permanecem indefinidamente se redistribuindo entre os diversos compartimentos ambientais através de processos físicos, químicos e biológicos (Adriano 2001, Alloway 2013, Birch 2018). A eficiência destes indicadores ambientais está baseada sucintamente em três princípios: 1) a conservação ambiental dos metais resulta em acumulação progressiva nos sedimentos, criando registros permanentes de contaminação (Duquesne *et al.* 2006, Gomes *et al.* 2009, Birch *et al.* 2013); 2) diferentes metais associam-se a atividades antropogênicas específicas, permitindo identificação de fontes através de análises estatísticas robustas (Reimann *et al.* 2002, Reimann & Caritat 2005, Filzmoser *et al.* 2009, Négrel *et al.* 2019, Birch 2024); 3) os metais apresentam toxicidade conhecida para organismos aquáticos, estabelecendo relações diretas entre concentração e risco ecológico (Hakanson 1980, Brady *et al.* 2015, Castelo *et al.* 2021). A capacidade sedimentar de acumulação ocorre, como abordado no item anterior, de sua elevada área superficial específica e da presença de fases adsorventes, incluindo óxidos de Fe e Mn, argilominerais e matéria orgânica (Lion *et al.* 1982, Hedges & Keil 1995, Hatje *et al.* 2003, Li & Schoonmaker 2003). Em ambientes preservados, as concentrações metálicas são controladas principalmente por processos geogênicos, refletindo a composição crustal natural e a mineralogia regional (Turekian & Wedepohl 1961, Salminen *et al.* 2005, Mil-Homens *et al.* 2013, Reimann & Caritat 2017).

Estes elementos apresentam associações características com atividades antropogênicas específicas, funcionando como um bom traçador de fontes poluidoras (Reimann & Caritat 2005, Birch 2024). O Pb, por exemplo, representa um dos indicadores mais utilizados de contaminação antropogênica devido ao seu uso histórico extensivo em emissões veiculares, indústrias de baterias, fundições, tintas e soldas (Sutherland 2000, Morales *et al.* 2019, Boreddy *et al.* 2021). Os perfis temporais de contaminação por Pb em sedimentos refletem frequentemente a história do desenvolvimento industrial e urbano regional (Arson & Fletcher 2003, Duquesne *et al.* 2006, Birch *et al.* 2013). O Cd associa-se principalmente a atividades de mineração e metalurgia, especialmente produção de Zn, além de baterias Ni-Cd, pigmentos e fertilizantes fosfatados (Barcellos & Lacerda 1994,

El-Nemr *et al.* 2006, Kim *et al.* 2016, Gonçalves *et al.* 2020), onde sua presença em sedimentos pode indicar contaminação por efluentes industriais ou aplicação excessiva de fertilizantes agrícolas. O Cu e Zn apresentam múltiplas fontes antropogênicas, como a mineração, metalurgia, efluentes domésticos, atividades agrícolas e operações portuárias (Kim *et al.* 2016, Birch *et al.* 2020). A razão Cu/Zn pode fornecer informações sobre fontes predominantes de contaminação (Birch 2016, Birch 2023). O Hg representa um indicador sensível de contaminação atmosférica devido à sua volatilidade e capacidade de transporte a longas distâncias, com fontes incluindo queima de carvão, mineração de ouro e indústrias cloro-álcali (Buat-Menard & Chesselet 1979, Lacerda *et al.* 2001, Kehrig *et al.* 2003). O Cr e Ni associam-se a efluentes de indústrias metalúrgicas, curtumes, galvanoplastia e produção de aço inoxidável (Adriano 2001, Alloway 2013, Guan *et al.* 2014). A associação destes metais oferece rastreabilidade ainda mais robusta quando comparada a análise do elemento único (Filzmoser *et al.* 2009, Hair *et al.* 2018).

A análise dos padrões de distribuição espaciais e temporais de metais em sedimentos é uma ferramenta robusta para distinguir fontes naturais e antropogênicas de contaminação (Caeiro *et al.* 2005, Birch 2024). Padrões que exibem concentrações mais elevadas próximas a fontes com potencial de poluição, mostrando decréscimo em função da distância podem indicar, por exemplo, contaminação antropogênica pontual. A distribuição espacial de metais em ambientes estuarinos e costeiros é influenciada por diversos fatores, alguns deles já abordados nos itens iniciais deste capítulo, como localização das fontes contaminantes, padrões de circulação e transporte sedimentar, granulometria dos sedimentos e processos biogeoquímicos locais (Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018, Birch *et al.* 2020). Em estuários, são observados gradientes de concentração metálica desde áreas de maior influência antropogênica até regiões de influência marinha (Lü *et al.* 2013, Chakraborty *et al.* 2014, Li *et al.* 2024, Jahan *et al.* 2024). A análise de testemunhos sedimentares pode auxiliar a reconstrução da história da contaminação, fornecendo informações sobre início e intensificação da poluição. Estes estudos revelam frequentemente aumentos significativos nas concentrações metálicas a partir da Revolução Industrial (Arson & Fletcher 2003, Duquesne *et al.* 2006, Birch *et al.* 2013, Zhang *et al.* 2022).

A interpretação destes indicadores de poluição necessita de atenção na análise de fatores que podem influenciar suas concentrações sedimentares independentemente da carga contaminante (Birch 2018, Birch 2023). A granulometria exerce influência muito

importante pois sedimentos finos apresentam maior capacidade de adsorção metálica devido a maior área superficial específica (Folk & Ward 1957, Li & Schoonmaker 2003, Garzanti *et al.* 2009). O conteúdo de matéria orgânica influencia a capacidade sedimentar de retenção metálica, fornecendo sítios adicionais para complexação e adsorção (Hedges & Keil 1995, Santos *et al.* 2019). Variações naturais no conteúdo orgânico podem resultar em diferenças nas concentrações metálicas que não refletem necessariamente diferenças na carga da fonte de contaminação. Como apresentado anteriormente, as condições geoquímicas do ambiente deposicional, incluindo pH, potencial redox e força iônica, também podem afetar a mobilidade e retenção metálica nos sedimentos, tornando o que era um sumidouro, uma nova fonte ativa. A variabilidade natural nas concentrações metálicas, resultante de diferenças geológicas da bacia de drenagem, pode ainda mascarar ou amplificar sinais de contaminação antropogênica (Reimann & Caritat 2017).

2.3.1 Diretrizes de qualidade de sedimentos

As Diretrizes de Qualidade de Sedimento (SQGs) constituem ferramentas essenciais para gestão ambiental de sistemas aquáticos, já que fornecem critérios objetivos para avaliar se concentrações de contaminantes em sedimentos podem causar efeitos adversos à biota aquática (Chapman & Wang 2001, Birch & Taylor 2002, Birch 2018). Desenvolvidas através da integração de dados químicos, toxicológicos e ecológicos, estabelecem valores de referência que relacionam concentrações de contaminantes com as probabilidades de ocorrência de efeitos biológicos. O desenvolvimento das SQGs foi iniciado na década de 1980, motivado pela necessidade de critérios objetivos para avaliar sedimentos contaminados e orientar decisões de gestão ambiental (Chapman & Wang 2001, Birch 2018). Nas primeiras etapas foram adaptados critérios de qualidade de água para sedimentos, mas esta abordagem se mostrou inadequada devido diferenças fundamentais nos processos que controlam a biodisponibilidade de contaminantes nestas matrizes ambientais (Chapman & Wang 2001). As SQGs atuais estão baseadas no conceito de que a toxicidade de contaminantes em sedimentos é controlada não só por concentrações totais, mas também por biodisponibilidade, influenciada por fatores já apresentados nos itens anteriores, como granulometria, conteúdo de matéria orgânica, concentração de sulfetos, pH e potencial redox. As SQGs são desenvolvidas a partir de três abordagens gerais: 1) baseada em efeitos, com dados de toxicidade para estabelecer relações concentração-resposta; 2) baseada em equilíbrio, com modelos de partição para prever biodisponibilidade e; 3)

baseada em dados ambientais, com co-ocorrência de concentrações químicas e efeitos biológicos em ambientes naturais (Lion *et al.* 1982, Berner 1983, Long & Morgan 1990, Hedges & Keil 1995, Hatje *et al.* 2003, Birch 2018).

Os conceitos internacionais de *Threshold Effect Level* (TEL) e *Probable Effect Level* (PEL) foram desenvolvidos pelo governo canadense através da análise estatística de extensa base de dados, incluindo concentrações químicas e dados de toxicidade de sedimentos coletados em diversos ambientes aquáticos canadenses (Birch 2018). De forma geral, o TEL representa a concentração abaixo da qual efeitos adversos à biota são raramente observados, correspondendo ao percentil 15 da distribuição de concentrações associadas com efeitos tóxicos, indicando menos de 25% de probabilidade de efeitos adversos. O PEL representa a concentração acima da qual efeitos adversos são frequentemente observados, correspondendo ao percentil 50 da distribuição, indicando mais de 75% de probabilidade de efeitos adversos. A aplicação dos valores TEL e PEL permite classificação do risco ecológico em três categorias: baixo risco (concentrações < TEL), risco moderado (TEL < concentrações < PEL) e alto risco (concentrações > PEL) (Birch & Taylor 2002, Birch 2018). Os valores estabelecidos para metais pesados são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 1- Valores TEL e PEL para metais pesados (mg.kg⁻¹ peso seco)

Elemento	TEL	PEL
Arsênio (As)	5,9	17,0
Cádmio (Cd)	0,6	3,5
Cromo (Cr)	37,3	90,0
Cobre (Cu)	35,7	197
Chumbo (Pb)	35,0	91,3
Mercúrio (Hg)	0,17	0,486
Níquel (Ni)	18,0	35,9
Zinco (Zn)	123	315

Fonte: (Birch 2018).

Diferentes países desenvolveram suas próprias SQGs, refletindo variações nas condições ambientais locais, disponibilidade de dados e filosofias regulatórias. Os Estados Unidos (USEPA) desenvolveram valores de *Threshold Effect Concentration* (TEC) e *Probable Effect Concentration* (PEC), baseados em abordagem similar à canadense mas com base de dados independente. A Austrália e Nova Zelândia

estabelecem *Interim Sediment Quality Guidelines* (ISQG) e PEL, adaptados dos valores canadenses para condições locais. A Holanda utiliza abordagem baseada em risco estabelecendo *Target Values* (TV) e *Intervention Values* (IV), incorporando considerações sobre uso do solo e vias de exposição. A União Europeia desenvolveu orientações técnicas para derivação de critérios de qualidade ambiental para sedimentos, destacando condições locais e regionais (Birch & Taylor 2002, Birch 2018).

No Brasil, não há uma normatização específica para sedimentos de corrente ou de fundo de bacia, mas a Resolução CONAMA nº 454/2012 estabelece diretrizes para gerenciamento de material dragado, definindo valores orientadores para qualidade de sedimentos (BRASIL 2012). A resolução estabelece Nível 1 (menor probabilidade de efeitos adversos) e Nível 2 (maior probabilidade de efeitos adversos), conceitualmente similares aos TEL e PEL canadenses. Os valores estabelecidos para metais pesados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Valores da Resolução CONAMA 454/2012 para metais pesados (mg.kg⁻¹ peso seco).
Fonte: Brasil 2012.

Metal	Nível 1	Nível 2
Arsênio (As)	19	70
Cádmio (Cd)	1,2	7,2
Chumbo (Pb)	46,7	218
Cobre (Cu)	34	270
Cromo (Cr)	81	370
Mercurio (Hg)	0,15	0,71
Níquel (Ni)	20,9	51,6
Zinco (Zn)	150	410

Embora as SQGs sejam ferramentas importantes para gestão ambiental, sua aplicação ainda requer consideração sobre suas limitações e incertezas. Uma limitação importante é que as SQGs se baseiam em concentrações totais de contaminantes, que podem não refletir corretamente sua biodisponibilidade em condições ambientais locais. As SQGs foram desenvolvidas principalmente para ambientes de clima temperado e podem não ser automaticamente aplicáveis a ambientes tropicais, onde diferenças na temperatura, produtividade biológica e composição das comunidades podem influenciar a sensibilidade dos organismos (Sabadini-Santos *et al.* 2009, Paula Filho *et al.* 2015, Mendonça *et al.* 2021, Pereira *et al.* 2022, Rahman *et al.* 2024). A variabilidade natural nas concentrações de metais, resultante de diferenças na geologia regional, pode resultar

em concentrações que excedem as SQGs mesmo na completa ausência de contaminação antropogênica, atual ou histórica (Salminen *et al.* 2005, Reimann & Garrett 2005, Reimann & Caritat 2005, Négrel *et al.* 2019). O desenvolvimento de SQGs específicas para regiões tropicais e subtropicais é uma necessidade crescente, requerendo a produção de bases de dados locais que relacionem concentrações de contaminantes com efeitos biológicos em condições ambientais específicas (Mascarenhas *et al.* 2025).

2.4 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

2.4.1 Princípios e objetivos

O mapeamento geoquímico constitui uma técnica que integra princípios da geoquímica, geoestatística e sistemas de informação geográfica para caracterizar a distribuição espacial de elementos químicos em superfície (Darnley *et al.* 1995, Reimann 2005, Demetriades *et al.* 2015, Pereira *et al.* 2015, Reimann & Caritat 2017). Esta abordagem é útil para o registro da variabilidade geoquímica natural e antropogênica, e torna-se a base para uma ampla gama de aplicações que incluem exploração mineral, monitoramento ambiental, agricultura de precisão, planejamento urbano e estudos de saúde pública (Darnley *et al.* 1995, Licht 2001, Salminen *et al.* 2005, Albanese *et al.* 2008, Smith *et al.* 2013, Demetriades *et al.* 2018, Caritat *et al.* 2018, Licht 2018). O conceito central é baseado na premissa que a distribuição de elementos químicos na superfície terrestre não é aleatória, mas reflete a interação complexa entre processos geológicos, geomorfológicos, climáticos e antropogênicos. Esta distribuição permite a identificação de padrões geoquímicos que podem ser interpretados em termos de processos naturais ou influências humanas (Reimann 2005, Birke *et al.* 2015, Demetriades *et al.* 2015, Reimann & Caritat 2017, Caritat *et al.* 2018).

Os fundamentos do mapeamento geoquímico foram estabelecidos em trabalhos pioneiros, iniciados por Goldschmidt (1937, 1954), que reconheceu a importância da distribuição dos elementos químicos para compreender os processos geológicos e ambientais (Turekian & Wedepohl 1961, Henderson 1984, Smith *et al.* 2013). O desenvolvimento sistemático teve início na década de 1960, com os trabalhos de Hawkes e Webb, que estabeleceram princípios básicos na geoquímica de exploração e demonstraram a utilidade do mapeamento geoquímico para a descoberta de depósitos minerais (Darnley 1990, Appleton & Ridgway 1993). A evolução do mapeamento geoquímico pode ser dividida em fases distintas: a primeira fase (1960-1980) focou no

desenvolvimento de metodologias de amostragem e análise para exploração mineral; a segunda fase (1980-2000) foi marcada pela expansão das aplicações para estudos ambientais e pelo desenvolvimento de programas nacionais de mapeamento geoquímico; a terceira fase (2000-presente) caracteriza-se pela integração de tecnologias avançadas de análise, sistemas de informação geográfica e métodos geoestatísticos sofisticados (Demetriades *et al.* 2015, Reimann & Caritat 2017, Caritat *et al.* 2018, Demetriades *et al.* 2018). O mapeamento geoquímico pode ser conduzido ainda em múltiplas escalas espaciais, desde estudos locais de alta resolução até levantamentos continentais e globais. A escolha da escala de mapeamento depende dos objetivos específicos, dos recursos disponíveis e da variabilidade geoquímica esperada na área de interesse (Demetriades *et al.* 2015, Pereira *et al.* 2015). A resolução espacial do mapeamento é determinada pela densidade de amostragem, que deve ser apropriada para capturar a variabilidade geoquímica investigada. Densidades de amostragem muito baixas podem resultar na perda de informações importantes, enquanto densidades excessivamente altas podem ser economicamente inviáveis e estatisticamente desnecessárias (Liu *et al.* 2021).

Tabela 3 - Escalas de Mapeamento Geoquímico.

Escala	Escala Cartográfica	Aplicações Típicas	Características
Local	1:10.000 a 1:50.000	Estudos em detalhe de contaminação ambiental, exploração mineral em áreas específicas, caracterização geoquímica de bacias hidrográficas pequenas.	Permite identificação de variações geoquímicas de pequena amplitude e caracterização detalhada de gradientes de concentração (Wang <i>et al.</i> 2015)
Regional	1:50.000 a 1:500.000	Caracterização geoquímica em escalas de províncias geológicas ou regiões administrativas, programas nacionais de mapeamento geoquímico, estudos de avaliação ambiental regional.	Identificação de variabilidade geoquímica em escalas intermediárias (Everetti <i>et al.</i> 2023)
Nacional/ Continental	1:500.000 a 1:5.000.000	Caracterização de padrões geoquímicos de grande escala, estabelecimento de bases de dados de referência para comparações internacionais.	Exemplos incluem o Geochemical Atlas of Europe e programas similares em outros continentes (Salminen <i>et al.</i> 2005)

2.4.2 Metodologias de amostragem para mapeamento em ambientes aquáticos.

A amostragem constitui uma dentre as etapas mais críticas do mapeamento geoquímico, determinando a qualidade e representatividade dos dados obtidos (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.* 2005, Souza Filho *et al.* 2022). Em ambientes aquáticos, a amostragem enfrenta desafios muito importantes relacionados à execução da amostragem (logística e *holding time*), à heterogeneidade espacial e temporal dos sistemas, à influência de processos hidrodinâmicos e à necessidade de considerar múltiplas matrizes ambientais (sedimentos, água e biota) (Charette *et al.* 2016, Geyer & MacCready 2014, Burchard *et al.* 2018).

O desenvolvimento de estratégias de amostragem requer atenção da variabilidade geoquímica esperada, dos objetivos do estudo e das limitações logísticas e econômicas. A amostragem sistemática envolve coleta de amostras em intervalos regulares ao longo de uma grade predefinida, sendo ideal para estudos regionais onde o objetivo é caracterizar a variabilidade geoquímica geral (Darnley *et al.* 1995, Reimann & Caritat 2017). Esta abordagem facilita a aplicação de métodos geoestatísticos e permite comparação objetiva entre diferentes áreas (Demetriades *et al.* 2015, Pereira *et al.* 2015). A amostragem estratificada divide a área de estudo em unidades homogêneas baseadas em critérios geológicos, geomorfológicos ou ambientais, com amostragem independente dentro de cada estrato, tornando-se particularmente útil nas áreas com alta heterogeneidade geológica, onde diferentes unidades podem apresentar características geoquímicas distintas. A amostragem dirigida, concentra o esforço em áreas de interesse específico, como proximidade a fontes de contaminação ou feições geológicas particulares (Appleton & Ridgway 1993, Darnley *et al.* 1995), embora possa introduzir viés nos dados. A amostragem adaptativa, normalmente em fases avançadas da pesquisa, ajusta a densidade de amostragem com base nos resultados preliminares, concentrando maior esforço em áreas com alta variabilidade ou anomalias geoquímicas (Birke *et al.* 2015, Lancianese & Dinelli 2015, Marques *et al.* 2023).

A seleção do tipo de amostra apropriado é fundamental para o sucesso do mapeamento geoquímico em ambientes aquáticos. Sedimentos de corrente representam o tipo mais amplamente utilizado devido à sua capacidade de integrar sinais geoquímicos de toda a bacia de drenagem a montante (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.* 2005, Salomão *et al.* 2019). Os sedimentos ativos de corrente, coletados do leito ativo dos cursos d'água, refletem as condições geoquímicas atuais e são menos influenciados por variações sazonais comparativamente às amostras de água (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.*

2005). A coleta deve focar na fração fina ($< 180 \mu\text{m}$ ou $< 80 \mu\text{m}$), que apresenta maior área superficial específica e capacidade de adsorção de elementos traço (Lion *et al.* 1982, Li & Schoonmaker 2003, Salminen *et al.* 2005, Reimann 2005). Sedimentos de planície de inundação podem fornecer informações sobre a história geoquímica de longo prazo da bacia, integrando sinais de múltiplos eventos de inundação, sendo úteis para estudos de contaminação histórica e estabelecimento de valores de *background* pré-industrial (Duquesne *et al.* 2006, Birch *et al.* 2013). Sedimentos lacustres oferecem registros de alta resolução temporal da variabilidade geoquímica, sendo ideais para estudos de mudanças ambientais e contaminação histórica (Arson & Fletcher 2003, Sahoo *et al.* 2019).

Amostras de água fornecem informações sobre a fase dissolvida dos elementos, refletindo condições geoquímicas instantâneas (Elderfield *et al.* 1990, Charette *et al.* 2016, Jia *et al.* 2021), sendo essenciais para compreender processos de transporte e biodisponibilidade de elementos. Os procedimentos de coleta e preservação devem ser rigorosamente padronizados para garantir a qualidade e comparabilidade dos dados (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.* 2005, Souza Filho *et al.* 2022). A contaminação durante a coleta representa uma das principais fontes de erro, requerendo protocolos específicos para sua prevenção. Para sedimentos de corrente, a coleta deve ser realizada em áreas de deposição ativa, evitando zonas de erosão ou áreas com influência direta de atividades humanas (Reimann & Caritat 2005), onde o uso de ferramentas não metálicas é essencial para evitar contaminação por metais. As amostras devem ser coletadas da camada superficial (0-5 cm) do sedimento, representando as condições geoquímicas mais recentes (Darnley *et al.* 1995, Souza Filho *et al.* 2022). A variabilidade temporal representa um desafio no mapeamento geoquímico aquático, requerendo consideração dos fatores que influenciam as concentrações de elementos ao longo do tempo. Esta variabilidade é particularmente pronunciada para amostras de água, mas também pode afetar sedimentos em ambientes altamente dinâmicos (Chernetsky *et al.* 2010, Burchard *et al.* 2018, Jia *et al.* 2021). Variações sazonais podem resultar de mudanças na precipitação, temperatura, descarga fluvial e atividade biológica. Durante períodos de alta descarga, pode ocorrer diluição de elementos dissolvidos e aumento do transporte de sedimentos, enquanto períodos de baixa descarga podem resultar em concentração de elementos e maior influência de fontes pontuais (Hossain *et al.* 2023, Chen *et al.* 2024, Li *et al.* 2024). Variações relacionadas a eventos incluem o impacto de tempestades, inundações e outros eventos extremos que podem mobilizar grandes quantidades de sedimentos e alterar temporariamente as concentrações de elementos.

2.4.3 Técnicas de interpolação espacial

A transformação de dados geoquímicos pontuais em mapas contínuos de distribuição espacial requer a aplicação de técnicas de interpolação que estimem valores em locais não amostrados com base nos dados conhecidos (Lancianese & Dinelli 2015, Demetriades *et al.* 2015). A seleção da técnica de interpolação apropriada é importante para a qualidade dos mapas produzidos e depende das características dos dados, dos objetivos do estudo e das suposições sobre a variabilidade espacial dos elementos (Reimann 2005).

Baseando-se no princípio de que observações próximas no espaço tendem a ser mais similares que observações distantes, conceito conhecido como autocorrelação espacial ou Primeira Lei da Geografia de Tobler (Tobler 1970), a interpolação espacial utiliza a estrutura espacial da variabilidade geoquímica para predição (Reimann 2005, Demetriades *et al.* 2015). A qualidade da interpolação depende da densidade e distribuição espacial das amostras, da variabilidade natural dos elementos, da presença de tendências espaciais e da adequação do método às características dos dados (Birke *et al.* 2015, Liu *et al.* 2021). Diferentes métodos podem produzir resultados significativamente distintos para o mesmo conjunto de dados, tornando essencial a seleção da técnica mais adequada (Lancianese & Dinelli 2015). Técnicas de validação cruzada, onde subconjuntos dos dados são utilizados para testar a capacidade preditiva dos modelos, tem sido utilizadas para comparar diferentes métodos e avaliar a confiabilidade dos resultados produzidos (Lancianese & Dinelli 2015, Pereira *et al.* 2015).

Utilizando funções matemáticas para estimar valores em locais não amostrados, os métodos baseiam-se exclusivamente na distância ou em outras medidas de similaridade entre pontos. Embora sejam computacionalmente eficientes e relativamente simples de implementar, não fornecem estimativas de incerteza (Lancianese & Dinelli 2015). O *Inverse Distance Weighting* (IDW) representa um dos métodos mais amplamente utilizados devido à sua simplicidade conceitual, assumindo que a influência de cada ponto amostral diminui com o aumento da distância, e é através da função:

$$Z(x_0) = \Sigma[w_i \times Z(x_i)] / \Sigma w_i, \text{ onde } w_i = 1/d_i^p \text{ (Smith } et al., 2013).$$

Além da simplicidade conceitual, suas principais vantagens incluem a facilidade de implementação e capacidade de preservar valores extremos, embora possa produzir artefatos comuns como o efeito "olho de boi" e não considere a estrutura da correlação espacial (Lancianese & Dinelli 2015, Négrel *et al.* 2019). As funções *Spline* utilizam polinomiais por partes para criar superfícies suaves que passam exatamente pelos pontos amostrais, sendo úteis quando o objetivo é criar superfícies visualmente suaves, mas podem produzir oscilações indesejáveis em áreas com dados esparsos (Birke *et al.* 2015).

2.5 ESTABELECIMENTO DE BACKGROUND GEOQUÍMICO

2.5.1 Definições: *background* vs. linha de base (*baseline*)

A evolução dos conceitos de *background* e *baseline* geoquímico reflete o amadurecimento da geoquímica como ciência e o crescente reconhecimento da complexidade dos sistemas geoquímicos naturais (Salminen *et al.* 2005, Reimann & Garrett 2005, Gałuszka & Migaszewski 2012). O termo "*background* geoquímico" foi originalmente introduzido na geoquímica de exploração por Hawkes e Webb (1962), que o definiram como "a concentração normal de um elemento em material não mineralizado ou em material não afetado por mineralização" (Reimann & Garrett 2005). Esta definição inicial, embora simplista, se revelou insuficiente para aplicações ambientais devido à sua ênfase na ausência de mineralização do que na ausência de influência antropogênica. Turekian e Wedepohl (1961) contribuíram significativamente para o desenvolvimento conceitual ao estabelecer valores de referência globais para elementos na crosta terrestre, criando um dos primeiros padrões geoquímicos mundial. Embora estes valores tenham fornecido uma referência importante, sua aplicação direta a estudos locais mostrou limitações significativas devido à heterogeneidade geológica natural da crosta terrestre (Reimann & Caritat 2017, Négrel *et al.* 2019). A década de 1990 marcou um período de intensa reflexão conceitual, com trabalhos como os de Matschullat *et al.* (2000) questionando as definições tradicionais e propondo abordagens mais robustas. Esta fase foi caracterizada pelo reconhecimento de que o *background* geoquímico não é um valor universal, mas um conjunto de valores que varia espacial e temporalmente em resposta a processos naturais (Reimann & Caritat 2017).

Na geoquímica ambiental contemporânea, o *background* geoquímico é comumente definido como "a concentração natural de elementos químicos em um determinado meio (solos, sedimentos, águas) não afetado por atividades antropogênicas" (Reimann & Garrett 2005). Esta definição, embora amplamente aceita, apresenta limitações práticas significativas que têm gerado debate contínuo na literatura científica (Reimann & Caritat 2005, Gałuszka & Migaszewski 2012). A principal limitação desta definição consiste na dificuldade de identificar áreas verdadeiramente não afetadas por atividades humanas em um mundo crescentemente antropizado. A deposição atmosférica de contaminantes, o transporte de longo alcance de poluentes e a influência histórica de atividades humanas tornam questionável a existência de ambientes superficiais completamente prístinos na maioria das regiões habitadas (Reimann & Caritat 2005). Matschullat *et al.* (2000) propuseram uma distinção conceitual importante entre "*background* natural" e "*background* ambiente". O *background* natural refere-se às concentrações de elementos em condições prístinas, não influenciadas por atividades humanas, representando um estado teórico que pode não mais existir em muitas regiões. O *background* ambiente, por outro lado, representa as concentrações atuais em uma determinada área, que podem incluir contribuições antropogênicas difusas e de longo prazo, mas que são consideradas representativas das condições padrões para aquela região (Reimann & Caritat 2005, Salminen *et al.* 2005). Esta distinção é relevante em regiões com longa história de ocupação humana, onde o *background* natural pode não mais existir, mas é possível estabelecer um *background* ambiente que serve como referência para avaliações de contaminação adicional (Reimann & Caritat 2005, Salminen *et al.* 2005).

Tabela 4 - Síntese de diversos conceitos de background propostos na literatura. Reimann & Garret 2005, modificado de Salomão (2020). Citações: (1)Kentucky Energy & Environment Cabinet (2004); (2)Washington State Department of Ecology (2013); (3)NAVFAC (2002); (4) Baize & Sterckeman (2001); (5)Palumbo-Roe *et al.* (2016), (6)Portier (2001); (7)Reimann & Garrett (2005 *apud* Salomão 2020).

Origem	Termo Usado	Descrição
Origem Estritamente Natural	Background Natural	Representa a composição química fundamental de um ambiente. É a concentração química que existiria ali se nenhuma atividade humana tivesse ocorrido, servindo como linha de base para comparação de um ambiente natural. ⁽¹⁾
	Background de Ocorrência Natural	Um conceito muito similar, que enfatiza que as concentrações de substâncias químicas analisadas não foram alteradas por ações humanas. ⁽³⁾
	Background Pedogeoquímico	É uma aplicação específica do background natural, focada em determinar as concentrações elementares que são inerentes aos solos de uma região, com base em sua formação geológica. ⁽⁴⁾
	Background Mineralizado	Tipo específico de background natural que ocorre em áreas geologicamente ricas em minérios. A decomposição natural dessas rochas (intemperismo) pode liberar metais no ambiente, fazendo com que as concentrações locais sejam naturalmente elevadas, superando os níveis do background regional, sem que isso represente contaminação. ⁽⁵⁾
Influência Humana (Antropogênica)	Background Antropogênico	Refere-se a um "ruído" químico de baixo nível causado por atividade antrópica difusa. São substâncias presentes em uma área devido a atividades humanas de baixo impacto, e não por uma fonte de contaminação pontual, como um vazamento industrial. ⁽³⁾
	Background Areal	É o nível de substâncias perigosas que se tornaram uma característica constante do ambiente em uma determinada localidade devido à atividade humana nos arredores. É o "novo normal" químico para aquela área específica, já impactada. (2)
Misto ou de Referência Temporal	Background Ambiental	Conceito mais amplo e prático. Ele mede o estado químico real de uma região, incluindo tanto as fontes naturais quanto as contribuições humanas difusas que não podem ser rastreadas até um único ponto de origem. Essencialmente, é a concentração de referência atual em um determinado local. ⁽¹⁾
	Background Pré-industrial	É baseado na análise de matrizes ambientais daquele ambiente, principalmente de sedimentos, que sabidamente não sofreram contaminações antrópicas desde a primeira revolução industrial. Devem ser datados e certificados que permaneceram livres de contaminações pós deposição. ⁽⁷⁾

O conceito de *baseline* geoquímico foi utilizado pelos projetos do Programa Internacional de Correlação Geológica (IGCP) 259 e 360, liderados por Darnley *et al.* (1995), como uma alternativa ao termo *background* (Darnley *et al.* 1995). O *baseline* geoquímico foi definido como "a concentração de elementos químicos em materiais da superfície terrestre em um determinado tempo e local". Esta definição temporal explícita reconhece que as concentrações elementares podem variar ao longo do tempo devido a processos naturais e antropogênicos (Reimann & Caritat 2017, Souza Filho *et al.* 2022). O conceito de *baseline* enfatiza a importância de estabelecer uma referência temporal específica, permitindo o monitoramento de mudanças futuras a partir de uma linha de base bem definida (Darnley *et al.* 1995).

A abordagem de *baseline* é útil em programas de monitoramento de longo prazo, onde o objetivo é detectar mudanças temporais nas concentrações de elementos ao invés de estabelecer valores de referência absolutos (Salminen *et al.* 2005). Esta perspectiva temporal é importante para compreender a dinâmica dos sistemas geoquímicos e avaliar tendências de contaminação ou recuperação ambiental (Reimann & Caritat 2017). Entretanto, Reimann & Garrett (2005) criticaram o uso do termo *baseline*, argumentando que este termo sugere a existência de um valor único (linha), quando na realidade pode existir um intervalo de valores que reflete a heterogeneidade natural do ambiente. Os autores defendem que o uso do termo *baseline* pode levar a interpretações erradas e simplificações da complexidade geoquímica natural, mas o conceito tem evoluído desde então.

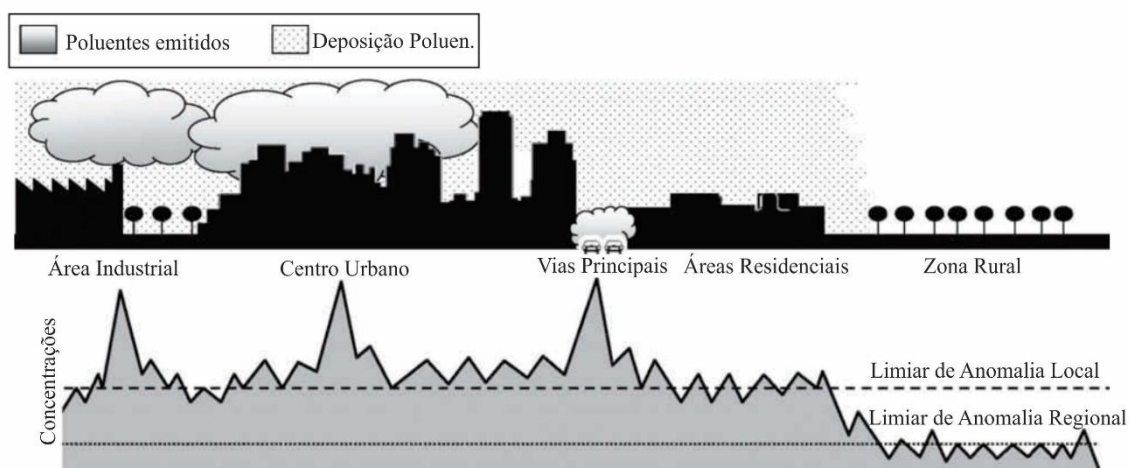


Figura 2 - Esquema ilustrando como valores limiares (*threshold*) podem variar com a cobertura e uso da superfície local, apontando necessidade de valores de referência gerados para o ambiente de referência. Fonte: Modificado de Albanese *et al.* (2008).

2.5.2 Métodos estatísticos para determinação de valores de referência

Os métodos estatísticos para determinação de valores de referência, ou de acordo com a definição também *background*, baseiam-se no fundamento que dados geoquímicos regionais contêm informações sobre múltiplas populações estatísticas, incluindo uma população de *background* representativa das condições naturais e uma ou mais populações anômalas representativas de processos específicos, como mineralizações ou contaminação antrópica (Galuszka 2007). A separação destas populações necessita de compreensão das características estatísticas dos dados geoquímicos, que frequentemente apresentam distribuições não paramétricas, presença de *outliers* e estruturas multimodais (Tukey 1977).

A eficiência dos métodos estatísticos depende de várias suposições fundamentais, incluindo a existência de uma população de *background* bem definida, a separabilidade estatística entre populações naturais e anômalas, e a adequação dos métodos estatísticos às características do conjunto de dados (Kürzl 1988). Dentre os métodos mais utilizados na literatura, destacam-se:

2.5.2.1 Mediana $\pm$ 2 MAD

A metodologia baseada na mediana e desvio absoluto da mediana (MAD) foi criada como uma alternativa mais robusta aos métodos estatísticos baseados em médias, sendo menos influenciada por *outliers* e mais apropriada para dados com distribuições assimétricas (Reimann *et al.* 2005). O Desvio Absoluto da Mediana (MAD) é calculado como:

$$\text{MAD} = 1,4826 * \text{mediana}(|x_i - \text{mediana}(x)|)$$

$$\text{Background} = \text{mediana} \pm 2 \times \text{MAD}$$

Onde:

x_i = cada valor observado da amostra;

$\text{mediana}(x)$ = valor da mediana da amostra original;

$|x_i - \text{mediana}(x)|$ = desvio absoluto de cada valor em relação à mediana da amostra;

$\text{mediana}(\dots)$ = mediana dos desvios absolutos.

2.5.2.2 Tukey Inner Fence (TIF)

O Tukey Inner Fence é baseado no conceito de quartis e intervalos interquartílicos (IQR), e foi originalmente proposto por John W. Tukey em *Exploratory Data Analysis* (1977). O TIF utiliza a distribuição dos dados para identificar e excluir valores extremos, com base nos quartis da amostra. Essa técnica é não-paramétrica e independente da distribuição dos dados.

O TIF é calculado pela fórmula:

$$\text{TIF} = Q3 + 1.5 \times \text{IQR}$$

Onde:

- Q3 = terceiro quartil (percentil 75)
- IQR = intervalo interquartil (Q3 - Q1)
- Q1 = primeiro quartil (percentil 25)

O TIF é útil para identificar o limite superior do *background* natural, acima do qual valores podem ser considerados anômalos (Tukey 1977). Valores entre Q3 e TIF são considerados *outliers* moderados, enquanto valores acima de $Q3 + 3 \times \text{IQR}$ são considerados *outliers* extremos.

2.5.2.3 Métodos baseados em Percentis

Os métodos baseados em percentis utilizam valores específicos da distribuição cumulativa como estimativas do limite superior do *background* geoquímico (Ander *et al.* 2013). Percentis comumente utilizados incluem o 75º, 90º, 95º, e 98º percentis, escolhidos para fornecer estimativas conservadoras que incluem a maior parte da variabilidade natural. A escolha do percentil apropriado depende dos objetivos do estudo, da qualidade dos dados e do conhecimento sobre possíveis fontes de contaminação. Em geral, percentis mais altos são apropriados quando há suspeita de contaminação difusa, enquanto percentis mais baixos são adequados para dados de alta qualidade de áreas minimamente impactadas. No Brasil, o CONAMA utiliza os percentis 75º e 90º para referenciar os valores de qualidade ambiental (Brasil 2012).

2.5.3 Uso de testemunhos sedimentares para definir *background* pré-industrial

A utilização de testemunhos sedimentares para estabelecimento de *background* é baseada no princípio fundamental de que os sedimentos depositados em ambientes lacustres, estuarinos e marinhos preservam um registro cronológico das condições geoquímicas da bacia de drenagem ao longo do tempo (Gomes *et al.* 2009, Sun *et al.* 2021, Zhang *et al.* 2022). As camadas sedimentares mais profundas, depositadas antes do início da industrialização geral (tipicamente antes de 1850), representam condições pré-industriais que podem ser utilizadas para estabelecer valores de *background* natural (Birch *et al.* 2013, Valdés *et al.* 2023).

O conceito de *background* pré-industrial assume maior importância em estudos de contaminação pela capacidade de fornecer uma referência temporal específica que antecede a atividade da maioria das fontes antropogênicas significativas de metais (Reimann & Garrett 2005, Birch *et al.* 2013). Esta referência temporal auxilia a distinção entre variações geoquímicas naturais e anomalias resultantes de atividades humanas, especialmente em regiões onde a contaminação histórica pode ter alterado as condições superficiais (Darnley *et al.* 1995, Reimann & Caritat 2005). A preservação de sinais geoquímicos em sedimentos depende de vários fatores, incluindo as condições redox do ambiente deposicional, a taxa de sedimentação, a granulometria dos sedimentos e os processos diagenéticos pós-deposicionais (Berner 1983, Hedges & Keil 1995, Li & Schoonmaker 2003). Ambientes anóxicos, como fundos de lagos estratificados ou sedimentos estuarinos ricos em matéria orgânica, geralmente oferecem melhor preservação devido à redução de processos de remobilização pós-deposicional (Prajith *et al.* 2021).

A utilização de testemunhos sedimentares oferece diversas vantagens sobre outros métodos de estabelecimento de *background*, tornando esta abordagem mais precisa nos estudos de contaminação histórica e avaliação das tendências temporais uma vez que fornecem um registro cronológico contínuo permitindo reconstruir a evolução temporal das concentrações e identificar o início/intensificação da contaminação antropogênica (Gomes *et al.* 2009, Birch *et al.* 2013); integram sinais geoquímicos da bacia de drenagem, oferecendo visão regional mais representativa que amostras pontuais, especialmente em bacias heterogêneas onde variabilidade geológica local pode mascarar padrões regionais (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.* 2005); preservam condições pré-industriais em camadas profundas, fornecendo acesso a informações sobre *background* natural que podem não estar disponíveis na superfície (Valdés *et al.* 2023); proporcionam

validação independente para valores de *background* determinados por outros métodos, aumentando confiança nos resultados e permitindo identificação de vieses metodológicos (Reimann & Caritat 2005); e permitem detecção de tendências de longo prazo na contaminação, incluindo períodos de intensificação, estabilização ou recuperação ambiental (Arson & Fletcher 2003, Duquesne *et al.* 2006, Birch *et al.* 2013).

Para isso, o estabelecimento de uma cronologia precisa é necessário para identificar camadas pré-industriais e interpretar mais fielmente os dados geoquímicos. Múltiplas técnicas de datação estão disponíveis comercialmente, e as duas mais usuais, economicamente acessíveis e com alto grau de precisão, são:

Datação por ^{210}Pb : É amplamente utilizada para sedimentos dos últimos 100-150 anos, fornecendo resolução temporal adequada para identificar o início da industrialização (Zhang *et al.* 2022). Esta técnica baseia-se no decaimento radioativo do ^{210}Pb atmosférico depositado nos sedimentos, permitindo o estabelecimento de taxas de sedimentação e idades das camadas (Gomes *et al.* 2009).

Datação por ^{14}C : É utilizada para sedimentos mais antigos, fornecendo cronologia para períodos pré-industriais extensos. Embora menos precisa que ^{210}Pb para períodos recentes, esta técnica é essencial para estabelecer *background* de longo prazo e compreender variações naturais pré-antropogênicas (Angulo *et al.* 2006, Prajith *et al.* 2021).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA E GEOPOLÍTICA

O Complexo Estuarino São Marcos (CESM) localiza-se na porção setentrional do estado do Maranhão, entre as coordenadas 2°20'S a 2°45'S e 44°10'W a 44°30'W (Figura 3) (Lima *et al.* 2021, González-Gorbeña *et al.* 2015). O sistema integra o Golfão Maranhense, juntamente com a Baía de São José e outras reentrâncias costeiras, com orientação nordeste-sudoeste, e extensão de 100 km desde a foz até os limites de influência da maré nos rios Mearim e Pindaré (Teixeira & Souza Filho 2009, Azevedo 2019, Lima *et al.* 2021). A largura varia entre 5 km na porção mais estreita e 20 km na desembocadura. Esta posição geográfica situa o estuário na zona equatorial do território brasileiro, aproximadamente 300 km ao sul da Linha do Equador, inferindo características climáticas tropicais comuns para a região amazônica. O Golfão Maranhense constitui uma extensa reentrância costeira que representa uma das principais feições geomorfológicas da costa norte/nordeste brasileira, compreendendo um conjunto de baías, estuários e reentrâncias costeiras que se estendem por aproximadamente 200 km ao longo do litoral maranhense (Teixeira & Souza Filho 2009, Lima *et al.* 2021).

Territorialmente, a região está situada integralmente no estado do Maranhão, que possui área total aproximada de 331.983 km² e representa 3,9% do território nacional, constituindo em área o segundo maior estado da região nordeste (Ibge 2023). Está limitado ao norte com o Oceano Atlântico, ao leste e sudeste com o estado do Piauí, ao sul e sudoeste com Tocantins, e a oeste com o Pará. A localização na porção setentrional estadual posiciona a área de pesquisa na interface entre duas regiões geoeconômicas brasileiras: a Amazônia Legal e o Nordeste, conferindo características de transição entre os domínios amazônico e nordestino. Administrativamente, o complexo estuarino está inserido na Mesorregião Norte Maranhense, uma das cinco mesorregiões do estado estabelecidas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, que abrange 43 municípios distribuídos em quatro microrregiões: Litoral Ocidental Maranhense, Aglomeração Urbana de São Luís, Rosário e Itapecuru Mirim (Ibge 2023). A área abrange ainda territórios da Microrregião da Aglomeração Urbana de São Luís, que compreende 13 municípios e constitui o principal núcleo urbano e econômico do estado, concentrando aproximadamente 35% da população estadual e respondendo por cerca de 60% do produto interno bruto estadual, e da Microrregião do Litoral Ocidental Maranhense, que

abrange 11 municípios costeiros caracterizados por extensas planícies litorâneas, manguezais e atividades econômicas baseadas na pesca, agricultura e turismo.

A interação metropolitana ocorre através da Região Metropolitana da Grande São Luís (RMGSL), instituída pela Lei Complementar Estadual nº 038/1998 e posteriormente modificada pela Lei Complementar nº 174/2015, constituindo a única região metropolitana oficialmente reconhecida no estado do Maranhão e que abrange 13 municípios. São Luís, município-sede e capital do estado, localiza-se na Ilha do Maranhão, ou Ilha de São Luís como é historicamente e turisticamente conhecida, com área territorial de 835 km² e população de 1.038.975 habitantes (Ibge 2023), constituindo o principal centro urbano, político e econômico, limitando-se diretamente com o estuário através de sua extensa linha de costa, que inclui praias urbanas como São Marcos, Ponta da Areia, Calhau e Olho d'Água.

Outros municípios insulares apresentam interface direta com o sistema estuarino, como São José de Ribamar, localizado na porção oriental da Ilha do Maranhão, possui área de 388 km² e população de 244.579 habitantes, realizando fronteira através de sua estreita costa norte onde se desenvolvem extensos manguezais e planícies de maré. Paço do Lumiar, situado na porção norte-central da ilha, com área territorial de 136 km² e população de 145.643 habitantes, apresenta interface através de sua também estreita costa norte, caracterizada por manguezais bem preservados e comunidades tradicionais de pescadores. Raposa, localizado na extremidade nordeste da Ilha do Maranhão, constitui o menor município da região metropolitana em área territorial (61 km²) e população (29.604 habitantes), apresentando características predominantemente rurais e pesqueiras, com economia baseada na exploração dos recursos estuarinos (Ibge 2023).

Na porção continental, diversos municípios mantêm conexão com o sistema através de tributários e interfaces costeiras. Alcântara, em posição oposta à Ilha do Maranhão, na margem oeste, possui área territorial aproximada de 1.483 km² e população de 18.467 habitantes, abrigando o Centro de Lançamento de Alcântara (CLA), unidade ligada a Força Aérea Brasileira (FAB). Demais municípios que realizam fronteira com o CESM, e respectiva população segundo Ibge (2023), são Bacurituba com 5.252 habitantes, Cajapió com 10.121 habitantes e inclui a Ilha dos Caranguejos, São João Batista com 18.544 habitantes, Anajatuba com 21.170 habitantes, Santa Rita com 37.035 habitantes e Bacabeira com 16.966 habitantes (Figura 3).

Quanto à organização territorial e proteção ambiental, a área do CESM está inserida em diferentes níveis da divisão político-administrativa brasileira, desde o nível

federal, onde se situa na Região Nordeste do país, passando pelo nível estadual, onde se insere na Mesorregião Norte Maranhense e nas Microrregiões da Aglomeração Urbana de São Luís e Litoral Ocidental Maranhense, até o nível municipal, onde se distribui pela Região Metropolitana da Grande São Luís. A região abriga e está rodeada por diversas unidades de conservação e áreas protegidas, incluindo a Área de Proteção Ambiental das Reentrâncias Maranhenses e a Reserva Extrativista de Cururupu no âmbito federal, a Área de Proteção Ambiental da Ilha do Maranhão e o Parque Estadual do Bacanga no âmbito estadual, além de Áreas de Preservação Permanente que incluem manguezais, restingas, dunas e faixas marginais de proteção dos corpos d'água, protegidos pelo Código Florestal Brasileiro. O território abriga diversas comunidades tradicionais com direitos territoriais específicos, incluindo o Território Quilombola de Alcântara com 152 comunidades, comunidades quilombolas da Ilha de São Luís, comunidades tradicionais de pescadores da Raposa, Paço do Lumiar e São José de Ribamar, além da Terra Indígena Awá ao sudoeste, que exerce influência indireta através da bacia hidrográfica.

A integração regional ocorre através da malha rodoviária que conecta a Ilha do Maranhão ao continente, incluindo as rodovias federais BR-135, que constitui a principal via de acesso, conectando São Luís a Bacabeira e ao interior do estado, BR-402, que conecta São Luís ao município de Rosário, e BR-222, que oferece acesso alternativo através de Alcântara, além das rodovias estaduais MA-201, MA-202 e MA-203, que conectam respectivamente São Luís a São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa. A infraestrutura portuária confere importância nacional e internacional à esta região metropolitana, incluindo o Porto do Itaqui, porto público localizado em São Luís, o Terminal da Ponta da Madeira, operado pela Vale S.A., e o Terminal da Alumar, operado pela Alumínio do Maranhão S.A. A infraestrutura aeroportuária está presente através do Aeroporto Internacional Marechal Cunha Machado, localizado em São Luís, com códigos IATA SLZ e ICAO SBSL.

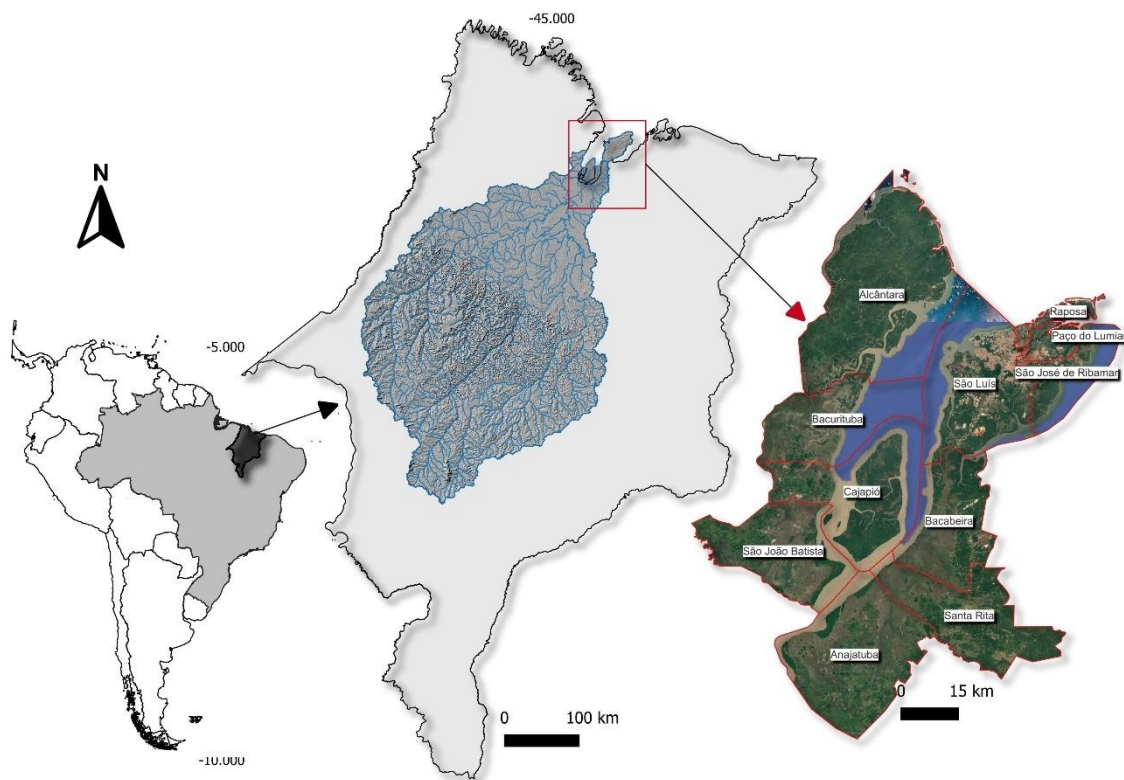


Figura 3 – Mapa de localização da área de pesquisa. Mapa do estado do Maranhão (central) com limites da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (Modelo Digital de Terreno combinado com base hidrográfica). Mapa geopolítico com os limites municipais em vermelho do entorno do Complexo Estuarino São Marcos (direita), com destaque para a Ilha do Maranhão. Fonte imagem: Google Satellite.

3.2 HIDROGRAFIA

3.2.1 Bacia hidrográfica do Rio Mearim

A Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (BHRM) constitui a maior unidade hidrográfica do estado do Maranhão, abrangendo uma área de drenagem de aproximadamente 98.289km², o que corresponde a 29,84% da área total do estado (Lima 2019, Mello *et al.* 2020). Esta bacia hidrográfica está localizada estrategicamente na zona de transição entre os biomas Amazônico e Cerrado, conferindo características hidrológicas mistas que refletem a influência dos dois sistemas climáticos regionais. A configuração espacial da bacia estabelece limites hidrográficos bem definidos: ao norte com o Complexo Estuarino São Marcos, a leste com a bacia hidrográfica do Rio Itapecuru, e a nordeste com a bacia do Gurupi (Codevasf 2017). Do ponto de vista hidrológico, a bacia está subdividida em três trechos principais, alto, médio e baixo

Mearim, cada um apresentando características de regime de escoamento, padrões de precipitação e comportamento hidrológico sazonal (Melo *et al.* 2020). Esta compartimentação reflete as variações topográficas e geológicas regionais, e os diferentes regimes climáticos que influenciam os processos hidrológicos ao longo da extensão da bacia.

O regime hidrológico da bacia é definido por uma sazonalidade bem marcada, com precipitações anuais que podem atingir até 1.900 mm durante o período chuvoso, que se estende de janeiro a junho (Menezes 2024). Este padrão pluviométrico determina o comportamento hidrológico da bacia, resultando em uma vazão média total de 557 m³/s na foz do Mearim (Zanadrea *et al.* 2024). A distribuição temporal das precipitações segue o regime tropical típico da região, com concentração das chuvas no primeiro semestre do ano seguido por um período de estiagem que se prolonga de julho a dezembro. Os processos hidrológicos da bacia demonstram sensibilidade às variações climáticas de grande escala, particularmente aos fenômenos El Niño e La Niña, que influenciam significativamente os padrões de precipitação e, conseqüentemente, as vazões dos cursos d'água (Menezes 2024). A análise de séries históricas de 40 anos mostra correlações estatisticamente relevantes entre os índices oceânicos e as anomalias de vazão, destacando a importância dos fatores climáticos globais na dinâmica hidrológica regional (Inmet 2020).

A rede de drenagem da BHRM apresenta um padrão dendrítico bem desenvolvido, com o rio principal percorrendo uma extensão de 742 km desde sua nascente na Serra da Menina até sua foz no complexo estuarino. O sistema hidrográfico organiza-se hierarquicamente com afluentes de diferentes ordens, sendo os principais tributários da margem direita os rios Corda e Flores, enquanto pela margem esquerda destacam-se os rios Pindaré, com 569 km de extensão, e Grajaú, com 546 km, constituindo os mais extensos afluentes da bacia (Lima 2019). O rio Pindaré, representa o principal afluente do sistema, drenando uma área aproximada de 41.331 km² e apresentando vazão média de 538 m³/s durante o período de cheia (Nugeo 2021). A configuração altimétrica da bacia mostra um desnível total de aproximadamente 400 metros entre a nascente e a foz, gradiente hidráulico este que favorece o escoamento superficial e a formação de uma rede de drenagem eficiente. A densidade de drenagem varia ao longo da bacia, reflexo das diferenças litológicas, topográficas e climáticas que caracterizam os diferentes compartimentos hidrológicos. Esta organização hierárquica da rede de drenagem constitui um elemento essencial para a compreensão dos processos de transporte de água e

sedimentos ao longo do sistema hidrográfico.

O monitoramento hidrológico é realizado através de uma rede hidrometeorológica composta por 28 estações fluviométricas e 28 estações pluviométricas, operadas pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e integradas ao Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH) através da plataforma Hidroweb. A disponibilidade hídrica e sua distribuição entre os diferentes usos revelam um padrão de demanda concentrado principalmente no abastecimento urbano, que representa 34% do consumo total, seguido pela demanda para consumo animal (Imesc 2019). A gestão integrada dos recursos hídricos da bacia é coordenada pelo Comitê de Bacia Hidrográfica do Rio Mearim, criado em conformidade com a Política Estadual de Recursos Hídricos e com as diretrizes do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (Maranhão 2011). A bacia abrange 84 municípios, dos quais 50 estão totalmente inseridos e 34 parcialmente inseridos nos limites da bacia, com população total estimada em 2.257.268 habitantes segundo dados do IBGE de 2023, representa uma pressão demográfica significativa sobre os recursos hídricos.

3.2.2 Rio Mearim

O Rio Mearim, curso d'água principal que dá nome a bacia hidrográfica, apresenta características hidrológicas que refletem sua posição de receptor principal do sistema de drenagem (Gomes *et al.* 2023). Com uma extensão total de 742 km, o rio percorre um trajeto desde sua nascente localizada na Serra da Menina, na região sul do estado do Maranhão, até sua foz no CESM, onde deságua no oceano Atlântico (ANA 2022). O perfil longitudinal do rio mostra gradiente altimétrico de aproximadamente 400 metros entre a nascente e a foz, proporcionando um gradiente hidráulico médio de 0,54 m/km, valor que caracteriza um rio de planície com baixa declividade e escoamento relativamente lento. Esta configuração topográfica favorece a formação de extensas planícies de inundação ao longo do curso médio e inferior do rio, áreas que desempenham funções hidrológicas importantes como a regularização natural das vazões e a recarga de aquíferos aluviais. A vazão média na foz do Rio Mearim, estimada em 557 m³/s, representa a contribuição hidrológica integrada de toda a bacia de drenagem, refletindo tanto as características climáticas regionais quanto os processos de uso e ocupação do solo ao longo da bacia (Lima 2019).

O regime hidrológico do rio é caracterizado por um comportamento sazonal típico dos rios tropicais, com duas estações hidrológicas bem definidas que refletem diretamente

os padrões de precipitação regional (Inmet 2022). Durante o período de cheia, que se estende de março a maio, o rio apresenta suas maiores vazões, resultado da concentração das precipitações no primeiro semestre do ano. Este período é caracterizado por vazões elevadas que podem ocasionar inundações nas planícies aluviais, fenômeno natural que contribui para a recarga dos aquíferos e para a manutenção dos ecossistemas ribeirinhos. O período de estiagem, que se prolonga de julho a novembro, é marcado por vazões mínimas que podem comprometer a disponibilidade hídrica para os diferentes usos, particularmente o abastecimento urbano e a irrigação (Codevasf 2017). No baixo curso do rio, próximo à foz, se destaca a influência das marés oceânicas, que promovem a intrusão salina e alteram o regime hidrológico local, fenômeno este, conhecido como cunha salina, que pode penetrar dezenas de quilômetros rio acima durante os períodos de vazões mínimas.

3.2.3 Rio Pindaré

O Rio Pindaré constitui o principal afluente da BHRM, apresentando características hidrológicas que o distinguem como um dos mais importantes cursos d'água do Estado do Maranhão. Com uma extensão de aproximadamente 569 km, o rio drena uma área aproximada de 40.000 km² que corresponde a uma porção significativa da região centro-oeste do estado e totalmente inserido no bioma amazônico. A nascente principal do está localizada no município de Amarante do Maranhão, nas elevações que formam o divisor de águas entre as bacias hidrográficas dos rios Mearim e Tocantins, região caracterizada por altitudes superiores a 300 metros. O rio percorre um trajeto predominantemente no sentido sul-norte atravessando diferentes unidades geomorfológicas e climáticas antes de confluir com o Rio Mearim a aproximadamente 20 km da foz da BHRM (Lima 2019). A rede de drenagem do Rio Pindaré organiza-se através de afluentes principais que incluem, pela margem direita, os rios Buriticupu e Zutiua, e pela margem esquerda, os rios Caru, Santa Rita, Maracu e Negro, configurando um sistema hidrográfico complexo que reflete a diversidade geológica e climática da região (Nugeo 2021).

A proximidade e o atravessamento do Rio Pindaré pela Estrada de Ferro Carajás (EFC) estabelecem uma relação de particular relevância para a compreensão dos processos hidrológicos e dos impactos antropogênicos na bacia. A EFC, com seus 892 km de extensão, conecta a região de Carajás, no sudeste do Pará, ao Porto de Ponta da Madeira, em São Luís, atravessando longitudinalmente a sub-bacia do Rio Pindaré e

estabelecendo uma infraestrutura de transporte que influencia significativamente a dinâmica regional (Vale 2020). O traçado da ferrovia acompanha parcialmente o vale do rio, atravessando municípios como Alto Alegre do Pindaré, onde se localiza uma das principais estações da linha.

3.2.4 Transporte de sedimentos

O transporte de sedimentos na BHRM apresenta características que refletem tanto a dinâmica hidrológica sazonal quanto as condições geomorfológicas e climáticas regionais. As concentrações de material particulado em suspensão (MPS) no sistema variam sazonalmente de forma significativa, com valores médios oscilando entre 50 mg/L durante a estação seca e 200 mg/L na estação chuvosa, tornando evidente a relação entre o regime de precipitações e a capacidade de transporte sedimentar dos cursos d'água (Azevedo 2019, Lima 2019). Durante eventos de cheia extrema, quando as vazões superam os valores médios sazonais, as concentrações de material particulado em suspensão podem exceder 500 mg/L, demonstrando a capacidade do sistema hidrológico de mobilizar grandes quantidades de sedimentos durante períodos de alta energia hidráulica (Silva *et al.* 2023). Esta variabilidade nas concentrações de MPS está diretamente relacionada aos processos de erosão nas cabeceiras da bacia, ao transporte ao longo da rede de drenagem e às características litológicas e pedológicas das diferentes sub-bacias que compõem o sistema hidrográfico. O material particulado em suspensão transportado pelos rios da bacia é composto predominantemente por sedimentos finos, incluindo siltes e argilas, que são facilmente mobilizados durante os eventos de precipitação e mantidos em suspensão devido às características hidráulicas dos cursos d'água de planície que caracterizam grande parte da bacia (Lima 2019).

A carga de sedimentos transportada anualmente pelo sistema Mearim-Pindaré é estimada em 2,5 milhões de toneladas, sendo que aproximadamente 70% desta carga é transportada durante a estação chuvosa, período que concentra tanto as maiores vazões quanto as maiores concentrações de material particulado em suspensão (Lima, 2019). Esta distribuição temporal do transporte sedimentar reflete a natureza episódica dos processos erosivos e de transporte na bacia, onde eventos de precipitação intensa são responsáveis pela mobilização da maior parte dos sedimentos anuais (Chagas 2014, Corrêa 2021).

3.3 GEOLOGIA

3.3.1 Contexto regional

O Estado do Maranhão apresenta uma complexa configuração geológica que reflete diferentes episódios tectono-magmáticos e sedimentares ocorridos desde o Paleoproterozoico até o Cenozoico. Esta diversidade geológica resulta da posição estratégica do estado na porção nordeste da Plataforma Sul-Americana, onde se encontram importantes domínios tectônicos como o Cinturão Gurupi, o Arco Ferrer-Urbano Santos e as bacias sedimentares paleomesozóica do Parnaíba e mesozóica de São Luís (Hasui *et al.* 1984, Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012, Silva *et al.* 2020). A evolução geológica regional foi controlada por eventos tectônicos de escala continental, incluindo os ciclos orogênicos transamazônicos, a abertura e fechamento de bacias intracratônicas, os processos de rifteamento mesozoico relacionados à abertura do Atlântico Sul e Norte, e os processos de sedimentação cenozoica que moldaram a configuração atual da região (Góes & Feijó 1994, Rossetti 2006, Arai 2014, Silva *et al.* 2020). Esta complexa história geológica resultou na formação de um arcabouço estratigráfico diversificado, compreendendo desde rochas ígneas e metamórficas de alto grau a até depósitos sedimentares recentes, passando por importantes sequências sedimentares paleozoicas e mesozoicas que hospedam significativos recursos minerais e energéticos (Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012).

A seguir são apresentadas as unidades litoestratigráficas mapeadas nos limites da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim, a partir do trabalho conduzido por Sousa *et al.* (2012), das formações e grupos que apresentam maior relevância quanto ao fornecimento de material sedimentar para a referida bacia (Figura 4).

3.3.2 Bacias sedimentares

3.3.2.1 Bacia do Parnaíba

3.3.2.1.1 Formação Sambaíba (Triássico)

Esta formação, de idade mesoneotriássica, é composta predominantemente por arenitos avermelhados e esbranquiçados que exibem características texturais e estruturais diagnósticas de ambientes deposicionais desérticos. Estes arenitos caracterizam-se pela presença de cimento argiloso variável, sendo que alguns níveis se apresentam bastante

caulínicos (Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007). Uma das feições mais marcantes desta unidade é a presença de estratificação cruzada de grande porte, que reflete a dinâmica de migração de dunas eólicas em ambiente desértico. Este contexto paleoambiental é corroborado pelas características texturais dos arenitos, que apresentam grãos bem arredondados e selecionados, típicos de transporte eólico prolongado. Adicionalmente, observam-se frequentes fraturas verticais que conferem um padrão estrutural característico aos afloramentos desta formação (Vaz *et al.* 2007). A distribuição geográfica da Formação Sambaíba no Estado do Maranhão concentra-se principalmente na porção sul e sudeste, onde forma extensos platôs e chapadas que constituem importantes feições geomorfológicas regionais (Sousa *et al.* 2012). Estes terrenos apresentam solos arenosos de baixa fertilidade natural, mas com potencial para desenvolvimento de atividades agropecuárias mediante manejo adequado.

Do ponto de vista dos recursos minerais, o potencial é limitado, direcionado para a exploração de areia industrial e materiais de construção civil. Os arenitos mais puros podem ser utilizados na indústria de vidro e fundição, enquanto os níveis mais caulínicos apresentam interesse para a indústria cerâmica (Sousa *et al.* 2012).

3.3.2.1.2 Formação Mosquito (Jurássico)

A Formação Mosquito constitui uma importante unidade vulcânica que marca um episódio de magmatismo básico de caráter continental na Bacia do Parnaíba. Esta formação, de idade triássico-jurássica, é composta por derrames basálticos que se intercalam com as sequências sedimentares da bacia, representando um evento magmático de significativa expressão regional. Os basaltos apresentam composição toleítica e características geoquímicas compatíveis com magmatismo intraplaca, desenvolvido em contexto de distensão crustal. As datações radiométricas disponíveis indicam idades entre 199 e 190 Ma (Ar-Ar), situando este magmatismo no limite Triássico-Jurássico, contemporâneo aos eventos de rifteamento que precederam a abertura do Oceano Atlântico (Vaz *et al.* 2007). Os derrames basálticos apresentam texturas variadas, desde afaníticas até faneríticas finas, com desenvolvimento local de estruturas vesiculares e amigdaloidais preenchidas por zeólita, carbonato e esmectita. O contexto tectônico da Formação Mosquito relaciona-se aos processos de reativação de estruturas antigas durante os eventos distensivos que afetaram a Plataforma Sul-Americana no Mesozoico. Este magmatismo representa uma manifestação dos processos que culminaram com a abertura do Oceano Atlântico, constituindo parte da Província

Magmática do Atlântico Central (Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007).

A distribuição da formação ocorre principalmente na porção centro-oeste do estado, em faixas descontínuas. Estes terrenos vulcânicos apresentam solos de maior fertilidade natural em comparação com as unidades sedimentares adjacentes dada a decomposição dos minerais máficos formadores da rocha. Do ponto de vista econômico, a Formação Mosquito apresenta potencial para a exploração de brita e agregados para construção civil. Adicionalmente, os solos desenvolvidos sobre estas rochas apresentam potencial agrícola superior, com potencial de utilização para cultivos diversos (Sousa *et al.* 2012).

3.3.2.1.3 Formação Corda (Jurássico/Cretáceo)

A Formação Corda é uma unidade sedimentar jurássico-cretácea que registra as condições deposicionais continentais na Bacia do Parnaíba durante esta transição mesozoica (Rezende 2002). A formação caracteriza-se pela associação litológica diversificada que inclui arenitos conglomeráticos, arenitos-argilitos e arenitos de granulação variada, que reflete a complexidade dos sistemas deposicionais que a originaram (Vaz *et al.* 2007).

Os arenitos conglomeráticos são compostos por clastos de quartzo e fragmentos líticos cimentados por matriz arenosa, representando depósitos de alta energia formados em canais fluviais ou em leques aluviais proximais. Estes níveis apresentam estruturas sedimentares características de fluxos torrenciais, incluindo estratificação cruzada acanalada de grande porte e estruturas de corte e preenchimento. Os arenitos-argilitos constituem fácies de menor energia, depositadas em planícies de inundação, lagos temporários ou em porções distais de sistemas fluviais. Estes níveis apresentam laminação plano-paralela e estruturas de dessecação, indicando exposição subaérea periódica e condições climáticas com alternância de períodos úmidos e secos (Vaz *et al.* 2007). O ambiente deposicional da Formação Corda é interpretado como um sistema continental complexo que incluía ambientes desérticos, fluviais e lacustres, desenvolvidos sob condições climáticas áridas a semi-áridas (Rezende 2002, Vaz *et al.* 2007).

A distribuição geográfica da formação abrange principalmente a porção central do estado, estendendo-se para leste e oeste. Os recursos minerais associados incluem principalmente materiais de construção civil, com destaque para areias e cascalhos utilizados na construção. Os níveis argilosos apresentam potencial para uso cerâmico,

enquanto os arenitos mais puros podem ser utilizados como areia industrial. A presença de zeólitas nesta formação também é de interesse econômico (Rezende & Angélica 1997, Rezende 2002).

3.3.2.1.4 Formação Sardinha (Cretáceo)

A Formação Sardinha representa um importante episódio de magmatismo básico que afetou a Bacia do Parnaíba durante o Cretáceo Inferior, constituindo um marco cronoestratigráfico regional de grande significado tectônico. Esta unidade é composta por soleiras e diques de diabásio que se cortaram sequências sedimentares preexistentes, formando um complexo sistema de corpos ígneos interconectados. Estas rochas apresentam composição toleítica e texturas que variam de afaníticas a faneríticas finas, dependendo das condições de resfriamento dos corpos intrusivos. As soleiras constituem os corpos mais volumosos, com espessuras que podem variar de alguns metros a centenas de metros, enquanto os diques apresentam espessuras menores, geralmente inferiores a 10 metros, mas podem se estender por quilômetros (Vaz *et al.* 2007).

As datações radiométricas disponíveis para a Formação Sardinha indicam idades entre 133 e 127 Ma (K-Ar), situando este magmatismo no Cretáceo Inferior, contemporâneo aos eventos de rifteamento que precederam a abertura do Oceano Atlântico Sul. Este contexto temporal relaciona o magmatismo da Formação Sardinha aos processos tectônicos de escala continental que afetaram a Plataforma Sul-Americana (Góes & Feijó 1994).

3.3.2.2 Bacia de São Luís

3.3.2.2.1 Formação Grajaú (Cretáceo)

A Formação Grajaú representa uma importante unidade sedimentar cretácea que documenta condições deposicionais continentais na Bacia do Parnaíba durante o Mesozoico, sendo considerada como pertencente ao Aptiano/Albiano por sua relação de contemporaneidade com a Formação Codó (Rossetti & Góes 2001, Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012, Arai 2014). Esta formação caracteriza-se pela predominância de arenitos esbranquiçados de granulação fina a conglomerática, frequentemente silicificados, associados a níveis de silexito que conferem características distintivas a esta unidade. Os arenitos apresentam variações texturais significativas, desde granulação fina até conglomeráticos, refletindo a diversidade de ambientes deposicionais que caracterizaram

sua formação. A silicificação é um processo diagenético marcante nesta unidade, resultando na formação de arenitos extremamente resistentes ao intemperismo e na geração de níveis de silexito que constituem importantes horizontes-guia para correlação estratigráfica (Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012).

O ambiente deposicional interpretado para a Formação Grajaú compreende sistemas flúvio-deltáicos e eólicos que se desenvolveram em condições climáticas áridas a semi-áridas. Os sistemas fluviais eram caracterizados por canais entrelaçados de alta energia, capazes de transportar sedimentos grossos, enquanto os sistemas eólicos desenvolveram-se em áreas interfluviais, formando campos de dunas de dimensões variadas. A ocorrência da formação no estado abrange principalmente a porção central, onde forma platôs e chapadas que constituem importantes divisores de águas regionais (Barbosa *et al.* 1973, Sousa *et al.* 2012, Dantas *et al.* 2013). Estas feições topográficas são sustentadas pelos níveis silicificados mais resistentes. Os recursos minerais incluem principalmente materiais de construção civil, com destaque para os arenitos silicificados que podem ser utilizados como agregados de alta qualidade.

O ambiente deposicional interpretado para a Formação Grajaú compreende sistemas flúvio-deltáicos e eólicos que se desenvolveram em condições climáticas áridas a semi-áridas (Vaz *et al.* 2007). Os sistemas fluviais eram caracterizados por canais entrelaçados de alta energia, capazes de transportar sedimentos grossos, enquanto os sistemas eólicos desenvolveram-se em áreas interfluviais, formando campos de dunas de dimensões variadas. A ocorrência da formação no estado abrange principalmente a porção central, onde forma platôs e chapadas que constituem importantes divisores de águas regionais. Estas feições topográficas são sustentadas pelos níveis silicificados mais resistentes. Os recursos minerais incluem principalmente materiais de construção civil, com destaque para os arenitos silicificados que podem ser utilizados como agregados de alta qualidade.

3.3.2.2.2 Formação Codó (Cretáceo)

A Formação Codó constitui uma das unidades mais distintivas e economicamente importantes da Bacia do Parnaíba, caracterizando-se por uma associação litológica que inclui arenitos, lentes de calcarenitos e calcilitos, intercalados com pelitos de origem lacustre com influência marinha (Góes & Feijó 1994, Paz & Rossetti 2001, Vaz *et al.* 2007). Esta formação documenta condições paleoambientais que resultaram na formação de depósitos minerais (Baquil 1997). A litologia é marcada pela alternância de fácies

siliciclásticas e carbonáticas, refletindo variações nas condições deposicionais e na química das águas do sistema lacustre (Paz & Rossetti 2006). Os arenitos apresentam granulação fina a média, com seleção variável e presença local de cimento carbonático. Os níveis carbonáticos incluem calcarenitos e calcilutitos que podem apresentar estruturas estromatolíticas, indicando atividade microbiana significativa (Paz & Rossetti 2001). O ambiente deposicional é interpretado como um sistema lacustre de águas alcalinas com episódicas influências marinhas, desenvolvido em condições climáticas áridas a semi-áridas. Este contexto paleoambiental favoreceu a precipitação de carbonatos e a concentração de sais, resultando na formação de evaporitos e na preservação de matéria orgânica em condições anóxicas (Paz & Rossetti 2001, Paz & Rossetti 2006). Uma das características de destaque da Formação Codó dentro da bacia é a presença de importantes depósitos de gipsita, que constituem os principais recursos minerais desta unidade (Baquil 1997). Estes depósitos formaram-se pela precipitação de sulfatos em ambiente evaporítico, sendo atualmente explorados para uso industrial e na fabricação de cimento (Almeida & Calderaro 1983). A distribuição da Formação Codó no Maranhão concentra-se principalmente na região central do estado, onde aflora em uma faixa de direção aproximadamente norte-sul (Sousa *et al.* 2012). Os terrenos desta formação são caracterizados por relevo suave e solos de fertilidade variável, dependendo da proporção de carbonatos presentes. Além da gipsita, há potencial para outros recursos minerais, incluindo calcário para uso industrial e agrícola, e argilas especiais para aplicações cerâmicas (Rezende & Angélica 1997).

3.3.2.2.3 Grupo Itapecuru

O Grupo Itapecuru constitui uma importante unidade sedimentar cretácea que registra a evolução de sistemas deposicionais costeiros e continentais na Bacia de São Luís durante o Mesozoico. Este grupo caracteriza-se pela predominância de arenitos arcoseanos estratificados, com granulação variando de grossa a conglomerática, intercalados com níveis pelíticos que refletem variações nas condições deposicionais (Rossetti 1996, 1997, Anaisse Júnior *et al.* 2001, Silva *et al.* 2020). A litologia é dominada por arenitos de composição arcoseana, indicando proveniência de áreas-fonte graníticas e gnáissicas situadas nas bordas da bacia. Estes arenitos apresentam estratificação bem desenvolvida, com estruturas sedimentares que incluem estratificação cruzada acanalada e planar, marcas onduladas e estruturas de corte e preenchimento, características de ambientes fluviais e costeiros. Os níveis conglomeráticos presentes no Grupo Itapecuru

são compostos por clastos de quartzo, feldspato e fragmentos líticos, cimentados por matriz arenosa ou argilosa. Estes conglomerados representam depósitos de alta energia, formados em canais fluviais ou em ambientes costeiros de alta energia, como praias e shoreface (Rossetti 1996). A distribuição geográfica do Grupo Itapecuru no Estado do Maranhão concentra-se principalmente na porção norte, na região da Bacia de São Luís, onde forma importantes feições topográficas e constitui o substrato de extensas áreas (Nunes *et al.* 1973, Sousa *et al.* 2012), mas também se estende em parte do território do Estado do Pará.

3.3.2.2.4 Grupo Barreiras

O Grupo Barreiras constitui uma das unidades sedimentares mais extensas e economicamente importantes do nordeste brasileiro, representando o registro de importantes mudanças paleoclimáticas e paleogeográficas ocorridas durante o Cenozoico (Bigarella 1975, Arai *et al.* 1988, Rossetti *et al.* 1989, Rossetti *et al.* 1990, Rossetti 2006, Arai 2006). No estado do Maranhão, esta unidade apresenta características litológicas e estratigráficas que refletem sua origem em sistemas deposicionais continentais desenvolvidos sob condições climáticas tropicais (Rossetti *et al.* 1989, Rossetti 2006).

A litologia, de uma forma geral, é caracterizada pela predominância de arenitos, arenitos ferruginosos, cascalhos e sedimentos areno-argilosos de ambiente continental a transicional (Rossetti *et al.* 1989, Rossetti *et al.* 1990, Sousa *et al.* 2012). Estes sedimentos foram depositados em sistemas fluviais, canais de maré e planícies de inundação, refletindo a diversidade de ambientes deposicionais que caracterizaram a região durante o Cenozoico. Os arenitos apresentam coloração variada, desde esbranquiçada até avermelhada, dependendo do grau de oxidação dos minerais ferruginosos presentes. A granulação varia de fina a grossa, com seleção geralmente moderada a pobre, refletindo transporte relativamente curto desde as áreas-fonte (Alheiros & Lima Filho 1991, Rossetti 2006). Os níveis ferruginosos são particularmente importantes, formando horizontes de concreções e crostas lateríticas imatura que conferem maior resistência ao intemperismo (Costa 1991). A idade do Grupo Barreiras é atribuída ao Mioceno-Plioceno, com base em datações radiométricas e correlações estratigráficas regionais (Arai *et al.* 1988, Rossetti 2006, Arai 2006). Esta idade situa a unidade em um período de importantes mudanças climáticas globais, incluindo o estabelecimento de condições climáticas tropicais na região. A distribuição geográfica do grupo é ampla, cobrindo extensas áreas principalmente na porção norte e nordeste do estado (Sousa *et al.* 2012).

3.3.2.2.5 Depósitos Litorâneos

Os Depósitos Litorâneos constituem uma importante unidade sedimentar quaternária que documenta a evolução da linha de costa maranhense durante as flutuações do nível do mar no Pleistoceno e Holoceno (Barbosa *et al.* 1973, Angulo *et al.* 2006, El-Robrini *et al.* 2006, Teixeira & Souza Filho 2009). Estes depósitos são compostos predominantemente por areias quartzosas de ambientes transicionais costeiros, incluindo dunas costeiras, praias, planície arenosa e cordões litorâneos. As areias quartzosas apresentam características texturais distintivas, com granulação predominantemente fina a média, alta maturidade textural e mineralógica, e excelente seleção granulométrica (Chagas 2014), refletindo o intenso retrabalhamento pelos processos costeiros, incluindo ação de ondas, correntes litorâneas e ventos. A composição mineralógica é dominada por quartzo, com proporções subordinadas de minerais pesados como zircão, turmalina, rutilo e ilmenita (Truckenbrodt *et al.* 2005), resultante dos processos de seleção hidrodinâmica e dissolução química que eliminam os minerais menos estáveis durante o transporte e deposição. Os ambientes deposicionais incluem dunas costeiras formadas pela ação eólica sobre sedimentos de praia (Santos & Silva 2009), praias de alta energia dominadas pela ação de ondas e correntes litorâneas, planícies arenosas de menor energia desenvolvidas em áreas protegidas como baías e enseadas, e cordões litorâneos antigos que representam antigas linhas de costa preservadas devido a mudanças no nível do mar (Teixeira & Souza Filho 2009, El-Robrini *et al.* 2006). A idade abrange principalmente o Quaternário, com depósitos mais antigos datando do Pleistoceno Superior e os mais recentes sendo holocênicos a atuais, refletindo as flutuações do nível do mar durante os ciclos glaciais-interglaciais. A distribuição geográfica se concentra ao longo de toda a extensa linha de costa maranhense, formando uma faixa contínua de largura variável que pode atingir várias dezenas de quilômetros, sendo particularmente bem desenvolvidos na região da Baixada Maranhense e no litoral oriental (El-Robrini *et al.* 2006, Sousa *et al.* 2012, Dantas *et al.* 2013).

3.3.2.2.6 Depósitos flúvio-lagunares

Os Depósitos flúvio-lagunares representam uma importante unidade sedimentar quaternária oriunda da evolução de sistemas deposicionais transicionais entre ambientes fluviais e lagunares na região costeira do Maranhão, caracterizados por argilas adensadas com areia fina disseminada, apresentando estruturas maciças e localmente bioturbadas (Teixeira & Souza Filho 2009, Dantas *et al.* 2013). A litologia é dominada por sedimentos pelíticos de granulação fina, com predomínio de argilas e siltes, onde a presença de areia fina disseminada confere uma textura característica resultante da mistura de sedimentos de diferentes proveniências e processos deposicionais. O grau de adensamento das argilas reflete processos de compactação e desidratação pós-deposicionais relacionados ao soterramento e variações do nível freático, conferindo maior coesão aos sedimentos e influenciando suas propriedades geotécnicas. As estruturas maciças predominantes resultam da homogeneização dos sedimentos por processos físicos e biológicos, com bioturbação local indicando atividade biológica significativa durante a deposição por organismos bentônicos. O ambiente deposicional corresponde a sistemas transicionais onde ocorre interação entre processos fluviais e lagunares, desenvolvendo-se tipicamente em áreas costeiras baixas onde rios desembocam em lagunas ou baías protegidas da ação direta das ondas oceânicas. A dinâmica deposicional é controlada por variações sazonais na descarga fluvial, flutuações do nível do mar e processos de maré, com predomínio de sedimentos terrígenos durante períodos de alta descarga fluvial e processos lagunares durante baixa descarga. A idade é atribuída principalmente ao Holoceno, refletindo a evolução dos sistemas costeiros durante o período de estabilização do nível do mar após a última glaciação, embora alguns depósitos possam ser mais antigos, datando do Pleistoceno Superior. A distribuição geográfica concentra-se principalmente na região da Baixada Maranhense e outras áreas costeiras baixas onde se desenvolvem sistemas lagunares (Dantas *et al.* 2013, Sousa *et al.* 2012), formando extensas planícies de baixa altitude que constituem importantes áreas úmidas.

3.3.2.2.7 Depósitos flúvio-marinhos

Os Depósitos flúvio-marinhos constituem uma unidade sedimentar quaternária produto da interação complexa entre processos fluviais e marinhos na zona costeira do Maranhão, formados em ambientes transicionais onde ocorre mistura de sedimentos de origem continental e marinha, resultando em uma associação litológica característica (Teixeira & Souza Filho 2009). A composição reflete a contribuição dual de sedimentos

terrígenos transportados pelos rios (areias quartzosas, siltes e argilas derivados da erosão das rochas continentais) e sedimentos marinhos retrabalhados pela ação de ondas e correntes costeiras, como areias bioclásticas, fragmentos de conchas, foraminíferos e outros organismos marinhos, além de sedimentos químicos precipitados, resultando em sedimentos com características texturais e mineralógicas intermediárias entre os depósitos puramente fluviais e marinhos (Lima *et al.* 2021, Santos *et al.* 2023).

O ambiente deposicional corresponde a sistemas estuarinos, deltas e planícies costeiras onde ocorre interação direta entre processos fluviais e marinhos (Teixeira & Souza Filho 2009), caracterizados por alta variabilidade nas condições deposicionais controlada por fatores como descarga fluvial, amplitude de maré e energia de ondas. A dinâmica deposicional é complexa, envolvendo processos de floculação de argilas em água salina, seleção granulométrica por correntes de maré, retrabalhamento por ondas e bioturbação por organismos estuarinos, resultando em depósitos com grande variabilidade lateral e vertical.

A idade abrange principalmente o Quaternário, com maior desenvolvimento durante o Holoceno quando o nível do mar atingiu posições próximas à atual, sendo que as flutuações do nível do mar controlaram a migração dos ambientes deposicionais. Estão presentes principalmente nas desembocaduras dos principais rios e em áreas estuarinas onde se desenvolvem sistemas deltaicos e planícies costeiras (Sousa *et al.* 2012), sendo particularmente bem desenvolvidos na região da Baía de São Marcos e outras áreas estuarinas.

3.3.2.2.8 Depósitos de pântanos e mangues

Os depósitos de pântanos e mangues representam uma das unidades sedimentares quaternárias que melhor registra a evolução de ambientes costeiros de baixa energia no Estado do Maranhão, compostos por siltes e argilas não adensados, maciços e bioturbados. A litologia é caracterizada pela predominância de sedimentos pelíticos de granulação muito fina, com predomínio de siltes e argilas de coloração escura devido ao alto conteúdo de matéria orgânica resultante da intensa atividade biológica (Souza *et al.* 2012). O caráter não adensado dos sedimentos reflete a idade relativamente recente e as condições de deposição em ambientes aquáticos saturados, conferindo baixa resistência mecânica e alta compressibilidade que influenciam suas propriedades geotécnicas.

As estruturas maciças predominantes resultam da homogeneização dos sedimentos por processos biológicos e físico-químicos, com bioturbação particularmente

intensa através de organismos bentônicos que modificam continuamente a estrutura dos sedimentos. O ambiente deposicional corresponde a sistemas costeiros de muito baixa energia protegidos da ação direta das ondas oceânicas, onde os manguezais desenvolvem-se em áreas de influência de marés com vegetação halófitas especializada, que contribui para estabilização dos sedimentos e produção de matéria orgânica (Teixeira & Souza Filho 2009), enquanto os pântanos costeiros se formam em áreas de drenagem deficiente com acúmulo de água doce e/ou salobra que favorece o desenvolvimento de vegetação aquática e preservação de matéria orgânica em condições anóxicas.

A dinâmica deposicional é controlada principalmente por processos de decantação de sedimentos finos em suspensão, floculação de argilas em água salina ou salobra, e acumulação de detritos orgânicos produzidos pela vegetação local, com a ação de marés promovendo circulação de água e nutrientes. A idade é predominantemente holocênica, refletindo o desenvolvimento destes ambientes durante o período de estabilização do nível do mar após a última glaciação, constituindo ambientes deposicionais ativos que continuam se formando atualmente. A distribuição geográfica é ampla, ocorrendo ao longo de toda a extensa linha de costa maranhense, especialmente em áreas protegidas como baías, enseadas e estuários, sendo particularmente bem desenvolvidos na região da Baixada Maranhense (Dantas *et al.* 2013). Os recursos minerais são limitados devido às características dos sedimentos e restrições ambientais destes ecossistemas, podendo eventualmente ser utilizados como fonte de material orgânico para melhoramento de solos.

3.3.2.2.9 Depósitos colúvio-eluviais

Os depósitos colúvio-eluviais são uma unidade de cobertura superficial palco de processos de intemperismo e erosão que afetaram as rochas do substrato geológico maranhense durante o Cenozoico, caracterizados por blocos de arenitos esbranquiçados e ferruginosos associados a sedimentos arenosos, areno-argilosos e conglomeráticos (Nunes *et al.* 1973). A composição reflete diretamente a natureza das rochas-fonte, sendo dominada por fragmentos de arenitos em diferentes estágios de alteração, onde por exemplo, blocos de arenitos esbranquiçados representam porções menos alteradas que preservam características texturais e estruturais primárias, e blocos de arenitos ferruginosos resultam de processos de ferruginização a laterização com concentração de óxidos e hidróxidos de ferro, que imprime coloração avermelhada a amarelada (Costa 1991).

O ambiente de formação corresponde a condições de intemperismo *in situ* (eluvial) e transporte de curta distância por gravidade e processos erosivos superficiais (coluvial), controlados principalmente por fatores climáticos, topográficos e litológicos. A idade abrange principalmente o Cenozoico, com maior desenvolvimento durante períodos de condições climáticas tropicais úmidas que favoreceram os processos de intemperismo químico, continuando a se formar atualmente em muitas áreas. A distribuição geográfica é ampla, ocorrendo sobre diferentes unidades do substrato geológico, sendo particularmente bem desenvolvidos sobre rochas sedimentares predominantemente arenosas (Sousa *et al.* 2012). Os recursos minerais incluem principalmente materiais de construção civil como areias e cascalhos, com possível concentração de minerais de interesse econômico como bauxita e outros óxidos metálicos em localidades onde os processos de laterização foram mais intensos (Kotschoubey *et al.* 2005)

3.3.2.2.10 Depósitos detríticos e lateríticos

Os Depósitos detríticos e lateríticos estão presentes como uma unidade de cobertura superficial formada por intensos processos de intemperismo químico e físico desenvolvidos durante o Cenozoico (Costa 1991, Rossetti 2004), constituídos por sedimentos clásticos inconsolidados compostos por matacões e seixos de arenito silicificado, silexites e arenitos ferruginosos que refletem diferentes estágios de alteração e concentração residual. A composição é caracterizada pela presença de materiais altamente resistentes ao intemperismo químico que se concentraram residualmente após dissolução e remoção dos componentes menos estáveis das rochas originais (Costa 1991). A idade abrange principalmente o Cenozoico, com maior desenvolvimento durante períodos de condições climáticas tropicais úmidas, sendo o Paleógeno e Neógeno períodos favoráveis para o desenvolvimento de lateritas maduras na região. A distribuição geográfica destes depósitos é ampla, ocorrendo principalmente sobre unidades sedimentares paleozoicas e mesozoicas onde formam extensos platôs e chapadas

lateríticas que constituem feições geomorfológicas regionais (Sousa *et al.* 2012).

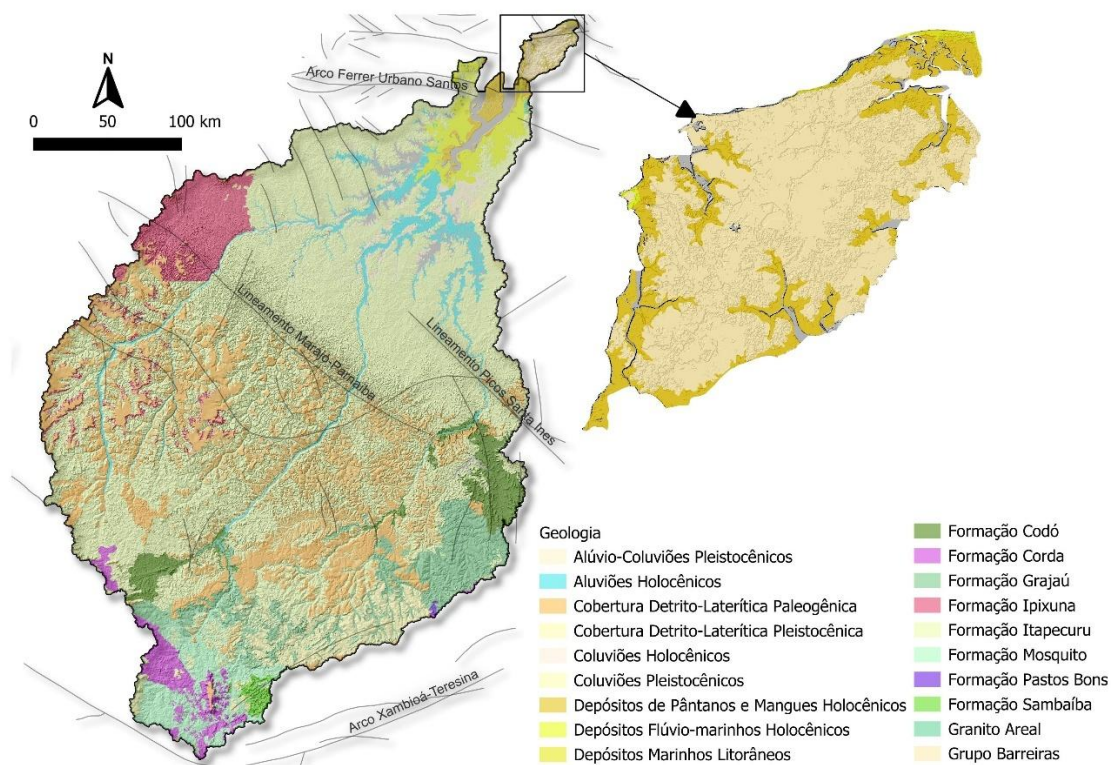


Figura 4– Distribuição das unidades litológicas na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim. Destaque para a predominância de coberturas detrítico-lateríticas do Pleistoceno e depósitos aluviais ao longo dos cursos d'água, além de importantes estruturas tectônicas como os lineamentos Marajó-Parnaíba e o Arco Ferrer-Urbano Santos.

3.4 GEOMORFOLOGIA NAS ÁREAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM E COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS

A Bacia Hidrográfica do Rio Mearim apresenta compartimentação geomorfológica que abrange diferentes domínios geomorfológicos do estado do Maranhão, conforme a classificação proposta por Dantas *et al.* (2013), figura 5. O CESM é representado pelo domínio geomorfológico denominado Golfão e Baixada Maranhense (Domínio 3), que consiste na reentrância central do litoral do estado do Maranhão composta pelas baías do Cumã, São José, São Marcos e Tubarão (El-Robrini *et al.* 2006, Teixeira & Souza Filho 2009, Dantas *et al.* 2013), gerando em sua área contígua uma planície fluviomarinha de topografia plana e ajustada ao nível de base geral, denominada Baixada Maranhense. Esta planície interior constitui uma superfície sazonalmente inundada de pântanos de água doce, lagos intermitentes, campos halófilos de várzea, pântanos salinos, manguezais, planícies de maré lamosa e canais estuarinos (Teixeira & Souza Filho 2009, Dantas *et al.* 2013, Imesc 2019), para onde convergem os rios Itapecuru, Munim, Mearim, Grajaú e Pindaré, o que diversos autores nomeiam informalmente de "pantanal maranhense". Ab'Saber (1960) destacou a gênese dessa planície inundável, elaborada na proximidade da Ilha do Maranhão, povoada por morrotes residuais e lagos, denominada de Baixada de Perizes, atualmente reconhecida como área de proteção ambiental Campo de Perizes (Imesc 2019).

A Superfície Sublitorânea de Bacabal (Domínio 4) é caracterizado por relevo de grandes superfícies de aplainamento com topografia plana a levemente ondulada e, subordinadamente, por colinas baixas e suaves, formando vales amplos com baixa a moderada densidade de drenagem e de padrão dendrítico (Barbosa *et al.* 1973, Dantas *et al.* 2013). Este domínio com geometria de arco, que abrange a Baixada e o Golfão Maranhense, estende-se em direção ao sul até atingir localidades como por exemplo, Coroatá, Peritoró, Pedreiras, Paulo Ramos e Santa Luzia, cortados pelos rios Pindaré, Grajaú, Mearim e Itapecuru, todos desaguando em direção ao Golfão Maranhense (Dantas *et al.* 2013). As superfícies de aplainamento encontram-se em conformidade com o nível de base regional estabelecido pelo Golfão Maranhense, apresentando altimetrias que oscilam no intervalo de 10 a 70 metros, caracterizando-se pela ausência de formas residuais de relevo. O Planalto Dissecado Gurupi-Grajaú (Domínio 15) configura-se como uma unidade geomorfológica que se estende pelo setor centro-ocidental do estado, evidenciando um arranjo de superfícies tabulares soerguidas por processos epirogênicos.

Essas superfícies encontram-se demarcadas por rebordos erosivos onde se desenvolvem vales incisos e aprofundados, cujos desnivelamentos locais excedem 100 metros, revelando a intensidade dos processos de entalhamento vertical. A distribuição altimétrica tem gradiente crescente no sentido leste-oeste, variando entre 200 e 450 metros, o que permite sua diferenciação topográfica em relação aos domínios circundantes da Baixada Maranhense, da Superfície Sublitorânea de Bacabal e da Superfície Aplainada do Noroeste do Maranhão, manifestando-se através colinas dissecadas e morros. Na porção oriental deste domínio, os interflúvios revelam predomínio de baixos platôs e baixos platôs dissecados, entalhados por uma rede de drenagem de densidade média a alta com padrão subdendrítico a treliça, características que indicam a atuação de controle estrutural nos processos de dissecação. As superfícies cimeiras representam testemunhos da superfície regional mais antiga, correlacionável ao Paleógeno e ao pediplano Pd3 proposto por Bigarella *et al.* (1965), sustentadas por espessos perfis lateríticos aluminoferruginosos que apresentam similaridades com aqueles identificados no nordeste do Pará por Kotschoubey & Truckenbrodt (1981), Costa (1991) e Kotschoubey *et al.* (2005), constituindo superfícies resistentes que retardam os processos de desmantelamento erosivo.

Os Baixos Platôs de Barra do Corda (Domínio 14) consistem em uma formação caracterizada por superfícies planálticas relativamente planas e pouco recortadas, situadas entre 150 e 250 metros de altitude (Dantas *et al.*, 2013). Nessas áreas, o relevo é cortado por uma rede de drenagem que vai de padrão dendrítico a subdendrítico, com densidade hídrica variável, geralmente de baixa a moderada. Em certos trechos onde a drenagem é mais intensa, essas superfícies se transformam em colinas tabulares, indicando maior dissecação do terreno. Os rios principais que atravessam essa paisagem, como os rios Mearim, Corda e das Flores, formam vales profundos e bastante encaixados, indicando que estão sujeitos a intensa erosão fluvial. Esse processo de escultura do relevo se relaciona a movimentos lentos da crosta terrestre (epirogênese) ocorridos no Neógeno, que provocaram um rebaixamento do nível de base local e forçaram a adaptação do sistema de drenagem (Barbosa *et al.*, 1973). Na área urbana de Barra do Corda, esse processo erosivo é bem evidente, onde os leitos dos rios Mearim e Corda estão entalhados a mais de 50 metros abaixo da superfície original dos platôs, apresentando vales profundos, sem sinais de deposição recente de sedimentos aluviais. A base geológica dessa paisagem é formada por rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba, compostas principalmente por arenitos fluviolacustres e eólicos da Formação Corda, além de arenitos

finos da Formação Grajaú e camadas intercaladas de arenito e argilito da Formação Itapecuru (Góes & Feijó 1994). O topo relativamente plano dos platôs se mantém preservado dada a dureza e estabilidade química comum a perfis lateríticos (Costa 1991), e uma cobertura de sedimentos mais recentes, depositados durante o Neógeno.

No sudoeste do Maranhão, é encontrada uma área extensa caracterizada por superfícies aplainadas que formam a Depressão do Médio Vale do Rio Tocantins (Domínio 11) (Dantas *et al.*, 2013). Esse terreno, ainda que predominantemente plano, apresenta mesetas e morros isolados que sobressaem sobre a planície, funcionando como remanescentes de um relevo mais antigo preservado (Barbosa *et al.* 1973). A inclinação geral do terreno segue de leste para oeste, acompanhando o direcionamento das águas que escoam rumo ao rio Tocantins, principal eixo hidrográfico da região. Entre os rios que drenam esse domínio, destacam-se os rios dos Martírios, Cacao, Campo Alegre, Arraias, Lajeado, Itaueiras, Sereno e Manuel Alves Grande, além das porções mais altas dos rios Pindaré e Grajaú. A rede de drenagem possui baixa densidade, o que permite a manutenção das superfícies pouco recortadas, mas com ocorrência pontual de baixos platôs levemente destacados.

Entre as bacias hidrográficas do Tocantins, Açailândia e Pindaré, os terrenos assumem formas de colinas com grau de dissecação variável, alternando com cristas e serras menores que se erguem em pontos mais altos da paisagem. Essas feições resultam do desgaste intensivo da cobertura rochosa da região, moldada por uma sequência de formações geológicas variadas associadas à Bacia Sedimentar do Parnaíba (Nunes *et al.* 1973, Góes & Feijó 1994, Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012). Esse embasamento é composto por rochas de natureza vulcanossedimentar datadas do período Permocretáceo, incluindo materiais como siltitos, folhelhos, arenitos e silexitos, formações Motuca e Pedra de Fogo, além de arenitos e argilitos das Formações Corda e Itapecuru, e também derrames de basalto pertencentes à Formação Mosquito (Hasui *et al.* 1984, Vaz *et al.* 2007, Sousa *et al.* 2012).

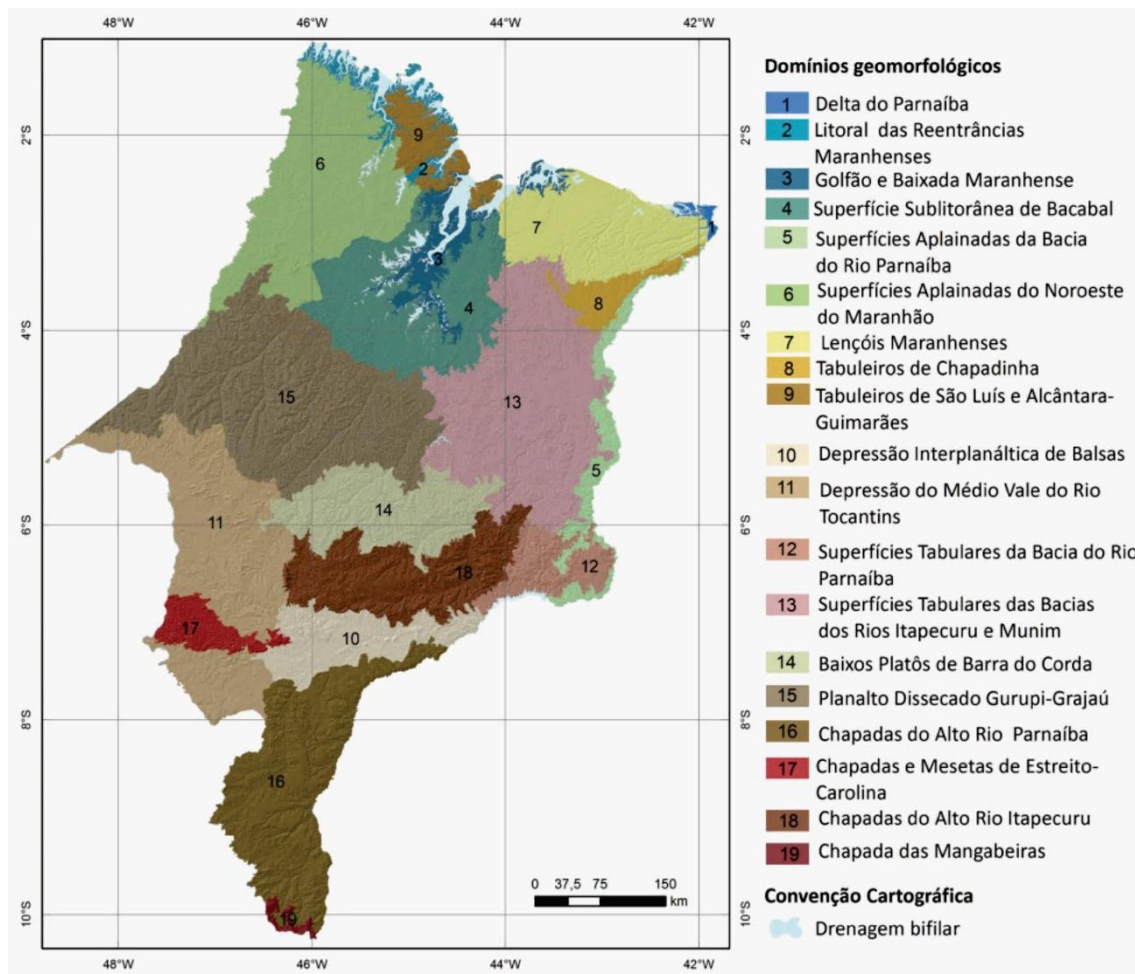


Figura 5– Domínios geomorfológicos propostos para o estado do Maranhão por Dantas *et al.* (2013). Fonte: Dantas *et al.* (2013).

3.5 SOLOS NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MEARIM

3.5.1 Processos pedogenéticos

Os processos pedogenéticos na região são influenciados por condições climáticas tropicais úmidas, caracterizadas por temperaturas elevadas e precipitação sazonal, que promovem alteração química dos minerais primários e lixiviação de bases (Embrapa 2020). Nos ambientes estuarinos, os processos pedogenéticos podem sofrer influência das marés, que introduzem sais e promovem condições de hidromorfismo. A gleização constitui o processo pedogenético dominante nos solos de mangue, resultante das condições de saturação hídrica permanente e deficiência de oxigênio (Silva *et al.* 2019). A Bacia Hidrográfica do Rio Mearim apresenta uma notável diversidade pedológica que reflete as complexas interações entre fatores de formação do solo, incluindo material de

origem, relevo, clima, organismos e tempo. Esta diversidade de solos constitui um dos elementos para a compreensão da dinâmica ambiental da região e para o planejamento adequado do uso da terra. A caracterização pedológica da bacia demonstra a presença de diferentes classes de solos, com características morfológicas, físicas e químicas específicas que determinam suas potencialidades e limitações para diferentes usos (Mingoti *et al.* 2014, Silva *et al.* 2015, Silva *et al.* 2019, Embrapa 2020).

3.5.2 Distribuição dos Solos

A distribuição dos solos na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim apresenta um padrão complexo e heterogêneo, reflexo das variações ambientais e dos processos pedogenéticos que atuaram na região (Figura 6). Com base no levantamento pedológico realizado no âmbito do Zoneamento Ecológico Econômico do Estado do Maranhão, na área do bioma amazônico (Imesc 2019) e parcialmente do levantamento exploratório de solos no estado do Maranhão pela EMBRAPA (Jacomine *et al.* 1986), são apresentadas as diversas classes de solos que compõem o arranjo pedológico da bacia.

3.5.2.1 Areias quartzosas (Neossolo quartzarênico)

As areias quartzosas, atualmente classificadas como neossolos quartzarênicos, constituem uma das classes de solos mais distintivas da região. Estes solos são caracterizados como minerais, profundos, hidromórficos ou não hidromórficos, que apresentam classe de textura arenosa e são essencialmente quartzosos, com sequência de horizontes A e C. A composição predominantemente quartzosa confere a estes solos elevada permeabilidade e baixa capacidade de retenção de água e nutrientes (Santos *et al.* 2018). Eles apresentam fortes limitações físico-químicas que praticamente inviabilizam qualquer tipo de utilização agropecuária convencional, limitações estas que estão relacionadas principalmente à composição excessivamente silicática, que resulta em baixa capacidade de troca catiônica, reduzida retenção de umidade e elevada suscetibilidade à lixiviação de nutrientes (Venturieri *et al.* 2017). A presença destes solos na bacia pode ser um indicador de áreas onde os processos de intemperismo foram intensos, resultando na concentração de minerais resistentes, como o quartzo (Imesc 2019).

3.5.2.2 Dunas

As formações de dunas representam ambientes caracterizados por solos arenosos de origem tipicamente eólica. Estas áreas são formadas pela ação dos ventos que transportam e depositam sedimentos arenosos, criando relevos ondulados, parcialmente recobertos por vegetação rasteira, apresentando características similares aos neossolos quartzarênicos, com textura predominantemente arenosa e baixa fertilidade natural (Jacomine *et al.* 1986).

3.5.2.3 Gleissolo

Os gleissolos são definidos por solos minerais hidromórficos que se desenvolvem sob condições de má drenagem, sendo formados sob a influência do lençol freático próximo à superfície. São caracterizados por apresentarem horizonte *glei*, que se forma em condições de redução devido ao encharcamento periódico ou permanente. Na bacia, os gleissolos ocorrem principalmente em áreas de várzea, planícies aluviais e depressões do terreno onde há acúmulo de água. A textura destes solos é frequentemente argilo-siltosa devido à deposição de sedimentos finos transportados pelas águas superficiais (Jacomine *et al.* 1986, Imesc 2019). Do ponto de vista químico, os gleissolos podem apresentar fertilidade variável, sendo classificados como distróficos quando apresentam baixa saturação por bases ou eutróficos quando possuem alta saturação por bases (Silva *et al.* 2019).

3.5.2.4 Gleissolo tiomórfico (solos indiscriminados de mangues)

Os gleissolos tiomórficos representam uma subclasse específica dos gleissolos, caracterizada pela presença de horizontes sulfúrico e/ou sulfídrico que se formam sob forte influência das águas salinas, sendo encontrados na região costeira do Maranhão, especificamente nas áreas de manguezal. Estes solos constituem um dos sistemas pedológicos mais complexos da região, desenvolvendo-se em ambientes de transição entre os ecossistemas terrestres e marinhos, onde as condições biogeoquímicas resultam na formação de materiais sulfídricos. Estes produtos são definidos como materiais que contêm compostos de enxofre oxidáveis e ocorrem em solos de natureza mineral ou orgânica localizados em áreas encharcadas, podendo ocorrer em solo ou sedimento permanentemente saturado, geralmente com água salobra, estando comumente associados aos alagadiços costeiros e próximos à foz de rios que transportam sedimentos não calcários (Silva *et al.* 2015, Santos *et al.* 2018, Silva *et al.* 2019, Imesc 2019).

3.5.2.5 Latossolo amarelo

Os Latossolos Amarelos na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim constituem solos minerais profundos a muito profundos, bem drenados, que apresentam como principal característica o horizonte diagnóstico subsuperficial "B" latossólico (Bw), desenvolvidos principalmente de materiais argilosos ou areno-argilosos sedimentares da formação Barreiras na região litorânea ou nos baixos platôs relacionados à Formação Alter-do-Chão (Santos *et al.* 2018, Imesc 2019). O horizonte B latossólico apresenta avançado estágio de intemperização com alteração completa dos minerais primários menos resistentes ao intemperismo, sendo constituído por quantidades variáveis de óxidos de ferro e alumínio, minerais de argila 1:1 (caulinita), quartzo e outros minerais mais resistentes ao intemperismo. A cor amarelada é uniforme em profundidade, o mesmo ocorrendo com o teor de argila, sendo a textura mais comum a argilosa ou muito argilosa, diferenciando-se morfologicamente dos demais Latossolos pela cor dominante no perfil (Santos *et al.* 2018). Uma das características físicas destes solos é a coesão dos agregados estruturais, manifestada principalmente entre os horizontes A e B, conferindo ao solo consistência dura a muito dura no estado seco e friável no estado úmido (Embrapa 2020). Esta coesão está relacionada à presença de agentes cimentantes como óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados e compostos orgânicos, que promovem a agregação das partículas do solo. Estes solos ocorrem em áreas de relevo predominantemente plano e suavemente ondulado, com declividades baixas, o que favorece a infiltração de água e redução dos processos erosivos (Silva *et al.* 2019).

3.5.2.6 Plintossolo

Os plintossolos na bacia constituem solos minerais que se caracterizam principalmente por possuírem o horizonte diagnóstico subsuperficial "B" plântico (Bf), sendo definidos pelo Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos como solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte plântico, litoplântico ou concrecionário, todos provenientes da segregação localizada de ferro, que atua como agente de cimentação (Santos *et al.* 2018, Imesc 2019). O horizonte plântico é reconhecido pela presença de plintita em quantidades que ocupam no mínimo 15% do volume do horizonte, com espessura mínima de 15 centímetros e arranjo de cores vermelhas e acinzentadas ou brancas com muitos mosqueados, constituindo um padrão cromático característico resultante dos processos de oxirredução do ferro. A plintita é formada por uma mistura de argila, pobre em carbono orgânico e rica em ferro ou ferro e alumínio

com quartzo e outros materiais, originada pela segregação de ferro através de processos de mobilização, transporte e concentração final dos compostos de ferro, que pode se processar em qualquer solo onde o teor de ferro for suficiente (Santos *et al.* 2018). Os Plintossolos da bacia são formados normalmente sob condições de restrição à percolação da água ou sujeitos ao efeito temporário de excesso de umidade, sendo normalmente mal drenados, com ocorrência relacionada a terrenos de várzeas, áreas com relevo plano ou suavemente ondulado e, menos frequentemente, ondulado, em zonas geomórficas de baixada (Embrapa 2020)

3.5.2.7 Plintossolo vermelho-amarelo

A variação de cor comum aos plintossolos vermelho-amarelos encontrados na área da bacia resulta dos diferentes graus de hidratação dos óxidos de ferro presentes no solo e das condições de drenagem durante os processos de formação da plintita, manifestando-se através de matizes que variam entre 7,5YR e 2,5YR para as tonalidades vermelhas e entre 10YR e 7,5YR para as amareladas (Santos *et al.* 2018, Silva *et al.* 2019). Esta classe compartilha as características pedogenéticas dos plintossolos, desenvolvendo-se sob condições de flutuação do lençol freático que promovem ciclos alternados de redução e oxidação do ferro, resultando na segregação e concentração deste elemento sob a forma de plintita com composição mineralógica dominada por goethita (FeOOH) nas porções amareladas e hematita (Fe_2O_3) nas porções avermelhadas (Jacomine *et al.* 1986).

3.5.2.8 Podzólico vermelho-amarelo eutrófico (argissolo vermelho-amarelo eutrófico)

Morfologicamente, estes solos apresentam sequência de horizontes A-E-Bt ou A-Bt, com o horizonte B textural caracterizado pelo aumento expressivo de argila em relação aos horizontes superiores, frequentemente apresentando mudança textural abrupta com gradiente textural superior a 1,5, resultando em diferenças marcantes nas propriedades físicas entre os horizontes superficiais e subsuperficiais. O horizonte A apresenta textura arenosa a média, enquanto o horizonte Bt exibe textura argilosa a muito argilosa, sendo constituída predominantemente por caulinita, illita e óxidos de ferro em diferentes graus de hidratação e cristalização (Jacomine *et al.* 1986, Santos 2018, Silva *et al.* 2019, Embrapa 2020).

3.5.2.9 Solos aluviais (neossolo flúvico)

Os processos deposicionais que os originaram resultam da dinâmica fluvial caracterizada por ciclos de inundação e sedimentação que transportam e depositam materiais de granulometria variável ao longo das planícies aluviais, criando perfis estratificados com camadas distintas que refletem as variações na energia de transporte e nas condições hidráulicas durante os eventos de cheia (Santos *et al.* 2018). A estratificação é evidenciada pela alternância de camadas com texturas contrastantes, desde arenosas até argilosas, sem relação pedogenética entre si, sendo comum a ocorrência de camadas arenosas intercaladas com camadas siltosas ou argilosas em espessuras que variam de poucos centímetros a vários decímetros. A composição mineralógica dos sedimentos reflete a natureza dos materiais da bacia de drenagem, sendo constituída predominantemente por quartzo, feldspatos em diferentes graus de alteração, micas (biotita e muscovita), caulinita e óxidos de ferro, com a fração argila apresentando atividade variável dependendo da proporção de argilominerais 2:1 herdados dos materiais de origem (Imesc 2019).

3.5.2.10 Solos litólicos (neossolo litólico)

A proximidade com o material rochoso (fonte) na superfície constitui o fator que determina as propriedades físicas, químicas e morfológicas destes solos, com este contato lítico ocorrendo em torno de 50 cm da superfície, e o horizonte A apresentando espessura em média inferior a 40 cm, limitando muito o volume de solo disponível para o desenvolvimento de raízes e armazenamento de água e nutrientes (Santos *et al.* 2018). A textura do horizonte A varia de arenosa a argilosa, dependendo da natureza da rocha fonte e do grau de intemperismo, sendo comum a presença de fragmentos rochosos de diferentes tamanhos distribuídos ao longo do perfil, com a fração grossa frequentemente representando mais de 15% do volume do solo (Silva *et al.* 2019).

3.5.2.11 Terra roxa estruturada (nitossolo vermelho)

A gênese destes nitossolos está intimamente relacionada ao intemperismo de rochas eruptivas básicas, particularmente basaltos e diabásios, sob condições de clima tropical úmido que favoreceram a alteração dos minerais ferromagnesianos (piroxênios, anfibólios, olivinas) e plagioclásios, liberando ferro, magnésio, cálcio e outros elementos que, sob condições de boa drenagem, resultaram na formação de solos com características químicas e mineralógicas distintivas (Embrapa 2020). A cor vermelha resulta da presença

de hematita (Fe_2O_3) finamente cristalizada e bem distribuída na matriz do solo, conferindo a tonalidade vermelha intensa que persiste de forma uniforme ao longo do perfil. A textura é argilosa a muito argilosa, sendo constituída predominantemente por caulinita, óxidos de ferro (hematita e goethita), óxidos de alumínio (gibbsita) e magnetita, esta última responsável pela forte atração magnética das partículas do solo (Silva *et al.* 2019).

3.5.2.12 Vertissolo

As propriedades físicas mais comuns dos vertissolos mapeados na bacia são determinadas pela presença de argilominerais expansivos do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidelita), que constituem entre 40% e 70% da fração argila e conferem ao solo a capacidade de expansão e contração volumétrica em resposta às variações no conteúdo de umidade. A textura é argilosa a muito argilosa ao longo de todo o perfil, tendo ainda na fração argila a caulinita, illita, óxidos de ferro e alumínio em proporções menores. A consistência pode variar notavelmente com o conteúdo de umidade, sendo extremamente dura a dura quando seco, firme a muito firme quando úmido e muito plástica e muito pegajosa quando molhado (Santos *et al.* 2018, Embrapa 2020).

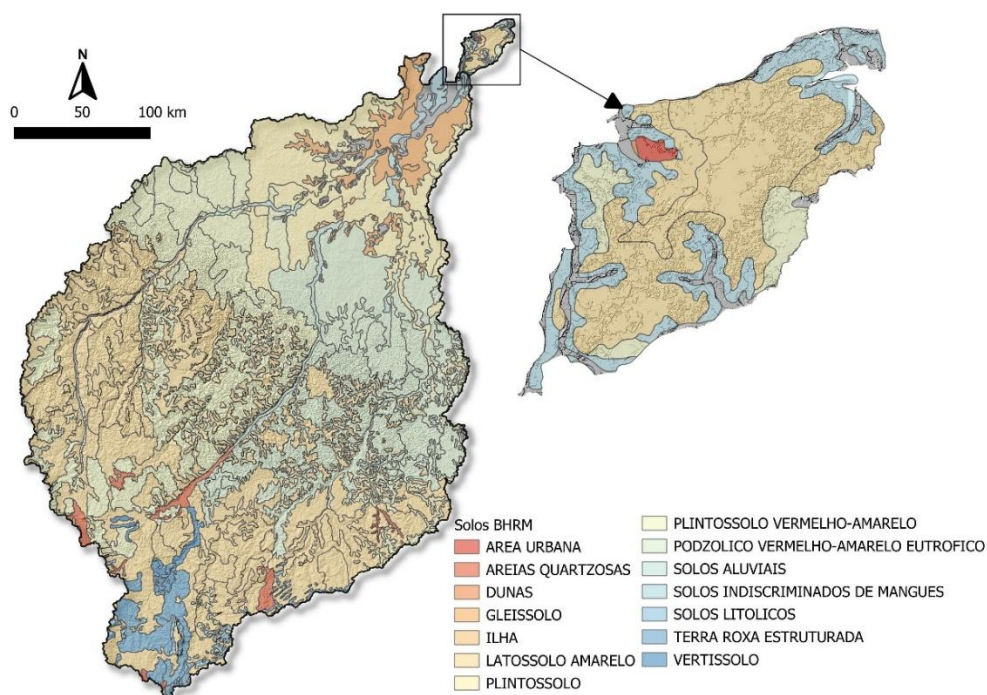


Figura 6– Distribuição dos tipos de solo na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (Fonte: Embrapa 2020). O mapa destaca a predominância de latossolo amarelo e plintossolo na maior parte da bacia, com ocorrências de gleissolos nas planícies fluviais e areias quartzos em áreas específicas mais ao norte.

3.6 CLIMA

A área do Complexo Estuarino São Marcos apresenta características climáticas tropicais quentes e semi-úmidas, inserido na classificação Köppen-Geiger do tipo Aw, com duas estações definidas (Kottek *et al.* 2006, Alvares *et al.* 2013, Feitosa *et al.* 2019), figura 7. O tipo climático Aw, pertence ao grupo A (climas tropicais/megatérmicos), caracterizado por temperaturas médias anuais superiores a 18°C em todos os meses do ano. O subtipo "w" (*winter dry*) indica a presença de uma estação seca pronunciada durante o inverno, com o mês mais seco apresentando precipitação inferior a 60 mm (Peel *et al.*, 2007). Os dados meteorológicos da estação automática de São Luís (código A203), operante desde 28 de janeiro de 2003, localizada nas coordenadas -2,526667°S e -44,213611°W a 54,80 metros de altitude, fornece registros contínuos das condições atmosféricas para São Luís e região (Inmet, 2024). Durante o biênio 2020-2021, as condições climáticas mantiveram as características sazonais típicas da região, com variações específicas registradas pelo Instituto Nacional de Meteorologia e outras instituições de monitoramento meteorológico (Climatempo 2020).

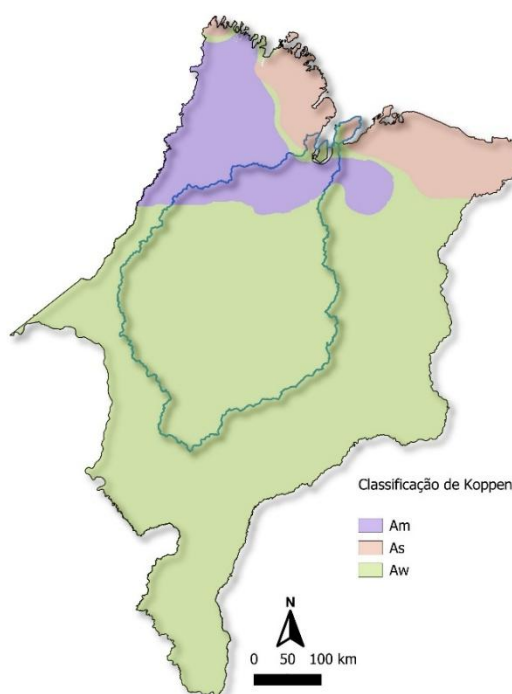


Figura 7– Tipos climáticos no Maranhão, de acordo com a classificação de Köppen. O mapa destaca a predominância do clima tropical com estação seca no inverno (Aw) na maior parte do estado, incluindo a maior parte da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim (limites em azul). A faixa norte apresenta clima tropical de monções (Am) e tropical com estação seca no verão (As) no litoral, abrangendo o Complexo Estuarino São Marcos.

3.6.1 Precipitação

O regime pluviométrico no CESM, representado aqui pelos dados da estação automática do INMET em São Luís (A203), apresentou variações compatíveis com a climatologia regional em 2020 e 2021. Em janeiro de 2020, o total mensal foi de 509,9 mm (Inmet via Climatempo), superando o recorde de janeiro desde 1971 e equivalendo a cerca de 2,2 vezes a média climatológica do mês (235,4 mm; 1991-2020). Houve episódios de chuva intensa em curto intervalo, como o registro de 53 mm do dia 30/01. Em março de 2020, o acumulado mensal em São Luís foi de 657,8 mm, com valores pontuais na Região Metropolitana aproximando 800 mm, coerentes com a intensificação da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) sobre o setor norte do Maranhão (Inmet 2024).

Em março de 2021, o total mensal alcançou 692 mm, mantendo o mês substancialmente acima da média climatológica (462 mm para março). No quadrimestre chuvoso (jan-abr), os acumulados mensais observados incluem 393 mm (fev/2020), 414,9 mm (abr/2020) e 350,4 mm (fev/2021), caracterizando um período chuvoso muito ativo, porém dentro das ordens de grandeza climatológicas para a região (Inmet 2024). A estação seca manteve as características típicas regionais, com mínimos esperados entre agosto e outubro, e pluviosidade reduzida em comparação aos meses de janeiro a junho.

3.6.2 Temperatura

O regime térmico na região do complexo durante 2020 e 2021 manteve as características de baixa amplitude térmica anual típicas do clima tropical. As temperaturas médias anuais permaneceram na faixa de 26°C a 28°C, com variações sazonais moderadas influenciadas pela proximidade do oceano Atlântico e pela dinâmica dos sistemas atmosféricos regionais. Dados do boletim hidrometeorológico da Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Maranhão registraram temperaturas máximas entre 30°C e 36°C durante o período de transição entre 2020 e 2021, com valores mínimos oscilando entre 23°C e 26°C. A amplitude térmica diária manteve-se entre 8°C e 12°C, sendo mais acentuada durante a estação seca (Figura 8).

As temperaturas máximas absolutas durante o período de coleta das amostras analisadas neste trabalho atingiram valores superiores a 34°C nos meses de setembro a novembro, período que coincide com a estação seca regional. O balanço térmico de agosto de 2023, utilizado como referência para o período, mostrou que as temperaturas mínimas e máximas médias foram de 24,6°C e 31,9°C, respectivamente, com a menor temperatura

mínima registrada de 23,0°C (Inmet 2024). Estes valores indicam a estabilidade térmica esperada para a região equatorial. A variação sazonal seguiu o padrão típico do hemisfério sul, com as temperaturas mais elevadas ocorrendo entre setembro e dezembro, com temperaturas máximas médias diárias superior a 32°C (Alvares 2013).

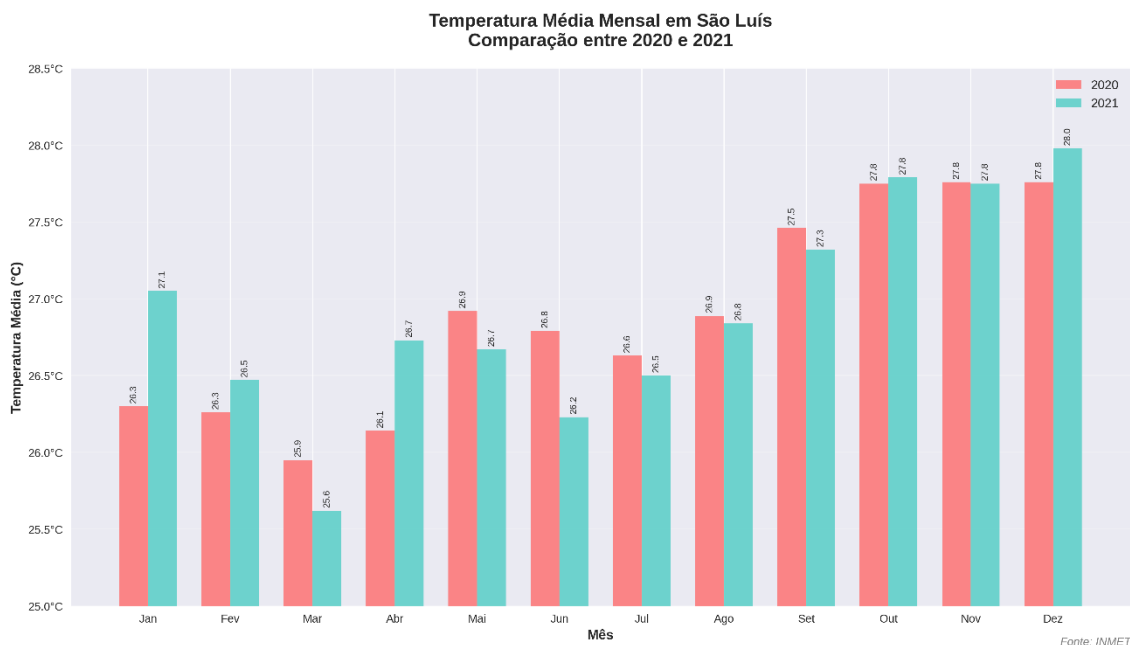


Figura 8- Temperatura média mensal do ar (°C) em São Luís para os anos de 2020 e 2021, calculada pela média aritmética das medições horárias válidas. Os dados mostram estabilidade térmica interanual, com amplitude sazonal de aproximadamente 2,4°C e diferença média anual de +0,03°C (2021/2020). Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).

3.6.3 Ventos

O regime de ventos no CESM durante 2020 e 2021 manteve as características direcionais e de intensidade típicas da região costeira do Maranhão. Dados da Normal Climatológica de São Luís indicam que 82% dos ventos são predominantemente para direção sudoeste, enquanto 18% apresentam direção oeste, com intensidade média variando entre 1,6 m/s e 3,4 m/s (Pinheiro & Galvani 2020). Esta configuração direcional resulta da influência dos ventos alísios de nordeste e da circulação atmosférica regional, que é modulada pela posição da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e pelos sistemas de alta pressão do Atlântico Sul. Os ventos se caracterizam por serem constantes com baixa ocorrência de calmaria, porém de intensidade considerada como brisas fracas segundo a Escala Beaufort (Figuras 9 e 10).

A variação sazonal da intensidade dos ventos apresenta padrão bem definido, com as maiores intensidades registradas nos meses de setembro a dezembro e as menores

intensidades ocorrendo no quadrimestre de março a junho. Durante o período de maior intensidade eólica, que coincide com a estação seca, os ventos alísios de leste-nordeste se intensificam, atingindo velocidades médias entre 5 e 7 m/s, com rajadas ocasionais superiores a 10 m/s (Inmet 2024).

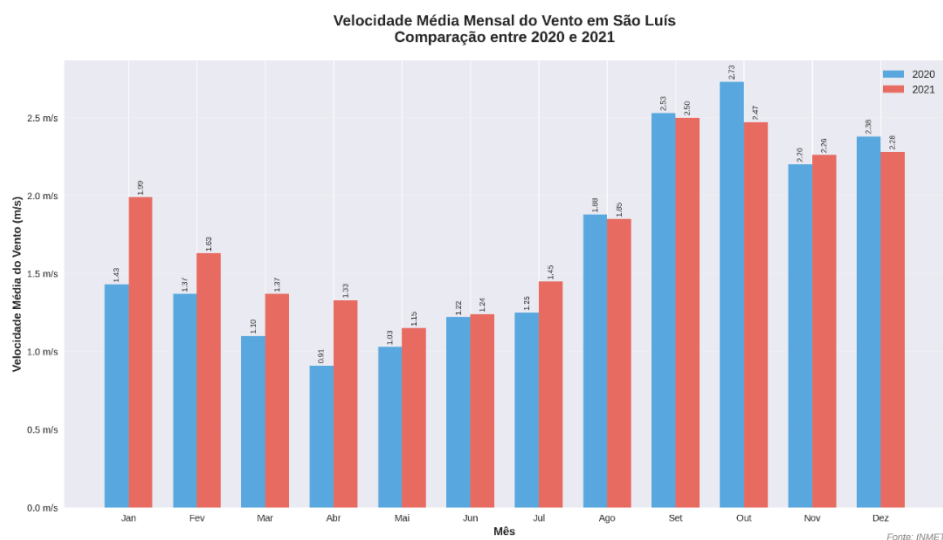


Figura 9- Velocidade média mensal do vento (m/s) em São Luís para 2020 e 2021, calculada pela média aritmética das medições horárias válidas. Os dados mostram um padrão típico dos ventos alísios, com intensificação durante a estação seca (agosto-dezembro) devido ao fortalecimento da Alta Subtropical do Atlântico Sul. Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).

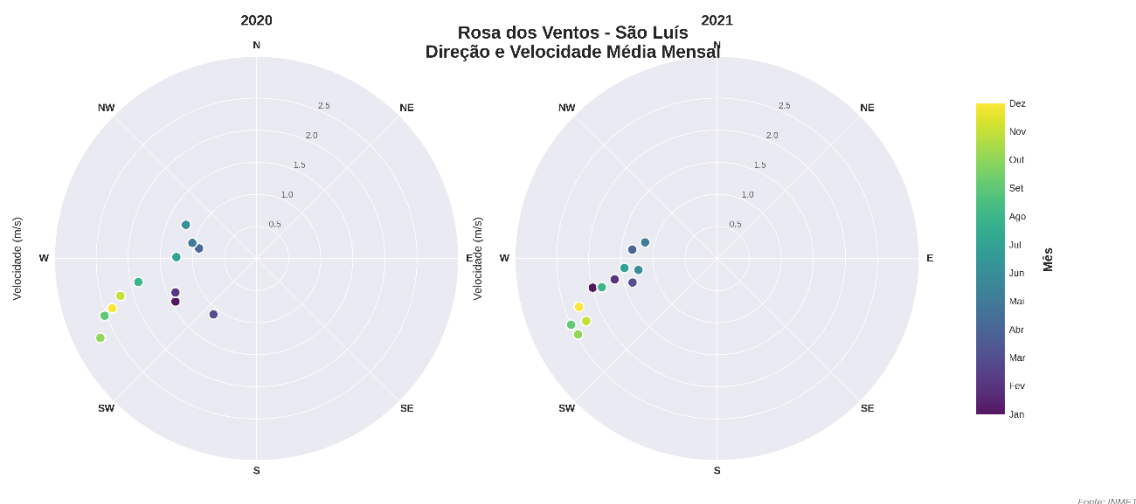


Figura 10- Diagrama polar da direção e velocidade do vento em São Luís-MA (2020-2021). A direção é calculada pela média circular das medições horárias, com origem no norte geográfico (0°) e sentido horário. A predominância de ventos WSW (240-270°) caracteriza o regime de ventos alísios modificados pela brisa marítima. A escala radial representa a velocidade média mensal (m/s). Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet 2024).

3.7 USO E COBERTURA DA SUPERFÍCIE

O Maranhão apresenta características particulares no contexto nacional em termos de dinâmica de uso e cobertura da terra. Segundo os dados da Coleção 9 do Projeto MAPBIOMAS (Figura 11), o Maranhão passou por uma redução significativa de sua cobertura vegetal nativa ao longo das últimas décadas, passando de aproximadamente 81% de vegetação nativa em 1985 para cerca de 61% em 2023 (Projeto Mapbiomas 2024). A conversão dessas áreas teria ocorrido principalmente pela expansão das atividades agropecuárias, que passaram a ocupar em torno de 39% do território estadual em 2023. O estado abrange porções significativas do Cerrado, da Amazônia e da Caatinga, conferindo uma diversidade ecológica diversa, mas também expõem pressões de desmatamento que afetam estes biomas. Os dados coletados na base do Projeto MAPBIOMAS indicam ainda que o Cerrado foi o bioma mais desmatado no Brasil em 2023, com perda pouco acima de um milhão de hectares, sendo que uma parcela significativa dessa perda ocorreu no território maranhense. A região do *MATOPIBA*, por exemplo, que engloba porções dos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, concentrou 56,2% da perda de vegetação nativa no Cerrado nos últimos 20 anos (Mingoti *et al.* 2014, Projeto Mapbiomas 2024). Esta região se destaca pela expansão acelerada da agricultura mecanizada, particularmente o cultivo de soja e milho. Na região costeira do Maranhão, onde está a Ilha do Maranhão, os padrões de transformação apresentam características relacionadas principalmente aos processos de urbanização e às atividades portuárias. A proximidade com o Oceano Atlântico e a presença de importantes complexos estuarinos conferem a esta região uma dinâmica particular de uso e ocupação do território.

3.7.1 No Complexo Estuarino

3.7.1.1 Cobertura vegetal

No CESM, a cobertura vegetal caracteriza-se pela presença de formações pioneiras marinhas, representadas pelos manguezais, que ocupam 203,26 km² na Ilha do Maranhão, distribuídos ao longo dos estuários dos rios Anil, Bacanga, Paciência, Cururuca e Tibiri (Ibge 2015, Sousa 2021, Imesc 2022, Embrapa 2023). As formações savânicas do tipo cerrado ocorrem nas áreas de terra firme da região, apresentando fitofisionomias de cerrado, campo cerrado e cerradão, com cobertura arbórea variando entre 20% e 50% nas áreas de Cerrado Típico e superior a 50% nas formações de cerradão.

A vegetação de restinga desenvolve-se nas planícies costeiras arenosas, formando comunidades herbáceas, arbustivas e arbóreas adaptadas às condições edáficas salinas e aos ventos constantes (Embrapa 2015). As formações campestres naturais, classificadas como campos limpos e campos sujos, distribuem-se nas áreas de várzeas e baixadas (Projeto Mapbiomas 2024).

A dinâmica temporal da cobertura vegetal no complexo estuarino evidencia transformações significativas no período de 1985 a 2023, conforme dados da Coleção 9 do Projeto MAPBIOMAS. A vegetação nativa da região apresentou redução de 18,7% no período analisado (Projeto Mapbiomas 2024), os manguezais demonstraram relativa estabilidade, com variação de -2,1% no período, mantendo-se como a formação vegetal mais preservada na área, devido às características de proteção legal e às condições ambientais específicas que limitam a ocupação antrópica (Ibge 2015). As formações savânicas sofreram maior pressão de conversão, com redução de 34,2% de sua área original, principalmente devido à expansão urbana e ao desenvolvimento de atividades agropecuárias na região metropolitana de São Luís. A vegetação de restinga apresentou perda de 28,5% de sua cobertura original, concentrada nas áreas próximas ao litoral onde ocorreu intensificação do processo de urbanização e implantação de infraestrutura turística (Projeto Mapbiomas 2024).

3.7.1.2 Áreas urbanizadas e expansão metropolitana

As áreas urbanizadas na Ilha do Maranhão estão concentradas principalmente no município de São Luís, capital do estado e constitui o núcleo principal da Região Metropolitana da Grande São Luís. A distribuição populacional entre os municípios da ilha apresenta notável concentração em São Luís, seguido por São José de Ribamar, Paço do Lumiar e Raposa (Sousa 2021). Esta distribuição reflete o processo histórico de concentração urbana na capital estadual e a expansão metropolitana para os municípios adjacentes. O perfil do processo de urbanização é dado pela expansão horizontal das áreas construídas, principalmente em direção aos municípios de São José de Ribamar e Paço do Lumiar. Esta expansão resulta na conversão de áreas anteriormente ocupadas por vegetação nativa e atividades agropecuárias em áreas urbanizadas, processo que se intensificou nas últimas décadas. Segundo os dados do Projeto MAPBIOMAS, as áreas urbanizadas no Brasil experimentaram expansão significativa no período 1985-2023, refletindo o processo de crescimento urbano e adensamento populacional. Na região da Ilha do Maranhão, este processo manifesta-se através da expansão da mancha urbana de

São Luís e da integração com os municípios vizinhos, potencializada após a inauguração da Estrada de Ferro Carajás, em 1984 (Vale 2020, Sousa 2021).

3.7.1.3 Atividades portuárias e industriais

O Complexo Portuário de São Luís está localizado na Baía de São Marcos e compreende três instalações portuárias principais: o Porto Organizado do Itaqui, administrado pela Empresa Maranhense de Administração Portuária (EMAP), o Terminal Marítimo de Ponta da Madeira, operado pela Vale S.A., e o Terminal de Uso Privado (TUP) Alumar (Brasil 2016). A EMAP, empresa pública estadual criada pela Lei Estadual nº 7.225 de 31 de agosto de 1998, exerce a função de autoridade portuária conforme estabelecido pela Lei Federal nº 12.815 de 05 de junho de 2013 (Brasil 2016). O Porto do Itaqui constitui o maior porto público do Arco Norte e o quarto maior do Brasil em movimentação de cargas, operando com amplitude de maré que varia entre 4,5 e 7,2 metros (Brasil 2016). A EMAP administra também os Terminais Delegados da Ponta da Espera e Cajupe, além do Cais de São José de Ribamar, totalizando uma área portuária integrada que atende diferentes segmentos de carga (Brasil 2016). O complexo é beneficiado pela conexão com a Estrada de Ferro Carajás (EFC), que transporta minério de ferro desde a Serra dos Carajás no Pará até os terminais de embarque em São Luís, percorrendo 892 quilômetros de extensão (Vale 2023).

O Terminal Marítimo de Ponta da Madeira (TMPM) constitui o maior porto privado em movimentação de cargas do Brasil, operando desde janeiro de 1986 e embarcando 191,2 milhões de toneladas de minério de ferro, manganês e pelotas em 2020 (Vale 2023). O terminal possui três píeres com cinco berços de atracação: o Píer I com profundidade de 23 metros e capacidade para navios Valemax de 400 mil toneladas, equipado com um carregador de navio de 16 mil toneladas por hora; o Píer III com profundidade de 21 metros, dois berços e três carregadores de 8 mil toneladas por hora cada; e o Píer IV com profundidade de 25 metros, dois berços e sistema de amarração único no mundo com cabos de terra para operação sem restrições de maré. A infraestrutura de descarga compreende oito viradores de vagões com capacidade de 8 mil toneladas por hora cada, que recebem os volumes transportados pela EFC (Vale 2023). O gerenciamento ambiental do terminal inclui sistemas de controle de risco de derrame de óleo, sendo que a maioria das origens dos casos de vazamento identificados no complexo portuário provém de navios e dutos (Matos 2018).

O TUP Alumar integra o complexo portuário através de instalações dedicadas ao embarque de alumina e alumínio produzidos pelo consórcio Alumar, formado pela Alcoa Corporation (60%) e South32 (40%) (South32 2023). O terminal opera em conjunto com a refinaria de alumina e a fundição de alumínio localizadas no Distrito Industrial de São Luís, constituindo um complexo industrial integrado que reiniciou operações em 2024 após suspensão de nove anos. A capacidade de produção da refinaria de alumina atinge 3,5 milhões de toneladas anuais, enquanto a fundição de alumínio possui capacidade nominal de 447 mil toneladas anuais. O complexo utiliza bauxita transportada por via fluvial desde a mina de Trombetas no Pará através da Mineração Rio do Norte, da qual a South32 detém participação de 14,8% (South32 2023). As instalações portuárias do Alumar incluem berços especializados para navios graneleiros e porta-contêineres, com sistemas de carregamento pneumático para alumina e equipamentos de movimentação de alumínio em lingotes (Brasil 2016). O terminal conecta-se ao Distrito Industrial através de correias transportadoras e sistema ferroviário interno, permitindo o escoamento direto da produção industrial para exportação.

As atividades industriais na Ilha do Maranhão estão limitadas ao Distrito Industrial de São Luís, que ocupa 317 hectares na margem esquerda da rodovia BR-135 no quilômetro 7, no bairro Tibiri, onde o complexo industrial Alumar constitui o principal empreendimento, operando a refinaria de alumina. A indústria de transformação abrange setores de alimentos, bebidas, produtos químicos, metalurgia, produtos de minerais não-metálicos e construção civil (Ibge 2023). O setor industrial maranhense registrou crescimento de 9,5% entre 2020 e 2021, com pessoal ocupado de 38.905 pessoas em 2022 (IBGE 2023). As indústrias de alimentos organizam-se através do Sindicato das Indústrias de Alimentos do Maranhão (SIAMA), abrangendo empresas de biscoitos, conservas, produtos derivados de cacau e confeitos. O Distrito Industrial conecta-se ao complexo portuário através da BR-135 e ramais ferroviários, facilitando o escoamento da produção industrial para exportação através dos terminais de São Luís.

A Usina Termelétrica Porto do Itaqui (UTE Itaqui) constitui uma instalação industrial de geração de energia elétrica localizada no Distrito Industrial de São Luís operada pela Eneva S.A. desde 2013. A usina possui capacidade instalada de 360 MW, e utiliza carvão mineral pulverizado como combustível primário em sistema de ciclo simples com uma única unidade geradora (Brasil 2016, 2024, Eneva 2024). A instalação está posicionada a cinco quilômetros do Porto do Itaqui, aproveitando a logística portuária para recebimento do carvão mineral importado, que é transportado através de correias

transportadoras desde o terminal portuário até o pátio de estocagem da usina, com capacidade de armazenamento de 180.000 toneladas de carvão (Brasil 2024). O sistema de moagem da termelétrica dispõe de quatro moinhos de carvão, operando três unidades simultaneamente e mantendo uma em reserva, processando o combustível até granulometria adequada para queima nas caldeiras. A energia gerada é transmitida ao Sistema Interligado Nacional através do subsistema Norte. A usina emprega tecnologia de combustão de carvão pulverizado com sistemas de controle de emissões atmosféricas, incluindo precipitadores eletrostáticos para remoção de material particulado e sistemas de dessulfurização para redução de emissões de dióxido de enxofre, atendendo aos padrões ambientais estabelecidos pelo IBAMA. Os aspectos ambientais da operação incluem o gerenciamento de resíduos sólidos da combustão, tratamento de efluentes líquidos e monitoramento contínuo da qualidade do ar, com sistemas automatizados de medição de emissões atmosféricas que reportam dados em tempo real aos órgãos ambientais competentes (Matos 2018, Brasil 2024, Eneva 2024).

3.7.1.4 Outras atividades

As atividades agropecuárias na Ilha do Maranhão são caracterizadas principalmente pela pecuária extensiva e pela agricultura de subsistência, ocupando as áreas de tabuleiros costeiros e planícies fluviais. A pecuária bovina constitui a principal atividade rural da região, utilizando principalmente pastagens plantadas em áreas anteriormente ocupadas por vegetação nativa (Venturieri *et al.* 2017, Imesc 2019, Ibge 2020). A agricultura está presente principalmente nas planícies fluviais e nas áreas de solos mais férteis dos tabuleiros costeiros. As principais culturas incluem mandioca, milho, feijão e hortaliças, destinadas principalmente ao abastecimento do mercado local e regional.

A aquicultura se expandiu principalmente nas áreas estuarinas e costeiras, aproveitando as condições favoráveis de salinidade e disponibilidade hídrica. As principais atividades incluem a criação de camarão em viveiros escavados e a piscicultura em tanques-rede nos estuários dos principais rios. A carcinicultura marinha constitui uma das principais atividades aquícolas da região, presente principalmente nas áreas de manguezal convertidas para a construção de viveiros. Esta atividade experimentou expansão significativa nas últimas décadas, resultando na conversão de áreas de vegetação nativa, particularmente manguezais, em áreas de aquicultura (Sousa 2021). As atividades pesqueiras tradicionais mantêm-se importantes na economia local,

particularmente nos municípios de São José de Ribamar e Raposa, onde comunidades pesqueiras desenvolvem a pesca artesanal em águas costeiras e estuarinas. Estas atividades utilizam principalmente embarcações de pequeno porte e técnicas tradicionais de pesca (Imesc 2022).

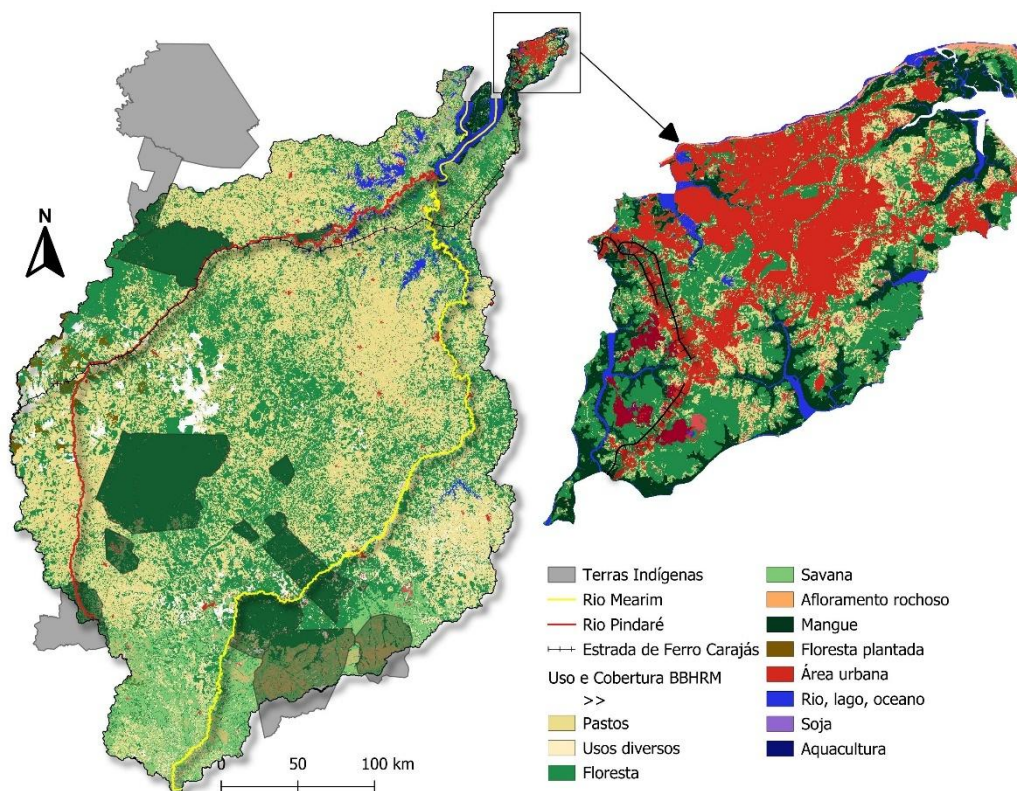


Figura 11– Mapeamento do uso e cobertura do solo na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim. Destacam-se as classes cobertura e de uso locais, incluindo vegetação nativa (Floresta, Savana, Mangue), áreas de produção agropecuária (Pastos, Soja, Floresta plantada, Aquacultura) e infraestrutura (Área urbana, Estrada de Ferro Carajás). Fonte: Projeto MAPBIOMAS 2024.

3.7.2 Na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim

Segundo o mapeamento do Projeto MAPBIOMAS para a região, as classes de uso e cobertura da terra identificadas compreendem pastos, “usos diversos”, floresta, savana, afloramento rochoso, mangue, floresta plantada, área urbana, rio/lago/oceano, soja, aquacultura e terras indígenas. A classe pastos representa a categoria de uso antrópico mais expressiva na bacia, ocupando extensas áreas nas porções do médio e baixo curso onde se desenvolveu a pecuária bovina extensiva (Milhomem 2021). A classe floresta está concentrada principalmente no baixo curso da bacia, nas áreas sob influência do bioma amazônico, formando corredores contínuos ao longo dos principais afluentes do

rio Mearim (Projeto MAbiomas 2024). A classe Savana está distribuída predominantemente no alto e médio curso, correspondendo às formações do bioma cerrado que caracterizam as cabeceiras da bacia hidrográfica (Imesc 2019). A classe soja ocupa áreas específicas de topografia favorável à mecanização, estando concentrada nos municípios do alto curso onde os solos apresentam características adequadas ao cultivo mecanizado (Maciel & Mendes 2025). A classe “usos diversos” engloba atividades agropecuárias variadas, incluindo cultivos temporários de milho, arroz e outras culturas de subsistência distribuídas ao longo de toda a bacia. As classes rio/lago/oceano representam os corpos d'água naturais e artificiais, incluindo o próprio rio Mearim, seus afluentes e os reservatórios construídos para múltiplos usos (Codevasf 2017).

A dinâmica temporal de transformação das classes de uso e cobertura da terra na BHRM evidencia processo de conversão da vegetação nativa em atividades antrópicas no período de 1985 a 2023, janela temporal usada na maior parte dos trabalhos científicos com o advento das imagens satelitais. A classe floresta apresentou redução significativa de sua área original, concentrando a supressão nas regiões de expansão da fronteira agropecuária, particularmente nas áreas de transição entre os biomas cerrado e amazônico (Milhomem 2021). A classe savana sofreu conversão expressiva para atividades agropecuárias, principalmente nas áreas de relevo plano a suave ondulado que favorecem a implantação de pastagens e cultivos mecanizados (Projeto Mapbiomas 2024). A classe pastos expandiu consideravelmente, constituindo o principal vetor de conversão da vegetação nativa, estabelecendo-se tanto em áreas de floresta quanto de savana (Maciel & Mendes 2025). A classe soja apresentou crescimento nas últimas décadas, concentrando-se nas regiões de maior aptidão agrícola onde a topografia e as características edáficas favorecem a mecanização. A classe área urbana expandiu principalmente nos centros municipais localizados ao longo do rio Mearim, refletindo o crescimento populacional e o desenvolvimento de atividades econômicas urbanas (Codevasf 2017). A classe floresta plantada desenvolveu-se em áreas específicas destinadas à silvicultura, principalmente com espécies de eucalipto para produção de celulose e energia (Milhomem 2021). A classe aquicultura se estabeleceu-se em áreas de várzeas e baixadas, aproveitando as condições hídricas favoráveis para a piscicultura (Imesc 2019).

A análise espacial dos padrões de distribuição das classes de uso e cobertura da terra na BHRM sugere que a organização territorial está condicionada principalmente por fatores geomorfológicos, climáticos e socioeconômicos. O alto curso da bacia apresenta

predomínio das classes savana e soja, estando concentradas nos municípios onde a topografia plana e os solos bem drenados favorecem o desenvolvimento da agricultura mecanizada (Maciel & Mendes 2025). O médio curso caracteriza-se pela transição entre as classes floresta e savana, apresentando mosaico de vegetação nativa intercalado com áreas da classe pastos, refletindo o processo histórico de ocupação agropecuária da região (Milhomem 2021). O baixo curso apresenta maior concentração da classe floresta, mantendo corredores de vegetação nativa ao longo dos principais cursos d'água, intercalados com áreas das classes pastos e “usos diversos” (Projeto Mapbiomas 2024). A classe área urbana está distribuída principalmente ao longo do eixo do rio Mearim, concentrada nos municípios que se desenvolveram historicamente como centros de comercialização e prestação de serviços regionais (Codevasf 2017). A classe rio/lago/oceano apresenta densidade variável ao longo da bacia, com maior concentração de corpos d'água nas áreas de cabeceiras e várzeas, refletindo as características geomorfológicas e hidrológicas regionais. A conectividade entre as áreas das classes de vegetação nativa (floresta e savana) apresenta variação espacial, onde há maior fragmentação nas regiões de maior pressão antrópica, mas melhor conectividade nas áreas de proteção e menor acessibilidade por rodovias. A distribuição das classes antrópicas reflete padrões de ocupação territorial relacionados à disponibilidade de infraestrutura, características físicas do terreno e dinâmicas econômicas regionais (Milhomem 2021).

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAGEM

4.1.1 Sedimentos de fundo do CESM

A campanha de amostragem foi realizada no final do primeiro semestre de 2020, nos meses de estiagem regional, e no final do primeiro semestre de 2021, durante o ápice da descarga sedimentar produzida durante a estação climática tipicamente chuvosa. O acesso aos locais de amostragem se deu através de navio oceanográfico para as porções externas do estuário e com o uso de catamarã para incursão nas áreas internas, mais rasas. Após fundeio da embarcação no ponto de coleta, as amostras de sedimento de fundo foram coletadas com o auxílio de uma draga de arrasto do tipo Gibbs, com dimensões compatíveis para a recuperação de volume de sedimentos necessário para a corrida de todas as análises propostas nesta pesquisa (>2 kg). Imediatamente após a amostra ser trazida até a superfície, esta era devidamente envasada em recipientes estéreis, fornecidos pelo laboratório credenciado, pré-rotulados segundo a finalidade analítica, armazenados em saco plástico hermeticamente selados e preservados em caixas térmicas com temperatura máxima controlada (4°Celsius). Tal condição é necessária para preservar as características originais do material amostrado, mantendo o *holding time* analítico válido segundo a metodologia do parâmetro analisado. Após desembarque, as caixas térmicas contendo as amostras foram despachadas ao laboratório da SGS Geosol que realizou as análises químicas.

Os pontos de amostragem foram distribuídos em 3 grades principais (Tabela 5).

Tabela 5 – Grades de amostragem utilizadas para as campanhas.

2020	Área Total	Grade (km)	Escala	Nº Amostras
	Interna Direta = 116 km ²	1 x 1	1:100.000	116
	Interna Indireta = 588 km ²	2 x 2	1:200.000	147
	Externa Indireta = 2100	10 x 10	1:1.000.000	21
2021	Área Total	Grade (km)	Escala	Nº Amostras
	Interna Direta = 112 km ²	1 x 1	1:100.000	112
	Interna Indireta = 564 km ²	2 x 2	1:200.000	141
	Externa Indireta = 2100 km ²	10 x 10	1:1.000.000	21

4.1.2 Testemunhos sedimentares

Os manguezais selecionados para amostragem estão localizados predominantemente nas planícies de maré do CESM, próximos do limite nordeste do Bioma Amazônia (Figura 12). A escolha da área foi baseada em critérios geomorfológicos e de exposição a fontes antrópicas, conforme estabelecido por protocolos de amostragem ambiental para estudos de contaminação sedimentar (Darnley *et al.* 1995, Salminen *et al.* 2005, Birch 2018). A compartimentação da área contemplou dois domínios distintos, diferenciados pela intensidade da influência antropogênica, especialmente considerando a proximidade ao núcleo urbano de São Luís, terceiro maior centro populacional da Amazônia Legal, e aos empreendimentos industriais e portuários regionais. Esta estratégia metodológica baseia-se no conceito de que a dispersão espacial de poluentes em ambientes costeiros segue gradientes relacionados à distância das fontes emissoras, possibilitando a identificação de padrões de qualidade ambiental (Chapman & Wang 2001, Caeiro *et al.* 2005, Birch 2018).

O primeiro setor, abrangendo manguezais na borda leste do CESM, engloba os ecossistemas manguezais sob influência direta das atividades antropogênicas decorrentes de São Luís e das operações portuárias do complexo Alumar-Alcoa S/A, do sistema portuário do Itaqui (incluindo as instalações Itaqui, Grande, Ponta da Espera, Cujupe e São José de Ribamar) e do terminal Ponta da Madeira-Vale S/A. Estas infraestruturas portuárias processam volumes substanciais de commodities minerais, como minério de ferro, alumina, bauxita e manganês (Brasil 2016, Matos 2018, South32 2023, Vale 2024), configurando fontes potenciais de elementos traço para o ambiente estuarino. A coexistência de comunidades pesqueiras tradicionais com operações portuárias intensivas estabelece um cenário de pressões múltiplas sobre estes ecossistemas.

O segundo setor, abrangendo manguezais na borda oeste do CESM, compreende os ambientes de menor impacto das ilhas Caranguejos e Cajual, territórios protegidos pela Área de Proteção Ambiental da Baixada Maranhense (BMEPA) e pela Área de Proteção Ambiental das Reentrâncias Maranhenses (RMEPA). Estes locais inicialmente representam condições de referência importantes para o estabelecimento de valores geoquímicos regionais de *background*, essenciais para discriminar entre concentrações elementares naturais e aquelas resultantes de interferências antrópicas. (Darnley *et al.* 1995, Reimann & Caritat 2017). A estratégia amostral contemplou a coleta de três testemunhos sedimentares por setor: amostras BSM-01 a 03 no domínio oriental e BSM-04 a 06 no domínio ocidental (Figura 12, Tabela 6), com profundidades variáveis, mas

intervalos de coleta constante de 10cm (com 5cm de espessura) deste o nível de superfície. Esta densidade foi estabelecida considerando a heterogeneidade espacial característica dos ambientes manguezais e a necessidade de representatividade estatística para análises geoquímicas robustas. A extração dos testemunhos utilizou amostrador russo equipado com sistema de câmara lateral (Vanwalt 2021), ferramenta adequada para sedimentos inconsolidados ricos em matéria orgânica, típicos dos ambientes de manguezal. Esta ferramenta permite a recuperação de sequências sedimentares contínuas com perturbação estratigráfica mínima, preservando a integridade das estruturas deposicionais e reduzindo riscos de contaminação cruzada entre os horizontes.

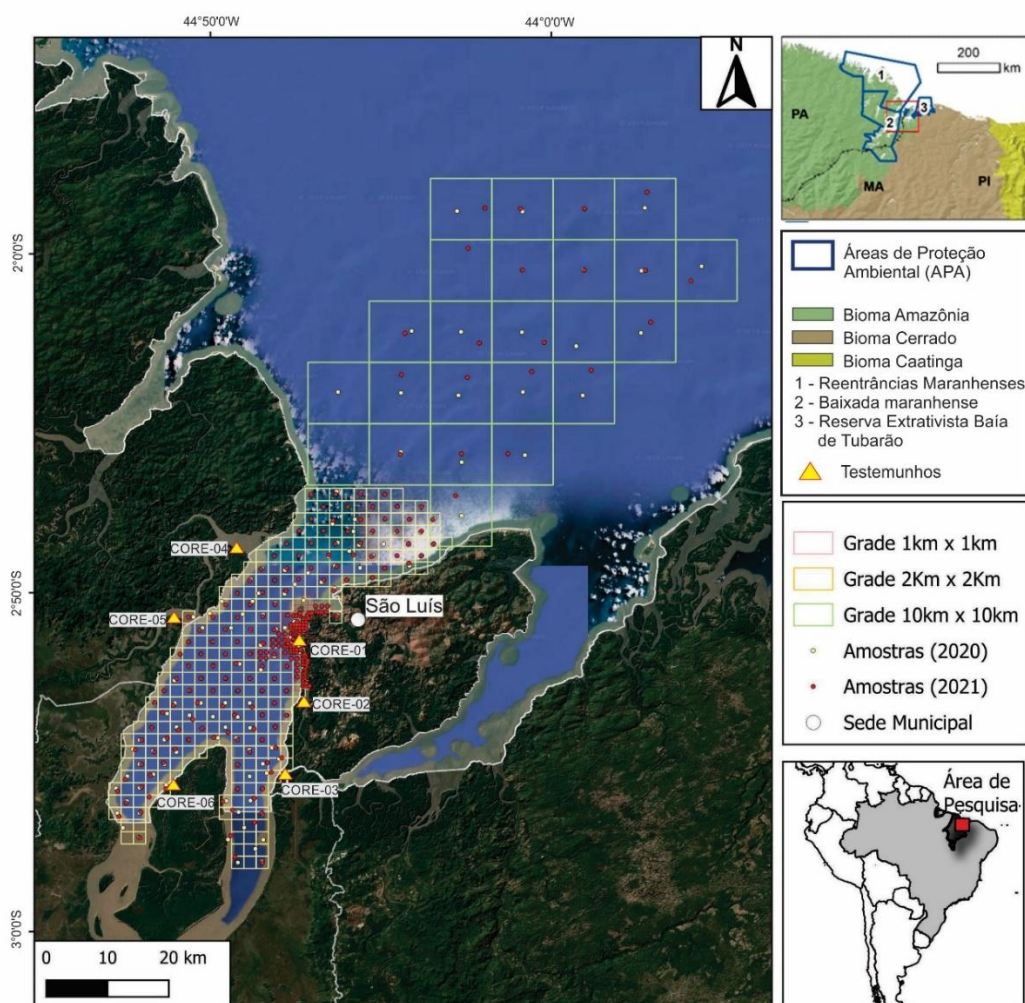


Figura 12– Mapa do Complexo Estuarino São Marcos com a localização dos seis pontos de amostragem de testemunhos sedimentares (BSM 01 a BSM 06). São apresentadas as principais feições geomorfológicas costeiras, a batimetria, o gradiente de salinidade, as sedes municipais e o traçado da Estrada de Ferro Carajás. Os mapas menores mostram a localização da área de estudo na América do Sul e sua inserção em relação aos biomas e às áreas de proteção ambiental (APA) da região.

Tabela 6 – Localização e dados de referência dos testemunhos sedimentares coletados no Complexo Estuarino São Marcos, com indicação da profundidade alcançada e número de amostras geradas por testemunho.

	Testemunho	Coordenadas	Localidade	Profundidade	Amostras
SETOR LESTE	BSM-CORE-01	2°34'53.06"S 44°21'44.44"O	Complexo Portuário de Itaqui.	200cm	20
	BSM-CORE-02	2°39'48.11"S 44°21'40.35"O	Ilha Tauá-Mirim, próximo a Porto Grande/Porto Alumar.	150cm	15
	BSM-CORE-03	2°45'41.37"S 44°22'42.88"O	Ilha Tauá-Mirim sul, próximo ao Estreito dos Mosquitos e Estrada de Ferro Carajás.	150cm	15
SETOR OESTE	BSM-CORE-04	2°26'16.77"S 44°27'9.43"O	Ilha Cajual, Área de Proteção Ambiental Reentrâncias Maranhenses.	100cm	10
	BSM-CORE-05	2°31'14.64"S 44°33'20.70"O	Foz Rio Aurá, Área de Proteção Ambiental Reentrâncias Maranhenses.	200cm	20
	BSM-CORE-06	2°47'14.59"S 44°33'11.13"O	Ilha do Caranguejos, Área de Proteção Ambiental Baixada Maranhense.	150cm	15

Cada testemunho foi submetido à caracterização litofaciológica detalhada em campo, abrangendo parâmetros como cor, distribuição granulométrica (em campo e em laboratório), morfologia dos grãos, textura superficial, componentes biogênicos e estruturas sedimentares, seguindo critérios estabelecidos por Walker (1992). A codificação das fácies sedimentares empregou o sistema proposto por Miall (1978), que utiliza nomenclatura alfanumérica fundamentada em características texturais, estruturais e geométricas dos corpos sedimentares, fornecendo base para interpretações ambientais. Esta abordagem sistemática de descrição litofaciológica permite a identificação de ambientes deposicionais específicos e a reconstrução dos processos sedimentares atuantes durante a deposição.

A interpretação dos dados sedimentológicos foi apoiada por modelos de processo-resposta de tidalito clástico (Klein 1971). Os tidalitos representam depósitos sedimentares formados em ambientes dominados por processos de maré, caracterizados por estruturas sedimentares distintivas como estratificação cruzada sigmoidal, laminação heterolítica e drapeamento pelítico (Klein, 1971). A aplicação destes modelos conceituais permite a identificação de variações nos padrões de energia deposicional e na dinâmica sedimentar ao longo dos testemunhos (Figura 13).

O protocolo de subamostragem empregou o uso de espátulas de aço inoxidável previamente descontaminadas mediante lavagem com solução de ácido nítrico 10% e enxague com água deionizada. Este intervalo amostral representa um equilíbrio otimizado entre resolução analítica e viabilidade prática, possibilitando a detecção de variações verticais significativas sem redundância analítica excessiva.

As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro estéreis, fornecidos previamente pelo laboratório responsável pelas análises, etiquetados com códigos únicos de identificação, e selados para evitar contaminação. O sistema de codificação utilizado envolve informações sobre localização e profundidade, oferecendo rastreabilidade das amostras ao longo do processo analítico. Imediatamente após coleta, as amostras foram submetidas a refrigeração (4°C) em caixa térmica abastecida com gelo seco (forma sólida do dióxido de carbono), durante o transporte ao laboratório para análise geoquímica e datação por radiocarbono.



Figura 13– Exemplos dos locais de amostragem dos testemunhos sedimentares, com área intermaré exposta na baixa mar (a: BSM-04) e submersa na preamar (d: BSM-05), com seções de 50cm dos respectivos testemunhos (a: b-c, d: e-f).

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

Um total de 95 amostras de sedimentos de testemunhos, 284 de sedimentos de fundo em 2020 e 274 sedimentos de fundo em 2021, além de duplicatas analíticas para controle de qualidade foram coletadas. Os procedimentos analíticos foram executados por laboratório privado com acreditação do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), operando sob protocolos de Boas Práticas Laboratoriais (BPL) e sistemas de garantia de qualidade conformes às normas ISO/IEC 17025. A preparação das amostras e os protocolos analíticos seguiram os descritos nos manuais do *National Geochemical Survey of Australia* (NGSA), representando procedimentos padronizados e validados para análises geoquímicas de sedimentos.

O procedimento de preparação das amostras incluiu secagem a 40°C até obtenção de massa constante, seguido por desagregação mecânica, peneiramento para 80mesh (0,177 mm - areia muito fina) e posteriormente para 0,062mm (<silte-argila), tamanhos que propiciam o aumento da superfície específica e melhoramento da eficiência digestiva. Parte representativa da amostra foi reservada para análise granulométrica através de granulômetro a laser Malvern Mastersizer 3000, capaz de realizar medições na faixa de tamanho de partícula de 0,01 a 3500 micrômetros. Nesta pesquisa, a análise granulométrica envolveu 7 intervalos de tamanhos (Wentworth 1922): areia muito grossa (2,00 a 1,00 mm), areia grossa (1,00 a 0,50 mm), areia média (0,5 a 0,25 mm), areia fina (0,25 a 0,125 mm), areia muito fina (0,125 a 0,062 mm), silte (0,062 a 0,00394 mm) e argila (0,00394 a 0,0002 mm).

Para a abertura da amostra foi utilizado *aqua regia* (HNO₃:HCl, proporção 3:1) em sistema assistido por microondas, com aquecimento controlado atingindo 175°C ± 5°C e pressão interna de até 800 psi, produzindo meio oxidante eficaz para solubilização de sulfetos, óxidos e compostos metálicos. As determinações das concentrações elementares empregaram espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) em equipamento PerkinElmer Optima 3000 (Massachusetts, EUA). A técnica ICP-MS oferece sensibilidade analítica elevada (limites de detecção em µg/L), ampla faixa linear (>6 ordens de magnitude), e capacidade de análise multielementar simultânea.

Os óxidos majoritários (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO) foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) após preparação por fusão com tetraborato de lítio, que garante decomposição de minerais refratários. As concentrações de 53 elementos, Ag, Al, Au, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Nb, P, Pb,

Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr foram determinadas seguindo o método USEPA 3051A. A determinação de carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST) utilizou espectroscopia de infravermelho.

O controle de qualidade (QA/QC) foi realizado através da tomada de 5% de amostras duplicadas, com garantia de ao menos 1 unidade por lote enviado ao laboratório, além de amostras branco e materiais de referência certificados (p.ex., GS915-2 para C e S; GS915-1 para Cu, Pb e Zn; OREAS-45c para múltiplos elementos; e outros). Os materiais de referência possuem matrizes similares aos sedimentos analisados, com valores certificados para os elementos de interesse, permitindo validação da acurácia e precisão dos métodos analíticos empregados.

De forma geral, a precisão analítica ficou dentro de $\pm 12\%$ para as medições de ICP-MS e ICP-OE e dentro de $\pm 15\%$ para os resultados de XRF, exceto por elementos com alto índice de valores abaixo do limite mínimo de detecção do método (Au, Re, Ta, Te, W), confirmando a confiabilidade geral do conjunto de dados geoquímicos gerado nesta pesquisa. Estas precisões estão dentro dos limites aceitáveis para análises geoquímicas ambientais e garantem a qualidade dos dados para as interpretações quantitativas subsequentes.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O conjunto de dados das concentrações químicas foi submetido a análise estatística para caracterizar a distribuição das concentrações elementares e identificar padrões geoquímicos associados. Inicialmente, valores censurados (concentrações abaixo do limite de detecção) foram tratados pela substituição por metade do limite (LLD/2), um procedimento padrão para permitir a inclusão destes dados nas análises subsequentes (Carranza 2011, Sahoo *et al.* 2020).

Uma análise exploratória preliminar incluiu o cálculo de parâmetros descritivos e a avaliação da normalidade de cada variável através do teste de Lilliefors, uma modificação do teste de Kolmogorov-Smirnov adequada para cenários onde os parâmetros populacionais são desconhecidos. Os resultados desta fase inicial indicaram que muitas variáveis não seguiam uma distribuição normal, um comportamento comum em dados geoquímicos. Contudo, como dados de concentração geoquímica são, por natureza, dados composicionais (partes de um todo com soma constante), a análise subsequente adotou uma abordagem metodológica foi fundamentada nos princípios da

Análise de Dados Composicionais (CoDA) (Aitchison 1986). O fluxo de trabalho consistiu em: (1) tratar os valores zero e censurados por meio do algoritmo de imputação não paramétrico; (2) projetar os dados do simplex de Aitchison para o espaço euclidiano através da transformação de razão de log isométrica (ILR). Esta transformação é mais robusta quando comparada com a log-transformação, pois remove a restrição da soma constante e garante a validade da aplicação de técnicas multivariadas.

Sobre as coordenadas ILR resultantes, foi executada a análise de componentes principais (PCA Robusto) para reduzir a dimensionalidade dos dados e visualizar os principais gradientes geoquímicos que possam distinguir as amostras. Adicionalmente, análise de cluster hierárquico foi conduzida utilizando a distância de Spearman ($1 - \rho$).

A análise estatística realizada no ambiente de desenvolvimento integrado RStudio, utilizando a linguagem de programação R empregou os seguintes pacotes: *compositions* e *zCompositions* para o tratamento e transformação de dados composicionais (ILR e imputação *lrEM*); *nortest* para o teste de normalidade de Lilliefors; *ggplot2* e *ggrepel* para a criação dos biplots e gráficos de caixa; e *dendextend* para a visualização e aprimoramento dos dendrogramas de agrupamento. Entretanto, para cálculo das matrizes de correlação de Spearman, a normalização adotada foi CLR (*Centered Log-Ratio*)

Os valores de *background* geoquímico foram determinados usando TIF (*Tukey's Inner Fence*) e mMAD (*Median + 2 Median Absolute Deviation*) (Salomão *et al.*, 2019, Salomão *et al.* 2020, Medeiros Filho *et al.* 2025). Estes métodos estatísticos representam abordagens robustas para determinação de valores de *baseline* e de *background* geoquímico natural em sedimentos não antropizados. O método TIF utiliza os quartis da distribuição para definir limites para identificação de valores anômalos, sendo menos sensível a outliers extremos. O mMAD baseia-se na mediana e desvio absoluto mediano, estatísticas que não são significativamente afetadas por valores extremos. Dada a natureza do dado não paramétrico, os métodos TIF e mMAD requereram transformações $\log_{10}$ dos dados antes do cálculo dos valores de base e, em seguida, a transformação reversa, elevando 10 à potência dos resultados obtidos. Os métodos baseados em percentis utilizam valores específicos da distribuição cumulativa como estimativas do limite superior do *background* geoquímico (Ander *et al.* 2013). Percentis comumente utilizados incluem o 75º, 90º, 95º, e 98º percentis, escolhidos para fornecer estimativas conservadoras que incluem a maior parte da variabilidade natural. A escolha do percentil apropriado depende dos objetivos do estudo, da qualidade dos dados e do conhecimento

sobre possíveis fontes de contaminação. Em geral, percentis mais altos são apropriados quando há suspeita de contaminação difusa, enquanto percentis mais baixos são adequados para dados de alta qualidade de áreas minimamente impactadas. No Brasil, o CONAMA utiliza os percentis 75º e 90º para referenciar os valores de qualidade ambiental.

4.4 ÍNDICES GEOQUÍMICOS

O Índice de Geoacumulação (Igeo) foi utilizado para determinar o grau de poluição dos sedimentos por elementos potencialmente tóxicos (EPTs), comparando as concentrações medidas aos níveis naturais de fundo (Müller 1986). Este índice ajuda a identificar áreas que requerem monitoramento ou intervenção. É calculado pela Equação 1:

$$\text{Equação 1. } I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_{amostra}}{(C_{background} \times 1.5)} \right)$$

Onde $C_{amostra}$ é o conteúdo do elemento na amostra de sedimento; $C_{background}$ é o valor limite geoquímico, que representa o conteúdo natural de PTE no sedimento, sem influência antrópica; e o fator 1,5 é um coeficiente que considera variações naturais e pequenas mudanças antrópicas. A classificação de Igeo segue: $I_{geo} \leq 0$, não poluído; $0 < I_{geo} \leq 1$, não poluído a moderadamente poluído; $1 < I_{geo} \leq 2$, moderadamente poluído; $2 < I_{geo} \leq 3$, moderadamente a fortemente poluído; $3 < I_{geo} \leq 4$, fortemente poluído; $4 < I_{geo} \leq 5$, fortemente a extremamente poluído, e $I_{geo} > 5$, extremamente poluído (Müller, 1969).

O Fator de Enriquecimento (FE) foi utilizado para avaliar o grau de enriquecimento antropogênico, com o Alumínio (Al) selecionado como elemento normalizador devido ao seu comportamento conservativo na área de estudo. O FE foi calculado seguindo Sutherland (2000) na Equação 2:

$$\text{Equação 2. } EF = \frac{\left(\frac{C_{Ele}}{C_{Al}}\right)}{\left(\frac{B_{Ele}}{B_{Al}}\right)}$$

Onde C_{Ele} e C_{Al} são os conteúdos de PTE e Al na amostra, respectivamente; e B_{Ele} e B_{Al} são o background de PTE e Al. Os valores de EF foram interpretados: $EF < 2$, enriquecimento ausente ou mínimo; $2 \leq EF < 5$, enriquecimento moderado; $5 \leq EF < 20$, enriquecimento considerável; $20 \leq EF < 40$, enriquecimento muito alto; e $EF > 40$ indica enriquecimento extremamente alto.

Foi calculado o Fator de Contaminação (FC) para cada elemento (Hakanson, 1980), conforme mostrado na Equação 3:

$$\text{Equação 3. } CF = \frac{C_{Ele}}{B_{Ele}}$$

Onde C_{Ele} é a concentração de PTE na amostra de sedimento, e B_{Ele} é o *background* do PTE calculado a partir do presente estudo.

O RI (índice de risco) do PTE foi calculado multiplicando-se o fator de resposta tóxica (Tf) de Hakanson (1980), disponível apenas para As (10), Cd (30), Cr (2), Cu (5), Hg (40), Pb (5) e Zn (1), pelo CF. Assim, $RI < 40$, $40 \leq RI < 80$, $80 \leq RI < 160$ e $RI \geq 160$ sugerem baixo, moderado, alto, muito alto, respectivamente. Com base no RI, foi calculado o PERI geral (Índice de Risco Ecológico Potencial) que é a soma de todos os fatores de risco de elemento único. Assim, $PERI < 150$, $150 \leq PERI < 300$, $300 \leq PERI < 600$, $PERI \geq 600$ indicam risco baixo, moderado, considerável e muito alto (Protano *et al.* 2014).

Tabela 7 – Sumário das classificações utilizadas pelos índices ambientais aplicados aos sedimentos dos testemunhos.

Níveis de EF	Classificação de EF	Níveis de Igeo	Classificação de Igeo	Níveis de RI	Classificação de RI	Níveis de PERI	Efeitos de PERI
E < 2	Contaminação nula ou mínima	<0	Não poluído	RI < 90	Baixo risco ecológico	<150	Baixo risco ecológico
2 < EF < 5	Enriquecimento moderado	0-1	Não poluído a moderadamente poluído	$90 \leq \text{RI} < 180$	Risco ecológico moderado	150-300	Risco ecológico moderado
5 < EF < 20	Enriquecimento significativo	1-2	Moderadamente poluído	$180 \leq \text{RI} < 360$	Alto risco ecológico	300-600	Alto risco ecológico
20 < EF < 40	Enriquecimento muito alto, indicando alto nível de contaminação	2-3	Moderadamente a fortemente poluído	$\text{RI} \geq 360$	Risco ecológico muito alto	>600	Risco ecológico muito alto
EF > 40	Enriquecimento extremamente alto, indicando contaminação extrema	3-4	Fortemente poluído	-	-	-	-
-	-	4-5	Fortemente a extremamente poluído	-	-	-	-
-	-	>5	Extremamente poluído	-	-	-	-

4.5 DATAÇÃO

Dezenove amostras de matéria orgânica sedimentar, cada uma pesando cerca de 2 g, foram coletadas dos testemunhos seguindo critérios estratigráficos e disponibilidade de material orgânico adequado para datação. A seleção das amostras priorizou horizontes ricos em matéria orgânica autóctone, minimizando o risco de idades aparentes causadas por carbono retrabalhado ou de múltiplas fontes. O peso amostral de 2 g garante quantidade suficiente de carbono para análise por Espectrometria de Massas com Acelerador (AMS), considerando os teores típicos de carbono orgânico em sedimentos estuarinos.

Essas amostras foram datadas por Espectrometria de Massas com Acelerador (AMS) nas instalações de Radiocarbono de Vilnius, em Vilnius, LT, e em Beta, em Miami, EUA. A técnica AMS representa o estado da arte em datação radiocarbônica, oferecendo alta precisão (± 20 -30 anos para amostras holocênicas), pequeno tamanho amostral requerido (mg de carbono) e capacidade de datação de amostras com baixo

conteúdo de carbono orgânico. A utilização de laboratórios diferentes permite validação cruzada dos resultados e avaliação da reprodutibilidade interlaboratorial.

Antes da datação, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento com lavagens ácidas (HCl 1N, 60°C) para remoção de carbonatos e contaminantes ácido-solúveis, seguido de tratamento básico (NaOH 1N, 60°C) para remoção de ácidos húmicos e contaminantes alcalino-solúveis, e lavagem ácida final para neutralização. Este protocolo AAA (Acid-Alkali-Acid) é padrão em datação radiocarbônica e visa isolar a fração de carbono orgânico mais confiável para datação, removendo contaminantes que poderiam resultar em idades aparentes incorretas.

A modelagem idade-profundidade foi desenvolvida utilizando acumulação bayesiana por meio do pacote Bacon (Blaauw & Christen 2011) no software RStudio 3.4.1 (R Development Core Team), calibrada pela curva Intcal20c (Reimer *et al.* 2020). O pacote Bacon implementa um modelo bayesiano que combina informações a priori sobre taxas de acumulação sedimentar com idades radiocarbônicas calibradas para produzir modelos idade-profundidade probabilísticos. Este método considera incertezas analíticas, variações nas taxas de sedimentação e irregularidades na calibração radiocarbônica.

A curva de calibração IntCal20 representa a mais recente versão da curva de calibração internacional para o Hemisfério Norte, baseada em dados de anéis de árvores dendrodatados, corais datados por U/Th, espeleotemas e outros registros independentemente datados. Esta curva corrige variações temporais na concentração atmosférica de ^{14}C causadas por mudanças no campo magnético terrestre, atividade solar e outros fatores, convertendo idades radiocarbônicas convencionais em idades calendário calibradas.

O modelo *Bacon* utiliza um processo autoregressivo gamma para modelar variações nas taxas de acumulação sedimentar ao longo do testemunho, permitindo mudanças graduais e abruptas na sedimentação. O método produz distribuições de probabilidade para as idades em cada profundidade, quantificando adequadamente as incertezas associadas ao modelo idade-profundidade. Esta abordagem probabilística é essencial para interpretações paleoclimáticas e paleoambientais precisas, permitindo a propagação adequada de incertezas para análises temporais subsequentes.

4.6 MAPEAMENTO

Os dados geoquímicos foram georreferenciados para o datum e elipsoide WGS84, espacialmente interpolados e reclassificados no SIG_Geoq através do software Quantum GIS, a partir do banco de dados geoquímicos alimentado com os resultados analíticos das amostras de sedimento de fundo. Os dados geoquímicos das amostras, uma vez georreferenciados, foram usados para construir um modelo de ponderação. O IDW se baseia no princípio de que os valores estimados em um ponto não amostrado são influenciados pelas amostras vizinhas. A ponderação é calculada atribuindo-se pesos às amostras com base na distância euclidiana entre os pontos de amostragem e o ponto de interesse. Quanto mais próximo um ponto de amostragem estiver do ponto de interesse, maior será o peso atribuído a ele (Carranza 2008, Lancianese & Dinelli 2015, Liu *et al.* 2021).

5 RESULTADOS

5.1 VALORES DE BACKGROUND GEOQUÍMICO NATURAL, AVALIAÇÃO DE ENRIQUECIMENTO E RISCO ECOLÓGICO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS PARA O COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS A PARTIR DE TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.

5.1.1 Estrutura etária e organização de fácies de planície de maré nos depósitos de manguezais históricos e modernos

Os sedimentos recuperados dos testemunhos do Complexo Estuarino São Marcos (CESM) apresentaram idades máximas de deposição variando de 1567 a 1706 *cal yr BP* (244-383 *cal AD*), com a maioria das idades concentradas no último milênio (Tabela 8). De acordo com os modelos idade-profundidade desenvolvidos, depósitos com menos de 100 *cal yr BP* (equivalente a aprox. 1802-1928 *cal AD*) foram considerados modernos e, nesta pesquisa, interpretados como influenciados por processos recentes. Dentre os ambientes identificados, apenas os depósitos de manguezal apresentam assinaturas tanto no período histórico quanto no moderno, evidenciando a continuidade deste ambiente deposicional ao longo do intervalo avaliado.

Os seis testemunhos sedimentares (Figura 14) exibem uma sucessão estratigráfica heterogênea e bem preservada, dominada por lamelas laminadas e variações locais de bioturbação e compactação. A organização vertical das fácies é compatível com planícies de maré em regime de macromaré, nas quais a energia hidrodinâmica é espacial e temporalmente heterogênea, com correntes intensas em escala do estuário, coexistindo com setores abrigados de baixa energia (manguezais e planícies lamosas) que favorecem a deposição e preservação destes depósitos. Os sedimentos são predominantemente formados pelas lamelas laminadas mostrando graus variáveis de bioturbação (fácies MI¹) e compactação (fácies MI² e MI³), com estruturas convolutas localizadas. A fácies MI¹ constitui o tipo lamítico mais frequente, presente em quatro dos seis perfis analisados (BSM-01, BSM-02, BSM-05, BSM-06), com laminações planas preservadas e ocorrência local de detritos vegetais, raízes e marcas de raiz. Esses indicadores sugerem colonização pós-deposicional em níveis de estabilização inter/supramaré vegetados, nos quais a vegetação de manguezal contribuiu para dissipar energia e reter sedimentos finos. A deposição interpretada para os intervalos laminados corresponde à queda de suspensão durante as estofas de maré, frequentemente organizada em ritmicidade de maré (*mud*

drapes e pacotes rítmicos), como previsto por modelos de planícies dominadas por maré.

Os depósitos cíclicos são expressos com alternâncias de turfa e lama (fácies PMi) e por estratificação lenticular a ondulada (fácies Hl e Hw). A fácies PMi registra alternância rítmica entre níveis lamíticos e níveis turfosos, com predominância visual de lama, consistente com fases de deposição por queda de suspensão durante as estofas de maré alternadas a janelas de acúmulo orgânico superficial. As fácies Hl e Hw denotam condições ligeiramente mais energéticas, com intercalação de lama e areia fina em geometrias lenticulares ou onduladas.

Fácies adicionais incluem sedimentos ricos em matéria orgânica (fácies Pfg), lamas maciças (fácies Mm) e lamas inclinadas desenvolvidas localmente (fácies Mi), além da fácies Mp (lama fitoturbada). Essas fácies compõem o espectro de processos característicos de planícies dominadas por maré, do acúmulo por suspensão à modificação pós-deposicional por vegetação e exposição.

As fácies estão arranjadas em ciclos de afinamento ascendente (*fining upward*) e agrupadas em quatro principais associações faciológicas, representando subambientes distintos de planície de maré: 1) planícies intermarés com manguezais (o depósito mais extenso nesta pesquisa), 2) planícies intermarés lamosas, 3) planícies intermarés mistas e 4) barra de pontal. Esta organização vertical reflete a interação dinâmica entre hidrodinâmica das marés, suprimento sedimentar, colonização da vegetação e mudanças do nível relativo do mar ao longo do tempo (Klein 1971, Daidu *et al.* 2013). A preservação de depósitos de manguezal tanto históricos quanto modernos, fornece um registro estratigráfico único para avaliar condições naturais de *background* versus mudanças ambientais recentes no sistema de manguezal do CESM, constituindo um arquivo sedimentar válido para estabelecimento de valores de referência geoquímica pré-industriais em contraste com as condições ambientais atuais.

Os seis testemunhos foram agrupados em 2 setores principais, o primeiro na margem leste do CESM, sob influência atual das atividades antrópicas portuárias e da ocupação urbana de São Luís (BSM-01, BSM-02 e BSM-03), e o segundo na margem oeste, abrangendo áreas geograficamente mais distantes e menos impactadas diretamente (BSM-04, BSM-05 e BSM-06).

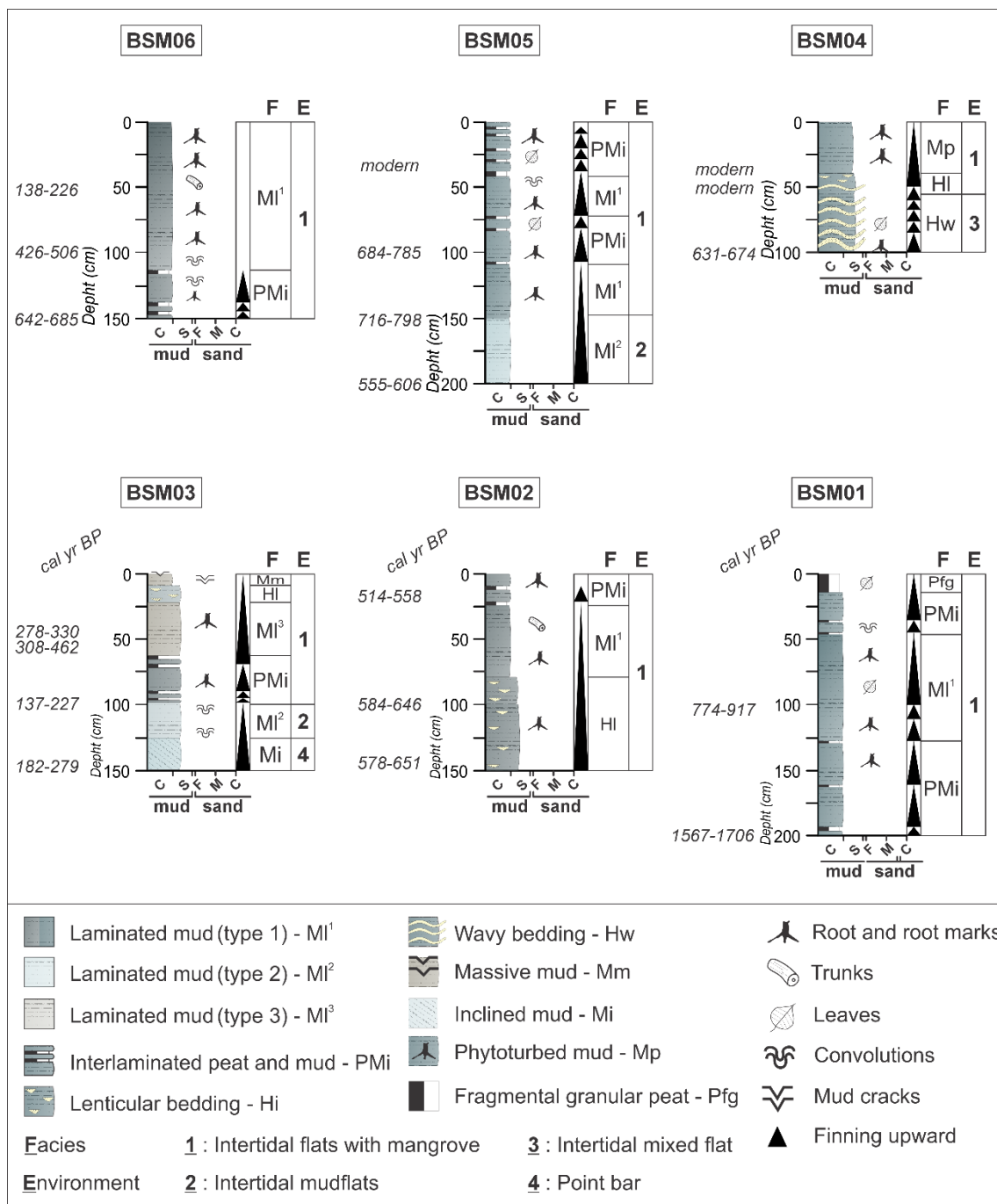


Figura 14— Aspectos texturais e estruturais (fácies) dos sedimentos dos perfis BSM-01 a BSM-06 com profundidade (cm) e idades calibradas. Crédito: Amostragem, descrição e datação de perfis em colaboração com Dr. José Tasso Felix Guimarães (<http://lattes.cnpq.br/9602707802326509>).

Tabela 8 - Datação por radiocarbono (AMS) das amostras sedimentares do CESM. Pré-tratamento do material: sedimento orgânico; lavagens ácidas pMC: carbono moderno. Calibração 2-sigma.

Testemunho	Profundidade (cm)	Código Laboratório	Idade Convencional (^{14}C BP)	Idade Calibrada (cal yr BP)
BSM-01	100	FTMC-MP11-19	930 $\pm$ 28	774-917
BSM-01	200	FTMC-MP11-20	1742 $\pm$ 27	1567-1706
BSM-02	21	BETA 611923	540 $\pm$ 30	514-558
BSM-02	100	FTMC-MP11-17	590 $\pm$ 27	584-646
BSM-02	144	BETA 611924	610 $\pm$ 30	578-651
BSM-03	49	BETA 611920	260 $\pm$ 30	278-330
BSM-03	50	FTMC-MP11-18	323 $\pm$ 26	308-462
BSM-03	100	BETA 611921	180 $\pm$ 30	137-227
BSM-03	150	BETA 611922	140 $\pm$ 30	182-279
BSM-04	30	FTMC-VZ25-1	-39 $\pm$ 30	moderno
BSM-04	50	FTMC-VZ25-2	-304 $\pm$ 30	moderno
BSM-04	100	FTMC-VZ25-3	683 $\pm$ 30	631-674
BSM-05	45	FTMC-VZ25-4	-113 $\pm$ 29	moderno
BSM-05	100	FTMC-VZ25-5	836 $\pm$ 30	684-785
BSM-05	150	FTMC-VZ25-6	868 $\pm$ 29	716-798
BSM-05	200	FTMC-VZ25-7	644 $\pm$ 29	555-606
BSM-06	50	FTMC-VZ25-8	184 $\pm$ 28	138-226
BSM-06	100	FTMC-VZ25-9	386 $\pm$ 30	426-506
BSM-06	150	FTMC-VZ25-10	707 $\pm$ 30	642-685

5.1.2 Geoquímica dos sedimentos.

Para alcançar os objetivos desta pesquisa, foram considerados os elementos maiores Al, Ca, Fe, S, Si e Ti e os elementos-traço As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn, além do conteúdo de carbono orgânico total, o intervalo granulométrico menor do que 0,062mm e o valor médio do tamanho do grão calculado a partir de Folk (1957).

O Al e Fe representam, respectivamente, um traçador conservativo amplamente associado ao aporte terrígeno/alumino silicatado (e da fração argilo siltosa) (Li & Schoonmaker 2003, Salminen *et al.* 2005, Birch 2020) e um elemento redox sensível que forma oxi/hidróxidos com alta capacidade sorptiva para diversos metais (Lion *et al.* 1982, Hatje *et al.* 2003, Adriano 2001), enquanto Si e Ti relacionados a frações granulométricas mais grossas e mudanças de fonte (Ohta *et al.* 2010, Garzanti *et al.* 2009, Force 1991, Hayes 2025). O Ca indexa o componente carbonático/biogênico na análise (Li & Schoonmaker 2003), enquanto o S auxilia no entendimento da intensidade da sulfatoredução e a formação de sulfetos autigênicos (Berner 1983, Silva *et al.* 2022). O conjunto de elementos-traço inclui oito elementos potencialmente tóxicos regulados pela resolução CONAMA 454/2012 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) (Brasil 2012) quanto traçadores adicionais de fonte/processo (Ba, Co, Mo, Sn, V), úteis para discriminar

assinaturas industriais, combustíveis fósseis, condições redox e aportes litogênicos (Chakraborty *et al.* 2014, Adimalla 2020, Zhang *et al.* 2022, Jung *et al.* 2024, Hutchings *et al.* 2020, Reimann & Caritat 2005, Ohta *et al.* 2010).

5.1.2.1 Setor Leste

Os três testemunhos do Setor Leste (BSM-01, BSM-02 e BSM-03) abrangem o Holoceno tardio com idades calibradas que variam, respectivamente, de 1613 a 99 *cal yr BP* (BSM-01), 651 a 50 *cal yr BP* (BSM-02) e 1116,5 a 38,5 *cal yr BP* (BSM-03). Em todos os perfis, a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) domina de forma consistente, com valores próximos de 100% e variação discreta ao longo dos testemunhos (Figura 15). A granulometria média do sedimento (SMGS) confirma o predomínio de siltes lamosos e apresenta um gradiente sutil de tamanho de BSM-01 (mediana 0,0053) para BSM-03 (mediana 0,0087). Entre os elementos maiores, são observados aumentos graduais de SiO_2 e da razão Si/Ti de BSM-01 para BSM-03 (SiO_2 com medianas 47%, 53% e 57%; Si/Ti 53, 61 e 69, respectivamente), enquanto TiO_2 mantém baixa variação em torno de 0,83 a 0,88%. Al e Fe apresentam medianas mais elevadas em BSM-01 e decrescem em direção a BSM-03, ao passo que Ca mostra o comportamento oposto (Figura 15), com valores relativamente mais altos em BSM-03 e um máximo superficial significativo (3,39% a 38,5 *cal yr BP*).

Os valores de carbono orgânico total (COT) são estáveis em toda a sequência, se posicionando predominantemente no intervalo 2 a 3,5%, com medianas de 2,35% (BSM-01), 2,90% (BSM-02) e 2,30% (BSM-03). O enxofre total (S) exibe amplitude maior e uma distribuição espacial contrastante, com mediana mais baixa em BSM-03 (0,27%), intermediária em BSM-01 (0,45%) e mais alta em BSM-02 (0,81%), com picos localizados, como 2,63% em BSM-02 (100 cm, 467 *cal yr BP*) e 1,81% em BSM-01 (30 cm, 259 *cal yr BP*). Em BSM-03 os valores são geralmente baixos, com máximo de 1,12% (140 cm, 1039,5 *cal yr BP*). A razão C/S acompanha essas diferenças, com medianas de 3,66 (BSM-01), 3,40 (BSM-02) e 7,73 (BSM-03), e ocorrências pontuais de valores muito elevados em BSM-02 (até 36 a 330 *cal yr BP*) e valores mínimos acima de 1 em todos os perfis. Nos níveis superficiais modernos presentes nos três testemunhos, COT tende a manter-se no intervalo observado ao longo das colunas, por exemplo, 3,4% em BSM-01 (99 *cal yr BP*) e 3,4% em BSM-02 (100 *cal yr BP*), enquanto que S pode apresentar tanto elevações discretas quanto valores moderados conforme o perfil.

Os elementos-traço exibem um padrão espacial integrado com gradiente decrescente de BSM-01 para BSM-03 nas concentrações típicas de Cr, Ni, Cu, Pb e Zn, mantendo-se, no conjunto, em níveis mais altos no BSM-01 e mais baixos no BSM-03 (Figura 16). Tomando valores de tendência (medianas) como referência, o zinco passa de 55 mg.kg⁻¹ em BSM-01 para 35 mg kg⁻¹ em BSM-03, o chumbo de 18 para 12 mg kg⁻¹ e o cobre de 15,6 para 10,1 mg kg⁻¹, com níquel (22,9 para 14,2 mg kg⁻¹) e cromo (54,5 para 37 mg kg⁻¹) acompanhando o mesmo comportamento. Apesar desse gradiente, destacam-se eventos pontuais significativos, como um máximo de Zn em BSM-02, atingindo 191 mg kg⁻¹ a 130 cm (600 *cal yr BP*), além de um pico isolado de Hg em BSM-03 (0,66 mg kg⁻¹ a 30 cm; 192,5 *cal yr BP*), contrastando com valores em torno de 0,03 mg kg⁻¹ nos demais níveis. Outros eventos mais discretos são o As, em geral próximo de 9 a 10 mg kg⁻¹ nas três sequências, com um máximo de 15,9 mg kg⁻¹ em BSM-03 (80 cm; 577,5 *cal yr BP*), e Cd tipicamente baixo (medianas 0,02 a 0,04 mg kg⁻¹), com valor máximo de 0,13 mg kg⁻¹ no fundo de BSM-01 (1613 *cal yr BP*). Outros elementos-traço (Ba, Co, V, Mn, Sn e Mo) acompanham o padrão espacial observado para Al e Fe, com medianas decrescentes de BSM-01 para BSM-03 e ocorrência de picos localizados, como o Sn até 1,6 mg kg⁻¹ em BSM-01 (1290 *cal yr BP*) e Mo até 1,59 mg kg⁻¹ também em BSM-01 (181 *cal yr BP*) e 1,45 mg kg⁻¹ em BSM-02 (467 *cal yr BP*).

De forma geral, os resultados obtidos do Setor Leste indicam sedimentos muito finos, com variações texturais discretas, enriquecimento relativo de SiO₂ e Ca em direção ao BSM-03, maiores teores de Al-Fe e de elementos potencialmente tóxicos no BSM-01 e feições pontuais de interesse estratigráfico ao longo dos perfis, em especial os picos de S em BSM-02 e de Zn e Hg em níveis específicos de BSM-02 e BSM-03 (Figura 17).

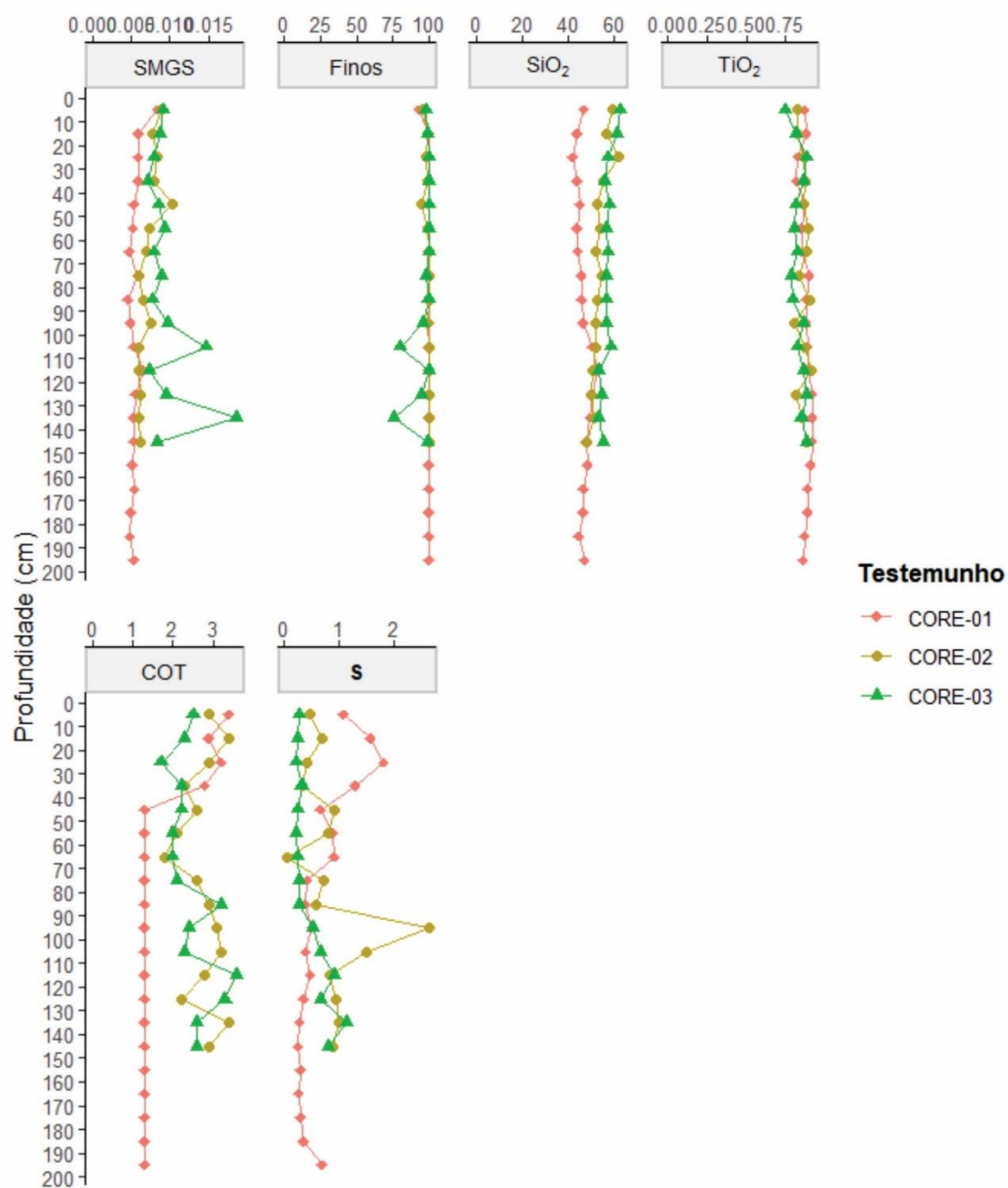


Figura 15– Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para tamanho médio do grão (SMGS), fração fina ($< 63 \mu\text{m}$), SiO_2 , TiO_2 , Carbono Orgânico Total e S total para testemunhos do setor leste.

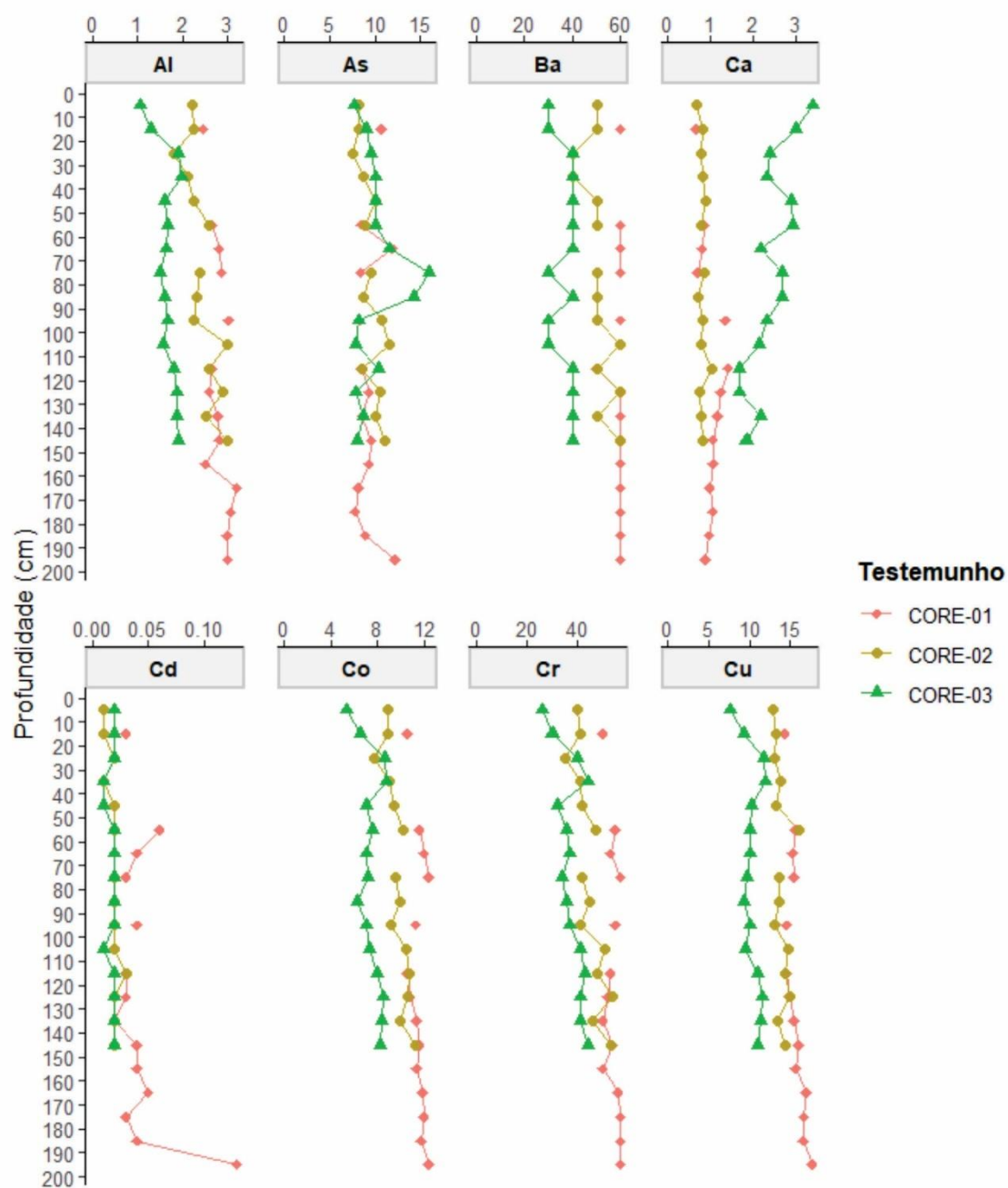


Figura 16 - Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr e Cu mg.kg⁻¹ para testemunhos do setor leste.

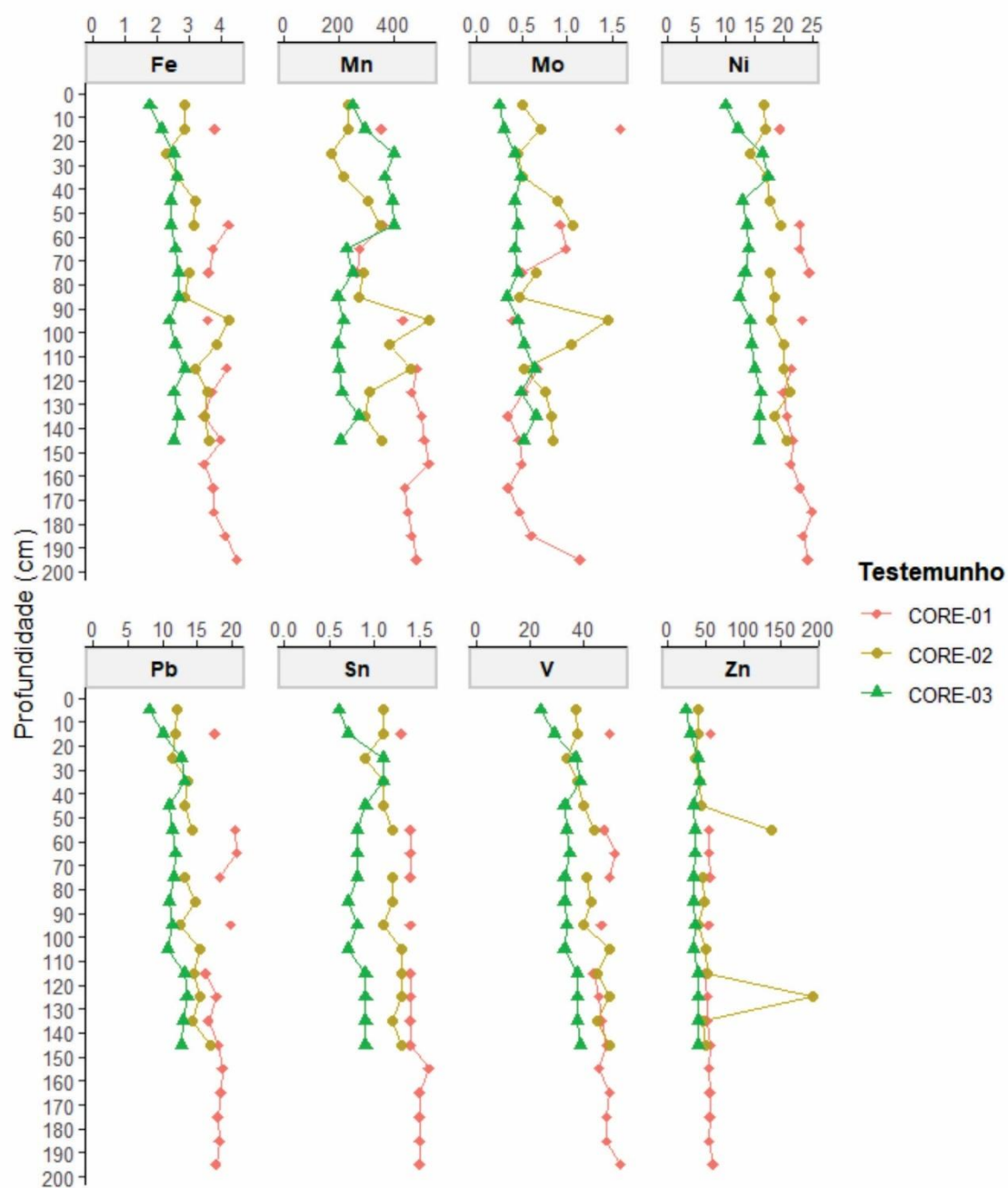


Figura 17- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn em mg.kg⁻¹ para testemunhos no setor leste.

5.1.2.1.1 *Análise exploratória dos dados geoquímicos.*

A análise da matriz de correlação de Spearman (Figura 18) com valores normalizados para o setor leste (BSM01, BSM-02, BSM-03) resultou em correlações geoquímicas robustas que refletem controles mineralógicos e deposicionais específicos desta porção do sistema estuarino. O agrupamento Co-Ni-Sn-Al-V-Cr-Cu-Pb constitui o domínio de correlações mais expressivo, com coeficientes superiores a 0,80. A correlação Co-Ni (0,96) representa a associação mais forte observada, indicando hospedagem conjunta em fases mineralógicas comuns, possivelmente óxidos e hidróxidos de ferro ou sulfetos autigênicos (Lion *et al.* 1982, Berner 1983, Mondal *et al.* 2020). Esta afinidade geoquímica é reforçada pelas correlações Al-Co (0,90) e Al-Ni (0,90), sugerindo controle exercido por argilominerais ou fases ferruginosas associadas à fração fina (Li & Schoonmaker 2003, Salminen *et al.* 2005, Birch 2020).

A participação sistemática do alumínio nas correlações mais elevadas (Al-Co: 0,90; Al-Ni: 0,90; Al-V: 0,89; Al-Sn: 0,88; Al-Cu: 0,84; Al-Ba: 0,82; Al-Cr: 0,80) demonstra o papel da matriz argilosa como hospedeiro principal destes elementos no setor leste (Ohta *et al.* 2010, Lion *et al.* 1982, Birch 2020). Esta assinatura é consistente com processos de adsorção e coprecipitação em argilominerais, particularmente caulinita e illita/esmectita, que concentram elementos de transição através de substituições isomórficas e complexação superficial (Adriano 2001, Li & Schoonmaker 2003, Hunter & Liss 1979).

O par SiO₂-TiO₂ (0,89) representa uma associação mineralógica distinta, refletindo a presença de minerais resistentes ao intemperismo como quartzo e rutilo/ilmenita. A correlação Finos-SiO₂ (0,87) e Finos-TiO₂ (0,86) indica que estes minerais ocorrem preferencialmente na fração granulométrica mais fina, sugerindo fracionamento hidrodinâmico ou processos de alteração que concentram estas fases em frações específicas (Garzanti *et al.* 2009, Ohta *et al.* 2010).

A correlação Mo-S (0,80) sinaliza condições geoquímicas redutoras localizadas, onde molibdênio pode formar complexos com S ou precipitar como sulfetos autigênicos (Hutchings *et al.* 2020, Berner 1983). Esta associação é diagnóstica de ambientes com baixo potencial redox, comuns em zonas de acumulação de matéria orgânica ou em microambientes anóxicos dentro do sedimento (Hedges & Keil 1995, Hutchings *et al.* 2020).

As correlações envolvendo elementos potencialmente tóxicos (Co-Pb: 0,83; Ni-Pb: 0,83; Cr-Pb: 0,81; Pb-V: 0,82) indicam processos de concentração conjunta, possivelmente relacionados à adsorção em fases ferruginosas ou incorporação em minerais secundários (Lion *et al.* 1982, Hatje *et al.* 2003). A consistência destas associações reforça o controle geoquímico sobre a distribuição destes elementos no setor leste. A correlação SiO₂-SMGS (0,84) estabelece relação entre a composição silicática e as características granulométricas, indicando que sedimentos mais ricos em sílica apresentam distribuições granulométricas específicas, possivelmente relacionadas à seleção hidrodinâmica durante o transporte e deposição (Folk & Ward 1957, Dyer 1995, Geyer & MacCready 2014).

O conjunto de correlações observado no setor leste caracteriza um ambiente deposicional onde a fração argilosa exerce controle dominante sobre a distribuição de elementos de transição, com participação subordinada de minerais resistentes ao intemperismo e fases autigênicas formadas sob condições redutoras localizadas (Hatje *et al.* 2003, Winterwerp & van Kesteren 2004, Salminen *et al.* 2005, Burchard *et al.* 2018).

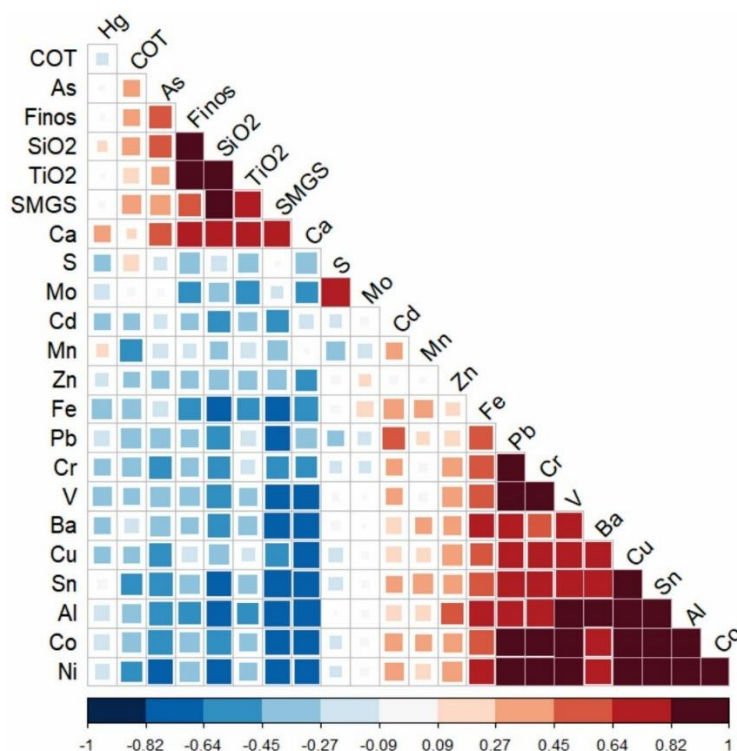


Figura 18– Matriz de correlação (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.

O dendrograma para o setor leste (Figura 19), construído com distância 1-r (correlação de Spearman), demonstra uma estrutura clara em três grupos geoquímicos quando aplicado o corte em h:1,5, com subgrupos bem definidos a h:1. O primeiro agrupamento (em verde) reúne indicadores predominantemente sedimentares e de matriz: o núcleo mais próximo é o par SiO₂-Finos (fração <63 µm), ao qual TiO₂ se agrega em altura baixa. Dentro do mesmo domínio observam-se ainda os pares Ca-SMGS e COT-As. Hg configura um subgrupo isolado ao corte h:1, integrando-se ao bloco textural apenas em alturas ligeiramente superiores no plano 1-r. Essa configuração indica que variáveis de composição detrítica e de textura compartilham um mesmo gradiente, com As covariando com a porção fina/argilosa por intermédio da matéria orgânica, enquanto Hg apresenta comportamento mais autônomo dentro do grupo (Figura 19).

Entre o bloco textural e o conjunto predominantemente metálico, destaca-se um segundo agrupamento (em laranja), formado apenas por S e Mo. A ligação desses dois elementos ocorre a uma altura intermediária, mantendo-os separados tanto do grupo textural quanto do metálico até níveis hierárquicos mais altos. O par S-Mo apresenta sinal próprio no dendrograma e só é incorporado aos demais domínios em alturas superiores (Figura 19).

O terceiro agrupamento (em azul) concentra a maioria dos elementos potencialmente tóxicos e metais de transição, além de Al e Fe, organizados em sub blocos coerentes quando o corte é refinado para h:1. Entre as associações mais significativas estão os pares Ni-Co e Cu-Sn. Observa-se também o sub bloco V-Al e o par Fe-Pb, ao qual Zn se associa em altura próxima. Mn-Cd formam um par coeso próprio. Cr conecta-se a esse conjunto em altura intermediária, articulando os ramos V-Al e Fe-Pb-Zn. Ba integra-se ao ramo que reúne Ni-Co e Cu-Sn (Figura 19).

Observando as alturas de fusão, o pacote metálico azul se consolida antes de ser unido ao par S-Mo, e ambos só então se conectam ao bloco textural verde em alturas ainda maiores. Isto indica que, do ponto de vista estatístico, três frentes de variabilidade explicam a maior parte da organização das variáveis: uma frente textural/detrítica-orgânica (SiO₂, TiO₂, Finos, SMGS, Ca, com COT-As como par e Hg com comportamento mais singular), uma frente S-Mo com sinal próprio, e uma frente metálica extensa estruturada por Ni-Co, Cu-Sn, V-Al, Fe-Pb (com Zn associado) e Mn-Cd, além da posição de Cr como elo entre sub blocos e de Ba junto ao ramo Ni-Co/Cu-Sn (Figura 19).

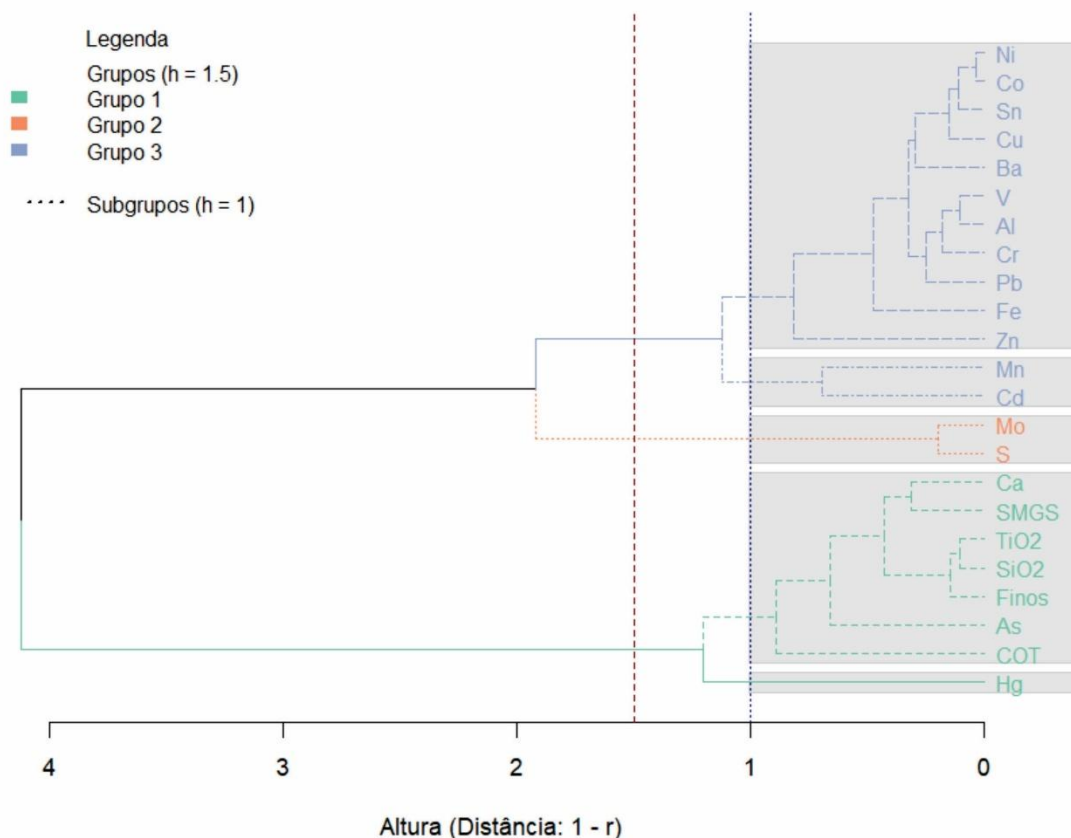


Figura 19 – Análise de agrupamentos baseados em concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 μm ; COT: Carbono Orgânico Total.

A análise de componentes principais (Figura 19) robusta dos dados do setor leste (BSM01, BSM02, BSM03) identificou cinco fatores principais que explicam 77,3% da variância total, revelando controles geoquímicos hierárquicos sobre a distribuição elementar (Tabela 9).

O primeiro fator (F1: 46,9%) é caracterizado por *loadings* positivos elevados para: Sn (1,38), Cu (1,29), Mn (1,23), Co (1,17), Ni (1,12), Al (1,11), Fe (1,08), Pb (0,89), Ba (0,79), V (0,77) e Cr (0,73). Os *loadings* negativos para As (-1,30), Ca (-1,04), SMGS (-0,92), SiO₂ (-0,68), COT (-0,66) e Finos (-0,52) estabelecem uma polarização geoquímica significativa entre sedimentos argilosos enriquecidos em metais e frações dominadas por quartzo e carbonatos. Esta associação reflete o controle exercido pela matriz argilosa e óxidos e hidróxidos de ferro sobre elementos de transição, confirmado pelas correlações muito altas na matriz de Spearman (Co-Ni: 0,96; Al-Co: 0,90; Al-V: 0,89). O alumínio atua como normalizador granulométrico, indicando o aporte terrígeno argiloso, enquanto Fe e Mn controlam a distribuição de metais através de processos de

coprecipitação e adsorção em fases ferruginosas. Esta estrutura é consistente com estudos de sedimentos estuarinos que documentam a covariação de metais traço com Al/Fe e fundamenta práticas de normalização geoquímica para separar variabilidade granulométrica de assinaturas antropogênicas (Brady *et al.* 2015, Li & Schoonmaker 2003).

O segundo fator (F2: 11,4%) discrimina elementos com alta mobilidade geoquímica, destacando Cd (1,12), Pb (0,81) e As (0,77), acompanhados por Ba (0,53), Ca (0,44) e Fe (0,35). Os *loadings* negativos para Hg (-0,49) e Mn (-0,36) estabelecem comportamentos contrastantes. Esta configuração é típica de ambientes estuarinos onde Cd, Pb e As respondem similarmente às variações de pH, salinidade e potencial redox, formando complexos solúveis ou precipitando como fases secundárias. A associação com Ba e Ca sugere influência de fases carbonáticas e sulfatadas na distribuição destes elementos.

O terceiro fator (F3: 7,45%) é dominado por S (1,17) com participação de Mo (0,56), reproduzindo a correlação Mo-S (0,802) observada na matriz de Spearman. Esta associação indica condições geoquímicas redutoras localizadas, onde enxofre forma complexos com molibdênio ou precipita como sulfetos autigênicos. A separação hierárquica deste fator demonstra processos geoquímicos específicos, independentes do controle argiloso (F1) e da mobilidade elementar (F2).

O quarto fator (F4: 6,95%) caracteriza uma associação organo-ferruginosa, com *loadings* positivos para Mo (0,64), Fe (0,53) e COT (0,40), contrastando com Ca (-0,44), Mn (-0,48) e Pb (-0,49). Esta configuração sugere processos onde Fe reativo e matéria orgânica interagem para controlar a distribuição de elementos redox-sensíveis, enquanto Mn segue dinâmica particular relacionada a condições redox locais. A literatura sobre geoquímica de sedimentos costeiros documenta associações similares, onde óxidos e hidróxidos de ferro reativos se associam à matéria orgânica, criando microambientes que controlam o fracionamento de elementos sensíveis às condições redox.

O quinto fator (F5: 4,58%) representa um componente orgânico independente, dominado por COT (0,67) com contribuições negativas para Mo (-0,66), Mn (-0,44) e Ca (-0,44). Esta estrutura indica que parte da variação da matéria orgânica não é colinear com os controles metal-argiloso (F1), sulfetado (F3) ou organo-ferruginoso (F4), mantendo autonomia estatística.

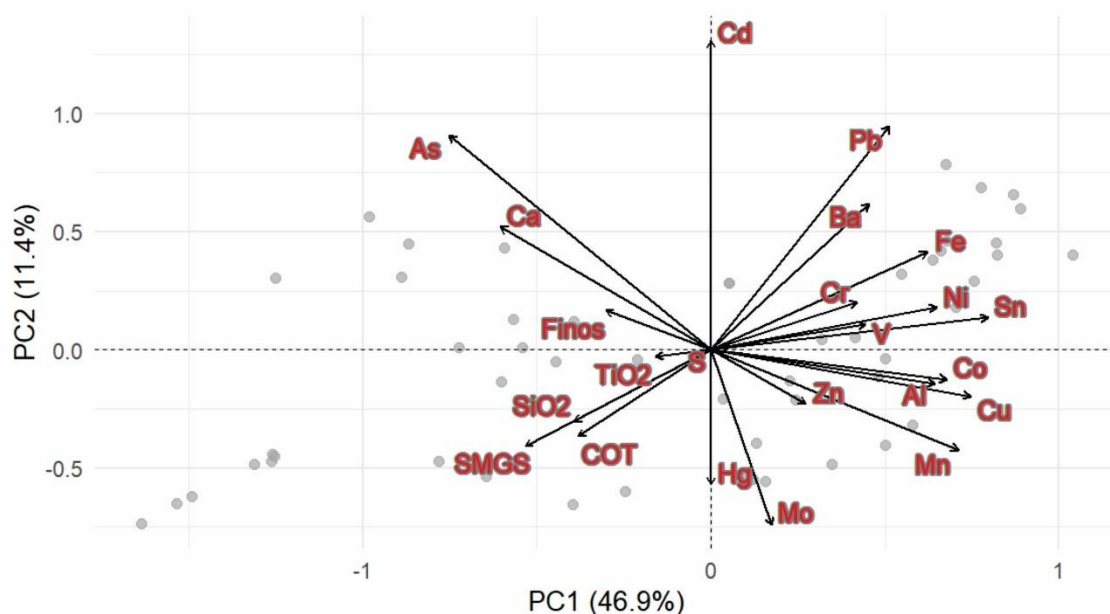


Figura 20– Biplot de componentes principais (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor leste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 μm ; COT: Carbono Orgânico Total.

Tabela 9 - Cargas dos cinco primeiros componentes principais (PC1–PC5) obtidas por PCA (rPCA, dados composicionais em CLR) para perfis sedimentares do setor leste do CESM.

Variavel	F1	F2	F3	F4	F5	(continua)
						Comunalidades
SMGS	-0,92	-0,35	-0,17	0,06	-0,15	0,62
Finos	-0,52	0,14	-0,15	-0,28	0,11	0,25
SiO2	-0,68	-0,26	-0,48	0,18	0,06	0,48
TiO2	-0,27	-0,02	-0,05	-0,11	0,02	0,06
COT	-0,66	-0,31	0,17	0,4	0,67	0,71
S	0,02	-0,01	1,17	-0,24	-0,17	0,88
Al	1,11	-0,12	-0,09	0,26	0,17	0,82
As	-1,3	0,77	-0,27	0,73	-0,32	1,82
Ba	0,79	0,53	0	0,47	0,26	0,72
Ca	-1,04	0,44	-0,16	-0,44	-0,44	1,03
Cd	0	1,12	0,05	0,12	-0,11	0,77
Co	1,17	-0,11	0,25	0,16	0,06	0,89
Cr	0,73	0,17	-0,06	-0,04	0,07	0,34
Cu	1,29	-0,17	-0,38	0,15	-0,14	1,14
Fe	1,08	0,35	-0,14	0,53	-0,3	1,01
Hg	0	-0,49	-0,37	-0,05	-0,02	0,23
Mn	1,23	-0,36	-0,52	-0,48	-0,44	1,41
Mo	0,3	-0,63	0,56	0,64	-0,66	1
Ni	1,12	0,16	-0,22	0,03	0	0,8

Variável	F1	F2	F3	F4	F5	(conclusão)
						Comunalidades
Pb	0,89	0,81	0,18	-0,49	0,08	1,04
Sn	1,38	0,12	0,09	-0,14	0,01	1,17
V	0,77	0,09	-0,07	0,14	0,24	0,41
Zn	0,47	-0,19	-0,06	0,16	-0,02	0,18
Eigenvalue	17,81	4,34	2,83	2,64	1,74	
Variância (%)	46,9	11,44	7,45	6,95	4,58	
Cum. var. (%)	46,9	58,34	65,79	72,74	77,32	

5.1.2.1.2 Valores de referência e background geoquímico

A determinação de valores de *background* natural para elementos potencialmente tóxicos no setor leste foi realizada através do método mMAD aplicado às 43 amostras dos testemunhos BSM-01 a 03 (Tabela 10). A análise considerou a classificação temporal dos sedimentos em duas categorias principais: sedimentos modernos (manguezal moderno) para referência de *baseline* geoquímico e sedimentos históricos (manguezal histórico, planície lamosa intermaré e barra de pontal) para referência de *background* natural, permitindo uma avaliação evolutiva das condições geoquímicas do sistema estuarino. Também foram calculados os valores de *background* natural para os perfis individualmente, e os resultados encontram-se em anexos.

Os sedimentos modernos, representados pelas fácies Pfg, PMi e Mm, amostras superficiais dos três testemunhos, estabelecem a linha de base geoquímica contemporânea do setor leste. A variabilidade entre essas fácies reflete diferentes ambientes deposicionais atuais, com influência direta da correlação positiva entre fração argilosa e elementos traço previamente identificada. As concentrações de elementos maiores nos sedimentos modernos indicam composições moderadas de Al (2,25%) e Fe (2,91%), refletindo a composição média das três fácies com diferentes graus de enriquecimento em fases aluminossilicatadas. Para elementos potencialmente tóxicos, os valores modernos variam desde concentrações muito baixas para Cd e Hg a até concentrações moderadas para elementos como Cr, V e Zn.

Os sedimentos históricos, abrangendo fácies Pfg, PMi, MI1, MI2, HI, Hw e MI distribuídas ao longo dos três testemunhos, apresentam maior representatividade de fácies antigas com variabilidade granulométrica mais ampla. Os valores de *background* históricos mostram concentrações sistematicamente elevadas em relação aos sedimentos modernos, com Al (4,14%) e Fe (5,52%) refletindo maior representatividade de fácies

argilosas na composição média histórica. A comparação quantitativa entre períodos aponta fatores de enriquecimento histórico variando de $1,33\times$ (Cu) a $2,91\times$ (Mn) para a maioria dos elementos, com destaque para Pb ($2,10\times$), Cd ($2,00\times$) e Mn ($2,91\times$). O Mo apresenta comportamento contrastante, com concentrações históricas inferiores às modernas (fator $0,66\times$), possivelmente relacionado a mudanças nas condições redox do sistema ao longo do tempo. A planície lamosa intermaré e barra de pontal mostraram notável similaridade com os valores modernos dos testemunhos, com diferenças relativas inferiores a 20% para a maioria dos elementos.

A comparação com os valores orientadores presentes na resolução CONAMA 454/2012 demonstra que os valores modernos permanecem continuamente abaixo dos limites L1 para os 8 elementos regulamentados. Os valores históricos também se mantêm abaixo dos limites L1, com exceção do Ni que apresenta excedência discreta ($1,33\times$). Nenhum valor, em ambos os períodos, excede os limites L2, indicando baixo potencial de efeitos adversos segundo os critérios nacionais. A avaliação segundo os *Sediment Quality Guidelines* canadenses indica padrão similar, com os valores modernos excedendo discretamente apenas o TEL para As, enquanto os valores históricos excedem o TEL para As e Ni. Todos os valores permanecem significativamente abaixo dos respectivos limites PEL, confirmando a qualidade geoquímica adequada dos sedimentos do setor leste.

Tabela 10 – Valores de background natural de amostras agrupadas por fácies sedimentares para o setor leste, calculados pelo método mMAD, em comparação com valores de *baseline* geoquímico CESM 2021 (este estudo), e legislações ambientais. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N° 454 de 2012; SQGs: *Sediment Quality Guidelines*; TEL: *Threshold Effect Level*; PEL: *Probable Effect Level*; NA: Não Aplicável. Concentrações em mg.kg⁻¹, exceto Al e Fe, expressos em %.

	Setor Leste					CESM 2021 (sedimentos de fundo)	CONAMA 454/2012		Sediment Quality Guidelines (SQGs)	
	(BSM-CORE-01 a 03)						L1	L2	TEL	PEL
	Manguezal (Moderno)	Manguezal (Histórico)	Planície Lamosa Intermaré	Barra de Pontal						
Al	22497	41394	19720	19807	6804	NA	NA	NA	NA	
Fe	29096	55157	27661	28789	32682	NA	NA	NA	NA	
As	8,2	13,24	7,9	9,45	6,07	19	70	7,24	41,6	
Ba	50	85,77	40,0	40,0	66,41	NA	NA	NA	NA	
Cd	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	1,2	7,2	0,68	4,21	
Co	8,9	15,11	9,57	8,6	4,85	NA	NA	NA	NA	
Cr	43,03	71,82	41,0	47,15	28,74	81	370	52,3	160	
Cu	14,02	18,60	12,87	11,81	10,94	34	270	18,7	108	
Hg	0,02	0,03	0,03	0,02	0,08	0,3	1,0	0,13	0,7	
Mn	251,44	732,48	200,99	361,48	415,58	NA	NA	NA	NA	
Mo	1,36	0,9	0,67	0,83	0,70	NA	NA	NA	NA	
Ni	17,6	27,7	17,38	16,0	13,23	20,9	51,6	15,9	42,8	
Pb	12,5	26,25	14,32	13,0	10,69	46,7	218	30,2	112	
Sn	1,1	1,99	0,9	0,9	1,00	NA	NA	NA	NA	
V	40,04	61,47	38,0	40,01	23,36	NA	NA	NA	NA	
Zn	42,03	73,69	39,0	41,0	81,88	150	410	126	271	

5.1.2.2 Setor Oeste

Assim como no setor leste, os três testemunhos do setor oeste (BSM-04, BSM-05 e BSM-06) registram sequências predominantemente históricas, com idades calibradas distribuídas, em cada perfil, entre 70 e 554 *cal yr BP* (BSM-04), 69 e 893 *cal yr BP* (BSM-05) e 70 e 648 *cal yr BP* (BSM-06). Em todos os casos, apenas as camadas mais rasas do registro se enquadram no intervalo moderno (≤ 100 *cal yr BP*), representando de 5 a 10% das amostras. Texturalmente, os sedimentos são finos em todo o setor, com domínio da fração $< 63 \mu\text{m}$ nos três testemunhos (Figura 21), com 100% em BSM-05 e 99,2% em BSM-06, enquanto BSM-04 conserva maior variabilidade (mediana 83,3%). Os valores médios de tamanho de grão (SMGS) acompanham esse padrão, com material mais fino em BSM-05 (mediana 7 μm) e BSM-06 (9 μm) e ligeiramente mais grosso em BSM-04 (16 μm), todos no tamanho silte. Entre os elementos maiores, há contrastes relevantes, como BSM-04 que apresenta SiO₂ e Si/Ti mais elevados (medianas 70,6% e 90,5), enquanto BSM-05 reúne as maiores medianas de Al, Fe e Ca (2,53%, 3,38% e

0,73%, respectivamente). O perfil BSM-06 mantém SiO₂ intermediário (60,7%) e TiO₂ relativamente alto (1,03), com Ca muito baixo (0,09).

Os valores de COT e S (Figura 21) exibem padrão pouco complexo ao longo dos perfis. Considerando as medianas por testemunho, o COT é mais alto em BSM-04 (1,38%) e mais baixo em BSM-06 (0,85%), enquanto o S atinge valores medianos mais elevados em BSM-05 (0,85%) e muito reduzidos em BSM-06 (0,07%). Em consequência, as razões COT/S mostram três regimes bem definidos, com valores baixos a intermediários em BSM-04 (mediana 1,53; intervalo 0,93 a 4,45), baixos a moderados em BSM-05 (1,39; 0,83 a 12,57) e um patamar distintamente alto em BSM-06 (12,14; 0,79 a 17,43). A distribuição vertical reforça essas diferenças, em BSM-04, as camadas rasas (≤ 30 cm, inclusive no intervalo moderno) concentram as maiores medianas de COT e S, reduzindo em profundidade. Em BSM-05, o COT tende a diminuir com a profundidade enquanto o S aumenta, comprimindo a razão COT/S nos níveis antigos. No BSM-06 predomina S muito baixo ao longo da sequência histórica, com aumento pontual na superfície moderna, o que contrasta com COT ligeiramente crescente em profundidade.

O conjunto de elementos-traço (Figuras 22 e 23) sustenta a compartimentação entre os perfis e permanece, em geral, em faixas relativamente estáveis ao longo dos testemunhos. As medianas indicam que BSM-05 reúne os maiores níveis para a maioria destes elementos (Co 14,35, Cr 50, Cu 18, Ni 19,5, Pb 13,65, V 45, Zn 49,5 e Mn 308,5 mg kg⁻¹), seguido por BSM-06 (Co 12,5, Cr 44, Cu 14,8, Ni 16,5, Pb 12, V 39, Zn 43 e Mn 291 mg kg⁻¹) e por BSM-04, que apresenta as menores medianas (Co 8,25, Cr 33,5, Cu 11, Ni 12,7, Pb 7,8, V 28,5, Zn 30, Mn 142,5 mg kg⁻¹). Entre os elementos voláteis e semi-metais, Hg permanece uniforme nos três perfis (mediana 0,02 mg kg⁻¹), enquanto Mo alcança mediana superior em BSM-04 (1,16 mg kg⁻¹) frente a BSM-05 (0,675) e BSM-06 (0,73). Ba e As acompanham o gradiente geral (medianas mais altas em BSM-05, intermediárias em BSM-06 e mais baixas em BSM-04), e Sn mantém variação estreita, com medianas de 0,90 (BSM-04), 1,25 (BSM-05) e 1 mg kg⁻¹ (BSM-06). Assim, os registros do setor oeste mostram sedimentos finos (silte) e relativamente homogêneos, com diferenças consistentes entre perfis: BSM-05 concentra os maiores teores de Al, Fe, Ca e de boa parte dos metais traço, enquanto BSM-04 se distingue por SiO₂ e Si/Ti elevados e por Mo discretamente maior, e BSM-06 por baixa abundância de S ao longo do pacote histórico e razões COT/S notavelmente altas, com um horizonte superficial moderno que contrasta com o restante do perfil.

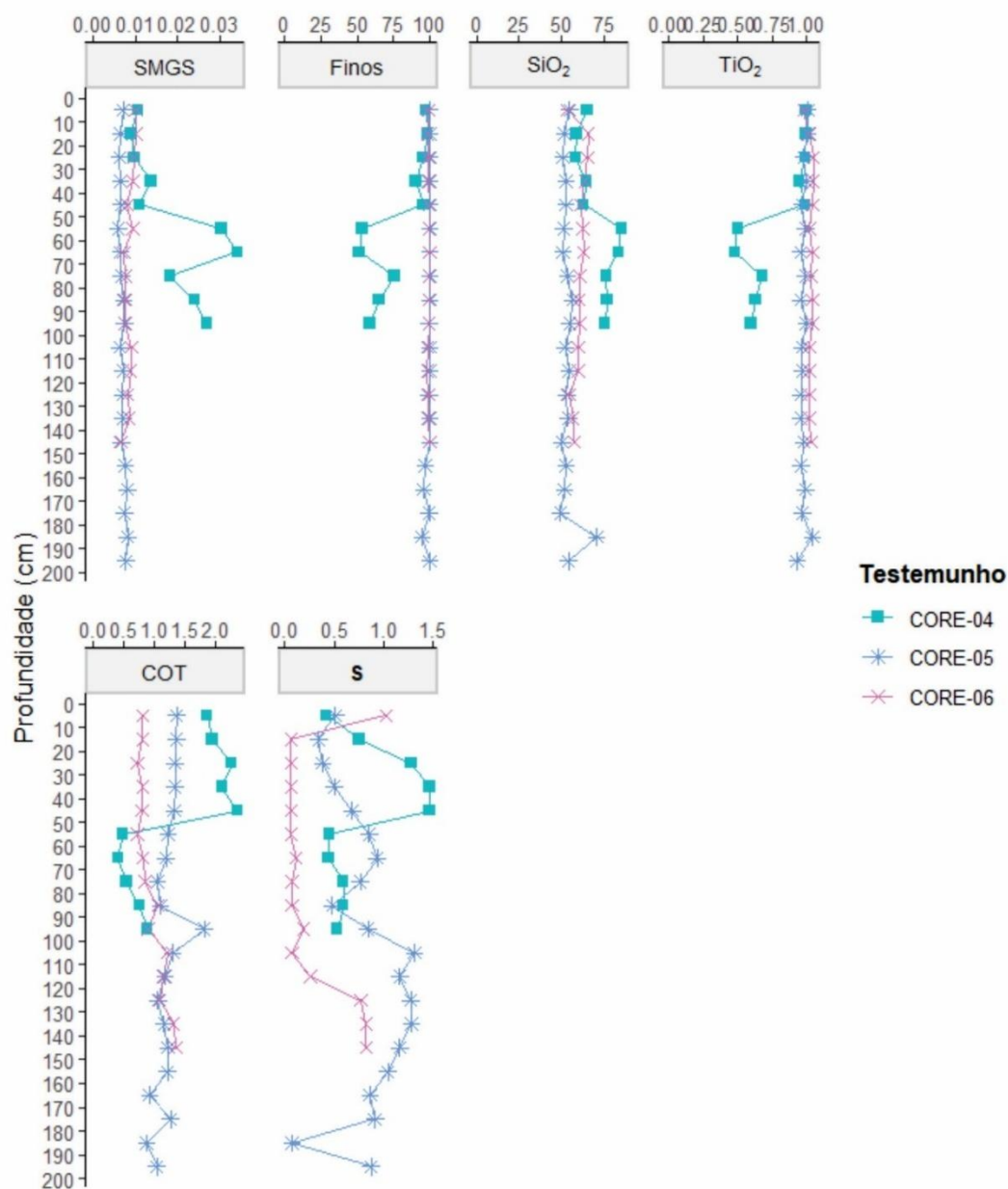


Figura 21– Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para tamanho médio do grão (SMGS), fração fina ($< 63 \mu\text{m}$), SiO_2 , TiO_2 , Carbono Orgânico Total e S total para testemunhos do setor oeste.

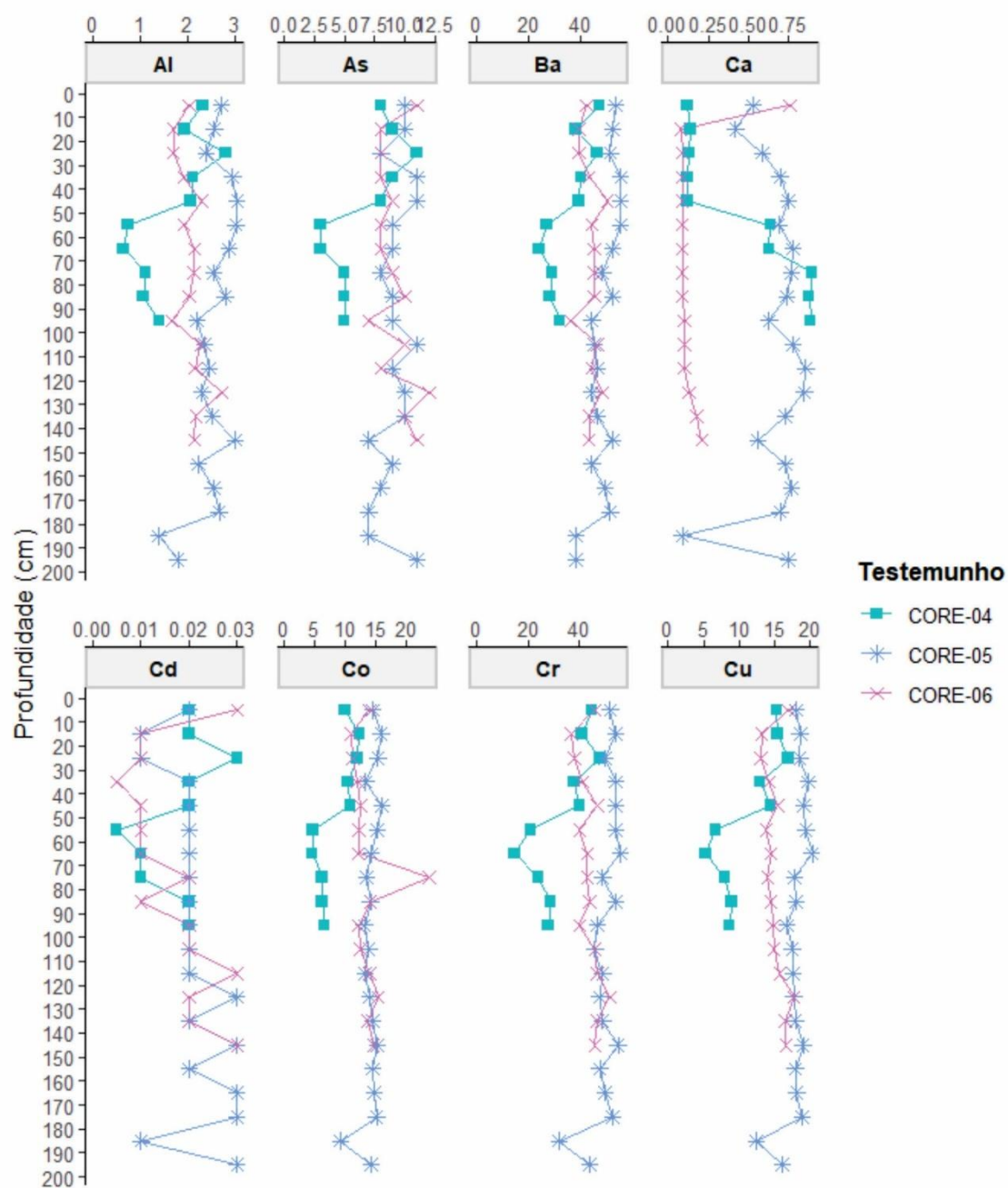


Figura 22- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr e Cu mg.kg⁻¹ para testemunhos do setor oeste.

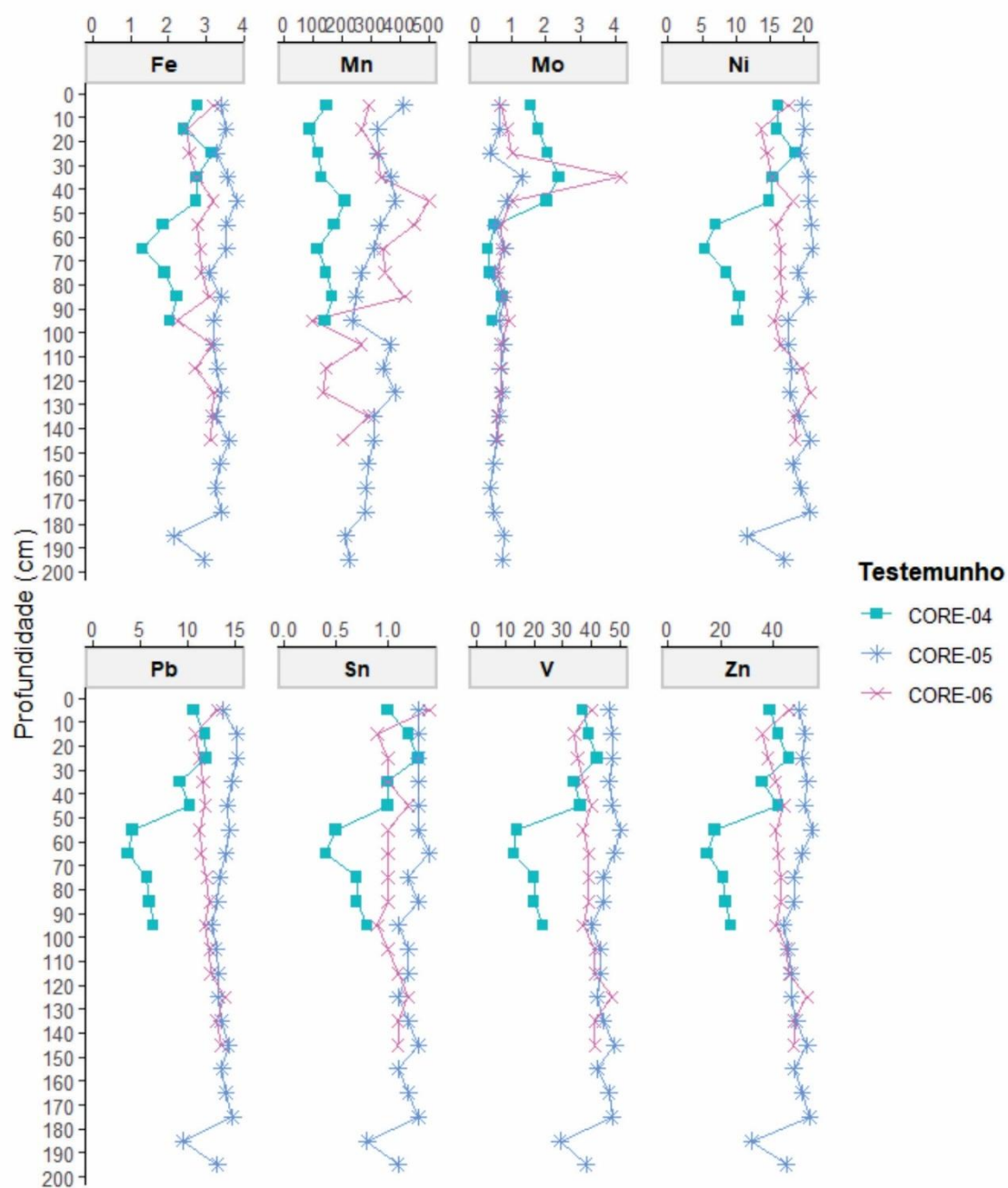


Figura 23- Gráfico de perfil geoquímico de profundidade para Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn em mg.kg⁻¹ para testemunhos no setor oeste.

5.1.2.2.1 *Análise de correlação e agrupamento hierárquico*

No setor oeste (BSM-04, BSM-05 e BSM-06), a matriz de correlação em base CLR (Figura 24) evidencia três eixos de coocorrência que se repetem de forma consistente nas amostras. O primeiro é um núcleo metálico muito coeso, com correlações muito altas entre V, Zn, Pb, Ni, Cu e Cr, às vezes superiores a 0,95, ao qual se somam Al e Co com amarrações igualmente fortes. Esse arranjo indica que esses elementos variam de maneira sincronizada no conjunto de camadas, permanecendo integrados à mesma fração sedimentar e ao mesmo pacote de variáveis texturais. Este padrão de codistribuição com Al e Fe é amplamente descrito na literatura para a fração argilo-siltosa e seus óxi-hidróxidos, que funcionam como excelentes indicadores de normalização geoquímica. Um segundo eixo, também muito robusto, é textural: “Finos” apresenta correlação quase perfeita com TiO_2 ($r:0,97$) e, de forma coerente, SiO_2 correlaciona muito fortemente com o diâmetro médio do grão (SMGS, $r:0,93$). Essa repetição da coassociação “Finos- TiO_2 - SiO_2 -SMGS” sustenta que a componente litoquímica controlada pela textura permanece separável do pacote metálico quando os dados são tratados em espaço composicional.

Um terceiro eixo reúne relações de sinal oposto, onde o S correlaciona muito negativamente com TiO_2 e com “Finos” ($r:-0,85$ e $-0,84$, respectivamente) e Cd acompanha a direção de S, enquanto Cu mostra correlação negativa com SMGS ($r:-0,83$). Em síntese, os resultados do oeste mostram: i) um bloco metálico altamente correlacionado e alinhado a Al/Fe; ii) uma componente textural siliciclástica, representada por “Finos- TiO_2 - SiO_2 -SMGS”; iii) um conjunto S-Cd que varia de forma quase ortogonal aos dois anteriores. Em comparação, o setor leste exibiu um núcleo metálico semelhante amarrado a Al/Fe, o mesmo feixe textural “Finos- TiO_2 - SiO_2 -SMGS”, porém com S e Mo positivamente associados, ao passo que no oeste S se dissocia do pacote fino. Essa comparação confirma que as relações metal-Al/Fe e o efeito granulométrico são estáveis entre setores, enquanto a posição do S é o ponto de maior contraste.

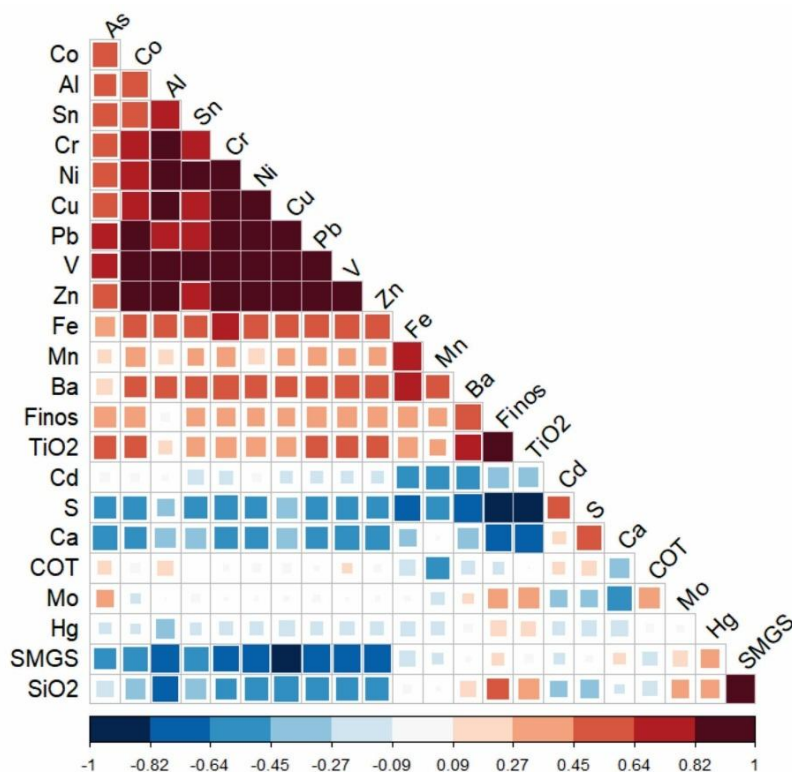


Figura 24– Matriz de correlação (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 μm ; COT: Carbono Orgânico Total.

A análise de agrupamento hierárquico no setor oeste (Figura 25) aplicada aos dados geoquímicos normalizados (CLR - *Centered Log-Ratio*) mostrou uma estrutura organizacional clara dos elementos e parâmetros sedimentológicos, definindo três grupos principais distintos no nível de corte $h = 1,5$ (distância 1 - r). O primeiro grupo reúne elementos e parâmetros relacionados ao controle textural e à matéria orgânica: SiO₂, SMGS, Hg, Mo e COT (carbono orgânico total). Esta associação reflete um eixo composicional onde a variabilidade granulométrica coocorre com elementos que apresentam alta afinidade pela matéria orgânica e por condições redutoras. O segundo grupo define uma associação geoquímica centrada em Ca, S e Cd, representando um eixo composicional relacionado às fases carbonáticas e sulfídicas. O terceiro grupo constitui o agrupamento mais extenso e coeso, reunindo a maioria dos elementos de transição e elementos conservativos: Mn, Fe, Ba, TiO₂, Finos, Zn, V, Pb, Cu, Ni, Cr, Al, Sn, Co e As. Esta associação representa o núcleo litófilo do sistema, fundamentado na matriz aluminossilicatada e nos oxihidróxidos de Fe-Mn que constituem as principais fases portadoras de elementos traço.

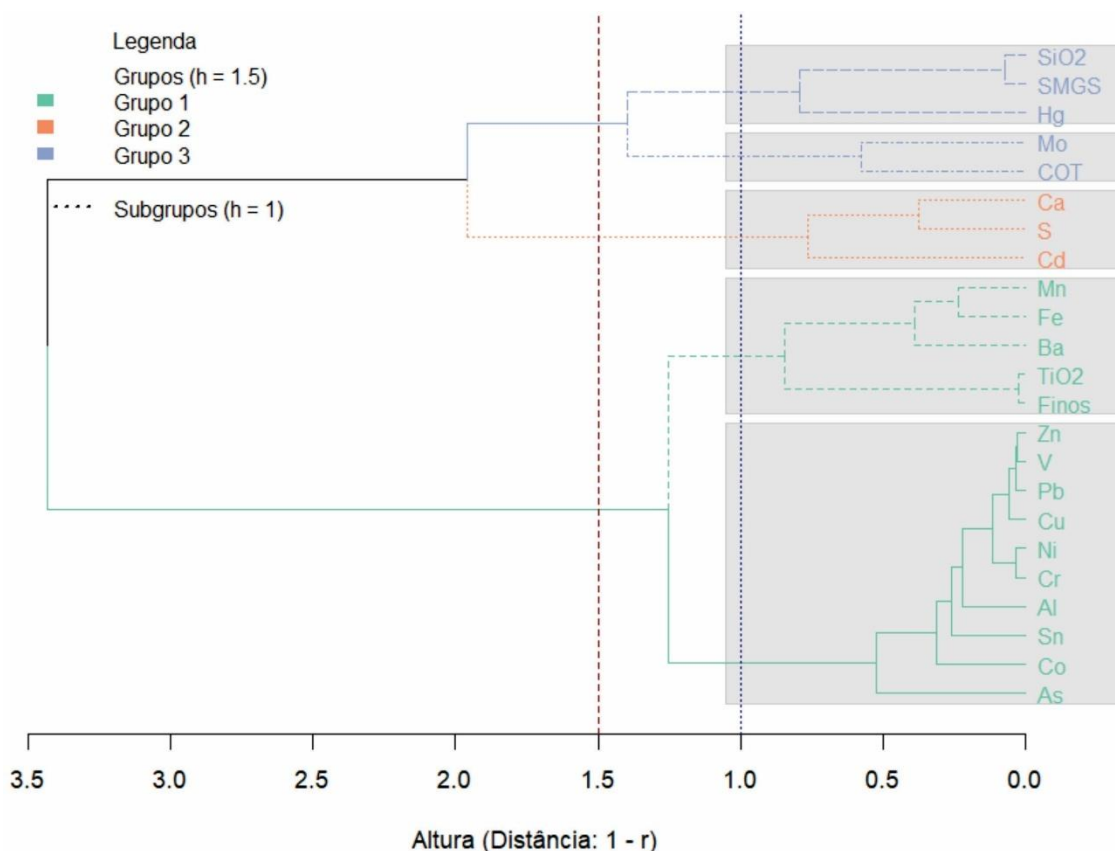


Figura 25– Análise de agrupamentos baseados em concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 μ m; COT: Carbono Orgânico Total.

A Análise de Componentes Principais (Figura 26) do setor oeste resume essa estrutura em cinco fatores que explicam 73,8% da variância (Tabela 11). O F1 (30,7%) é o eixo dominante e agrupa fortemente Fe, Ba, Mn e V, com cargas igualmente altas para Cr, Cu, Zn, Ni, TiO₂, “Finos”, SiO₂ e, em menor grau, Ca e Sn, enquanto S e Cd projetam com sinal negativo. Esse fator representa a variação conjunta dos metais que acompanham Al/Fe, e captura o gradiente principal observado na matriz de correlação e no dendrograma. A literatura descreve precisamente essa codinâmica entre metais e os indicadores da fração argilo-siltosa, razão pela qual Al/Fe são amplamente empregados na normalização e na leitura de enriquecimento relativo. O F2 (19,1%) tem carga muito alta de Ca e cargas negativas para TiO₂, Co e COT, além de contribuição positiva moderada de S e Mn. Trata-se de um eixo específico do componente carbonático e de variáveis associadas, que se mantém independente do F1.

O F3 (10,3%) organiza a variação textural em torno de SMGS, SiO₂ e “Finos”, com sinal positivo, acompanhada por Hg e por cargas negativas de Al, Fe e Mn. Esse fator captura o contraste entre o aumento do diâmetro médio de grão e a diminuição relativa dos portadores aluminossilicáticos e de óxidos de Fe, enquanto Hg acompanha o mesmo semiplano positivo de SMGS e SiO₂. O F4 (7,8%) destaca As como a maior contribuição positiva, com Pb também positivo e COT com carga negativa, compondo um eixo específico que isola a variabilidade As-Pb. O F5 (5,9%) mostra um contraste entre Hg e Co, com sinais positivos, e Mo com sinal negativo, além de contribuição secundária de S. Esses três fatores residuais refinam a leitura principal ao separar conjuntos de variáveis que não se alinham integralmente ao F1 ou ao F2, mantendo, contudo, coerência com os blocos do dendrograma e com a matriz de correlações.

Em comparação direta com o setor leste, o F1 do oeste é ainda mais “compacto” no sentido litoquímico, uma vez que concentra no mesmo eixo, “Finos-TiO₂-SiO₂” e o núcleo metálico Al/Fe-associado, enquanto o leste distribuiu parte dessa variabilidade entre dois fatores, além de projetar S junto a Mo em posição positiva. O oeste, coloca S com sinal negativo no F1 e próximo de Ca no F2, reforçando a dissociação de S em relação ao pacote fino.

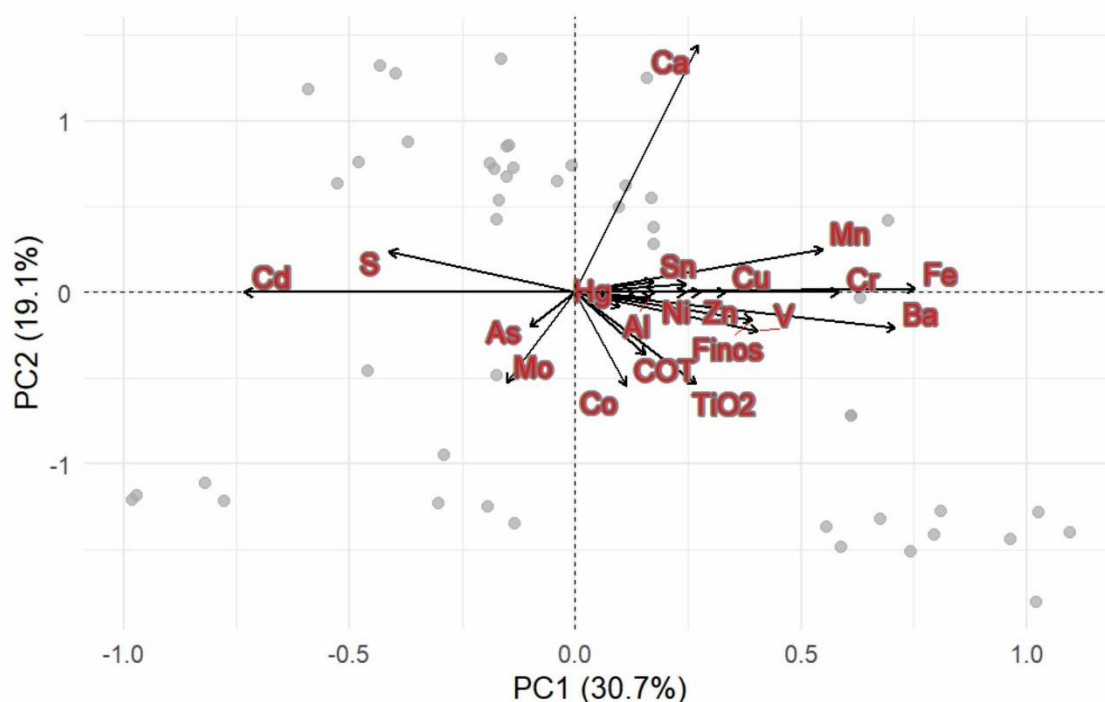


Figura 26– Biplot de componentes principais (normalizado CLR) para concentrações químicas elementares e granulometria dos testemunhos do setor oeste. SMGS: tamanho médio do grão; Finos: < 63 µm; COT: Carbono Orgânico Total.

Tabela 11- Cargas dos cinco primeiros componentes principais (PC1-PC5) obtidas por PCA (rPCA, dados composicionais em CLR) para perfis sedimentares do setor oeste do CESM.

Variavel	F1	F2	F3	F4	F5	Comunalidades
SMGS	0,26	0	0,97	-0,11	-0,08	0,53
Finos	0,79	-0,25	0,56	-0,01	-0,05	0,51
SiO2	0,35	0,1	0,69	0,4	-0,18	0,41
TiO2	0,54	-0,86	0,36	0,17	0,2	0,63
COT	0,31	-0,58	0,33	-0,57	-0,03	0,45
S	-0,83	0,38	-0,29	0,1	0,32	0,53
Al	0,34	-0,05	-0,51	-0,18	-0,2	0,23
As	-0,2	-0,32	0,45	1,28	-0,04	1,01
Ba	1,43	-0,33	0,03	-0,45	0,06	1,21
Ca	0,55	2,31	0,38	-0,03	0,15	2,96
Cd	-1,48	0	0,04	0,2	0,33	1,2
Co	0,23	-0,87	-0,61	0,16	0,65	0,83
Cr	1,18	0	-0,05	-0,03	-0,11	0,72
Cu	0,67	0	0,04	0,15	0,14	0,25
Fe	1,52	0,04	-0,36	0,3	-0,05	1,3
Hg	0,2	-0,13	0,89	-0,28	0,91	0,91
Mn	1,11	0,4	-0,51	0,38	-0,34	0,97
Mo	-0,31	-0,84	0,47	0,11	-0,76	0,82
Ni	0,49	0	0,09	0,08	0,09	0,14
Pb	0,36	0	-0,23	0,74	0,41	0,46
Sn	0,5	0,08	0,16	0,22	0,04	0,17
V	0,82	-0,36	-0,3	-0,14	0,36	0,53
Zn	0,56	0	0,06	0,25	0,16	0,21
Eigenvalue	13,8	8,6	4,63	3,5	2,66	
Variância (%)	30,69	19,12	10,3	7,79	5,92	
Cum. var. (%)	30,69	49,81	60,12	67,9	73,82	

5.1.2.2.2 Valores de referência e background geoquímico

A aplicação do método mMAD às 45 amostras dos testemunhos BSM-04 a 06 definiu valores de *background* por fácies para o setor oeste (Tabela 12) e permitiu discriminar dois conjuntos temporais de manguezal, moderno e histórico, além de planícies lamosas intermarés e planícies mistas intermarés. A diferenciação temporal é mais discreta do que a observada no setor leste, com contrastes menores entre os grupos e, em alguns elementos, concentrações históricas inferiores às modernas. Em termos absolutos, os valores modernos do setor oeste são em geral, superiores aos modernos do setor leste para a maioria dos elementos maiores e elementos-traço potencialmente tóxicos, o que se reflete em valores de Al e Fe mais elevados e em concentrações sistematicamente maiores de As, Cu, Ni, V e Zn. Da mesma forma que realizado para o

setor leste, os valores de *background* natural foram calculados para os elementos considerando as concentrações dos sedimentos históricos por perfil (anexo)

No grupo “manguezal moderno” do setor oeste, as três amostras de referência envolvem fácies com composições texturais contrastantes, o que se traduz em valores de *background* mais altos para elementos associados à matriz fina e ao aporte terrígeno quando comparados aos valores modernos do setor leste. Nos depósitos históricos, a ampliação do espectro de fácies preservadas reduz a distância entre moderno e histórico, e alguns elementos exibem níveis históricos iguais ou ligeiramente inferiores aos modernos, em oposição ao padrão de enriquecimento histórico amplo registrado no setor leste. A comparação com os valores de *baseline* geoquímico de sedimentos de fundo do CESM (apresentados no capítulo a seguir) evidencia heterogeneidade intrasetorial, com as planícies lamosas intermarés concentrando teores mais altos do que as planícies mistas intermarés, indicando que a mistura textural nessas últimas dilui concentrações relativas. Esses padrões são coerentes com a organização faciológica previamente descrita para o sistema, na qual o predomínio de lamelas laminadas e a variação local do teor de finos condicionam os teores de elementos analisados.

A comparação dos valores de *background* natural obtidos para o setor oeste com a Resolução CONAMA 454/2012 e com diretrizes internacionais de qualidade de sedimentos mostra um cenário amplamente compatível com níveis de referência, mas com pontos de atenção. De modo geral, os valores permanecem abaixo dos limites superiores das normas, porém o níquel ultrapassa o nível L1 tanto no manguezal moderno quanto no histórico, enquanto permanece abaixo do L2. Nas diretrizes ecotoxicológicas de efeito, os backgrounds do setor oeste excedem os TEL para arsênio, cobre e níquel em vários grupos faciais, sem alcançar os respectivos PEL. O mercúrio situa-se abaixo do TEL, embora em níveis próximos em algumas classes.

Tabela 12– Valores de background natural de amostras agrupadas por fácies sedimentares para o setor oeste, calculados pelo método mMAD, em comparação com valores de baseline geoquímico CESM 2021 (este estudo), e legislações ambientais. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N° 454 de 2012; SQGs: *Sediment Quality Guidelines*; TEL: *Threshold Effect Level*; PEL: *Probable Effect Level*; NA: Não Aplicável. Concentrações em mg.kg⁻¹, exceto Al e Fe, expressos em %.

	Setor Oeste					CONAMA		<i>Sediment Quality Guidelines (SQGs)</i>	
	(BSM-04 a 06)				CESM 2021 (sedimentos de fundo)	454/2012			
	<i>Manguezal (Moderno)</i>	<i>Manguezal (Histórico)</i>	<i>Planície Lamosa Intermaré</i>	<i>Planície Mista Intermaré</i>		<i>L1</i>	<i>L2</i>	TEL	PEL
Al	34361	31698	37827	23644	6804	NA	NA	NA	NA
Fe	38862	42408	37144	23792	32682	NA	NA	NA	NA
As	13,26	12,75	11,88	5,0	6,07	19	70	7,24	41,6
Ba	65,57	54,47	67,91	31,18	66,41	NA	NA	NA	NA
Cd	0,02	0,02	0,03	0,08	0,04	1,2	7,2	0,68	4,21
Co	15,53	18,26	15,43	7,46	4,85	NA	NA	NA	NA
Cr	49,09	62,27	62,1	37,88	28,74	81	370	52,3	160
Cu	20,37	23,12	21,02	11,34	10,94	34	270	18,7	108
Hg	0,07	0,07	0,02	0,02	0,08	0,3	1,0	0,13	0,7
Mn	808,61	507,54	297,14	211,62	415,58	NA	NA	NA	NA
Mo	0,72	1,25	1,05	0,88	0,70	NA	NA	NA	NA
Ni	23,0	24,59	22,86	15,53	13,23	20,9	51,6	15,9	42,8
Pb	14,96	16,02	15,19	8,03	10,69	46,7	218	30,2	112
Sn	1,62	1,66	1,42	1,04	1,00	NA	NA	NA	NA
V	50,38	50,53	56,48	30,25	23,36	NA	NA	NA	NA
Zn	58,88	60,21	58,1	31,18	81,88	150	410	126	271

5.1.3 Índices geoquímicos

A aplicação de índices ambientais aos sedimentos dos seis testemunhos do CESM forneceu avaliação quantitativa da qualidade ambiental e potencial de risco ecológico ao longo dos perfis sedimentares. Os índices calculados incluem o Índice de Geoacumulação (Igeo), Fator de Enriquecimento (FE), Grau de Contaminação (CD) e Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI), aplicados a 14 elementos potencialmente tóxicos (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn) ao longo de 88 amostras distribuídas entre os testemunhos BSM-01 a 06. A análise integrada dos perfis resultou em padrões complexos de variabilidade vertical e horizontal, refletindo condições que podem ser associadas a diferentes graus de enriquecimento antrópico, condições deposicionais e processos geoquímicos operantes nos dois setores do sistema estuarino.

O Índice de Geoacumulação, calculado utilizando valores de *background* locais determinados pelo método mMAD, apresenta variabilidade entre elementos e testemunhos, conforme indicado pelos perfis verticais da Figura 27. Em termos gerais, a maior parte das observações permanece em classes não positivas, refletindo fraco a inexistente enriquecimento em relação às concentrações de referência adotadas para a área. Ainda assim, alguns elementos exibem incrementos localizados que diferenciam os setores amostrados e indicam mudanças pontuais nos controles deposicionais e geoquímicos em profundidade.

Nos testemunhos do setor leste (BSM-01 a 03) os valores de Igeo são predominantemente da classe “não contaminado” ($I_{geo} < 0$) para quase todos os elementos. As exceções pontuais concentram-se em Hg e Zn. No BSM-03 observa-se o maior pico de Hg, com Igeo de aproximadamente 2,14 aos 30 cm de profundidade, o que corresponde à classe “moderado a fortemente contaminado”. No BSM-02 o Zn atinge Igeo de cerca de 0,92 aos 130 cm, situando-se na classe “não a moderadamente contaminado”. No mesmo testemunho o Hg mostra leve valor positivo, próximo de 0,02, por volta de 110 cm. Em contraste, As e Mo permanecem inteiramente negativos em todos os perfis do setor leste, sem alcançar os intervalos de enriquecimento. Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, V também apresentam valores consistentemente negativos ao longo das colunas.

Os testemunhos do setor oeste (BSM-04 a 06) mostram amplitude de variação um pouco maior, porém os incrementos positivos concentram-se essencialmente no BSM-06. Nesse testemunho, Mo atinge Igeo de cerca de 1,36 aos 40 cm, classificando-se como “moderadamente contaminado”, enquanto Hg alcança valor máximo próximo de 0,42 aos 10 cm, inserindo-se na classe “não a moderadamente contaminado”. Nos BSM-04 e BSM-05, por sua vez, os elementos avaliados exibem Igeo predominantemente negativo. Cd oscila em torno de zero, sem ultrapassar limites de contaminação. Para Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, V e Zn, não se observam valores positivos de relevo no setor oeste.

O Fator de Enriquecimento (Figura 28) foi calculado usando Al como normalizador litoquímico e valores de *background* locais (mMAD) extraídos dos horizontes “históricos” dos testemunhos. Assim, EF equivalente a 1 indica composição referente ao valor de base geogênico, $EF < 1$ denota depleção relativa e $EF > 1$ implica enriquecimento. Os perfis são discutidos na ordem BSM 01 a BSM 06, considerando a linha pontilhada vermelha que separa os sedimentos modernos (acima) dos históricos

(abaixo) na Figura 28.

BSM 01 (setor leste, registro essencialmente histórico). Todos os elementos mantêm EF baixos ao longo do perfil. As medianas situam-se entre depleção e “mínimo” (As 0,99; Cd 0,46; Cr 0,99; Cu 0,98; Hg 1,17; Ni 0,93; Pb 1,07; Zn 1,12) e nenhum elemento alcança $EF \geq 2$. Os limites superior/inferior típicos (Q1-Q3) permanecem estreitos e não se observam excursões modernas confiáveis, dada a ausência de fatias rasas com dados completos.

BSM 02 (setor leste). O comportamento segue majoritariamente “mínimo” para As, Cr, Cu e Hg (medianas 1,25; 1,02; 1,08; 1,27, respectivamente), com Ni e Pb próximos ou ligeiramente abaixo de 1 (0,95 e 0,97) e Cd em depleção significativa (0,27). O traço que se destaca é Zn, embora a mediana seja 1,11, ocorrem dois picos moderados (EF 4,06 e 3,30) em camadas históricas (~600 e ~280 *cal yr BP*). No horizonte moderno, as medianas tendem a decrescer ou manter-se próximas de 1 (As, Cr, Zn), sem tendência de enriquecimento recente.

BSM 03 (setor leste). A maioria dos metais permanece em “mínimo” (As 1,60; Cr 1,06; Cu 1,02; Ni 0,91; Pb 1,05; Zn 1,07; Cd 0,37). Três episódios de Hg se destacam no período histórico, com EF 6,68 e 6,07 (classe “considerável”) e um pico muito alto (EF 38,33) por volta de 190-350 *cal yr BP*. Ainda no histórico, observam-se excursões moderadas de As (EF 2,50 e 2,23); não há pico moderado de Zn (máximo 1,21). No topo moderno, as medianas retornam a valores mínimos, sem recorrência dos extremos de Hg.

BSM 04 (setor oeste). O perfil indica leve reforço no horizonte moderno, com medianas modernas superiores às históricas para As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. Dois episódios moderados de Hg ocorrem em 106 e 337 *cal yr BP* (EF 2,44 e 2,23). Mesmo assim, a maior parte das observações permanece em “mínimo” (medianas do conjunto: As 1,16; Cd 0,35; Cr 0,97; Cu 1,08; Hg 1,56; Ni 0,84; Pb 0,72; Zn 0,94).

BSM 05 (setor oeste). O registro é estável e baixo em toda a coluna, sem $EF \geq 2$ para os oito elementos. As medianas situam-se entre depleção e “mínimo” (As 1,17; Cd 0,28; Cr 1,08; Cu 1,32; Hg 0,90; Ni 0,93; Pb 0,91; Zn 1,12) e as variações interquartílicas são pequenas. Não se observa sinal de intensificação recente.

BSM 06 (setor oeste). As medianas permanecem em faixas mínimas para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (1,32; 1,05; 1,24; 0,92; 0,94; 1,13, respectivamente) e Cd em depleção (0,29). O destaque é Hg no horizonte moderno: o índice sobe para 2,09 (classe “moderado”), com máximo de 2,33 em 109 *cal yr BP*. No histórico, Hg retorna à faixa mínima (1,03). Não há episódios moderados para os demais elementos.

Tomados em conjunto, os seis perfis sugerem um quadro dominado por $EF < 2$ para os elementos regulamentados, com poucas exceções. Zn apresenta picos moderados apenas no histórico de BSM 02, As exibe dois episódios moderados no histórico de BSM 03, e Hg concentra a maior parte dos eventos > 2 , incluindo dois episódios moderados em BSM 04 (um moderno e um histórico), um episódio moderado moderno em BSM 06 e três excursões históricas em BSM 03, uma delas de “muito alto” enriquecimento ($EF \geq 3$). A transição histórico-moderno não mostra padrão único: no setor ocidental há indícios de leve elevação moderna para alguns elementos (especialmente Hg em BSM 04 e BSM 06), enquanto no setor leste os valores modernos tendem a manter-se ou reduzir em relação ao histórico. Assim, o sistema permanece majoritariamente nas classes “depleção/ausência” a “enriquecimento mínimo”, sem sinais generalizados de enriquecimento recente para os elementos selecionados (Figura 28).

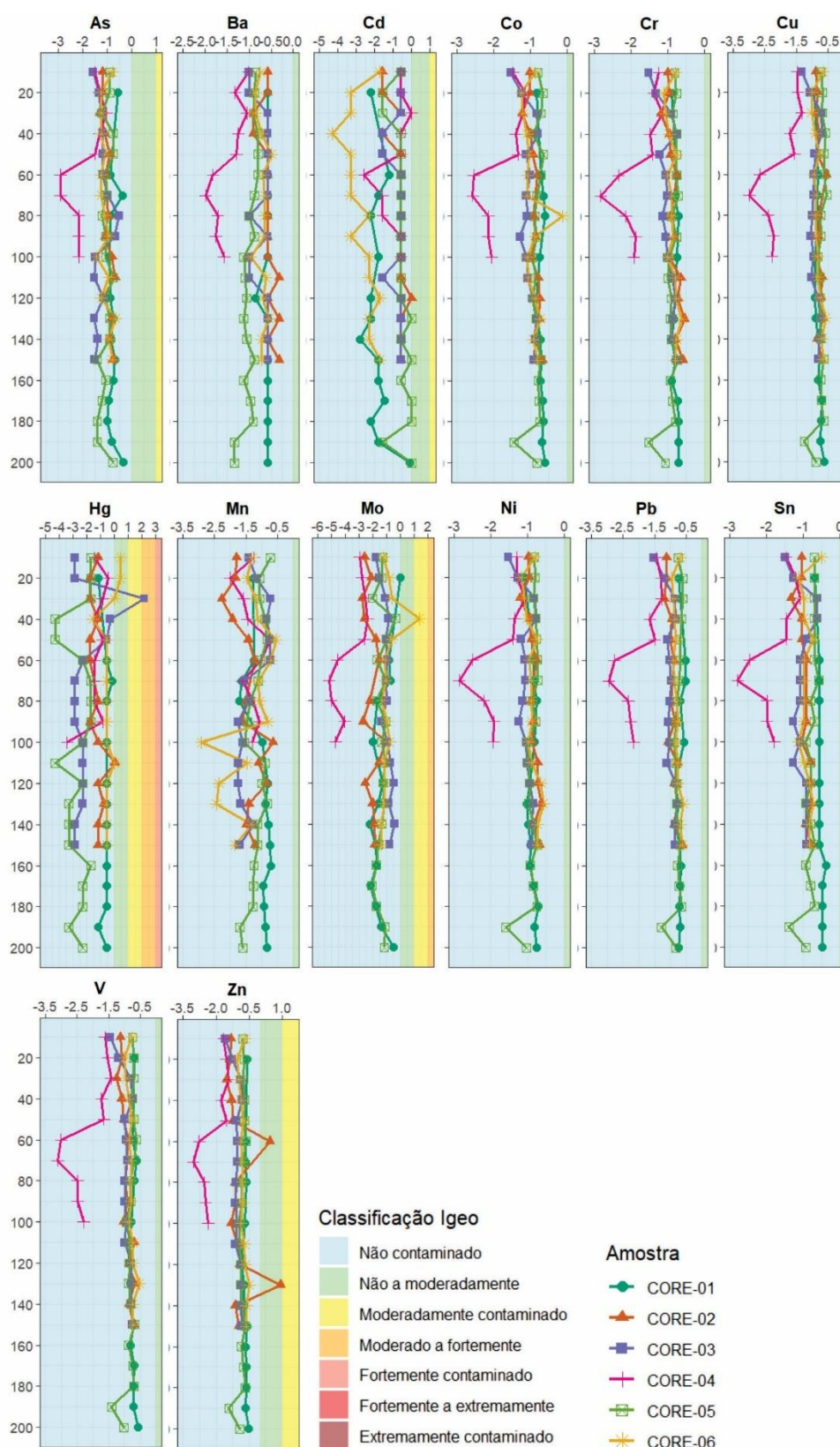


Figura 27– Perfis de índice de geoacumulação para 14 elementos potencialmente tóxicos nos 6 testemunhos analisados, em relação a profundidade.

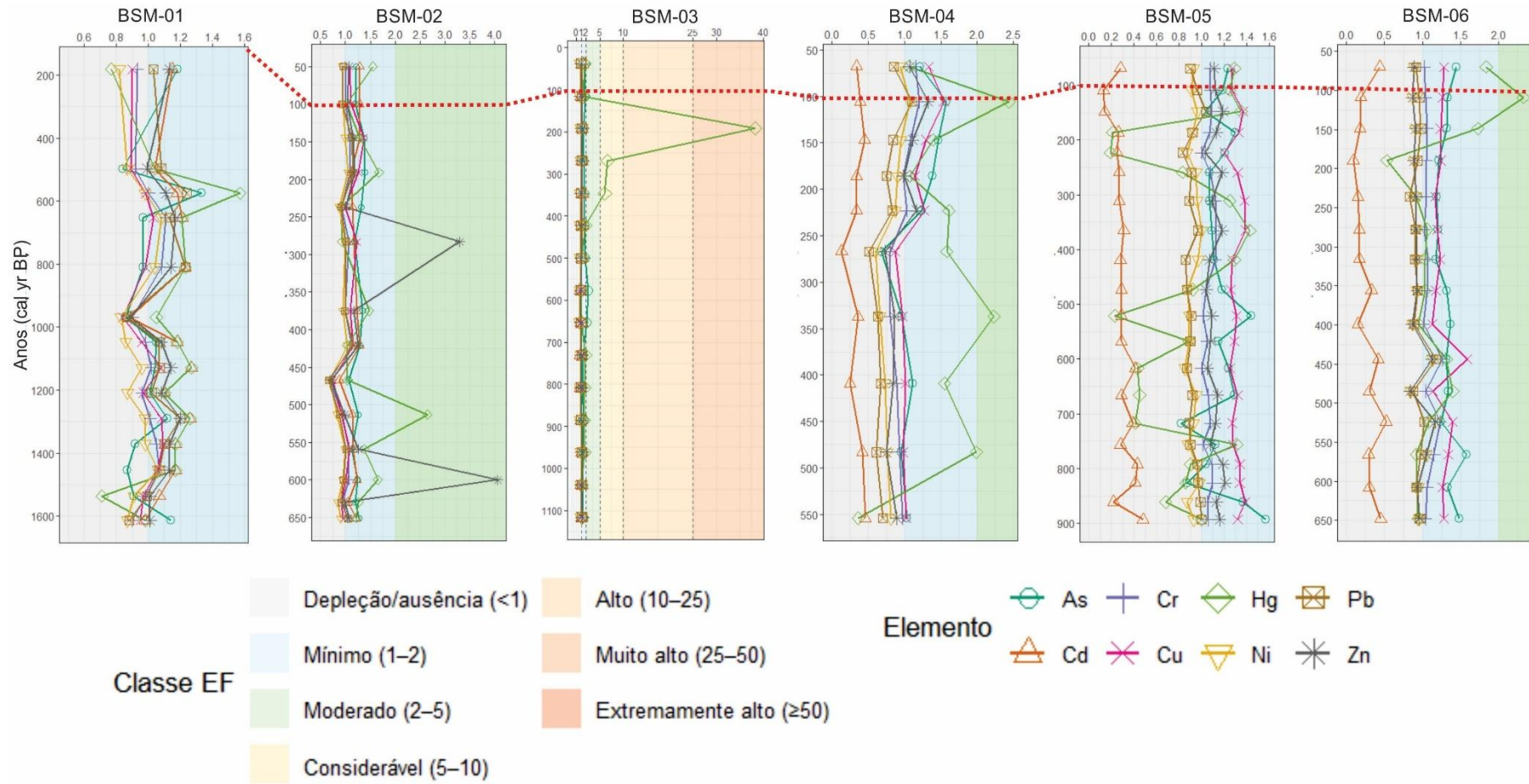


Figura 28 – Fator de enriquecimento para 8 elementos potencialmente tóxicos regulados na resolução CONAMA 4545/12. Variação do fator de enriquecimento em relação a anos *cal yr BP*. Linha pontilhada marcando a base estimada para os sedimentos modernos.

A análise dos perfis do Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI) (Figura 29) indica que todos os testemunhos do CESM exibem valores nitidamente enquadrados na categoria de baixo risco ecológico ($PERI < 150$), sem qualquer ocorrência nas classes superiores. Os valores observados situam-se entre 12 e 65, com médias variando de 35 a 45 entre os seis testemunhos, demonstrando um cenário de risco ecológico consistentemente baixo em toda a área de estudo. Essa homogeneidade espacial e vertical reflete as baixas concentrações dos elementos mais tóxicos (principalmente Hg, Cd e As) e a predominância de elementos com fatores de toxicidade reduzidos, o que limita a contribuição total ao risco.

A variação vertical do PERI é sutil, mas coerente entre os testemunhos. Nos perfis BSM-01 a BSM-03, observa-se leve oscilação dos valores entre 20 e 60, com tendência de pequenas elevações nas camadas superficiais, possivelmente associadas à maior disponibilidade de frações reativas mais finas e ao aporte recente de matéria orgânica. Nos testemunhos BSM-04 a BSM-06, os valores seguem comportamento semelhante, situando-se majoritariamente entre 30 e 65, sem padrões abruptos em profundidade, embora com ligeiro incremento nas porções intermediárias do BSM-04 e discreta queda nos níveis mais profundos do BSM-06.

A contribuição relativa dos diferentes elementos para o PERI varia entre testemunhos, com o Hg representando a maior contribuição individual devido ao seu alto fator de toxicidade (40), seguido pelo As (fator 10) e Cd (fator 30). Os elementos com fatores de toxicidade menores (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn com fatores 2-5) contribuem coletivamente para a composição do PERI, mas individualmente apresentam impacto limitado devido às suas concentrações relativamente baixas.

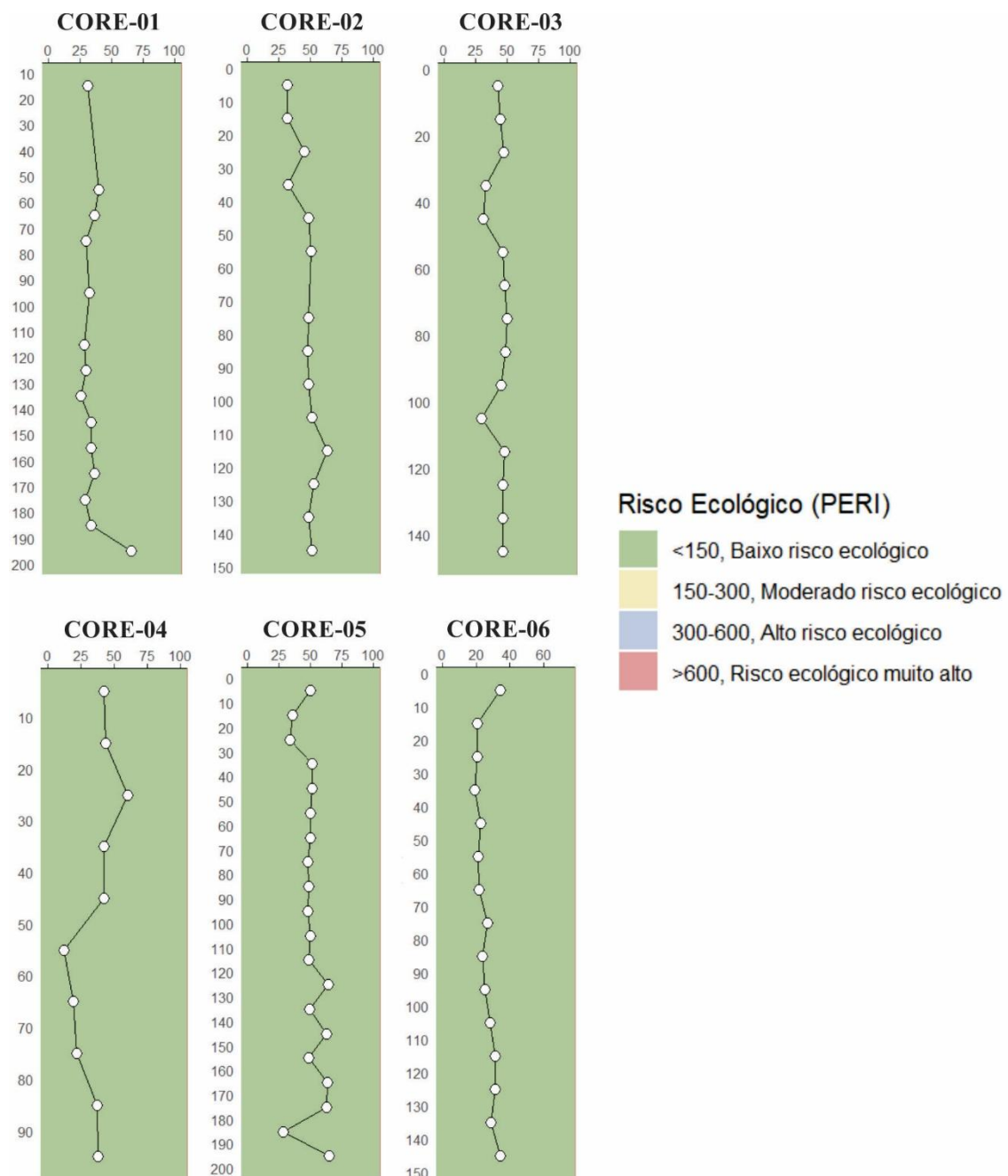


Figura 29 – Índice de risco ecológico potencial para os perfis sedimentares do CESM.

5.1.4 Discussões

5.1.4.1 Fatores relacionados ao enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos no CESM

O enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos do CESM resulta da interação entre aportes continentais combinados a processos biogeoquímicos locais, operando em diferentes escalas temporais e espaciais. A análise integrada dos resultados geoquímicos, índices ambientais e caracterização sedimentológica apontou que os controles granulométricos exercem influência relevante sobre a distribuição elementar, com a fração argilosa atuando como principal fase concentradora de elementos potencialmente tóxicos. As correlações muito fortes identificadas entre Al, Fe e elementos traço ($\rho > 0,95$ para Co-Ni, Sn-Co, Ni-Sn) são sugestivos que os processos de adsorção e coprecipitação em fases aluminossilicáticas e óxidos de ferro constituem o mecanismo primário de retenção elementar no sistema, conforme verificado por Lacerda & Marins (2005) em estudos sobre geoquímica de sedimentos e monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. A comparação com valores de referência global para folhelhos (Turekian & Wedepohl, 1961) mostrou que os sedimentos do CESM apresentam concentrações dentro dos padrões naturais esperados para a maioria dos elementos traço. As concentrações de Cr (43-71 mg/kg no leste, 49-62 mg/kg no oeste) permanecem abaixo do valor de referência global para folhelhos (90 mg/kg), enquanto Ni (18-28 mg/kg no leste, 23-25 mg/kg no oeste) apresenta valores próximos ao padrão global (68 mg/kg), ratificando origem predominantemente natural. Cu (14-19 mg/kg no leste, 20-23 mg/kg no oeste) apresenta concentrações inferiores ao valor de referência (45 mg/kg), indicando ausência de enriquecimento antrópico significativo. Zn (42-74 mg/kg no leste, 59-60 mg/kg no oeste) mantém-se próximo ao valor global (95 mg/kg), mantendo padrão em que os aportes continentais constituem fonte natural dominante no sistema.

As comparações com outros sistemas estuarinos mundiais analisados por metodologia similar (digestão aqua régia + ICP) revelam que o CESM apresenta concentrações comparáveis ou inferiores à maioria destes ambientes (Birch 2018, Birch *et al.*, 2020). Cr no CESM (28-72 mg/kg) apresenta valores similares aos observados em Bells Creek, Austrália (26 mg/kg) e baía de Macuripe, Brasil (41 mg/kg), mas inferiores aos reportados na baía de Sepetiba (64 mg/kg) e significativamente menores que os observados em Sfax, Tunísia (381 mg/kg) (Gomes *et al.*, 2009, Damasceno *et al.*, 2024).

Cu no CESM (11-23 mg/kg) mantém-se dentro da faixa observada em sistemas não impactados como Bells Creek (5,8 mg/kg) e baía de Macuripe (17 mg/kg), contrastando com valores elevados em sistemas impactados como Rio Jones, Brasil (105 mg/kg) e Sfax (359 mg/kg) (Birch *et al.* 2020, Kim *et al.* 2016).

Os processos biogeoquímicos específicos dos ambientes de manguezal exercem controle sobre o enriquecimento elementar através da modificação dos sedimentos após sua deposição no estuário (Kehrig *et al.* 2003, Rahman *et al.* 2024). A correlação identificada entre carbono orgânico total (COT) e elementos específicos (As, S, Cd) no setor oeste indica processos de complexação orgânica que podem tanto imobilizar quanto mobilizar elementos dependendo das condições ambientais (Hedges & Keil 1995, Bouchet *et al.* 2021, Pereira *et al.* 2022). A atividade microbiana intensa característica dos manguezais tem potencial de promover a formação de sulfetos metálicos em condições anóxicas, constituindo mecanismo de imobilização de elementos como Cu, Pb, Zn e Cd (Bernier 1983, Rahman *et al.* 2024).

A influência das marés na remobilização e redistribuição de sedimentos constitui fator adicional no enriquecimento elementar, particularmente relevante no CESM devido à amplitude de maré de até 7 metros durante sizígias, que promove intensa mistura entre sedimentos continentais e marinhos (Burchard *et al.* 2018, van Maren *et al.* 2018, Geyer & MacCready 2014). Os processos de ressuspensão e redeposição promovem a segregação granulométrica, concentrando as frações mais finas ricas em EPTs em áreas de baixa energia deposicional (Manning & Dyer 2007, Manning *et al.* 2010). Este processo foi identificado pela distribuição heterogênea dos valores de índices ambientais ao longo dos perfis sedimentares, com alternâncias entre períodos de maior e menor enriquecimento que podem refletir variações na intensidade dos aportes continentais ao longo do tempo (Birch 2023). A variabilidade temporal do enriquecimento elementar, mostrada pela diferenciação entre sedimentos de mangue modernos e todos os demais históricos, sugere mudanças na intensidade dos aportes continentais ao longo do tempo (Birch *et al.* 2013, Gomes *et al.* 2009). O setor leste apresenta enriquecimento dos sedimentos históricos continuamente para a maior parte dos elementos, com fatores variando de 1,33x (Cu) a 2,91x (Mn), podendo estar relacionado com mudanças nas condições de transporte sedimentar ou na composição dos aportes continentais (Birch *et al.* 2013).

Os processos diagenéticos precoces, atuantes nas camadas superficiais dos sedimentos, modificam as concentrações elementares através de reações de dissolução, precipitação e transformação mineralógica (Berner 1983, Prajith *et al.* 2021). A variabilidade observada nos perfis verticais dos índices ambientais, fração granulométrica de finos e concentrações químicas, com alternâncias entre valores elevados e baixos, pode refletir mudanças nas condições redox que afetam a estabilidade de diferentes fases minerais presentes nos sedimentos continentais e marinhos (Prajith *et al.* 2021). A formação de óxidos de ferro e manganês em condições oxidantes, muito comum nestes ambientes, pode promover a coprecipitação de elementos traço (Hatje *et al.* 2003, Elderfield *et al.* 1990). Santos observou que sedimentos da Baía de São Marcos apresentam correlações significativas entre metais e matéria orgânica, indicando que processos biogeoquímicos locais modificam a distribuição dos elementos traço originalmente derivados dos aportes continentais (Pereira *et al.* 2022, Kehrig *et al.* 2003).

5.1.4.2 Dos contextos naturais às dinâmicas modernas: limiares geoquímicos e retenção de metais nos manguezais da Baía de São Marcos.

A análise integrada dos valores de *background* geoquímico calculados pelo método mMAD mostra que os sedimentos de manguezais históricos apresentam concentrações sistematicamente superiores para a maioria dos elementos traço no setor leste (fatores 1,33x a 2,91x), enquanto o setor oeste apresenta padrão mais complexo com alguns elementos apresentando concentrações históricas inferiores às modernas, indicando diferentes trajetórias evolutivas relacionadas à proximidade relativa aos aportes continentais e às influências antrópicas locais.

Os limiares geoquímicos identificados através da comparação entre valores de *background* locais a partir dos sedimentos dos testemunhos e referências regulamentares (CONAMA 454/2012, SQGs) indicam que o CESM está classificado dentro de padrões de qualidade ambiental aceitáveis, com excedências pontuais limitadas a elementos específicos (Ni histórico vs CONAMA L1: 1,33x no leste, 1,10-1,18x no oeste) que refletem variabilidade natural associada aos aportes continentais ainda que haja contaminação antropogênica subordinada. A aplicação do método mMAD para cálculo de valores de *background* locais fornece referência mais apropriada que valores genéricos da literatura, considerando as características geológicas específicas da região e os processos geoquímicos locais que controlam a distribuição elementar no sistema estuarino. Santos (2018) observou que sedimentos da Baía de São Marcos apresentam

concentrações de metais traço comparáveis aos valores de *background* global para folhelhos, confirmando que os aportes continentais constituem fonte natural dominante e que as influências antrópicas permanecem limitadas.

A capacidade de retenção de metais nos manguezais do CESM é controlada por múltiplos fatores físicos, químicos e biológicos que operam em diferentes escalas espaciais e temporais (Lamparelli *et al.*, 2001). Os fatores físicos incluem granulometria dos sedimentos, com frações argilosas apresentando maior capacidade de adsorção devido à elevada área superficial específica e maior densidade de sítios de ligação, processo evidenciado pelas correlações extremamente fortes entre elementos traço e Al_2O_3 ($\rho > 0,95$) que ratificam a importância das fases aluminossilicáticas na retenção elementar. A hidrodinâmica estuarina, caracterizada por macromarés de até 7 metros de amplitude, promove processos de ressuspensão e redeposição que afetam a distribuição espacial dos sedimentos finos ricos em elementos traço, resultando em segregação granulométrica que concentra metais em áreas de baixa energia deposicional.

A eficiência de retenção varia significativamente entre elementos, refletindo suas propriedades geoquímicas específicas e afinidade por diferentes fases sorventes presentes nos sedimentos (Cesar *et al.*, 2007). Elementos com alta afinidade por fases aluminossilicáticas (Cr, V, Co, Ni) apresentam retenção eficiente e distribuição homogênea, enquanto elementos com comportamento geoquímico mais complexo (As, Hg, Mo) apresentam maior variabilidade espacial e temporal relacionada a processos específicos de complexação orgânica, formação de sulfetos e volatilização. A formação de sulfetos metálicos em condições anóxicas constitui mecanismo importante de imobilização para elementos calcófilos (Cu, Pb, Zn, Cd), processo mediado pela atividade de bactérias sulfato-redutoras que utilizam matéria orgânica derivada tanto dos aportes continentais quanto da produção primária local.

As dinâmicas modernas do sistema (manguezais modernos) refletem a interação crescente entre processos naturais derivados dos aportes continentais e influências antrópicas associadas ao desenvolvimento portuário e urbano da região (Lima 2021). A análise dos índices ambientais (Igeo, FE, CD, PERI, PLI) aponta que o CESM mantém características de sistema natural com enriquecimento localizado, onde a maioria dos valores permanece dentro de categorias de baixo risco ecológico ($\text{PERI} < 150$, $\text{PLI} < 1$) mas com evidências de enriquecimento moderado para elementos específicos em intervalos estratigráficos particulares, padrão consistente com aportes episódicos de sedimentos continentais enriquecidos durante eventos de alta descarga fluvial. A

variabilidade espacial dos índices entre os setores leste e oeste reflete diferenças na influência relativa dos aportes continentais e processos locais, onde o setor oeste apresenta possivelmente maior influência dos sedimentos continentais e consequentemente maior variabilidade geoquímica natural. A capacidade de estabilidade geoquímica do sistema, evidenciada pela manutenção de valores de índices ambientais dentro de limites aceitáveis apesar das pressões antrópicas crescentes, pode ter forte influência da eficiência dos processos de retenção operando nos sedimentos de manguezal e a continuidade dos aportes continentais detríticos que diluem potenciais contribuições antrópicas.

A composição geológica da BHRM, dominada por rochas sedimentares paleozoicas e mesozoicas com alta heterogeneidade, fornece aportes naturais de elementos traço através do intemperismo químico e físico (Lima 2013). Santos (2018) documentou concentrações de Al (6,8%), Fe (3,3%), Cr (28,7 mg/kg), Ni (13,2 mg/kg) e Zn (81,9 mg/kg) em sedimentos de fundo do CESM, valores consistentes com aportes continentais da BHRM e similares aos observados nos testemunhos analisados. A variabilidade espacial do enriquecimento elementar entre os setores leste e oeste reflete diferenças na influência relativa dos aportes continentais e processos deposicionais locais, onde o setor oeste, mais exposto à foz do Mearim, apresenta maior influência dos sedimentos continentais.

Os processos biogeoquímicos específicos dos ambientes de manguezal podem exercer um controle adicional sobre o enriquecimento químico através da modificação dos sedimentos continentais após sua deposição no estuário. A correlação identificada entre carbono orgânico total (COT) e elementos específicos (As, SO₃, Cd) no setor oeste sugere a atuação de processos de complexação orgânica que podem tanto imobilizar quanto mobilizar elementos dependendo das condições ambientais.

5.2 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DE SEDIMENTOS DE FUNDO NO COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS: SAZONALIDADE, VALORES DE BASELINE GEOQUÍMICOS E CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL.

5.2.1 Composição química geral dos sedimentos de fundo

Os resultados analíticos das amostras de sedimentos de fundo no CESM, coletadas na estação seca de 2020 e chuvosa de 2021 (Tabelas 13 e 14), mostram que apenas poucos elementos químicos dos 53 analisados apresentaram censura analítica acima de 30% (<LLD). Nenhum resultado foi superior ao limite máximo de detecção (>ULD). Os elementos com percentual de dados censurados superior a 30% em 2020 foram: Au, Ge, Hg, In, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, W, e em 2021: Au, B, Ge, Hg, In, Re, Sb, Se, Te, e Tl. Estes elementos não foram considerados para análises estatísticas seguintes, exceto Cd e Sn pela baixa extrapolação (36,6 e 26,97 respectivamente) deste limite de referência e pela relevância ambiental para esta pesquisa.

As distribuições univariadas de concentrações dos elementos analisados em 2020 e 2021 são fundamentalmente não paramétricas (teste de Lilliefors, $p < 0,001$ em ambos os anos), com assimetrias positivas e caudas longas, padrão típico de dados geoquímicos ambientais, nos quais a presença de subpopulações e valores extremos desloca a média para cima em relação à mediana. (Chapman & Wang 2001, Birch 2017)

Entre os elementos potencialmente tóxicos (PTEs), as faixas de variação em 2020 mostraram ampla dispersão com média > mediana, compatível com populações assimétricas: As varia de 0,1 a 20,4 mg kg⁻¹ (mediana 1,4 mg kg⁻¹), Cu de 0,5 a 31,3 mg kg⁻¹ (mediana 2,4 mg kg⁻¹) e Zn de 3 a 109 mg kg⁻¹ (mediana 6 mg kg⁻¹). Em 2021, as medianas de Cu e Zn permanecem próximas às de 2020, mas surgem máximos muito superiores, com Cu por exemplo, atingindo 132 mg kg⁻¹ (10 vezes o máximo de 2020) e Zn 320 mg kg⁻¹ (3 vezes 2020), elevando as médias anuais, mas sem deslocar substancialmente as medianas.

Tabela 13 - Estatística descritiva dos elementos geoquímicos em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2020). Valores expressos em mg.kg⁻¹. LD: limite inferior de detecção do método; %<LLD: percentual de amostras abaixo do limite inferior de detecção; DP (σ): desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Min: valor mínimo; MAD: desvio absoluto da mediana; Máx: valor máximo; Lil. (p): probabilidade do teste de Lilliefors para normalidade; COT: Carbono Orgânico Total; Finos: Somatório das frações argila e silte.

(continua)

Elemento	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	MAD	Máx	Lil. (p)
Ag	0,01	0,7	3,41	27,63	0,02	0,01	52	0,005	0,02	0,01	0,11	<0,001
Al	0,01	0	1,52	1,34	5656,34	7122,92	126	500	1600	1334,34	29800	<0,001
As	0,1	0	1,93	5,61	2,94	3,07	105	0,1	1,4	1,33	20,4	<0,001
Au	0,02	100	1,01	-2,01	0,01	0	0	0,01	0,01	0	0,01	<0,001
B	10	12,68	0,97	0,38	19,51	12,39	64	5	20	14,83	60	<0,001
Ba	10	0	7,21	79,95	24,15	23,41	97	10	20	14,83	310	<0,001
Be	0,05	3,52	1,45	1,33	0,34	0,38	113	0,025	0,11	0,06	1,92	<0,001
Bi	0,01	1,06	1,39	0,96	0,04	0,03	96	0,005	0,02	0,01	0,15	<0,001
C	0,01	0	1,27	0,75	3992	4978	125	50	1000	1037	24900	<0,001
Ca	0,01	0	2,56	9,63	5328	7526	141	200	1400	1630	55500	<0,001
Cd	0,01	36,62	5,49	52,95	0,01	0,01	77	0,005	0,01	0,01	0,1	<0,001
Ce	0,02	0	3,35	21,96	30,91	24,40	79	3,64	22,05	15,64	245	<0,001
Co	0,1	0	1,43	1,30	3,07	2,85	93	0,6	1,5	0,74	15,3	<0,001
Cr	1	0	1,37	0,91	14,66	11,43	78	3	9	4,45	52	<0,001
Cs	0,05	6,69	1,12	-0,17	0,37	0,44	118	0,025	0,1	0,07	1,6	<0,001
Cu	0,2	0	2,29	6,61	4,83	5,09	105	0,5	2,4	1,63	31,3	<0,001
Fe	0,01	0	1,1	0,72	14090	7177,47	51	3400	12150	6004	40900	<0,001
Ga	0,05	0	1,49	1,27	2,07	2,28	110	0,33	0,815	0,57	10,25	<0,001
Ge	0,05	58,8	2,02	6,77	0,05	0,03	69	0,025	0,025	0,00	0,26	<0,001
Hf	0,02	0	4,54	29,26	0,16	0,13	81	0,02	0,13	0,07	1,12	<0,001
Hg	0,01	56,34	2,3	6,6	0,01	0,01	77	0,005	0,005	0,00	0,05	<0,001
In	0,005	30,28	1,24	0,51	0,01	0,01	91	0,0025	0,006	0,01	0,042	<0,001
K	0,01	0	1,39	0,87	1425,35	1580,04	111	100	500	296,52	6500	<0,001
La	0,2	0	4,01	30,26	14,61	11,77	81	1,8	10,85	7,64	126,5	<0,001
Li	0,1	0	1,47	1,1	6,1	7,70	126	0,7	1,6	1,19	32	<0,001
Mg	0,01	0	1,28	0,47	2409,51	2390	99	400	1100	741,30	9500	<0,001
Mn	5	0	5,84	53,64	186,47	142,34	76	37	158	81,54	1730	<0,001
Mo	0,05	0,7	4,02	25,68	0,22	0,19	86	0,025	0,16	0,07	1,9	<0,001
Na	0,01	0	2,06	3,68	5078,52	6201	122	400	2200	1779	29600	<0,001
Nb	0,05	0	1,26	2,03	0,24	0,13	53	0,05	0,21	0,12	0,85	<0,001
Ni	0,2	0	1,39	0,87	5,89	5,16	88	1,2	3,35	2	22,7	<0,001
P	10	0	1,6	3,09	133,98	113,15	84	30	70	29,65	760	<0,001
Pb	0,2	0	1,35	0,85	4,84	3,77	78	1	3,05	1,70	16,6	<0,001
Rb	0,2	0	1,34	0,63	8,99	11,42	127	0,5	2,15	1,78	44,3	<0,001
Re	0,001	85,21	2,8	10,39	0	0	34	0,0005	0,0005	0	0,002	<0,001
S	0,01	0	3,98	25,02	1295,07	2248,59	174	50	300	370,65	20700	<0,001
Sb	0,05	38,38	1,59	3,94	0,07	0,06	76	0,025	0,055	0,04	0,36	<0,001
Sc	0,1	0	1,36	0,78	1,97	1,91	97	0,3	0,9	0,59	8,7	<0,001
Se	0,2	81,34	2,42	5,44	0,13	0,06	48	0,1	0,1	0	0,4	<0,001

(conclusão)

Elemento	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	MAD	Máx	Lil. (p)
Sn	0,2	36,97	1,56	1,66	0,31	0,28	90	0,1	0,2	0,15	1,3	<0,001
Sr	0,2	0	1,89	4,02	48,91	63,17	129	2,9	13,2	12,31	341	<0,001
Ta	0,01	98,24	13,9	211,81	0,01	0	31	0,005	0,005	0	0,03	<0,001
Te	0,01	63,03	4,29	21,21	0,01	0,01	124	0,005	0,005	0	0,09	<0,001
Th	0,2	0	6,54	64,67	5,34	4,39	82	0,8	4,6	2,37	55,3	<0,001
Ti	0,005	0	2,9	12,36	391,8	274,96	70	90	290	133,43	2250	<0,001
Tl	0,02	55,99	1,39	0,78	0,05	0,06	124	0,01	0,01	0	0,27	<0,001
U	0,05	0	3,4	20,78	0,49	0,38	77	0,1	0,365	0,24	3,61	<0,001
V	1	0	1,3	0,66	13,7	11,34	83	3	8	4,45	52	<0,001
W	0,05	85,56	2,41	4,74	0,03	0,02	63	0,025	0,025	0	0,14	<0,001
Y	0,05	0	2,12	7,88	6,01	5,18	86	0,85	3,505	2,13	40,6	<0,001
Zn	2	0	2,27	7,68	14,73	15,81	107	3	6	2,97	109	<0,001
Zr	0,5	0	4,17	24,62	5,9	5,06	86	0,9	4,5	2,52	42,1	<0,001
COT	1	0	2,61	8,8	3977	47,25	1,19	1200	1200		34000	<0,001
Finos	1	0	0,97	-0,86	273,67	390	1,43	0	15	22,23	1000	<0,001

Tabela 14 – Estatística descritiva dos elementos geoquímicos em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2021). Valores expressos em mg.kg⁻¹. LD: limite inferior de detecção do método; %<LLD: percentual de amostras abaixo do limite inferior de detecção; DP (σ): desvio-padrão; CV: coeficiente de variação; Min: valor mínimo; MAD: desvio absoluto da mediana; Máx: valor máximo; Lil. (p): probabilidade do teste de Lilliefors para normalidade; COT: Carbono Orgânico Total; Finos: Somatório das frações argila e silte.

(continua)

Amostra	LD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	MAD	Máx	Lil. (p)
Ag	0,01	10,95	1,76	5,74	0,02	0,01	66	0,005	0,02	0,01	0,1	<0,001
Al	0,01	0	1,47	0,93	5143	6400	100	500	1500	1037,82	27600	<0,001
As	0,1	0	1,41	0,83	2,81	2,72	97	0,3	1,4	0,89	11,4	<0,001
Au	0,02	100	1,01	-2,01	0,01	0	0	0,01	0,01	0,00	0,01	<0,001
B	10	45,62	2,04	3,65	11,48	9,88	86	5	10	7,41	50	<0,001
Ba	10	0	5,55	49,86	30,76	30,41	99	10	20	14,83	357	<0,001
Be	0,05	0	1,43	0,74	0,33	0,37	114	0,05	0,12	0,07	1,46	<0,001
Bi	0,01	0	1,46	1,36	0,04	0,04	93	0,01	0,02	0,01	0,2	<0,001
C	0,01	3,28	1,38	0,9	3732	4809	129	0	900	1186	21300	<0,001
Ca	0,01	0	3,25	19,16	4815	6678	139	200	1500	1630	61200	<0,001
Cd	0,01	13,5	3,35	12,67	0,04	0,06	161	0,005	0,015	0,01	0,41	<0,001
Ce	0,02	0	0,89	0,24	30,7	19,56	64	1,93	25,7	18,05	96,5	<0,001
Co	0,1	0	3,91	29,84	3,07	3,24	106	0,4	1,6	0,74	34,1	<0,001
Cr	1	0	1,45	1	14,8	11,37	77	3	10	4,45	49	<0,001
Cs	0,05	0,36	2,37	11,01	0,37	0,46	124	0,04	0,12	0,09	3,89	<0,001
Cu	0,2	0	7,42	75,12	5,73	10,7	187	0,4	2,6	1,63	132	<0,001
Fe	0,01	0	0,74	-0,17	13052	7413	1	1500	11200	5782	32500	<0,001
Ga	0,05	0	2,33	9,09	2,05	2,39	116	0,22	0,85	0,48	19,1	<0,001
Ge	0,05	62,77	1,09	-0,07	0,04	0,02	56	0,025	0,025	0,00	0,12	<0,001
Hf	0,02	0	8,68	86,33	1,11	6,24	560	0,02	0,13	0,09	74,5	<0,001
Hg	0,01	47,08	4,91	35,2	0,01	0,01	114	0,005	0,01	0,01	0,14	<0,001

(conclusão)

Amostra	LD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	MAD	Máx	Lil. (p)
In	0,005	100	1,42	0,95	0,01	0,01	88	0,0025	0,007	0,00	0,042	<0,001
K	0,01	0	1,41	0,67	1344	1472	110	100	500	296	5500	<0,001
La	0,2	0	0,98	0,77	14,64	9,29	63	0,9	12,5	8,45	49	<0,001
Li	0,1	0	1,54	1,12	5,81	7,48	129	0,7	1,6	0,89	29,6	<0,001
Mg	0,01	0	1,37	0,59	2374	2350	99	500	1100	593,04	9100	<0,001
Mn	5	0	2,37	9,14	187,47	133,58	71	16	157	82,28	1000	<0,001
Mo	0,05	1,09	6,98	76,17	0,24	0,22	92	0,025	0,21	0,12	2,89	<0,001
Na	0,01	0	2,54	6,53	5243	6489	124	400	2800	2520,42	35400	<0,001
Nb	0,05	0	16,25	267,34	0,3	0,94	309	0,05	0,24	0,12	15,7	<0,001
Ni	0,2	0	2	4,82	5,85	5,32	91	1,2	3,45	2	33,6	<0,001
P	10	0	2,12	7,52	133,21	113,9	86	30	80	44,48	910	<0,001
Pb	0,2	0	1,54	1,85	5,27	3,83	73	1,2	3,5	1,78	21,4	<0,001
Rb	0,2	0	1,39	0,58	8,3	10,48	126	0,4	2,2	1,63	38,6	<0,001
Re	0,001	93,07	5,47	36,93	0	0	32	0,0005	0,0005	0	0,002	<0,001
S	0,01	0	3,01	12,03	1388	2239	161	50	400	296,52	16300	<0,001
Sb	0,05	41,24	1,63	3,85	0,05	0,03	57	0,025	0,05	0,04	0,18	<0,001
Sc	0,1	0	1,48	0,89	1,88	1,93	103	0,3	0,9	0,44	7,8	<0,001
Se	0,2	81,02	2,88	9,26	0,13	0,07	52	0,1	0,1	0	0,5	<0,001
Sn	0,2	5,47	13,93	212,27	0,61	1,84	301	0,1	0,3	0,15	29	<0,001
Sr	0,2	0	1,61	2,09	45,13	55,45	123	3,8	14,6	12,68	289	<0,001
Ta	0,01	0	7,77	93,77	1,09	0,7	65	0,01	1	0,44	10	<0,001
Te	0,01	71,90	2,75	8,72	0,01	0	59	0,005	0,005	0	0,03	<0,001
Th	0,2	0	1,59	4,28	5,66	3,35	59	0,6	5,25	3,04	21,2	<0,001
Ti	0,005	0	1,48	2,29	390,44	263,62	68	50	320	207,56	1410	<0,001
Tl	0,02	53,65	1,37	0,46	0,05	0,06	123	0,01	0,01	0	0,23	<0,001
U	0,05	0	2,31	9,94	0,54	0,38	70	0,07	0,43	0,28	3,19	<0,001
V	1	0	1,4	0,68	13,41	11,13	83	3	8	4,45	44	<0,001
W	0,05	6,57	9,86	130,46	2,4	2,53	105	0,025	2	1,48	37	<0,001
Y	0,05	0	1,46	2,54	5,74	4,5	78	0,46	3,88	2,51	30,1	<0,001
Zn	2	0	5,15	35,68	22,38	33,61	150	2	10,5	8,15	320	<0,001
Zr	0,5	0	11,4	131,1	9,05	39,43	436	0,5	4,15	3,11	483	<0,001
COT	1	0	3,49	16,12	3894	4966	1,28	1200	2500	1927	4100	<0,001
Finos	1	0	1,36	0,27	243	342	1,41	0	43	-	1000	<0,001

5.2.2 Definição de valores de referência geoquímicos (baselines)

A comparação entre os diferentes estimadores de referência evidencia um padrão consistente no conjunto analisado: para a maioria dos elementos, os limites obtidos seguem a hierarquia $mMAD < P95 < TIF$ em 2020 e 2021 (Tabelas 15 e 16 e Figura 30), com separações particularmente amplas para elementos maiores (p.ex., Al, Ca, Fe). Essa ordenação decorre do fato de que percentis elevados produzem limites mais conservadores, ao passo que o TIF tende a refletir o extremo superior das distribuições quando existem valores muito altos (Reimann & Caritat 2017, Cheng *et al.* 2013, Négrel *et al.* 2019). Entre os estimadores adotados nesta pesquisa, o mMAD se mostrou o mais conservador para representar a concentração de *baseline* e pouco sensível à cauda superior das distribuições (Smith 2013, Reimann & Caritat 2017). Essa escolha é compatível com recomendações e aplicações em mapeamentos geoquímicos de larga escala e em estudos brasileiros, nos quais $mediana \pm k \times MAD$ tem fornecido valores de referência mais consistentes em cenários com *outliers* (Salomão *et al.* 2019, Leão, 2019, Négrel *et al.* 2019). Em ambientes costeiros tropicais e manguezais, há evidências adicionais de que abordagens baseadas em mMAD oferecem *baselines* mais prudentes do que métodos que privilegiam a cauda (como TIF), justamente por sua menor suscetibilidade a valores extremos (Mascarenhas *et al.* 2025). Os PTEs (Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, As, Cd) apresentaram padrões distintos entre 2020 e 2021. Cr e Ni mantiveram estabilidade, com mMAD de $29,9 > 28,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $13,3 > 13,0 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (variações $< 5\%$). Cu e Pb exibiram redução moderada ($13,9 > 10,9$ e $12,4 > 10,7 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto Cd diminuiu em 50%. Em contrapartida, Zn mostrou aumento expressivo do mMAD ($19,9 < 81,9 \text{ mg kg}^{-1}$) em 2021. Para As, houve queda acentuada ($17,2 > 6,07 \text{ mg kg}^{-1}$), sinalizando retorno a patamares típicos de estuários pouco enriquecidos neste elemento. Em termos de elementos maiores, Fe permaneceu praticamente estável, enquanto Al apresentou redução. Tais resultados apontam para baixa variabilidade interanual para a maioria dos elementos de interesse ambiental, com mudanças pontuais em alguns destes (como Zn e As).

Tabela 15– Valores de referência geoquímicos para sedimentos de fundo no Complexo Estuarino de São Marcos. Período seco de 2020.

Elemento	P75	P90	P95	P98	mMAD	%>mMAD	TIF	%>TIF
Ag	0,02	0,03	0,03	0,03	0,07	0,35	0,06	0,35
Al	9725	16340	21780	25738	12449	18,31	298731	0,00
As	4,80	7,7	8,69	9,77	17,19	0,70	70,55	0,00
B	30,00	40	40	50	155,62	0,00	155,88	0,00
Ba	30,00	40	50	60	158,66	0,35	158,66	0,35
Be	0,62	0,9	1,16	1,32	0,42	30,28	11,21	0,00
Bi	0,06	0,09	0,11	0,12	0,16	0,00	0,88	0,00
Ca	8275	14670	18165	25728	57091	0,00	582557	0,00
Cd	0,01	0,02	0,02	0,03	0,08	0,35	0,03	3,52
Ce	43,13	56,92	68,34	84,72	103,69	1,76	209,52	0,35
Co	5,00	7,6	9,39	10,13	4,98	25,35	48,45	0,00
Cr	21,00	33	42	45	29,89	13,03	129,78	0,00
Cs	0,74	1,06	1,27	1,42	0,78	22,89	32,05	0,00
Cu	6,53	11,87	14,26	20,37	13,95	5,99	54,77	0,00
Fe	17300	24940	29880	32100	33412	1,06	49070	0,00
Ga	3,39	5,6	7,51	8,23	3,51	23,59	52,16	0,00
Hf	0,19	0,26	0,32	0,48	0,39	3,17	0,58	1,06
K	2500	3770	5185	5700	2268	27,46	39062	0,00
La	19,95	25,74	31,16	37,96	50,57	1,76	90,80	0,35
Li	10,23	18,27	23,63	26,74	8,79	27,82	338,41	0,00
Mg	4100	6000	7955	8434	6615,88	8,80	58118	0,00
Mn	224,00	296,7	359,4	408,42	474,13	1,41	674,68	1,41
Mo	0,24	0,4	0,56	0,7	0,47	8,10	0,68	2,11
Na	6100	15940	19885	24274	17697	7,04	62002	0,00
Nb	0,31	0,41	0,48	0,56	0,67	1,06	0,98	0,00
Ni	8,70	14,27	17,63	19,67	13,34	11,97	64,00	0,00
P	212,50	300	368,5	420	189,51	29,23	1972	0,00
Pb	6,93	10,77	13,77	15,2	12,37	6,69	42,22	0,00
Rb	16,35	26,97	33,4	40,4	15,61	26,76	740,43	0,00
S	1725	4140	5685	6500	7751	1,06	132637	0,00
Sc	3,30	5,14	6,09	6,97	3,33	24,65	33,78	0,00
Sr	75,2	139,65	170,13	214,02	186,01	3,52	2783	0,00
Th	6,40	8,27	9,8	12,57	13,09	1,76	18,10	1,06
Ti	490	680	828,5	1177	753,92	7,39	1523	1,06
U	0,68	0,9	0,98	1,5	1,51	1,76	3,19	0,35
V	21	32	39,85	42,34	32,16	9,86	137,51	0,00
Y	9,24	13,52	15,69	17,14	14,49	8,10	66,67	0,00
Zn	23,25	35	45	50,36	19,92	30,99	343,47	0,00
Zr	7,23	10,1	11,6	19,54	16,52	3,17	27,14	1,06

Nota: Valores de referência geoquímicos determinados a partir de 284 amostras de sedimentos de fundo (fração < 63 µm) coletadas no CESM no período seco. Concentrações em mg/kg (peso seco), obtidas por digestão em água régia e análise por ICP-OES/ICP-MS. Os valores de mMAD e TIF foram calculados após transformação logarítmica dos dados. Os percentuais indicam a frequência de amostras com concentrações superiores aos respectivos limites (%>).

Tabela 16 –Valores de referência geoquímicos para sedimentos de fundo no Complexo Estuarino de São Marcos. Período chuvoso de 2021.

Elemento	P75	P90	P95	P98	mMAD	%>MAD	TIF	%>TIF
Ag	0,02	0,04	0,04	0,05	0,16	0	0,06	1,09
Al	8200	1657	20100	21416	6803,99	27,37	173185	0
As	4,18	7,2	9,14	9,85	6,07	15,69	36,15	0
Ba	40	51,64	82,3	107,01	66,41	7,3	113,14	1,82
Be	0,49	0,96	1,18	1,32	0,43	28,1	7,62	0
Bi	0,05	0,1	0,12	0,13	0,16	0,36	0,22	0
Ca	7900	12970	15305	20108	22594	1,82	315838	0
Cd	0,04	0,1	0,15	0,26	0,04	26,64	0,32	1,09
Ce	42,15	60,81	64,72	81,91	105,06	0	179,82	0
Co	3,90	7,8	9	9,75	4,85	21,53	21,23	0,36
Cr	19,75	34,4	40,35	45	28,74	14,6	79,06	0
Cs	0,66	1,11	1,27	1,33	0,93	16,06	19,29	0
Cu	5,70	12,77	15,29	30,12	10,94	12,41	32,47	1,82
Fe	16975	25100	27935	30254	32681	0	50058	0
Ga	3,00	5,71	7,17	7,45	3,02	24,82	32,85	0
Hf	0,19	0,38	0,56	13,25	0,55	5,47	0,72	4,01
K	2000	3800	4835	5154	2268	23,36	22360	0
La	20,1	28,29	31,21	40,22	52,10	0	86,72	0
Li	8,9	18,32	23,81	25,75	6,43	28,47	212,09	0
Mg	3375	6400	7835	8400	4192	21,53	30334	0
Mn	227	347,4	392,75	556,94	415,58	4,74	639,94	1,09
Mo	0,3	0,39	0,5	0,7	0,70	2,19	1,05	1,09
Na	5800	11070	21355	28640	20655	5,47	44573	0
Nb	0,32	0,39	0,43	0,48	0,67	0,36	0,84	0,36
Ni	7,48	14,18	17,44	19,05	13,03	11,68	37,05	0
P	180	310	370	410	321,58	7,66	967,45	0
Pb	6,58	11,3	13,5	15,8	10,69	12,77	25,46	0
Rb	13,65	25,56	33,61	34,75	13,23	25,18	385,09	0
S	1500	4470	6000	7754	3112,5	14,96	32077	0
Sc	2,6	5,37	6,34	6,95	2,99	23,36	23,45	0
Sn	0,6	1	1,2	1,46	1	15,33	3,43	1,09
Sr	75,65	133,95	158,18	182,31	160,18	4,74	2395	0
Ta	1,3	1,57	1,9	2,46	2,17	3,28	3,29	0,73
Th	7,3	8,9	10,84	15,94	16,31	2,19	25,37	0
Ti	510	750	973,5	1130,8	1129,5	2,19	1930	0
U	0,72	0,98	1,12	1,45	1,82	1,46	2,97	0,36
V	17,75	34	40,35	42	23,36	18,25	93,53	0
W	3	3	4	6,08	6,64	2,19	5,51	2,19
Y	7,87	13,54	14,92	15,65	17,01	0,73	39,24	0
Zn	25	47,7	65	96,32	81,88	3,65	217,91	0,73
Zr	7,28	11,84	18,01	21,86	19,92	4,01	33,2	0,73

Nota: Valores de referência geoquímicos determinados a partir de 284 amostras de sedimentos de fundo (fração < 63 µm) coletadas no CESM no período seco. Concentrações em mg/kg (peso seco).

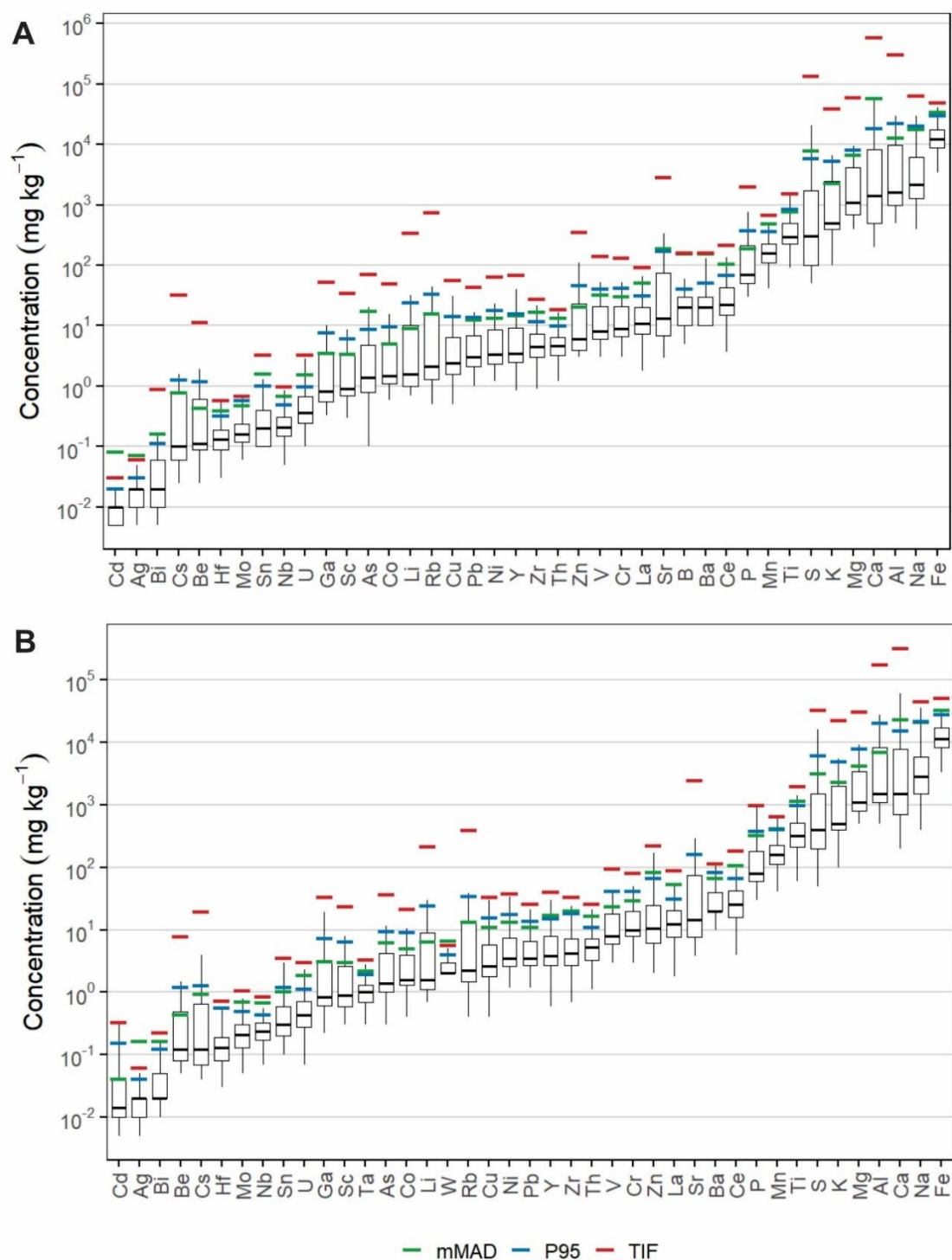


Figura 30– Distribuição das concentrações elementares em sedimentos de fundo no Complexo Estuarino São Marcos (2020 e 2021), ordenados segundo valores de mediana. *Baselines* geoquímicos indicados em linhas coloridas. Escala eixo Y log.

A comparação dos valores de *baselines* geoquímicos obtidos para o CESM em 2020 e 2021, com valores de referência ambientais, globais e regionais (Tabela 17) mostra um quadro coerente de predomínio litogênico, baixa influência antrópica e forte controle sedimentológico e diagenético das concentrações (Gałuszka & Migaszewski 2011, Mascarenhas *et al.* 2025). Os *baselines* calculados com resultados partir de sedimentos de fundo amostrados sob dois regimes hidrológicos distintos ajudou a explicar variações interanuais em elementos redox-sensíveis, em nutrientes particulados e em metais com afinidade por fases reativas. Além disso, a comparação com valores globais de folhelhos (Turkian & Wedpohl 1961) e com estudos regionais (Santos 2018, Santos *et al.* 2019, Corrêa 2021, Pinheiro-Sousa 2021, Damasceno *et al.* 2024) reforça a necessidade de empregar critérios de *baseline* locais para diagnósticos de qualidade ambiental (Milhomens *et al.* 2013).

Os elementos de matriz siliciclástica mantêm, nos dois anos, níveis inferiores aos de folhelhos médios, como esperado para análises por água régia que não extraem quantitativamente a totalidade da fração cristalina dos alumino-silicatos (Miola *et al.* 2016). O Al recuou de cerca de 12,4 mil mg.kg⁻¹ em 2020 para 6,8 mil mg.kg⁻¹ em 2021, ambos muito abaixo do valor global de referência para folhelhos. O Ti elevou de 754 para 1.130 mg.kg⁻¹, mas segue distante do patamar de folhelhos, enquanto o Fe manteve estabilidade próxima de 33 mil mg.kg⁻¹, compatível com médias regionais do estuário e do porto vizinho registradas na literatura (Pinheiro-Sousa 2021).

Os elementos ligados a carbonatos e sais mostram dinâmica própria. Ca caiu de ~57 mil mg.kg⁻¹ para ~22,6 mil mg.kg⁻¹, aproximando-se do valor global de folhelhos apenas em 2021. Mg também diminuiu, enquanto Na aumentou de ~17,7 mil para ~20,7 mil mg.kg⁻¹. Essa combinação é compatível com maior contribuição marinha e com redistribuição hidrodinâmica no período chuvoso, quando a macromaré e a descarga continental intensificam ressuspensão e mistura, favorecendo a retenção de íons mais solúveis e o empobrecimento relativo da fração bioclástica (Dill *et al.* 2021). O Sr, traçador carbonático, recuou levemente e permaneceu bem abaixo de referências globais. S sofreu queda expressiva entre 2020 e 2021, convergindo exatamente para o valor de referência global no último ano, o que sugere menor acúmulo de sulfetos finos na superfície do leito durante o regime chuvoso, quando as condições redox podem oscilar mais e a exportação de enxofre particulado para a coluna d'água tende a aumentar.

Os oito elementos regulamentados pela CONAMA 454/2012 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), exceto por Hg por elevada censura de dados, exibem, como conjunto, comportamento conservador quando comparados com os referenciais normativos e internacionais. Em 2020-2021, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd e Zn mantiveram-se abaixo de N1 e também abaixo ou, no caso do Zn-2021, próximo porém ainda abaixo, dos respectivos TEL/ISQG, confirmando condições de baixa probabilidade de efeito biológico. O Cr permaneceu na faixa de 29-28 mg.kg⁻¹, distante dos limites TEL e N1, o Ni ficou estável em 13 mg.kg⁻¹, inferior ao TEL (15,9 mg.kg⁻¹) e a N1. Cu (14 para 11 mg.kg⁻¹) e Pb (12 para 11 mg.kg⁻¹) reduziram ligeiramente e seguiram muito abaixo de TEL e PEL. Cd caiu pela metade (0,08 a 0,04 mg.kg⁻¹). Zn aumentou para 82 mg.kg⁻¹ em 2021, mas continuou abaixo do TEL (126 mg.kg⁻¹) e de N1 (150 mg.kg⁻¹). A única exceção temporal relevante foi o As, quando em 2020 o *baseline* (17 mg.kg⁻¹) superou o TEL (7,24 mg.kg⁻¹) embora permanecendo abaixo de N1 (19 mg.kg⁻¹), enquanto que em 2021 caiu para 6 mg.kg⁻¹, retornando a patamares inferiores ao TEL.

Entre os elementos redox-sensíveis e afinados com fases reativas, ferro e manganês mantiveram o padrão já descrito, com Mn ligeiramente menor em 2021 e coerente com as médias de áreas internas do CESM e do estuário próximo. Mo subiu de 0,47 para 0,70 mg.kg⁻¹, mas permanece baixo em termos absolutos e inferior ao típico de folhelhos. V apresentou queda de 32 para 23 mg.kg⁻¹, alinhando-se a faixas observadas para o CESM em estudos anteriores (Jesus *et al.* 2021). A redução acompanha a queda de S e sugere menor estabilização em fases sulfetadas sob condições mais variáveis de potencial redox no ano chuvoso. Zn, por sua vez, é o traço que mais se altera entre os anos, saltando de 20 para 82 mg.kg⁻¹ e se aproxima do intervalo de folhelhos, embora ainda abaixo do TEL. O ganho de Zn em 2021 acompanha o aumento do fósforo particulado, que passou de 190 para 322 mg.kg⁻¹, e pode refletir maior retenção estuarina de material particulado fino associado à produção biológica e a óxidos de ferro recém-formados, ambos favorecidos pelo regime úmido. O conjunto Co-Ni, reconhecidamente sensível a variações de redox e matéria orgânica (Prajith *et al.* 2021), manteve valores de *baseline* estáveis e baixos frente a referências globais e locais.

Os elementos-traço REE, Y, Th, U, Zr, Hf e Nb permanecem sistematicamente abaixo dos valores de folhelhos, apesar de pequenas elevações em 2021 para Th, Y, Zr e Hf. La e Ce mantiveram-se praticamente constantes e discretamente inferiores ao padrão global. Esse comportamento é coerente com a mineralogia mais presente em frações

arenosas, nas quais a contribuição de minerais pesados ocorre em pontos específicos, mas não domina o sinal de fundo em escala de sistema, relevantes no leito atual.

Quando a comparação é realizada com estudos regionais do próprio CESM (Jesus *et al.* 2021) e de áreas vizinhas, os *baselines* de 2021 se situam dentro ou próximos das faixas médias reportadas para Fe, Mn, Cr, Cu, Pb, Ni e V em diferentes compartimentos do estuário e no porto adjacente (Porto Grande), enquanto os valores de 2020 tendem a ser mais baixos para Zn e P e mais altos para S e As.

Tabela 17– Evolução temporal dos valores de baseline geoquímicos obtidos para o CESM (2020-2021) e comparação com diretrizes ambientais, estudos regionais e globais.

[illegible]

(conclusão)															
Elemento	mMAD 2020	mMAD 2021	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b	9c	9d	10
Nb	0,67	0,67	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	13,34	13,03	68	-	-	20,9	51,6	5,64	6,08		9,54	7,4	7,26	8,12	2,45
P	189,51	321,58	700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	12,37	10,69	20	30,2	112	46,7	218	6,06	6,33	8,78	-	-	-	-	3,76
Rb	15,61	13,23	140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	7751	2400	2400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sc	3,33	2,99	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	-	1													
Sr	186	160,18	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	2,17													
Th	13,09	16,31	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	753,92	1129,5	4600	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	1,51	1,82	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,31
V	32,16	23,36	130	-	-	-	-	-	-	-	21,25	21,46	20,26	23,57	9,1
W	-	6,64													
Y	14,49	17,01	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	19,92	81,88	95	124	271	150	410	16,52	19,06	32,84	18,62	13,88	14,76	16,27	43,6
Zr	16,52	19,62	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nota: mMAD: Mediana+2*MAD; 1) Turkian & Wedpohl, 1961: Valores médios para folhelhos; 2) ISQG: Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (Marine); 3) PEL: Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (Marine); 4) N1 Águas salobras e salinas (CONAMA 454/2012); 5) N2 Água salobras e salinas (CONAMA 454/2012); 6) Santos (2018). Valores médios em sedimentos de fundo da baía de São Marcos, período seco, digestão água régia, análise ICP-OES; 7) Santos *et al.* (2019). Valores médios Estuário Rio Anil, digestão água régia, análise FAAS; 8) Corrêa (2021). Porto de Itaquima, multiácidos, ICP-OES. 9a) Pinheiro-Sousa (2021). Ilha dos Caranguejos, valores médios, período chuvoso, água régia, ICP-OES; 9b) Pinheiro-Sousa (2021). Ilha dos Caranguejos (CESM), valores médios, período seco, água régia, ICP-OES; 9c) Pinheiro-Sousa (2021). Porto Grande (CESM), valores médios, período chuvoso, água régia, ICP-OES; 9d) Pinheiro-Sousa (2021). Porto Grande (CESM), valores médios, período seco, água régia, ICP-OES; 10) Damasceno *et al.* 2024. Baía de Sepetiba, sedimento de fundo, valor de *background*, água régia, ICP-MS.

Os mapas baseados em limites superiores de *baseline* geoquímico elaborados para o CESM (Figura 31) mostram a distribuição espacial das concentrações acima destes limiares (P75, mMAD, P98 e TIF), destacando padrões consistentes de enriquecimento concentrados predominantemente na porção sul-sudoeste do CESM. Esta zonação se intensifica entre 2020 e 2021, refletindo a transição do período seco para o chuvoso, com expansão significativa das áreas que excedem os diferentes limiares estatísticos.

A distribuição em área mostra que As, Cd, Mo e Sn apresentam concentrações baixas e distribuição pontual em 2020, com anomalias localizadas e valores de mMAD próximos aos de P75. Durante a transição para 2021, estes elementos apresentam expansão significativa das áreas anômalas, com Cd e Sn exibindo os maiores incrementos relativos. O Sn se destaca pela formação de *hotspots* intensos na porção norte em 2021, com valores de TIF não representados nos mapas por excederem o valor máximo amostral. Os elementos Co, Cr, Ni e V mantêm distribuições relativamente estáveis entre os períodos, sendo caracterizados por concentrações moderadas e comportamento geoquímico similar. Para este grupo, o mMAD posiciona-se continuamente entre P75 e P98, refletindo distribuições mais simétricas e menor variabilidade extrema. Estes elementos apresentam enriquecimento moderado distribuído de forma mais homogênea pelo sistema, sem formação de *hotspots* pronunciados, sugerindo fontes difusas ou *background* natural elevado. Cu, Pb, Zn e Ba constituem o grupo de elementos com alta variabilidade, exibindo comportamento similar caracterizado pela intensificação marcante das anomalias em 2021. O mMAD para estes elementos posiciona-se próximo ao P98 em 2021, indicando distribuições assimétricas com caudas superiores pronunciadas e presença de valores extremos. O Fe apresenta valores de TIF concentrados na porção central e sul do estuário, possivelmente associados à zona de máxima turbidez (Santos *et al.* 2023) e processos de floculação, enquanto o Mn exhibe padrões mais difusos relacionados à sua maior mobilidade em condições redutoras. Para ambos os elementos, o mMAD posiciona-se significativamente acima do P75, refletindo a amplitude natural de suas concentrações.

A distribuição espacial em 2020 é marcada por anomalias concentradas em pontos isolados, principalmente na porção sul-sudoeste e áreas de borda adjacentes. Os valores de mMAD são excedidos de forma dispersa, com poucos elementos, notadamente Fe, Mn e Ba, apresentando áreas contínuas de enriquecimento. Em 2021, há expansão e coalescência das anomalias, formando zonas contínuas de enriquecimento múltiplo. O número de elementos que excedem simultaneamente o mMAD aumenta

significativamente, indicando convergência espacial e possível intensificação das fontes ou maior eficiência no transporte de contaminantes durante o período chuvoso. A porção norte desenvolve *hotspots* específicos para Sn, representando uma nova configuração espacial não observada em 2020, enquanto a porção central mantém enriquecimento consistente de Fe, sugerindo estabilidade dos processos geoquímicos naturais nesta área.

O TIF apresenta limitações importantes para elementos com outliers extremos, não sendo representado nos mapas quando excede os valores máximos amostrais. Esta situação ocorre frequentemente para Cd, Sn, Ba e Zn em 2021. Nestes casos, o P98 torna-se o limiar superior mais representativo para visualização cartográfica, enquanto o mMAD mantém um perfil de *baseline* de referência para identificação de anomalias moderadas a severas.

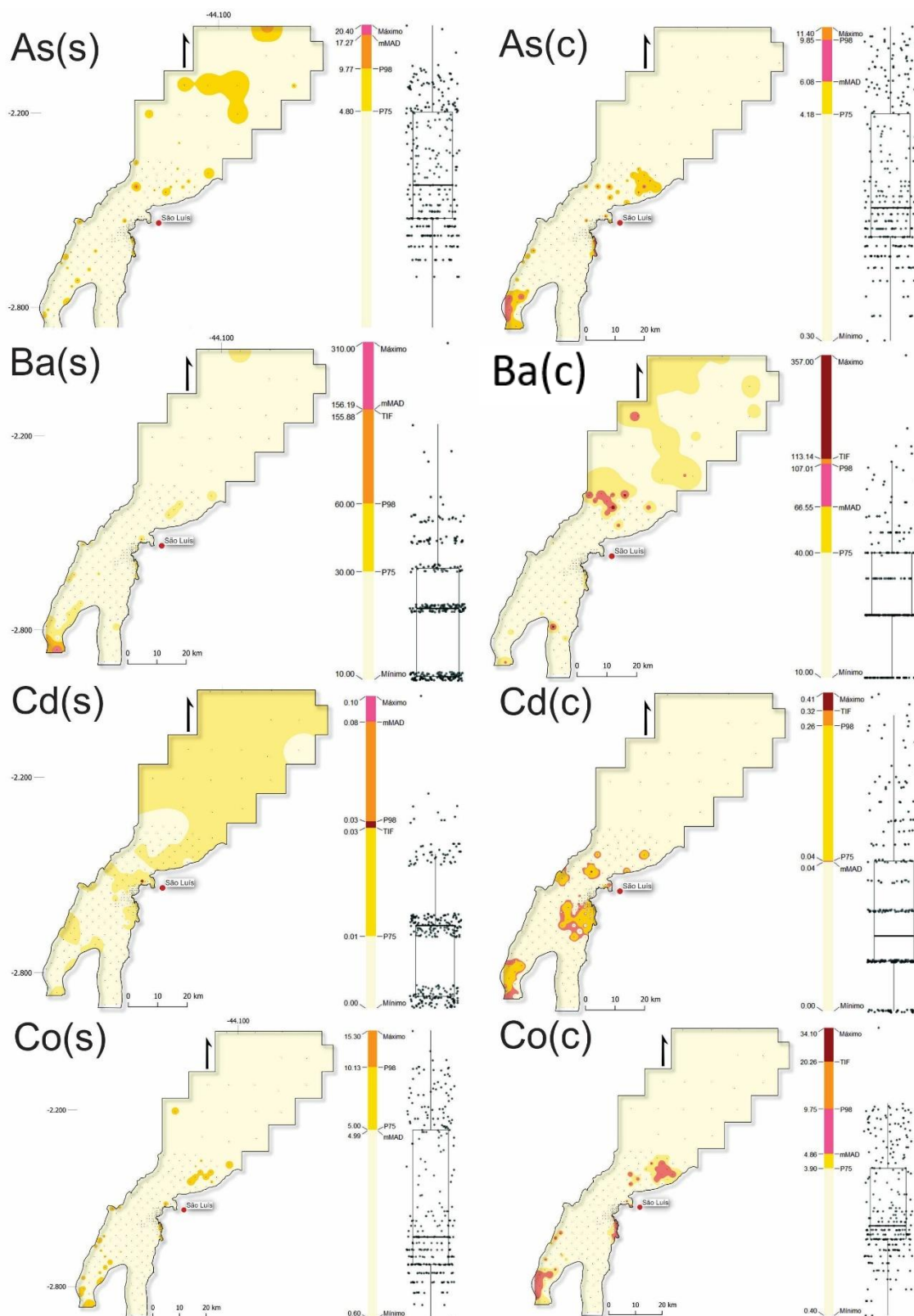


Figura 31– Valores de referência (baseline geoquímico) P75°, P90°, mMAD e TIF para elementos potencialmente tóxicos no CSM no período seco (s) e chuvoso (c). Blox-plot correlaciona concentrações acima dos respectivos limiares em barra graduada.

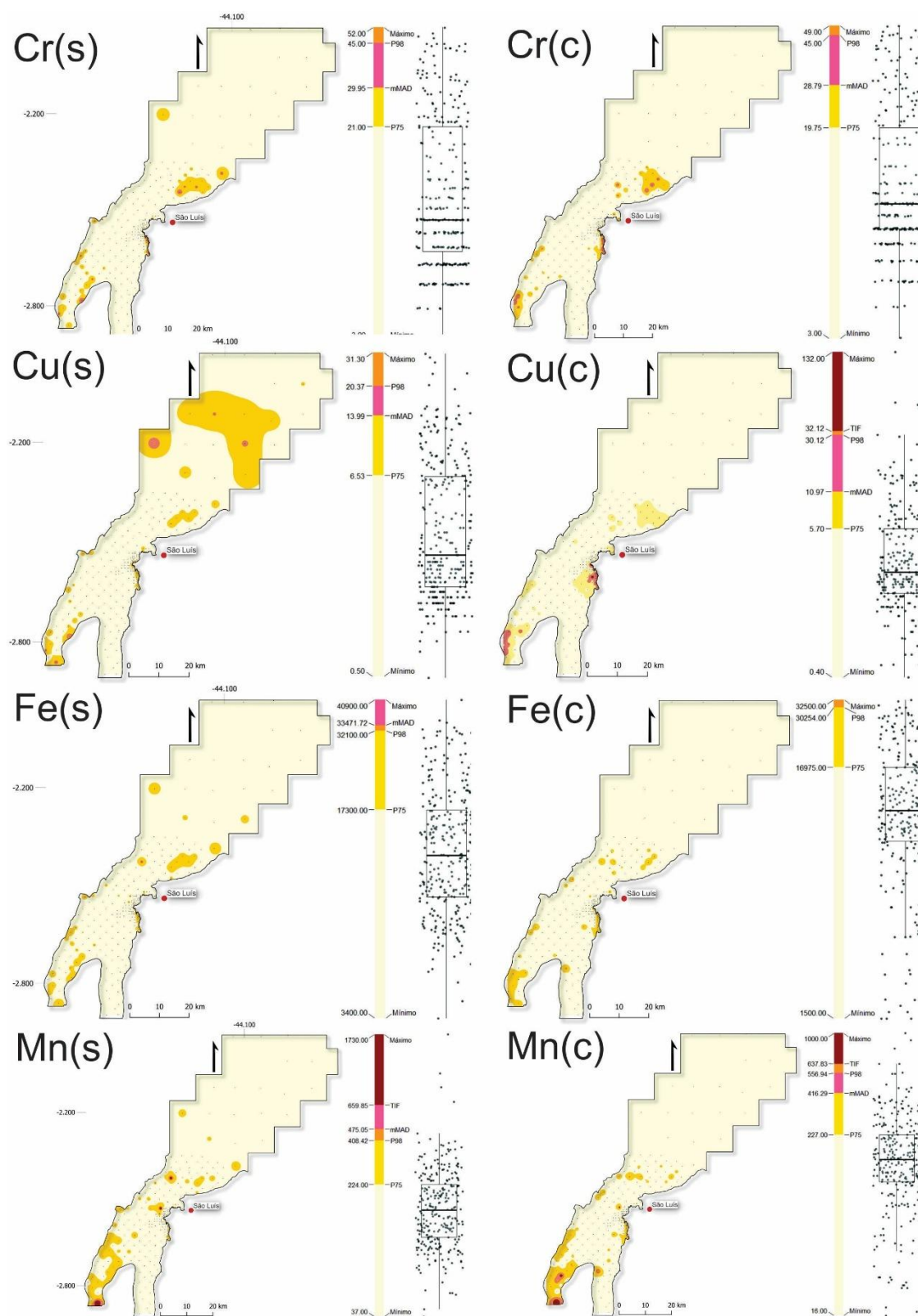


Figura 31 – Continuação.

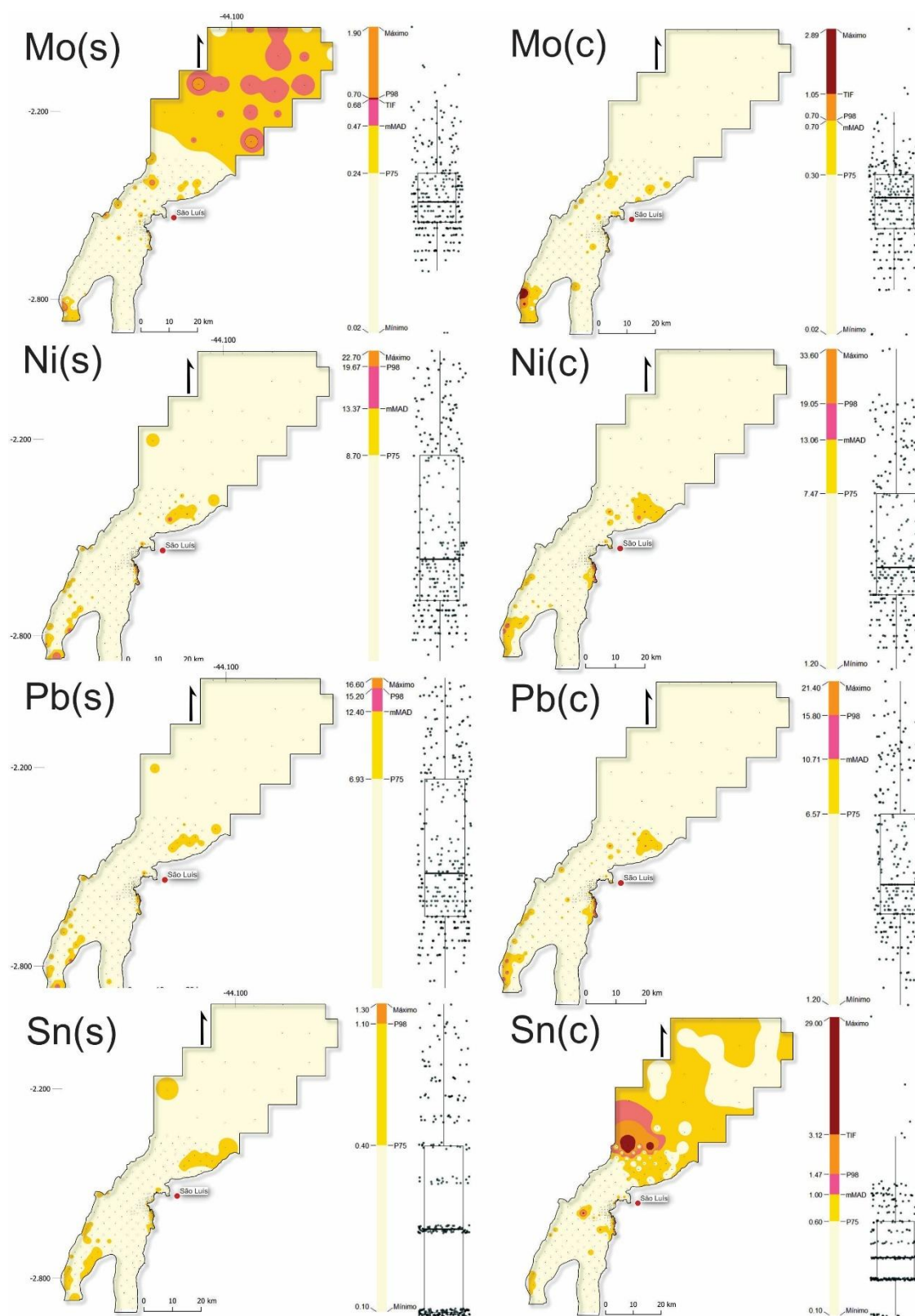


Figura 31 – Continuação.

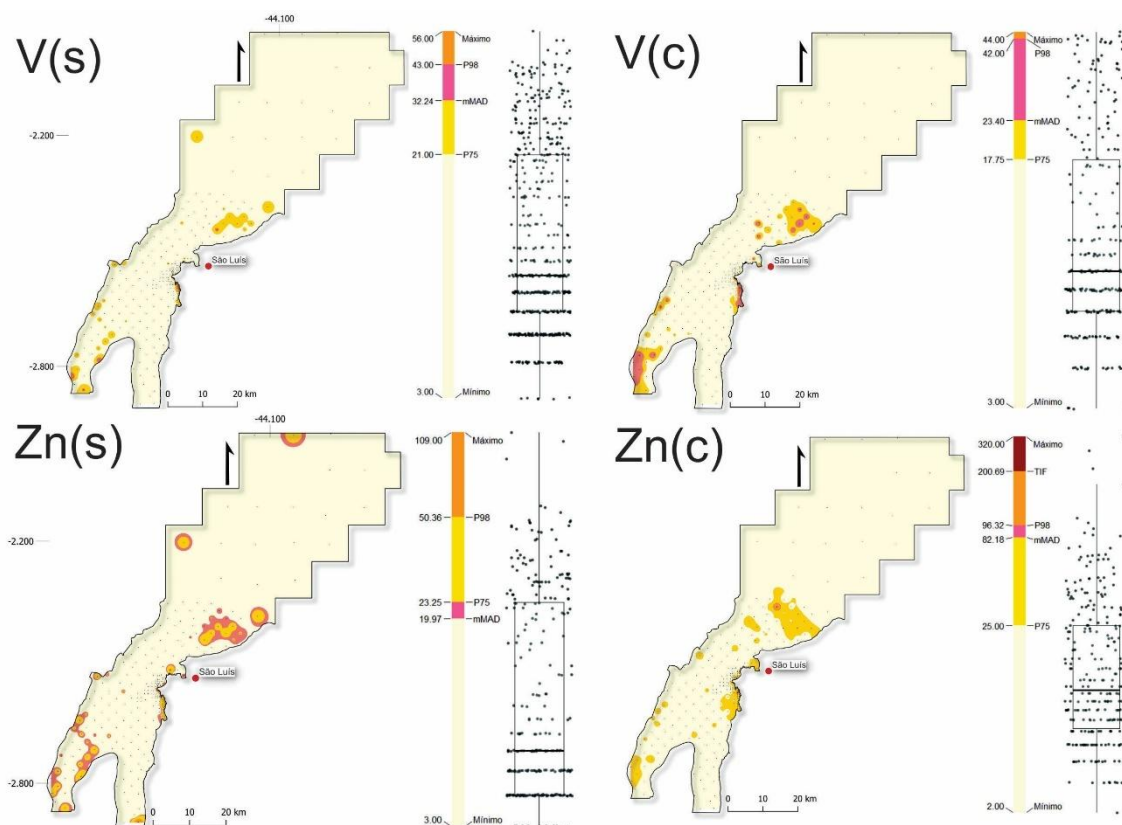


Figura 31 – Continuação.

5.2.3 Associações geoquímicas elementares a partir de análise fatorial.

5.2.3.1 Associações geoquímicas nos conjuntos 2020 e 2021.

A leitura comparativa das matrizes de correlação de Spearman (dados CLR) para os sedimentos de fundo do CESM em 2020 (período seco) e 2021 (período chuvoso) evidencia uma estrutura de covariação estável, organizada em blocos coesos de variáveis com comportamento semelhante entre si. Em ambos os anos, a organização principal pode ser descrita por cinco conjuntos: (i) um domínio litófilo centrado em Al, com correlações altas com Rb, K, Cs, Ga e Li (por exemplo, Al-Rb = 0,971 em 2020 e 0,978 em 2021; Al-Cs = 0,945 em 2020 e 0,854 em 2021; K-Rb = 0,935 em 2020 e 0,926 em 2021; Al-Ga = 0,881 em 2020 e 0,927 em 2021; Al-Li = 0,935 em 2020 e 0,918 em 2021); (ii) um domínio de elementos de alto campo de força (HFS) formado por Ti-Zr-Hf, com correlações internas fortes (Hf-Zr = 0,975; Hf-Ti = 0,941; Ti-Zr = 0,968 em 2020; Ti-Zr = 0,815 em 2021) e correlações negativas sistemáticas com o domínio litófilo (Al-Ti = -0,902 em 2020 e -0,854 em 2021; Al-Zr = -0,892 em 2020; Li-Ti = -0,901 em

2020 e -0,919 em 2021; Li-Zr = -0,928 em 2020; Be-Ti = -0,913 em 2021); (iii) um bloco carbonato/alcalino-terroso ancorado em Ca-Sr (Ca-Sr = 0,979 em 2020 e 0,981 em 2021), com associação a Mg (Ca-Mg = 0,812 em 2020; Mg-Sr = 0,867 em 2021); (iv) o par Fe-Mn com correlação muito alta e recorrente (Fe-Mn = 0,903 em 2020; 0,901 em 2021); e (v) um conjunto de terras raras leves e elementos de alto Z (Ce-La-Th-U-Y), também com correlações internas elevadas (Ce-La = 0,996 em 2020 e 2021; La-Th = 0,937 em 2020 e 0,891 em 2021; Ce-Th = 0,921 em 2020 e 0,877 em 2021; Ce-U = 0,828 em 2020 e 0,812 em 2021; La-U = 0,839 em 2020 e 0,808 em 2021). Em 2020, as variáveis Finos aparecem integradas ao domínio litófilo (Finos-Rb = 0,860; Finos-Cs = 0,854; Al-Finos = 0,853; Finos-Ga = 0,806) e antagonizadas ao conjunto HFS (Finos-Ti = -0,828; Finos-Zr = -0,816), enquanto COT preserva correlações ordenadas com o eixo textural. Os sinais de correlação são predominantemente positivos dentro de cada bloco e mais fracos ou de sinal oposto entre blocos, como se observa nos padrões de quadrículas vermelhas coesas separadas por faixas azuladas na Figura 32.

No recorte de 2020, destaca-se a malha positiva que integra o domínio litófilo (Al-Rb, Al-Cs, Al-Li, K-Rb, Cs-Rb, Al-Ga), a coesão do conjunto HFS (Hf-Zr, Hf-Ti, Ti-Zr) e a oposição entre esses dois domínios por meio de anticorrelações altas envolvendo Ti/Zr com Al, Rb, Cs e Li. Finos reforça essa oposição (correlações positivas com Al/Rb/Cs/Ga e negativas com Ti/Zr/Fe), enquanto Fe-Mn forma o par metálico mais robusto capturado entre as correlações de maior magnitude. O enxofre total (S) não surge entre os vínculos mais intensos, permanecendo como variável periféricamente conectada no painel de 2020.

Em 2021, a arquitetura de blocos preserva a mesma identidade e os pares estruturais principais se mantêm. Observa-se reforço da coesão no conjunto centrado em Al, com a ampliação de pares de alta magnitude (por exemplo, Al-Be = 0,923; Ga-Sc = 0,914; Al-Sc = 0,827; Rb-Sc = 0,827) e manutenção das anticorrelações com Ti e Zr (Al-Ti = -0,854; Rb-Ti = -0,810; Cs-Zr = -0,808; Mg-Zr = -0,814), enquanto o elo Ti-Zr permanece positivo (0,815). O bloco Ca-Sr segue coeso, agora com Mg-Sr em correlação muito alta, e o par Fe-Mn conserva magnitude semelhante à do ano seco. Finos e COT não figuram entre os vínculos mais intensos listados para 2021, mas a delimitação entre blocos continua a ser marcada, na Figura 32, pelo contraste entre o domínio rico em Al e o conjunto HFS. O S mantém-se como variável de menor conectividade, sem alterar a estrutura principal.

A comparação direta entre os dois anos confirma continuidade de agrupamentos e variações sobretudo de intensidade, não de sinal. O domínio litófilo torna-se ligeiramente mais coeso no período chuvoso, o conjunto HFS permanece destacado e em oposição ao primeiro, Ca-Sr ($\pm$ Mg) e Fe-Mn conservam-se como pares recorrentes, e o grupo Ce-La-Th-U-Y mantém correlações internas elevadas. Assim, as matrizes de 2020 e 2021 exibem topologia estável de cinco blocos, separações nítidas entre domínios e apenas ajustes marginais na magnitude das correlações de um ano para o outro (Figura 32).

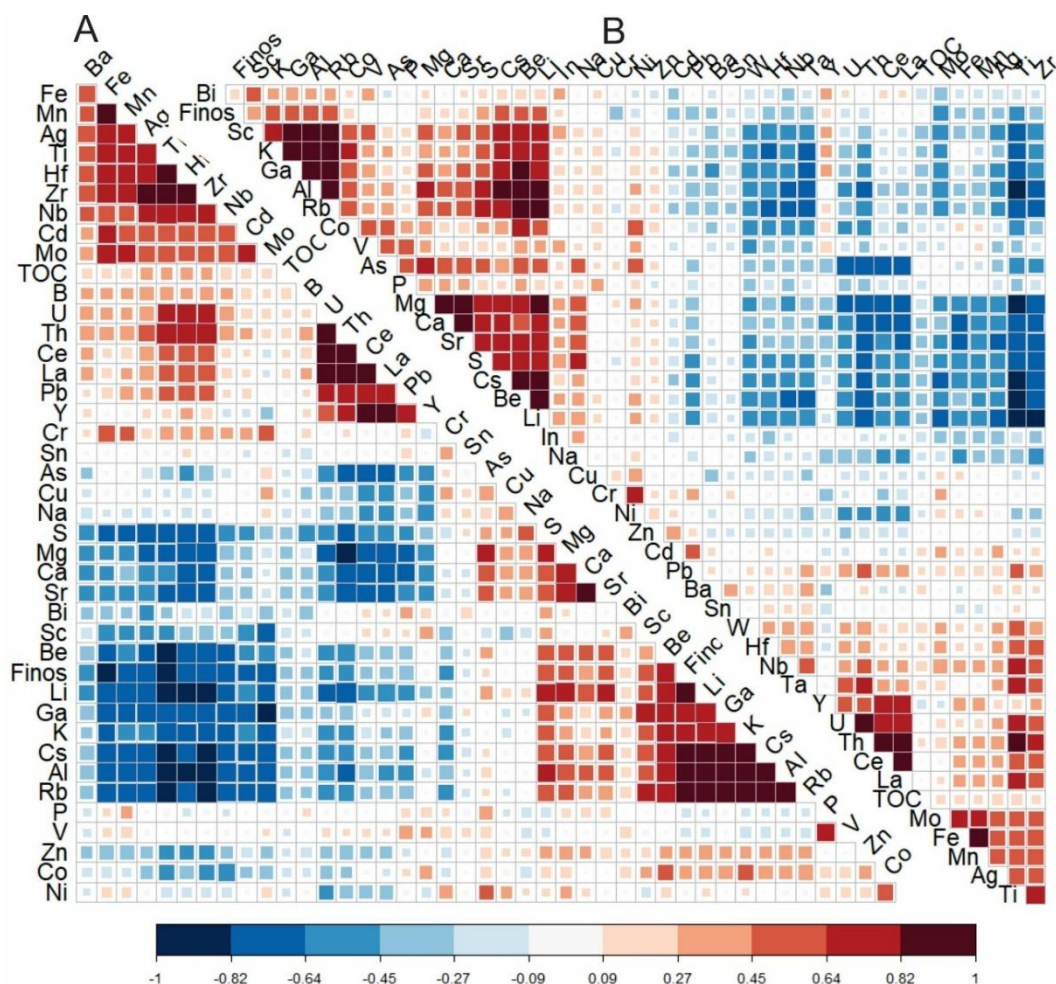


Figura 32 – Matriz de correlação de Spearman com base nas concentrações químicas de nos sedimentos de fundo no Complexo Estuarino de São Marcos. A) ano 2020. B) ano 2021 (transformados por CLR).

A análise de agrupamento hierárquico (Figura 33) foi conduzida com ligação Ward.D2 sobre matriz de dissimilaridade $1 - r$ (coeficiente de Pearson), calculada a partir dos dados transformados (log/CLR) e padronizados, assegurando conformidade com as propriedades métricas do método e minimizando efeitos de escala entre variáveis. A inspeção dos dendrogramas com corte em $h = 1,5$ (definição de grupos) e $h = 1,0$ (subgrupos) indica a presença de cinco domínios principais replicados nas duas campanhas (2020, período seco; 2021, período chuvoso), com reordenações internas de curta distância. O particionamento apresenta, assim, robustez interanual, compatível com a estrutura de co-variação previamente descrita para as matrizes de correlação de Spearman, e adequada consistência estatística entre campanhas (Figura 33A–B).

Em 2020 (Figura 33A), a arquitetura em cinco grupos organiza-se a seguir. Grupo 1 – Metais de transição: ramo superior reunindo Ni, Co, Zn, Bi, V, P, Sn e Cr, com pares curtos Ni-Co e V-P, e união de Sn-Cr em altura baixa, caracterizando domínio metálico coeso. Grupo 2 – HFS e associação Fe-Mn: Zr, Hf, Ti, Ag, Nb, Ba, Mn, Fe, Mo e Cd formam domínio misto no qual Zr-Hf-Ti-Nb compõem subbloco refratário, Fe-Mn atuam como coluna reativa e Mo-Cd se agregam a esse eixo; B e TOC permanecem ligados como subgrupo interno. Grupo 3 – Litófilo/textural: Rb, Al, Cs, K, Ga e Li, com Finos, Be e Sc no mesmo ramo; as ligações curtas Rb-Al e Cs-K ancoram o domínio, e Finos aparece co-estruturando o bloco. Grupo 4 – Maiores/álcalis-terrosos e associados: bloco contíguo contendo Cu e As acoplados a Na, Sr, Ca, Mg e S, sugerindo variável comum não estritamente textural e ligações com o pacote carbonático/sulfatado; o conjunto forma subgrupos estáveis em $h = 1,0$. Grupo 5 – ETR leves/actinídeos: La, Ce, Th, U com Y e Pb integram bloco próprio; Y liga-se diretamente ao núcleo La-Ce, enquanto Pb mantém coesão no domínio com pequenas oscilações ao refinar o corte. Essa segmentação em $h = 1,5$ é enfatizada por distâncias curtas intra-grupo e por ligações mais longas entre domínios, garantindo separação nítida.

Em 2021 (Figura 33B), a mesma topologia é preservada, com ajustes internos. Grupo 1 – Litófilo/textural ampliado posiciona-se na base e subdivide-se em dois feixes: In-Bi associado a (Rb, Al, Ga, K, Sc, Finos) e, em ramo paralelo, (Li, Be, Cs, S, Sr, Ca, Mg, Na); a presença de S neste feixe indica integração parcial do eixo químico com o domínio textural/maiores. Grupo 2 – Metais de transição reorganiza-se para Ni, Cr, Cu, P, As, V e Co, mantendo pares curtos e coesão elevada. Grupo 3 – HFS e óxidos reativos agrega Zr, Ti, Ag, Mn, Fe e Mo, mantendo Fe-Mn como par estrutural; em sequência do mesmo grupo acopla-se o subbloco La-Ce-Th-U-Y, preservando continuidade entre fases

refratárias e terras raras. Grupo 4 – Pares pesados reúne Pb, Cd e Zn como tríade própria, enfatizando afinidade nesse ano. Grupo 5 – Feixe refratário superior concentra Ta, Nb, Hf e W, ao qual se associa TOC; Sn-Ba forma subgrupo adjacente dentro do mesmo domínio. Apesar dessas reordenações locais, as alturas de fusão e a coesão intragrupo em $h = 1,5$ repetem o padrão observado em 2020.

A comparação direta entre os anos confirma estabilidade da arquitetura em cinco grupos e apenas ajustes de amarração: Cu e As aproximam-se do núcleo de metais de transição em 2021; Pb migra do ramo (La-Ce-Th-U-Y) para a tríade Pb-Cd-Zn; TOC desloca-se do subgrupo B-TOC (associado ao domínio HFS-Fe-Mn em 2020) para o feixe Ta-Nb-Hf-W em 2021. Em ambos os anos, o grupo litófilo/textural (com Finos) e o domínio HFS/Fe-Mn-Mo funcionam como eixos estruturadores, enquanto o bloco ETR + actínídeos e o núcleo de metais de transição preservam seus pares de maior similaridade. Em síntese, os dendrogramas de 2020 e 2021 (Figura 33A-B) expressam um particionamento consistente, com subgrupos estáveis em $h = 1,0$ e pequenas reacomodações que não alteram a identidade dos cinco domínios principais.

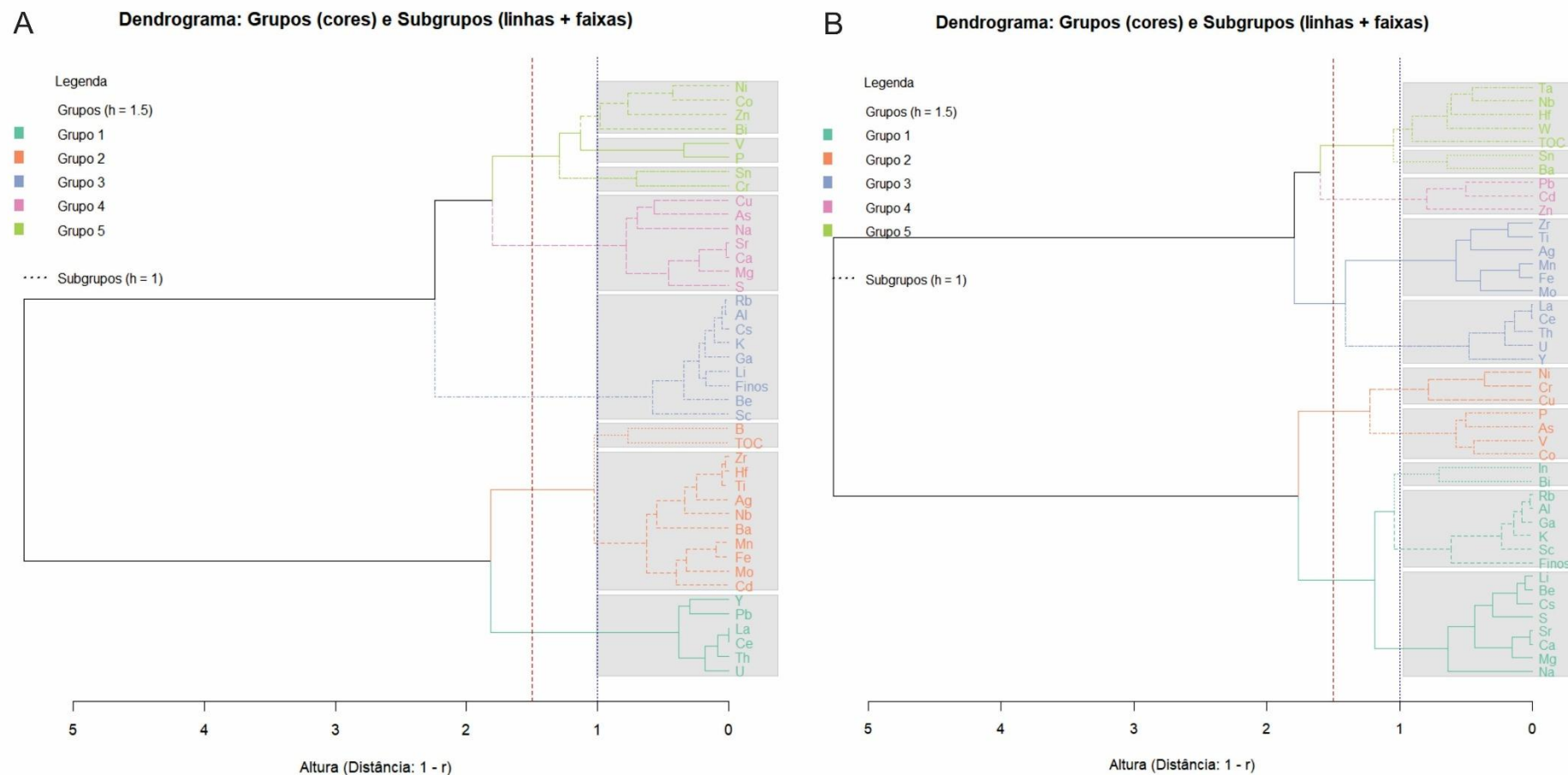


Figura 33– Dendrograma de agrupamento hierárquico de elementos químicos em sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de São Marcos usando método Ward com distância baseada em $1 -$ coeficiente de Pearson (2020). Grupos principais na distância 1,5 e subgrupos na distância 1.

A análise fatorial Varimax para 2020 (tabela 18) extraiu cinco fatores com autovalores > 1 , explicando 80,75% da variância total ($F1 = 34,99\%$; $F2 = 31,74\%$; $F3 = 8,57\%$; $F4 = 2,78\%$; $F5 = 2,67\%$). A maior parte das variáveis apresenta comunalidades moderadas a altas, com destaque para finos, Cr, Fe, Ba, S e elementos terras raras, o que indica boa representatividade do modelo.

O Fator 1 é o eixo dominante e expressa um contraste claro entre a matriz litogênica fina e um conjunto de elementos metálico-reativo. No polo negativo concentram-se finos e elementos litófilos de silicato e micas (Al, K, Rb, Cs, Li), acompanhados por Sc e Sr. No polo positivo agrupam-se Fe e Mn, metais de transição ligados a fases reativas e redox-sensíveis (Cr, V, Ni, Pb, Sn, Mo), além de indicadores de minerais resistatos e acessórios (Ti, Zr, Hf, Nb, Ag). O COT passa a carregar fortemente e positivamente neste fator, alinhando-se ao conjunto Fe-Mn e diferenciando-se dos finos, o que sinaliza co-variação entre matéria orgânica e fases reativas/metálicas no sistema, enquanto a fração granulométrica fina mantém sinal oposto.

O Fator 2 organiza um amplo gradiente entre minerais acessórios detríticos e a assinatura carbonato/sulfeto. Apresenta cargas positivas elevadas para REE/HFSE e minerais acessórios (La, Ce, Th, U, Zr, Hf, Ti), com Ba também positivo, e cargas negativas para S, Ca, Mg e Sr, além de elementos redox-sensíveis e calcófilos como As, Cr, Cu, Ni, P e Zn. Esse arranjo indica que os máximos de REE/HFSE e Ba ocorrem quando o conjunto carbonato/sulfeto e vários metais potencialmente ligados a processos diagenéticos estão em baixa, e vice-versa.

O Fator 3 reúne principalmente traços litogênicos vinculados à fração fina e elementos com afinidades distintas mas recorrentes em matrizes argilosas. Destacam-se as cargas positivas de Sc e Ga, acompanhadas por Pb, Sn, Bi e, em menor grau, Y e V. Em oposição, B e P apresentam cargas negativas. O padrão sugere um componente controlado por superfícies de argilominerais e acessórios resistatos, ao qual Pb, Sn e Bi se associam de forma consistente, já P e B variam em sentido contrário dentro desse eixo.

O Fator 4 tem contribuição pequena e é essencialmente um fator de variação do COT, com carga positiva alta e baixa co-ocorrência de outros elementos. Interpreta-se como a parcela da variabilidade orgânica não explicada pelos fatores anteriores, coerente com a multifatorialidade do controle da matéria orgânica em sedimentos estuarinos.

O Fator 5 capta um comportamento específico do boro, com carga positiva alta para B e negativa para Cd, enquanto os demais elementos têm participações discretas. Trata-se de um eixo residual, mas informativo sobre a dissociação entre B e Cd na base de dados.

Os resultados preservam o quadro estrutural já delineado, com um eixo que contrapõe a fração terrígena aluminossilicática e fina à associação dominada por óxidos de ferro e manganês e por minerais pesados detríticos. Dois pontos se destacam, primeiro, o COT passa a apresentar carga positiva no F1, acompanhando Fe, Mn e metais de transição, o que reforça o acoplamento entre matéria orgânica e fases reativas do sedimento. Segundo, o F2 ganha protagonismo, explica quase um terço da variância e organiza de forma clara o contraste entre o conjunto positivo formado por elementos terras raras e HFSE, com participação de Ba, e o conjunto negativo caracterizado por Ca, Mg e Sr, além de enxofre total e metais sensíveis ao estado redox como Cu, Ni, V e P. Em conjunto, essas mudanças refinam a leitura dos controles geoquímicos no CESM em 2020 e separam com maior nitidez a contribuição detrítica mineralógica da assinatura diagenética governada por processos redox.

Tabela 18 – Análise fatorial com rotação Varimax para dados geoquímicos de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de São Marcos (2020). Finos: somatória argila e silte, COT: carbono orgânico total.

(continua)						
Variável	F1	F2	F3	F4	F5	Comunalidades
Finos	-1,55	0,33	0,12	-0,12	-0,01	1,55
TOC	1,4	0,15	0,33	1,15	0,16	2,1
Ag	0,45	0,74	-0,32	-0,03	-0,06	0,53
Al	-1,12	-0,28	0,23	0,04	0,05	0,85
As	0,04	-0,99	-0,33	0,02	-0,21	0,7
B	-0,26	0,5	-0,61	-0,17	0,85	0,89
Ba	-0,54	1,31	-0,33	0,08	-0,02	1,3
Be	-0,67	-0,6	0,04	0,04	0,01	0,5
Bi	0,56	-0,5	0,72	-0,1	-0,24	0,71
Ca	-0,16	-0,97	-0,04	0,03	0	0,6
Cd	0,37	0,39	-0,03	-0,11	-0,55	0,37
Ce	0	1,12	0,36	-0,05	0,05	0,85
Co	0,08	-0,43	0,2	0,01	0,03	0,14
Cr	1,67	-0,99	-0,11	-0,38	0,39	2,49
Cs	-1,31	-0,13	-0,05	0,05	0,02	1,06
Cu	0,5	-0,9	0,05	-0,18	0,24	0,71
Fe	1,23	0,06	-0,33	-0,05	-0,06	1
Ga	-0,59	-0,1	0,74	0,02	0,12	0,56

(conclusão)						
Variável	F1	F2	F3	F4	F5	Comunalidades
Hf	0,71	0,78	0,17	-0,04	-0,16	0,71
K	-1,13	-0,11	-0,14	0,04	-0,01	0,8
La	0	1,28	0,23	-0,05	0,12	1,05
Li	-0,59	-1,04	0,15	0,02	0,03	0,9
Mg	0	-0,9	-0,08	0,02	0,16	0,52
Mn	1,16	0,11	-0,44	-0,02	-0,08	0,95
Mo	0,74	0,07	-0,41	-0,02	-0,19	0,46
Na	0,27	-0,49	-0,12	-0,09	-0,05	0,2
Nb	0,69	0,51	-0,1	-0,06	-0,02	0,46
Ni	0,51	-0,77	-0,3	-0,01	-0,05	0,58
P	0,34	-0,85	-0,55	0	0,18	0,72
Pb	1,16	0,15	0,74	-0,04	0,1	1,19
Rb	-1,25	-0,11	0,19	0,05	0,03	0,98
S	-0,08	-1,29	-0,13	0,02	-0,42	1,14
Sc	-0,38	-0,04	0,89	-0,01	0,14	0,59
Sn	0,81	-0,02	0,76	-0,51	-0,06	0,91
Sr	-0,23	-0,93	0,14	0,03	0,03	0,57
Th	0,02	1,21	0,04	-0,11	-0,02	0,9
Ti	0,46	0,83	-0,18	-0,03	-0,02	0,57
U	-0,12	0,87	0,09	-0,19	-0,12	0,51
V	1,06	-0,51	0,59	-0,03	0,08	1,06
Y	0,24	0,56	0,48	-0,02	0,23	0,4
Zn	0,01	-0,48	0,26	0,01	0,04	0,19
Zr	0,47	0,89	-0,24	-0,05	-0,05	0,66
Eigenvalue	24	21,77	5,88	1,91	1,83	
Variância (%)	34,99	31,74	8,57	2,78	2,67	
Cum. var. (%)	34,99	66,73	75,3	78,08	80,75	

A análise fatorial para 2021 (Tabela 19) extraiu cinco fatores com autovalores >1 , somando cerca de 70% da variância total (F1=43,2%; F2=11,5%; F3=6,5%; F4=4,3%; F5=4,1%). A estrutura resultante preserva o contraste entre componentes litogênicos/litófilos finos e fases mais reativas ou acessórias, mas com dois traços marcantes em relação ao ano anterior, o carbono orgânico total aparece acoplado ao eixo dominante e, em paralelo, há um fator específico que destaca o comportamento do Cd acompanhado de Zn.

O Fator 1 é o eixo de maior inércia e contrapõe, de um lado, a fração fina e o pacote litófilo clássico, com finos, Al, Li, Ga, Rb, Cs, Sc, Mg, Ca e Sr, além de S e, de outro, um conjunto associado a minerais pesados e óxidos-hidróxidos de Fe e Mn, incluindo Ti, Zr e Hf, com participação de Th, La-Ce, Pb, Mo e W. O COT carrega

positivamente neste fator, indicando que parte da matéria orgânica acompanha o domínio de Fe-Mn e acessórios de alta densidade, enquanto o conjunto aluminossilicatos/carbonatos concentra-se no polo oposto. Em termos sedimentares, o F1 organiza o gradiente argiloso/finos contra o concentrado em pesados, que domina a variabilidade espacial do estuário em 2021.

O Fator 2 reúne metais de transição e elementos sensíveis às condições redox, com cargas elevadas para Ni, V, Cr, Co e Fe, acompanhados por As e P. Em sentido contrário situam-se HFSE como Hf, Ta e Nb, além dos REE leves. Esse arranjo sugere um eixo governado por processos de sorção/coprecipitação em fases Fe-Mn e por retenção em ambientes menos oxidantes, com o fósforo figurando como indicador adicional de acoplamento entre matéria orgânica remineralizada e superfícies reativas.

O Fator 3 isola o comportamento calcófilo mais marcado, onde Cd apresenta a maior carga de toda a matriz, seguido por contribuições positivas de Zn, Mo e do próprio COT. O padrão indica associação do Cd, e em menor grau de Zn, a fases ligadas à matéria orgânica e a sulfetos diagenéticos, separando-se dos controles texturais do F1 e do cluster redox do F2.

O Fator 4 é um eixo de baixa variância dominado por Na, com participação secundária de Sn e contribuições residuais de outros elementos traço. Trata-se de um componente independente dos domínios anteriores, possivelmente refletindo variações do conjunto mais solúvel ou trocável que não se alinham aos controles mineralógicos principais. O Fator 5 agrega HFSE e metais menos móveis, como W, Ta, Nb e U, além de In em oposição moderada a Zn, Cd, Pb e K.

Desta forma, 2021 mantém a hierarquia de controles onde o F1 continua a explicar a maior parte da variação ao ordenar o contraste entre frações finas litogênicas e o enriquecimento em minerais pesados/Fe-Mn, agora com o COT participando desse polo reativo. O F2 consolida o agrupamento Ni-V-Cr-Co-Fe-As-P típico de ambientes controlados por condições redox. Esta configuração reforça que, em 2021, textura, mineralogia e processos redox atuam de forma complementar para organizar a distribuição dos elementos no CESM. Estas relações podem ser observadas graficamente no biplot com valores normalizados (CLR) para os anos de 2020 e 2021 (Figura 34).

Tabela 19 - Análise fatorial com rotação Varimax para dados geoquímicos de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de São Marcos (2021). Finos: somatória argila e silte, COT: carbono orgânico total. (continua)

Variável	F1	F2	F3	F4	F5	Comunalidades
Finos	-0,9	0	-0,22	-0,12	0,3	0,65
TOC	0,69	0,37	0,6	-0,27	0,45	0,84
Ag	0,4	-0,26	0,2	-0,68	-0,1	0,5
Al	-1,07	0,11	-0,23	-0,09	-0,17	0,83
As	-0,58	0,72	0,43	-0,02	0,24	0,75
Ba	0,35	-0,22	0,13	0,15	-0,05	0,15
Be	-1,27	0,12	0,1	0,02	-0,1	1,11
Bi	-0,12	0,03	-0,58	0,13	-0,14	0,26
Ca	-1,25	0,03	0,15	-0,14	0,09	1,1
Cd	0	0,02	1,15	-0,24	-0,38	1,03
Ce	0,64	-0,25	-0,15	0	-0,07	0,34
Co	-0,37	0,79	0	-0,03	-0,15	0,53
Cr	0,55	0,87	0,07	0,23	-0,02	0,76
Cs	-1,29	-0,41	-0,24	-0,05	-0,37	1,37
Cu	0	0,66	-0,27	-0,29	-0,04	0,4
Fe	1,64	0,77	-0,25	-0,17	-0,12	2,29
Ga	-1,09	0,42	-0,38	-0,17	0,04	1,03
Hf	0,61	-0,57	-0,08	0,15	-0,01	0,49
In	-0,46	0,05	-0,21	0,16	0,51	0,36
K	-0,11	0,19	-0,65	0,09	-0,43	0,45
La	0,64	-0,22	-0,25	-0,02	0,06	0,35
Li	-1,1	0,14	0	0,01	-0,06	0,84
Mg	-1,04	0,11	0,2	0,35	-0,06	0,85
Mn	1,56	0,51	-0,17	0,09	-0,15	1,87
Mo	0,79	0,26	0,28	-0,01	-0,09	0,53
Na	0	0	0,08	0,99	0,05	0,67
Nb	0,57	-0,37	-0,01	0,05	0,46	0,45
Ni	0,02	0,96	0,01	-0,11	-0,05	0,63
P	0	0,58	0,18	0,32	0,39	0,43
Pb	0,68	-0,06	0,09	0,02	-0,34	0,4
Rb	-1,15	0,12	-0,01	-0,24	0,1	0,94
S	-0,92	-0,28	0,06	0,06	0,09	0,64
Sc	-0,83	0,27	-0,33	-0,05	-0,03	0,59
Sn	-0,08	-0,34	0,1	0,39	-0,19	0,22
Sr	-1,23	0,1	0,07	0,02	0,1	1,05
Ta	0,01	-0,54	0,13	0,06	0,46	0,35
Th	0,93	-0,11	-0,12	-0,02	-0,02	0,61
Ti	1,31	-0,22	-0,18	-0,02	0	1,21
U	0	-0,26	-0,49	-0,61	0,3	0,52
V	0,18	0,94	-0,33	0,16	0,25	0,75
W	0,4	-0,04	-0,02	0	0,55	0,32
Y	0,09	-0,12	-0,21	0,06	-0,23	0,08

(conclusão)

Variável	F1	F2	F3	F4	F5	Comunalidades
Zn	0	0,17	0,36	-0,05	-0,39	0,21
Zr	1,09	-0,21	-0,19	-0,04	0,06	0,85
Eigenvalue	28,14	7,47	4,24	2,79	2,66	
Variância (%)	43,21	11,46	6,51	4,28	4,08	
Cum. var. (%)	43,21	54,67	61,18	65,46	69,54	

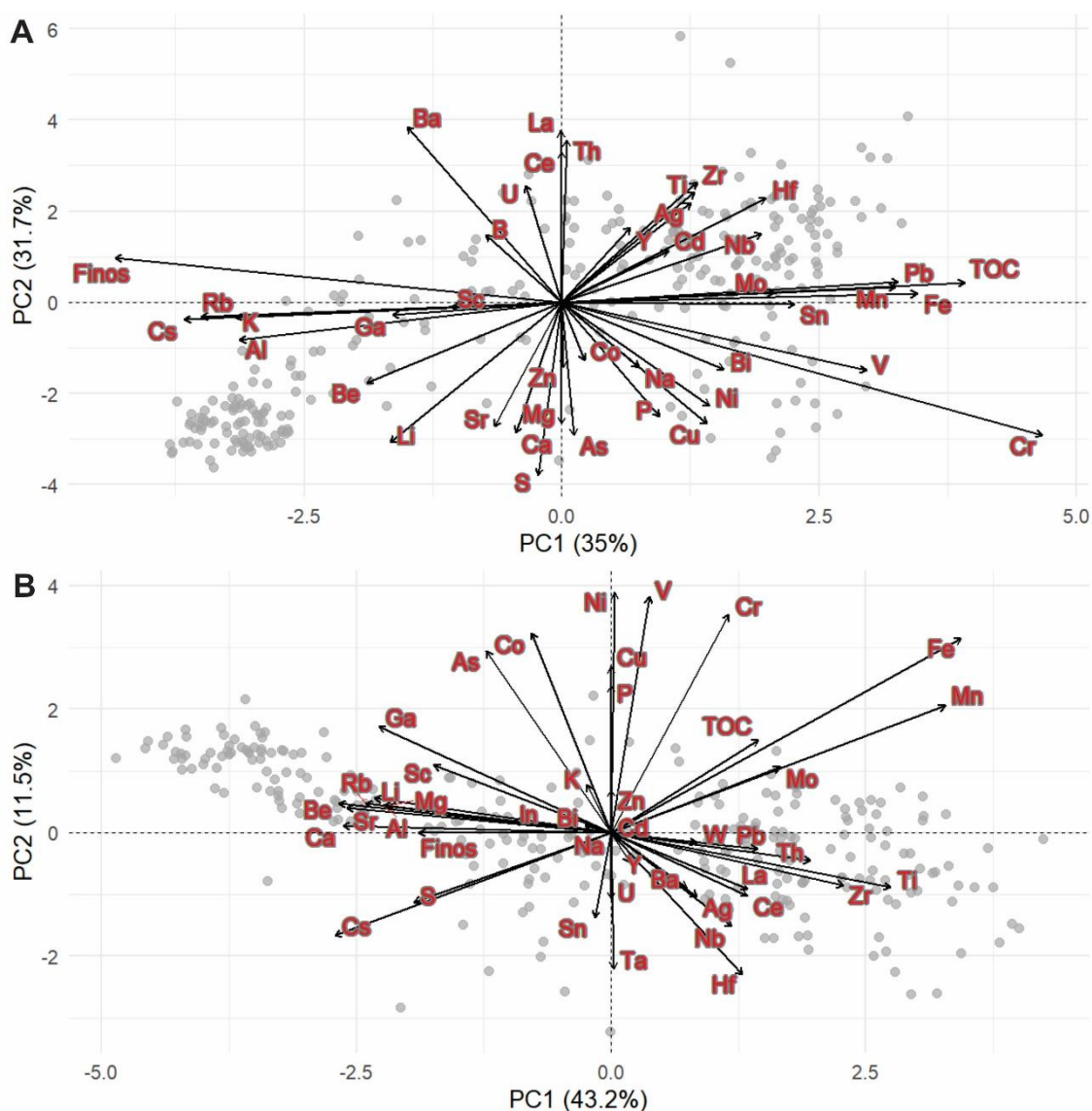


Figura 34— Biplot de Análise de Componentes Principais Robusta (rPCA) com dados geoquímicos normalizados por CLR e rotação Varimax para sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de São Marcos (A: 2020, B: 2021).

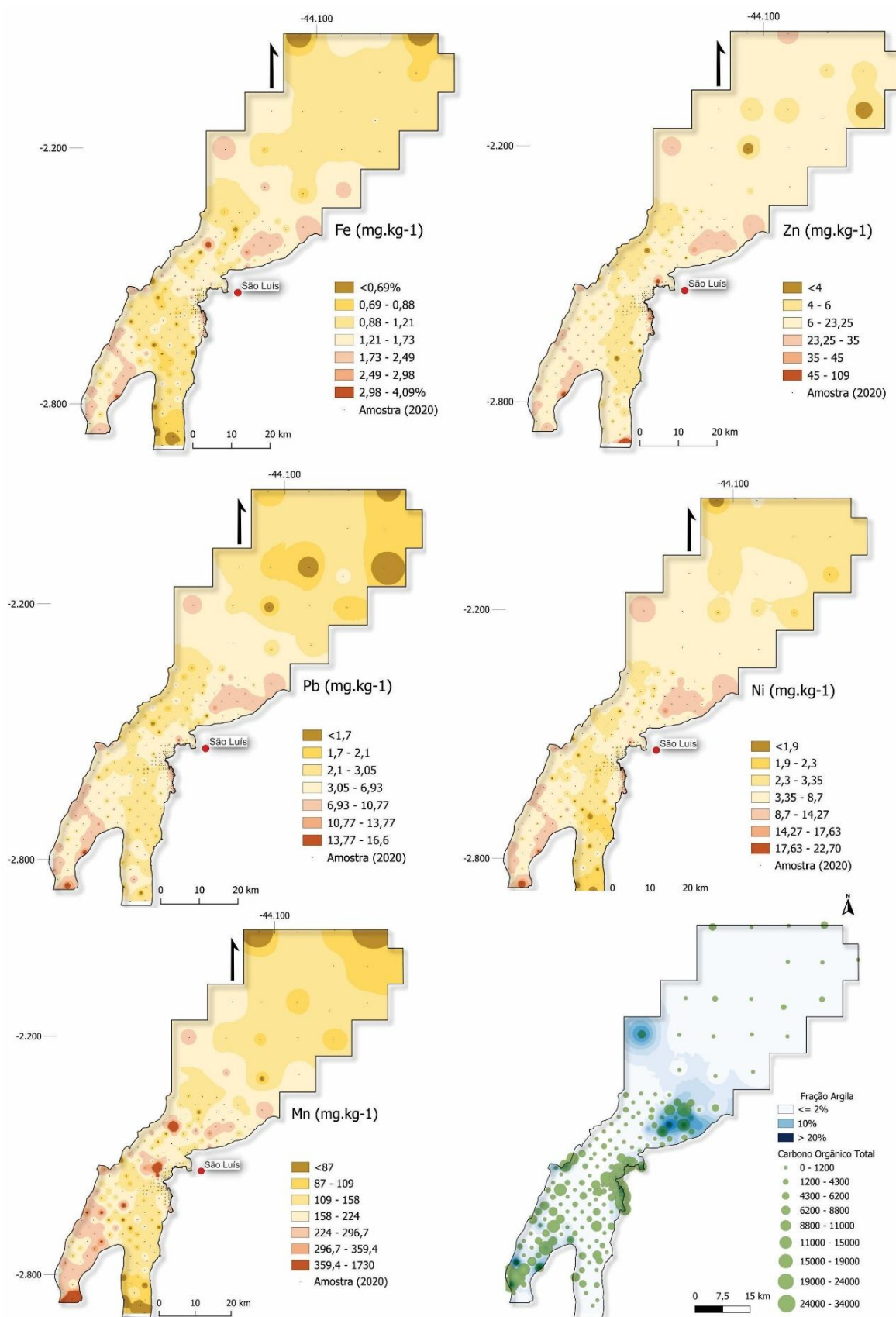


Figura 35– Distribuição espacial de elementos traço potencialmente tóxicos, Fe e mapa composto fração argila + COT em 2020.

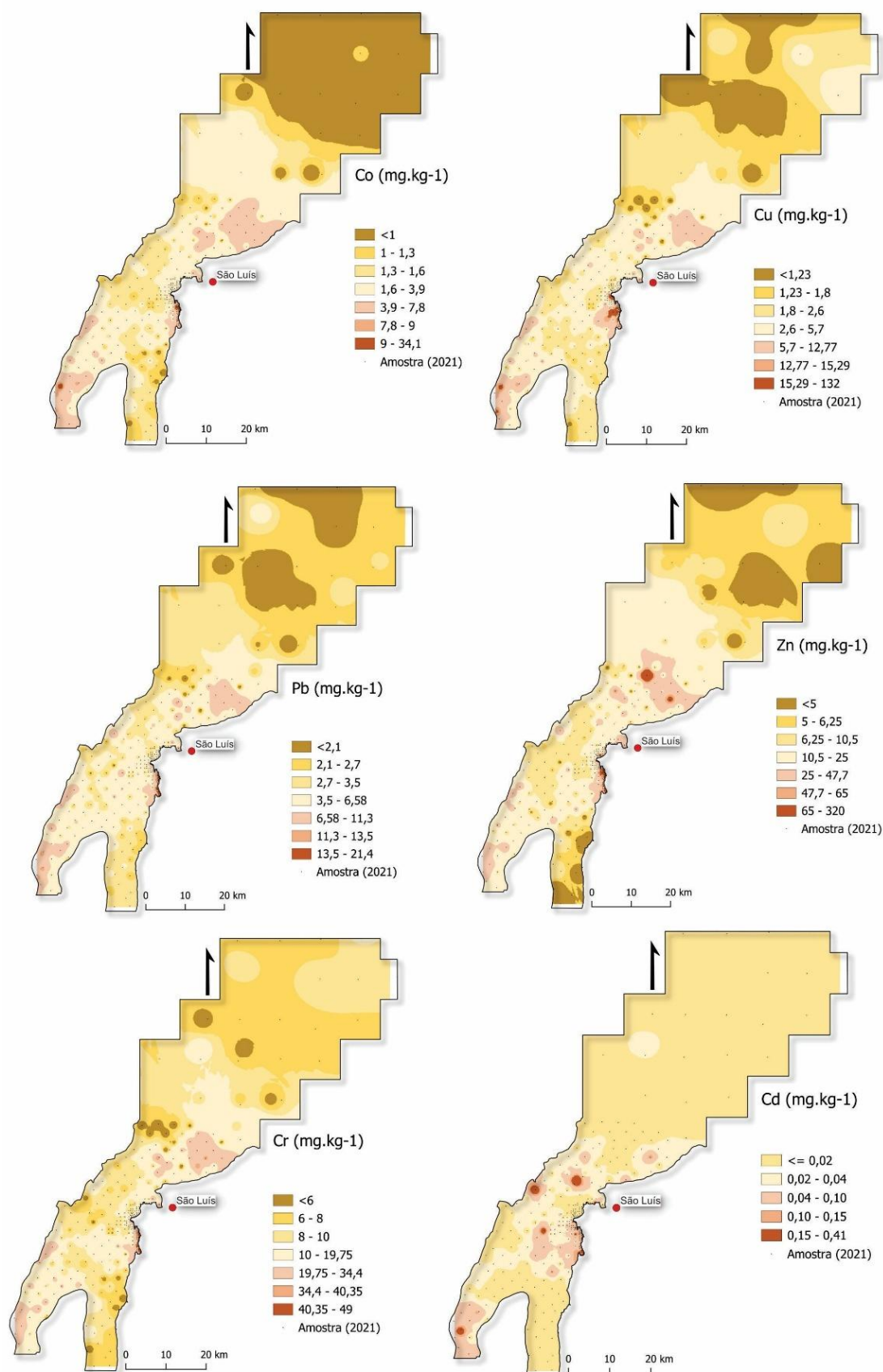


Figura 36– Distribuição espacial de elementos traço potencialmente tóxicos (Co, Cu, Pb, Zn, Cr e Cd) em 2021.

5.2.4 Caracterização dos ambientes geoquímicos.

A avaliação da qualidade ambiental de sedimentos através de índices geoquímicos constitui uma importante ferramenta para a caracterização do grau de contaminação e risco ecológico em ambientes aquáticos (Birch 2023). Para a caracterização do ambiente geoquímico no CESM, foram aplicados cinco índices ambientais hierarquicamente organizados, desde os mais simples até os mais complexos nos sedimentos do CESM durante os anos de 2020 e 2021. Os elementos selecionados foram As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn e Fe, representando um espectro abrangente de elementos de relevância ambiental, a exemplo dos PTE, conforme indicado por Adimalla (2020) e Wang *et al.* (2014).

Os índices que requereram normalização utilizaram os valores de alumínio como elemento conservativo, e valores de *background* natural obtidos especificamente a partir dos sedimentos de testemunhos de manguezais históricos delimitados pelas idades de radiocarbono dos mesmos. Esta abordagem representa um avanço metodológico significativo, uma vez que utiliza valores de referência locais e temporalmente validados, dispensando valores de *background* globais ou aqueles indiretamente calculados (Oliveira *et al.* 2020, Birch 2023, Pandit *et al.* 2023).

Fator de Contaminação (CF)

O Fator de Contaminação representa o índice mais elementar na hierarquia de avaliação, calculado através da razão direta entre a concentração do elemento na amostra e sua concentração de *background* natural (Hakanson 1980). Este índice fornece uma medida direta do enriquecimento elementar sem considerar variações granulométricas ou mineralógicas, constituindo a base matemática para índices mais complexos.

Em 2020 (n=284; fração < 63 μm ; *background* local), os Fatores de Contaminação (CF) exibiram padrões nítidos por elemento (Figura 37). Os boxplots de CF mostram um quadro amplamente estável. Em 2020 (painel A), as medianas de todos os elementos permanecem na classe baixa ($\text{CF} \leq 1$). A maior parte das distribuições é compacta, com hastes curtas e poucos pontos extremos. Zn já se destaca nesse ano com caudas superiores que alcançam a faixa moderada a considerável, enquanto Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb e V exibem excursões esparsas apenas até o nível moderado. Mo apresenta poucos valores elevados. Em 2021 (painel B) a estrutura geral muda, com as distribuições se alargando e surgindo caudas mais longas para vários elementos. As medianas continuam, em sua

maioria, na classe baixa, mas a frequência de amostras na faixa 1-3 aumenta para Cd, Cr, Ni, Pb, Sn, V e, sobretudo, Zn. Este último passa a concentrar o maior número de valores acima de 1, com vários pontos nas classes considerável (3-6) e muito alta (> 6). Cd também ganha amplitude, com um conjunto de amostras nas classes moderada e considerável e poucos eventos acima de 6. Sn e V mostram comportamento intermediário, com medianas ainda baixas, para Sn surgem poucos pontos > 3 (e raros > 6), enquanto V alonga-se sobretudo entre 1 e 2. As e Ba conservam medianas baixas, porém com maior dispersão e incremento do número de amostras com $CF > 1$ em 2021. Fe e Mn permanecem com razões CF baixas na maior parte das amostras, reforçando sua utilidade como normalizadores e como indicadores de controles físico-químicos do sedimento (Birch 2017). Em termos comparativos, 2021 mostra maior heterogeneidade espacial e elevação do risco local sem sinalizar aumento sistêmico de contaminação para o estuário.

A leitura conjunta dos dois anos sugere que os incrementos de CF em 2021 estão ligados a episódios de maior retenção de material fino e de acoplamento com matéria orgânica e óxidos recém-formados, condições favorecidas pelo regime úmido (Berner 1983, Balkis *et al.* 2007). Esse padrão é visível em Zn, cuja distribuição passa de dominada por valores ≤ 1 para um cenário em que a classe moderada se torna comum e valores > 6 aparecem, ainda que restritos a poucos locais. Cd acompanha essa tendência, embora com intensidade menor e distribuição mais localizada. Já As não apresenta queda, ao contrário, eleva seu CF e amplia o número de pontos acima de 1 em 2021, coerente com a variabilidade observada e com relatos de dependência de textura e matéria orgânica na literatura recente (Jia *et al.* 2021, Zhang & Mo 2022).

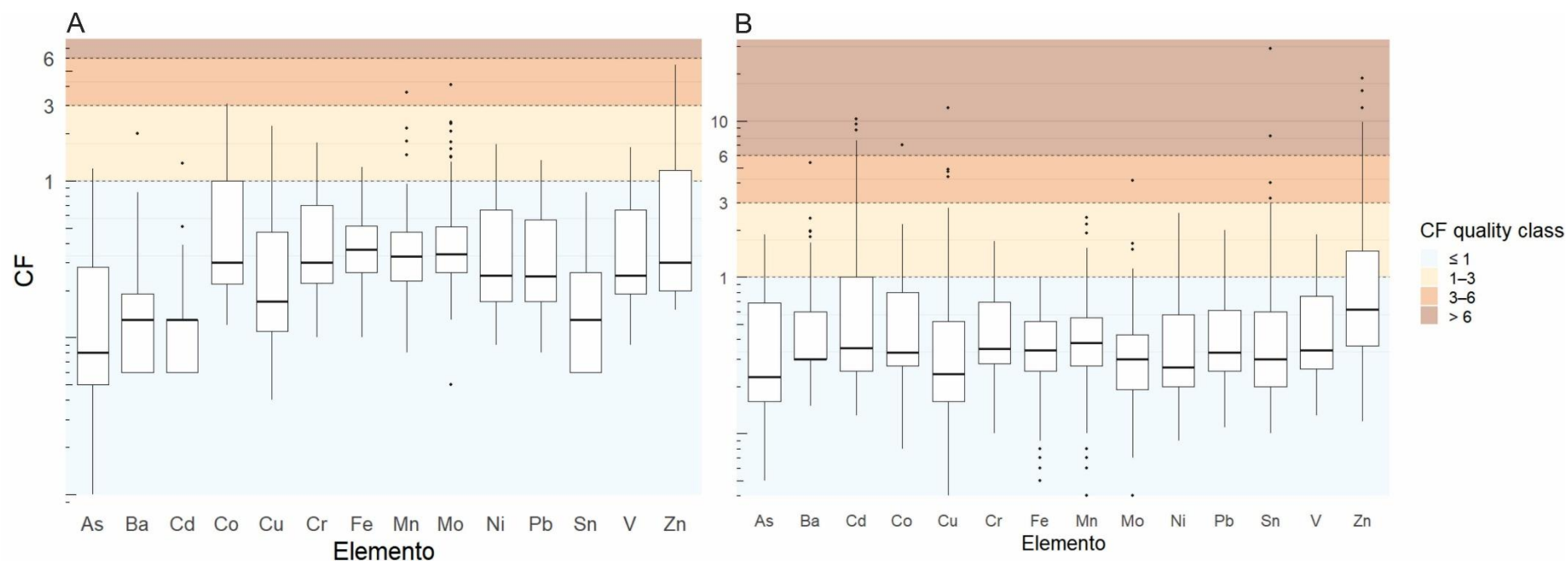


Figura 37– Distribuição dos valores do Fator de Contaminação (CF) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Nota: As caixas representam os quartis (Q1, mediana, Q3), as hastes indicam os valores dentro de $1,5 \times IQR$, e os pontos representam *outliers*. As zonas coloridas indicam as classes de contaminação: ≤ 1 (baixa), 1-3 (moderada), 3-6 (considerável), > 6 (muito alta), conforme Hakanson (1980). fração $< 63 \mu m$, *background* obtido de testemunhos datados do CESM.

Fator de Enriquecimento (EF)

O Fator de Enriquecimento é um índice mais robusto que o CF, pois incorpora a normalização por um elemento conservativo (Al) para compensar variações granulométricas e mineralógicas naturais (Sutherland 2000). Essa normalização é particularmente pertinente em estuários de macromaré, nos quais a seleção hidrodinâmica gera heterogeneidade textural marcante (Santos *et al.* 2023) capaz de mascarar aumentos de teor por fontes antrópicas.

Os boxplots de EF (Figura 38) revelam um quadro em geral discreto para o CESM, com medianas entre “sem enriquecimento” e “enriquecimento mínimo” e poucas caudas que atinjam classes elevadas. Em 2020 (painel A), distinguem-se três padrões. (i) Elementos de baixa mediana: As (mediana 0,41) e Ba (0,80) permanecem ≤ 1 , com pontos > 2 esparsos, Sn também mantém mediana < 1 (0,67). (ii) Elementos com enriquecimento mínimo: Cu (1,05), Ni (1,64), Pb (1,59) e V (1,61), com quartis superiores até 2-3 e raros > 5 . Cr (1,93) e Co (2,13) posicionam-se na transição para o moderado. (iii) Elementos de maior dispersão: Fe (mediana 2,34; Q3 3,82; máx 7,9), Mn (2,08; máx 18,9), Mo (2,36; máx 28,7) e Zn (2,08; máx 35,8) exibem caudas longas, com frações nas classes 2-5 e ocorrências > 5 , para Cr (máx 9,5) e Co (máx 7,5) os eventos > 5 são raros. Em síntese, 2020 concentra EFs medianos ≤ 2 para a maioria dos elementos, porém com extremos localizados sobretudo em Mo, Mn, Fe e Zn.

Em 2021 (painel B) observa-se deslocamento das medianas para classes mais baixas para vários traços: Cr (1,18), Fe (0,97), Mn (1,11), Mo (0,84), Cu (0,79), Ni (0,94) e Co (1,29) recuam em relação a 2020, Pb (1,21) e V (1,32) permanecem no intervalo ≤ 2 . As segue essencialmente ≤ 1 (mediana 0,79) e Ba situa-se em torno de 1 (mediana 1,02). Em contrapartida, surgem caudas mais longas e *outliers* altos para alguns elementos: Zn mantém mediana 2,01, mas apresenta amostras > 5 e > 10 (máx 46), Cd eleva a mediana para 1,39 e registra eventos > 10 e > 25 (máx 40), Ba exibe pontos > 10 (máx 15); Sn passa a ter cauda muito longa, com ocorrências > 25 e ≥ 50 (máx 219), Cu apresenta *outlier* ≥ 50 (máx 74). Para Mo, a queda é nítida: o conjunto se concentra entre ≤ 1 e 1-2, desaparecendo a cauda > 10 vista em 2020.

A leitura conjunta de 2020-2021 indica que, para a maioria dos elementos, as medianas de EF permanecem ≤ 2 nos dois anos, caracterizando ausência a enriquecimento mínimo, enquanto enriquecimentos moderados a severos ocorrem apenas em frações do conjunto, como caudas e *outliers*. As diferenças interanuais expressam-se mais pela contração de medianas em 2021, notadamente para Mo, Cr, Fe, Mn e V, do que por

mudanças de classe generalizadas. Zn constitui exceção parcial, o qual embora a mediana diminua levemente, conserva as maiores caudas em ambos os anos, compatível com sua associação a fases reativas e à fração fina evidenciada por outros indicadores. Cd e Sn ganham destaque em 2021 por *outliers* elevados, porém pontuais, enquanto As e Ba mantêm-se tipicamente $\leq 1-2$. Desta forma, os EFs confirmam baixo enriquecimento sistêmico e episódios localizados de maior intensidade, mais pronunciados em 2020 para Mo, Fe, Mn e, em 2021, para Zn, com *hotspots* adicionais em Cd, Ba e Sn.

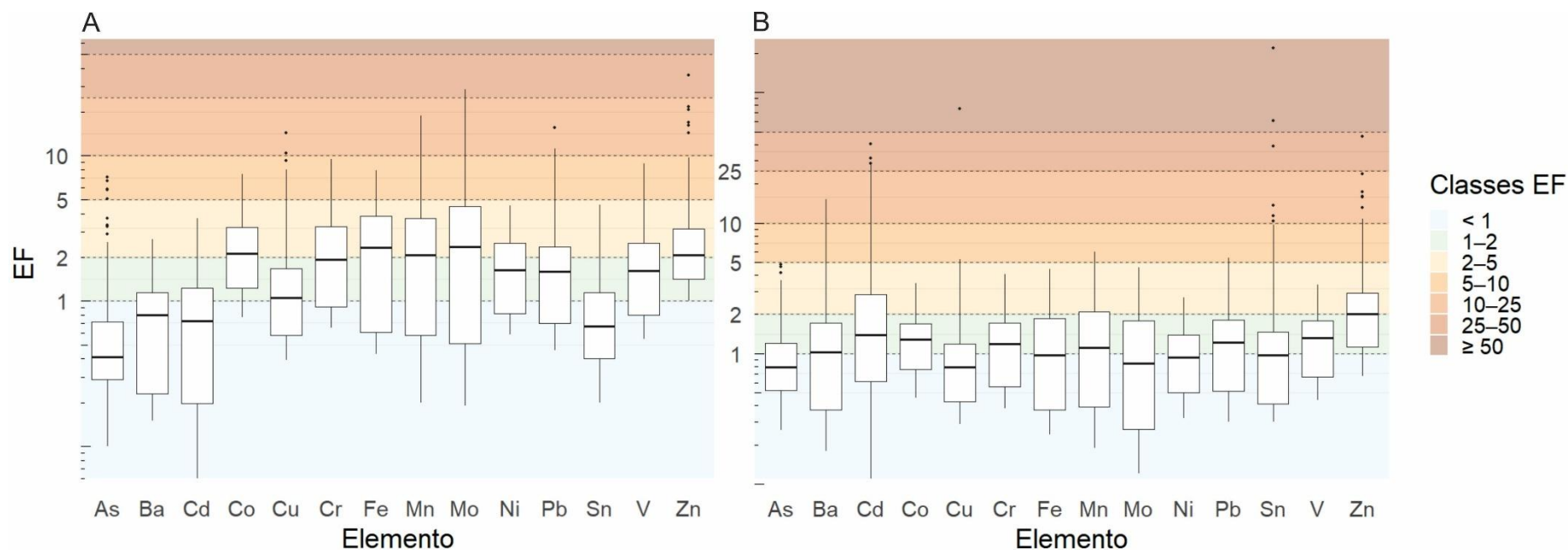


Figura 38– Distribuição dos valores de Fator de Enriquecimento (EF) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Classes de enriquecimento: <1 (sem enriquecimento), 1-2 (mínimo), 2-5 (moderado), 5-10 (moderadamente severo), 10-25 (severo), 25-50 (muito severo), >50 (extremamente severo).

Índice de Geoacumulação (Igeo)

O Índice de Geoacumulação, proposto por Müller (1969), aplica transformação logarítmica e um fator de correção (1,5) para acomodar variações litológicas naturais, fornecendo avaliação mais robusta e conservadora da contaminação antropogênica. Em consonância com essa formulação, os cálculos deste estudo utilizaram background local obtido por mMAD, garantindo comparabilidade com a geoquímica própria do sistema.

O Igeo calculado (Figura 39) indica como estado dominante a classe “não contaminado” ($Igeo \leq 0$) para o conjunto de elementos em ambos os anos. Em 2020 (painel A), as distribuições são compactas e centradas em valores negativos, com intervalos interquartílicos quase sempre abaixo de zero. As excursões positivas são raras e de baixa magnitude: observam-se valores > 0 para Co (máx 1,03), Cr (0,21), Cu (0,58), Mn (1,28), Mo (1,44), Ni (0,18), V (0,11), Ba (0,41) e, mais frequentemente, Zn (máx 1,87; 15% das amostras > 0). Em contrapartida, As, Cd, Fe, Pb e Sn mantêm-se inteiramente ≤ 0 em 2020, sem cruzar o limiar de contaminação. Assim, mesmo quando presentes, os valores positivos permanecem concentrados na faixa 0 a 1, com poucos casos próximos de 1 a 2, e não alteram o quadro de não contaminação prevalente.

Em 2021 (painel B) preserva-se o predomínio de Igeo negativos, mas surgem assimetria superior e maior frequência de positivos para alguns elementos. Destacam-se Zn e Sn: Zn apresenta a maior fração de valores > 0 (24,8%), incluindo registros nas classes 0 a 1 e 1 a 2, ocorrências em 2 a 3 e pontos no intervalo 3 a 4 (máx 3,65), Sn mantém mediana negativa, porém exhibe *outliers* altos que alcançam 4,27. Também aumentam as frequências positivas de Cd (16%, com casos até 2 a 3), Co (12%, com eventos até 2,23) e Cu (poucas ocorrências até 3,01). Em contraste, Fe e Mn exibem distribuições nitidamente negativas, com caudas inferiores mais longas em 2021 (mínimos -5,03 e -5,28, respectivamente), reforçando o domínio não contaminado para esses maiores. Cr, Ni, Pb, V, As e Ba permanecem com medianas abaixo de zero, Ba registra poucos positivos (máx 1,84), Ni e Pb apresentam raras ocorrências > 0 (máx 0,78 e 0,42), enquanto As alcança apenas valores ligeiramente acima de zero (máx 0,32), todos sem mudança de classe ampla.

A leitura integrada dos dois painéis evidencia estabilidade de baseline para a maior parte dos elementos e incrementos sazonais/localizados em um subconjunto no ano chuvoso, centrados principalmente em Zn e Sn, e em menor grau em Cd, Co e Cu. Tais incrementos traduzem-se em mais amostras nas classes 0-1 e 1-2 e poucas ocorrências em 2-3 e 3-4, coerentes com os demais indicadores desta pesquisa, nos quais EF e CF

apontam enriquecimento mínimo a moderado. Já para elementos que se mantêm com $EF \lesssim 1$ e CF baixo (p.ex., Fe, Mn, As, Ba), o Igeo permanece amplamente negativo.

Assim, a qualidade geoquímica inferida pelo Igeo é boa no conjunto do CESM, as anomalias positivas em 2021 são restritas e pontuais, sem alteração do quadro dominante de não contaminação quando se utiliza *background* local datado, condição fundamental para evitar superestimações em estuários sob forte controle textural e redox.

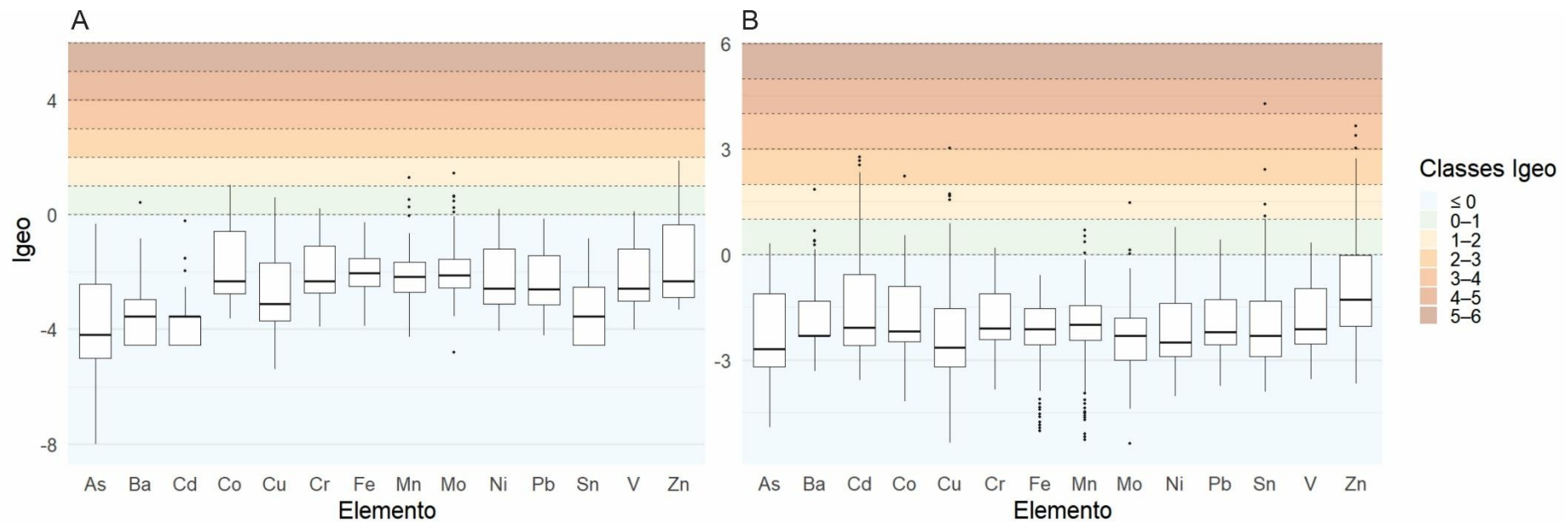


Figura 39– Distribuição dos valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) para elementos potencialmente tóxicos em sedimentos do CESM (A-2020 e B-2021). Classes: ≤ 0 (não contaminado), 0-1 (não contaminado a moderadamente contaminado), 1-2 (moderadamente contaminado), 2-3 (moderadamente a fortemente contaminado), 3-4 (fortemente contaminado), 4-5 (fortemente a extremamente contaminado), > 5 (extremamente contaminado).

Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI)

O Índice de Risco Ecológico Potencial representa o mais complexo e informativo dos índices aplicados, incorporando fatores de toxicidade específicos para cada elemento além de suas concentrações (Hakanson, 1980). Esta abordagem proporciona avaliação do risco ecológico real, considerando não apenas a magnitude da contaminação, mas também o potencial tóxico dos elementos para organismos aquáticos, baseado em estudos ecotoxicológicos globais.

Em 2020 (mapa A) o sistema aparece dominado por baixo risco (Figura 40). A superfície interpolada por IDW é praticamente contínua na classe $RI < 110$, sem manchas moderadas ou altas. Essa homogeneidade é coerente com a distribuição dos indicadores elementares daquele ano, os CF se concentram em ≤ 1 para a maior parte dos metais, os EF ficam entre “sem enriquecimento” e “mínimo” e os valores de Igeo permanecem nas classes “não contaminado” a “não a moderadamente contaminado”. Mesmo onde surgem *outliers* pontuais de CF ou EF, a combinação entre concentrações baixas e fatores tóxicos reduzidos, como o de Zn, não foi suficiente para deslocar o PERI de 2020 para classes superiores.

Em 2021 (mapa B) o padrão de baixo risco continua predominante, porém surgem manchas localizadas de risco moderado ($110 \leq RI < 200$) no corredor central-sul do estuário e em pontos do setor interno voltados para a área urbana-portuária. Esses focos acompanham a expansão, no mesmo ano, de caudas superiores nos CF de Zn e Cd e, em menor grau, de Cu. A contribuição relativa de cada metal ao PERI, contudo, não é equivalente, Cd tende a responder pela maior parcela do risco local sempre que seus CF ultrapassam a unidade, pois seu fator de resposta tóxica é alto. Zn apresenta CF mais elevados em 2021, mas tem fator de toxicidade baixo e, portanto, gera incremento modesto no PERI. Cu, Ni, Cr e Pb mantêm CF próximos ou abaixo de 1 na maior parte das estações e contribuem com parcelas secundárias para a soma. A queda expressiva de As em 2021, já evidenciada pelos *baselines* mMAD e pelos Igeo mais negativos, também ajuda a conter o PERI nas classes inferiores no ano chuvoso.

A passagem de 2020 para 2021 indica, portanto, estabilidade do risco em escala de sistema e sensibilidade a eventos locais. O regime úmido favorece maior retenção de finos, além de maior renovação de óxidos de ferro recém-formados, o que pode elevar CF de Zn e, ocasionalmente, impulsionar Cd em pontos sujeitos a deposição ou ressuspensão frequente. Esses mesmos locais, mapeados como manchas moderadas de PERI,

coincidem com trechos onde EF e Igeo indicam, respectivamente, enriquecimento mínimo a moderado e estados “não contaminado a moderadamente contaminado”. A coerência entre índices independentes reforça que os aumentos do risco são pontuais e transitórios, e não uma mudança de patamar em todo o complexo estuarino.

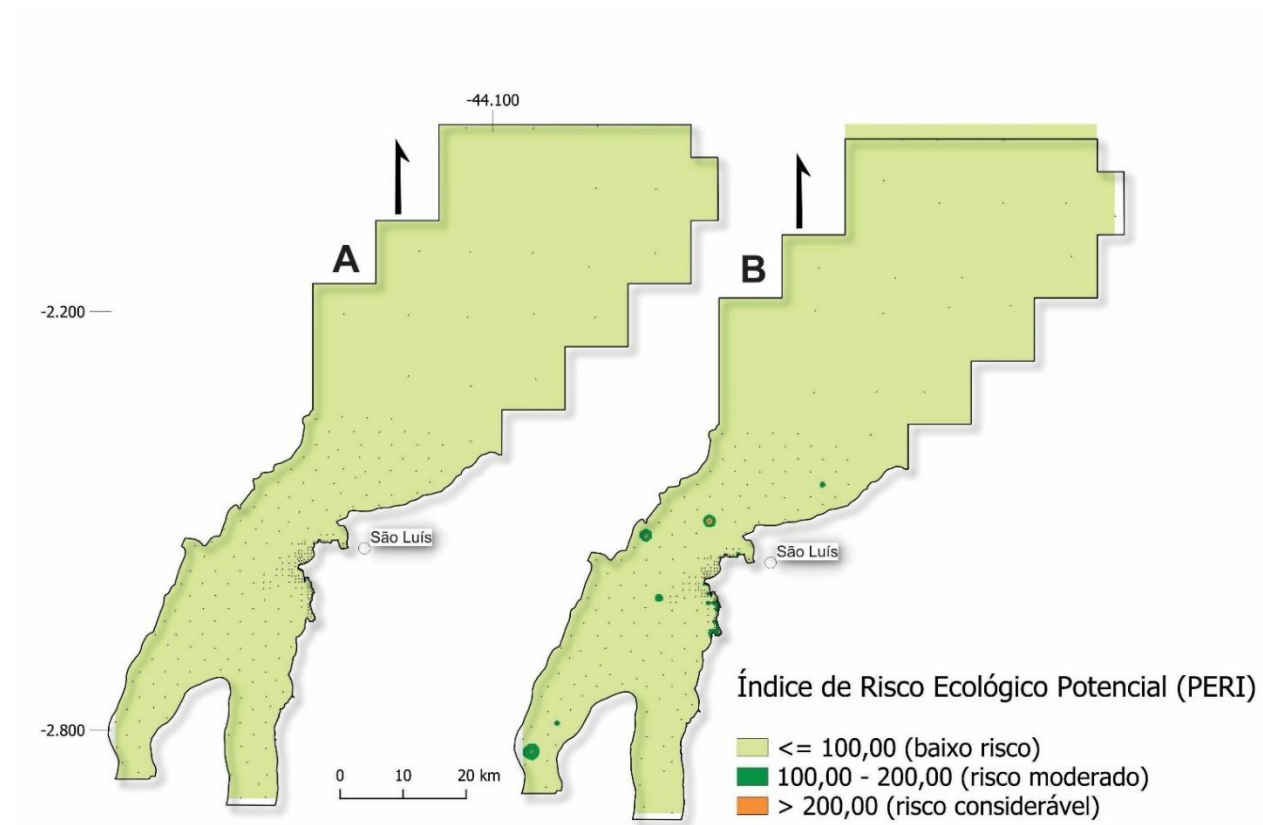


Figura 40– Distribuição espacial do Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI) no CSM (A-2020 e B-2021). Classes: $RI < 110$ (baixo risco), $110 \leq RI < 200$ (risco moderado), $200 \leq RI < 400$ (risco considerável), $400 < RI$ (risco muito alto). Interpolação IDW.

5.2.5. Discussões

5.2.5.1 Valores de baseline geoquímicos para o CESM, um estuário tropical, em um cenário de variação sazonal.

A determinação de valores de *baseline* geoquímicos em ambientes estuarinos tropicais representa um desafio metodológico significativo para a avaliação da qualidade ambiental, particularmente em sistemas de macromaré como o Complexo Estuarino São Marcos, onde a variabilidade sazonal e a heterogeneidade espacial influenciam significativamente a distribuição de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos de fundo (Reimann & Garrett 2005). A aplicação do método estatístico robusto mMAD para estabelecimento dos valores de *baseline* em amostras em regimes hídrico distintos no CESM demonstrou eficácia na identificação de concentrações anômalas, proporcionando valores de referência conservadores que refletem adequadamente a variabilidade geoquímica natural do sistema estuarino (Sabadini-Santos *et al.* 2009, Reimann *et al.* 2018, Karim *et al.* 2024), quando comparado com os demais métodos usados. O método TIF produziu valores elevados para diversos elementos, refletindo sua sensibilidade excessiva a *outliers* e limitando sua aplicabilidade prática para estabelecimento de valores de referência em ambientes com alta variabilidade geoquímica natural (Egozcue *et al.* 2003, Reimann *et al.* 2017, Birch 2017). Os percentis P95 e P98 forneceram valores intermediários entre mMAD e TIF, mas carecem de justificativa estatística robusta para a escolha dos pontos de corte, limitando sua aplicabilidade científica (Salomão *et al.* 2019, Sahoo *et al.* 2019, Sahoo *et al.* 2020).

Os valores de *baseline* obtidos pelo método mMAD para elementos potencialmente tóxicos no CESM demonstraram que concentrações são predominantemente baixas quando comparadas às diretrizes ambientais brasileiras, com As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn situando-se abaixo dos limites N1 estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/2012 para sedimentos dragados em águas salobras e salinas (Brasil 2012). Esta conformidade geral com as diretrizes nacionais mostra que o CESM nas escalas regional e local adotadas nesta pesquisa mantém características geoquímicas próximas aos padrões naturais esperados para ambientes estuarinos tropicais, corroborando estudos anteriores que identificaram baixos níveis de contaminação antropogênica em sistemas costeiros do nordeste brasileiro (Santos *et al.* 2018). A

comparação dos valores de *baseline* do CESM com valores médios de folhelhos da crosta continental (Turekian & Wedepohl 1961) mostrou padrões geoquímicos distintos que refletem as características litológicas regionais e os processos sedimentares específicos de ambientes estuarinos tropicais.

Os padrões espaciais e temporais convergentes dos elementos avaliados sugerem um relacionamento significativo com processos geoquímicos controladores da distribuição sedimentar, caracterizados pela transição de distribuições homogêneas e concentrações baixas em 2020 para padrões heterogêneos com desenvolvimento de *hotspots* localizados em 2021 (Sun *et al.* 2021, Zhang & Mo 2022). As porções sudoeste, centro e nordeste do estuário emergem como zonas preferenciais de concentração para múltiplos elementos (Co, Cr, Fe, Mn, Mo e Zn), indicando controle por processos deposicionais relacionados à confluência dos principais rios tributários (Mearim, Pindaré) e condições hidrodinâmicas favoráveis à sedimentação de partículas finas enriquecidas em elementos traço, mais competentes durante o período chuvoso. Há ainda boa correspondência com áreas com maior volume relativo de carbono orgânico total, associações geoquímicas ligadas a minerais argilosos e oxi-hidróxidos de Fe e Mn, e que podem ser reflexo da complexidade dos processos deposicionais neste. A mobilidade espacial observada para as concentrações de As, Cu e outros elementos entre os períodos analisados, combinada com a persistência temporal de *hotspots* para Mo e a estabilidade relativa de elementos como Cr, aponta que o sistema estuarino responde de forma integrada às variações sazonais através principalmente de processos de adsorção-desorção em óxidos de Fe e Mn, dissolução e reprecipitação mineral em zonas de mistura estuarina, e transporte de sedimentos contaminados das bacias de drenagem urbanas e industriais, estabelecendo um padrão geoquímico unificado onde a sazonalidade tropical atua como principal forçante na redistribuição espacial destas concentrações (Kim *et al.* 2016, Li *et al.* 2018, Montes *et al.* 2023, Rahman *et al.* 2024, Rodrigues *et al.* 2025).

A comparação dos valores de *baseline* calculados para o CESM com estudos regionais no complexo estuarino, indica consistência geoquímica significativa, validando a representatividade dos valores estabelecidos (Pineiro-Sousa 2012, Santos 2018, Santos *et al.* 2019). Santos (2018) reportou concentrações médias de As, Cr, cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco em sedimentos da Baía de São Marcos, consistentes com os valores de mMAD estabelecidos para o CESM nesta pesquisa, apoiando

homogeneidade geoquímica regional dentro de um gradiente de variabilidade que não evidencia enriquecimento histórico contínuo. Corrêa (2021) identificou concentrações similares no Porto de Itaquí para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, corroborando a representatividade dos valores de referência estabelecidos em escala local. Pinheiro-Sousa (2021) conduziu estudos detalhados em diferentes setores do CESM (Ilha dos Caranguejos e Porto Grande), reportando variações sazonais significativas que corroboram os padrões observados na presente pesquisa. Na Ilha dos Caranguejos, as concentrações de As sofreram elevação período seco para o período chuvoso, demonstrando variabilidade sazonal e espacial deste elemento. A comparação com estudos em outros sistemas estuarinos brasileiros mostrou que o CESM apresenta características geoquímicas similares a ambientes costeiros relativamente preservados. Damasceno *et al.* (2024) reportaram valores de *baseline* para a Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro), através de método analítico semelhante, que demonstram que o CESM apresenta concentrações comparáveis ou muito inferiores para a maioria dos elementos, possivelmente relacionadas às características geológicas regionais específicas, com sedimentos naturalmente mais ricos nestes elementos.

A variabilidade sazonal observada nas concentrações elementares do CESM reflete a influência dos processos climáticos tropicais na geoquímica sedimentar, com o período chuvoso promovendo intensificação dos aportes fluviais, mudanças nas condições redox e mobilização de elementos traço através de processos diagenéticos. Esta sazonalidade deve ser considerada no estabelecimento de programas de monitoramento ambiental de longo prazo, recomendando-se a aplicação de valores de *baseline* específicos para cada período climático ou a utilização de valores integrados que contemplem a variabilidade temporal natural do sistema. A manutenção de concentrações abaixo dos limites CONAMA para a maioria dos elementos em ambos os períodos indica que o CESM preserva características geoquímicas próximas aos padrões naturais, constituindo sistema de referência adequado para avaliação da qualidade ambiental de outros estuários tropicais brasileiros.

5.2.5.2 Dinâmica geoquímica e associações elementares no CESM.

A aplicação da análise fatorial aos resultados geoquímicos dos sedimentos no CESM resultou num arranjo de associações elementares que envolve controles de proveniência siliciclástica, seleção hidrodinâmica em regime macromarés e acoplamentos biogeoquímicos mediados possivelmente por matéria orgânica (correlação moderada), como indicaram as abordagens geoquímicas com dados composicionais e métodos multivariados robustos. Em um sistema cuja amplitude de maré normalmente atinge valores elevados e correntes intensas bidirecionais, como o CESM, a ação física sobre partículas finas e minerais pesados tende a potencializar o fracionamento hidrodinâmico e a redistribuição textural ao longo de canais e planícies de maré, gerando um cenário físico propício para a organização dos fatores geoquímicos. A associação aluminossilicática rica em elementos afins a rochas siliciclásticas intemperizadas (p. ex., Al-K-Rb-Cs/Li) e de minerais pesados é compatível com a coevolução de fontes continentais e seleção hidráulica sob marés vigorosas, processo clássico em estuários dominados por maré e reconhecido como motor de padrões granulométricos e mineralógicos (Dalrymple *et al.* 2012, Mondal *et al.* 2020, Noncent *et al.* 2020). A assinatura aluminossilicática é coerente com produtos de intemperismo de feldspatos e micas em clima úmido, como indicado pelo enriquecimento relativo de álcalis e elementos traço litófilos em cascalhos e lamas derivadas de rochas sedimentares (Li & Schoonmaker 2003, Cho & Ohta 2022).

A segunda associação, dominada por terras raras e elementos de afinidade com fases detríticas/óxidos (Ce-La-Y-Th-U), é consistente com o comportamento reativo das EER em zonas de mistura estuarina, nas quais adsorção/co-precipitação em óxidos de Fe–Mn e flocos orgânicos controlam a remoção da fase dissolvida e o enriquecimento da fração particulada (Hayes 2025). Em sistemas com forte carga coloidal e alta energia de maré, a convergência longitudinal de transporte residual favorece “armadilhas geoquímicas” nas áreas próximas de confluências e inflexões geomorfológicas, onde a velocidade tende a se aproximar de valores próximos a deposição, elevando cargas fatoriais para REE (Burchard *et al.* 2018, Chen *et al.* 2024). Adicionalmente, a contribuição de minerais acessórios (monazita, zircão, apatita) nas areias finas fornece uma via detrítica para Th, Y e LREE, reforçando o acoplamento entre proveniência e processos de mistura (Chernetsky *et al.* 2010).

A associação, que agrupa P-V-Co-Ni em conjunto com carbono orgânico total, reflete a coparticipação de processos redox em sedimentos finos ricos em matéria orgânica, nos quais a degradação anaeróbia promove coprecipitação/complexação com compostos orgânicos e sulfetos, frequentemente acompanhada da retenção de Co e Ni em fases sulfetadas e organo-metálicas (Manning *et al.* 2010). O acoplamento entre fósforo reativo e metais redox-sensíveis é também um mecanismo bem documentado em depósitos costeiros e manguezais tropicais, devido à ciclagem microbiana intensa e à formação de fosfatos/Fe-(oxy)hidróxidos que alternadamente liberam e retêm P de acordo com as flutuações redox que se alternam (Miola *et al.* 2016, Prajith *et al.* 2021, Hossain *et al.* 2024).

A associação caracterizada pela coocorrência Cu-Zn-Cd-Pb, é sugestiva de sinais antropogênicos em zonas portuárias e de tráfego intenso, nas quais descargas industriais, efluentes urbanos (zona urbana de São Luís) e ressuspensão por dragagens (próximas e internas a área de pesquisa) geram anomalias localizadas na fração fina e elevam a assinatura dos metais para acima de *background* naturais (geogênicos) (Hatje *et al.* 2003, Chen *et al.* 2024, He *et al.* 2025). Em cenários portuários, a própria geometria estuarina e a forçante de maré podem limitar a dispersão lateral e favorecer retenção proximal (Santos *et al.* 2023), exigindo avaliação com normalização granulométrica/química para separar enriquecimento por textura daquele por fontes antrópicas (Birch 2020).

A quinta associação, reunindo As-Sb-Hg, segue contribuição geogênica associada a unidades ricas em matéria orgânica e evaporitos oriundas da Bacia do Parnaíba (Formação Codó), nas quais folhelhos betuminosos e fácies lacustres/evaporíticas hospedam elementos calcófilos e traço associados a sulfetos e matéria orgânica. A distribuição preferencial dessa associação para setores mais a norte do estuário é compatível com a exposição/regime erosivo destes litotipos e com a transferência seletiva por correntes de maré.

A interpretação integrada das cinco associações é coerente com a percepção de que estuários influenciados por macromaré (grandes áreas de inundação) operam como filtros geoquímicos, nos quais processos como a hidrodinâmica e mistura geram zonas de retenção e reciclagem que podem reorganizar as associações elementares em escalas espaço-temporais relativamente curtas (Burchard *et al.* 2018, Hossain *et al.* 2023). As variações observadas de 2020 para 2021 nas correlações entre finos e marcadores de

matriz aluminossilicática são possivelmente reflexo das mudanças nas condições de forçante (descarga fluvial contra força de maré) e na floculação estuarina, e não necessariamente alterações abruptas de proveniência, propiciando o efeito de “memória” sedimentar em canais laterais principalmente na margem oeste da Ilha do Maranhão, onde está localizado o complexo portuário.

5.2.5.3 Qualidade ambiental do CESM

A avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos do CESM foi montada sobre um arcabouço hierárquico de índices geoquímicos (CF, EF, Igeo e PERI) calculados com normalização por alumínio (quando aplicável) e com valores de referência (*background*) estabelecidos localmente a partir de testemunhos de manguezal datados, o que ajudou a minimizar vieses de proveniência e textura, além de adicionar maior validade ecológica às conclusões espaciais e temporais obtidas. Essa estratégia é compatível com as avaliações críticas recentes dos principais índices sedimentares de metais, que recomendam sempre que possível, o uso de *backgrounds* locais e protocolos consistentes de normalização para separar a variação natural do enriquecimento antrópico (Birch & Taylor 2002, Birch *et al.* 2013, Birch *et al.* 2016b, Birch 2023).

A qualidade ambiental do CESM mostrou um quadro considerado intermediário no observado para estuários tropicais, com baixos riscos predominantes, porém com sinais de atenção espacialmente restritos entre 2020 e 2021, principalmente na porção sul-sudoeste e em trechos centrais associados a maior influência antrópica e à circulação residual estuarina, o que contrasta tanto com sistemas manguezais de baixa contaminação quanto com baías altamente impactadas, como Sepetiba e Santos (Silva *et al.* 2022, Damasceno *et al.* 2024). No CESM, o Índice de Risco Ecológico Potencial manteve-se na grande maioria em “baixo risco” em 2020 mas apresentou incremento em 2021 com surgimento de manchas de “risco moderado” e amostras se aproximando do “risco considerável”, com contribuição relativamente marcada de Cd e As (alto peso toxicológico), seguidos por Zn (devido a concentrações absolutas elevadas).

A avaliação conjunta de PERI e Igeo indicou transição de um estado não poluído para um estágio de contaminação leve e emergente em 2021 sugerindo que o enriquecimento multielementar pode superar os níveis de *background* de forma integrada, mas de intensidade discreta. Essa evolução é coerente com a maior influência de

elementos de alto fator de resposta tóxica no RI, especialmente Cd e As.

Na relevância regional e global, o CESM pode ser posicionado abaixo de áreas de alto a extremo risco, como por exemplo Sepetiba, Brasil (Damasceno *et al.* 2024), e equivalente a estuários sem manguezais com risco ecológico baixo, como o estuário do rio Bakkhali, Bangladesh (Jahan *et al.* 2024), com padrões espaciais que apontam a intensificação a jusante observada em alguns sistemas tropicais dominados por maré, como o estuário do rio Selangor, Malaysia. Em Sepetiba, o PERI classifica extensas porções internas da baía como de risco alto a muito alto ($RI \geq 160$, com *hotspots* $RI \geq 320$), com Cd e Hg liderando o risco e PLI/CoefDegr sinalizando contaminação “considerável a muito alta”, com evidências de enriquecimento crescente no setor externo associado à disposição/ressuspensão de sedimentos dragados, o que redistribui PTEs para a zona oceânica adjacente (Silva *et al.* 2022). Em contrapartida, nos manguezais do litoral de Bangladesh, $Igeo < 0$ para todos os metais e $PERI < 50$ em todos os locais de amostragem evidenciam uma condição “não contaminada” e risco negligenciável, apesar de fontes pontuais sazonais (p. ex., Pb e Cu próximos a estaleiros de desmonte de navios), destacando a importância do reconhecimento de fontes localizadas e da sazonalidade hidrológica (Hossain *et al.* 2023). Já no estuário do rio Selangor, a contaminação e o risco tendem a se maximizar a jusante e na desembocadura, com decréscimo em direção ao mar aberto, embora As possa manter poluição moderada a séria até a plataforma, reforçando a necessidade de leitura integrada na transição bacia-costa (Nejamuddin *et al.* 2016).

Do ponto de vista geoquímico, o CESM mostra avanço de $Igeo$ para Zn e Cd no período chuvoso de 2021, com *outlier* crítico de Sn, enquanto As permaneceu predominantemente “não contaminado”, um padrão que contrasta com o destaque de As em Selangor (Wang *et al.* 2024) e com o predomínio de Cd e Hg em Sepetiba (Silva *et al.* 2022). Essa discrepância de perfis elementares sugere regimes fonte-transporte distintos e possíveis assinaturas industriais/portuárias e urbanas específicas destes locais (Sun *et al.* 2021, Birch *et al.* 2020). Em Sepetiba, a combinação de metalurgia, porto, siderurgia e efluentes urbanos sem tratamento aparece como matriz emissora contemporânea (Silva *et al.* 2022).

No CESM, a persistência de “baixo risco” amplo, ainda que *hotspots* de enriquecimento estejam presentes, é coerente com o comportamento de manguezais como sumidouros de metais (Lacerda *et al.* 2024, Mascarenhas *et al.* 2025), com potencial

transferência para a biota bentônica e cadeias tróficas, o que reforça a necessidade de vigilância ecotoxicológica mesmo quando índices integrados se mantêm predominantemente baixos (Birch 2023).

Temporalmente, a intensificação entre 2020 e 2021 no CESM, como indicado pela migração de classes de EF e no aumento de PERI, tem afinidade com cenários sazonal/monsônico, nos quais picos de descarga fluvial e de matéria coloidal elevam a entrega e a reatividade de metais (Jahan *et al.* 2024). Nos manguezais de Bangladesh, por exemplo, variações sazonais implicam aumentos de RI para Cu no clima úmido e flutuações de Pb associadas a aportes pluviais em áreas de estaleiros, enquanto no Selangor a integração continente-oceano mostra acúmulo a jusante sob influência agrícola-urbana. Assim, os sinais de 2021 no CESM parecem compatíveis com um regime hidrológico mais intenso, amplificando a chegada de Cd e Zn às zonas de retenção identificadas nos mapas de concentração e de índices ambientais.

De forma geral, o CESM apresenta até 2021, um estado de risco ecológico geral baixo, porém com expansão pontual de enriquecimento multielementar e com perfil de risco dominado por elementos de alto peso toxicológico (Cd, seguido de As e de concentrações elevadas de Zn), em arranjo espacial compatível com focos antrópicos e dinâmica de retenção sedimentar, sugerindo que a trajetória do CESM requer atenção aos *hotspots* sul-sudoeste e áreas centrais identificados nesta pesquisa, com ênfase nos vetores de Cd e Zn e na variabilidade interanual/sazonal, mantendo a atenção que pequenas mudanças hidrológicas podem deslocar rapidamente (apenas 1 ano) a carga e o risco em sistemas tropicais de macromaré.

6 CONCLUSÕES

Esta pesquisa estabelece, para o Complexo Estuarino São Marcos (CESM), um quadro geoquímico robusto construído sobre valores de *background* natural e *baseline* geoquímico obtidos por métodos estatísticos robustos e sobre um conjunto integrado de índices (CF, EF, Igeo e PERI), normalizados e referenciados a *background* local derivado de sedimentos datados de manguezal histórico. A adoção do mMAD como método de cálculo padrão mostrou-se a opção mais estável para ambientes de alta variabilidade natural, produzindo limiares conservadores, pouco sensíveis a *outliers*, e descrevendo adequadamente a variabilidade espacial e sazonal do sistema, ao passo que o TIF tendeu a superestimar limiares por sua maior sensibilidade a valores extremos. Os percentis (P95-P98) ficaram em posição intermediária, mas sem fundamentação estatística tão sólida para escolha de corte. Essa hierarquia metodológica sustenta a recomendação de empregar *backgrounds* locais com mMAD em programas de gestão e monitoramento do CESM.

À luz desses *baselines*, a maioria dos elementos potencialmente tóxicos permaneceu abaixo dos limites de referência nacionais (CONAMA 454/2012) e compatível ou inferior aos valores médios de folhelhos, reafirmando que o sinal geoquímico dominante é natural e coerente com a influência geogênica. A concordância com estudos prévios na própria Baía/Estuário de São Marcos e em áreas portuárias adjacentes valida a representatividade dos valores de limiares aqui propostos e ainda reforça a adequação do uso de *background* local para julgar enriquecimentos reais.

Os padrões espaciais e temporais observados confirmam o papel do CESM como “filtro estuarino” em regime de macromaré, com zonas preferenciais de retenção e reciclagem de sedimentos finos.

A avaliação por índices indica que o CESM se manteve, em 2020, em condição de “baixo risco” ecológico. Em 2021 houve intensificação localizada, com manchas de PERI em “risco moderado” e amostras próximas ao limiar de “risco considerável”, sobretudo no setor sul-sudoeste e em trechos centrais influenciados pela circulação residual estuarina. A contribuição relativa de Cd e As (maior fator toxicológico na métrica do PERI) e, secundariamente, de Zn por concentrações absolutas mais altas, explica a elevação do risco em pontos específicos. Ainda assim, a leitura conjunta de PERI e Igeo

caracteriza um cenário que não caracteriza contaminação sistemática.

Esses resultados, posicionam o CESM abaixo de áreas de risco alto a extremo (por exemplo, Sepetiba) e próximo de sistemas com risco baixo, embora sujeito à intensificação sazonal durante o período úmido. A literatura demonstra que atividades como dragagem e ressuspensão podem exportar e redistribuir traços para zonas externas. Tal evidência, ainda que descrita para outros sistemas, reforça a necessidade de cautela em operações que possam remobilizar sedimentos finos no CESM.

Do ponto de vista de gestão, as principais implicações são: (i) adotar *backgrounds* locais calculados por mMAD como referência operacional para CF, EF, Igeo e PERI; (ii) incorporar explicitamente a sazonalidade às metas de monitoramento, seja com séries sazonais específicas, seja com *baselines* integrados por período climático; (iii) priorizar vigilância nos *hotspots* sul-sudoeste e em trechos centrais onde a circulação favorece retenção de finos, com ênfase em Cd, As e Zn; e (iv) alinhar critérios técnicos de manejo a uma leitura processual do estuário, que considere seleção hidrodinâmica, complexação orgânica e ciclagem redox como controladores primários da distribuição geoquímica elementar.

REFERÊNCIAS

- Abreu J. M. S., Saraiva A. C. S., Albert J. S.; Piorski N. M. 2020. Paleogeographic influences on freshwater fish distributions in northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **102**: 102692. DOI: 10.1016/j.jsames.2020.102692.
- Acevedo-Whitehouse K., Duffus A. L. J. 2009. Effects of environmental change on wildlife health. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **364**(1534): 3429–3438. DOI: 10.1098/rstb.2009.0128.
- Adimalla N. 2020. Heavy metals pollution assessment and its associated human health risk evaluation of urban soils from Indian cities: a review. *Environmental Geochemistry and Health*, **42**(1): 173-190. DOI: 10.1007/s10653-019-00324-4.
- Adriano D. C. 2001. *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. 2nd ed. New York, Springer-Verlag, 867 p. DOI: 10.1007/978-0-387-21510-5.
- Agência Nacional de Águas – ANA. 2022. *Catálogo de metadados da ANA*. Disponível em: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/por/catalog.search#/home>. Acessado em 2022.
- Agência Nacional de Águas – ANA. 2019. *Plano Nacional de Recursos Hídricos*. Brasília, DF, ANA. Brasil. Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente (SRH/MMA).
- Agência Nacional de Transportes Aquaviários – ANTAQ. 2024. *Boletim estatístico aquaviário*. Disponível em: www.gov.br/antag/pt-br. Acessado em Novembro de 2024.
- Aitchison J. 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. London, Chapman and Hall. DOI: 10.1002/bimj.4710300705.
- Airoidi L., Ponti M., Abbiati M. 2016. Conservation challenges in human dominated seascapes: the harbour and coast of Ravenna. *Regional Studies in Marine Science*, **8**: 308–318. DOI: 10.1016/j.rsma.2015.11.003.
- Albanese S., Cicchella D., Lima A., De Vivo B. 2008. Urban Geochemical Mapping. In: *Environmental Geochemistry*, p. 153-174. DOI:10.1016/B978-0-444-53159-9.00008-5.
- Albanese S., De Vivo B., Lima A., Cicchella D. 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, **93**: 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.07.006>
- Alheiros M. M. & Lima Filho M. F. 1991. A Formação Barreiras. Estudos Geológicos-Dgeo Série B: Estudos e Pesquisas. *Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte*, Recife, **10**: 77-88.
- Aller R. C., Heilbrun C., Panzeca C., Zhu Z., Baltzer F. 2004. Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the amazon–guianas mobile mud belt: Coastal French guiana. *Marine Geology*, **208**(2-4): 331–360. DOI: 10.1016/j.margeo.2004.04.027.

- Alloway B. J. 2013. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 3rd ed. Dordrecht, Springer, 613p. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7.
- Almeida M. S. S., Borma L. S., Barbosa M. C. 2001. Land disposal of river and lagoon dredged sediments. *Engineering Geology*, **60**(1-4): 21-30. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00085-5)
- Alongi D. M. 2009. *The Energetics of Mangrove Forests*. Springer. DOI: 10.1007/978-1-4020-4271-3.
- Alvares C. A., Stape J. L., Sentelhas P. C., Gonçalves J. L. M., Sparovek G. 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, **22**(6): 711-728. DOI: 10.1127/0941-2948/2013/0507.
- Alves Martins M. V., Pereira E., Figueira R. C. L., Oliveira T., Pinto Simon A. F. S., Terroso D., Ramalho J. C. M., Silva L., Ferreira C., Geraldes M. C., Duleba W., Rocha F., Rodrigues M. A. 2019. Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro state, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, **4**(4): 480–500. DOI: 10.12957/jse.2019.47327.
- Amado-Filho G. M., Andrade L. R., Karez C. S., Farina M., Pfeiffer W. C. 1999. Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environmental Research*, **48**: 213–224. DOI: 10.1016/S0141-1136(99)00042-2.
- Anaisse Júnior J. 1999. *Fácies costeiras dos depósitos Itapecuru (Cretáceo), região de Açailândia, bacia do Grajaú*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Pará, Belém, 86 f.
- Anaisse Júnior J., Truckenbrodt W., Rossetti D. F. 2001. Fácies de um sistema estuarino-lagunar no Grupo Itapecuru, área de Açailândia/Ma, Bacia do Grajaú. In: Rossetti D. F., Góes A. M., Truckenbrodt W. (eds.). *O Cretáceo na Bacia de São Luís: Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 119-150.
- Andutta F. P., Ridd P. V., Wolanski E. 2011. Dynamics of hypersaline coastal waters in the Great Barrier Reef. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **94**: 299-305. DOI: 10.1016/j.ecss.2011.06.009.
- Angulo R. J., Lessa G. C., Souza M. C. S. 2006. A critical review of mid-late Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. *Quaternary Science Reviews*, **25**(5-6): 486–506. DOI: 10.1016/j.quascirev.2005.03.008.
- Appleton J. D. & Ridgway J. 1993. Regional geochemical mapping in developing countries and its application to environmental studies. *Applied Geochemistry*, **2**: 103-110. DOI: 10.1016/S0883-2927(09)80019-X.
- Arai M. 2006. A grande elevação eustática do Mioceno e sua influência na origem do Grupo Barreiras. *Geologia Usp: Série Científica*, **6**(2): 1-6. DOI: 10.5327/S1519-874X2006000300002.
- Arai M. 2014. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. *Brazilian Journal of Geology*, **44**: 339–350. DOI: 10.5327/Z2317-4889201400020012.

- Arai M., Uesugui N., Rossetti D. F., Góes A. M. 1988. Considerações sobre a idade do Grupo Barreiras no Nordeste do Estado do Pará. In: SBG 35º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais... Belém, v. 2, p. 738-752.
- Araújo D. F., Boaventura G. R., Machado W., Viers J., Weiss D., Patchineelam S. R., Ruiz I., Rodrigues A. P. C., Babinski M., Dantas E. 2017. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chemical Geology*, **449**: 226–235. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.12.004.
- Araújo D. F., Peres L. G. M., Yepez S., Mulholland D. S., Machado W., Tonhá M., Garnier J. 2017. Assessing man-induced environmental changes in the Sepetiba Bay (Southeastern Brazil) with geochemical and satellite data. *Comptes Rendus Geoscience*, **349**: 290–298. DOI: 10.1016/j.crte.2017.09.007.
- Arson J. G. & Fletcher B. A. 2003. A 40-year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environmental Pollution*, **123**: 383–391. DOI: 10.1016/s0269-7491(03)00015-0.
- Azevedo I. H. R. 2019. *Dinâmica e distribuição de metais no complexo estuarino Arraial/São José, Maranhão*. MS Dissertation, Universidade Federal do Maranhão, São Luís.
- Balkıs N., Topçuoğlu S., Güven K. C., Öztürk B., Topaloğlu B., Kırbaşoğlu Ç., Aksu A. 2007. Heavy metals in shallow sediments from the Black Sea, Marmara Sea and Aegean Sea regions of Turkey. *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, **13**: 147–153.
- Banfálvi G. 2011. *Cellular effects of heavy metals*. Netherlands, Springer. DOI: 10.1007/978-94-007-0428-2.
- Baquil C. C. 1988. Depósitos de calcário e gipsita de Codó, Maranhão. In: Schobbenhaus C., Queiroz E. T., Coelho C. E. S. (eds.). *Principais depósitos minerais do Brasil: rochas e minerais industriais*. Brasília, DF, DNPM, v. 4, parte c, p. 465-468.
- Barbosa G. V., Franco E. M. S., Moreira M. M. M. A. 1973. Geomorfologia. In: *Projeto Radambrasil. Folha Sa.23 São Luís e parte da Folha Sa.24 Fortaleza*. Rio de Janeiro, DNPM, p. 3-26.
- Barcellos C. & Lacerda L. D. 1994. Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and basin region. *Environmental Monitoring and Assessment*, **29**: 183–199. DOI: 10.1007/BF00546874.
- Bardossy G. & Aleva G. J. J. 1990. *Lateritic Bauxites. Development in Economic Geology*, **27**: 624.
- Belogolova G. A. & Koval P. V. 1995. Environmental geochemical mapping and assessment of anthropogenic chemical changes in the Irkutsk-Shelekhov region, southern Siberia, Russia. *Journal of Geochemical Exploration*, **55**: 193-201. DOI: 10.1016/0375-6742(95)00016-X.
- Berbel G. B., Favaro D. I., Braga E. S. 2015. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **93**(1-2): 44-52. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.02.016.

- Berner R. A. 1983. Sedimentary pyrite formation, an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 605–615. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90089-9.
- Beyer J., Song Y., Tollefsen K. E., Berge J.A., Tveiten L., Helland A., Øxnevad S., Schøyen M. 2022. The ecotoxicology of marine tributyltin (TBT) hotspots: a review. *Marine Environmental Research*, **179**: 105689. DOI: 10.1016/j.marenvres.2022.105689.
- Bigarella J. J. 1975. The Barreiras Group in northeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 47(suplemento): 365-393.
- Bing X., Wang K., Ma H., Liu F., Jiang J., Ding J., Zhu Y., Wei J. 2022. Geochemical cycling of phosphorus and iron in a typical reservoir in the area of Xiaoxing'an mountains, northeastern China. *Frontiers in Environmental Science*, **10**: 998046. DOI: 10.3389/fenvs.2022.998046.
- Birch G. F. 2003. A test of normalisation methods for marine sediments, including a new post-extraction normalisation (PEN) technique. *Hydrobiologia*, **492**: 5–13.
- Birch G. F. 2007. A short geological and environmental history of the Sydney estuary, Australia. In: Birch G.F. (ed.). *Water, Wind, Art and Debate*. Sydney, Sydney University Press, p. 217–246.
- Birch G. F. 2016a. Assessment of human-induced change and biological risk posed by contaminants in estuarine/harbour sediments: Sydney Harbour/estuary (Australia). *Marine Pollution Bulletin*, **116**: 234–248. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.013.
- Birch G. F. 2017. Assessment of human-induced change and biological risk posed by contaminants in estuarine/harbour sediments: Sydney Harbour/estuary (Australia). *Marine Pollution Bulletin*, **115**: 234-248. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.013.
- Birch G. F. 2018. A review of chemical-based sediment quality assessment methodologies for the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, **133**: 218–232. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.05.039.
- Birch G. F. 2020. An assessment of aluminium and iron in normalisation and enrichment procedures for environmental assessment of marine sediment. *Science of the Total Environment*, **721**: 138123. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138123.
- Birch G. F. 2023. A review and critical assessment of sedimentary metal indices used in determining the magnitude of anthropogenic change in coastal environments. *Science of the Total Environment*, **854**: 158129. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158129.
- Birch G. F. 2024. The use of sedimentary metals to assess anthropogenic change, ecological risk, model past and future impacts and identify contaminant sources. *Science of the Total Environment*, **945**: 173990. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.175268.
- Birch G. F., McCready S. 2009. Catchment sources of heavy metal contamination and influence on the quality of receiving basin sediments in Port Jackson, Australia. *Science of the Total Environment*, **187**: 314. DOI: 10.1007/s10661-015-4481-y.
- Birch G. F. & Olmos M. 2008. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *ICES Journal of Marine Science*, **65**: 1407–1413. DOI: 10.1093/icesjms/fsn139.

- Birch G. F. & Rochford L. 2010. Stormwater metal loads to the Sydney estuary (Australia). *Environmental Modeling and Assessment*, **169**: 531–551. DOI: 10.1007/s10661-009-1195-z.
- Birch G. F. & Taylor S. E. 2002. Application of sediment quality guidelines in the assessment of contaminated surficial sediments in Port Jackson (Sydney Harbour), Australia. *Environmental Management*, **29**(6): 860–870. DOI: 10.1007/s00267-001-2620-4.
- Birch G. F., Chang C. H., Lee J. H., Churchill L. J. 2013. The use of vintage surficial sediment data and sedimentary cores to determine past and future trends in estuarine metal contamination (Sydney estuary, Australia). *Science of the Total Environment*, 454–455: 542–561. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.072.
- Birch G. F., Gunns T., Olmos M. 2016b. Sediment-bound metals as indicators of anthropogenic change in estuarine environments. *Marine Pollution Bulletin*, **101**(1): 23–257. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.09.056.
- Birch G. F., Lean J., Gunns T. 2015. Growth and decline of shoreline industry in Sydney estuary and influence on adjacent estuarine sediment. *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**: 314. DOI: 10.1007/s10661-015-4481-y.
- Birch G. F., Lee, J. H., Tanner E., Fortune J., Munksgaard N., Whitehead J., Coughanowr C., Agius J., Chrispijn J., Taylor U., Wells F., Bellas J., Besada V., Viñas L., Soares-Gomes A., Cordeiro R. C., Machado W., Santelli R. E., Vaughan M., Cameron M., Brooks P., Crowe T., Ponti M., Airolidi L., Guerra R., Puente A., Gómez A. G., Zhou G. J., Leung K. M. Y., Steinberg P. 2020. Sediment metal enrichment and ecological risk assessment of ten ports and estuaries in the World Harbours Project. *Marine Pollution Bulletin*, **155**: 111129.
- Birch G. F., Olmos M., Lu X. T. 2012. Assessment of future anthropogenic change and associated benthic risk in coastal environments using sedimentary metal indicators. *Journal of Environmental Management*, **107**: 64–75. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.04.004.
- Birke M., Rauch U., Stummeyer J. 2015. How robust are geochemical patterns? A comparison of low and high sample density geochemical mapping in Germany. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 105–128. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.12.005.
- Bølviken B., Bergström J., Björklund A., Kontio M., Lehmuspelto, P., Lindholm, T., Magnusson, J., Ottesen, R. T., Steenfelt, A., Volden, T. 1986. *Geochemical Atlas of Northern Fennoscandia*. Geological Survey of Finland, Geological Survey of Norway, Geological Survey of Sweden, 19 p.
- Bølviken B., Bogen J., Demetriades A., De Vos W., Ebbing J., Hindel R., Langedal M., Schermann O., Swennen R. 1996. Regional geochemical mapping of Western Europe towards the year 2000. *Journal of Geochemical Exploration*, **56**: 141–166.
- Borba R. P., Figueiredo B. R., Cavalcanti J. A. 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana. *Revista da Escola de Minas*, **57**: 45–51. DOI: 10.1590/S0370-44672004000100009.

- Boreddy S. K. R., Hegde P., Aswini A. R. 2021. Geochemical characteristics of trace elements in size-resolved coastal urban aerosols associated with distinct air masses over tropical peninsular India: Size distributions and source apportionment. *Science of the Total Environment*, **784**: 147021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142967.
- Borges H. V. & Nittrouer C. A. 2016. Sediment accumulation in Sepetiba Bay (Brazil) during the holocene: a reflex of the human influence. *Journal of Sedimentary Environments*, **1**(1): 96–112. DOI: 10.12957/jse.2016.21868.
- Borges R. C., Caldas V. G., Filho F., Ferreira M. M., Lapa C. M. F. 2014. Use of GIS for the evaluation of heavy metal contamination in the Cunha Canal watershed and west of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, RJ. *Marine Pollution Bulletin*, **89**(1-2): 75-84. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.10.033.
- Bouchet V. M. P., Frontalini F., Francescangeli F., Sauriau P. G., Geslin E., Martins M. V. A., Almogi-Labin A., Avnaim-Katav S., Di Bella L., Cearreta A., Coccioni R., Costelloe A., Dimiza M. D., Ferraro F., Haynert K., Martínez-Colón M., Melis R., Schweizer M., Triantaphyllou M. V., Tsujimoto A., Wilson B., Armynot du Chatelet E. 2021. Indicative value of benthic foraminifera for biomonitoring: assignment to ecological groups of sensitivity to total organic carbon of species from European intertidal areas and transitional waters. *Marine Pollution Bulletin*, **164**: 112071. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.112071.
- Brady J. P., Ayoko G. A., Martens W. N., Goonetilleke A. 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, **187**(5): 306. DOI: 10.1007/s10661-015-4563-x.
- Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2012. *Resolução CONAMA nº 454, de 1º de novembro de 2012*. Diário Oficial da União, Brasília, DF.
- Brasil. Ministério dos Transportes, Portos e Aviação Civil. Secretaria Nacional de Portos. Plano Mestre do Complexo Portuário do Itaquí. Brasília: Snp, 2016. 758 p. Disponível em: https://www.portodoitaqui.com/_files/arquivos/plano-mestre.pdf.
- Brasil. Operador Nacional do Sistema Elétrico (ONS). Procedimentos Sistêmicos para Operação da UTE Porto do Itaquí. Instrução de Operação IO-OI.NE.UTPI. Rio de Janeiro: ONS, 2025. 15 p. Disponível em: <https://www.ons.org.br/>
- Brenon I. & Le Hir P. 1999. Modelling the turbidity maximum in the Seine estuary (France): identification of formation processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **49**(4): 525-544. DOI: 10.1006/ecss.1999.0514.
- Brouwer R. L., Schramkowski G. P., Dijkstra Y. M., Schuttelaars H. M. 2018. Time Evolution of Estuarine Turbidity Maxima in Well-Mixed, Tidally Dominated Estuaries: The Role of Availability- and Erosion-Limited Conditions. *Journal of Physical Oceanography*, **48**(8): 1629–1650. DOI: 10.1175/JPO-D-17-0183.1.
- Bruni D. C., Beckel J., Sobreira G. V. 1983. *Projeto sulfetos Bacia do Parnaíba: Formação Codó: prospecção geoquímica por sedimento de corrente: região do Igarapé do Inferno, Maranhão*. Belém, Petromisa.

- Buat-Menard P. & Chesselet R. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, **42**(3): 398–411. DOI: 10.1016/0012-821X(79)90049-9.
- Buccianti A. & Grunsky E. 2014. Compositional data analysis in geochemistry: Are we sure to see what really occurs during natural processes? *Journal of Geochemical Exploration*, **141**: 1–5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.03.022.
- Bundschuh J., Litter, M. L., Parvez F., Román-Ross G., Nicolli, H. B., Jean J. S., Liu C. W., López D., Armienta M. A., Guilherme L. R. G., Cuevas A. G., Cornejo L., Cumbal L., Toujaguez R. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, **429**: 2–35. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.024.
- Burchard H., Schuttelaars H. M., Ralston D. K. 2018. Sediment Trapping in Estuaries. *Annual Review of Marine Science*, **10**: 371–395. DOI: 10.1146/annurev-marine-010816-060535.
- Cabral A. R., Lehmann B., Kwitko-Ribeiro R., Costa C. H. C. 2002. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au–Pd–Pt deposit, Carajás Mineral Province, northern Brazil. *Canadian Mineralogist*, **40**: 1451–1463. DOI: 10.2113/gscanmin.40.5.1451.
- Cadastro Nacional de Unidades de Conservação – CNUC, Ministério do Meio Ambiente MMA. 2022. *Dados georreferenciados do cadastro nacional de unidades de conservação*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/areas-protegidas/cadastro-nacional-de-ucs/dados-georreferenciados.html>. Acessado em: 23/11/2022.
- Caeiro S., Costa, M. H., Ramos T. B., Fernandes F., Silveira N., Coimbra A., Medeiros G., Painho M. 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. *Ecological Indicators*, **5**: 151–169. DOI: 10.1016/j.ecolind.2005.02.001.
- Cao Q., Yang L., Ren W., Yan R., Wang Y., Liang C. 2021. Environmental geochemical maps of harmful trace elements in Chinese coalfields. *Science of the Total Environment*, **799**: 149475. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149475.
- Caritat P. 2011. *The national geochemical survey of Australia*. Lefkosia, Geochemical Atlas of Cyprus Symposium, 55 p.
- Caritat P. & Cooper M. 2016. A continental-scale geochemical atlas for resource exploration and environmental management: The National Geochemical Survey of Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **16**(1): 3–13. DOI: 10.1144/geochem2014-322.
- Caritat P., Reimann C., Smith D. B., Wang X. 2018. Chemical elements in the environment: multi-element geochemical datasets from continental- to national-scale surveys on four continents. *Applied Geochemistry*, **89**: 150–159. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.11.010.
- Carneiro L. M., Dourado G. B., Carvalho C. E. V.de, Silva Junior J. B.da, Jesus T. B.de, Hadlich G. M. 2021. Evaluation of the concentrations of elements at trace level in the

- Serinhaem River estuary, Bahia, Brazil, using chemometric tools. *Marine Pollution Bulletin*, **163**: 111953. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111953.
- Carranza E. J. M. 2008. *Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS*. Elsevier Science, 368 p.
- Carranza E. J. M. 2011. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. *Journal of Geochemical Exploration*, **110**: 167–185. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.05.007.
- Carvalho C. E. V., Lacerda L. D., Gomes M. E. 1992. Metais pesados na biota bentônica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. *Acta Limnologica Brasiliensia*, **6**: 222–229.
- Cassia G. F. M. 2023. *Complexo portuário do Maranhão e desenvolvimento regional*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 81 f.
- Castelo W. F. L., Alves Martins M. V., Ferreira P. A. L., Figueira R., Costa C. F., Fonseca L. B., Bergamaschi S., Pereira E., Terroso D., Pinto A. F. S., Simon M. B., Socorro, O. A. A., Frontalini F., Silva, L. C., Rocha F., Geraldies M., Guerra J. G. 2021. Long-term eutrophication and contamination of the central area of Sepetiba Bay (SW Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, **193**: 100. DOI: 10.1007/s10661-021-08861-1.
- Cetecioglu Z., Ince B. K., Kolukirik M., Ince O. 2009. Biogeographical distribution and diversity of bacterial and archaeal communities within highly polluted anoxic marine sediments from the Marmara Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **58**(3): 384–395. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2008.10.009.
- Chagas F. M. 2014. *Dinâmica de ondas de areia na Baía de São Marcos (Ma)*. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Chakraborty P., Ramteke D., Chakraborty S., Nath B. N. 2014. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India — an assessment. *Marine Pollution Bulletin*, **78**: 15–25. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.09.044.
- Chapman P. M. & Wang F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **20**(1): 3–22. DOI: 10.1002/etc.5620200102.
- Charette M. A., Lam P. J., Lohan M. C., Kwon E. Y., Hatje V., Jeandel C., Shiller A. M., Cutter G. A., Thomas A., Boyd P. W., Homoky W. B., Milne A., Thomas H., Andersson P. S., Porcelli, D., Tanaka, T., Geibert W., Dehairs F., Garcia-Orellana J. 2016. Coastal Ocean and shelf-sea biogeochemical cycling of trace elements and isotopes: lessons learned from GEOTRACES. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **374**: 20160076. DOI: 10.1098/rsta.2016.0076.
- Chen J., Liu M., Wang F., Ding Y., Fan D., Wang H. 2024. Accumulation and migration of particulate trace metals by artificial flood event of the Yellow River: From Xiaolangdi reservoir to estuary. *Science of the Total Environment*, **912**: 168614. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168614.
- Cheng Z., Xie X., Yao W., Feng J., Zhang Q., Fang J. 2013. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *Journal of Geochemical Exploration*, **128**: 148–157. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.06.003.

- Cheng Z., Xie X., Yao W., Feng J., Zhang Q., Fang J. 2014. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *Journal of Geochemical Exploration*, **139**: 183-192. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.06.003.
- Chernetsky A. S., Schuttelaars H. M., Talke S. A. 2010. The effect of tidal asymmetry and temporal settling lag on sediment trapping in tidal estuaries. *Ocean Dynamics*, **60**: 1219–1241. DOI: 10.1007/s10236-010-0329-7.
- Cho T. & Ohta T. 2022. A robust chemical weathering index for sediments containing authigenic and biogenic materials. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **600**: 111200. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111288>.
- Climatempo. 2020. São Luis (Ma) teve janeiro mais chuvoso em 49 anos. Disponível em: <https://www.climatempo.com.br/noticia/2020/02/01/sao-luis-ma-teve-janeiro-mais-chuvoso-em-49-anos-1625>.
- Coccioni R., Frontalini F., Marsili A., Mana D. 2009. Benthic foraminifera and trace elements distribution: a case study from the Venice lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, **59**: 257–267. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.08.009.
- Cohen J. 1988. Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences. 2nd ed. Lawrence Erlbaum Associates.
- Companhia de Desenvolvimento dos Vales do SÃO Francisco E do Parnaíba (CODEVASF). 2017. *Plano Nascente Mearim*. Brasília, Codevasf. Disponível em: <https://www.codevasf.gov.br/acesso-a-informacao/institucional/biblioteca-geral-rocha/publicacoes/planos/plano-nascente-mearim.pdf>.
- Conceição F. T., Fernandes A. M., Hissler C., Lupicci C. M., Megenário A. A. & Moruzzi R. B. 2020. Multi-tracer analysis to estimate the historical evolution of pollution in riverbed sediment of subtropical watershed, the lower course of the Piracicaba River, São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*, **743**: 140730. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140730.
- Coppe/Ufrj - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. 2018. Relatório - Baía de São Marcos – Ma. Rio de Janeiro, Coppe/Ufrj. Disponível em: https://www.baiasdobrasil.coppe.ufrj.br/assets/relatorios/rel_baia_saomarcos.html.
- Corin K. C., McFadzean B. J., Shackleton N. J. & O'Connor C. T. 2021. Challenges related to the processing of fines in the recovery of platinum group minerals (PGMs). *Minerals*, **11**: 533. DOI: 10.3390/min11050533.
- Corrêa J. J. M. 2021. Contaminação por metais em sedimentos superficiais e macroalgas em um complexo portuário da margem equatorial brasileira. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Maranhão.
- Correia-Filho F. L., Arai M., Carvalho I. S. 2011. Mineralogia das argilas da Formação Alcântara, Cretáceo Superior da Bacia de São Luís, Ma, Brasil. *Cerâmica*, **57**(344): 397-403.
- Costa M. L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, **21**: 146-160. DOI: 10.25249/0375-7536.1991146160.

- Costa M. L., Leite A. S., Pöllmann H. 2016. A laterite-hosted APS deposit in the Amazon region, Brazil: The physical-chemical regime and environment of formation. *Journal of Geochemical Exploration*, **170**: 107-124. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.08.015.
- Costa M. L., Sousa D. J. L., Angélica R. S. 2009. The contribution of lateritization processes to the formation of the kaolin deposits from eastern Amazon. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**(2/3): 219-234.
- Cotovicz Junior L. C., Brandini N., Knoppers B. A., Mizerkowski B. D., Sterza J. M., Ovalle A. R. C., Medeiros P. R. P. 2012. Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(4): 3297–3311. DOI: 10.1007/s10661-012-2791-x.
- Crossland C. J., Baird D., Ducrotoy J. P., Lindeboom H., Buddemeier R. W., Dennison W. C., Maxwell B. A., Smith S. V., Swaney D. P. 2005. The coastal zone - a domain of global interactions. In: Crossland C. J., Kremer H. H., Lindeboom H. J., Marshall Crossland J. I. & Le Tissier M. D. A. (eds.). *Coastal Fluxes in the Anthropocene. Global Change — The IGBP Series*. Berlin, Heidelberg, Springer. DOI: 10.1007/3-540-27851-6_1.
- Cunha C. L. N., Rosman P. C. C., Monteiro T. C. N. 2006. Hydrodynamics and water quality models applied to Sepetiba Bay. *Continental Shelf Research*, **26**(16): 1940–1953. DOI: 10.1016/j.csr.2006.06.010.
- Dalrymple R. W. & Choi K. 2007. Morphologic and facies trends through the fluvial-marine transition in tide-dominated depositional systems: A schematic framework for environmental and sequence-stratigraphic interpretation. *Earth-Science Reviews*, **81**: 135–174. DOI: 10.1016/j.earscirev.2006.10.002.
- Dalrymple R. W., Zaitlin B. A., Boyd R. 1992. A conceptual model of estuarine sedimentation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **62**: 1130-1146.
- Damasceno F. L., Alves Martins M. V., Santos L. G. C., Mendonca Filho J. G., Hohenegger J., Reis G. A., Santos Diaz R. D., Reboucas R. C., Senez-Mello T. M., Arruda S., Nascimento C. A. D., Saibro M. B., Antonioli L., Souza A. M., Chaves H., Lara D., Damasceno R., Ramos E. S. C. A., Dias F. F., Rocha F. 2025. Assessment of potential ecological risk by metals in Ilha Grande Bay (Southeast Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **212**: 117612.
- Damasceno F. L., Martins M. V. A., Senez-Mello T. M., Santos L. G. C., Filho J. G. M., Pereira E., Figueira R., Nascimento C. A. do, Arruda S., Castelo W. F. L., Silva L. C. da, Silva A. L. C., Rebouças R. C., Chaves H., Geraldês M. C., Damasceno R., Rocha F. 2024. Potential ecological risk by metals in Sepetiba bay (SE Brazil): Exporting metals to the oceanic region. *Journal of South American Earth Sciences*, **141**: 104934.
- Dang D. H., Wang W., Omanovic D., Mucci A. 2024. Mixing behaviour and sources of Ag, Pd, and other trace elements in the Estuary and Gulf of St. Lawrence under winter conditions. *Chemosphere*, **363**: 142935.
- Dantas M. E., Shinzato E., Bandeira I. C. N., Souza L. V., Renk J. F. C. 2013. Compartimentação geomorfológica do Estado do Maranhão. In: Bandeira I. C. N. (org.). *Geodiversidade do Estado do Maranhão*. Teresina, Cprm - Serviço Geológico do Brasil, p. 31-62.

- Darnley A. G. 1990. International geochemical mapping a new global project. *Journal of Geochemical Exploration*, **3**: 1-13.
- Darnley A. G., Björklund A., Bolviken B., Gustavsson N., Koval P. V., Plant J. A., Steenfelt A., Tauchid M., Xuejing X. 1995. *A global geochemical database for environmental and resource management*. UNESCO Publishing.
- De Vivo B., Boni M., Marcello A., Di Bonito M., Russo A. 1997. Baseline geochemical mapping of Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, **60**: 77-90. DOI: 10.1016/S0375-6742(97)00027-7.
- Demetriades A., Birke M., Albanese S. 2015. Continental, regional and local scale geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 1-5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.02.011.
- Demetriades A., Johnson C. C., Birke M. 2018. Urban geochemical mapping: The EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group's URGE project. *Journal of Geochemical Exploration*, **187**: 1-5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.024.
- Dill H. G., Andrei B., Sorin-Ionut B. 2021. Coastal morphology and heavy mineral accumulation in an upper-macrotidal environment – a geological-mineralogical approach from source to trap site in a natural placer laboratory (Channel Islands, Great Britain). *Ore Geology Reviews*, **138**: 104311. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104311.
- Duarte I. M. R., Gomes C. S. F., Pinho A. B. 2017. Chemical weathering. In: Bobrowsky P., Marker B. (eds.). *Encyclopedia of Engineering Geology, Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Cham, Springer International Publishing, 7 p. DOI: 10.1007/978-3-319-12127-7_49-1.
- Duquesne S., Newton L. C., Giusti L., Marriott S. B., Stark H. J., Bird D. J. 2006. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K. and their spatial distribution in sediments. *Environmental Pollution*, **143**(2): 187-196. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.12.002.
- Dyer K. R. 1995. Sediment transport processes in estuaries. In: Perillo G. M. E. (ed.). *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology 53*. Elsevier Science B.V., p. 423-449. DOI: 10.1016/S0070-4571(05)80034-2.
- Egozcue J. J., Pawlowsky-Glahn V., Mateu-Figueras G., Barceló-Vidal C. 2003. Isometric logratio transformations for compositional data analysis. *Mathematical Geology*, **35**: 279–300. DOI: 10.1023/A:1023818214614.
- El-Nemr A., Khaled A., El-Sikaily A. 2006. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*, **118**: 89–112. DOI: 10.1007/s10661-006-0985-9.
- El-Robrini M., Marques V. J., Silva J. B., El-Robrini M. H. S. 2006. Erosão e progradação do litoral brasileiro: Maranhão. In: Muehe D. (ed.). *Erosão e progradação do litoral brasileiro*. Brasília, MMA, p. 86-130.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E. R. 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**(4): 971-991. DOI: 10.1016/0016-7037(90)90432-K.

- Elliott M. 2003. Biological pollutants and biological pollution - an increasing cause for concern. *Marine Pollution Bulletin*, **46**: 275–280. DOI: 10.1016/S0025-326X(02)00423-X.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa. 2020. *Aplicação de Técnicas de Mapeamento Digital de Solos na Bacia Hidrográfica do Rio Mearim*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, n. 3. Belém, Embrapa Amazônia Oriental, 67 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa. 2020. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5ª ed. Brasília, Embrapa.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa. 2023. *Monitoramento da Cobertura Vegetal do Sistema Costeiro do Maranhão*. Belém, Embrapa Amazônia Oriental, 156 p.
- Eneva S.A. 2024. *Itaqui - Geração de Energia*. São Paulo, Eneva. Disponível em: <https://eneva.com.br/nossos-negocios/geracao-de-energia/itaqui/>.
- Fagherazzi S., Wiberg P. L., Temmerman S., Struyf E., Zhao Y., Raymond P. A. 2013. Fluxes of water, sediments, and biogeochemical compounds in salt marshes. *Ecological Processes*, 2(3): 1-28. DOI: 10.1186/2192-1709-2-3.
- Fairbridge R. W. 1980. The estuary: Its definition and geodynamic cycle. In: Olausson E., Cato I. (eds.). *Chemistry and Geochemistry of Estuaries*. New York, Wiley, p. 1–35.
- Feitosa F. A. N., Silva A. C., Santos M. L. S. 2019. Climatologia do estado do Maranhão. *Revista Brasileira de Geografia Física*, **12**(4): 1560-1577.
- Filzmoser P., Hron K., Reimann C. 2009. Principal component analysis for compositional data with outliers. *Environmetrics*, **20**(6): 621-632. DOI: 10.1002/env.966.
- Filzmoser P., Hron K., Reimann C. 2010. The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data. *Science of the Total Environment*, **408**: 4230–4238. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.05.011.
- Folk R. L. & Ward W. C. 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain-size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, **27**(1): 3–26.
- Force E. R. 1991. *Geology of titanium-mineral deposits*. Geological Society of America Special Paper 259.
- Fragoso M. R. 1999. *Estudo numérico da circulação marinha da região das Baías de Sepetiba e Ilha Grande (RJ)*. MS Dissertation, Universidade de São Paulo, São Paulo, 109p.
- Freret-Meurer N. V., Andreatta J. V., Meurer B. C., Manzano F. V., Baptista M. G. S., Teixeira D. E., Longo M. M. 2010. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **60**(4): 627–629. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.01.023.
- Friederichs Y. L., Reis A. T., Silva C. G., Toulemonde B., Guerra J. V. 2013. Arquitetura Sísmica do sistema fluvio-estuarino da Baía de Sepetiba preservado na estratigrafia rasa da plataforma adjacente, Rio de Janeiro. *Brazilian Journal of Geology*, **43**(1): 124–138. DOI: 10.5327/Z2317-48892013000100011.

- Frontalini F., Coccioni R., Bucci C. 2010. Benthic foraminiferal assemblages and trace element contents from the lagoons of Orbetello and Lesina. *Environmental Monitoring and Assessment*, **170**: 245–260. DOI: 10.1007/s10661-009-1229-6.
- Furdek Turk M., Vrana I., Milačič R., Ščančar J., Dautović J., Cukrov N., Ciglencečki I., Mikac N. 2024. Spatial and temporal distribution of tributyltin in the coastal environment of the Croatian Adriatic (2016-2023): TBT remains a cause for concern. *Frontiers in Marine Science*, **11**: 1422057. DOI: 10.3389/fmars.2024.1422057.
- Gałaszka A. & Migaszewski Z. M. 2012. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, **42**: 7–17. DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y.
- Gałaszka A., Migaszewski Z. M., Zalasiewicz J. 2014. Assessing the Anthropocene with geochemical methods. *Geological Society of London*, **395**: 221–238. DOI: 10.1144/SP395.5.
- Gao L., Yan C., Yang C., Li R., Wu Q., Tian D., Ouyang L. 2025. Phases partitioning and occurrence forms of arsenic, chromium, and vanadium in a tidal reach of the Pearl river estuary, South China. *Environmental Pollution*, **368**: 125745.
- Garcia U. S., Marques E. O., Muniz L. C., Deon D. S., Deon M. D. I., Cantanhêde I. S. L., Cutrim Junior J. A. A., Costa J. B. 2014. Caracterização físico-química do solo sob diferentes sistemas de uso no município de Santa Inês-MA. Trabalho acadêmico realizado na UEMA e Embrapa Semiárido; financiamento FAPEMA.
- Garzanti E., Andò S., Vezzoli G. 2009. Grain-size dependence of sediment composition and environmental bias in provenance studies. *Earth and Planetary Science Letters*, **277**(3-4): 422-432. DOI: 10.1016/j.epsl.2008.11.007.
- Geyer W. R. & MacCready P. 2014. The Estuarine Circulation. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **46**: 175-197. DOI: 10.1146/annurev-fluid-010313-141302.
- Glibert P. M., Allen J. I., Bouwman A. F., Brown C. W., Flynn K. J., Lewitus A. J., Madden C. J., Davidson K., Burkholder J. M., Kana T. M. 2010. Modeling of HABs and eutrophication: status, advances, challenges. *Journal of Marine Systems*, **83**(3-4): 262–275. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2010.05.004.
- Góes A. M. O. & Feijó F. J. 1994. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **8**(1): 57-67.
- Goldschmidt V. M. 1937. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. *Journal of the Chemical Society*, p. 655–673.
- Goldschmidt V. M. 1954. *Geochemistry*. Oxford, Oxford University Press.
- Gomes F. C., Godoy J. M., Godoy M. L. D. P., Carvalho Z. L., Lopes R. T., Sanchez-Cabeza J. A., Lacerda L. D., Wasserman J. C. 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira bays: a comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, **59**(4-7): 123–133. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.03.015.

- Gonçalves P. N., Damatto S. R., Silva T. C., Leonardo L., Monteiro L. R., Scapin M. A., Barboza Cotrim M. E. 2025. Potentially toxic elements and geochemical signatures in sediments and soils from Biritiba-Mirim reservoir, Brazil. *Environmental Nanotechnology, Monitoring, Management*, **23**: 101070. DOI: 10.1016/j.enmm.2025.101070.
- Gonçalves R. A. & Carvalho I. S. 1996. Contribuição ao estudo da sedimentação da Formação Itapecuru - região de Itapecuru-Mirim, bacia do Parnaíba (Cretáceo Inferior) - Maranhão - Brasil. *Revista de Geologia*, **9**: 75-81.
- Gonçalves R. A., Oliveira D. F., Rezende C. E., Almeida P., Lacerda L. D., Gama B. A. P., Godoy J. M. 2020. Spatial and temporal effects of decommissioning a zinc smelter on the sediment quality of an estuary system: Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **31**(4): 683–693. DOI: 10.21577/0103-5053.20190232.
- González-Gorbeña E., Rosman P. C. C., Qassim R. Y. 2015. Assessment of the tidal current energy resource in São Marcos Bay, Brazil. *Journal of Ocean Engineering and Marine Energy*, **1**: 421–433. DOI: 10.1007/s40722-015-0031-5.
- Guan Y., Shao C., Ju M. 2014. Heavy metal contamination assessment and partition for industrial and mining gathering areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **11**: 7286–7303. DOI: 10.3390/ijerph110707286.
- Hair J. F., Black W. C., Babin B. J., Anderson R. E. 2018. *Multivariate Data Analysis*. 8th ed. Cengage Learning. Disponível em: <https://eli.johogo.com/Class/CCU/SEM/ Multivariate%20Data%20Analysis Hair.pdf>.
- Hakanson L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, **14**(8): 975-1001. DOI: 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
- Han Y., Liu Y., Li W. 2020. Mineralogy of nickel and cobalt minerals in Xiarihamu nickel–cobalt deposit, East Kunlun Orogen, China. *Frontiers in Earth Science*, **10**: 597469. DOI: 10.3389/feart.2020.597469.
- Hatje V. & Birch G. F. 2001. Spatial and temporal variability of particulate trace metals in Port Jackson estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **53**: 63–77. DOI: 10.1006/ecss.2001.0792.
- Hatje V., Payne T. E., Hill D. M., McOrist G., Birch G. F., Szymczak R. 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, **29**: 619–629. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00049-7.
- Haynes D. & Johnson J. E. 2000. Organochlorine, Heavy Metal and PAH Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef Environment: a Review. *Marine Pollution Bulletin*, **41**(7–12): 267–278. DOI: 10.1016/S0025-326X(00)00134-X.
- Hayes C. T. 2025. Geochemistry of marine sediments. In: *Treatise on Geochemistry*, 3rd ed. Elsevier, p. 513–531. DOI: 10.1029/2007EO470014.

- He Z., Zhao L., Zhuang X., Zeng Y., Hu B., Yu X., Liang J., Peng Y., Chen Z. 2025. Tidally driven porewater exchange and the key affecting factors in mangroves in the Pearl River Estuary, China. *Journal of Sea Research*, **204**: 102572. DOI: 10.1016/j.seares.2025.102572.
- Hedges J. L. & Keil R. G. 1995. Sedimentary organic matter preservation, an assessment and speculative hypothesis. *Marine Chemistry*, **49**(2-3): 81–115. DOI: 10.1016/0304-4203(95)00008-f.
- Heilbron M., Eirado L. G., Almeida J. 2016. *Geologia e recursos minerais do Estado do Rio de Janeiro*. Texto explicativo dos mapas geológico e de recursos minerais do Estado do Rio de Janeiro. Programa Geologia do Brasil – PGB/ Coleção de mapas geológicos estaduais. Escala 1:400.000, CPRM, Serviço Geológico do Brasil, Belo Horizonte.
- Henderson P. 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier.
- Hong J., Meng G., Zhang J., Cao J., Wang B., Luo Y., Yang B., Zhang X., Cicchella D., the NGSSCA Project Team. 2024. National-scale Geochemical Survey: Distribution of chemical elements in stream sediment of South and Central Asia. *Journal of Geochemical Exploration*, **262**: 107452. DOI: 10.1016/j.gexplo.2024.107452.
- Hossain M. B., Sultana J., Jolly Y. N., Nur A-A. U., Sultana S., Miazee R., Islam M. S., Paray B. A., Arai T., Yu J. 2023. Seasonal variation, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of coastal wetlands along the Bay of Bengal. *Marine Pollution Bulletin*, **194**: 115337. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.115337.
- Hubert M. & Debruyne M. 2010. Minimum covariance determinant. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, **2**(1): 36-43. DOI: 10.1002/wics.61.
- Hung M. Y., Huang W. H., Tsai H. C., Hsieh C. Y., Chen T. C. 2024. Copper Distribution and Binding Affinity to Size-Fractionated Dissolved and Particulate Organic Matter in River Sediment. *Environments*, **11**(6): 129. DOI: 10.3390/environments11060129.
- Hunter K. A. & Liss P. S. 1979. The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature*, **282**: 823-825. DOI: 10.1038/282823a0.
- Huston D. L., Pehrsson S., Eglington B. M., Zaw K. 2016. The geology and metallogenesis of the Baltic Shield. *Ore Geology Reviews*, **76**: 1-24. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.01.001.
- Hutchings A. M., Basu A., Dickson A. J., Turchyn A. V. 2020. Molybdenum geochemistry in salt marsh pond sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **284**(75-91). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.014>.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. 2015. *Mapeamento da Cobertura e Uso da Terra do Estado do Maranhão*. Rio de Janeiro, IBGE.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE. 2023. *Banco de dados de geociências*. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/downloads-geociencias.html>.
- Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos. 2019. *Relatório Técnico de Pedologia do Zoneamento Ecológico-Econômico do Estado do Maranhão – Etapa Bioma Amazônico*. São Luís, IMESC, 88 p. ISBN 978-65-87226-03-3.

Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos. 2022. *Classificação da Vegetação do Zoneamento Ecológico-Econômico do Estado do Maranhão (Zee-Ma) - Etapa Bioma Cerrado e Sistema Costeiro*. São Luís, Imesc, 276 p.

Instituto Nacional de Meteorologia-INMET. 2024. *Dados meteorológicos históricos - Estação São Luís (A203)*. Brasília, Inmet. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>.

Jacomine P. K. T., Cavalcanti A. C., Pessôa S. C. P., Burgos N., Medeiros L. A. R., Lopes O. F., Mélo Filho H. F. R., Formiga R. A., Duriez M. A. M., Melo M. E. C. C. de M., Johas R. A. L., Barreto W. O., Araújo W. S. de, Bloise R. M., Moreira G. N. C., Oliveira L. B. de, Paula J. L. de, Lima T. da C., Antonelio L. L., Rodrigues E. M., Menezes M. C. M., Ferreira R. C., Stange A. 1986. *Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Maranhão*. Rio de Janeiro, Embrapa-Snlcs/Sudene-Drn, 964 p. (Embrapa. Sn Lcs. Boletim de Pesquisa, 35; Brasil. Sudene. Drn. Série Recursos de Solos, 17). Issn 0101-6253.

Jahan S., Jewel M. A. S., Khatun B., Barman A. C., Akter S., Haque M. A. 2024. Heavy metals and metalloid contamination and risk evaluation in the surface sediment of the Bakkhali River estuary in Bangladesh. *Heliyon*, **10**: e37496. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e37496.

Jesus W. B., Andrade T. S. O. M., Sores S. H., Pinheiro-Sousa D. B., Oliveira S. R. S., Torres H. S., Carvalho C. E. V., Lacerda L. D. 2021. Biomarkers and occurrences of heavy metals in sediment and the bioaccumulation of metals in crabs (*Ucides cordatus*) in impacted mangroves on the Amazon coast, Brazil. *Chemosphere*, **271**: 129444. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129444.

Jia Z., Li S., Liu Q., Jiang F., Hu J. 2021. Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): The effect of water density stratification associated with salinity. *Environmental Pollution*, **287**: 117277. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117277.

Jolliffe I. T. & Cadima J. 2016. Principal component analysis: A review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **374**: 20150202. DOI: 10.1098/rsta.2015.0202.

Jothan M. P. & Mohan V. R. 2003. Heavy metals in sediments of the inner shelf off the Gulf of Mannar, South East Coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, **46**: 263–268. DOI: 10.1016/s0025-326x(02)00484-8.

Jung J. M., Kim C. J., Chung C. S., Kim T., Gu H. S., Kim H. E., Choi K. Y. 2024. Applying new regional background concentration criteria to assess heavy metal contamination in deep-sea sediments at an ocean dumping site, Republic of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, **200**: 116065. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2024.116065.

Karim K. N., Tsikouras B., Ifandi E., Lai C. K., Osli L. N., Shalaby M. R., Islam M. A. 2024. Geochemical baselines of potentially toxic elements in Brunei-Muara soils, Brunei Darussalam: Towards environmental assessment and risk management. *Journal of Geochemical Exploration*, **257**: 107382. DOI: 10.1016/j.gexplo.2023.107382.

- Kehrig H. A., Pinto F. N., Moreira I., Malm O. 2003. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, **34**(5): 661–669. DOI: 10.1016/S0146-6380(03)00021-4.
- Kim B. S. M., Salaroli A. B., Ferreira P. A. de L., Sartoretto J. R., de Mahiques M. M., Figueira R. C. L. 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **103**: 333–338. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.12.041.
- Kjerfve B., Dias G. T. M., Filippo A., Geraldles M. G. 2021. Oceanographic and environmental characteristics of a coupled coastal bay system: Baía de Ilha Grande-Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional Studies in Marine Science*, **41**: 101594. DOI: 10.1016/j.rsma.2020.101594.
- Knutson A. B., Klerks P. L., Levinton J. S. 1987. The fate of metal contaminated sediments in Foundry Cove, New York. *Environmental Pollution*, **45**: 291–304. DOI: 10.1016/0269-7491(87)90103-5.
- Kotschoubey B., Calaf J. M. C., Lobato A. C. C., Leite S. L., Azevedo C. H. D. 2005. Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da Província Bauxitífera de Paragominas, noroeste da Bacia do Grajaú, nordeste do Pará/noroeste do Maranhão. In: Marini O. J., Queiroz E. T., Ramos B. W. (coords.). *Caracterização em depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília, DNPM, p. 687-776.
- Kottek M., Grieser J., Beck C., Rudolf B., Rubel F. 2006. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, **15**(3): 259–263. DOI: 10.1127/0941-2948/2006/0130.
- Koval P. V., Burenkov E. K., Golovin A. A. 1995. Introduction to the program "Multipurpose Geochemical Mapping of Russia". *Journal of Geochemical Exploration*, **55**: 115-123. DOI: 10.1016/0375-6742(95)00023-2.
- Kükrer S., Erginal A. E., Kılıç Ş., Bay O., Akarsu T., Öztürk E. 2020. Ecological risk assessment of surface sediments of Çardak lagoon along a human disturbance gradient. *Environmental Monitoring and Assessment*, **192**: 359. DOI: 10.1007/s10661-020-08336-9.
- Kütter V., Moreira V., Kütter M., Silva-Filho E., Marques E., Garnier J., Bidone E. 2021. Metal bioavailability and distribution in the fish community in a tropical estuary, Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **35**(1): 17-38. DOI: 10.21715/GB2358-2812.2021351017.
- Lacerda L. D., Cavalcante I. B. K., Soares A. A. 2024. Mobility, bioavailability and distribution of Fe and Cu in mangroves (*Avicennia schaueriana* and *Rhizophora mangle*) from a semiarid coast in NE Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **96**(2): e20231075. DOI: 10.1590/0001-3765202420231075.
- Lacerda L. D., Marins R. V., Paraquetti H. H. M. 2001. Mercury distribution and reactivity in waters of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **12**(1): 93–98. DOI: 10.1590/S0103-50532001000100013.

- Lacerda L. D., Marins R. V., Barcellos C. 2004. Sepetiba Bay: a case study of the environmental geochemistry of heavy metals in a subtropical coastal lagoon. In: *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*, p. 293–318. DOI: 10.1007/978-3-662-07060-4_21.
- Lancianese V. & Dinelli E. 2015. Different spatial methods in regional geochemical mapping at high density sampling: An application on stream sediment of Romagna Apennines, Northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 143-155. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.12.014.
- Leal Filho W., Azul A. M., Brandli L., Lange Salvia A., Wall T. 2022. Life Below Water. *Encyclopedia of the UN Sustainable Development Goals*. Cham, Springer. ISBN: 978-3-319-98535-0
- Leão L. P. 2019. *Mapeamento geoquímico de sedimentos fluviais: diferentes métodos e suas aplicações ambientais*. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Ouro Preto.
- Li J., Wang W., Li X., Liu S., Xu X., A Y., Ren S. 2024. Heavy metals in the continuous river-estuary-sea system of the Yellow River Delta, China: Spatial patterns, potential sources, and influencing factors. *Marine Pollution Bulletin*, **209**: 117247. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2024.117247.
- Li X., Wang Y., Li B., Feng C., Chen Y., Shen Z. 2012. Distribution and speciation of heavy metals in surface sediments from the Yangtze estuary and coastal areas. *Environmental Earth Sciences*, **69**(5): 1537-1547. DOI: 10.1007/s12665-012-1988-1.
- Li Y., Qu X., Zhang M., Peng W., Yu Y., Gao B. 2018. Anthropogenic impact and ecological risk assessment of thallium and cobalt in Poyang Lake using the geochemical baseline. *Water*, **10**(11): 1703. DOI: 10.3390/w10111703.
- Li Y. H. & Schoonmaker J. E. 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. *Treatise on Geochemistry*, **7**: 1-35. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/07088-2.
- Liang R. Z., Gu Y. G., Li H. S., Su H., Jordan R. W. 2025. Coastal redox shifts over the past 167 years and preservation of total organic carbon and total nitrogen. *Marine Pollution Bulletin*, **210**: 117166. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2024.117519.
- Licht O. A. B. 2001. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil*. PhD Theses, Universidade Federal do Paraná, 238 p.
- Licht O. A. B. 2018. Multiscale, multimedia and multi-element geochemical mapping of the State of Paraná, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **32**: 209–242. DOI: 10.21715/GB2358-2812.2018322209.
- Lilliefors H. W. 1967. On the Kolmogorov-Smirnov Test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association*, **62**: 399–402.
- Lima A. S. 2019. *Análise geomorfológica da bacia hidrográfica do Rio Mearim-Ma a partir do quadro geológico regional*. PhD Theses, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

- Lima H. P., Dias F. J. S., Teixeira C. E. P., Godoi V. A., Torres A. R., Araújo R. S. 2021. Implications of turbulence in a macrotidal estuary in northeastern Brazil — The São Marcos Estuarine Complex. *Regional Studies in Marine Science*, **47**: 101947. DOI: 10.1016/j.rsma.2021.101947.
- Lima Junior R. G. S., Araujo F. G., Maia M. F., Pinto A. S. S. B. 2002. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research Section A*, **89**: 171–179. DOI: 10.1006/enrs.2002.4341.
- Lion L. W., Altmann R. S., Leckie J. O. 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environmental Science, Technology*, **16**: 660–666.
- Liu D., Wang X., Nie L., Liu H., Zhang B., Wang W. 2021. Comparison of geochemical patterns from different sampling density geochemical mapping in Altay, Xinjiang Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **228**: 106761. DOI: 10.1016/j.gexplo.2021.106761.
- Long E. R. & Morgan L. G. 1990. *The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program*. NOAA Tech. Memo. NOSOMA 52. Seattle, US National Oceanic and Atmospheric Administration, 175 p.
- Lopes O. F., Rocha F. A., de Sousa L. F., Silva D. M. L.da, Amorim A. F., Gomes R. L., Silva Junior A. L. S.da, Jesus R. M.de. 2019. Influence of land use on trophic state indexes in northeast Brazilian river basins. *Environmental Monitoring and Assessment*, **191**(2): 77. DOI: 10.1007/s10661-019-7188-7.
- Lü S. C., Zhang H., Shan B. Q., Wang S., He C. 2013. Spatial distribution and ecological risk assessment of heavy metals in the estuaries surface sediments from the Haihe River Basin. *Environmental Earth Sciences*, **69**: 1925–1935.
- Maciel G. L. & Mendes J. J. 2025. Potentialities of Land Use and Coverage in the Middle Course of the Mearim River Basin. *Revista de Gestão – RGSA*, **19**(1): 1–20. DOI: 10.24857/rgsa.v19n1-089.
- Manning A. J. & Dyer K. R. 2007. Mass settling flux of fine sediments in Northern European estuaries: Measurements and predictions. *Marine Geology*, **245**: 107–122. DOI: 10.1016/j.margeo.2007.07.005.
- Manning A. J., Langston W. J., Jonas P. J. C. 2010. A review of sediment dynamics in the Severn Estuary: influence of flocculation. *Marine Pollution Bulletin*, **61**(1-3): 37–51. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.12.012.
- Maranhão. 2011. *Decreto nº 27.845, de 21 de novembro de 2011*. Diário Oficial do Estado do Maranhão, São Luís, 22 nov. 2011.
- Marques E. D., Castro C. C., Barros R. A., Lombello J. C., Marinho M. S., Araújo J. C. S., Santos E. A. M. 2023. Geochemical mapping by stream sediments of the NW portion of Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Application of the exploratory data analysis (EDA) and a proposal for generation of new gold targets in Pitangui gold district. *Journal of Geochemical Exploration*, **250**: 107232. DOI: 10.1016/j.gexplo.2023.107232.

- Mascarenhas R. B., Gloaguen T. V., Hadlich G. M., Gomes N. S., Almeida M. da C., Souza E. de S., Bomfim M. R., Costa O. D. V., Santos J. A. G. 2025. The challenge of establishing natural geochemical backgrounds in human-impacted mangrove soils of Northeastern Brazil. *Chemosphere*, **376**: 144261. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2025.106483.
- Matos D. L. 2018. *Gestão ambiental portuária maranhense: análise do gerenciamento do risco de derrame de óleo no Complexo Portuário de São Luís*. MS Dissertation em Energia e Ambiente, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 107 f.
- Medeiros Filho L. C., Salomão G. N., Dall'Agnol R., Almeida G. S., Amarante R. T., Sahoo P. K., Guimarães J. T. F., Silva Filho E. V., Marques E. D., Leão L. P., Mendonça R. F. 2025. Spatial distribution, potential sources and geochemical baseline of Fe and potentially toxic elements in stream sediments in Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Applied Geochemistry*, **190**: 106483.
- Mendonça J. M. S., Souza I. S., de Medeiros G. F., Mina I. M. C. A. P. 2021. Geochemical and ecotoxicological evaluation of sediments of a semiarid estuary on the northeast of Brazil (Natal / RN). *Regional Studies in Marine Science*, **43**: 101676. DOI: 10.1016/j.rsma.2021.101676.
- Mendonça-Santos M. de L., Moura-Bueno J. M., França V. L., Freire G. C., Zonta J. B. 2020. *Aplicação de técnicas de mapeamento digital de solos no âmbito do Zoneamento Ecológico-Econômico do bioma Amazônia no Maranhão*. São Luís, MA, Embrapa Cocais, 55 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 03). ISSN 2526-2912 (impresso); 2527-1512 (online).
- Miall A. D. 1978. Tipos de fácies e modelos de perfil vertical em depósitos fluviais entrelaçados: Um resumo. In: Miall A. D. (ed.). *Sedimentologia Fluvial*. Sociedade Canadense de Geólogos do Petróleo, Calgary, p. 597–604.
- Mil-Homens M., Costa A. M., Fonseca S., Trancoso M. A., Lopes C., Serrano R. 2013. Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): baseline values for environmental studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, **185**(7): 5937-5950.
- Milhomem H. K. C. 2021. *Análise da Dinâmica do Uso e Ocupação do Solo da Bacia Hidrográfica do Rio Mearim*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geografia), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 89 f.
- Mingoti R., Holler W. A., Spadotto C. A. 2014. *Nota Técnica SGTE 06: mapa temático com características de bioma, clima, relevo e solos nos estados do Matopiba*. Campinas, SP, Embrapa Gestão Territorial.
- Miola B., Moraes J. O., Pinheiro L. de S. 2016. Trace metal concentrations in tropical mangrove sediments, NE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **102**(1): 206-209.
- Miranda A. G. O. 2025. *Morfologia e sedimentação em um estuário de macromaré e plataforma adjacente, margem equatorial brasileira*. PhD Theses, Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. 111 p.

- Mondal P., Schintu M., Marras B., Bettoschi A., Marrucci A., Sarkar S. K., Chowdhury R., Jonathan M. P., Biswas J. K. 2020. Geochemical fractionation and risk assessment of trace elements in sediments from tide-dominated Hooghly (Ganges) River Estuary, India. *Chemical Geology*, **532**: 119373. DOI: 10.3390/w12072024.
- Montes C. M., Fernandes da Paixao L., Nunes B., Pimentel Nunes Z. M., Pantoja Ferreira M. A., Martins da Rocha R. 2023. Investigating spatial-temporal contamination for two environments of the Amazon estuary: A multivariate approach. *Marine Environmental Research*, **185**: 105883. DOI: 10.1016/j.marenvres.2023.105883.
- Morales S. J. D., Guerra J. V., Nunes M. A. S., Alves Martins M. V., Souza A. M., Geraldes M. C. 2019. Anthropogenic impacts on the western sector of Sepetiba Bay (SE do Brazil) accessed by the Pb isotope composition of surface sediments. *Journal of Sedimentary Environments*, **4**(3): 291–311. DOI: 10.12957/jse.2019.45269.
- Muniz L. C., Signor D., Reis V. R. R., Garcia U. S., Cantanhêde I. S. L., Rego C. A. R. M., Costa J. B. 2021. Avaliação dos atributos físicos e químicos do solo de um sistema de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta em relação a diferentes usos da terra, na Amazônia Ocidental Maranhense. In: Gualter R. M. R., Miranda A. R. L. (orgs.). *A Ciência do Solo no Progresso Técnico-Científico e Sustentável do Maranhão: um panorama das pesquisas em seus agroecossistemas*. 1ª ed. Parnaíba, PI, Acadêmica Editorial. ISBN 978-65-88307-47-2.
- Najamuddin, Prartono T., Sanusi H. S., Nurjaya I. W. 2016. Seasonal distribution and geochemical fractionation of heavy metals from surface sediment in a tropical estuary of Jeneberang River, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, **111**(1-2): 456-462. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.106.
- Nascimento L. S., Abreu Pestana I., Seidel M., Marques Silva Junior J. da, Cherene Vaz de Oliveira B., Ribeiro Gomes P., Koschinsky A., Dittmar T., de Rezende C. E. 2025. Mercury concentrations along the Amazon estuary and plume: Spatial trends and geochemical processes. *Environmental Research*, **271**: 121129. DOI: 10.1016/j.envres.2025.121129.
- Négre P., Ladenberger A., Reimann C., Birke M., Sadeghi M., Andersson M., Lima A., Albanese S., De Vivo B., Cicchella D. 2019. GEMAS: Geochemical background and mineral potential of emerging tech critical elements in Europe. *Applied Geochemistry*, **111**: 104425. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104425.
- Nichols M. M. & Biggs R. B. 1985. Estuaries. In: Davis R. A. (eds.). *Coastal Sedimentary Environments*. New York, Springer. DOI: 10.1007/978-1-4612-5078-4_2.
- Noncent D., Strady E., Nemery J., Thanh-Nho N., Denis H., Mourier B., Babut M., Nguyen T. A., Nguyen T. N. T., Marchand C., Desmet M., Tran A. T., Aime J., Gratiot N., Dinh Q. T. 2020. Sedimentological and geochemical data in bed sediments from a tropical river-estuary system impacted by a developing megacity, Ho Chi Minh City - Vietnam. *Data Brief*, **31**: 105938.
- Núcleo Geoambiental (Nugeo). 2021. *Proposta de instituição do comitê de bacia hidrográfica do rio Pindaré*. São Luís, UEMA. Disponível em: <https://fmacbh.com.br/wp-content/uploads/2024/01/Proposta-de-criacao-do-Cbh-Pindare-2021.pdf>.

Nunes A. B., Lima R. F. F., B. Filho C. N. 1973. Geologia da Folha Sa.23 - São Luís e parte da folha Sa.24 Fortaleza. In: Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral. *Folha Sa.23 - São Luís e parte da folha Sa.24 - Fortaleza: geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra*. Rio de Janeiro, p. I/3–I/33. Projeto Radam; Levantamentos de recursos naturais.

Ódor L., Horváth I., Fugedi U. 1997. Low-density geochemical mapping in Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, **60**: 55-66. DOI: 10.1016/S0375-6742(97)00025-3.

Ohta A., Imai N., Terashima S., Tachibana Y. 2010. Factors controlling regional spatial distribution of 53 elements in coastal sea sediments in northern Japan. *Applied Geochemistry*, **25**: 357–376. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2009.12.003.

Paula Filho F. J., Marins R. V., Lacerda L. D., Aguiar J. E., Peres T. F. 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **91**(2): 424-428. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2014.08.022.

Paz J. D. S. & Rossetti D. F. 2001. Reconstrução Paleoambiental da Formação Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajaú, Ma. In: Rossetti D. F., Góes A. M., Truckenbrodt W. (coord.). *O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, 264 p. (Coleção Friedrich Katzer).

Paz J. D. S. & Rossetti D. F. 2006. Petrography of gypsum-bearing facies of the Codó Formation (Late Aptian), Northern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **78**: 557-572.

Pereira B., Vandeuren A., Sonnet P. 2015. Geochemical mapping based on multiple geochemical datasets: A general method, and its application to Wallonia (Southern Belgium). *Journal of Geochemical Exploration*, **158**: 34-43. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.06.016.

Pereira D. S. 2022. *Sociedade e natureza: uma análise sobre o espaço socioambiental do Porto do Itaqui – São Luís – MA, no período de 1970–2017*. MS Dissertation em Desenvolvimento Socioespacial e Regional, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 150 p.

Pereira M. da S., Santana C. O., González-Pacheco M., Jesus T. B. de, Francos M., Tarso Amorim de Castro P. de, Nolasco M. C., Corvacho-Ganahin O., Carneiro L. M., Dourado G. B., Hadlich G. M., Bogunovic I. 2022. Spatial distribution of chemical elements in the surface sediments of a tropical estuary in north-eastern Brazil. *Continental Shelf Research*, **251**: 104877. DOI: 10.1016/j.csr.2022.104877.

Pinheiro-Sousa D. B., Soares S. H. da C., Torres H. S., Jesus W. B. de, Oliveira S. R. S. de, Bastos W. R., Ribeiro C. A. de O., Carvalho-Neta R. N. F. 2021. Sediment contaminant levels and multibiomarker approach to assess the health of catfish *Sciades herzbergii* in a harbor from the northern Brazilian Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **208**: 111540.

Prajith A., Rao V. P., Kessarkar P. M. 2021. Geochemistry of core sediments from the Bay of Bengal: Implications for redox and productivity proxies during the late Quaternary. *Geoscience Frontiers*, **12**: 495–504. DOI: 10.1016/j.gsf.2020.08.011.

- Protano C., Zinn`a L., Giampaoli S. 2014. Heavy metal pollution and potential ecological risks in Rivers: a case study from southern Italy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **92**:75–80. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1150-0>
- Rahman M. S., Rahman M., Jolly Y. N., Hossain M. K., Semme S. A., Paray B. A., Arai T., Yu J. 2024. Heavy metals in afforested mangrove sediment from the world's largest delta: Distributional mapping, contamination status, risk assessment and source tracing. *Marine Pollution Bulletin*, **203**: 116429. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2024.116429.
- Rapant S., Raposová M., Bodis D., Marsina K., Slaninka I. 1999. Environmental–geochemical mapping program in the Slovak Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, **66**: 151-158. DOI: 10.1016/S0375-6742(99)00037-0.
- Reimann C. 2005. Geochemical mapping Technique or art? *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **5**: 359-370. DOI: 10.1144/1467-7873/03-051.
- Reimann C. & Caritat P.de. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, **337**(1-3): 91-107.
- Reimann C. & Caritat P.de. 2017. Chemical elements in the environment: Multi-element geochemical datasets from continental to national scale surveys on four continents. *Applied Geochemistry*, **91**: 1–26. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.11.010.
- Reimann C. & Garrett R. G. 2005. Geochemical background--concept and reality. *Science of the Total Environment*, **350**(1-3): 12-27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047.
- Reimann C., Demetriades A., Birke M., Eggen O. A., Filzmoser P., Kriet C. 2012. *The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of particle size estimation by MIR prediction, Pb isotope and MMI®-extraction analysis and results of the GEMAS ring test*. Trondheim, Geological Survey of Norway, 138 p.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. G. 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, **17**: 185-206.
- Reis G. A., Alves Martins M. V., Santos L. M. G., Vicente Neto S. A., Barbosa Junior F., Geraldes M. C. 2025. Contamination by Potentially Toxic Elements (PTEs) in Agricultural Products Grown Around Sepetiba Bay, Rio de Janeiro State (SE Brazil). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **89**: 195–220. DOI: 10.1007/s00244-025-01143-8.
- Rezende N. G. A. M. 2002. *A zona zeolítica da Formação Corda, Bacia do Parnaíba*. MS Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 142 p.
- Rezende N. G. A. M. & Angélica R. S. 1997. Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil. In: Schobbenhaus C., Queiroz E. T., Coelho C. E. S. (coords.). *Principais depósitos minerais do Brasil: rochas e minerais industriais*. Brasília, DNPM, v. 4, parte B, p. 193-209.
- Riba A. G., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G. 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, **321**(1–3): 241–255. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.08.021.

- Rodrigues A. C. M., Torres-Rodriguez N., Yuan J., Dufour A., Heimbürger-Boavida L-E. 2025. Mercury dynamics in the mangrove-influenced estuary of the Parnaíba Delta, Brazil. *Chemosphere*, **376**: 144262. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2025.144262.
- Rossetti D. F. 2006. Evolução sedimentar miocênica nos Estados do Pará e Maranhão. *Geologia USP: Série Científica*, **6**(2): 7-18. DOI: 10.5327/S1519-874X2006000300003.
- Rossetti D. F. 1997. Facies analysis of the Lower Sucession of the Upper Itapecuru Formation, São Luís Basin, northern Brazil. In: Costa M. L. & Angélica R. S. (eds.). *Contribuições à geologia da Amazônia*. Belém, Falângola, p. 241-284.
- Rossetti D. F. 2004. Paleosurfaces from northeastern Amazonia as a key for reconstructing paleolandscapes and understanding weathering products. *Sedimentary Geology*, **169**: 151-174. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2004.05.003>.
- Rossetti D. F. 1996. Sequence stratigraphy of two estuarine valley fills: the Upper Itapecuru Formation in the São Luís Basin, Northern Brazil. *Acta Geológica Leopoldensia*, **19**: 111-126.
- Rossetti D. F., Góes A. M., Arai M. 2001. A passagem Aptiano-Albiano na bacia do Grajaú, Ma. In: Rossetti D. F., Góes A. M., Truckenbrodt W. (coord.). *O Cretáceo na Bacia de São-Luís Grajaú*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeldi, p. 101-117. (Coleção Friedrich Katzer).
- Rossetti D. F., Truckenbrodt W., Góes A. M. 1989. Estudo paleoambiental e estratigráfico dos Sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, nordeste do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi: Série Ciências da Terra*, **1**: 25-74.
- Sabadini-Santos E., Knoppers B. A., Oliveira E. P., Leipe T., Santell R. E. 2009. Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **58**: 601-634. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.01.011.
- Sahoo P. K., Dall'Agnol R., Salomao G. N., Ferreira Junior J. S., Silva M. S., Martins G. C., Sousa Filho P. W. M., Powell M. A., Maurity C. W., Angelica R. S., Costa M. F., Siqueira J. O. 2020. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. *Environmental Geochemistry and Health*, **42**(1): 255-282.
- Sahoo P. K., Guimarães J. T. F., Souza Filho P. W. M., Powell M. A., Silva M. S., Moraes A. M., Alves R., Leite A. S., Nascimento Júnior W., Rodrigues T. M., Costa V. E., Dall'Agnol R. 2019. Statistical analysis of lake sediment geochemical data for understanding surface geological factors and processes: An example from Amazonian upland lakes, Brazil. *Catena*, **175**: 47-62.
- Salomão G. N. 2020. *Mapeamento geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas, Província Mineral de Carajás: assinatura geoquímica dos blocos crustais e implicações para recursos minerais e meio ambiente*. PhD Theses, Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. 233 p.

Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R. T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1*—background information, methodology and maps. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 p. <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Sahoo P. K., Angélica R. S., Medeiros Filho C. A., Ferreira Junior J. S., Silva M. S., Souza Filho P. W. M., Nascimento Junior W. R., Costa M. F., Guilherme L. R. G., Siqueira J. O. 2020. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil. *Applied Geochemistry*, **119**: 104608. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104608.

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Angélica R. S., Sahoo P. K., Wang X. 2021. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province, part 2: Multi-element geochemical signatures using Compositional Data Analysis (CoDA). *Journal of South American Earth Sciences*, **110**: 103361. DOI: 10.1016/j.jsames.2021.103361.

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Sahoo P. K., Almeida G. S., Amarante R. T., Zeferino L. B., Lopes J. P. N., Souza Filho P. W. M., Costa N. Y. M., Guimarães J. T. F., Silva M. S., Martins G. C., Teixeira M. F. B., Marques E. D., Angélica R. S., Araújo W. E. O. 2023. Changes in the surface water quality of a tropical watershed in the southeastern amazon due to the environmental impacts of artisanal mining. *Environmental Pollution*, **329**: 121595. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.121595.

Salomão G., Dall'Agnol R., Sahoo P., Ferreira Júnior J., Silva M., Souza Filho, P. W. M., Berrêdo J. F., Nascimento Junior W., Costa M. 2018. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **32**(2): 180-198.

Salomão G. N., Farias D. L., Sahoo P. K., Dall'Agnol R., Sarkar D. 2021. Integrated Geochemical Assessment of Soils and Stream Sediments to Evaluate Source-Sink Relationships and Background Variations in the Parauapebas River Basin, Eastern Amazon. *Soil Systems*, **5**(4): 63. DOI: 10.3390/soilsystems5040063.

Salomão G. N., Figueiredo M. A., Dall'Agnol R., Sahoo P. K., Medeiros Filho C. A., Silva M. S., Angélica R. S. 2019. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **92**: 151–166. DOI: 10.1016/j.jsames.2019.03.007.

Santos T. T. L. 2018. *Distribuição e partição geoquímica de metais em sedimentos de estuários de macromaré, Marnahão, Brasil*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão. 115 p.

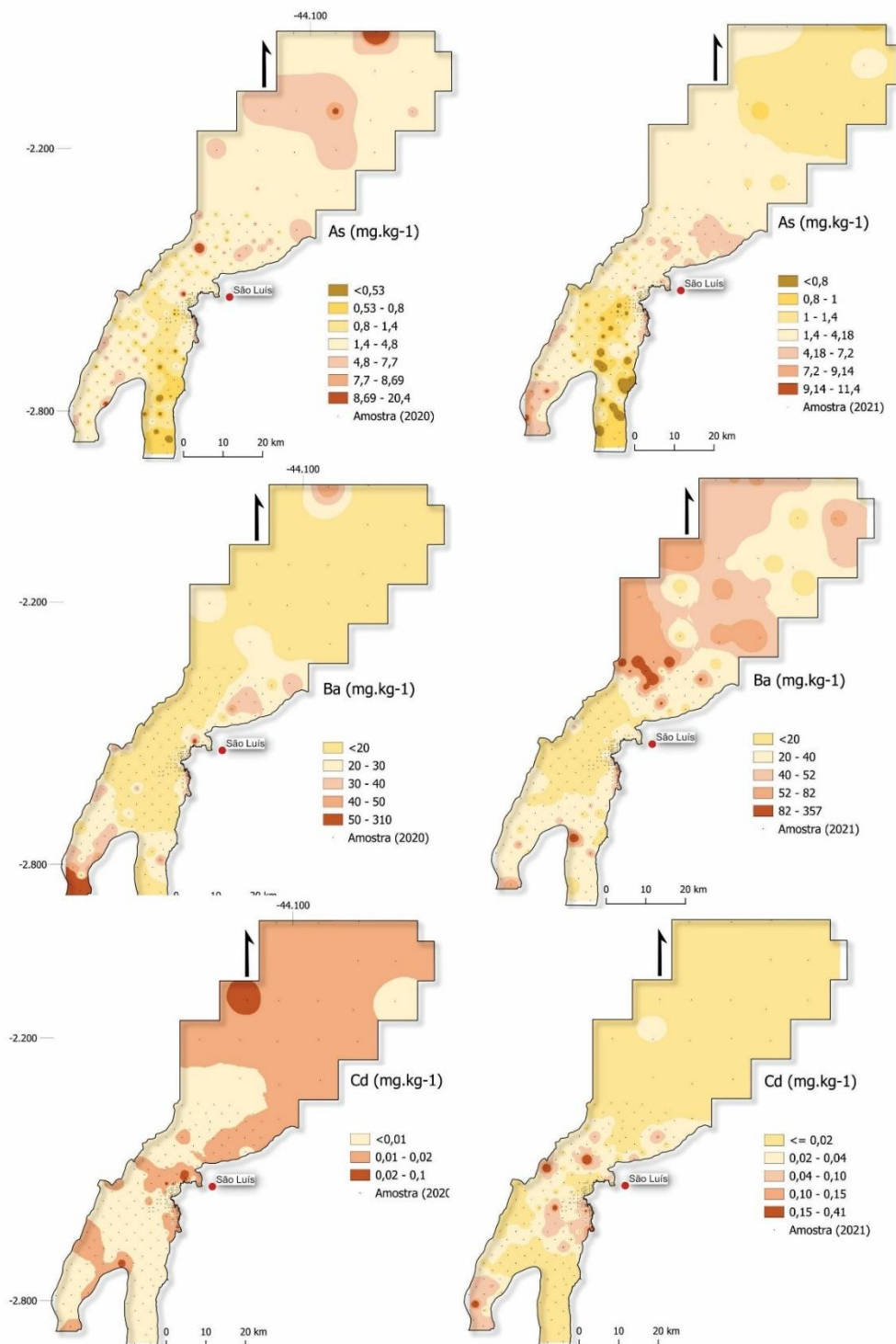
Santos V. S. 2018. *Caracterização hidrodinâmica e fluxos de sedimentos em suspensão no complexo portuário de São Luís – MA durante a atividade de dragagem*. MS Dissertation, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão. 114 p.

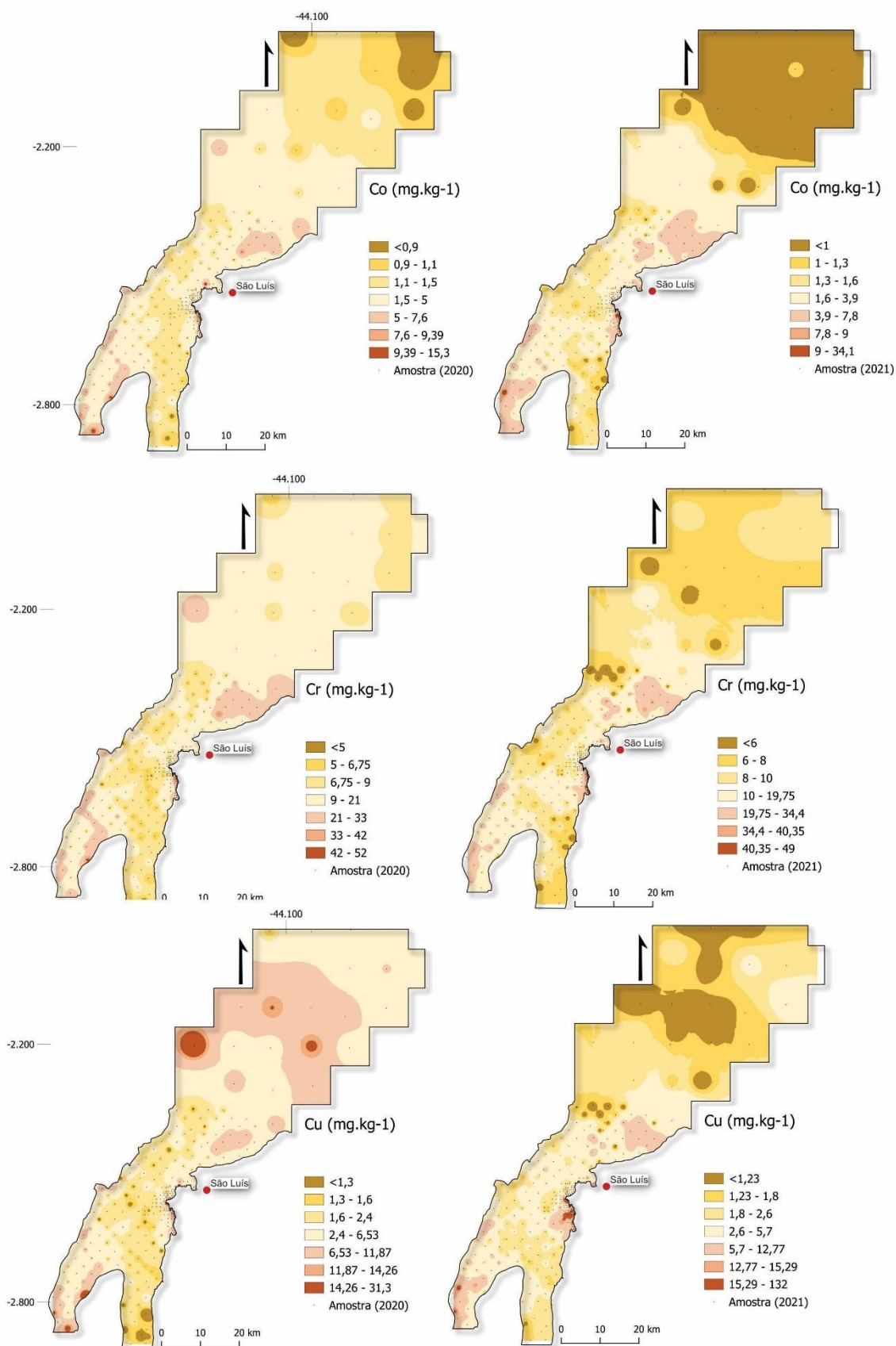
- Santos H. G., Jacomine P. K. T., Anjos L. H. C., Oliveira V. A., Lumbrreras J. F., Coelho M. R., Almeida J. A., Araujo Filho J. C., Oliveira J. B., Cunha, T. J. F. 2018. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5. ed. Brasília, Embrapa, 356 p.
- Santos Jr. A. E. & Rossetti D. F. 2003. Paleoambiente e Estratigrafia da Formação Ipixuna, Área do Rio Capim, Leste da Sub-Bacia de Cametá. *Revista Brasileira de Geociências*, **33**(3): 313-324.
- Santos J. H. S. & Silva J. X. 2009. Datação e evolução dos campos de dunas eólicas inativas dos Lençóis Maranhenses. In: *SIMPÓSIO Brasileiro de Geografia FÍSICA Aplicada, 13., 2009, Viçosa, Mg. Resumos Expandidos...* Viçosa, Mg, 1:1-17.
- Santos T. T. L., Marins R. V., Dias F. J. S. 2019. Carbon influence on metal distribution in sediment of Amazonian macrotidal estuaries of northeastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **191**(9): 552. DOI: 10.1007/s10661-019-7626-6.
- Santos V. H. M., Dias F. J. da S., Dottori M., Torres Júnior A. R., Santos R. L., Soares R. de A., Ribeiro Júnior J. C. M., Serejo J. H. F., Lima H. P., Azevedo I. H. R. 2023. Investigation of physical properties and suspended particulate matter discharge in a macrotidal estuary at the Amazon-semiarid transition zone. *Regional Studies in Marine Science*, **67**: 103194.
- Severini M. D. F., Carbone M. E., Villagran D. M., Marcovecchio J. E. 2018. Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahia Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS. *Environmental Earth Sciences*, **77**: 393. DOI: 10.1007/s12665-018-7565-5.
- Silva A. C., Santos M. L., Feitosa F. A. N. 2015. Levantamento pedológico da Ilha do Maranhão. In: SBCS, 35º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Natal, *Anais*[...].
- Silva B. R. P., Pereira L. C. C., Vila-Concejo A., Costa R. M. 2025. Effects of rainfall patterns on the trophic conditions of a near-pristine Amazon estuary (Brazil). *Regional Studies in Marine Science*, **84**: 104102. DOI: 10.1016/j.rsma.2025.104102.
- Silva L. C., Alves Martins M. V., Louzada Castelo W. F., Saibro M. B., Rangel D., Pereira E., Bergamaschi S., Mello e Sousa S. H., Varela J., Laut L., Frontalini F., Chaves H., Reis A. T., Aguilera O., Zaaboub N., Cheriyan E. 2022. Trace metals enrichment and potential ecological risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, **177**: 113485.
- Silva M. B., Lumbrreras J. F., Coelho M. R., Oliveira V. A. de. 2019. *Guia de campo da XIII Reunião Brasileira de classificação e correlação de Solos: RCC do Maranhão*. Brasília, DF, Embrapa.
- Silva R. M., Lima P. A., Santos J. C. 2020. Estratigrafia e evolução tectônica da Bacia de São Luís, Maranhão. *Revista Brasileira de Geociências*, **50**(3): 123-140.
- Shi B. W., Yang S. L., Wang Y. P., Bouma T. J., Zhu Q. 2014. Intratidal erosion and deposition rates inferred from field observations of hydrodynamic and sedimentary processes: a case study of a mudflat–saltmarsh transition at the Yangtze delta front. *Continental Shelf Research*, **90**: 109-116. DOI: 10.1016/j.csr.2014.01.019.

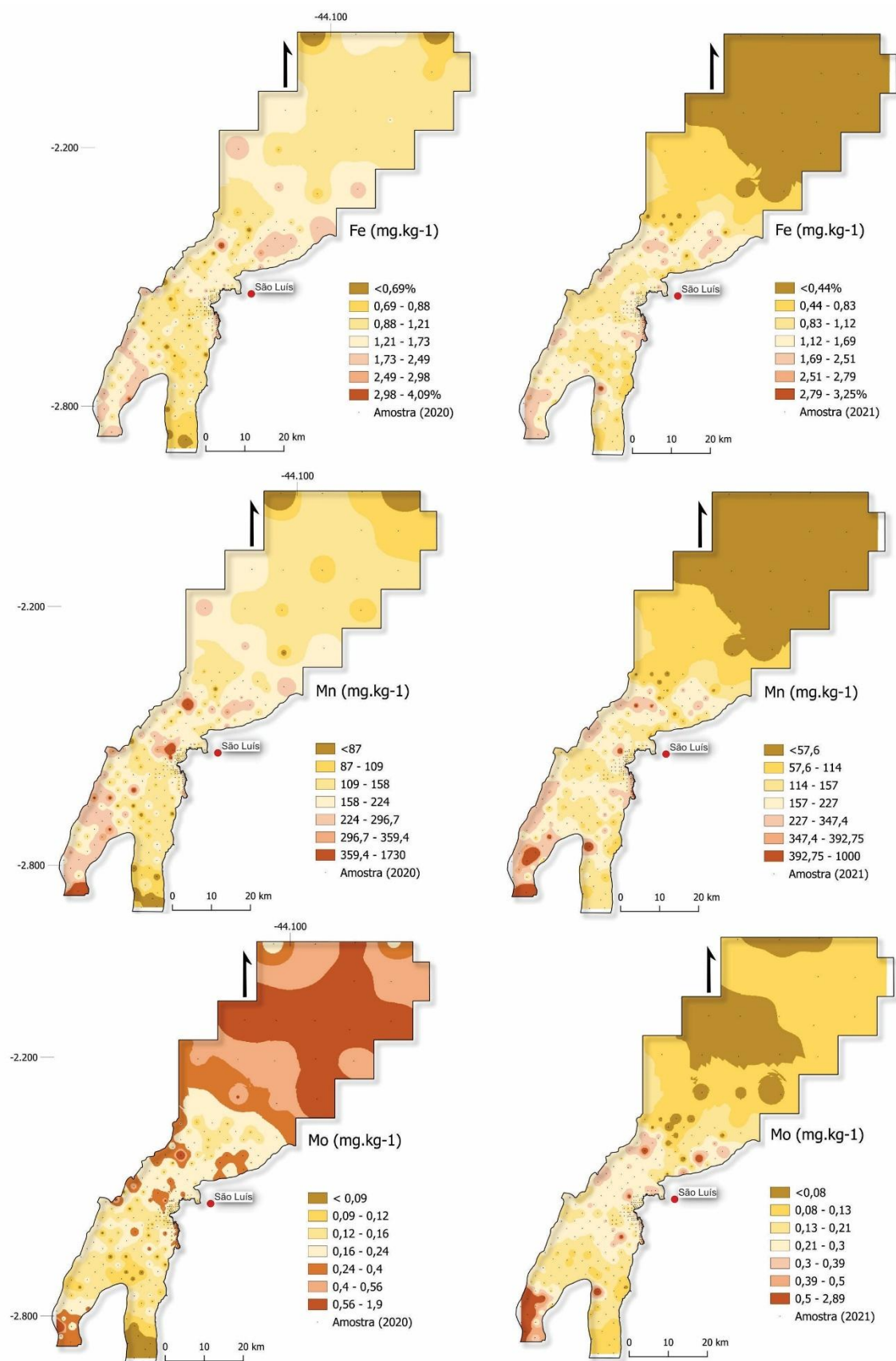
- Sottolichio A., Hanquiez V., Périnotto H., Sabouraud L., Weber O. 2013. Evaluation of the recent morphological evolution of the Gironde estuary through the use of some preliminary synthetic indicators. *Journal of Coastal Research*, **65**(sp2): 1234-1239. DOI: 10.2112/SI65-207.1.
- South32 Limited. 2023. *Annual Report 2023*. Perth, South32, 168 p. Disponível em: <https://www.south32.net/docs/default-source/annual-reporting-suite/2023/annual-report-2023.pdf>.
- Sousa C. J. S. 2021. *Análise da vulnerabilidade socioambiental da Ilha do Maranhão*. PhD Theses, em Geografia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 198 p.
- Sousa C. S., Klein E. L., Vasquez M. L., Lopes E. C. S., Teixeira S. G., Oliveira J. K. M., Moura E. M., Leão M. H. B. 2012. Mapa geológico e recursos minerais do Estado do Maranhão. In: Klein E. L. & Sousa C. S. (org.). *Geologia e recursos minerais do Estado do Maranhão: Sistema de Informações Geográficas – Sig*, Escala 1:750.000. Belém, Cprm.
- Souza Filho P. W. M., Sahoo P. K., Silva M. S. d., Dall’Agnol R., Medeiros Filho C. A., Leite A. S., Ferreira Júnior J. d. S., Nascimento Junior W. d. R., Silva G. d. S. e., Salomão G. N., Sarracini F., Silva Junior R. O., Costa M. F. d. 2022. Methodological approach and general guidelines to geochemical mapping and background-baseline analysis for environmental assessment: a case study in the Carajás Mineral Province, Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, **52**(4). DOI: 10.1590/2317-4889202220220018.
- Smith D. B., Smith S. M., Horton J. D. 2013. History and evaluation of national scale geochemical data sets for the United States. *Geoscience Frontiers*, **4**(2): 167–183. DOI: 10.1016/j.gsf.2012.07.002.
- Summerfield M. A. & Hulton N. J. 1994. Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of Geophysical Research*, **99**(B7): 13871-13883.
- Sun Y., Xiong H., Lee M.-T., Brodie C., Zong Y. 2021. Geochemical dynamics and depositional history from mangrove sediments within the Pearl River estuary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **584**. DOI: 10.1016/j.palaeo.2021.110701.
- Sutherland R. A. 2000. Bed sediment associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, **39**(6): 611–627. DOI: 10.1007/s002540050473.
- Teixeira S. G. & Souza Filho P. W. M. 2009. Mapeamento de ambientes costeiros tropicais (Golfão Maranhense, Brasil) utilizando imagens de sensores remotos orbitais. *Revista Brasileira de Geofísica*, **27**(Supl. 1): 69-82.
- Tian K., Huang B., Xing Z., Hu W. 2017. Geochemical baseline establishment and ecological risk evaluation of heavy metals in greenhouse soils from Dongtai, China. *Ecological Indicators*, **72**: 510–520. DOI: 10.1016/j.ecolind.2016.08.037.
- Tobler, W. R. 1970. A Computer Movie Simulating Urban Growth in the Detroit Region. *Economic Geography*. 234–240. DOI:10.2307/143141.
- Truckenbrodt W., Nascimento M. S., Góes A. M. 2005. Distribuição de minerais pesados em arenitos de formações fanerozóicas no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. In: Goes A. M., Nascimento M. S., Truckenbrodt W. (org.). *Contribuições a geologia da Amazônia*. Belém, Sbg, **4**:180-189.

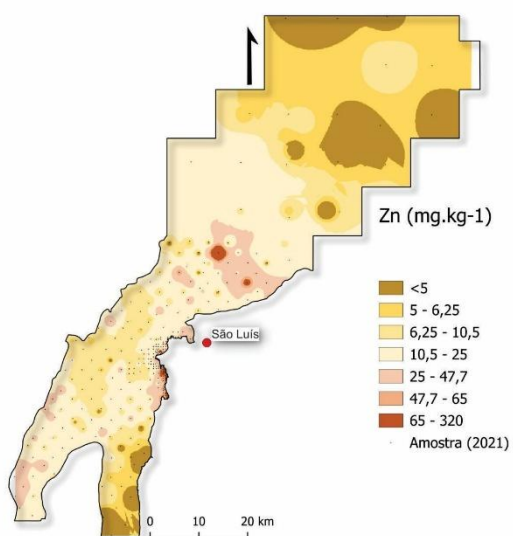
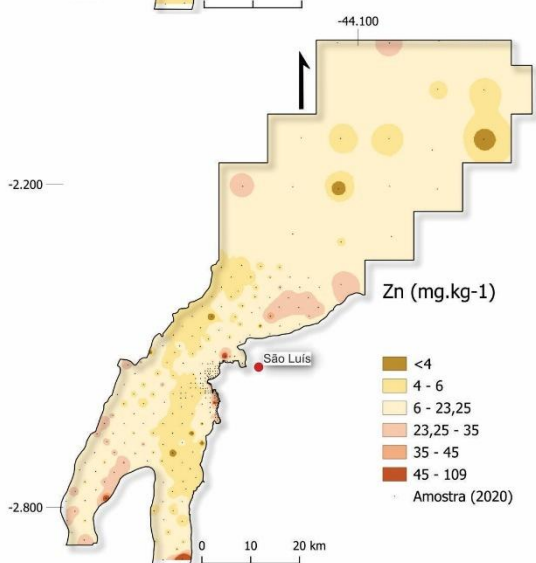
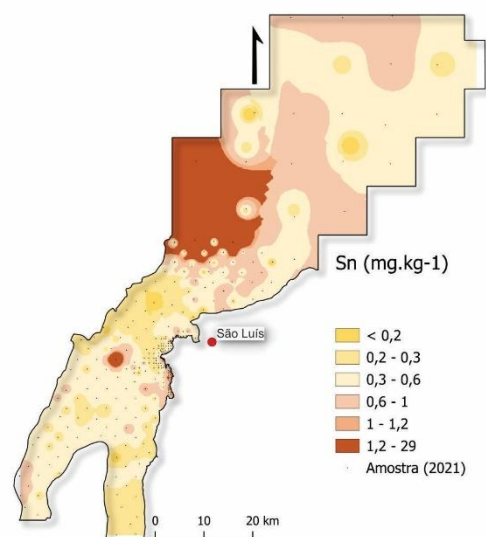
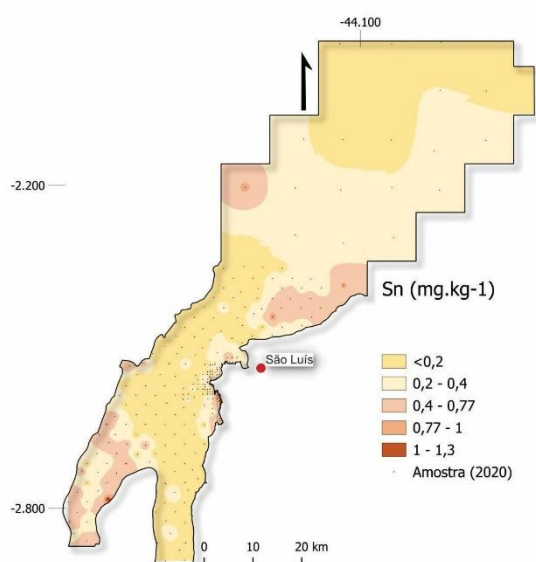
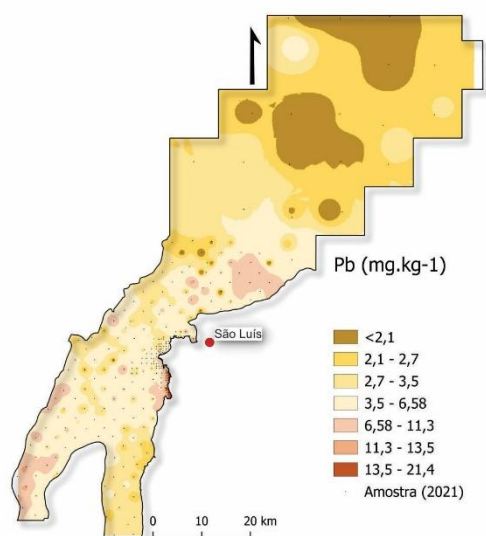
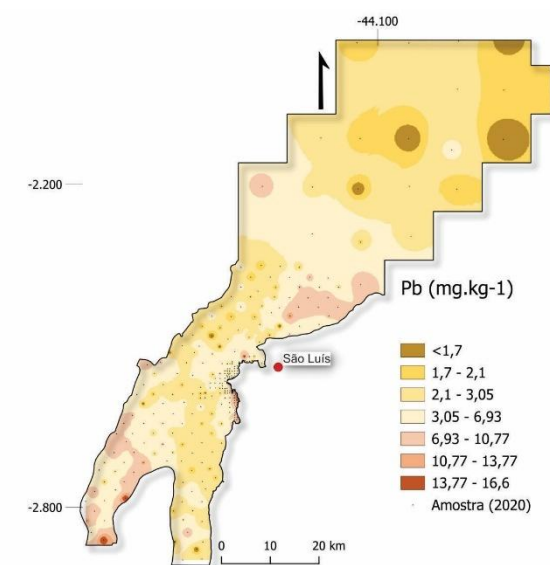
- Tukey J. W. 1977. *Exploratory data analysis*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 688 p.
- Turekian K. K. & Wedepohl K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, **72**(2): 175-192.
- Valdés J., Ortlieb L., Sifeddine A., Castillo A. 2023. Human-induced metals accumulation in sediments of an industrialized bay of northern Chile. An enrichment and ecological risk assessment based on preindustrial values. *Marine Pollution Bulletin*, **189**: 114723. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2023.114723.
- Vale S.A. 2020. *Estrada de Ferro Carajás: Relatório de Sustentabilidade*. Rio de Janeiro, Vale. Disponível em: <https://www.vale.com/w/trem-de-passageiros-da-estrada-de-ferro-caraj%C3%AAs-volta-a-circular-no-dia-17>.
- Vale S.A. 2023. *Relatório da Administração*. Rio de Janeiro, Vale, 180 p. Disponível em: <https://publicidadelegal.valor.com.br/valor/2024/03/01/VALE1574586001032024.pdf>.
- Vaz P. T., Rezende N. G. A. M., Wanderley Filho J. R. 2007. Bacia do Parnaíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, **15**(2): 253-264. Disponível em: <https://bgp.petrobras.com.br/bgp/article/view/308>. Acesso em: 01/10/2022.
- Venturieri A., Homma A. K. O., Menezes A. J. E. A., Araújo E. C. E., Nunes G. M. V. C., Nascimento Junior J. D. B., Frazão J. M. F., Silva L. G. T., Toledo M. M., Valente M. A., Buosi T. 2017. *Potencialidade agrícola de municípios ao longo da ferrovia Carajás-Itaqui, entre Santa Inês e São Luís, MA*. Belém, PA, Embrapa Amazônia Oriental, 129 p. (Documentos / Embrapa Amazônia Oriental, 433). ISSN 1517-2201.
- Winterwerp J. C. & van Kesteren W. G. M. 2004. *Introduction to the Physics of Cohesive Sediment Dynamics in the Marine Environment*. Developments in Sedimentology. Elsevier, Amsterdam, **56**:466 p.
- Xavier D. A., Santos V. F. D., Miranda A. G. O., Berredo J. F. 2020. Determination of background geochemistry of an Amazon estuary: The Cunani Estuary - Amapá. *Marine Pollution Bulletin*, **155**: 111144. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111144.
- Xiong Y. & Zuo R. 2020. Recognizing multivariate geochemical anomalies for mineral exploration by combining deep learning and one-class support vector machine. *Computers and Geosciences*, **140**: 104484.
- Xuejing X., Xuzhan M., Tianxiang R. 1997. Geochemical mapping in China. *Journal of Geochemical Exploration*, **60**: 99-113. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/263274841_Multiscale_geochemical_mapping_in_China. Acesso em: 13/10/2023.
- Zare F., Vaezi A., Tavakoli V., Lak R. 2025. Assessing pollution and ecological risks of potentially toxic elements in surface sediments of the north-central Persian Gulf. *Regional Studies in Marine Science*, **85**: 104159. DOI: 10.1016/j.rsma.2025.104159.
- Zhang J. & Mo L. 2022. Distribution, historical variations, and geochemical fractions of toxic trace metals and their ecological risks in sediments of the Nanliu River Estuary, South China. *Ecological Indicators*, **145**: 109708. DOI: 10.1016/j.ecolind.2022.109708.

**APÊNDICE A - VALORES DE CONCENTRAÇÃO (AQUA RÉGIA / ICP-MS)
EM INTERVALOS QUARTÍLICOS PARA ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS NO CESH NO PERÍODO SECO (2020) E
CHUVOSO (2021).**









APÊNDICE B – ESTATÍSTICA DESCRITIVA TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.

BSM-01

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO ₂	0,01	0	0,59	-0,01	46,97	2,69	0,06	42,37	46,82	52,97
TiO ₂	0,01	0	-0,4	-0,18	0,88	0,03	0,03	0,82	0,88	0,92
COT	0,01	0	-0,27	-0,92	2,23	0,85	0,38	0,53	2,35	3,4
Al	0,01	0	-0,01	-0,89	2,82	0,22	0,08	2,46	2,82	3,21
As	0,1	0	1,29	0,65	9,30	1,37	0,15	7,80	8,75	12,2
Ba	10	0	-3,74	14,00	59,29	2,67	0,05	50,00	60,00	60
Ca	0,01	0	0,24	-0,65	1,02	0,22	0,22	0,67	1,02	1,41
Cd	0,01	0	2,92	9,57	0,04	0,03	0,61	0,02	0,04	0,13
Co	0,1	0	-0,34	-0,68	11,56	0,59	0,05	10,6	11,60	12,4
Cr	1	0	-0,38	-1,31	54,00	2,72	0,05	50	54,50	57
Cu	0,2	0	0,44	-0,47	15,73	1	0,06	14,3	15,60	17,7
Fe	0,01	0	0,69	-0,24	3,86	0,3	0,08	3,47	3,77	4,50
Hg	0,01	0	-0,31	2,92	0,03	0	0,16	0,02	0,03	0,04
Mn	5	0	-1,01	-0,05	432,57	84,47	0,20	267	460,5	530
Mo	0,05	0	1,51	1,93	0,68	0,36	0,52	0,35	0,52	1,59
Ni	0,2	0	-0,23	-0,84	22,41	1,69	0,08	19,4	22,90	25
Pb	0,2	0	0,47	0,10	18,33	1,29	0,07	16,2	18,15	20,7
S	0,01	0	2,28	5,74	0,65	0,47	0,72	0,32	0,48	2,03
Sn	0,2	0	0,57	0,73	1,44	0,07	0,05	1,3	1,4	1,6
V	1	0	0,27	0,34	48,64	2,59	0,05	44	49	54
Zn	2	0	-0,57	1,9	55	2,57	0,05	49	55	60

BSM-02

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO ₂	0,01	0	0,97	0,87	53,80	3,66	0,07	48,46	53,10	62,24
TiO ₂	0,01	0	-0,06	-0,89	0,86	0,03	0,03	0,81	0,86	0,91
COT	0,01	0	-0,47	-0,45	2,74	0,47	0,17	1,80	2,90	3,40
Al	0,01	0	0,26	-0,34	2,44	0,35	0,14	1,80	2,35	3,01
As	0,1	0	0,23	-1,03	9,44	1,23	0,13	7,50	9,25	11,60
Ba	10	0	-0,02	0,30	50,71	6,16	0,12	40,00	50,00	60,00
Ca	0,01	0	1,24	3,10	0,81	0,09	0,11	0,67	0,80	1,04
Cd	0,01	0	-0,22	1,15	0,02	0,01	0,29	0,01	0,02	0,03
Co	0,1	0	-0,35	0,14	9,67	0,93	0,10	7,70	9,70	11,20
Cr	1	0	0,25	-0,50	44,71	5,44	0,12	35,00	43,50	54,00
Cu	0,2	0	1,06	0,83	13,91	0,93	0,07	12,80	13,70	16,10

Fe	0,01	0	0,32	-0,05	3,21	0,52	0,16	2,30	3,18	4,24
Hg	0,01	0	2,45	7,35	0,03	0,01	0,43	0,02	0,03	0,07
Mn	5	0	0,83	0,66	314,79	96,94	0,31	171,00	300,50	530,00
Mo	0,05	0	1,02	1,02	0,77	0,29	0,37	0,45	0,74	1,45
Ni	0,2	0	-0,37	0,41	18,32	1,83	0,10	14,30	18,15	21,20
Pb	0,2	0	0,39	-0,06	13,78	1,53	0,11	11,50	13,90	17,00
S	0,01	0	1,69	3,51	1,14	0,62	0,55	0,47	1,03	2,82
Sn	0,2	0	-0,80	1,00	1,17	0,11	0,10	0,90	1,20	1,30
V	1	0	0,20	-0,89	42,50	5,13	0,12	34,00	42,00	50,00
Zn	2	0	2,49	5,58	61,36	45,04	0,73	35,00	46,00	191,00

BSM-03

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO2	0,01	0	0,83	1,11	57,28	2,56	0,04	53,50	57,03	63,12
TiO2	0,01	0	-0,66	0,16	0,83	0,04	0,05	0,75	0,83	0,88
COT		0	0,94	0,30	2,47	0,53	0,21	1,70	2,30	3,60
Al	0,01	0	-1,09	1,41	1,66	0,25	0,15	1,04	1,66	1,96
As	0,1	0	1,54	2,04	9,94	2,38	0,24	7,70	9,60	15,90
Ba	10	0	-0,79	-1,62	36,67	4,88	0,13	30,00	40,00	40,00
Ca	0,01	0	0,18	-0,54	2,42	0,50	0,21	1,67	2,34	3,39
Cd	0,01	0	-1,67	0,90	0,02	0,00	0,23	0,01	0,02	0,02
Co	0,1	0	-0,58	0,10	7,47	0,98	0,13	5,30	7,30	8,80
Cr	1	0	-0,70	-0,08	37,47	5,30	0,14	26,00	37,00	44,00
Cu	0,2	0	-0,44	0,28	10,31	1,16	0,11	7,70	10,10	12,00
Fe	0,01	0	-1,56	3,33	2,49	0,26	0,10	1,79	2,53	2,86
Hg	0,01	0	3,66	13,72	0,08	0,16	2,10	0,02	0,03	0,66
Mn	5	0	0,79	-1,06	272,67	80,24	0,29	197,00	249,00	403
Mo	0,05	0	0,10	0,29	0,46	0,11	0,23	0,26	0,46	0,66
Ni	0,2	0	-0,43	0,02	14,25	1,92	0,13	10,10	14,20	17,30
Pb	0,2	0	-1,01	1,49	11,69	1,42	0,12	8,10	11,60	13,50
S	0,01	0	0,96	-0,41	0,54	0,36	0,66	0,23	0,30	1,31
Sn	0,2	0	0,41	0,10	0,84	0,14	0,17	0,60	0,80	1,10
V	1	0	-1,19	1,86	34,47	4,09	0,12	24,00	34,00	39,00
Zn	2	0	-1,07	1,64	35,33	4,47	0,13	24,00	35,00	41,00

BSM-04

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO2	0,01	0	0,17	-1,59	71,01	10,02	0,14	58,40	70,60	85,60
TiO2	0,01	0	-0,21	-2,09	0,78	0,22	0,29	0,48	0,82	1,00
COT		0	0,01	-2,21	1,37	0,81	0,59	0,41	1,38	2,36
Al	0,01	0	0,11	-1,26	1,61	0,73	0,45	0,64	1,66	2,79

As	0,1	0	0,08	-1,30	6,60	2,76	0,42	3,00	6,50	11,00
Ba	10	0	0,22	-1,39	35,00	8,12	0,23	24,00	35,00	47,00
Ca	0,01	0	0,22	-2,19	0,46	0,36	0,79	0,12	0,39	0,90
Cd	0,01	10	-0,28	0,24	0,02	0,01	0,41	0,01	0,02	0,03
Co	0,1	0	0,02	-1,91	8,36	2,99	0,36	4,60	8,25	12,30
Cr	1	0	-0,21	-1,24	32,90	11,04	0,34	15,00	33,50	48,00
Cu	0,2	0	-0,04	-1,78	11,27	4,17	0,37	5,30	11,00	16,90
Fe	0,01	0	-0,28	-0,41	2,32	0,55	0,24	1,32	2,32	3,16
Hg	0,01	10	-0,20	1,08	0,02	0,01	0,40	0,01	0,02	0,04
Mn	5	0	0,45	0,61	141,9	34,36	0,24	87	142,5	209
Mo	0,05	0	0,16	-2,03	1,23	0,81	0,66	0,34	1,16	2,38
Ni	0,2	0	-0,19	-1,43	12,30	4,51	0,37	5,40	12,70	18,70
Pb	0,2	0	-0,03	-1,77	7,97	3,12	0,39	3,70	7,80	11,90
S	0,01	0	0,93	-1,00	0,77	0,39	0,52	0,42	0,59	1,41
Sn	0,2	0	-0,11	-0,86	0,86	0,29	0,34	0,40	0,90	1,30
V	1	0	-0,12	-1,85	27,80	10,91	0,39	13,00	28,50	42,00
Zn	2	0	0,01	-1,97	30,50	11,59	0,38	15,00	30,00	46,00

BSM-05

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO2	0,01	0	3,33	13,11	53,75	4,39	0,08	49,40	52,80	70,80
TiO2	0,01	0	0,48	0,88	0,98	0,02	0,02	0,93	0,98	1,04
COT		0	1,08	3,44	1,22	0,20	0,16	0,88	1,23	1,82
Al	0,01	0	-1,09	1,69	2,51	0,41	0,17	1,38	2,54	3,03
As	0,1	0	-0,16	-0,95	9,15	1,35	0,15	7,00	9,00	11,00
Ba	10	0	-0,64	-0,37	48,50	5,21	0,11	38,00	50,00	55,00
Ca	0,01	0	-2,18	5,93	0,67	0,17	0,26	0,09	0,73	0,86
Cd	0,01	0	-0,08	-0,25	0,02	0,01	0,31	0,01	0,02	0,03
Co	0,1	0	-2,17	7,23	14,18	1,44	0,10	9,20	14,35	16,00
Cr	1	0	-1,99	5,76	49,90	5,38	0,11	32,00	50,00	56,00
Cu	0,2	0	-2,07	6,68	17,96	1,64	0,09	12,40	18,00	20,30
Fe	0,01	0	-2,16	7,14	3,31	0,34	0,10	2,15	3,39	3,82
Hg	0,01	15	-0,21	-1,47	0,02	0,01	0,50	0,01	0,02	0,03
Mn	5	0	-0,02	-0,73	307,80	56,22	0,18	210,00	308,50	411,00
Mo	0,05	0	1,40	4,01	0,68	0,20	0,29	0,40	0,68	1,31
Ni	0,2	0	-2,24	6,90	19,07	2,17	0,11	11,60	19,50	21,20
Pb	0,2	0	-1,93	6,26	13,63	1,23	0,09	9,50	13,65	15,20
S	0,01	0	-0,44	-0,39	0,78	0,33	0,43	0,05	0,83	1,27
Sn	0,2	0	-1,71	4,34	1,22	0,13	0,11	0,80	1,25	1,40
V	1	0	-1,95	5,30	44,05	4,61	0,10	29,00	45,00	50,00
Zn	2	0	-2,03	6,20	48,80	4,99	0,10	32,00	49,50	55,00

BSM-06

	LLD	%<LLD	Assimetria	Curtose	Média	DP (σ)	CV	Min	Mediana	Máx
SiO₂	0,01	0	-0,50	-0,27	60,54	3,63	0,06	53,50	60,70	65,90
TiO₂	0,01	0	-1,34	3,28	1,03	0,02	0,02	0,98	1,03	1,05
COT		0	0,70	-1,02	0,96	0,21	0,22	0,73	0,85	1,35
Al	0,01	0	0,55	1,32	2,06	0,27	0,13	1,66	2,12	2,71
As	0,1	0	0,53	-0,75	9,13	1,46	0,16	7,00	9,00	12,00
Ba	10	0	-0,37	0,56	43,47	3,54	0,08	36,00	44,00	50,00
Ca	0,01	0	3,59	13,31	0,15	0,17	1,13	0,08	0,09	0,76
Cd	0,01	6	0,41	-1,11	0,02	0,01	0,49	0,01	0,02	0,03
Co	0,1	0	2,77	9,09	13,65	3,06	0,22	10,90	12,50	23,70
Cr	1	0	0,05	-0,26	43,80	4,06	0,09	37,00	44,00	52,00
Cu	0,2	0	0,43	-0,72	15,05	1,38	0,09	13,10	14,80	17,70
Fe	0,01	0	-0,75	-0,24	2,89	0,30	0,10	2,24	2,86	3,19
Hg	0,01	0	1,08	0,96	0,02	0,01	0,35	0,01	0,02	0,04
Mn	5	0	-0,06	-0,43	291,87	114,67	0,39	96,00	291,00	497
Mo	0,05	0	3,71	14,10	1,00	0,88	0,88	0,60	0,73	4,15
Ni	0,2	0	0,31	-0,24	17,01	1,96	0,12	13,70	16,50	20,90
Pb	0,2	0	0,49	-0,55	12,15	0,90	0,07	10,80	12,00	13,90
S	0,01	0	1,19	-0,39	0,29	0,36	1,24	0,04	0,07	1,01
Sn	0,2	0	1,33	2,24	1,06	0,13	0,12	0,90	1,00	1,40
V	1	0	0,70	2,02	39,20	3,10	0,08	34,00	39,00	47,00
Zn	2	0	0,33	0,59	43,67	4,25	0,10	36,00	43,00	53,00

APÊNDICE C – VALORES DE BACKGROUND PARA OS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.

Valores calculados de *background* natural e análise estatística descritiva das concentrações de elementos potencialmente tóxicos (EPT) e Al e Fe, nos testemunhos BSM-01 a BSM-06. Nota: limite mínimo de detecção (LLD), percentual de amostras abaixo do limite mínimo de detecção (%<LLD), valor mínimo (Min), percentis (P25, Mediana, P75, P90, P98), máximo (Max), mMAD (mediana $\pm$ 2* Desvio Absoluto da Mediana) e TIF (Tukey's Inner Fences). As concentrações de Alumínio (Al) e Ferro (Fe) são expressas em percentual (%), enquanto os demais elementos em mg.kg⁻¹.

BSM-01						BSM-02				
	P75	P90	P98	mMAD	TIF	P75	P90	P98	mMAD	TIF
Al	3,01	3,06	3,17	3,40	3,62	2,59	2,96	3	2,99	3,23
As	9,53	11,54	12,12	10,48	11,45	10,38	10,91	11,44	12,49	13,86
Ba	60	60	60	60	60	50	60	60	50	50
Cd	0,04	0,06	0,11	0,09	0,06	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Co	11,98	12,28	12,40	12,68	13,02	10,35	10,67	11,07	12,01	12,71
Cr	56,75	57	57	62,24	64,24	47,75	52,4	53,74	53,21	60,01
Cu	16,48	16,91	17,52	18,30	18,96	14,4	14,94	15,81	15,76	16,36
Fe	4,1	4,22	4,43	4,41	4,85	3,55	3,81	4,15	4,39	4,92
Hg	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,06	0,05	0,06
Mn	488,25	512	526,10	577,04	709,46	354	437,9	512,06	549,76	617,46
Mo	0,87	1,1	1,48	1,1	2,11	0,89	1,06	1,35	2,08	2,02
Ni	23,38	24,44	24,87	27,45	26,78	19,85	20,49	21,07	22,07	24,39
Pb	18,63	20,29	20,65	19,69	20,06	14,55	15,3	16,56	17,49	17,95
Sn	1,5	1,5	1,57	1,40	1,66	1,28	1,3	1,3	1,52	1,59
V	50	51,4	53,48	53,73	54,86	45	50	50	53,93	56,89
Zn	56	57	59,22	58,04	58,73	50,75	111,80	176,96	67,07	71,85

BSM-03						BSM-04				
	P75	P90	P98	mMAD	TIF	P75	P90	P98	mMAD	TIF
Al	1,87	1,91	1,95	2,2	2,4	2,1	2,36	2,7	4,85	5,74
As	10,15	13,16	15,42	15,31	14,24	8,75	9,2	10,64	15,1	20,19
Ba	40	40	40	40	61,58	39,75	46,1	46,82	63,39	66,35
Cd	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04
Co	8,3	8,56	8,74	10,29	10,49	10,7	11,94	12,23	18,38	24,25
Cr	41	43,6	44	50,14	52,01	40,75	45,3	47,46	71,18	85,08
Cu	11,2	11,72	11,94	12,89	14,11	15,08	15,55	16,63	28,24	37,76
Fe	2,66	2,69	2,81	2,89	3,04	2,75	2,82	3,09	3,92	4,64
Hg	0,03	0,11	0,51	0,1	0,06	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06
Mn	333	398,6	402,44	442,75	669,02	159,25	175,7	202,34	231,8	246,02

Mo	0,51	0,6	0,65	0,6	0,65	1,96	2,09	2,32	8,32	16,01
Ni	15,85	16,28	17,0 5	19,48	21,1	15,85	16,45	18,25	26,41	37,05
Pb	12,85	13,1	13,3 9	15,52	16,34	10,5	11,81	11,88	19,22	25,74
Sn	0,9	1,02	1,1	1,13	1,19	1	1,21	1,28	1,85	1,71
V	38	38,6	39	43,67	46,96	36,75	39,3	41,46	75,14	91,52
Zn	39	39,6	40,7 2	48,21	49	41,25	42,4	45,28	81,99	111,46

BSM-05						BSM-06				
	P75	P90	P98	mMAD	TIF	P75	P90	P98	mMAD	TIF
Al	2,8	2,99	3,01	3,38	3,68	2,16	2,28	2,59	2,56	2,57
As	10	11	11	12,52	13,98	10	11	11,72	12,75	13,98
Ba	52	55	55	63,95	65,14	45	47,2	49,44	47,1	49,03
Cd	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,07	0,06
Co	15,13	15,36	15,91	16,85	17,5	14,05	15,08	21,38	17,3	17,58
Cr	54	54,1	55,05	61,41	64,44	46,5	47	50,6	53,49	57,21
Cu	18,93	19,43	19,73	19,7	20,97	16,1	16,78	17,48	17,63	19,63
Fe (%)	3,53	3,57	3,61	3,85	4,02	3,15	3,19	3,19	3,77	3,88
Hg	0,03	0,03	0,03	0,07	0,16	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03
Mn	346,75	380,1	382,5	450,74	490	343	433,6	482,72	485,77	619,08
Mo	0,78	0,83	0,89	1,14	1,4	0,92	1,03	3,28	1,08	1,38
Ni	20,55	20,91	21,01	23,44	24,81	18,4	19,3	20,56	20,63	23,12
Pb	14,33	14,75	15,2	15,42	16,24	12,7	13,34	13,79	13,97	14,73
Sn	1,3	1,3	1,31	1,41	1,51	1,1	1,2	1,34	1,33	1,27
V	47	48	48,1	51,32	54,18	41	41	45,32	45,22	47,83
Zn	52	53,1	54,05	57,49	60,51	46	48	51,6	49,51	54,67



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **ALESSANDRO SABÁ LEITE**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ALESSANDRO SABÁ LEITE** orientando do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA), e composta pelos professores doutores Renato Campello Cordeiro (UFF), Otavio Augusto Boni Licht (UFPR), José Augusto Martins Correa (UFPA) e Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter (UFPA), reunida de forma remota, após apresentação da sua tese intitulada “**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR E VALORES DE REFERÊNCIA AMBIENTAL EM UM ESTUÁRIO TROPICAL DE MACROMARÉ: COMPLEXO ESTUARINO SÃO MARCOS, BRASIL**”, emite o seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura, no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de tese tradicional. Dessa forma, o manuscrito atende às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Por cumprir com todas as exigências, a banca examinadora decidiu por unanimidade **aprovar a tese de doutorado de ALESSANDRO SABÁ LEITE**.

Belém, 29 de setembro de 2025


Prof. Dr. Lima da Costa (UFPA)



RENATO CAMPELLO CORDEIRO
Data: 29/10/2025 03:15:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Renato Marcondes Campello Cordeiro (UFF)

Documento assinado digitalmente



OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT
Data: 30/09/2025 08:56:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht (UFPR)

Documento assinado digitalmente



VINICIUS TAVARES KUTTER
Data: 29/09/2025 18:51:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter (UFPA)

Documento assinado digitalmente



JOSE AUGUSTO MARTINS CORREA
Data: 30/09/2025 08:28:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)