



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

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DE  
FUNDO DO RIO MURUCUPÍ, BARCARENA – PA**

**Dissertação apresentada por:**

**RAFAEL MELO DOS REIS**

**Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Correa**

---

**Belém  
2011**

Dedico esse trabalho aos meus amados e queridos pais Maria de Lourdes Melo dos Reis e Oscar Teixeira dos Reis por terem me ensinado todos os bons valores que sei, sempre me guiando e encorajando a ser uma pessoa de bem por qualquer lugar por onde eu passe; por terem me oferecido tamanho amor, confiança e compreensão em todos os momentos da vida; ajudando, sem medir esforços, a construir a pessoa que sou; e sem os quais eu jamais poderia chegar onde estou agora.



**Universidade Federal do Pará  
Instituto de Geociências  
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica**

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO  
MURUCUPÍ, BARCARENA - PA**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:**

**RAFAEL MELO DOS REIS**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de  
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

**Data de aprovação: 15 / 07 / 2011**

**Banca Examinadora:**

**Prof. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA  
(Orientador - UFPA)**

**Prof.ª ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE  
(Membro UFAM)**

**Prof. LUIZ ORUDE DE LACERDA  
(Membro UFC)**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida, saúde e por todas as oportunidades que me proporcionou;

À minha família – Maria de Lourdes Melo dos Reis, Oscar Teixeira dos Reis e Renata Melo dos Reis – pelo apoio irrestrito e incondicional;

À minha queridíssima Flavia Farias pelo apoio, amor e compreensão que me fortaleceram nos momentos mais difíceis durante o desenvolvimento desta dissertação;

Ao Instituto de Geociências em especial ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, que me acolheu e permitiu utilizar sua infra-estrutura durante todo o curso;

Ao Professor Dr. José Augusto Martins Correa pela oportunidade, confiança e disposição em me orientar neste trabalho;

Aos Técnicos dos Laboratórios de Hidroquímica, Sedimentologia, Difração de Raios-x e Análises Químicas da UFPA/IG/PPGG, pelo fundamental auxílio nas práticas laboratoriais, em especial à Leila Hana e ao técnico João Lopes pela paciência e auxílio que me ofereceram durante o trabalho;

Às amigas Paloma Camargo e Elma Oliveira pela importantíssima e generosa ajuda durante a realização deste trabalho;

A todos os colegas de trabalho da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho, em especial a Célio José Pereira da Costa, Mozart Siqueira da Silva, Sidney Máximo Arrifano Romero e Paulo Baltazar Diniz;

A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, oferecendo incentivo, alegria, confiança e apoio intelectual e psicológico, o meu sincero muito obrigado.

“Com delicadeza, você pode abalar o  
mundo!”  
(Mahatma Ghandi)

## RESUMO

O crescimento de núcleos urbanos e do pólo industrial em Barcarena tem causado alterações substanciais nos corpos hídricos que os cercam, sobretudo na qualidade da água, decorrentes de *inputs* de elementos-traço potencialmente tóxicos, conforme mostraram os trabalhos de Pereira *et. al.* (2007), Víglio (2008), Porto (2009) e Pereira (2009). Em acréscimo, grandes acidentes ambientais têm sido registrados, ligados principalmente ao rompimento ou transbordamento de barragens de acumulação de rejeitos industriais. Neste contexto, nos anos de 2003 e de 2009, a bacia do rio Murucupi, que comporta os núcleos urbanos de Vila dos Cabanos e Laranjal, foi contaminada por rejeitos do processo de beneficiamento de bauxita, conhecido como “lama vermelha”. O objetivo deste trabalho foi avaliar preliminarmente a qualidade dos sedimentos de fundo do rio Murucupí e a distribuição de elementos maiores ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $Na_2O$ ) e traço (Zr, V, Cr, Th, Hf, Ga, La, Sc, Pb, Nb, As, Cd, Cu, Hg, Ni e Zn), enriquecidos na lama vermelha, ao longo do rio. Para isto, foram coletadas triplicatas de testemunhos de 50 cm de profundidade nos sedimentos de fundo, em sete pontos ao longo do rio Murucupi, no trecho de 5,3 Km compreendido entre a ponte de acesso à Vila dos Cabanos (ponto M-1) e a foz do rio (ponto M-7). Cada testemunho coletado em campo foi subdividido em laboratório em cinco intervalos de profundidade: 0-10 cm (intervalo A), 10-20 cm (intervalo B), 20-30 cm (intervalo C), 30-40 cm (intervalo D) e 40-50 cm (intervalo E). As triplicatas de testemunhos de cada ponto amostrado de respectivas profundidades foram totalmente homogeneizadas, posteriormente, sendo realizadas análises granulométricas, mineralógicas e químicas em cada amostra. Os resultados demonstraram que os sedimentos são compostos principalmente de quartzo, minerais do grupo das micas, principalmente muscovita, e albita, além de argilominerais – caulinita, esmectita e ilita. As concentrações superficiais dos elementos maiores  $P_2O_5$  e S, e dos elementos-traço V, Cr, Ga, Pb, Hg e Zn, foram elevadas no ponto M-1 com forte diminuição em direção à foz, indicando contaminação por descargas de *runoff* urbano e esgotos domésticos provenientes de Vila dos Cabanos e Laranjal. Por outro lado, as concentrações superficiais de S, As e Pb, foram altas no ponto M-7, indicando contribuições destes elementos provenientes do “furo” do Arrozal, advindos possivelmente do porto de Barcarena e adjacências, trazidas para a foz do rio Murucupi por meio dos movimentos de maré. As concentrações destes elementos-traço nos sedimentos superficiais estiveram

muito abaixo dos valores medidos por Braga (2007) na lama vermelha. Este fato está associado a diferença metodológica utilizada na análise química e à espessura da amostra. Porém, as correlações estatísticas obtidas entre o Al e Cr, V, Ga e Th, e entre Mg, K e Hf, La, Sc e Zr, assim como, entre Mg, K e a fração granulométrica “silte + argila” no decorrer da profundidade, demonstram que há uma “assinatura geoquímica” dos eventos de contaminação por lama vermelha, registrada nos sedimentos no intervalo A dos testemunhos coletados no leito do rio Murucupi. Os resultados obtidos pela distribuição dos elementos com a profundidade mostram que, de maneira geral, os elementos maiores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO e  $\text{K}_2\text{O}$  estão associados a fração granulométrica “silte + argila”, enquanto que, as variações das concentrações dos elementos-traço, refletem principalmente condições ambientais mais favoráveis para a mobilização ou persistência desses elementos ao longo da profundidade. No que se refere à qualidade de sedimentos, as concentrações medidas para cada elemento foram comparadas com os índices de qualidade de sedimento, conhecidos como *Sediment Quality Guide Lines* – SQG, desenvolvidos pelo Canadá e adotados pelo Brasil pela resolução CONAMA nº 344/2004, e com os índices “baseados no consenso”, desenvolvidos por Macdonald *et al.* (2000), e ainda, com valores de referência do *background* da região. Em alguns locais, os sedimentos de fundo do rio Murucupi apresentaram concentrações acima de ISQG e abaixo de PEL para os seguintes elementos: 1) Cr no ponto M-1, intervalos A (38,4 mg.Kg-1) e E (43,1 mg.Kg-1); 2) Ni no ponto M-6, intervalo E (18,9 mg.Kg-1), e no ponto B-1, intervalos A (18,6 mg.Kg-1), B (18,3 mg.Kg-1), C (18,4 mg.Kg-1) e E (18,3 mg.Kg-1); 3) As no ponto M-1, intervalo C (5,9 mg.Kg-1); e 4) Hg no ponto M-1, intervalo E (0,199 mg.Kg-1), e no ponto M-2, intervalo E (0,233 mg.Kg-1). Estes resultados indicam que, nestes locais, efeitos adversos aos organismos bentônicos podem ocorrer em virtude das altas concentrações de Cr, Ni, As e Hg nos sedimentos de fundo, o que enseja estudos complementares de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos aquáticos. Destaca-se que os elementos Pb, Cu, Ni, As, Hg e Zn estão enriquecidos em relação ao valor adotado como referência do *background* regional em todos os pontos amostrados no rio Murucupi, sendo que, o Cr também apresentou enriquecimento em relação às concentrações medidas por Nascimento (2007) nos sedimentos de fundo do rio Guamá. De maneira geral, os resultados obtidos mostram que a contaminação nos sedimentos do rio Murucupi está muito mais associada a fontes difusas de poluição, provavelmente provenientes do *runoff* urbano e

descargas de esgotos domésticos a céu aberto, do que com os acidentes ambientais envolvendo a lama vermelha.

**PALAVRAS-CHAVE: GEOQUÍMICA. SEDIMENTOS DE FUNDO. LAMA VERMELHA. ELEMENTOS-TRAÇO. RIO MURUCUPÍ.**



## ABSTRACT

The development of industrial and urban centres in Barcarena often causes substantial changes in the bodies of water of surrounding areas, primarily in water quality, as a result of inputs of potentially toxic trace elements, as shown the studies of Pereira *et. al.* (2007), Víglio (2008), Porto (2009) e Pereira (2009). In addition, major environmental accidents has been recorded, mainly related to the disruption and overflow of accumulation dams of industrial waste. In this context, in 2003 and 2009, the river basin Murucupi, wich incudes the urban centres of Vila dos Cabanos and Laranjal, was contaminated by rejects from the beneficiation process bauxite, known as “red mud”. The objetive of this study was to assess preliminarily the bed sediment quality of Murucupi river and distribution of major elements ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ ) and trace (Zr, V, Cr, Th, Hf, Ga, La, Sc, Pb, Nb, As, Cd, Cu, Hg, Ni e Zn), enriched in red mud, along the river. For this, triplicate cores were collected with 50 cm deep in bed sediments, in seven ponits along the Murucupí river, in the 5,3 km stretch between the access bridge to the Vila dos Cabanos (M-1 point) and the river mouth (M-7 point). Each sediment core collected in the field was subdivided into five depth intervals in the laboratory: 0-10 cm (A interval), 10-20 cm (B interval), 20-30 cm (C interval), 30-40 cm (D interval) e 40-50 cm (E interval). The triplicate samples from each respective depth interval were then thoroughly homogenised, and later, size, mineralogical and chemical analyses were performed in each sample. The results showed that the sediments are primarily composed of quartz, mica group of minerals, priority muscovite, and albite, in addition to clay – kaolinite, smectite and illite. The superficial concentrations of the major elements  $\text{P}_2\text{O}_5$  and S, and of the trace elements V, Cr, Ga, Pb, Hg and Zn, were higher in M-1 point with a strong decrease toward to mouth, indicating contamination by discharges of urban runoff and domestic sewage from the Vila dos Cabanos and Laranjal. In other hand, the superficial concentrations of S, As and Pb, were high in M-7 point, indicating contributions of these elements from the Arrozal stream, possibily arising from the port of Barcarena and surrounding areas, brought to the mouth of the Murucupi river through tidal movements. The concentrations of these trace elements into beb sediments were much smaller than values measured by Braga (2007) in red mud. This fact is associated to methodological

differences used in a chemical analysis and to thickness of the sample. However, the statistical correlations performed among Al and Cr, V, Ga and Th, and among Mg, K and Hf, La, Sc and Zr, as well as among Mg, K and the "silt + clay" particle size fraction over the depth, demonstrate that there exists a "geochemical signature" of the events of contamination by red mud, recorded in A interval of sediment cores collected in the Murucupi river. The results obtained by the distribution of elements with depth showed that, in general, the major elements  $Al_2O_3$ , MgO and  $K_2O$  are associated with "silt + clay" particle size fraction, and that the variations in the concentrations of the trace elements, mainly reflect environmental conditions more favorable for mobilization or persistence of these elements over the depth. With regard to the sediments quality, the concentrations measured for each element were compared with sediment quality indices, known as Sediment Quality Guidelines – SQG, developed by Canada and adopted by Brazil through CONAMA resolution n° 344/2004, and with the indices "consensus-based", developed by Macdonalds *et al.* (2000), and also, with reference values of background in the region. Some places, the bed sediments of Murucupi river showed concentrations above ISQG and below PEL for the following elements: 1) Cr in M-1 point, A (38,4 mg.Kg<sup>-1</sup>) and E (43,1 mg.Kg<sup>-1</sup>) intervals; 2) Ni in M-6 point, E (18,9 mg.Kg<sup>-1</sup>) interval, and in point B-1, A (18,6 mg.Kg<sup>-1</sup>), B (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>), C (18,4 mg.Kg<sup>-1</sup>) and E (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>) intervals; 3) As in M-1 point, C (5,9 mg.Kg<sup>-1</sup>) interval; and 4) Hg in M-1 point, E (0,199 mg.Kg<sup>-1</sup>) interval, and in M-2 point, E (0,233 mg.Kg<sup>-1</sup>) interval. These results indicating that, in these sites, adverse effects to benthic organisms may occur due the high concentrations of Cr, Ni, As and Hg in bed sediments, which entails additional studies of bioavailability in sediments and toxicity in benthic organisms. Highlights that the elements Pb, Cu, Ni, As, Hg and Zn are enriched over the reference value of regional background at all points sampled in Murucupi river, being that the Cr enrichment also presented in relation to the concentration measured by Nascimento (2007) in bed sediments of Guamá river. and Pb enrichment only at specific points, related to the hydrodynamics of the river. The results obtained for the Ni raised two hypotheses: 1) in the basins of the Murucupi river and of the reference stream, may exist diffuse or eventual sources of contamination for the Ni; or 2) the Ni can be naturally enriched in the region, since the statistical correlations among Mg and Ni in the sediment cores of Murucupi river were good or excellent in nearly all depth intervals. In general, the results obtained showed that the contamination in sediments of Murucupi river is much more associated with diffuse sources of pollution, probably

from urban runoff and discharges of domestic sewage, than with the environmental accidents involving red mud.

**Key words:** Murucupí river, Geochemistry, Beb sediments, Red mud, Trace elements.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização da área de estudo, rio Murucupi da nascente à foz .....	6
Figura 2 – Representação esquemática do processo de produção de alumina .....	21
Figura 3 - Segunda nascente (b) e trechos identificados no rio Murucupi: (a) Trecho 1, (c) Trecho 2, e (d) Trecho 3 .....	24
Figura 4 – Pontos de coleta .....	25
Figura 5 – Difratômetro de raios-X do Instituto de Geociencias da UFPA .....	27
Figura 6 – Distribuição granulométrica espacial no rio Murucupi.....	31
Figura 7 – Distribuição granulométrica por intervalo de profundidade .....	33
Figura 8 – Curva das concentrações médias da fração “silte + argila” por intervalo de profundidade .....	34
Figura 9 – Difratograma da amostra M-3, padrão das amostras totais.....	35
Figura 10 – Difratogramas da amostra M-5, padrão dos argilominerais.....	36
Figura 11 – Distribuição superficial do conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos de fundo .....	37
Figura 12 – Distribuição das concentrações de matéria orgânica por intervalo de profundidade .....	40
Figura 13 – Curva das concentrações médias de matéria orgânica por intervalo de profundidade.....	41
Figura 14 – Distribuição espacial das concentrações de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, MgO e K <sub>2</sub> O, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi .....	43
Figura 15 – Distribuição espacial das concentrações de TiO <sub>2</sub> e Na <sub>2</sub> O, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi .....	43
Figura 16 – Distribuição espacial das concentrações de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e S, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi.....	44
Figura 17 – Distribuição das concentrações de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, K <sub>2</sub> O e S, por intervalo de profundidade .....	45
Figura 18 – Distribuição das concentrações de CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , e P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , por intervalo de profundidade .....	46
Figura 19 – Distribuição das concentrações de Na <sub>2</sub> O por intervalo de profundidade.....	47
Figura 20 – Distribuição das concentrações de Zr, Th, Hf, Pb, Sc, La, Nb, As, Cd, Cu e Ni, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi .....	50
Figura 21 – Distribuição das concentrações de V, Cr, Ga, Hg e Zn, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi.....	51
Figura 22 – Distribuição das concentrações de Hf, La, Sc, Th, Zr, As, Ni e Nb, nos sedimentos do rio Murucupi, por intervalo de profundidade .....	52
Figura 23 – Distribuição das concentrações de V, Cr, Hg, Zn, Cd e Cu, nos sedimentos do rio Murucupi, por intervalo de profundidade .....	56
Figura 24 – Distribuição das concentrações de Ga por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	60

Figura 25 – Distribuição das concentrações de Pb por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	61
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações dos elementos maiores enriquecidos na lama vermelha .....	22
Tabela 2 – Concentrações dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha.....	22
Tabela 3 – Coordenadas geográficas dos potos de coleta. DATUM WGS 84.....	25
Tabela 4 – Dados brutos da granulometria dos sedimentos superficiais .....	32
Tabela 5 – Comparação das concentrações médias de matéria orgânica em sedimentos de fundo de rios em Barcerena e Belém.....	38
Tabela 6 – Média, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos maiores nos sedimentos superficiais .....	42
Tabela 7 – Concentrações médias dos elementos maiores por intervalo de profundidade .....	45
Tabela 8 – Médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha, nos sedimentos superficiais.....	48
Tabela 9 – Matrix de correlação entre Hf, La, Nb, Sc, Th, Zr e Ni, nos sedimentos superficiais.....	53
Tabela 10 – Matrix de correlação entre Mg e K com Hf, La, Nb, Sc, Zr e Ni, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	54
Tabela 11 – Matrix de correlação entre Mg e K com a fração granulométrica “lama”, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	55
Tabela 12 – Matrix de correlação entre Ga, V, Cr, Hg e Zn nos sedimentos superficiais do rio Murucupi.....	58
Tabela 13 – Matrix de correlação entre Al e Fe com Ga, Th, V, Cr e Pb, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	59
Tabela 14 – Matrix de correlação entre P com Ga, V, Cr, Hf, La, Sc, Th, Zr, Pb e matéria orgânica, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	60
Tabela 15 – Matrix de correlação entre Hg e Zn com P, S, fração granulométrica “lama” e matéria orgânica, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	61
Tabela 16 – Concentrações médias de Hg e Zn por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	62
Tabela 17 – Matrix de correlação entre Cu com Al e S, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi.....	63
Tabela 18 – Médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos-traço de interesse para qualidade de sedimentos .....	64
Tabela 19 – Concentrações médias e intervalos de concentração de Cr, Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg e Zn, no sedimentos de rios, baía e estuário localizados no nordeste paraense .....	65
Tabela 20 – Comparação das concentrações de Cr no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	68
Tabela 21 – Comparação das concentrações de Pb no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	70

Tabela 22 – Comparação das concentrações de Cu no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	72
Tabela 23 – Comparação das concentrações de Ni no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	74
Tabela 24 – Comparação das concentrações de As no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	77
Tabela 25 – Comparação das concentrações de Cd no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	79
Tabela 26 – Comparação das concentrações de Hg no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	81
Tabela 27 – Comparação das concentrações de Zn no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.....	83

## LISTA DE ABREVIACÕES

ACPO – Associação de Consciência à Prevenção Ocupacional  
ALBRAS – Alumínio Brasileiro S.A.  
ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil  
BPF – Baixo ponto de fluidez  
B-1 – ponto Branco 1  
CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment  
CDP – Companhia Docas do Pará  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
COPC – Produtos químicos de potencial preocupação  
EqP – Equilíbrio de Particionamento  
ETR – Elementos Terras Raras  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
ICP-MS – Inductively coupled plasma mass spectroscopy  
IEC – Instituto Evandro Chagas  
IRCC – Imerys Rio Capim Caulim  
ISQG – Interin Sediment Quality Guidelines  
Kow – Coeficiente de partição octanol-água  
M-1 – ponto Murucupi 1  
M-2 – ponto Murucupi 2  
M-3 – ponto Murucupi 3  
M-4 – ponto Murucupi 4  
M-5 – ponto Murucupi 5  
M-6 – ponto Murucupi 6  
M-7 – ponto Murucupi 7  
NOAA – National Oceanic and Atmosphere Administration  
NS&T – National Status and Trends Program  
PA – Pará  
PEC – Probable Effect Concentration  
PEL – Probable Effect Level  
PIB – Produto Interno Bruto  
PPSA – Pará Pigmentos S.A.  
RADAM – Radar na Amazônia  
RIMA – Relatório de Impacto Ambiental  
SEICOM – Secretaria de Indústria Comércio e Mineração  
SEPOF – Secretaria de Estado de Planejamento, Orçamento e Finanças  
SQG – Sediment Quality Guidelines  
TEC – Threshold Effect Concentration  
TEL – Threshold Effect Level  
UFPA – Universidade Federal do Pará  
U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency  
USIPAR – Usina Siderúrgica do Pará  
UTE – Usina Termoelétrica



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>		<b>IV</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>		<b>v</b>
<b>EPÍGRAFE .....</b>		<b>vi</b>
<b>RESUMO .....</b>		<b>vii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>		<b>x</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>		<b>xiii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>		<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES .....</b>		<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>		<b>1</b>
<b>2 ÁREA DE ESTUDO .....</b>		<b>6</b>
2.1 LOCALIZAÇÃO .....		<b>6</b>
2.2 CLIMA .....		<b>7</b>
2.3 GEOMORFOLOGIA .....		<b>7</b>
2.4 GEOLOGIA .....		<b>7</b>
2.5 SOLOS .....		<b>8</b>
2.6 VEGETAÇÃO .....		<b>8</b>
2.7 HIDROLOGIA .....		<b>9</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>		<b>10</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....		<b>10</b>
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....		<b>10</b>
<b>4 REFERÊNCIAL TEÓRICO .....</b>		<b>11</b>
4.1 METAIS PESADOS, METALÓIDES E ELEMENTOS-TRAÇO .....		<b>11</b>
4.2 QUALIDADE DE SEDIMENTOS .....		<b>12</b>
<b>4.2.1 O Problema dos Sedimentos .....</b>		<b>12</b>
<b>4.2.2 Índices de Qualidade de Sedimentos .....</b>		<b>14</b>
4.3 VALORES DE BACKGROUND.....		<b>18</b>
4.4 ESCOAMENTO SUPERFICIAL (RUNOFF) URBANO E ESGOTOS DOMÉSTICOS.....		<b>19</b>

4.5	LAMA VERMELHA .....	20
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
5.1	VISTORIA PRÉVIA DE CAMPO E CONFECÇÃO DO MAPA DE AMOSTRAGEM .....	23
5.2	COLETA DE AMOSTRAS .....	24
5.3	PROCEDIMENTO LABORATORIAL .....	26
<b>5.3.1</b>	<b>Tratamento Preliminar .....</b>	<b>26</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Análise granulométrica .....</b>	<b>26</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Análise Mineralógica .....</b>	<b>27</b>
<b>5.3.4</b>	<b>Análises químicas .....</b>	<b>28</b>
5.3.4.1	Matéria orgânica .....	28
5.3.4.2	Elementos maiores e traços .....	28
<b>5.3.5</b>	<b>Interpretação dos dados .....</b>	<b>29</b>
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>30</b>
6.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	30
<b>6.1.1</b>	<b>Caracterização espacial .....</b>	<b>31</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Caracterização por intervalo de profundidade .....</b>	<b>32</b>
6.2	ANALISE MINERALÓGICA .....	34
6.3	ANALISE QUÍMICA .....	36
<b>6.3.1</b>	<b>Matéria orgânica .....</b>	<b>36</b>
6.3.1.1	Distribuição espacial .....	37
6.3.1.2	Distribuição em profundidade .....	39
<b>6.3.2</b>	<b>Elementos maiores .....</b>	<b>42</b>
6.3.2.1	Distribuição espacial .....	42
6.3.2.2	Distribuição em profundidade .....	44
<b>6.3.3</b>	<b>Elementos-traço .....</b>	<b>47</b>
6.3.3.1	Análise espacial .....	47
6.3.3.2	Análise com a profundidade .....	51
6.4	QUALIDADE DE SEDIMENTO .....	64
<b>6.4.1</b>	<b>Valores de background .....</b>	<b>64</b>
<b>6.4.2</b>	<b>Índices de qualidade de sedimentos .....</b>	<b>66</b>
6.4.2.1	Crômio .....	66
6.4.2.2	Chumbo .....	69
6.4.2.3	Cobre .....	71
6.4.2.4	Níquel .....	73

6.4.2.5	<b>Arsênio</b> .....	75
6.4.2.6	<b>Cádmio</b> .....	78
6.4.2.7	<b> Mercúrio</b> .....	79
6.4.2.8	<b>Zinco</b> .....	82
<b>7</b>	<b> CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>89</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>95</b>
	<b>ANEXO A - Matrizes de Correlação</b> .....	<b>96</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O município de Barcarena-PA localiza-se entre as latitudes 1°30' e 2°00' S e as longitudes 48°30' e 49°00' W, pertence administrativamente à mesorregião Metropolitana de Belém e à região de integração Tocantins, e abrange uma área de aproximadamente 1.310 Km<sup>2</sup> e uma população estimada em 84.560 habitantes, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE 2007).

A atividade econômica de maior envolvimento dos habitantes do município é a agropecuária, com um rebanho estimado em 1.421 cabeças de bovinos e uma área lavorada de aproximadamente 10.658 ha, com destaque para as culturas da mandioca, coco-da-baía, pimenta-do-reino, banana, cacau e abacaxi (IBGE 2006). Contudo, a partir de 1990, houve um forte aumento na atividade econômica do município devido à implantação de indústrias de transformação e do setor de serviços na região, sendo, atualmente, consideradas as principais atividades econômicas do município e as principais responsáveis pela elevação do PIB municipal para o segundo lugar do ranking estadual em 2005 (SEPOF 2006).

O Pólo Industrial de Barcarena-PA ocupa uma área aproximada de 240 ha, sendo formado por seis grandes empresas principais: Alumínio Brasileiro S.A. – Albras, Alumina do Norte do Brasil – Alunorte, Usina Siderúrgica do Pará – Usipar, Soinco da Amazônia S.A., Imerys Rio Capim Caulim – IRCC e Pará Pigmentos S.A. – PPSA. Estas operam o maior Terminal Portuário do Estado do Pará, o porto de Vila do Conde, gerenciado pela Companhia Docas do Pará (CDP), que movimenta cerca de seis milhões de toneladas de cargas ao ano (SEPOF 2006).

Segundo Soares (1999) e Costa (2002), a instalação deste distrito industrial no início da década de 1980 elevou o PIB e melhorou a infra-estrutura de transporte e comunicação do município, provocando um forte aumento populacional dos núcleos urbanos que, no entanto, não foram dotados da infra-estrutura adequada para saneamento e abastecimento de água, causando efeitos colaterais ao ambiente natural (Silva *et al.* 2007).

Atualmente, o município possui sete núcleos urbanos principais: Barcarena (sede municipal), Vila de Itupanema, Vila do Conde, Vila de São Francisco Xavier, Vila dos Cabanos, Laranjal e Pioneiros. Os três últimos são cortados pelo rio Murucupi, objeto deste estudo.

A Vila dos Cabanos, inaugurada em 1985, foi concebida para oferecer condições de moradia e apoio comunitário a grande parte do pessoal de operação das indústrias Albrás e

Alunorte (ALBRAS 1976), sendo o único núcleo urbano onde a água recebe tratamento completo. No entanto, o esgoto coletado é lançado *in natura* diretamente no rio Murucupí (VALE 2007).

Nos bairros de Laranjal e Pioneiros, existem pontos com ocorrência de esgoto a céu aberto, sendo esta última vila, uma extensão da Vila dos Cabanos, ocupando a área entre a rodovia PA-481 e o rio Murucupí (VALE 2007).

Nos últimos anos, elementos-traço, tais como Cr, Pb, Zn etc., têm sido detectados em concentrações elevadas em estudos de qualidade de água e de sedimentos, realizados por Pereira *et. al.* (2007), Víglio (2008), Porto (2009) e Pereira (2009), em rios localizados às proximidades do complexo industrial de Barcarena, sendo estes resultados associados diretamente ao desenvolvimento destas atividades na região.

Segundo Melo Júnior (2002), os processos industriais existentes na região produzem rejeitos que podem liberar fluoreto, cloreto, sulfato, bicarbonato, entre outras substâncias que, em contato com a água, tendem a causar alterações significativas em sua qualidade. Sendo assim, conclui que a atividade industrial exercida na área constitui um fator de risco para as águas superficiais e subterrâneas, em virtude de eventuais vazamentos de tanques e encanamentos, derrames acidentais de substâncias tóxicas, lagoas de efluentes, lixiviados de resíduos sólidos, entre outros fatores.

Apesar das grandes indústrias instaladas no complexo industrial de Barcarena demonstrarem preocupação com o quadro ambiental, buscando tecnologias para minimizar a contaminação dos recursos naturais, como o controle da emissão de gases tóxicos, particulados e resíduos sólidos, e a formação de comissões para a prevenção de acidentes ambientais (Tourinho 1991), isto não tem evitado a ocorrência de sinistros relevantes nos limites do complexo e adjacências.

Entre os principais acidentes ambientais registrados na região destacam-se: 1) transbordamentos da bacia de contenção de rejeitos da Alunorte, ocorridos em abril e maio de 2003, causando a contaminação do rio Murucupí com lama vermelha; 2) derrame de soda cáustica quente no rio Pará pela empresa Alunorte, em junho de 2003; 3) vazamento de óleo da balsa “Miss Rondônia”, no rio Pará, em 2003; 4) derramamento de rejeitos químicos industriais nos igarapés Curuperê e Dendê, no primeiro semestre de 2004; 5) chuva de fuligem provocada pela queima de óleo BPF pelas indústrias da região, atingindo a Vila do Conde, no segundo semestre de 2004; 6) vazamento de soda cáustica no rio Pará, provocada pelo rompimento de um dos tanques durante o transporte do produto pela empresa Alunorte, em novembro de 2005; 7) poluição do ar provocada pela emissão de poluentes atmosféricos

oriundos do processo de beneficiamento do caulim atingindo o bairro industrial e comunidades ribeirinhas, em junho de 2006; 8) contaminação do lençol freático por rejeitos de Caulim, depositados em uma das bacias de rejeitos construída pela empresa Imerys Rio Capim Caulim, em julho de 2006; 9) transbordo de 300 mil m<sup>3</sup> de efluentes da bacia de resíduos da Imerys Rio Capim Caulim, atingindo os igarapés Dendê e Curuperê e parte do rio Pará, em junho de 2007; 10) derramamento de 30 toneladas de *fuel oil*, substância derivada de petróleo, no rio Pará, oriundo do rebocador “Jeany Glalon XXXII” da empresa “J.F. Oliveira Navegações” naufragado em setembro de 2008; e 11) derrame de efluentes oriundos da empresa Alunorte nas águas do rio Murucupí, em abril de 2009.

Segundo Herberth (2007), relatos de moradores das redondezas de alguns rios do complexo industrial, tais como Dendê e Murucupí, afirmam que estes se encontram extremamente poluídos por rejeitos industriais, a tal ponto que suas águas não servirem para consumo humano.

O rio Murucupí, objeto deste estudo, é um rio de grande importância para a região, visto que, em toda sua extensão, em menor ou maior grau, há a presença humana na condição de aglomerados urbanos (Vila dos Cabanos, Laranjal e Pioneiros) ou de núcleos ribeirinhos (ACPO 2009). Além disso, a nascente deste rio localiza-se na área de influência direta das indústrias de alumínio, às proximidades da bacia de rejeito de lama vermelha da empresa Alunorte, estando vulnerável a vazamentos e acidentes, que podem contaminar suas águas e sedimentos de fundo, configurando risco à saúde das populações residentes e do ecossistema como um todo.

Segundo o Instituto Evandro Chagas (IEC), os dois incidentes do ano de 2003 atingiram toda a extensão do rio Murucupí, cerca de 7 Km (Santos 2003), havendo a mortandade de peixes em vários trechos do rio; o surgimento de problemas de saúde em ribeirinhos, provocados pelo contato primário com a água; e redução na qualidade da água, impossibilitando a prática de vários usos do recurso hídrico pela população (ACPO 2009).

Pereira *et al.* (2007) estudando a qualidade da água no rio Murucupí, mostrou que os elementos Fe, Mn e Al, apresentavam concentrações acima do limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005.

Após um novo acidente ocorrido em 2009, Pereira (2009) realizou análises de qualidade da água em 14 pontos selecionados ao longo do rio Murucupí, avaliando os elementos maiores, menores e traço (Al, Ba, Ni, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, V, Zn, Ca, K, Mg, Na e Sr) e os parâmetros físico-químicos, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez, pH, salinidade, condutividade, cloreto, nitrato, clorofila *a*, amônia e amônio. Os resultados

demonstraram concentrações acima do limite máximo estabelecido pela resolução CONAMA nº 357/2005 para o Al, Cd, Fe, e Cu.

Os trabalhos de Pereira *et al.* (2007) e Pereira (2009) realizados no rio Murucupi, avaliaram apenas a qualidade de água, mas não de sedimentos. No entanto, sabe-se que os metais ao atingirem um corpo d'água depositam-se juntamente com os sedimentos e sofrem processos de adsorção e complexação. Por essa razão, os sedimentos de fundo desempenham um papel importante em estudos ambientais, uma vez que podem servir de indicadores do nível de poluição dos ambientes, principalmente quando são considerados os processos antropogênicos (Eysink 1995).

Segundo Förstner (1987), como os sedimentos funcionam como um sistema de estoque de poluentes, os organismos bentônicos ou aqueles que estão em contato direto com sedimentos contaminados encontram-se em grande risco.

Uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre concentrações de contaminantes nos sedimentos e a ocorrência de efeitos adversos à biota. Neste intento, valores guia de qualidade de sedimentos têm sido usados em várias partes do mundo para avaliar o risco de contaminação de sedimentos (Burton *et al.* 2002; Nascimento 2003; Silvério 2003 *apud* Saraiva 2007).

Esses valores guia de qualidade de sedimentos propiciam base científica, ou dado de referência, balisada em critérios químicos e/ou biológicos, que possibilita avaliar o potencial de efeitos adversos às comunidades biológicas de um sistema aquático (Saraiva 2007). Na maioria das investigações de qualidade de sedimento a química dos sedimentos é rotineiramente selecionada como um dos indicadores chave da saúde do ecossistema, visto que, centra-se na avaliação dos efeitos de substâncias tóxicas e bioacumulativas (EPA 2002).

Os transbordamentos da bacia de contenção de rejeitos da Alunorte ocorridos em abril e maio de 2003 e em abril de 2009, provocaram na ocasião, mudanças físicas de coloração da água para uma tonalidade avermelhada, surgimento de espuma e alterações de pH. Possivelmente, podem ter ocorrido alterações químicas significativas na qualidade dos sedimentos e conseqüentemente no ecossistema, com o aporte de grande quantidade de elementos-traço lançados, durante o acidente, no rio Murucupí.

Segundo Förstner (1987), grandes concentrações de elementos-traço devem ser vistas com maior preocupação, essencialmente por serem elementos não degradáveis, que permanecem por um longo tempo nesses ambientes, podendo atingir a cadeia trófica.

Portanto, tendo em vista a importância do rio Murucupí no cenário da região e o caráter pioneiro deste estudo neste corpo hídrico, o presente trabalho buscou caracterizar os

sedimentos de fundo do rio Murucupi mineralogicamente, granulometricamente e quimicamente, assim como, avaliar no espaço e no tempo a qualidade destes sedimentos e a distribuição destes elementos traço ao longo do rio, seguindo a metodologia proposta pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME 1999), em sua publicação “Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guide Lines for the Protection of Aquatic Life”, adotada como referência pela resolução CONAMA nº 344/2004.

Os resultados obtidos com este trabalho indicam os locais na bacia do rio Murucupi onde estudos mais aprofundados de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos bentônicos são necessários para a correta avaliação da saúde do ecossistema aquático, podendo também servir de instrumento de auxílio às políticas públicas na região. Para alguns elementos-traço os valores obtidos poderão servir como *background* da área.



## 2. ÁREA DE ESTUDO

### 2.1. LOCALIZAÇÃO

A região estudada ocupa a porção noroeste do município de Barcarena, entre as coordenadas geográficas: 1° 29' 00" e 1° 33' 30" de latitude sul; e 48° 39' 00" e 48° 44' 00" de longitude a oeste de Greenwich (Figura 1).

O rio Murucupí tem sua nascente localizada na área de influencia direta da bacia de rejeitos (lama vermelha) da empresa Alunorte, nas coordenadas geográficas 1° 32' 54,53" S 48° 43' 34,66" W, seguindo no sentido nordeste cruzando região compreendida entre os núcleos urbanos de Vila dos Cabanos e de Laranjal até a sua foz no “furo” do Arrozal, nas coordenadas geográficas 1° 29' 33,35" S 48° 40' 3,6" W, com aproximadamente 10 km de extensão. Ao Norte, limita-se com o núcleo urbano de Vila dos Cabanos; e ao Sul, com o núcleo urbano de Laranjal.

O acesso à área pode ser feito por via fluvial, por meio de embarcações que saem regularmente de Belém e se dirigem às vilas de São Francisco e Cafezal, ou por via terrestre, por meio da rodovia “Alça Viária”, partindo do município de Ananindeua, passando pelas pontes do rio Guamá, rio Acará e rio Moju, até o município de Barcarena.

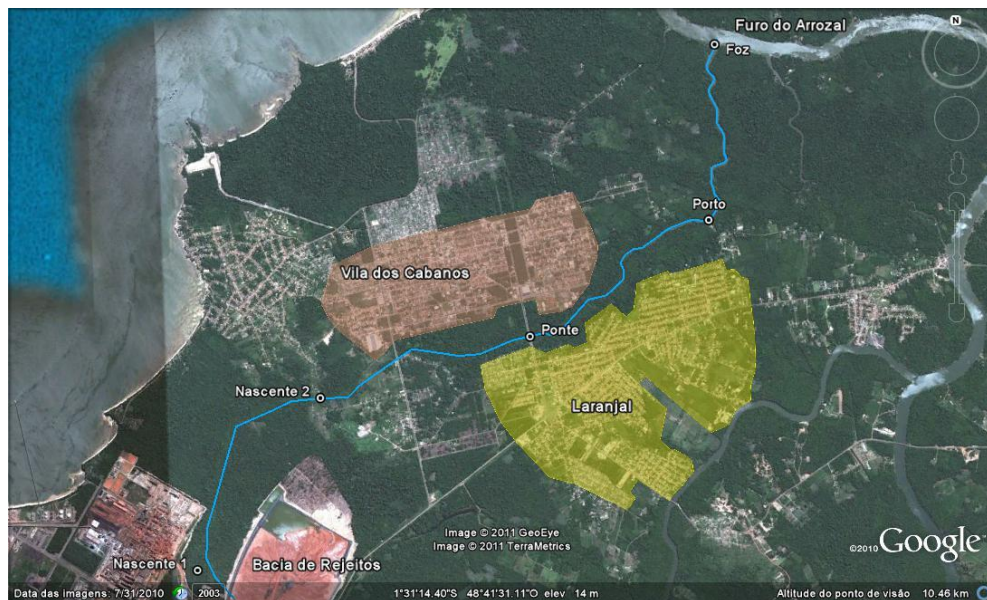


Figura 1 – Localização da área de estudo, rio Murucupí da nascente à foz.

Fonte: Imagem Google Earth 2010, datada de 31/07/2010.

## 2.2. CLIMA

O clima da região é quente e úmido, com temperatura média de 27°C (SEPOF 2006). De acordo com a classificação de Köpen o clima é de floresta tropical úmida da classe Afii (RADAM 1974).

A precipitação pluviométrica média anual está acima de 2.500 mm, com período mais chuvoso de dezembro a maio, atingindo até 425 mm de precipitação em março, e o período mais seco estende-se de junho a novembro, com precipitação abaixo de 110 mm no mês de agosto. Sendo a umidade relativa do ar superior a 85 % ao longo de todos os meses do ano (RADAM 1974).

## 2.3. GEOMORFOLOGIA

A região de Barcarena é composta por três unidades geomorfológicas: a) Terras Firmes, compostas por terrenos terciários que não sofrem qualquer ação das águas dos rios e marés, caracterizados pela escassez de drenagem e por apresentar altitudes que variam entre 10 a 30 m; b) Tesos ou terraços, áreas planas ou levemente inclinadas, resultantes do processo de erosão fluvial ao longo dos rios, não susceptíveis a inundações, sendo caracterizados pela presença de drenagens e pela variação de altitude de 5 a 12 m; c) Varzeas, que são terrenos baixos e relativamente planos junto às margens dos rios, subdivididos em áreas alagáveis periodicamente, caracterizadas por restingas e cordões arenosos com altitudes que variam de 3 a 12 m, e áreas alagadas constantemente, representadas por igapós e lagos com altimetria variando de 0 a 3 m (ALBRAS-ALUNORTE 1984).

## 2.4. GEOLOGIA

Segundo Seicom (1999), superficialmente a geologia da área estudada é composta por sedimentos aluvionares do quaternário, sedimentos Pós-Barreira e Barreiras.

A Formação Barreiras ocupa a maior parte da área do município de Barcarena, os afloramentos mostram sequencias de argilitos, siltitos e arenitos bastante alterados. Ocorrem ainda arenitos ferruginosos “Grés do Pará” e níveis conglomeráticos quartzosos (SEICOM 1999).

Os sedimentos Pós-Barreiras são argilo-arenosos, de cor geralmente amarela e avermelhada nas porções inferiores, com pouca ou nenhuma estrutura primária. Ocorrem na

porção norte e nordeste de Barcarena, nas Ilhas Trambioca, das Onças e do Arapari (SEICOM 1999).

Os sedimentos aluvionares estão distribuídos nas zonas de praias, além de domínios das várzeas, igarapés e furos (drenagem de ligação entre dois rios). São caracterizados por sedimentos compostos de argilas brancas e avermelhadas e areia branca inconsolidada de granulação fina a média (SEICOM 1999).

## 2.5. SOLOS

De acordo com RADAM (1974), a região de Barcarena é caracterizada predominantemente por três tipos de solo: Latossolo Amarelo Distrófico, Podzol Hidromórfico e Concrecionário Laterítico.

- Latossolo Amarelo Distrófico é um solo muito espesso, de textura média a muito argilosa. Esse tipo de solo é resultante do intemperismo das rochas da Formação Barreiras, formando um relevo plano sob floresta densa.

- Podzol Hidromórfico é constituído por sedimentos arenosos pertencentes ao quaternário. Encontra-se bem drenado e com ausência de materiais primários de decomposição.

- Concrecionário Laterítico corresponde a um solo constituído por sedimentos argilosos ou areno-argilosos, com presença de concreções ferruginosas. É moderadamente espesso e formado em superfícies planas ou suavemente onduladas.

Na porção continental do município de Barcarena, os solos predominantes são o Latossolo Amarelo distrófico textura média, o Podzol Hidromórfico e Concrecionário Laterítico indiscriminado, distrófico, textura indiscriminada. Nas ilhas, estão presentes os solos hidromórficos indiscriminados, eutróficos e distróficos, textura indiscriminada e Hidromórficos Gleisados, como o Gley Pouco Húmico e Aluvial eutróficos e distróficos, textura indiscriminada (SEPOF 2006).

## 2.6. VEGETAÇÃO

A cobertura vegetal, na região, está relacionada a fatores geomorfológicos, climáticos e antropogênicos, sendo identificadas, predominantemente, a vegetação de floresta densa nas áreas pediplanares mais elevadas, a vegetação de várzea típica de áreas inundáveis, e a vegetação de florestas secundárias. Ocorrem ainda, florestas ciliares localizadas nos baixos

cursos dos rios e igarapés, além da vegetação de mangue que margeia alguns rios e ilhas adjacentes (RADAM 1974).

A cobertura vegetal primária de Floresta Densa dos baixos platôs Pará/Maranhão foi quase totalmente substituída pela ação dos desmatamentos para o plantio de espécies agrícolas de subsistência, caracterizando, portanto, diferentes estágios de desenvolvimento de floresta secundária (IBGE 2007).

## 2.7. HIDROLOGIA

O principal “acidente hidrográfico” de Barcarena é a Baía de Marajó que, em sua maior abertura para nordeste, compõe, com outras contribuições hídricas, o “Golfão Marajoara”. Além desses dois elementos alguns “furos” separam a porção continental da porção insular do Município, entre os quais o furo do Arrozal, que separa a Ilha de Carnapijó e recebe o rio Barcarena, o rio Itaporanga e o rio murucupi, nascendo ao sul do Município. Outro rio de expressão na área é o Moju, cuja foz limita-se com o município de Acará. A sudoeste, o rio Uruenga limita-se com Abaetetuba e, a sudeste, o limite com Moju é feito através do Igarapé Cabresto (SEPOF 2006).

O município é contemplado ainda com diversas praias, localizadas em frente à baía do Marajó, entre elas as do Carijó, de Vila do Conde, de Itupanema e outras.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar no espaço e no tempo a qualidade dos sedimentos de fundo do rio Murucupí e a distribuição de elementos maiores e traço ao longo do rio, seguindo a metodologia proposta pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME 1995), em sua publicação “Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guide Lines for the Protection of Aquatic Life”.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características granulométricas dos sedimentos de fundo do rio Murucupí;
- Determinar a mineralogia dos sedimentos;
- Determinar o teor de matéria orgânica nos sedimentos;
- Avaliar as concentrações de elementos maiores e elementos-traço nos sedimentos;
- Estabelecer as relações entre as concentrações dos elementos e sua origem;
- Analisar desconformidades dos valores encontrados com os índices de qualidade de sedimento desenvolvidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*, adotados pela resolução CONAMA nº 344/2004.

## 4. REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 4.1. METAIS PESADOS, METALÓIDES E ELEMENTOS-TRAÇO

O grupo de metais e semimetais (metalóides), frequentemente associados a eventos de contaminação e ao risco potencial de toxicidade ou ecotoxicidade, tem sido erroneamente designado como “metais pesados”. Segundo Simpson *et al.* (2005), os “metais pesados”, que incluem metais de transição e de não transição, são convencionalmente definidos como elementos metálicos de densidade específica  $> 5 \text{ g/cm}^3$ , enquanto que, os “metalóides” são definidos como elementos que possuem propriedades metálicas e não metálicas. Parker & Rae (1998) indicam que estes dois grupos de elementos têm importância crítica em efeitos biológicos, tanto benéficos quanto prejudiciais.

Segundo Guilherme & Marchi (2005), como o termo “metais pesados” tem sido usado para tratar de alguns elementos (metais cátionicos e aniônicos) presentes em baixas concentrações (usualmente  $< 0,1 \%$ ) em solos, plantas e animais, inclusive seres humanos, o melhor seria usar a denominação “elementos-traço” em detrimento da expressão “metal pesado”, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química.

Adicionalmente, Duffus (2002) afirma que não há base química para decidir quais metais devem ser incluídos na categoria “metais pesados”. Sendo assim, conclui que o termo é efetivamente sem sentido, e que o entendimento de biodisponibilidade é a chave para a avaliação de toxicidade de metais e seus compostos.

Desta forma, este trabalho optou pela não utilização dos termos “metais pesados” e “metalóides”, sendo que, os elementos que se enquadram nestas definições serão denominados a partir de agora apenas como “elementos-traço”, já que do ponto de vista geoquímico são elementos que apresentam concentrações inferiores a 1%-peso nos sedimentos estudados (Maison 1971).

Muitos destes elementos funcionam como micronutrientes em quantidades traço, e alguns deles, como Cu e Zn, são essenciais para todos os seres vivos. Porém, eles são tóxicos quando suas concentrações no meio ambiente ou nos organismos são elevadas, sendo que, os mais tóxicos deles, como Hg e Pb, não executam nenhuma função biológica essencial (Bowen 1966).

Embora estes elementos-traço difiram grandemente entre si, eles têm ampla similaridade que os distinguem dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Estes elementos apresentam tendência mais ou menos marcante de formar ligações covalentes, levando à produção de compostos e complexos estáveis, tais como complexos de quelato, cloreto,

hidróxi, oxihidróxi e tiol, complexos superficiais formados em locais de sorção sobre partículas minerais, sulfetos quase insolúveis, e compostos organometálicos (Parker & Rae 1998).

## 4.2. QUALIDADE DE SEDIMENTOS

### 4.2.1 O Problema dos Sedimentos

Segundo Parker & Rae (1998), os elementos-traço presentes em sistemas aquáticos naturais menos energéticos e nas soluções do solo são prontamente absorvidos por colóides, sendo a eficiência do fenômeno função das propriedades e concentrações dos reagentes e de fatores ambientais que afetam as formas dos elementos e as propriedades superficiais dos colóides. Este processo envolve: 1) Sorção por argilominerais, óxidos e partículas heterogêneas (ex. complexos argila-óxido-húmicos); 2) Co-precipitação com óxidos; e 3) Complexação pela matéria orgânica (notavelmente húmica).

Em sistemas aquáticos, por meio do processo de sedimentação destes colóides, as concentrações de elementos-traço nos sedimentos de fundo tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes. Assim, esses sedimentos podem ser utilizados: 1) como um dos parâmetros mais confiáveis para indicar poluição ambiental; 2) para a detecção da poluição atual e pretérita e; 3) na identificação das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (Jesus *et al.* 2004).

Embora os sedimentos de fundo dos sistemas aquáticos apresentem a capacidade de armazenar informações sobre *inputs* naturais e antropogênicos de elementos-traço por um período de tempo maior do que a coluna d'água, devido suas altas capacidades de sorção e acumulação (Porto 2009), estes elementos-traço podem ser desorvidos sob condições favoráveis, relacionadas a alterações de pH e Eh ou presença de quelantes orgânicos (Mozeto 1996), podendo ser remobilizados para a coluna d'água por processos químicos, físicos e biológicos, fazendo com que os sedimentos passem a atuar, a longo prazo, como fontes dessas substâncias para o meio ambiente aquático (Burton *et al.* 2005).

Assim, nos sistemas aquáticos, os sedimentos de fundo realizam duas funções: 1) acumulam contaminantes presentes na coluna d'água e; 2) servem como fontes de poluição para os ecossistemas com os quais estão conectados, sob certas circunstâncias (Burton Jr. 2002). Segundo Parker & Rae (1998), são principalmente esses fenômenos que dão conta da importância fundamental de minerais coloidais nos ciclos biogeoquímicos dos elementos-traço.

Estes repositórios de contaminantes foram inicialmente ignorados quando o principal problema de poluição era facilmente identificado nas descargas industriais. Porém, com a melhora de qualidade das descargas, as fontes difusas de poluição – como o *runoff* urbano de águas pluviais e os sedimentos – foram reconhecidas como fonte generalizada de poluentes de longo prazo para ecossistemas aquáticos (Burton Jr. 2002).

Atualmente, sabe-se que os sedimentos fornecem habitats para muitos organismos bentônicos e epibentônicos, os quais são um importante componente do ecossistema aquático e influenciam, também, o destino ambiental de muitas substâncias tóxicas e bioacumulativas nestes ecossistemas (Allan 1986). Uma ampla variedade de organismos vive em contato com os sedimentos nos sistemas aquático, portanto, os sedimentos atuam como uma importante rota de exposição de elementos-traço para os organismos aquáticos.

Os organismos bentônicos são expostos às formas particuladas e dissolvidas de elementos-traço nas águas intersticiais e subjacentes, bem como às formas associadas ao sedimento, por meio do contato direto e pela ingestão do sedimento (CCME 1999). Acredita-se que os metais dissolvidos estão mais prontamente biodisponíveis (Campbell & Tessier 1996 *apud* CCME 1999), no entanto, por conter concentrações relativamente maiores desses elementos-traço, os sedimentos representam uma fonte potencial de exposição para alguns organismos aquáticos. Acredita-se que geralmente elementos-traço associados a frações do sedimento que apresentam capacidade de troca de cátions ou que são facilmente reduzidas, são mais biodisponíveis do que aqueles associados com outras frações (Environment Canada 1991).

Impactos substanciais sobre ecossistemas, oriundos de quantidades excessivas de contaminantes associados a sedimentos, tem sido encontrados abrangendo efeitos diretos sobre comunidades bentônicas, com efeitos sobre níveis tróficos superiores, através da contaminação da cadeia alimentar (Burton Jr. 2002).

Burton *et al.* (2005) relatam que, nos últimos anos, há um interesse crescente no estudo do comportamento de elementos-traço em sedimentos de sistemas estuarinos e fluviais, devido o potencial de sérios problemas ambientais decorrentes da contaminação por estes elementos.

Segundo Queiroz *et al.* (2008), sedimentos contaminados em ecossistemas de água doce apresentam um risco potencial para os organismos que habitam estes sedimentos, espécies selvagens que dependem do ecossistema aquático e a saúde humana, principalmente pelas seguintes razões:

- A exposição a sedimentos contaminados pode resultar em decréscimo do tempo de



vida, crescimento reduzido, ou reprodução prejudicada em invertebrados bentônicos e peixes;

- Organismos bentônicos contaminados podem passar para outros animais os elementos-traço assimilados dos sedimentos, por meio da cadeia alimentar, gerando enriquecimento nos níveis tróficos superiores, processo chamado de biomagnificação, afetando adversamente peixes, aves e mamíferos;
- Sedimentos contaminados podem comprometer a saúde humana, por meio da exposição direta (contato primário) ou através do consumo de peixes e moluscos contaminados;
- Os usos humanos do ecossistema aquático podem ser comprometidos pela presença de sedimentos contaminados, por meio da redução da abundância de comida ou espécies de pesca esportiva ou através da imposição consultiva do consumo de peixes.

Assim, as atividades de limpeza e remoção de sedimentos contaminados de corpos hídricos, a fim de restaurar a qualidade do ecossistema, tornaram-se cada vez mais importantes e frequentes em todo o mundo. No entanto, estas atividades custam milhões de dólares, uma vez que requerem a dragagem e instalações para a disposição de milhares de metros cúbicos de sedimentos (Burton Jr. 2002).

Portanto, determinar se os sedimentos estão ou não contaminados tornou-se uma questão primordial, visto que, a determinação incorreta pode resultar no desperdício de muitos recursos financeiros ou pode representar um risco ecológico e à saúde humana.

#### 4.2.2 Índices de Qualidade de Sedimentos

Diante do potencial risco ambiental representado pela contaminação de sedimentos de fundo em sistemas aquáticos, um grande número de Diretrizes de Qualidade de Sedimento ou *Sediment Quality Guidelines* (SQG) vem sendo desenvolvidos desde o final da década de 1970, visando auxiliar as agências reguladoras nos procedimentos com sedimentos contaminados. Este esforço tem sido desenvolvido principalmente na América do Norte (Estados Unidos e Canadá) e na Austrália.

Inicialmente a contaminação dos sedimentos era determinada pela avaliação de um conjunto de concentrações químicas de compostos individuais comparadas com valores de *background* ou de referência. Ainda hoje, valores de referência e de *background* são utilizados extensivamente na avaliação de riscos ecológicos e, para alguns, para determinar se existe contaminação em sedimentos. Esta abordagem é particularmente importante para os

metais, os quais podem ocorrer naturalmente em altas concentrações em algumas áreas (Ingersoll *et al.* 2001).

Neste cenário, a derivação de SQG era importante, visto que, os sedimentos têm uma profunda influencia sobre a saúde dos organismos aquáticos, os quais podem ser expostos a substâncias químicas através de sua interação imediata com os sedimentos de fundo. Portanto, o uso das diretrizes de qualidade de sedimentos para avaliação da significância toxicológica dos químicos associados aos sedimentos mostrava-se uma parte importante da proteção e manejo de ecossistemas de água doce, estuarinos e marinhos (CCME 1999).

Assim, a partir dos anos de 1980, os SQG passam a incorporar também os efeitos biológicos que a exposição a concentrações elevadas de substâncias químicas pode causar aos organismos bentônicos que habitam e alimentam-se dos sedimentos. Neste momento, duas abordagens destacaram-se:

1. Abordagem empírica – baseada na “frequência” para estabelecer a relação entre a contaminação do sedimento e a resposta tóxica dos organismos de referência (bentônicos);
2. Abordagem teoricamente baseada – tenta explicar diferenças na biodisponibilidade através do “equilíbrio de particionamento” de contaminantes na água intersticial da matriz dos sedimentos.

Esta ultima abordagem sugere que as concentrações de água intersticial, água que ocupa os espaços entre as partículas de sedimento, representam a principal rota de exposição dos organismos aquáticos, e que as concentrações químicas podem ser determinadas por um cálculo de equilíbrio de particionamento (EqP). O calculo do EqP, desenvolvido pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S. EPA), multiplica o parametro de qualidade de água por um coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e pela fração de carbono orgânico no sedimento.

Segundo a EPA (2002), a avaliação das concentrações de “produtos químicos de potencial preocupação” (COPC) em água intersticial pode fornecer informações úteis sobre os efeitos potenciais dos contaminantes associados ao sedimento, particularmente sobre as espécies da fauna que utilizam habitats dentro da matriz de sedimento.

Uma crítica importante relacionada a esta abordagem está no fato dos SQG baseados no EqP não considerarem a ingestão de sedimento como uma rota de exposição dos organismos. Outra reside no fato de que esta abordagem tem, às vezes, superestimado a toxicidade, normalmente devido à presença de outros ligantes que se unem com os metais. A despeito disto, o EqP foi particularmente importante para a tentativa de contabilizar as

mudanças na biodisponibilidade que ocorre com as alterações na quantidade de matéria orgânica nos sedimentos (Burton Jr. 2002).

A grande maioria dos SQG derivados ao redor do mundo baseia-se na “abordagem empírica” e, segundo Ingersoll *et al.* (2001), eles têm se mostrado bons “preditores” de significativa contaminação local. Na América do Norte, os SQG foram desenvolvidos inicialmente como ferramenta informal e interpretativa para o *National Status and Trends Program* – NS&T, da *National Oceanic and Atmosphere Administration* – NOAA, onde foi gerada uma considerável quantidade de dados sobre substâncias químicas em sedimentos. Dados de estudos realizados por toda a América do Norte, incluindo medições químicas e efeitos biológicos foram reunidos e compilados dentro de uma base de dados para assegurar ampla aplicabilidade das linhas orientativas (NOAA 1999).

Em resposta a necessidade por SQG identificada no Canadá, o *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) financiou um estudo em 1988, publicado por MacDonald *et al.* (1992), para revisar e avaliar as abordagens disponíveis utilizadas para desenvolver cada diretriz. Após as recomendações de MacDonald *et al.* (1992), um estudo foi financiado pelo CCME para validar e atualizar o banco de dados do NS&T/NOAA. O resultado desta iniciativa forneceu uma base sólida para o desenvolvimento de um protocolo formal para o desenvolvimento de SQG nacionais usados no Canadá (CCME 1999).

O protocolo canadense derivou duas linhas orientativas para as substâncias químicas: 1) concentrações abaixo das quais efeitos adversos à biota fossem improváveis, denominada *Threshold Effect Level* ou TEL; e 2) concentrações acima das quais efeitos adversos à biota fossem mais prováveis de ocorrer, denominada *Probable Effect Level* ou PEL.

Este protocolo adotou a denominação ISQG (*Interin Sediment Quality Guidelines*) para o índice TEL, até que testes de toxicidade tipo *spiked-sediment* estejam disponíveis em quantidade suficiente para fornecer relações quantificáveis entre as respostas dos organismos-teste e as concentrações de produtos químicos nos sedimentos, em condições controladas de laboratório.

Os SQG canadenses foram desenvolvidos a partir de informações científicas disponíveis correlacionando as concentrações de substâncias químicas associadas aos sedimentos e os efeitos biológicos causados por elas aos organismos bentônicos de referência que habitam os sedimentos (CCME 1999). Esta abordagem utiliza um amplo conjunto de dados científicos que estão sendo continuamente expandidos (Burton Jr. 2002), permitindo o refinamento dos SQG quando novos e relevantes dados estiverem disponíveis (CCME 1999).

O protocolo canadense foi adotado pelo Brasil em 2004, para a avaliação de qualidade de sedimentos, quando o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução CONAMA nº 344, em 25/03/2004, que estabeleceu as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras.

Uma nova geração de SQG derivada pela “abordagem empírica”, foi desenvolvida por Macdonald *et al.* (2000), sendo baseada em distribuições de frequência e contabilizando o total de substâncias químicas presentes, sem estabelecer causa e efeito. Estes autores realizaram a compilação de vários SQG publicados pelo mundo e desenvolveram um SQG baseado no consenso, chamado de “níveis de efeitos baseados no consenso”, para 28 substâncias químicas de interesse em sedimentos de água doce, incluindo metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenóis policlorados e pesticidas.

Assim, dois SQG foram desenvolvidos dos SQG publicados, incluindo um *Threshold Effect Concentration* ou TEC e um *Probable Effect Concentration* ou PEC, os quais fornecem uma base confiável para avaliação das condições de qualidade de sedimento em ecossistemas aquáticos (Macdonald *et al.* 2000).

Apesar da importância destes índices de qualidade de sedimentos, Burton Jr. (2002) destaca que os SQG também possuem várias limitações, tais como:

- As predições com falso positivo ou falso negativo são frequentemente na faixa de 20% a 30% para boa parte das substâncias químicas;
- Os SQG são derivados para substâncias químicas específicas, portanto, não estabelecem casualidade onde as misturas de substâncias químicas ocorrem;
- Os SQG não consideram a variabilidade espacial e temporal e não podem ser aplicados na dinâmica dos sedimentos;
- A química dos sedimentos, relacionada à especiação dos elementos químicos, associada à biodisponibilidade real do elemento é facilmente alterada pelos processos de amostragem e manipulação, e, portanto, os SQG mensurados podem não refletir as condições *in situ*;
- Todas as ferramentas de avaliação fornecem informações úteis, mas algumas (como SQG, bioacumulação e toxicidade de laboratório e índices de bentos) estão propensas a erros de interpretação quando não há disponibilidade de dados específicos *in situ* de exposição e efeitos.

Burton Jr. (2002) destaca que os ecossistemas aquáticos incluindo os sedimentos devem ser avaliados de maneira holística na qual múltiplos componentes são avaliados pelo uso de abordagens integradas. Neste sentido, os SQG deveriam ser usados apenas com uma forma de *rastreio* ou uma abordagem de *peso-de-evidências*.

Faz-se importante esclarecer que os valores de ISQG/TEC e PEL/PEC definidos como diretriz para cada substância, não foram derivados como limiares precisos de toxicidade. Segundo a CCME (1999), a ocorrência de efeitos biológicos adversos não pode ser precisamente predita por dados de concentração isolados, particularmente nas faixas de concentrações entre os ISQG e PEL. A probabilidade de efeitos adversos ocorrerem, em resposta à exposição aos elementos-traço em locais específicos, depende da sensibilidade das espécies individuais e dos limites examinados, bem como, de uma variedade de fatores físico-químicos (ex., pH e potencial redox), geoquímicos (ex., tamanho da partícula, conteúdo de matéria orgânica, e conteúdo de óxidos metálicos e sulfetos), e biológicos (ex., comportamento alimentar e taxas de assimilação) que afetam a biodisponibilidade do elemento-traço (Environment Canada 1991).

Portanto, o presente trabalho, ao utilizar SQG como indicadores de qualidade de sedimentos, pretende identificar se a área estudada apresenta indicativos de contaminação dos sedimentos de fundo do rio Murucupi que denotem risco de efeitos adversos à biota aquática, em decorrência dos acidentes pretéritos, sendo, portanto, um primeiro passo no processo de avaliação da saúde do ecossistema.

#### 4.3. VALORES DE BACKGROUND

O desenvolvimento de centros urbanos e industriais freqüentemente causa mudanças substanciais na qualidade de água e de sedimentos dos corpos hídricos que os cercam, como o resultado de *inputs* de elementos-traço potencialmente tóxicos provenientes de fontes pontuais e difusas. No entanto, em acréscimo aos *inputs* antropogênicos para os sedimentos de fundo, os metais traço também ocorrem como uma consequência natural dos processos de intemperismo (Burton *et al.* 2005).

Os impactos antropogênicos sobre a qualidade de sedimento, portanto, estão usualmente sobrepostos nos padrões heterogêneos na distribuição e abundância de metais traço sedimentares que são variáveis naturalmente relacionadas com os gradientes físicos e químicos (Breault *et al.* 2005).

Os níveis de *background* natural diferem de lugar para lugar devido a variações na composição da rocha mãe e a distribuição desigual entre os diferentes compartimentos ambientais (Bowen 1966; Nriagu 1989; Painter *et al.* 1994; Rasmussen 1994); e a variação temporal resultante de fenômenos tais como episódios de vulcanismo (Nriagu 1989).

A ocorrência natural de metais traço no meio ambiente dificulta a avaliação de sedimentos potencialmente contaminados porque as concentrações em excesso de relevantes valores de SQG não inferem automaticamente enriquecimento antropogênico (Loring & Rantala 1992).

Assim, os SQG recomendados podem ser empregados como ferramentas de investigação consistentes, no entanto, variações das condições ambientais de região para região afetarão a qualidade de sedimentos de diferentes maneiras. Informações complementares sobre a concentração de *background* de substâncias naturais são consideradas durante o desenvolvimento dos SQG e devem ser levadas em conta durante a sua implementação e o desenvolvimento de objetivos de qualidade de sedimento de locais específicos (CCME 1999).

Durante essa implementação, descontos devem ser dados para a incidência natural de substâncias orgânicas e inorgânicas nos sedimentos. Efeitos biológicos adversos podem ser observados abaixo das concentrações de substâncias químicas medidas o que são atribuíveis ao enriquecimento natural. No entanto, preocupações de manejo sobre o potencial dos efeitos adversos de substâncias químicas associadas aos sedimentos (particularmente metais traço) devem ser praticamente focadas sobre aqueles químicos cujas concentrações têm sido aumentadas acima daquelas que seriam esperadas ocorrer naturalmente.

Portanto, o potencial dos efeitos biológicos adversos quando indicado por exceder os SQG deve ser avaliado em conjunto com outras informações tais como as concentrações de *background* naturais das substâncias. Resalta-se que, independentemente da origem dos elementos-traço nos sedimentos, os organismos aquáticos podem ser adversamente afetados pela exposição a níveis elevados (CCME 1999).

#### 4.4. ESCOAMENTO SUPERFICIAL (RUNOFF) URBANO E ESGOTOS DOMÉSTICOS

O escoamento superficial (*runoff*) urbano das águas pluviais, considerado como uma fonte difusa de poluição, pode representar uma contribuição significativa de uma ampla faixa de elementos-traço em áreas intensamente urbanizadas. De acordo com Makepeace *et al.*

(1995), os elementos-traço de maior preocupação no *runoff* urbano de águas pluviais são Pb, Cu, Zn, Cr e Cd.

A distribuição de elementos-traço em áreas urbanizadas é também caracterizada por *hot-spots* de acumulação ocorrendo ao redor das maiores fontes de poluentes ou em ambientes deposicionais, onde as partículas finas do sedimento e a matéria orgânica se acumulam (Burton *et al.* 2005).

Em acréscimo, sabe-se que uma fonte significativa de metais para os sedimentos é a liberação de esgoto doméstico e o *runoff* urbano. Segundo Lacerda & Molisani (2006), as descargas estimadas de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba (RJ), através de descarga de esgoto foi de 20 e 0,07 ton.ano<sup>-1</sup> respectivamente. Na costa cearense (região metropolitana de Fortaleza), Maia (2004) observou importante acréscimo dos metais Cu, Zn, Hg, oriundos da emissão de esgoto doméstico, enquanto que a distribuição de Cd e Pb foi caracterizada como proveniente do *runoff* urbano. Na mesma região Frizzo (1997) e Aguiar *et al.* (2004), observaram acréscimo das concentrações de Cr, Pb, Cu e Zn nos sedimentos do estuário do rio Ceará-Maranguapinho provavelmente oriundos de efluente industrial.

O Censo Demográfico Brasileiro de 2006 apresenta que apenas 43,46% dos moradores residentes em domicílios particulares na zona urbana de Barcarena dispõem de banheiro ou sanitário e rede geral de esgoto ou pluvial, somente 8,90% desses moradores tem abastecimento de água via rede geral e 38,42% tem o serviço público de coleta de lixo (IBGE 2006).

De acordo com o RIMA da UTE Barcarena (2007), na Vila dos Cabanos, incluindo Pioneiros, e Laranjal, há pontos de esgoto doméstico disposto a céu aberto, sendo o esgoto coletado lançado *in natura* diretamente no rio Murucupí. Desta forma, o *runoff* urbano e o lançamento de esgotos domésticos, principalmente oriundos de Vila dos Cabanos e Laranjal, configuram-se em fontes adicionais e contínuas de contaminação para os sedimentos de fundo do rio Murucupi.

#### 4.5. LAMA VERMELHA

A empresa Alunorte, localizada na região de influência da nascente do rio Murucupi, realiza o processo de beneficiamento da bauxita, transformando este mineral em alumina, por meio do processo Bayer. Segundo Silva Filho (2007), a produção de alumina por meio deste processo está esquematicamente apresentada na Figura 2.

O estágio 1, denominado digestão, envolve a moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão, quando a maioria das espécies contendo alumínio é dissolvida, formando um licor verde.

O estágio 2, denominado clarificação, é uma das etapas mais importantes do processo, onde ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel ou lama vermelha) e líquida (licor). Normalmente as técnicas empregadas envolvem: 1) espessamento – processo de decantação para aumentar o teor de sólidos do resíduo, recuperar a maior quantidade de NaOH possível e fornecer um “overflow” para a filtração; e 2) filtração.

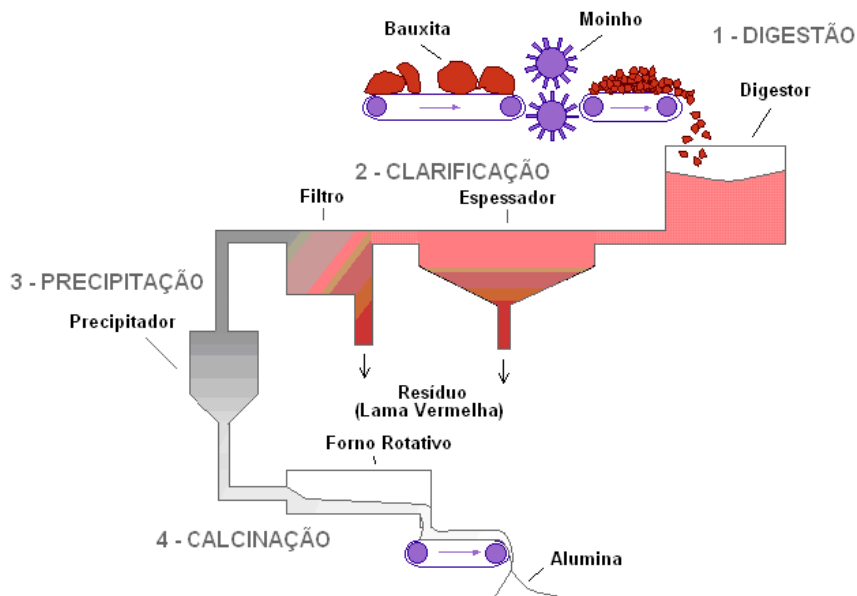


Figura 2 – Representação esquemática do processo de produção de alumina. Extraído de Silva Filho (2007)

O estágio 3 é a precipitação, quando se dá o esfriamento do licor verde. Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão. A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculada para a etapa de digestão (Hind *et al.* 1999; Iom3 2005 *apud* Silva Filho 2007).

O estágio 4, chamado de calcinação, é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000° C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (Hind *et al.* 1999; Iom3 2005; Abal 2005; Wao 2005 *apud* Silva Filho 2007).



O agente poluidor dos sedimentos de fundo do rio Murucupi, na ocasião dos acidentes registrados em 2003 e 2009, foi o resíduo insolúvel formado durante o processo de clarificação da alumina, conhecido como ““lama”” *vermelha*. Segundo Silva Filho (2007), as fases minerais mais comuns neste resíduo são a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a goetita ( $\alpha$ -FeOOH), a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a boemita ( $\gamma$ -AlOOH), o quartzo (SiO<sub>2</sub>), a sodalita (Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cl) e a gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), além de, óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb que podem estar presentes como elementos-traço.

Braga (2007), realizou análises químicas no resíduo de lama vermelha da empresa Alunorte, encontrando as concentrações de elementos maiores e traço dispostas nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Concentrações dos elementos maiores enriquecidos na lama vermelha

<b>CONSTITUINTES MAIORES</b>	<b>%-PESO</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>19,4</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>39,3</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>5,5</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>16,2</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>5,7</b>
<b>Mgo</b>	<b>-</b>
<b>CaO</b>	<b>1,3</b>

Tabela 2 – Concentrações dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha

<b>CONSTITUINTES TRAÇO</b>	<b>mg.kg<sup>-1</sup></b>
<b>Zr</b>	<b>2742</b>
<b>V</b>	<b>668</b>
<b>Cr</b>	<b>280</b>
<b>Th</b>	<b>100</b>
<b>Hf</b>	<b>73</b>
<b>Ga</b>	<b>72</b>
<b>Pb</b>	<b>35</b>
<b>Sc</b>	<b>21</b>
<b>La</b>	<b>16</b>
<b>Nb</b>	<b>7</b>
<b>As</b>	<b>6</b>

A Alunorte utiliza o método de disposição de lama por alta densidade, trata-se de um processo de “dry-stacking” patenteado pela empresa alemã Giuliani (ALUNORTE 2004). Este método permite que a lama vermelha seja lançada nas lagoas de disposição na forma de uma pasta contendo cerca de 60% em peso na fase sólida, evitando a segregação de líquidos e adquirindo a consistência de um solo natural em curto espaço de tempo, facilitando a recuperação da área para outros fins (ALUNORTE 1994).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. VISTORIA PRÉVIA DE CAMPO E CONFEÇÃO DO MAPA DE AMOSTRAGEM

A vistoria prévia de campo, realizada em 06/01/2010, objetivou o levantamento das características fisiográficas da bacia do rio Murucupi e a coleta informações que auxiliassem a escolha do trecho do rio a ser estudado. Assim, foram coletadas imagens, informações de logística, distâncias, acessos e coordenadas geográficas de interesse.

Esta campanha preliminar permitiu o conhecimento prévio de características peculiares do rio Murucupi, sendo identificados três trechos distintos:

- Trecho 01: corresponde aos primeiros 2,9 Km, compreendidos entre a nascente e as coordenadas geográficas 1° 31' 48" S 48° 42' 43,89" W (segunda nascente do rio) (figura 3b), onde o rio é intermitente, estreito e apresenta leito arenoso ou pedregoso (figura 3a);
- Trecho 02: corresponde aos próximos 2,84 Km, compreendidos entre a segunda nascente e as coordenadas geográficas 1° 31' 26,4" S 48° 41' 20,25" W (ponte de acesso à vila dos Cabanos), onde o rio passa a apresentar características de rio perene mas não é navegável (figura 3c).
- Trecho 03: corresponde aos 5,3 km finais, compreendido entre a ponte de acesso à Vila dos Cabanos e a foz, onde o rio é perene, navegável e apresenta características hidráulicas que favorecem a deposição de sedimentos finos ( $\leq 63 \mu\text{m}$ ) (figura 3d).



Figura 3 – Segunda nascente (b) e trechos identificados no rio Murucupi: (a) Trecho 1, (c) Trecho 2, e (d) Trecho 3.

Esta vistoria levou à seleção do trecho 03 para objeto deste estudo, permitindo a elaboração da logística necessária para a campanha de campo e, em conjunto com produtos de sensoriamento remoto disponíveis, a confecção do mapa de amostragem.

## 5.2. COLETA DE AMOSTRAS

A campanha de amostragem, realizada em 13/01/2010, coletou testemunhos nos sedimentos de fundo, em 07 pontos distribuídos ao longo do rio Murucupi (M-1 a M-7) e 01 ponto selecionado como área de referência (B-1), localizado em igarapé adjacente, não atingido pelos acidentes com lama vermelha. Os pontos de coleta estão caracterizados na figura 4 e na tabela 3.



Figura 4 – Pontos de coleta

Tabela 3 – Coordenadas geográficas dos pontos de coleta. DATUM WGS 84.

PONTOS	LATITUDE	LONGITUDE	DESCRIÇÃO
M-1	S 01° 31' 26,6"	W 48° 41' 19,9"	PRÓXIMO À PONTE DE ACESSO À VILA DOS CABANOS.
M-2	S 01° 31' 24,4"	W 48° 41' 07,6"	-
M-3	S 01° 31' 22,3"	W 48° 41' 07,7"	-
M-4	S 01° 30' 56,6"	W 48° 40' 41,9"	-
M-5	S 01° 30' 19,1"	W 48° 40' 00,8"	-



M-6	S 01° 29' 46,9''	W 48° 40' 04,0''	-
M-7	S 01° 29' 35,3''	W 48° 40' 01,4''	FOZ DO RIO MURUCUPI
B-1	S 01° 31' 24,4''	W 48° 41' 07,6''	FOZ DO IGARAPÉ DE REFERÊNCIA (ÁREA DE REFERÊNCIA)

Os sedimentos de fundo foram coletados com testemunhador russo, atingindo a profundidade de 50 cm, sendo realizadas triplicatas em cada ponto amostrado. Os pontos de coleta foram selecionados como o intuito de cobrir espacialmente toda a área de estudo, fornecendo uma leitura verdadeira do trecho estudado.

Os testemunhos extraídos em campo foram envolvidos em papel de filme (*filmito*) e transportados em calhas de PVC, sendo cada amostra submetida aos procedimentos recomendados de preservação química e refrigeração (APHA-AWPCF 1998), imediatamente após a coleta, ficando nessa condição até o momento das análises laboratoriais, realizadas nos Laboratórios do Instituto de Geociências e no laboratório comercial da ACME Labs, sediado no Canadá.

### 5.3. PROCEDIMENTO LABORATORIAL

#### 5.3.1 Tratamento Preliminar

Os testemunhos amostrados em campo foram subdivididos por intervalo de profundidade no Laboratório de Hidroquímica do Instituto de Geociências da UFPA, totalizando 05 intervalos – 0-10 cm, 10-20 cm, 20-30 cm, 30-40 cm e 40-50 cm, denominados neste trabalho de A, B, C, D e E, respectivamente. A intenção foi auxiliar a potencial identificação de locais onde sedimentos relativamente “limpos” podem estar cobrindo sedimentos contaminados, ou vice-versa. As triplicatas de testemunhos para cada ponto amostrado foram totalmente homogeneizadas, considerando as respectivas profundidades, totalizando 40 amostras individuais.

Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 105°C e destorroadas, com a separação de sub-amostras para a determinação da: 1) composição granulométrica, 2) composição mineralógica, 3) concentração de matéria orgânica, e 4) concentração de elementos maiores e elementos-traço.

### 5.3.2 Análise granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando-se métodos clássicos de peneiramento. Inicialmente as amostras foram secas em estufa a 50°C e posteriormente destorroadas e homogeneizadas.

Em seguida, 50 g das amostras foram desagregadas em banho de ultrassom, sendo a separação da fração  $\leq 63\mu\text{m}$  (silte + argila) dos sedimentos realizada por meio de peneiramento úmido em peneira de aço inoxidável com posterior centrifugação e secagem em estufa, conforme metodologia de Loring & Rantala (1992) para extração da fração fina.

### 5.3.3 Análise Mineralógica

As análises por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando como instrumento o difratômetro da marca PANalytical, modelo X-PERT PRO MDP (PW 3040/60) com goniômetro PW 3050/60 (theta/theta) com tubo de raios-x cerâmico ( $K\alpha=1,54060$ ) LDFDK 157735, modelo PW 337600 e gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA com detector do tipo RTMS X'celeration, com fenda divergente de  $\frac{1}{4}$  e anti-espalhamento de  $\frac{1}{2}$  (Figura 5). A identificação dos minerais foi realizada com o auxílio do Programa X-PERT Highscore 2.1.

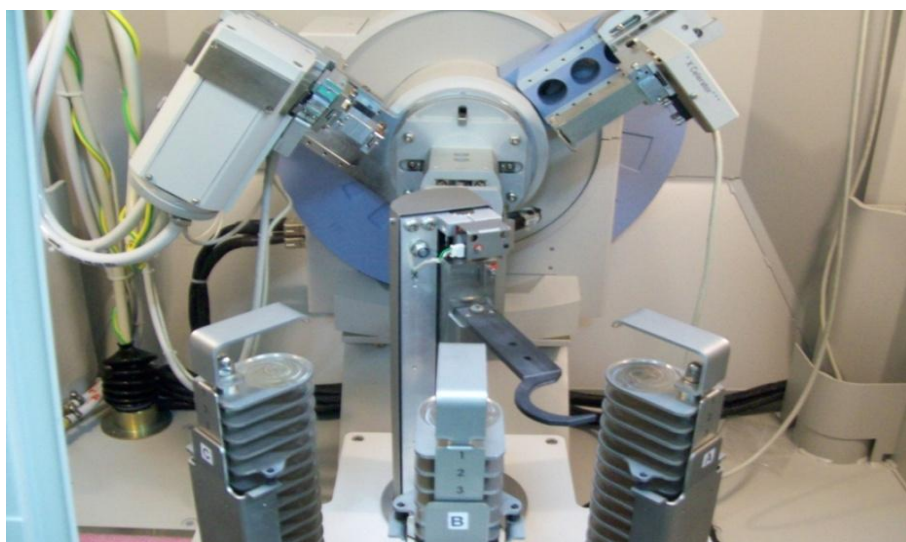


Figura 5 – Difratômetro de raios-X do Instituto de Geociências da UFPA

Para análise de composição mineral total, as amostras de sedimento foram preparadas segundo o “método do pó”, onde o material foi desagregado e prensado em acessório específico. Em seguida, foi submetido à difração de raios X, segundo a metodologia proposta por Moore & Reynolds (1991). A aquisição dos dados foi realizada através do código X-PERT Data Collector, versão 2.1 A.

Para análise da composição de argilominerais, seguiu-se a metodologia de Moore & Reynolds (1991), sendo preparadas amostras orientadas com a fração < 2 µm. Essas amostras foram analisadas por difração de raios-x usando três tipos de preparação: a) amostra normal (sem tratamento); b) amostra submetida à saturação em uma atmosfera de etileno glicol por 24 horas e c) amostra submetida ao aquecimento em forno mufla a 550°C por 2 horas.

### 5.3.4 Análises químicas

#### 5.3.4.1 Matéria orgânica

O percentual de matéria orgânica (M.O.) nos sedimentos de fundo foi determinado no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Geociências da UFPA, sendo calculado a partir dos valores de carbono orgânico (C.O.), por meio da equação  $M.O. (\%) = C.O. (\%) \times 1,724$ .

Seguiu-se o método da Embrapa (1997), onde 0,5g da amostra de sedimento, devidamente seca e peneirada, foi transferida para um Erlenmeyer de 500 ml. Em seguida adicionou-se 10 ml da solução de  $K_2Cr_2O_7$ , à concentração 1 N, e 20 ml de  $H_2SO_4$  concentrado. Estas amostras ficaram sob aquecimento (chapa aquecedora) durante aproximadamente 30 minutos, sendo esta solução, posteriormente, diluída para um volume aproximado de 200 ml. Com o intuito de remover o  $Fe_2O_3$ , adicionou-se 10 ml de  $H_3PO_4$  a 85%. Por fim, titulou-se o excesso de  $K_2Cr_2O_7$  com solução de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ , á concentração de 0,5N, na presença de 15 gotas de difenilamina como indicador (a coloração altera de verde para cinza-azulado e finalmente para verde brilhante).

O cálculo do carbono orgânico (C.O.) na amostra utilizou a seguinte formula:

$$\% C.O. = 10(1-T/S) \cdot F \quad (1)$$

onde,

S = Padronização do Branco (volume de solução ferrosa)

T = Titulação da amostra (volume de solução ferrosa)

F = Fator derivado como segue:

$F = (1,0 \text{ N}) \times (12 / 4000) \times 1,72 \times (100/\text{peso da amostra}) = 1,03$  quando o peso da amostra é exatamente 0,5 g. Onde  $12 / 4000 = \text{meq. em peso de carbono}$  e  $1,72 = \text{fator para a M.O. do carbono}$ .

#### 5.3.4.2 Elementos maiores e traços

A determinação dos elementos maiores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{S}$ ) e traços ( $\text{Zr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ni}$  e  $\text{Zn}$ ) nas amostras de sedimento foram realizadas no laboratório comercial ACME Labs, sediado no Canadá. As amostras, cerca de 5 g cada, foram enviadas ao laboratório na fração fina do sedimento ( $\leq 63\mu\text{m}$ ), onde os elementos foram extraídos por meio de abertura química ácida parcial com *Aqua Régia*, e a determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), conforme determina o Protocolo do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (1995), o qual é base para os padrões de ISQG e PEL, adotados pela da resolução CONAMA nº 344/2004.

#### 5.3.5 Interpretação dos dados

O Processamento e integralização dos dados foram realizados por meio de técnicas estatísticas de análise multivariada, com o auxílio do pacote estatístico do *software Statistica 6.0*. Enquanto que, a elaboração de mapas com a espacialização das informações por meio do *software Arcgis 9.2* e imagens de alta resolução disponibilizadas gratuitamente pelo grupo *Google*.

Realizaram-se análises estatísticas de correlação linear entre as concentrações de elementos maiores e traço, matéria orgânica e frações granulométricas dos sedimentos, construindo-se matrizes de correlação e utilizando como instrumento de comparação o coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), da seguinte maneira: 1)  $r < 7,0$  – correlação entre as variáveis analisadas considerada “fraca”; 2)  $7,0 \leq r < 7,5$  – correlação entre as variáveis analisadas considerada “razoável”; 3)  $7,5 \leq r < 9,0$  – correlação entre as variáveis analisadas considerada “boa”; e 4)  $r \geq 9,0$  – correlação entre as variáveis analisadas considerada “excelente”.



## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica do sedimento de fundo compreende a determinação do tamanho das partículas sólidas que o compõe, bem como da frequência com que ocorrem em uma determinada classe ou faixa de tamanho (Lima & Luz 2001). Esta análise representa um importante dado para a interpretação e a determinação do acúmulo de contaminantes nesse compartimento (Fronza 2006).

O Tamanho das partículas (grãos) dos sedimentos geralmente varia de areia, passando por areno siltoso, silte arenoso, às argilas. As áreas superficiais desses materiais variam em ordem de magnitude, como também se diferem quanto ao número de sítios de ligação para contaminantes metálicos e orgânicos (Simpson *et al.* 2005).

Segundo Parker & Rae (1998), as reações entre os elementos-traço e os organismos (bioacumulação, efeitos tóxicos, e metilação microbiológica) são capazes de se correlacionar muito mais significativamente com a abundância das formas biodisponíveis dos elementos, e com fatores que controlam a biodisponibilidade, do que com a abundância total do elemento no meio ambiente.

Os minerais coloidais (argilominerais e os óxidos, hidróxidos, e oxihidróxidos de Fe, Mn, e Al) estão entre os fatores ambientais mais importantes que controlam a biodisponibilidade, efeitos ecológicos, ciclos biogeoquímicos, e a distribuição de elementos traço nos ecossistemas (Parker & Rae 1998).

Para a ciência da Terra, partículas  $< 2 \mu\text{m}$  de diâmetro são classificadas como “tamanho argila” ou “coloidal”. Material heterogêneo inconsolidado composto principalmente de minerais coloidais é denominado “argila”, o termo “argilomineral” sendo reservado para aluminossilicatos (Parker & Rae 1998).

Estes sedimentos finos são mais contaminados, devido a maior área superficial e maior número de sítios de ligação. Um contaminante em uma dada concentração de massa em um sedimento arenoso é, geralmente, mais tóxico do que a mesma concentração em um sedimento siltoso, porque o particionamento para a água intersticial é maior (Simpson *et al.* 2005).

### 6.1.1 Distribuição espacial

A distribuição espacial das características granulométricas dos sedimentos superficiais do rio Murucupi são apresentados na Figura 6. A caracterização realizada considerou fração “areia” ( $> 63 \mu\text{m}$ ) e “silte + argila” ( $\leq 63 \mu\text{m}$ ) dos sedimentos de fundo.

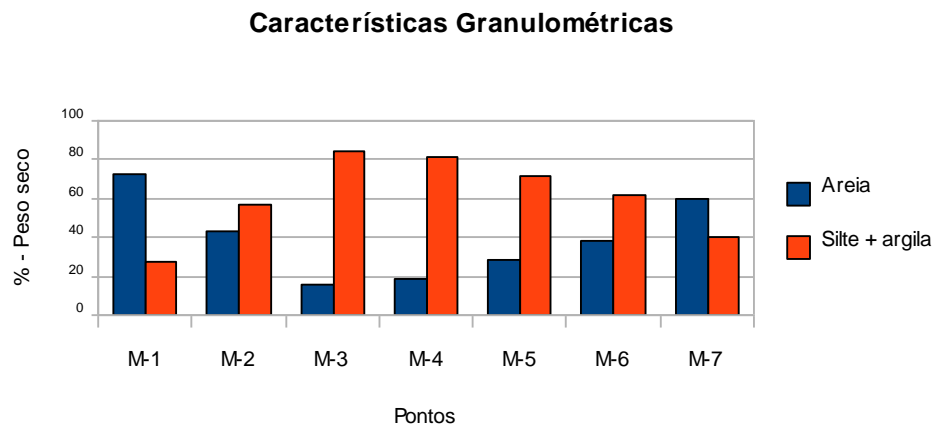


Figura 6 – Distribuição granulométrica espacial no rio Murucupi

Ao longo do trecho estudado no rio Murucupi os pontos M-3, M-4 e M-5, áreas intermediárias do rio, apresentaram as maiores concentrações da fração “silte + argila”, indicando que estes locais representam a região hidráulica menos energética do rio Murucupi, configurando-se como áreas mais propícias à deposição de sedimentos finos.

O histograma mostra que houve a predominância da fração “silte + argila” sobre a fração “areia” na região compreendida entre os pontos M-2 e M-6, sendo que, apenas os pontos extremos M-1 – ponte de acesso à Vila dos Cabanos – e M-7 – foz do rio Murucupi – apresentaram predominância da fração “areia”.

A maior concentração de areia foi registrada no ponto M-1, 72,87 % contra 60,2 % no ponto M-7. Este fato, possivelmente, é decorrente de alterações físicas introduzidas no leito do rio durante a construção da ponte de Vila dos Cabanos, quando grande quantidade de material arenoso foi utilizado em suas fundações, modificando assim as características granulométricas originais deste ponto.

A elevada concentração de areia observada no ponto M-7 decorre das características mais energéticas do regime hidráulico do rio Murucupi na região de sua foz, o que dificulta a deposição das partículas mais finas.

Destaca-se que os sedimentos do ponto B-1, amostrados na foz do igarapé de referência, apresentaram características granulométricas semelhantes as do ponto M-4, localizado em região mais interior no canal do rio Murucupi, indicando, que o sistema hidráulico do rio Murucupi é mais energético do que o do igarapé de referência. A tabela 4 apresenta os dados brutos medidos.

Tabela 4 – Dados brutos da granulometria dos sedimentos superficiais

<b>Amostras</b>	<b>F. Areia (%)</b> ( $> 63 \mu\text{m}$ )	<b>F. Silte + Argila (%)</b> ( $\leq 63 \mu\text{m}$ )
M-1	72,87	27,13
M-2	43,33	56,67
M-3	15,43	84,57
M-4	19,05	80,95
M-5	27,99	72,01
M-6	38,5	61,5
M-7	60,2	39,8
B-1	19,09	80,91

### 6.1.2 Caracterização por intervalo de profundidade

Os resultados obtidos, referentes às características granulométricas por intervalo de profundidade para cada ponto coletado no rio Murucupi, são apresentados na figura 7.

De maneira geral, os resultados demonstram que há uma tendência de aumento da fração “silte + argila” com o aumento da profundidade, sendo este padrão mais acentuado nos pontos M-1 e M-7. Os pontos intermediários M-3 e M-4, por outro lado, apresentaram uma distribuição granulométrica mais homogênea ao longo do perfil.

O ponto M-2 apresentou uma distribuição bastante irregular nos intervalos de profundidade, mostrando alternância de maiores e menores percentagens da fração “silte + argila”, sendo o único ponto em que houve uma tendência de diminuição da percentagem desta fração granulométrica com o aumento da profundidade.

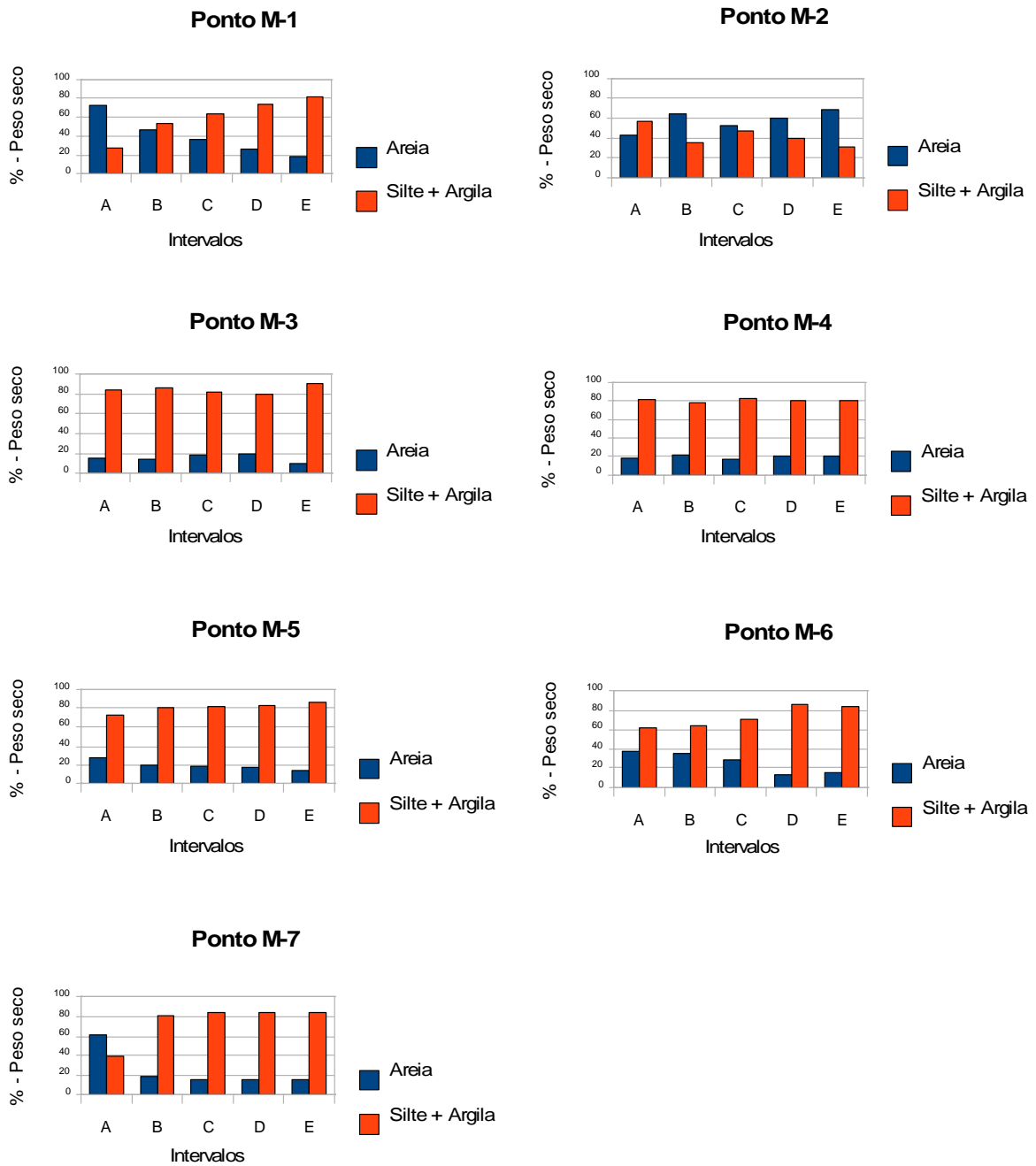


Figura 7 – Distribuição granulométrica por intervalo de profundidade

A figura 8 apresenta a curva de variação das médias da fração “silte + argila” por intervalo de profundidade no rio Murucupi, corroborando a tendência de aumento desta fração com a profundidade.

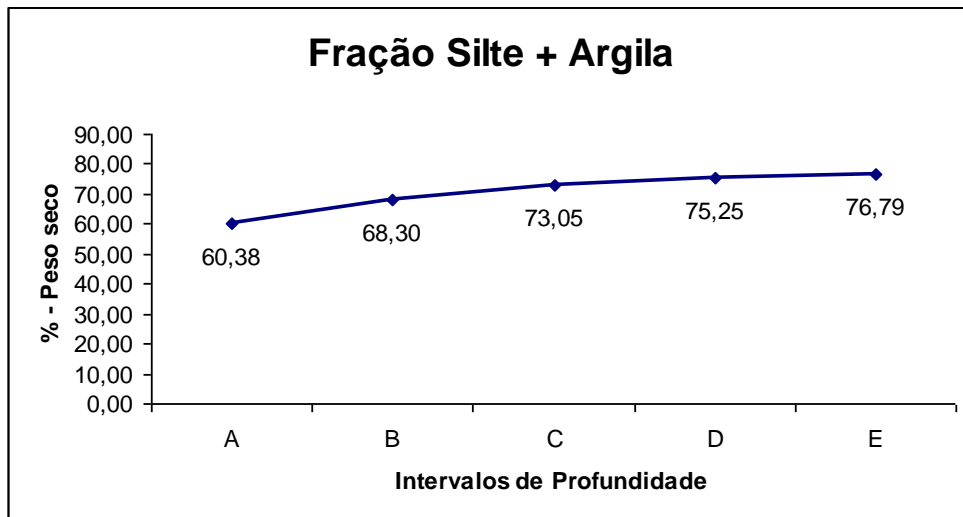


Figura 8 – Curva das concentrações médias da fração “silte + argila” por intervalo de profundidade

## 6.2. ANÁLISE MINERALÓGICA

A disponibilidade de um elemento depende em grande parte de sua capacidade de formar minerais individuais nos quais ele seja constituinte principal. Os elementos de menor disponibilidade são os que formam minerais próprios. Alguns elementos embora presentes na crosta terrestre em quantidades consideráveis estão dispersos sistematicamente por todos os minerais comuns (Maison 1971).

A fração total dos sedimentos de fundo, coletados nos sete pontos do rio Murucupi (M-1 a M-7), assim como, no ponto B-1 do igarapé de referência, é composta fundamentalmente por: quartzo; minerais do grupo das micas, notadamente muscovita; albita; e caulinita (Figura 9).

Os argilominerais identificados nas oito amostras coletadas (fração < 2  $\mu\text{m}$ ), seguiram padrão mineralógico semelhante entre si. As lâminas de minerais argilosos secas à temperatura ambiente apresentaram um padrão de difração de raios-X que indica a presença de caulinita (reflexões a 7,1 Å e 3,58 Å); illita (reflexões a 10 Å, 5 Å e 3,38 Å) e; minerais do grupo da esmectita (reflexões a 14 Å que se deslocam para 17,1 Å quando as amostras são submetidas a uma atmosfera de etileno glicol).

Os difratogramas das amostras secas a 550° C mostraram o desaparecimento das reflexões a 17 Å, 7,1 Å e 3,58 Å, além do aumento da intensidade das reflexões a 10 Å e a 5 Å, o que confirma a presença da caulinita, illita e esmectita. Segundo Moore & Reynold (2001), nessa temperatura há a destruição do reticulado cristalino da caulinita, intensificando os picos de illita e deslocando o pico da esmectita de 17 Å para 10,08 Å. (Figura 10).

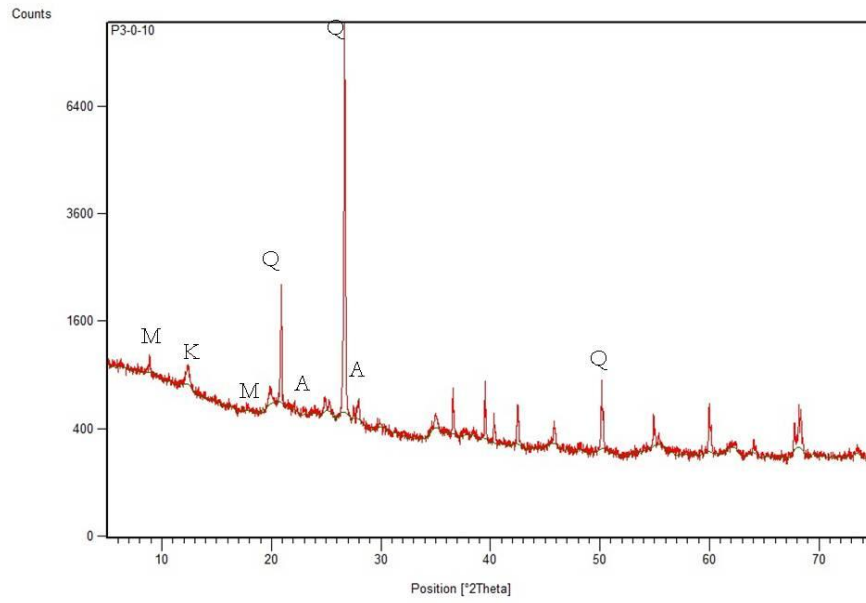


Figura 9 – Difratoograma da amostra M-3, padrão das amostras totais. Q = picos do quartzo, M = picos do grupo das micas, A = picos do albita, K = pico da caulinita.

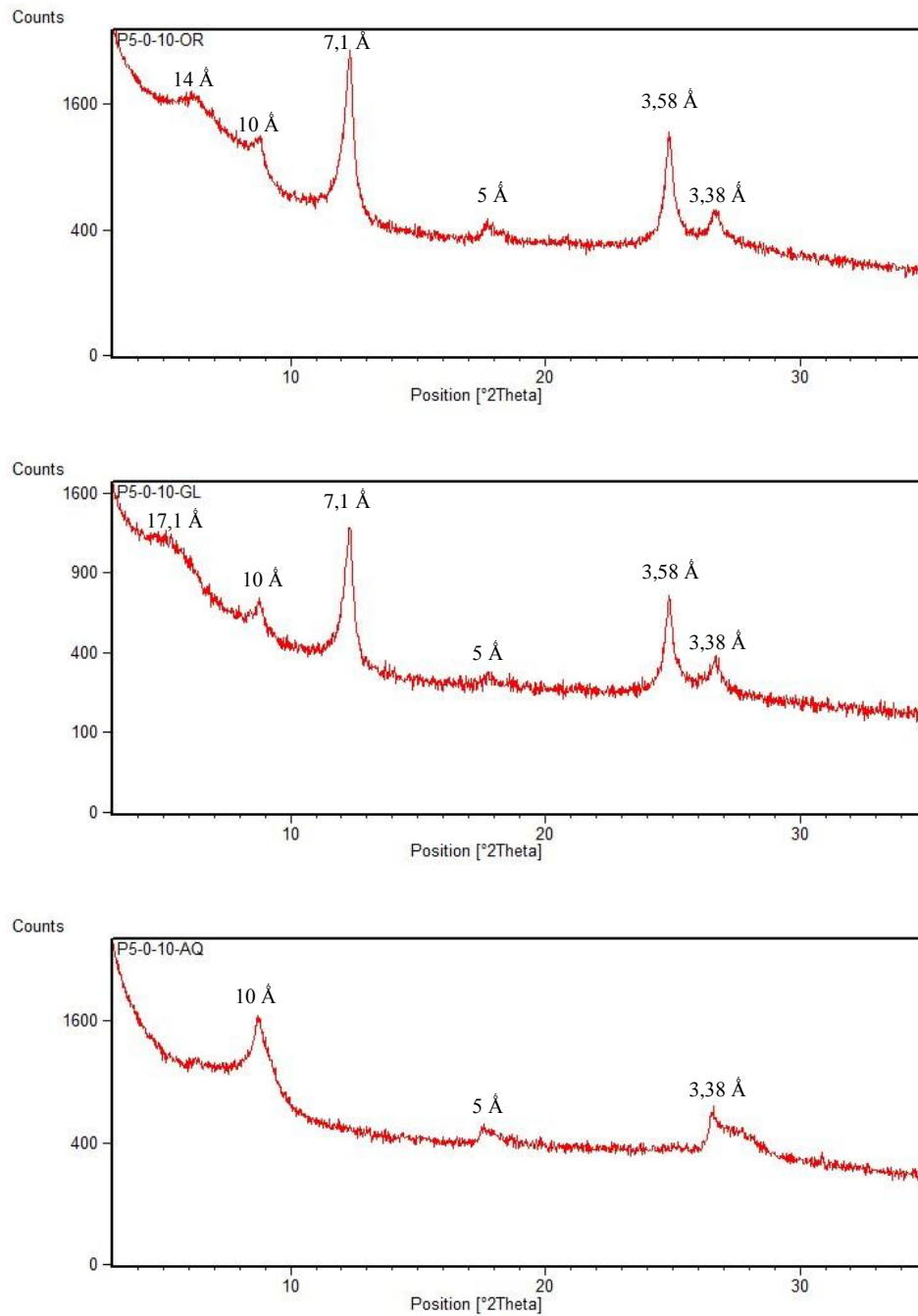


Figura 10 – Difratomogramas da amostra M-5, padrão dos argilominerais. De cima para baixo, lâmina orientada, glicolada e aquecida.

### 6.3. ANÁLISE QUÍMICA

#### 6.3.1 Matéria orgânica

A matéria orgânica detrítica é distribuída entre as partículas minerais e amorfos nos sedimentos, constituindo-se um sítio de atividade biológica. Além disso, este material

orgânico particulado e recobrimentos orgânicos sobre partículas inorgânicas fornecem sítios de ligação para contaminantes metálicos e orgânicos (Simpson *et al.* 2005).

Segundo Poletto & Merten (2006), a matéria orgânica (M.O.) em virtude de seu baixo peso molecular, grande área superficial e elevada quantidade de cargas negativas superficiais, possui papel importante na troca de cátions, assim como, na formação de complexos com poluentes. De acordo com Makepeace *et al.* (1995), ligantes orgânicos dissolvidos podem formar complexos metálicos solúveis, sendo um dos efeitos da presença de matéria orgânica a diminuição ou o aumento na mobilidade metal.

Portanto, a quantidade de matéria orgânica e a presença de partículas finas (silte+argila) são os dois principais mecanismos de controle da distribuição dos metais entre o sedimento e a água intersticial (Johannesson *et al.* 2001).

#### 6.3.1.1 Distribuição espacial

Nos sedimentos superficiais do rio Murucupi, o conteúdo de matéria orgânica medido variou entre 5,59 % e 7,74 %, com maior concentração na região intermediária do rio, apresentando tendência a diminuir ao se aproximar da foz. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11.

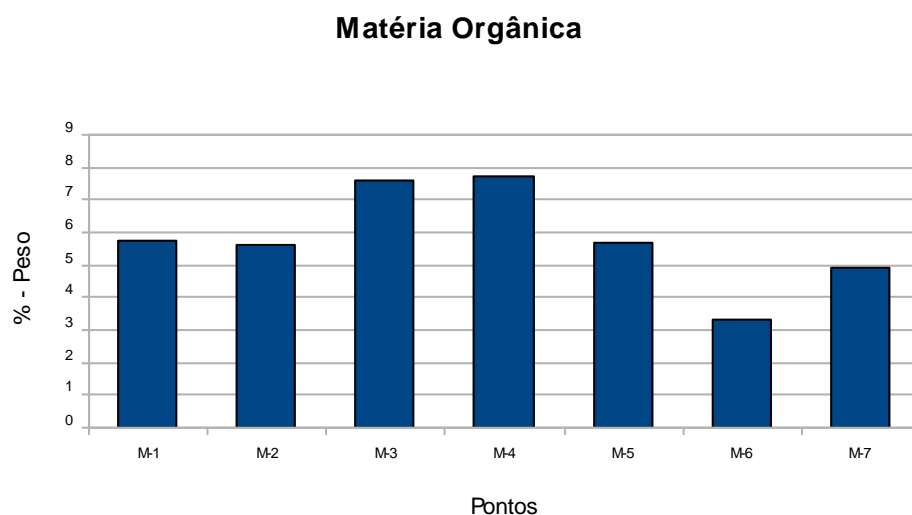


Figura 11 – Distribuição superficial do conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos de fundo



Destaca-se que as maiores concentrações de matéria orgânica foram obtidas nos pontos intermediários M-3 e M-4, os quais também apresentaram as maiores concentrações de “silte + argila”. Este resultado está de acordo com o obtido por Jesus *et al.* (2008) em estudo sobre sedimentos de fundo do sistema estuarino da baía de Vitória no Espírito Santo, onde foi constatado que aumento da concentração de matéria orgânica em sedimentos de fundo está relacionado à fração fina (silte + argila) do sedimento.

As concentrações de matéria orgânica no rio Murucupi voltam a subir do ponto M-6 para o ponto M-7, de 3,29 % para 4,91 %, o que está correlacionado com as características do testemunho no ponto M-7, que apresentou grande quantidade de raízes e particulados vegetais.

Nos sedimento superficiais do rio Murucupi, a matéria orgânica apresenta boa correlação positiva com o Cd ( $r = +0,83$ ), indicando que este metal possivelmente está presente nos sedimentos na forma de complexos orgânicos.

A tabela 5 apresenta as concentrações médias para a matéria orgânica obtidas por este trabalho, Pereira (2007) no rio Murucupi, Menezes (no prelo) no rio Arienga, Porto (2009) no rio Barcarena, e Nascimento (2007) no rio Guamá.

Tabela 5 – Comparação das concentrações médias de matéria orgânica em sedimentos de fundo de rios em Barcarena e Belém

<b>Local</b>	<b>Matéria Orgânica (%-Peso)</b>
Rio Murucupi, Barcarena-PA (presente trabalho)	5,79
Rio Arienga, Barcarena-PA <sup>1</sup>	5,9
Rio Barcarena, Barcarena-PA <sup>2</sup>	7,35
Rio Guamá, Belém-PA <sup>3</sup>	9,3
Rio Murucupi, Barcarena-PA <sup>4</sup>	4,5

Legenda: 1) Menezes (no prelo), 2) Porto (2009), 3) Nascimento (2007), e 4) Pereira (2007).

Observa-se que, comparativamente, o conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos do rio Arienga é similar ao conteúdo medido no rio Murucupi, apesar do rio Arienga comprovadamente não estar contaminado, recebendo apenas *inputs* naturais de carga orgânica, enquanto que, o rio Murucupi recebe *inputs* antropogênicos decorrentes de contaminação por esgotos domésticos e *runoff* urbano de Vila dos Cabanos, Laranjal e Pioneiros.

Isto se explica, provavelmente, porque o rio Arienga apresenta uma bacia hidrográfica muito maior do que a do rio Murucupi, com regiões onde a vegetação encontra-se ainda bem preservada, o que oferece um elevado *input* natural de matéria orgânica.

Em comparação com os rios Barcarena e Guamá, o rio Murucupi possui menor conteúdo de matéria orgânica em seus sedimentos de fundo, o que pode ser atribuído tanto a diferença de tamanho de suas áreas de drenagem, quanto à elevada ocupação humana ao longo do rio Guamá, que também é um fator importante de *input* antropogênico de matéria orgânica.

#### 6.3.1.2 Distribuição em profundidade

As concentrações de matéria orgânica, medidas ao longo da profundidade nos testemunhos do rio Murucupi, apresentaram tendência a diminuir com o aumento da profundidade, notadamente do intervalo A para o intervalo B.

Este resultado corrobora a interpretação de Lima (2008), o qual afirma que as maiores quantidades de compostos orgânicos estão situadas na camada logo abaixo da superfície dos sedimentos, sendo que, esta localização provavelmente está relacionada ao metabolismo microbiano mais intenso na interface água/sedimento. A única exceção a esta tendência foi o ponto M-7, onde ocorreu o inverso.

No entanto, a partir do intervalo B os valores medidos para a matéria orgânica apresentam leve variação, dependendo do ponto do rio Murucupi em que foram medidos, como pode ser observado na Figura 12.

O ponto M-2 apresentou novamente comportamento diferenciado em relação aos demais, com concentrações de matéria orgânica aumentando nos intervalos mais profundos do testemunho. As inconformidades granulométricas e de conteúdo de matéria orgânica com a profundidade no ponto M-2 em comparação com os demais pontos estudados, pode indicar que este ponto sofreu algum tipo de perturbação externa, por agentes biológicos ou antropogênicos.

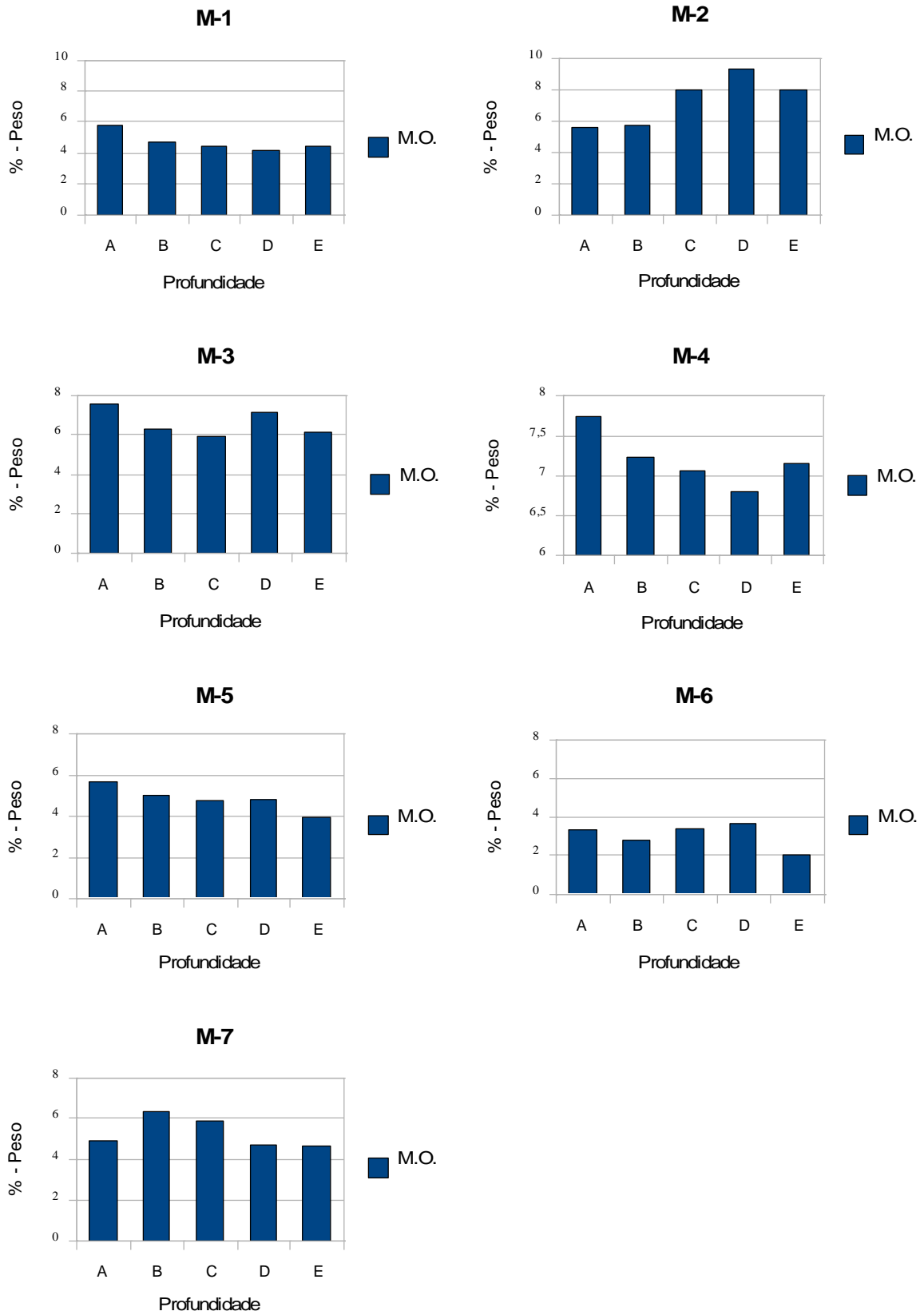


Figura 12 – Distribuição das concentrações de matéria orgânica por intervalo de profundidade

A figura 13 apresenta a curva das concentrações médias da matéria orgânica por intervalo de profundidade no rio Murucupi, corroborando a tendência de diminuição desta fração do sedimento com a profundidade.

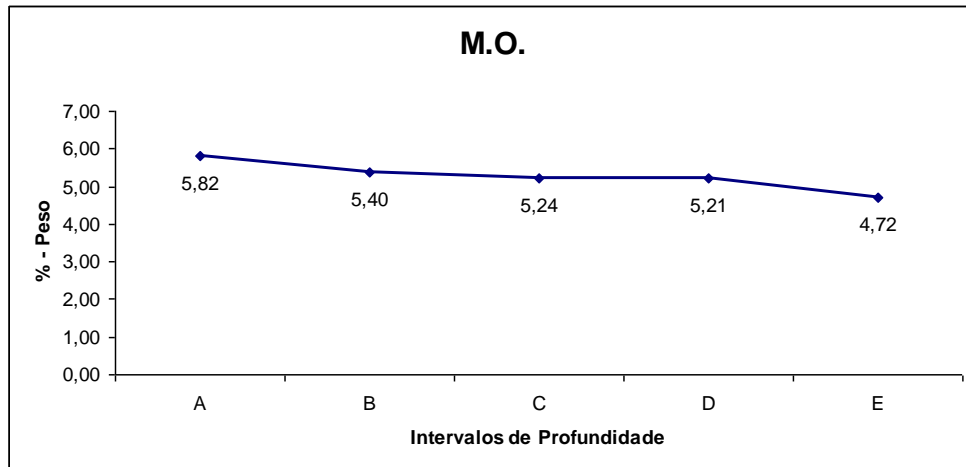


Figura 13 – Curva das concentrações médias de matéria orgânica por intervalo de profundidade

Realizou-se correlações estatísticas entre a matéria orgânica e os elementos traço, as matrizes de correlação estão no anexo 1. Os resultados mostraram que, no rio Murucupi, a matéria orgânica passa a associar-se com elementos maiores e traço apenas a partir do intervalo de profundidade C. Deste intervalo em diante a matéria orgânica apresenta razoável, excelente e boa correlação positiva com o P ( $r = +0,70$ , no intervalo C;  $r = +0,93$ , no intervalo D; e  $r = +0,81$ , no intervalo E), indicando que os compostos de fósforo estão ligados principalmente a complexos orgânicos nos sedimentos mais profundos.

No intervalo C, a matéria orgânica apresenta também razoável correlação positiva com o Zn ( $r = +0,70$ ) e boa correlação negativa com Sc e La ( $r = -0,77$  e  $r = -0,83$ , respectivamente). Isto indica que, ao menos em parte, o Zn presente no sedimento pode estar ligado a complexos orgânicos nesta profundidade, enquanto que, Sc e La estão presentes, provavelmente, apenas na fase inorgânica.

No intervalo D, a matéria orgânica apresenta razoável correlação positiva com Fe e Ga ( $r = +0,72$  e  $r = +0,71$ , respectivamente) e boa correlação positiva com o Zn ( $r = +0,86$ ), indicando que estes elementos devem estar ligados principalmente a complexos orgânicos nesta profundidade.

Enquanto que, no intervalo E, a matéria orgânica volta a apresentar boa correlação negativa com Sc e La ( $r = -0,86$  e  $r = -0,84$ , respectivamente), indicando que estes elementos estão presentes, provavelmente, apenas na fase inorgânica neste intervalo do testemunho.

### 6.3.2 Elementos maiores

Os elementos maiores são por definição aqueles cujas concentrações naturais na crosta terrestre igualam ou excedem  $10.000 \text{ mg.kg}^{-1}$  (Maison, 1971). Lemes (2001) define que, de maneira geral, um sedimento é formado por: 1) fases sólidas de elementos majoritários ou maiores, composta de metais, não metais e elementos-traço; 2) precipitados; e 3) compostos hidrolisados.

Este trabalho estudou a composição química dos sedimentos de fundo do rio Murucupi tendo como foco os elementos maiores enriquecidos na lama vermelha (Al, Fe, Na, Ti, Ca e Mg), além de K, P e S, presentes na fração inferior a  $63 \mu\text{m}$  (silte + argila), determinando suas concentrações na fase trocável.

#### 6.3.2.1 Distribuição espacial

A Tabela 6 apresenta as concentrações médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão, dos elementos maiores medidos no intervalo A dos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

Tabela 6 – Média, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos maiores nos sedimentos superficiais

Parâmetros	Concentrações em % - Peso (n = 7)							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Média	2,369	0,206	3,788	0,370	0,0076	0,0149	0,099	0,148
Desvio Padrão	0,240	0,033	0,307	0,072	0,0018	0,0030	0,012	0,056
Máximo	2,701	0,252	4,319	0,514	0,0090	0,0180	0,123	0,229
Mediana	2,304	0,196	3,719	0,365	0,0080	0,0140	0,099	0,155
Mínimo	2,040	0,168	3,490	0,299	0,0050	0,0120	0,086	0,076

No que se refere à distribuição superficial dos elementos maiores, os resultados obtidos permitem a distinção de dois sub-grupos de padrões de distribuição de concentrações ao longo do rio Murucupi.

No primeiro sub-grupo estão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO e K<sub>2</sub>O, os quais apresentam concentrações mais elevadas nos pontos intermediários do rio Murucupi (M-4 e M-5). Esta região do corpo hídrico corresponde a áreas deposicionais, conforme discutido anteriormente. A Figura 14 apresenta a distribuição espacial das concentrações dos elementos do primeiro

sub-grupo ao longo do rio Murucupi e a concentração medida no ponto B-1 (local utilizado como referência).

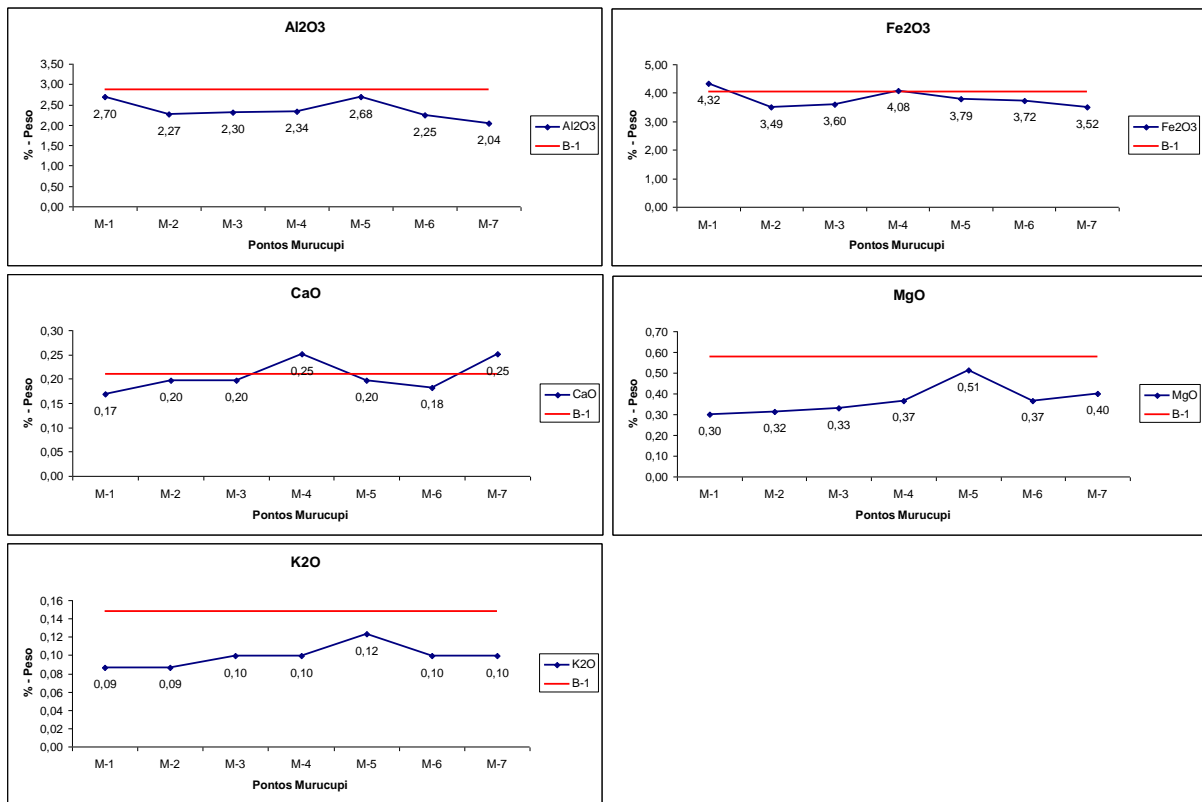


Figura 14 – Distribuição espacial das concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

No segundo sub-grupo estão  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , os quais apresentam tendência a aumentar suas concentrações em direção à foz do rio Murucupi. A figura a seguir apresenta a distribuição espacial das concentrações dos elementos do segundo sub-grupo e concentração medida no ponto B-1 de referência.

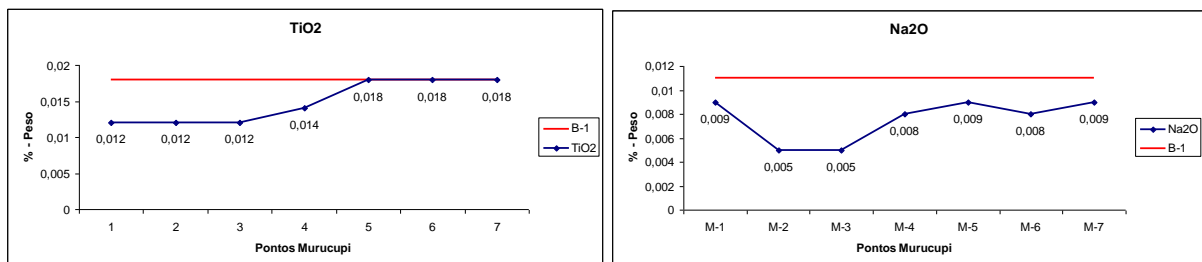


Figura 15 – Distribuição espacial das concentrações de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Na}_2\text{O}$ , nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

Por sua vez, o  $P_2O_5$  e o S apresentam comportamento diferenciado dos demais elementos maiores, com concentrações mais elevadas no ponto M-1, junto à ponte de acesso de Vila dos Cabanos, e forte diminuição de concentrações em direção ao ponto M-7, foz do rio Murucupi. A figura a seguir apresenta a distribuição espacial destes elementos.

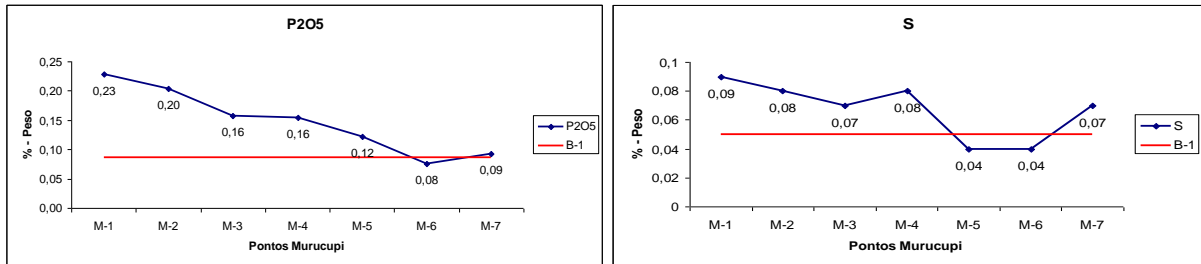


Figura 16 – Distribuição espacial das concentrações de  $P_2O_5$  e S, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

O comportamento de  $P_2O_5$  e S é explicado pelas descargas de fósforo e enxofre provenientes do *runoff* urbano e esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal. Observa-se que estas descargas são mais acentuadas nos pontos M-1, M-2, M-3 e M-4, e que após o ponto M-5 os valores de  $P_2O_5$  e S passam a equivaler-se com a concentração do ponto B-1 de referência. Destaca-se que a influência do *runoff* urbano é mais intensa no ponto M-1, sendo refletida inclusive nas concentrações de Al, Fe e Na, que apresentaram elevações de concentração neste ponto.

Apesar da tendência de diminuição em direção à foz do rio Murucupi, o S apresenta acumulações nos pontos M-4 e M-7. O enriquecimento de enxofre no ponto M-4 mostra que este elemento tende a comportar-se de maneira semelhante aos elementos do primeiro sub-grupo, enquanto que, o valor do ponto M-7 pode significar contribuições de S provenientes do “furo” do Arrozal, possivelmente sendo trazidas para a foz do rio Murucupi por meio dos movimentos de maré.

### 6.3.2.2 Distribuição em profundidade

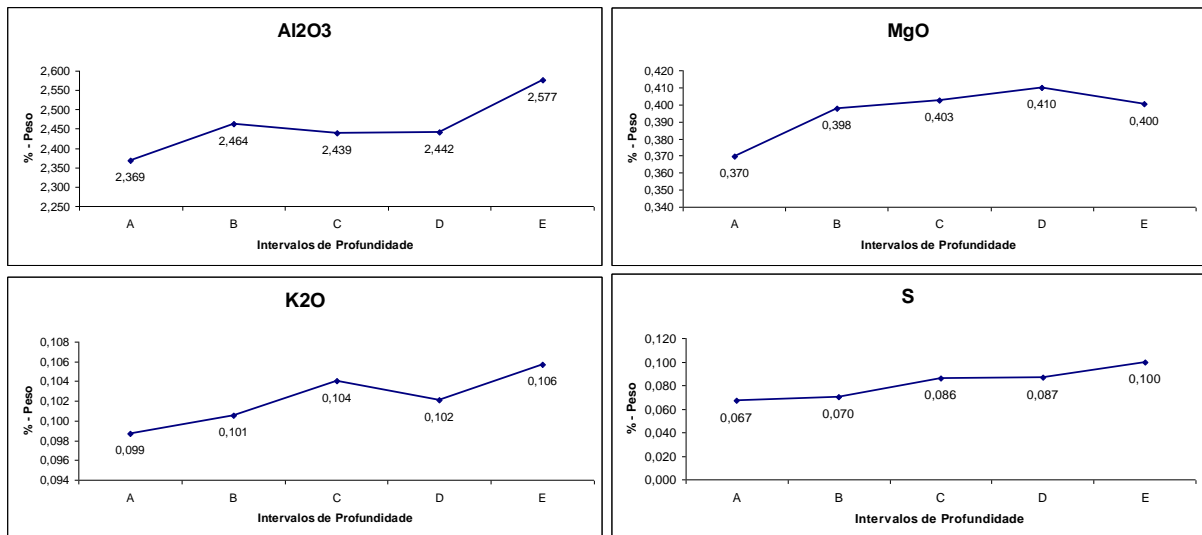
A Tabela 7 apresenta as concentrações médias dos elementos maiores medidas por intervalo de profundidade dos testemunhos coletados no rio Murucupi.

No que se refere à distribuição por profundidade dos elementos maiores, os resultados obtidos também permitem a distinção de dois sub-grupos de padrões de distribuição de concentrações ao longo dos testemunhos do rio Murucupi.

Tabela 7 – Concentrações médias dos elementos maiores por intervalo de profundidade

Intervalos	Concentrações em mg.Kg <sup>-1</sup>							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	2,37	0,20	3,79	0,37	0,007	0,015	0,10	0,15
B	2,46	0,20	3,58	0,40	0,007	0,014	0,10	0,14
C	2,44	0,17	3,34	0,40	0,007	0,014	0,10	0,12
D	2,44	0,18	3,17	0,41	0,008	0,014	0,10	0,12
E	2,58	0,17	3,29	0,40	0,007	0,015	0,10	0,12

No primeiro sub-grupo estão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O e S, os quais apresentam tendência a elevar suas concentrações com o aumento da profundidade nos testemunhos. A Figura 17 apresenta a distribuição por intervalo de profundidade do primeiro sub-grupo.

Figura 17 – Distribuição das concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O e S, por intervalo de profundidade

Destaca-se que os elementos maiores Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e K<sub>2</sub>O são os principais constituintes dos argilominerais identificados nos difratogramas (ilita e esmectita), e que, como apresentado anteriormente, a granulometria dos sedimentos nos testemunhos tendeu a diminuir com a profundidade, causando o aumento de percentagem da fração “silte + argila” (< 63 μm) nos intervalos mais profundos. Portanto, a elevação das concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e K<sub>2</sub>O com a profundidade deve estar associada a maior percentagem de argilominerais.

Por outro lado, o aumento da profundidade modifica as condições ambientais nos sedimentos (pH e potencial redox) propiciando condições mais redutoras o que favorece a mineralização do enxofre e a presença de compostos deste elemento, explicando assim a maior persistência do enxofre com a profundidade.



No segundo sub-grupo estão  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , os quais apresentam tendência a diminuir suas concentrações com o aumento da profundidade nos testemunhos. A Figura 18 apresenta a distribuição espacial do segundo sub-grupo.

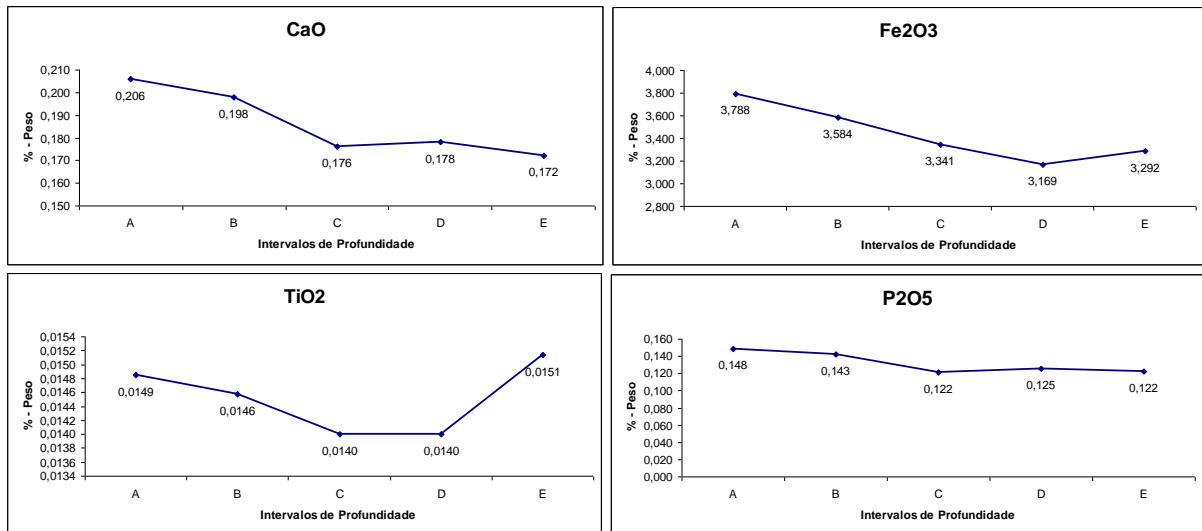


Figura 18 – Distribuição das concentrações de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , por intervalo de profundidade

A análise mineralógica realizada não identificou nenhum mineral onde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  fossem os principais constituintes. Isto indica que provavelmente nos sedimentos superficiais estes elementos estão presentes como oxihidróxidos amorfos ou ligados a outros minerais, sendo que, com a mudança de ambiente oxidante para redutor eles devem ser liberados para as soluções intersticiais

De acordo com os gráficos apresentados, estes oxihidróxidos amorfos estão mais concentrados nas porções superficiais dos sedimentos, diminuindo com a profundidade. Ressalta-se que o conteúdo de fósforo mais concentrado no intervalo A dos testemunhos, decorre também do *input* antropogênico do *runoff* urbano de Vila dos Cabanos.

A elevação da concentração de Fe no intervalo E, provavelmente, está associada às mudanças nas condições ambientais nesta profundidade, favorecendo a persistência do Fe, provavelmente associado a compostos de S. Observa-se que o conteúdo de  $\text{TiO}_2$  também aumentou no intervalo E, atingindo o maior valor médio deste elemento ao longo do testemunho.

Por sua vez, o  $\text{Na}_2\text{O}$  apresenta comportamento diferenciado dos demais elementos maiores, com uma alternância de menores e maiores concentrações ao longo do testemunho, porém sempre em valores muito baixos. A Figura 19 apresenta a distribuição espacial deste elemento.

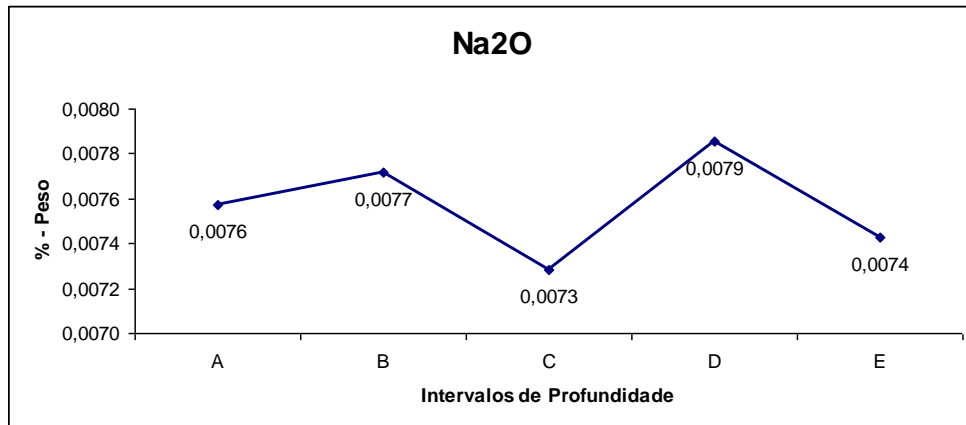


Figura 19 – Distribuição das concentrações de Na<sub>2</sub>O por intervalo de profundidade

### 6.3.3 Elementos-traço

Os elementos-traço são por definição aqueles encontrados naturalmente na crosta terrestre em concentrações menores que 1 mg.kg<sup>-1</sup> (Maison 1971). Segundo Ribeiro (2002), estes se encontram no ambiente aquático distribuídos entre a fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), a fase sólida (suspensa e sedimentada) e entre os microorganismos. Sendo que, a troca entre essas fases é dinâmica, variando de um sistema para o outro e o tempo de residência dos elementos-traço em cada ambiente dependerá de vários processos, responsáveis pela sua fixação ou remobilização.

Este trabalho estudou a composição química dos sedimentos de fundo do rio Murucupi, tendo como foco os elementos-traço enriquecidos na lama vermelha (Zr, V, Cr, Th, Hf, Ga, Pb, Sc, La, Nb e As) e aqueles de interesse para a qualidade de sedimentos (Cd, Cu, Hg, Ni e Zn), presentes na fração inferior a 63 µm (silte + argila), determinando suas concentrações na fase trocável.

#### 6.3.3.1 Análise espacial

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão, dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha medidos no intervalo A dos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

Tabela 8 – Médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha, medidas nos sedimentos superficiais do rio Murucupí

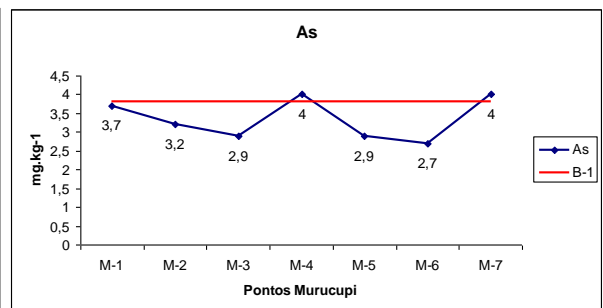
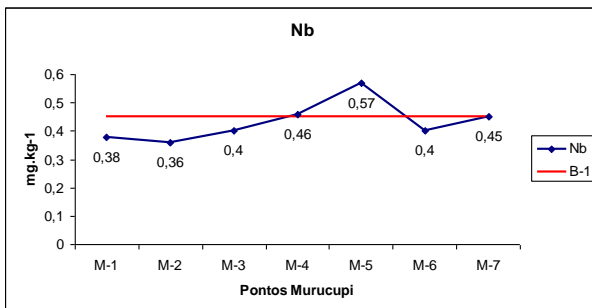
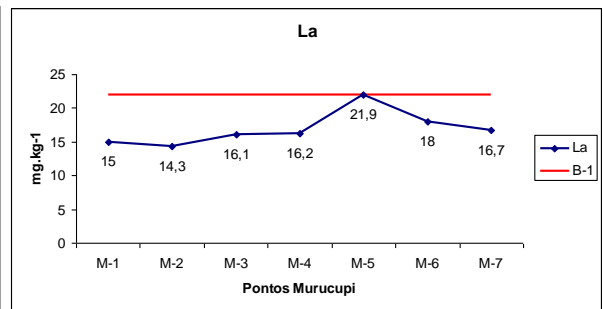
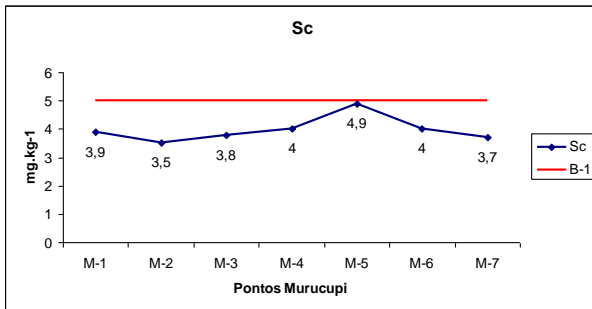
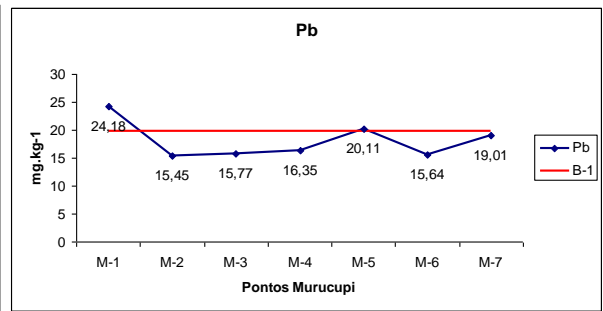
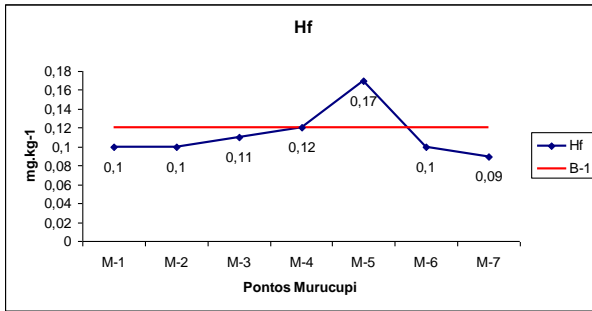
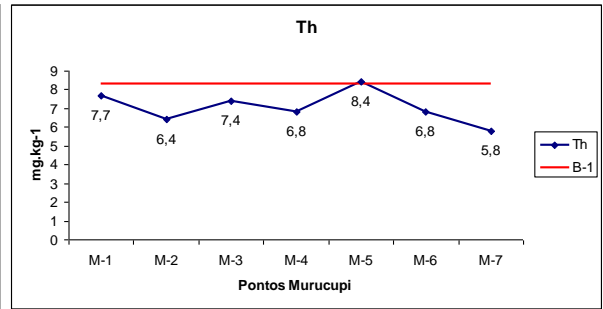
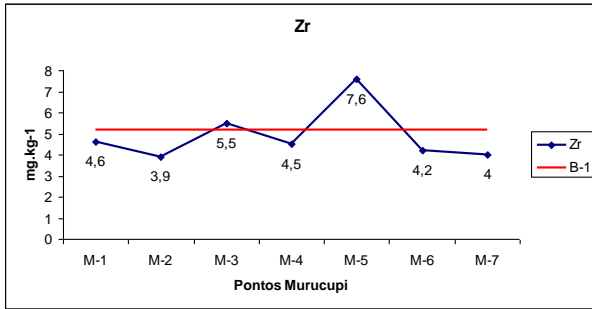
Parâmetros	Concentrações em mg.kg <sup>-1</sup> (n = 7)										
	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Média	5,46	0,11	16,89	0,43	3,97	7,04	36,43	4,90	3,34	29,11	18,07
Desvio Padrão	1,31	0,03	2,51	0,07	0,45	0,86	7,46	1,30	0,55	4,45	3,25
Máximo	7,7	0,17	21,9	0,57	4,9	8,4	52	7,6	4	38,4	24,18
Mediana	5,40	0,10	16,20	0,40	3,90	6,80	36,00	4,50	3,20	28,80	16,35
Mínimo	3,9	0,09	14,3	0,36	3,5	5,8	29	3,9	2,7	24,8	15,45

As concentrações destes elementos-traço estão muito abaixo dos valores medidos por Braga (2007) para a lama vermelha. Essa diferença acentuada pode ser atribuída a dois fatores principais: 1) a diferença metodológica utilizada, visto que, Braga (2007) realizou abertura química ácida total das amostras para realizar a análise química, enquanto que, este trabalho aplicou abertura química ácida parcial; e 2) a espessura da amostra, uma vez que, os elementos traço introduzidos nos sedimentos de fundo do rio Murucupí pelos acidentes ambientais registrados, devem estar retidos principalmente nos primeiros 2 cm do testemunho, porém, o intervalo de profundidade estudado possui 10 cm de espessura, o que leva a conclusão de que, possivelmente, os resultados refletem uma diluição da concentração destes elementos-traço.

Os resultados da distribuição superficial dos elementos-traço enriquecidos na lama vermelha e dos metais de interesse (Cd, Cu, Hg, Ni e Zn) permitem a distinção de dois sub-grupos de padrões de concentração ao longo do rio Murucupí.

O sub-grupo 1, formado pelos elementos Zr, Th, Hf, Pb, Sc, La, Nb, As, Cd, Cu e Ni, apresenta maiores concentrações nos pontos M-4 e M-5, região intermediária do rio onde há maior deposição de sedimentos lamosos e maior concentração de matéria orgânica, enquanto que, o sub-grupo 2, formado pelos elementos V, Cr, Ga, Hg e Zn, está mais concentrado no ponto M-1, próximo à ponte de Vila dos Cabanos, onde há menor concentração de sedimentos lamosos, apresentando valores tendendo a decrescer em direção à foz do rio Murucupí.

A Figura 20 ilustra o comportamento das concentrações dos elementos do sub-grupo 1 ao longo do rio Murucupí e a concentração medida no ponto B-1 de referência.



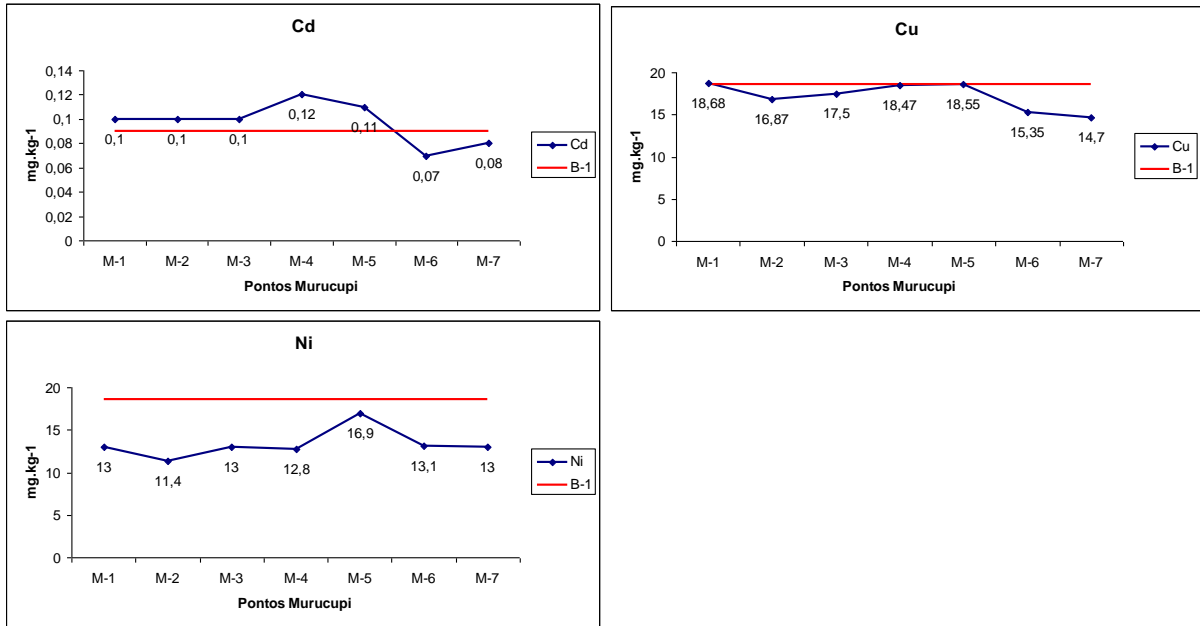


Figura 20 – Distribuição das concentrações de Zr, Th, Hf, Pb, Sc, La, Nb, As, Cd, Cu e Ni, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

Observa-se que apenas Zr, Hf, Nb e Cd excederam amplamente o valor de referência nos pontos M-5 e M-4, enquanto que, Th, Pb, Sc, La, As, Cu e Ni apresentaram valores similares à referência.

Por outro lado, o Pb excedeu a concentração de referência no ponto M-1, assemelhando-se, neste sentido, ao comportamento do sub-grupo 2, o qual apresenta concentrações que excedem amplamente a referência no mesmo ponto. Os valores observados para Pb, V, Cr, Ga, Hg e Zn nos sedimentos no ponto M-1, que está situado em área amplamente urbanizada, podem ser explicadas pela localização do mesmo, que o torna muito vulnerável a contaminação por metais provenientes do esgoto doméstico e *runoff* urbano.

Quanto ao arsênio, apesar deste elemento tender a se concentrar no ponto M-4, observa-se que ele volta a elevar sua concentração no ponto M-7. Isto pode significar que, assim como para o S, há contribuições de As provenientes do “furo” do Arrozal, possivelmente sendo trazidas para a foz do rio Murucupi por meio dos movimentos de maré.

A Figura 21 ilustra o comportamento do sub-grupo 2, comparando as concentrações medidas ao longo do rio Murucupi com as observadas no ponto B-1 de referência.

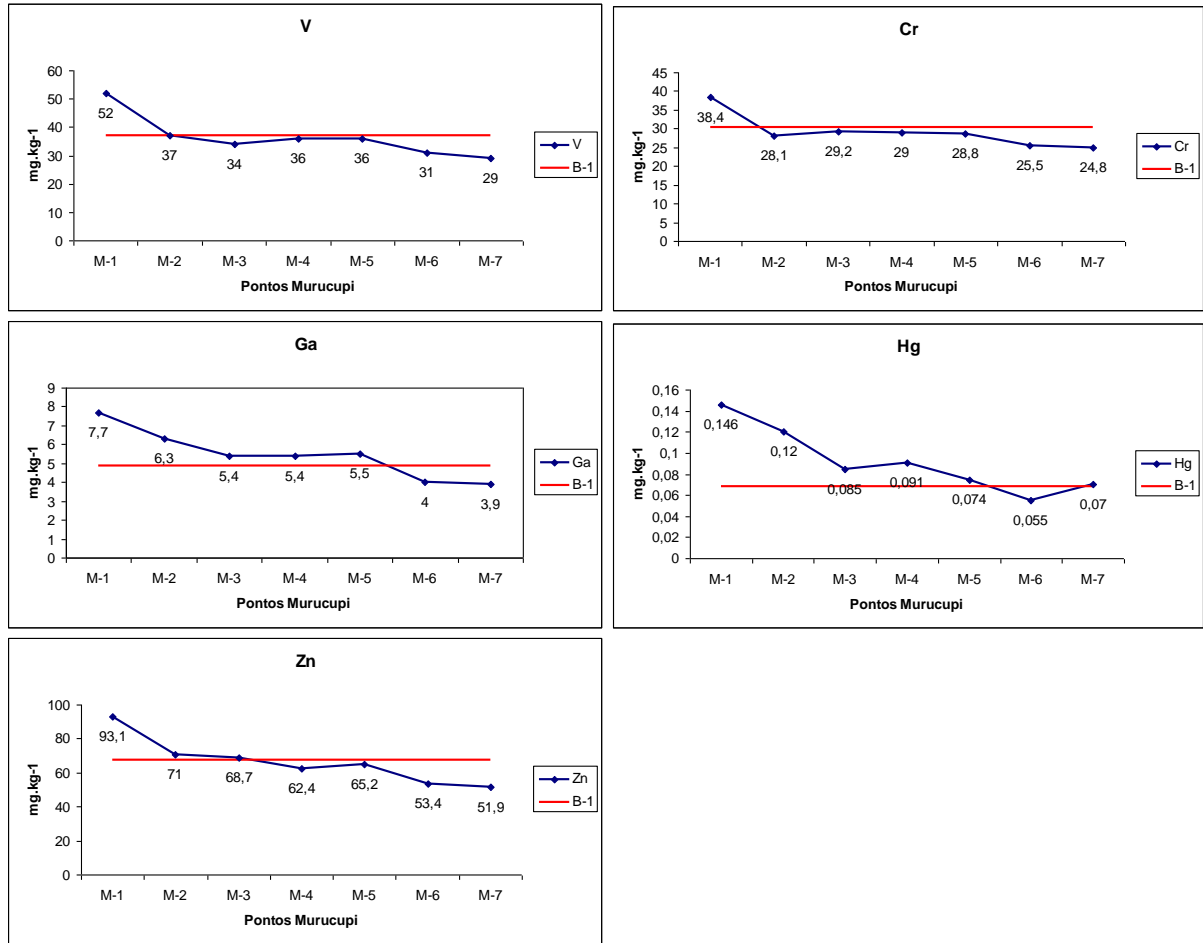


Figura 21 – Distribuição das concentrações de V, Cr, Ga, Hg e Zn, nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

Observa-se que os elementos do sub-grupo 2, apresentam uma tendência a manter suas concentrações nos pontos M-3, M-4 e M-5. Apesar de ser a região do rio com maior deposição de material lamoso e de matéria orgânica, as concentrações de V, Cr, Ga e Zn mantêm-se ligeiramente abaixo da concentração de referência para V, Cr e Zn, e ligeiramente superior à referência para Ga e Hg. Isto corrobora a hipótese de que os maiores *inputs* antropogênicos destes elementos no rio Murucupi são provenientes do *runoff* urbano, associado à ponte de Vila dos Cabanos.

### 6.3.3.2 Análise com a profundidade

Os resultados da evolução das concentrações dos elementos-traço com a profundidade permitem a distinção de dois sub-grupos de padrões de concentração ao longo dos testemunhos do rio Murucupi.

O primeiro sub-grupo é formado pelos elementos Hf, La, Sc, Th, Zr, As, Ni e Nb, que tendem a aumentar suas concentrações com o aumento da profundidade, conforme Figura 22.

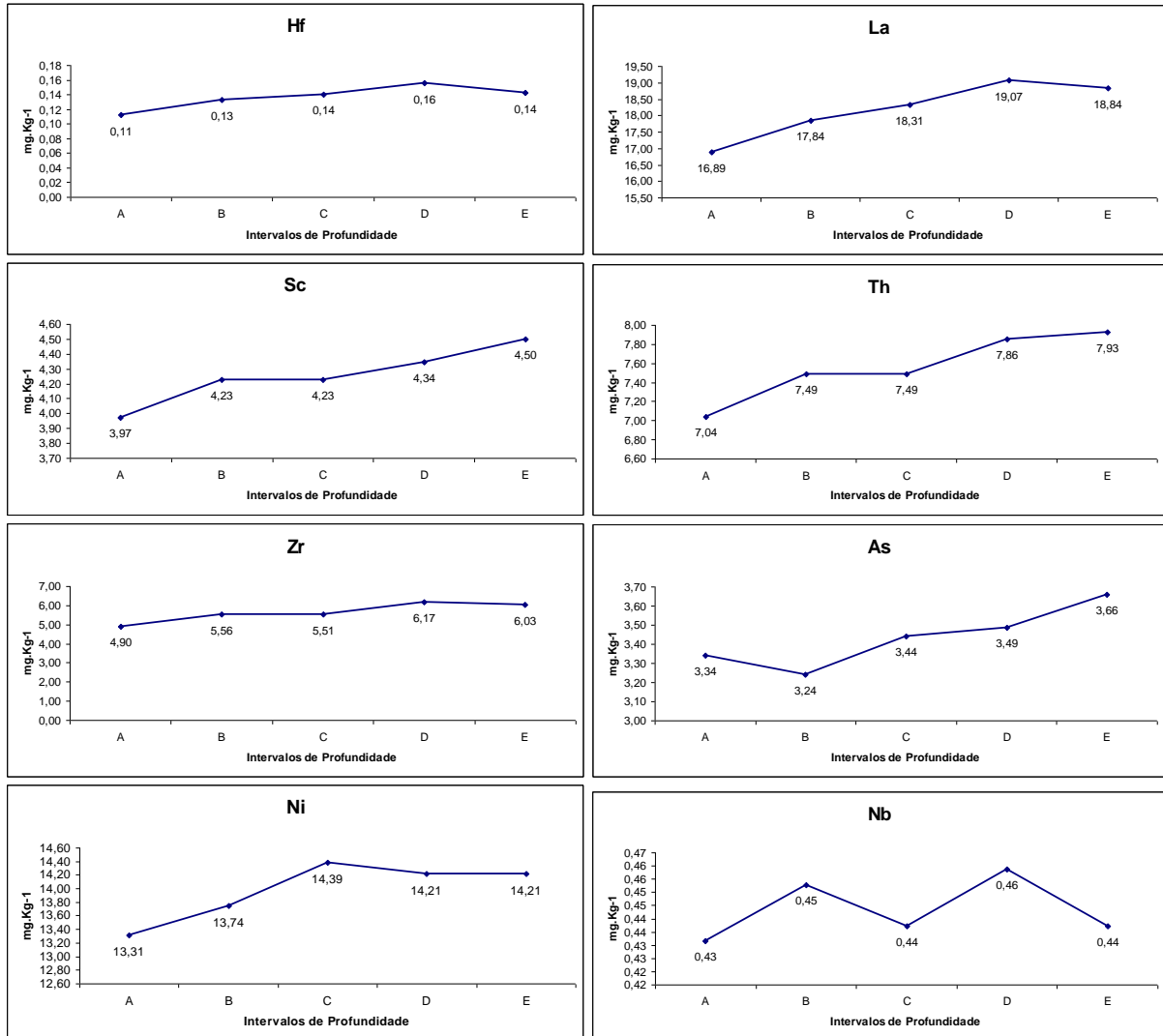


Figura 22 – Distribuição das concentrações de Hf, La, Sc, Th, Zr, As, Ni e Nb, nos sedimentos do rio Murucupi, por intervalo de profundidade

Embora Hf, La, Sc, Th, Nb, Zr e As estejam enriquecidos na lama vermelha, observa-se que as menores concentrações médias destes elementos nos testemunhos foram medidas no intervalo A. As tendências apresentadas indicam que estes elementos devem ser mais móveis no sedimento em condições menos redutoras, e que as condições ambientais (pH e potencial redox) nos intervalos mais profundos são favoráveis à acumulação dos elementos-traço do primeiro sub-grupo. Por outro lado, os elementos Hf, La, Sc, Th, Nb e Zr, são litófilos e, de maneira geral, tenderam a comportar-se seguindo a distribuição da fração “silte+argila” com a profundidade.

O comportamento observado para o Ni é corroborado por McBride (1994) que descreve que o fato do cátion  $Ni^{2+}$  ser quase tão eletronegativo quanto o  $Cu^{2+}$ , associado a sua estrutura eletrônica, favorece a formação de complexos com a matéria orgânica sob condições de redução, facilitando a ligação do  $Ni^{2+}$  com ligantes orgânicos “mais fracos” contendo nitrogênio e enxofre, além disso, em condições redutoras, o  $Ni^{2+}$  é incorporado em sulfetos que restringem a mobilidade para valores muito baixos.

De forma análoga, McBride (1994) afirma que a solubilidade do As decresce em solos se as condições anaeróbicas são mantidas por períodos extensos. As análises estatísticas realizadas mostraram boas correlações entre a As e o S nos intervalos C ( $r = +0,81$ ) e E ( $r = +0,77$ ), indicando que o As está retido em sulfetos nestes intervalos, corroborando o descrito por Reimann & Caritat (1998), que afirmam que, por ser um elemento calcófilo, uma das principais barreiras geoquímicas deste elemento é a presença de sulfuretos. Assim, Ni e As tendem a persistir em ambientes mais redutores e ácidos, aumentando suas concentrações com a profundidade nos testemunhos, provavelmente associados ao enxofre, sob a forma sólida ou na forma de sulfetos ácidos voláteis.

As correlações estatísticas realizadas mostram que os elementos Hf, La, Nb, Sc, Th, Zr e Ni, de maneira geral, apresentam boas ou excelentes correlações entre si no intervalo A, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz de correlação entre Hf, La, Nb, Sc, Th, Zr e Ni, nos sedimentos superficiais

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)						
Variáveis	Hf	La	Nb	Sc	Th	Zr
Hf						
La	<b>+0,82</b>					
Nb	<b>+0,85</b>	<b>+0,89</b>				
Sc	<b>+0,92</b>	<b>+0,92</b>	<b>+0,88</b>			
Th	<b>+0,76</b>	+0,54	+0,45	<b>+0,77</b>		
Zr	<b>+0,93</b>	<b>+0,81</b>	<b>+0,81</b>	<b>+0,89</b>	<b>+0,84</b>	
Ni	<b>+0,88</b>	<b>+0,94</b>	<b>+0,90</b>	<b>+0,97</b>	<b>+0,72</b>	<b>+0,92</b>

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva

Ainda no intervalo A, o Al apresenta excelente correlação com o Th ( $r = + 0,91$ ), enquanto que, Mg e K apresentam excelente ou boa correlação com Hf, La, Nb, Sc, Zr e Ni. Isto pode sugerir que, neste intervalo de profundidade, estes elementos-traço estão presentes predominantemente adsorvidos em argilominerais ou óxidos amorfos de Al e Mg, uma vez que, o Al é o principal metal formador de argilominerais, o Mg é um elemento comum dos



argilominerais do grupo das esmectitas e o K é o principal metal alcalino incorporado pelos argilominerais.

No intervalo B, o Fe passa a apresentar boa correlação com o Th ( $r = + 0,82$ ) indicando que este elemento está presente principalmente adsorvido sobre oxi/hidróxidos de ferro amorfos. Nos intervalos mais profundos, apenas Nb e Ni mantêm boa ou excelente correlação com o Mg indicando que estes elementos estão adsorvidos principalmente nas estruturas das esmectitas ou minerais do grupo das micas (ilita) em todo o testemunho, o que pode significar concentrações naturais nestes minerais, os demais elementos-traço não apresentam boas correlações com nenhum elemento maior após o intervalo A. O intervalo C, é a única profundidade onde o Ni não tem boa correlação com o Mg, mas apresenta razoável correlação com o S ( $r = +0,70$ ), indicando que possivelmente mudanças nas condições ambientais (pH possivelmente mais baixo e menor potencial redox) devem ter ocasionado esta associação.

Tabela 10 – Matriz de correlação entre Mg e K com Hf, La, Nb, Sc, Zr e Ni, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)							
Intervalos	Variáveis	Hf	La	Nb	Sc	Zr	Ni
A	Mg	+0,80	+0,94	+0,96	+0,85	+0,75	+0,89
	K	+0,86	+0,96	+0,94	+0,89	+0,85	+0,92
B	Mg	+0,10	+0,20	+0,89	-0,18	+0,05	+0,93
	K	+0,35	+0,46	+0,78	+0,23	+0,28	+0,88
C	Mg	-0,57	-0,34	+0,96	-0,21	-0,61	+0,42
	K	-0,05	+0,49	+0,19	+0,49	+0,01	+0,13
D	Mg	-0,54	-0,06	+0,72	+0,07	-0,69	+0,91
	K	-0,76	-0,27	+0,31	+0,01	-0,80	+0,35
E	Mg	-0,60	+0,39	+0,71	+0,20	-0,56	+0,93
	K	-0,64	+0,70	+0,22	+0,34	-0,64	+0,81

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva; verde = boa correlação negativa

Os resultados mostraram também que os coeficientes de correlações de Mg e K com a fração “silte + argila” apresentam uma tendência decrescente com o aumento de profundidade a partir do intervalo B, sendo este *trend* interrompido apenas no intervalo A, conforme se pode observar na Tabela 11.

As associações entre argilominerais e os elementos Hf, La, Sc, Zr e Th, apenas no intervalo A dos testemunhos, pode estar relacionada com o derrame de lama vermelha no leito

do rio Murucupi, assim como, esta interrupção do *trend* de correlações entre a fração “silte + argila” com Mg e K, pode ser resultado da introdução de óxidos amorfos de Mg pelos acidentes ambientais ocorridos.

Tabela 11 – Matriz de correlação entre Mg e K com a fração granulométrica “lama”, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)		
Intervalos	Variáveis	Lama
A	Mg	+0,29
	K	+0,48
B	Mg	<b>+0,70</b>
	K	<b>+0,75</b>
C	Mg	<b>+0,75</b>
	K	<b>+0,79</b>
D	Mg	+0,45
	K	+0,56
E	Mg	+0,23
	K	+0,25

Legenda: azul = boa correlação positiva

Sabe-se que a porção mais superficial dos sedimentos coletados no rio Murucupi teve contato direto com os constituintes da lama vermelha durante os acidentes registrados. Portanto, pela lógica, espera-se que no intervalo A dos testemunhos possam ser observados indicativos da contaminação ocorrida. Assim, entende-se que os resultados de correlações estatísticas acima apresentados demonstram que há um tipo de “assinatura geoquímica” dos eventos de contaminação por lama vermelha, registrados nos sedimentos no intervalo A dos testemunhos coletados no leito do rio Murucupi.

Destaca-se que os elementos Zr e Hf apresentaram excelente correlação em todos os intervalos de profundidade, em virtude de apresentarem propriedades químicas similares, sendo geralmente encontrados juntos na natureza em uma proporção definida. Segundo Lins (1993), a separação deles é muito difícil, devido a grande semelhança entre suas propriedades químicas, causada pelo efeito da contração lantanídica sofrida pelo háfnio o que torna seus raios atômicos (Zr = 1,45 Å e Hf = 1,44 Å) e os raios iônicos (Zr = 0,74 Å e Hf = 0,75 Å) praticamente idênticos.

O zircônio também apresentou excelente ou boa correlação com o tório em praticamente todos os intervalos de profundidade estudados, a única exceção foi o intervalo B

( $r = +0,66$ ). Este fato pode ser explicado pela semelhança química do Th com elementos como o zircônio, hafnínio e certos elementos terras raras, especialmente o cério (Boyle 1982).

Por fim, as correlações apresentadas entre Sc e La são excelentes, boas ou regulares em todos os intervalos de profundidade estudados. Isto pode ser explicado pelo fato dos elementos terras raras (ETR) ou lântanídios, pelas suas propriedades, se associarem ao escândio e o ítrio (Formoso *et al.* 1989), visto que, o escândio é um elemento de transição do grupo das terras raras (Peixoto 2005).

O segundo sub-grupo de elementos-traço é formado por V, Cr, Hg, Zn, Cd e Cu, que tendem a diminuir suas concentrações com o aumento de profundidade, conforme Figura 23.

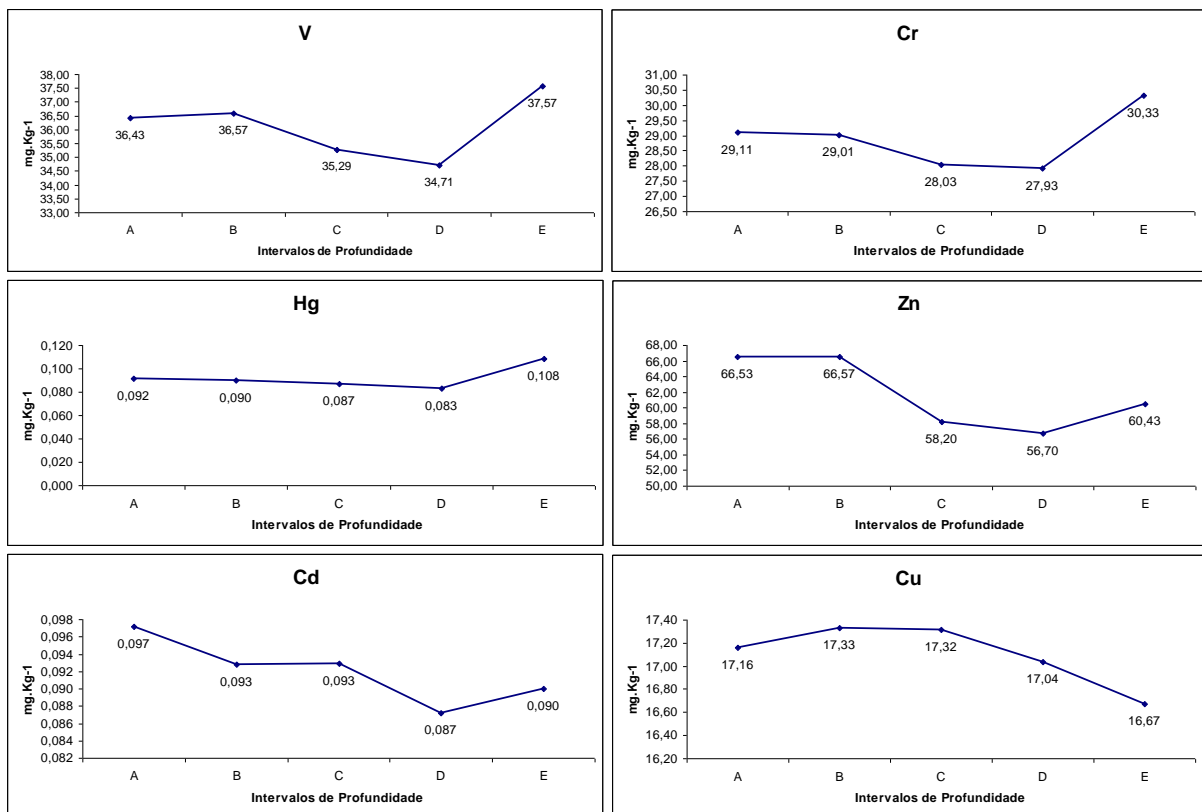


Figura 23 – Distribuição das concentrações de V, Cr, Hg, Zn, Cd e Cu, nos sedimentos do rio Murucupi, por intervalo de profundidade

Dentre estes elementos apenas V e Cr estão enriquecidos na lama vermelha, o que, em princípio, poderia explicar sua persistência nos sedimentos mais superficiais, porém, o fato de Hg, Zn, Cd e Cu, elementos-traço que não compõe a lama vermelha, apresentarem o mesmo comportamento indica que estes sub-grupo de elementos podem estar sendo continuamente introduzidos no leito do rio Murucupi por fontes difusas de poluição (*runoff* urbano e

lançamento de esgotos domésticos), provocando maiores concentrações destes elementos nas porções superficiais dos testemunhos amostrados.

Observa-se que do intervalo D para o intervalo E, as concentrações de V, Cr, Hg, Zn e Cd mudam de comportamento e passam a aumentar. Este enriquecimento, possivelmente, pode ser atribuído às condições ambientais (pH mais baixo e menor potencial redox) deste intervalo mais profundo, as quais passam a ser favoráveis à acumulação destes elementos-traço.

Os elementos Hg, Zn, Cd e Cu são calcófilos, e tendem a persistir em ambientes muito redutores. A mobilidade desses elementos, segundo McBride (1994), em última análise, é baixa ou muito baixa pela extrema insolubilidade dos compostos que formam com o enxofre em ambientes redutores de sedimentos inundados. Ressalta-se que, em ambientes do solo de redução, a forte associação do Hg com sulfetos cria uma situação de baixa mobilidade, embora exista o perigo que formas voláteis do elemento possam levar a alguma mobilização.

O cromo, porém, em condições redutoras está na forma  $\text{Cr}^{3+}$  (crômica), um cátion muito imóvel que complexa fortemente com a matéria orgânica e quimiosorve sobre óxidos e silicatos argila.

Além disso, segundo McBride (1994), em baixo pH, o vanádio está provavelmente como ânions vanadatos ( $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ ,  $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{VO}(\text{OH})_3^0$ ), no estado de oxidação + 5, com menor disponibilidade do V observada se o solo for mais ácido e em condições redutoras. Contribuindo para esta tendência está o fato de que pH menores favorecem a redução química de vanadato a vanadil ( $\text{VO}^{2+}$ ), estado de oxidação + 4, um cátion que se comporta muito semelhante ao  $\text{Cu}^{2+}$ , complexando fortemente com a matéria orgânica e quimiosorvendo em óxidos e aluminossilicatos. Como resultado, a mobilidade do V sob condições redutoras ou ácidas é provavelmente moderada a baixa.

As correlações estatísticas realizadas mostram que os elementos Ga, V, Cr, Hg e Zn de maneira geral, apresentam boas ou excelentes correlações entre si no intervalo A, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 – Matriz de correlação entre Ga, V, Cr, Hg e Zn nos sedimentos superficiais do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)				
Variáveis	Ga	V	Cr	Hg
Ga				
V	<b>+0,94</b>			
Cr	<b>+0,91</b>	<b>+0,98</b>		
Hg	<b>+0,94</b>	<b>+0,89</b>	<b>+0,84</b>	
Zn	<b>+0,97</b>	<b>+0,96</b>	<b>+0,96</b>	<b>+0,92</b>

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva

No intervalo A, o Al apresenta correlações boas ou razoáveis com os elementos V ( $r = +0,77$ ), Cr ( $r = +0,77$ ) e Ga ( $r = +0,72$ ), enquanto que, o Fe tem correlações boas ou razoáveis com V ( $r = +0,79$ ), Cr ( $r = +0,80$ ) e Al ( $r = +0,70$ ). Em acréscimo, o P apresenta excelentes ou boas correlações com V ( $r = +0,83$ ), Cr ( $r = +0,80$ ) e Ga ( $r = +0,95$ ). Isto indica que, neste intervalo de profundidade, Ga, Cr e V, estão presentes, principalmente, na forma de compostos de fósforo, adsorvidos a argilominerais ou a óxidos amorfos de Al e Fe.

Segundo McBride (1994), o vanádio é encontrado substituído nas estruturas de camadas de argilominerais como o íon  $VO^{2+}$  ( $V^{4+}$ ), uma forma que deve ter muito baixa biodisponibilidade. Enquanto que, o crômio se apresenta nos minerais formando o cátion trivalente  $Cr^{3+}$ , que por se assemelhar tanto ao  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  em suas propriedades físicas, tamanho e carga iônicas, segue esses íons durante o ciclo exógeno, presente nos compostos insolúveis como óxidos combinados de Fe e Al, bem como, adsorvido as estruturas dos argilominerais (Malavolta 1980). Assim, as correlações observadas estão de acordo com o apresentado na literatura.

Quando se compara a evolução das correlações entre Al, Fe e os elementos-traço enriquecidos na lama vermelha (Ga, Th, V, Cr e Pb) com o aumento de profundidade nos testemunhos do rio Murucupi, observa-se que, apenas nos intervalos A e B, há razoável, boa ou excelente correlação entre Al e Fe com os elementos-traço, sendo que, a partir desta profundidade as correlações passam a ser fracas, conforme se pode visualizar na Tabela 13.

Tabela 13 – Matriz de correlação entre Al e Fe com Ga, Th, V, Cr e Pb, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)						
Intervalos	Variáveis	Ga	Th	V	Cr	Pb
A	Al	+0,72	+0,91	+0,77	+0,77	+0,66
	Fe	+0,60	+0,48	+0,79	+0,80	+0,65
B	Al	+0,53	+0,61	+0,71	+0,75	+0,91
	Fe	+0,69	+0,82	+0,73	+0,74	+0,52
C	Al	+0,36	+0,26	+0,32	+0,30	-0,19
	Fe	+0,32	+0,23	+0,47	+0,38	-0,10
D	Al	+0,43	-0,32	+0,31	+0,33	+0,03
	Fe	+0,58	+0,26	+0,62	+0,58	+0,18
E	Al	+0,63	+0,66	+0,68	+0,69	+0,57
	Fe	+0,55	+0,47	+0,58	+0,60	+0,06

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva

Da mesma forma como anteriormente explicitado, entende-se que estas correlações estatísticas podem significar um tipo de “assinatura geoquímica” dos eventos de contaminação por lama vermelha, guardada na “memória” dos sedimentos do rio Murucupi.

As correlações do fósforo são boas ou excelentes com os elementos Ga, Hg e Zn em praticamente todos os intervalos de profundidade estudados, estando, portanto, associados a compostos fosfatados. Apenas no intervalo E, o fósforo não apresentou boa correlação com o Ga ( $r = +0,52$ ).

Segundo Levay e Viljoen (1995), o raio iônico do Ga (III) é análogo ao do Fe (III) e Al (III), particularmente em combinação com o fósforo, sendo a afinidade do Gálio com o P tão alta que os fosfatos de gálio estão entre os compostos mais estáveis.

O comportamento do Ga ao longo do testemunho, mostra uma tendência a aumentar com o aumento da profundidade, porém apresenta uma descontinuidade no intervalo C, onde suas concentrações diminuem em relação às do intervalo B, conforme se pode observar na Figura 24.

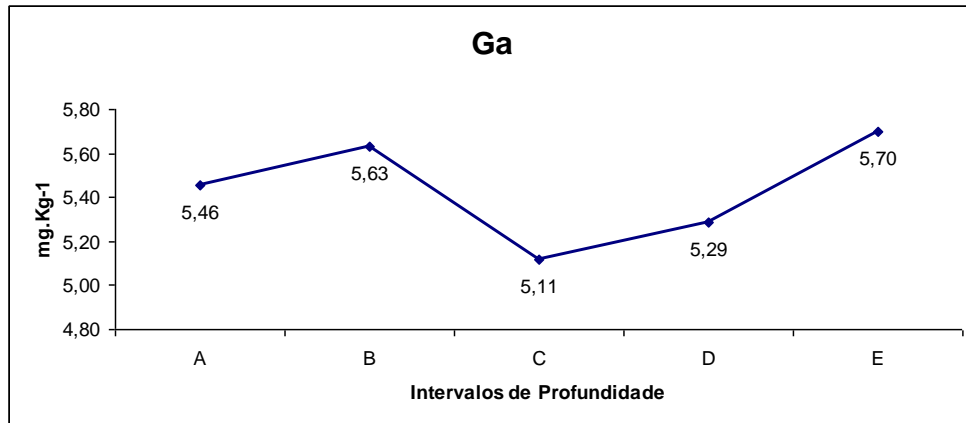


Figura 24 – Distribuição das concentrações de Ga por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Possivelmente, mudanças nas condições ambientais (pH e potencial redox), fazem com que, a partir do intervalo C, o fósforo passe a correlacionar-se razoavelmente com a matéria orgânica ( $r = 0,70$ ), com esta correlação tendendo a aumentar com o aumento de profundidade, como visto anteriormente. Uma hipótese para explicar o comportamento do Ga é que esta correlação do P com a matéria orgânica, pode ter favorecido a mobilização do Ga no intervalo C. Destaca-se que a presença de fósforo orgânico nos sedimentos faz com que os elementos-traço V, Cr, Hf, Zr e Pb, passem a estar complexados com estes compostos de fósforo no intervalo D, quando o P tem excelente correlação com a matéria orgânica, como se pode observar nas correlações apresentadas na Tabela 14.

Esta complexação do chumbo em compostos de fósforo orgânico no intervalo D, pode explicar o comportamento irregular do Pb com a profundidade, que mostra a diminuição das concentrações deste elemento no intervalo D, conforme a Figura 25. Esta complexação pode ter aumentado a mobilização do chumbo neste intervalo, resultando em concentrações menores.

Tabela 14 – Matriz de correlação entre P com Ga, V, Cr, Hf, La, Sc, Th, Zr, Pb e matéria orgânica, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)											
Intervalos	Var.	Ga	V	Cr	Hf	La	Sc	Th	Zr	Pb	M.O.
A	P	<b>+0,95</b>	<b>+0,83</b>	<b>+0,80</b>	-0,11	-0,61	-0,30	+0,24	-0,11	+0,35	+0,49
B		<b>+0,92</b>	<b>+0,73</b>	<b>+0,80</b>	-0,06	-0,37	+0,15	+0,41	-0,02	+0,21	+0,33
C		<b>+0,89</b>	+0,48	+0,69	+0,27	-0,30	-0,30	+0,19	+0,22	-0,23	<b>+0,70</b>
D		<b>+0,88</b>	<b>+0,78</b>	<b>+0,80</b>	<b>+0,77</b>	-0,25	+0,12	+0,45	<b>+0,70</b>	<b>+0,73</b>	<b>+0,93</b>
E		+0,52	+0,48	+0,46	+0,50	+0,44	+0,64	+0,50	+0,49	+0,21	<b>+0,81</b>

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva

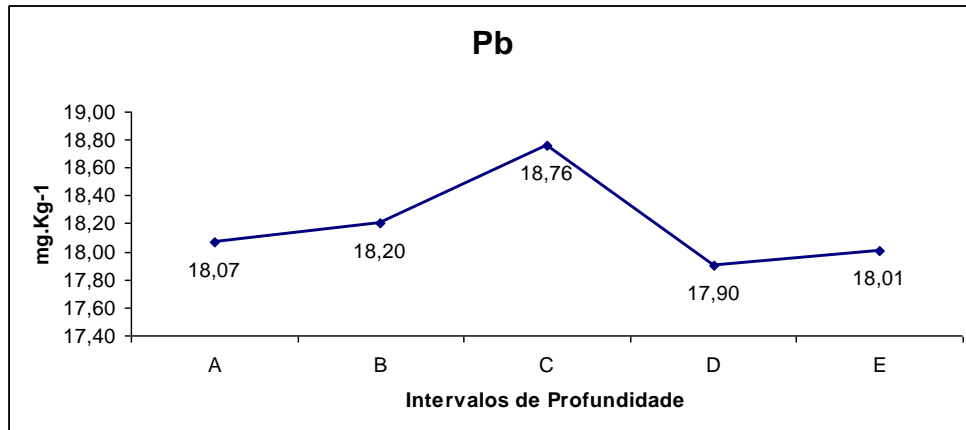


Figura 25 – Distribuição das concentrações de Pb por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

A influência destas mudanças ambientais é refletida também nas correlações entre o Ga, V e Cr, as quais são boas ou excelentes entre si em todos os intervalos de profundidade, com uma única exceção do intervalo C, onde a correlação entre Ga e V é apenas próximo de regular ( $r = +0,69$ ). Em acréscimo, a Tabela 15 apresenta as correlações de Hg e Zn com P, S, fração “silte + argila” e matéria orgânica por intervalo de profundidade.

Tabela 15 – Matriz de correlação entre Hg e Zn com P, S, fração granulométrica “lama” e matéria orgânica, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Coeficiente de Pearson (r) (n = 7)					
Intervalos	Variáveis	P	S	Lama	M.O.
A	Hg	+0,97	+0,80	-0,47	+0,32
	Zn	+0,91	+0,59	-0,38	+0,32
B	Hg	+0,92	+0,39	-0,77	+0,12
	Zn	+0,92	+0,42	-0,63	+0,11
C	Hg	+0,86	+0,33	-0,86	+0,54
	Zn	+0,92	-0,01	-0,30	+0,70
D	Hg	+0,77	+0,45	-0,81	+0,59
	Zn	+0,84	+0,04	-0,67	+0,86
E	Hg	+0,83	-0,01	-0,78	+0,47
	Zn	+0,81	+0,28	-0,55	+0,49

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva; verde = boa correlação negativa

No intervalo A, o Hg também apresenta boa correlação com o S ( $r = +0,80$ ) indicando que o mercúrio está em parte associado a compostos sulfurados. Destaca-se que esta correlação ocorre apenas no intervalo A e indica contaminação antropogênica. Segundo



Sahuquillo *et al.* (2002), quando os compartimentos do ambiente aquático (fase aquosa, fase sólida e microorganismos) não sofrem ação antrópica, os metais traço estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários, possuindo baixo grau de mobilidade, enquanto que, aqueles elementos químicos incorporados a partir de atividades antropogênicas apresentam maior mobilidade e estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos.

Observa-se que Hg e Zn apresentaram correlação negativa com a fração “silte + argila” em todos os intervalos de profundidade, sendo esta correlação negativa forte a partir do intervalo B entre Hg e a fração “silte + argila”, o que indica que o Hg medido não está presente adsorvido nos argilominerais e minerais presentes na fração silte e argila.

As correlações entre Hg e Zn são fracas, quando o Zn está associado a compostos orgânicos nos intervalos C e D, quando a matéria orgânica apresenta razoável ou boa correlação com este elemento. Por outro lado, o Hg apresenta excelente ou boa correlação com o Zn nos intervalos A, B e E ( $r = +0,92$ ,  $r = +0,94$  e  $r = +0,77$ ). Isto reforça a hipótese de que o Hg encontrado nos sedimentos do rio Murucupi é predominantemente inorgânico, não sendo encontradas condições que favorecem a produção de formas voláteis metiladas de Hg, que são mais tóxicas para os organismos.

Comparativamente, nos intervalos de profundidade onde o Hg esteve bem correlacionado ao Zn, as concentrações médias destes metais foram mais elevadas, atingindo para o Hg o valor máximo de  $0,233 \text{ mg.Kg}^{-1}$  no intervalo E do ponto M-2 e o valor mínimo de  $0,038 \text{ mg.Kg}^{-1}$  no intervalo D do ponto M-7, e para o Zn o valor máximo de  $93,1 \text{ mg.Kg}^{-1}$  no intervalo A do ponto M-1 e o valor mínimo de  $38,9 \text{ mg.Kg}^{-1}$  no intervalo D do ponto M-5. A Tabela 16 apresenta as concentrações médias de Hg e Zn por intervalo de profundidade.

Tabela 16 – Concentrações médias de Hg e Zn por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

<b>Intervalos</b>	<b>Hg (mg.Kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn (mg.Kg<sup>-1</sup>)</b>
A	0,092	66,53
B	0,090	66,57
C	0,087	58,20
D	0,083	56,70
E	0,108	60,43

O cádmio no intervalo A, como visto anteriormente, apresenta boa correlação com a matéria orgânica ( $r = +0,83$ ), indicando que este metal está associado a complexos orgânicos superficiais. No intervalo B, o Cd apresentou boa correlação com o P ( $r = +0,89$ ) e regular com o Fe ( $r = +0,72$ ), estando associado provavelmente a oxi-hidróxidos de Fe amorfos e

acompostos fosfatados. Nos intervalos C e D, este metal não obteve boa correlação com nenhum elemento maior, porém, no intervalo D apresentou razoável correlação com o Zn ( $r = +0,70$ ). Segundo Reimann & Caritat (1998) as associações naturais do cádmio são com o zinco em todo o tipo de ocorrências, devido a grande afinidade existente entre eles. Por fim, no intervalo E, o cádmio teve boa correlação com o S ( $r = +0,85$ ), justificando o aumento das concentrações de Cd nesta profundidade, estando associado provavelmente a sulfetos.

O cobre está bem correlacionado com o Al ( $r = +0,84$ ) no intervalo A, o que indica que está predominantemente adsorvido a argilominerais. Nos intervalos de profundidade mais inferiores, o Cu tende a associar-se com o S, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17 – Matriz de correlação entre Cu com Al e S, por intervalo de profundidade nos sedimentos do rio Murucupi

Intervalos	Variáveis	Al	S
A	Cu	+0,84	+0,28
B		+0,63	+0,70
C		-0,30	+0,84
D		+0,12	+0,61
E		+0,51	+0,71

Legenda: azul = boa correlação positiva; vermelho = excelente correlação positiva

Os resultados obtidos corroboram a afinidade geoquímica do cobre por sulfetos e o fato de que as principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, o aumento de pH e a adsorção (Adriano 1986; Reimann & Caritat 1998).

O chumbo apresenta excelente correlação com o Al ( $r = +0,91$ ) apenas no intervalo B. Isto se justifica, pois o Pb apresenta uma afinidade especial com as estruturas dos argilominerais, por causa do seu raio iônico ( $1,29 \text{ \AA}$ ) que é bastante similar ao do  $K^+$  ( $1,33 \text{ \AA}$ ), principal metal alcalino incorporado pelos argilominerais (Solomons & Förstner 1984). Nos intervalos mais profundos, entre os elementos maiores apenas o P tem razoável correlação com o Pb no intervalo D. Ao longo do testemunho, o Pb correlaciona-se bem com vários elementos-traço: 1) V e Cr, nos intervalos A e B; 2) La, Sc, Th, Ga e Zn, no intervalo C; 3) Ga, Hf, Zr, Cr e Hg, no intervalo D; e 4) Hg, no intervalo E.

Nos intervalos C e D, Mg e Ca passam a ter boa correlação entre si ( $r = +0,77$  e  $r = +0,75$ ), ao mesmo tempo em que Na e Sc também apresentam boa correlação ( $r = +0,85$  e  $r = +0,84$ ).

Os intervalos de profundidade dos testemunhos (A, B, C, D e E) podem ser utilizados como registros de incorporação de elementos-traço ao longo do tempo no rio Murucupi, visto que, os sedimentos mais profundos foram depositados no leito do rio há mais tempo do que os sedimentos superficiais recentemente precipitados e, portanto, aqueles podem retratar condições ambientais pretéritas ou estarem sujeitos a processos diagenéticos.

No entanto, ao analisar os resultados obtidos observa-se que, de maneira geral, as variações das concentrações de elementos-traço elevam-se ou diminuem com a profundidade, refletindo provavelmente condições ambientais mais favoráveis para a mobilização ou persistência desses elementos ao longo do testemunho.

#### 6.4. QUALIDADE DE SEDIMENTO

##### 6.4.1 Valores de *background*

Segundo a CCME (1999), os SQG são poderosas ferramentas para a avaliação da qualidade de sedimentos, sendo capaz de predizer os riscos associados à saúde do ecossistema aquático e do homem. Porém, para um resultado eficaz esta ferramenta deve ser avaliada em conjunto com outras informações, tais como, as concentrações de *background* naturais das substâncias químicas estudadas.

A Tabela 18 apresenta as concentrações médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão, dos elementos-traço de interesse para a qualidade de sedimentos medidos no intervalo A dos sedimentos de fundo do rio Murucupí.

Tabela 18 – Médias, máximas, mínimas, medianas e desvios padrão das concentrações dos elementos-traço de interesse para qualidade de sedimentos

Parâmetros	Concentrações em mg.kg <sup>-1</sup> (n = 7)							
	As	Cr	Pb	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Média	3,34	29,11	18,07	0,10	17,16	0,092	13,31	66,53
Desvio Padrão	0,55	4,45	3,25	0,02	1,61	0,03	1,69	13,76
Máximo	4	38,4	24,18	0,12	18,68	0,146	16,9	93,1
Mediana	3,20	28,80	16,35	0,10	17,50	0,09	13,00	65,20
Mínimo	2,7	24,8	15,45	0,07	14,7	0,055	11,4	51,9

Dentre os elementos-traço apenas As, Cr e Pb estão enriquecidos na lama vermelha e, portanto, devem ter sido introduzidos, ao menos em parte, no leito do rio Murucupi, pelos acidentes ambientais ocorridos.

Trabalhos anteriores, realizados em sedimentos de fundo do rio Guamá e do estuário do rio Pará, em áreas antropizadas e em locais relativamente limpos, rio Arienga, registraram concentrações de Cr, Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg e Zn próximas ou ligeiramente superiores aos valores de background da área.

As áreas estudadas por Carvalho (2002) e Saraiva (2007) na baía do Guajará, e por Nascimento (2007) no rio Guamá, são consideradas locais comprovadamente antropizados, enquanto que, as áreas situadas no estuário do rio Maracanã estudadas por Delfino (2006), no rio Barcarena estudadas por Porto (2009), e no rio Arienga estudadas por Menezes (2011), são locais relativamente limpos, podendo ser utilizadas como indicativo do *background* regional para alguns elementos.

A tabela 19 apresenta as concentrações totais médias de Cr, Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg e Zn, para a fração < 63  $\mu\text{m}$ , medidas por estes autores.

Tabela 19 – Concentrações médias e intervalos de concentração de Cr, Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg e Zn, no sedimentos de rios, baía e estuário localizados no nordeste paraense

Local – Autor	Concentrações dos elementos-traço ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )							
	Cr	Pb	Cu	Ni	As	Cd	Hg	Zn
Baía de Guajará <sup>1</sup>	55,5	48,5	13,75	20,41	-	-	-	58,91
Baía de Guajará <sup>2</sup>	57,48	34,25	16,61	17,3	9,83	0,1	-	67,83
Estuário do rio Maracanã <sup>3</sup>	126 – 152	42 – 48	17 – 21	44 – 53	-	-	-	-
Rio Guamá <sup>4</sup>	49,87	21,74	13,82	16,66	6,21	0,12	-	58,68
Rio Barcarena <sup>5</sup>	92,61	25,11	30	35,06	-	-	-	-
Rio Arienga <sup>6</sup>	-	14,61	12,38	11,1	2,91	0,1	0,06	41,6

Legenda: 1) Pereira (2001); 2) Saraiva (2007); 3) Delfino (2006); 4) Nascimento (2007), margem esquerda; 5) Porto (2009); e 6) Menezes (2010).

Segundo Delfino (2006), o estuário do rio Maracanã, localizado a cerca de 150 km de Belém, na região Nordeste do Pará, constitui uma área considerada praticamente isenta de contribuição antrópica. No entanto, ao comparar-se as concentrações de Cr, Pb, Cu e Ni nos sedimentos de fundo deste estuário com os resultados encontrados na baía do Guajará por Carvalho (2002) e Saraiva (2007), o trabalho de Delfino (2006) apresenta valores elevados para estes elementos. Segundo Delfino (2006), a despeito disto, os teores observados para Cr e Ni provavelmente refletem a qualidade dos sedimentos da região, em condições naturais e a contribuição da geologia local, já que na área estudada afloram rochas carbonáticas da formação Pirabas o que não é o caso da estuários do rio Guamá e adjacências.

Nascimento (2007) registrou concentrações máximas para o Pb no rio Guamá de 23  $\text{mg.kg}^{-1}$ , na margem direita, e 20  $\text{mg.kg}^{-1}$ , na margem esquerda. No mesmo trabalho, por meio

de estudo da composição isotópica do Pb em sedimentos superficiais do rio Guamá e da baía do Guajará, estabeleceu o valor de *background* local da concentração Pb na faixa entre 18 e 23 mg.kg<sup>-1</sup>.

Segundo Nascimento (2007), a compilação das medições de concentrações de elementos-traço nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará mostraram que os teores mais elevados dos metais estão localizados na baía, sugerindo que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas ao lançamento de esgoto *in natura* para a baía, que funciona como sumidouro de metais pesados naturais e antropogênicos. Assim, a distribuição das concentrações dos elementos-traço no rio Guamá demonstrou claramente que o rio ainda é pouco afetado por fontes antropogênicas, sobretudo a margem esquerda.

Menezes (2011), ao comparar as concentrações totais dos elementos-traço na fração < 63 µm dos sedimentos de fundo do rio Arienga, com os trabalhos de Carvalho (2002), Nascimento (2007) e Saraiva (2007), e determinar o índice de enriquecimento (I<sub>Geo</sub>) dos elementos-traço estudados, concluiu que no rio Arienga a presença destes elementos-traço é oriunda da geoquímica local, não estando o rio impactado pela ação humana.

Diante da análise dos trabalhos anteriores, considerando os valores mensurados na região para Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg e Zn, e a similaridade da geologia local, este trabalho considerou as concentrações observadas por Menezes (2011) como próximas ao valor de *background* regional, adotando-as como referência para a área de estudo.

## 6.4.2 Índices de qualidade de sedimentos

### 6.4.2.1 Crômio

O crômio (Cr) é um elemento litófilo, porém sob circunstâncias específicas possui um caráter calcófilo. Este elemento pertence ao grupo do ferro e se parece com este em muitos aspectos geoquímicos. Todos os silicatos cromíferos são relativamente raros na natureza e não têm muita importância geoquímica, sendo que, a maior parte do Cr da litosfera superior se encontra em concentrações traço nas estruturas dos silicatos, apresentando maior interesse geoquímico.

A mobilidade do crômio é muito baixa em todos os tipos de ambientes (oxidantes, redutores, ácidos, neutros ou alcalinos) e, segundo Reimann & Caritat (1998), a principal barreira geoquímica do crômio é a baixa mobilidade que apresenta.

O crômio é um elemento-traço essencial que em elevadas concentrações pode ser tóxico para a vida dos organismos. Este elemento existe em dois estados de oxidação em

sistemas aquáticos – Cr hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) e Cr trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) – entrando no ecossistema aquático por fontes naturais e antropogênicas, por meio de deposições aéreas ou *runoff*. Subsequentemente, a associação do Cr com a matéria particulada resulta na deposição dele em sedimentos de fundo (CCME 1999).

Os efeitos biológicos adversos do Cr em sedimentos de fundo incluem a diminuição da diversidade e abundância, mortalidade reduzida e mudanças de comportamento de organismos bentônicos, entre outros (Environment Canada 1998, Apêndices IIa and Iib *apud* CCME 1999). Na fase dissolvida, o  $\text{Cr}^{6+}$  é a forma predominante, que é relativamente não reativa, com a reamoção dela sendo controlado pela adsorção e redução a  $\text{Cr}^{3+}$ . Segundo McBride (1994), o  $\text{Cr}^{6+}$  é facilmente reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$ , pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , sulfetos dissolvidos e certos compostos orgânicos. Em contraste, o  $\text{Cr}^{3+}$  é fortemente adsorvido para partículas aquáticas e pode acumular e persistir nos sedimentos. Assim, a permanência do Cr no ambiente aquático variará dependendo da sua forma química, com o  $\text{Cr}^{6+}$  sendo a forma dominante em águas oxídicas, e o  $\text{Cr}^{3+}$  sendo a forma dominante no sedimento, águas anóxicas e águas de baixo pH (Environment Canada 1991).

Para o Cr, a maior parte dos estudos tem mostrado que, a biodisponibilidade é independente das frações facilmente redutíveis nos sedimentos (Rule 1985; Bryan & Langston 1992 *apud* CCME 1999). Mudanças nas condições ambientais (ex., turbacão do sedimento, diminuição no pH, e aumento no potencial redox) podem aumentar a biodisponibilidade do Cr associado com as frações do sedimento, tais como fases sólidas inorgânicas, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. Em contraste, o Cr que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (Environment Canada 1991).

Os principais usos antrópicos do Cr são nas ligas, no aço inoxidável, na cromagem, nos corantes, na cerâmica, na tinturaria, nos curtumes, nos vernizes de madeira, nos tijolos refractários e nas fitas magnéticas. As principais fontes ambientais deste elemento são as poeiras geogênicas, a meteorização das rochas, a indústria química, a fundição de aço, a electrometalurgia, a combustão de gás natural, o petróleo e o carvão, a incineração de resíduos, alguns fertilizantes, entre outras (Reimann & Caritat 1998).

A tabela 20 apresenta os valores de Cr medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 20 – Comparação das concentrações de Cr no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

		Concentrações de Cr (mg.Kg <sup>-1</sup> )				
<b>Rio Murucupi</b>	<b>Valor de Referência</b>	<b>ISQG</b>	<b>TEC</b>	<b>PEL</b>	<b>PEC</b>	
Cr máx.	38,4	-	37,3	43,4	90	
Cr mín.	24,8					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Cr foi de 29,11 mg.Kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 4,45), com valor máximo observado no ponto M-1 e valor mínimo observado no ponto M-7.

O maior enriquecimento observado no ponto M-1, reflete principalmente as contribuições do *runoff* urbano e esgotos domésticos provenientes de Vila dos Cabanos e Laranjal, sendo o único ponto onde as concentrações de Cr nos sedimentos superficiais estiveram situadas entre os valores de ISQG e PEL.

Neste mesmo ponto, porém no intervalo E, o Cr atingiu a concentração de 43,1 mg.Kg<sup>-1</sup>, o maior valor entre todas as amostras, também situada entre os valores de ISQG e PEL, e quase igualando o valor de TEC. Desta forma, nesta profundidade, possivelmente mudanças nas condições ambientais (pH e potencial redox) devem ter aumentado a persistência do Cr, favorecendo a sua maior acumulação.

Destaca-se que Nascimento (2007), nos sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, realizou medições de Cr na fração trocável, utilizando metodologia similar a este trabalho, obtendo um valor médio de 21 mg.kg<sup>-1</sup>. Observa-se que mesmo a menor concentração obtida para o Cr nos sedimentos do rio Murucupi (24,8 mg.kg<sup>-1</sup>) é superior ao valor médio de Cr no rio Guamá. Isto indica que o Cr, provavelmente, está enriquecido nos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

Os resultados apresentados demonstram que os acidentes ambientais envolvendo lama vermelha causaram o enriquecimento de Cr ao longo de todo o trecho estudado no rio Murucupi, contudo, as concentrações superficiais deste elemento estão abaixo de ISQG e TEC indicando que é improvável que este enriquecimento isoladamente seja capaz de afetar adversamente a biota aquática. Apenas no ponto M-1, devido ao acréscimo de Cr fornecido pelo *runoff* urbano de Vila dos Cabanos e Laranjal, foram detectadas altas concentrações de Cr nos sedimentos de fundo do rio Murucupi, que ultrapassaram os índices ISQG e TEC.

Desta forma, conclui-se que, nos intervalos A e E no ponto M-1, efeitos adversos aos organismos bentônicos podem ocorrer em virtude das altas concentrações de Cr nos

sedimentos do rio Murucupi, o que enseja estudos complementares de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos aquáticos.

#### 6.4.2.2 Chumbo

O chumbo (Pb) é um elemento calcófilo, tendendo a formar compostos com o enxofre, sendo que, os minerais típicos deste elemento são a galena (PbS), a anglesite (PbSO<sub>4</sub>), a cerussite (PbCO<sub>3</sub>), entre outros.

A mobilidade deste elemento é baixa sob condições de oxidação, em meio ácido e neutro a alcalino, sendo muito baixa em ambiente redutor. As principais barreiras geoquímicas do Pb são: a presença de sulfatos, sulfuretos, carbonatos; a adsorção pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica insolúvel; e o pH (Reimann & Caritat 1998).

O chumbo é um elemento-traço considerado não essencial que é tóxico para a biota em elevadas concentrações, sendo raramente encontrado na natureza em seu estado elementar (Pb<sup>0</sup>), ocorrendo mais comumente em seus estados monovalente (Pb<sup>+</sup>), bivalente (Pb<sup>2+</sup>) e tetravalente (Pb<sup>4+</sup>), com o Pb bivalente sendo o mais comum. O Pb também pode formar compostos organometálicos, tais como chumbo tetraetil, que era a maior fonte individual de Pb para a atmosfera antes de 1990, quando ele era usado como aditivo antidetonante na gasolina (Lavallée & Fedoruk 1989 *apud* CCME 1999).

O chumbo entrando nos sistemas aquáticos por meio de deposições aéreas ou *runoff*, é depositado em sedimentos de fundo em associação com a matéria particulada, tais como óxidos de ferro e manganês, ou é precipitado de soluções com carbonatos ou sulfetos (Eisler 1988; Prosi 1989 *apud* CCME 1999).

Os efeitos biológicos adversos para o Pb em sedimentos de fundo incluem o aumento de mortalidade, diminuição da diversidade e abundância de invertebrados bentônicos e desenvolvimento anormal (Environment Canada 1998, Apêndices Iia and Iib *apud* CCME 1999).

Compostos orgânicos de Pb são sintetizados principalmente como resultado de atividades humanas (Prosi 1989 *apud* CCME 1999). Embora os compostos orgânicos de Pb sejam geralmente mais tóxicos do que o Pb inorgânico, a distribuição deles no meioambiente é normalmente limitada (Neves *et al.* 1990; Bunce 1994 *apud* CCME 1999). O nível de toxicidade de formas orgânicas de Pb é proporcional ao grau de alquilação, tal que o chumbo tetraalquil é mais tóxico. Em acréscimo, fontes naturais de chumbo tetraalquil são formadas



pela metilação de Pb orgânico, e em menor extensão, Pb inorgânico (Thayer 1984 *apud* CCME 1999).

Mudanças das condições ambientais (ex., turbacão do sedimento, diminuicão no pH, e aumento no potencial redox) podem aumentar a biodisponibilidade do Pb associado com fases sólidas inorgânicas, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. Em relação a outros metais-traço (ex., Cu, Zn, Cd e Ni) e outras fases do sedimento, o Pb tem a maior afinidade por óxidos (Tessier 1992 *apud* CCME 1999). O Pb que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (Environment Canada 1991).

Os principais usos antropogênicos do chumbo são: nas baterias, nos agentes anti-detonantes (gasolina com chumbo), na indústria do plástico, na indústria do vidro, nas munições, nas ligas especiais, no revestimento de cabos, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento, segundo Reimann & Caritat (1998), são: o tráfego (o brometo de chumbo e o cloreto de chumbo são emitidos pelos automóveis que usam combustível com chumbo, sendo esta uma das maiores fontes antropogênicas deste elemento para o ambiente); as escombrelas e a fundição de cobre, de chumbo e de zinco; a fundição de aço; as fábricas de baterias; as lamas de efluentes; a combustão de carvão; a incineração de resíduos; as poeiras geogênicas; entre outras.

A Tabela 21 apresenta os valores de Pb medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 21 – Comparação das concentrações de Pb no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

Concentrações de Pb (mg.Kg <sup>-1</sup> )						
Rio Murucupi		Referência	ISQG	TEC	PEL	PEC
Pb máx.	24,18	14,61	35	35,8	91,3	128
Pb mín.	15,45					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Pb foi de 18,07 mg.kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 3,25), com valor máximo observado no ponto M-1 e valor mínimo observado no ponto M-2.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Pb, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Pb nos

sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados. No entanto, as concentrações de Pb no rio Murucupí estão acima do valor de referência em todos os pontos estudados, sendo que, nos pontos M-1, M-5 ( $20,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e M-7 ( $19,01 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), as concentrações de Pb foram ainda maiores, indicando que os sedimentos estudados estão enriquecidos de Pb.

O maior enriquecimento observado no ponto M-1, corrobora a influência das contribuições do *runoff* urbano e esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal. Enquanto que, o enriquecimento de Pb observado no ponto M-5 é atribuído ao regime hidráulico menos energético do rio Murucupi na sua porção intermediária, o que possibilita uma maior deposição de sedimentos finos e, consequentemente, de metais associados a eles.

Os resultados apresentados demonstram que os acidentes ambientais envolvendo lama vermelha podem, em parte, ter contribuído para o enriquecimento de Pb nos sedimentos de fundo do rio Murucupi. No entanto, apesar do enriquecimento detectado, as concentrações de Pb foram bem inferiores aos valores de ISQG e TEC, em todos os intervalos de profundidade de todos os pontos estudados. Desta forma, conclui-se que é improvável que este enriquecimento de Pb seja capaz de causar efeitos adversos aos organismos bentônicos nos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

#### 6.4.2.3 Cobre

O cobre (Cu) é classificado como um elemento calcófilo, devido a sua tendência para associar-se com sulfetos em minerais muito insolúveis,  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{CuS}$  (Mcbride 1994), podendo ser encontrado na natureza em jazimentos de sulfetos polimetálicos na forma de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), malaquita [ $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ], cobre nativo entre outros.

A mobilidade do cobre é muito dependente do carbono orgânico, particularmente estável a pH entre 5 e 6, sendo classificada como: média, sob condições de oxidação; elevada, em meio ácido; e muito baixa, em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a presença de sulfuretos, o aumento de pH e a adsorção (Adriano 1986; Reimann & Caritat 1998).

O cobre é um elemento-traço essencial que pode ser tóxico para a biota aquática em concentrações elevadas. Os complexos de Cu são conhecidos em três estados de oxidação, são eles:  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ . Em ambientes aquáticos o Cu pode existir na forma particulada,

coloidal e solúvel (Moore & Ramamoorthy 1984). A fase dissolvida pode conter o íon Cu complexado a ligantes orgânicos e inorgânicos.

O cobre entra nos sistemas aquáticos por meio de deposições aéreas ou *runoff*. Devido a afinidade dele por material particulado, principalmente frações de óxidos de ferro e manganês, e matéria orgânica, tende a acumular-se nos sedimentos de fundo (Campbell & Tessier 1996 *apud* CCME 1999).

Os efeitos biológicos adversos para o Cu em sedimentos de fundo incluem a diminuição da diversidade de invertebrados benticos, abundância reduzida, aumento da mortalidade e mudanças de comportamento, entre outros (Environment Canada 1998, Apêndices IIa and Iib *apud* CCME, 1999).

Mudanças nas condições ambientais (ex., turbação do sedimento, diminuição no pH, e aumento no potencial redox) podem aumentar a biodisponibilidade do Cu associado com fases sólidas inorgânicas, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. Em contraste, o Cu que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (ENVIRONMENT CANADA, 1991).

O uso antropogênico do cobre é conhecido na manufatura de artefactos desde as mais antigas civilizações. Os seus principais usos são: na indústria elétrica (fios elétricos), nas canalizações, nos corantes, nas ligas, nas moedas, nos bactericidas, nos fungicidas, nos inseticidas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são: a exploração e fundição de cobre, a fundição de aço, a indústria de plástico, as poeiras geogénicas, a meteorização das rochas e o tratamento de efluentes (principalmente os provenientes da suinicultura), entre outras (REIMANN & CARITAT, 1998).

A Tabela 22 apresenta os valores de Cu medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 22 – Comparação das concentrações de Cu no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

Concentrações de Cu (mg.Kg <sup>-1</sup> )						
Rio Murucupi		Referência	ISQG	TEC	PEL	PEC
Cu máx.	18,68	12,38	35,7	31,6	197	149
Cu mín.	14,7					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Cu foi de  $17,16 \text{ mg.Kg}^{-1}$  (desvio padrão: 1,61), com valor máximo observado no ponto M-1 e valor mínimo observado no ponto M-7.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Cu, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Cu nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

No entanto, observa-se que mesmo a menor concentração obtida para o Cu nos sedimentos do rio Murucupi estão acima do dobro do valor de referência da região, indicando que este elemento encontra-se bastante enriquecido nos sedimentos de fundo, apesar de não estar presente na lama vermelha. Ressalta-se que a exemplo do Pb, as concentrações de Cu elevaram-se também nos pontos M-4 ( $18,47 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ) e M-5 ( $18,55 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ).

O maior enriquecimento observado no ponto M-1, corrobora a influência das contribuições do *runoff* urbano e esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal. Enquanto que, os enriquecimentos mais acentuados de Cu observados nos pontos M-4 e M-5, refletem as condições hidráulicas do rio.

Os resultados apresentados demonstram que, na bacia do rio Murucupi, há fontes difusas e contínuas de contaminação para o Cu, com consequente enriquecimento deste metal nos sedimentos de fundo do rio. No entanto, apesar do enriquecimento detectado, as concentrações de Cu medidas nos sedimentos de fundo foram bem inferiores aos valores de ISQG e TEC, em todos os intervalos de profundidade de todos os pontos estudados.

Desta forma, conclui-se que é improvável que este enriquecimento de Cu seja capaz de causar efeitos adversos aos organismos bentônicos nos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

#### 6.4.2.4 Níquel

O níquel (Ni) é um elemento siderófilo, possui afinidade com o ferro, ocorrendo na natureza geralmente no estado de oxidação 0 e +2. Na forma elementar ele é insolúvel na água, porém, os sais de Ni incluindo cloretos, sulfatos e nitratos são altamente solúveis na água.

O níquel pode entrar no ambiente aquoso através de descargas industriais, e, segundo Hem (1970) é fortemente adsorvido nos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. O Ni forma

complexos estáveis com vários ligantes orgânicos, sendo que, sob condições anaeróbicas, sulfetos podem controlar a sua solubilidade.

Nos sedimentos o Ni pode ser incorporado através de processos de precipitação, complexação, adsorção sobre argilas e também agregado à biota. Parte do Ni é transportado pelos rios e estuários até os oceanos (Nascimento 2007).

Os seus principais usos antropogênicos são: nas ligas metálicas (com ferro, zinco, manganês, cobalto, titânio, molibdênio, etc) especialmente no aço inoxidável e nas moedas, na niquelagem, nas baterias, na coloração, nos catalizadores, nas fitas magnéticas, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são: as fundições de Cu-Ni e aço, na indústria química; as refinarias de petróleo; os aterros e incineração de resíduos; as lamas de efluentes; os fertilizantes; o tráfego; a combustão de hidrocarbonetos; a meteorização das rochas; as poeiras geogênicas; e o vulcanismo (Reimann & Caritat 1998).

A tabela 23 apresenta os valores de Ni medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 23 – Comparação das concentrações de Ni no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

Concentrações de Ni (mg.Kg <sup>-1</sup> )					
<b>Rio Murucupi</b>	<b>Referência</b>	<b>ISQG</b>	<b>TEC</b>	<b>PEL</b>	<b>PEC</b>
Ni máx.	16,9	11,1	18	22,7	36
Ni mín.	11,4				

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Ni foi de 13,31 mg.Kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 1,69), com valor máximo observado no ponto M-5 e valor mínimo observado no ponto M-2.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Ni, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Ni nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

No entanto, a exemplo de chumbo e cobre, as concentrações obtidas para o Ni nos sedimentos do rio Murucupi estão acima do valor de referência da região, indicando que o este elemento encontra-se enriquecido nos sedimentos de fundo, apesar de não estar presente na lama vermelha.

O maior enriquecimento observado no ponto M-5 reflete o regime hidráulico menos energético na região intermediária do rio, que possibilita maior deposição de sedimentos finos e, conseqüentemente, de metais associados a eles.

Destaca-se que concentrações anômalas de Ni foram obtidas nos intervalos D (17,3 mg.Kg<sup>-1</sup>) e E (18,9 mg.Kg<sup>-1</sup>) do ponto M-6, e nos intervalos D (17,3 mg.Kg<sup>-1</sup>) e E (17,8 mg.Kg<sup>-1</sup>) do ponto M-7. A concentração medida no intervalo D do ponto M-6 corresponde ao maior valor de Ni em todas as amostras, situando-se entre os valores de ISQG e PEL. Estas anomalias observadas podem estar associadas a mudanças nas condições ambientais (pH e potencial redox), que devem ter aumentado a persistência do Ni, favorecendo a sua maior acumulação.

Os resultados apresentados para o Ni suscitam duas hipóteses:

1. Na bacia do rio Murucupi, há uma fonte difusa ou eventual de contaminação para o Ni, com conseqüente enriquecimento deste metal nos sedimentos de fundo do rio. Ao que tudo indica, esta contaminação não está restrita a bacia do rio Murucupi, visto que, as concentrações de Ni no ponto B-1, de referência, localizado na foz de Igarapé adjacente ao rio Murucupi, estão elevadas em todos os intervalos de profundidade, situando-se entre ISQG e PEL nos intervalos A (18,6 mg.Kg<sup>-1</sup>), B (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>), C (18,4 mg.Kg<sup>-1</sup>) e E (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>);
2. O Ni pode estar naturalmente enriquecido na região, uma vez que, as correlações estatísticas entre Mg e Ni nos sedimentos do rio Murucupi foram boas ou excelentes em todos os intervalos de profundidade, exceto o intervalo C, quando o Ni obteve razoável correlação com o enxofre.

Desta forma, conclui-se que, no intervalo E no ponto M-6 dos sedimentos de fundo do rio Murucupi, e nos intervalos A, B, C e E do ponto B-1 dos sedimentos de fundo do Igarapé de referência, as concentrações anômalas de Ni podem ocasionar efeitos adversos aos organismos bentônicos, o que enseja estudos complementares de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos aquáticos.

#### 6.4.2.5 Arsênio

O arsênio (As) é um elemento calcófilo, sendo seus minerais típicos a arsenopirita (FeSAs) e o realgar (AsS), entre outros. A mobilidade do arsênio ocorre em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores. Este elemento é removido com relativa facilidade da água, dispersando-se no sedimento. As suas principais barreiras geoquímicas são

a presença de sulfuretos, a adsorção pelos hidróxidos de ferro e pelas argilas (Reimann & Caritat 1998).

O arsênio é um metalóide considerado não essencial para a vida dos organismos. Ele é estável em quatro estados de oxidação (+5, +3, 0 e -3), que podem existir simultaneamente nos sistemas aquáticos em uma variedade de formas orgânicas e inorgânicas, sendo a forma dominante do As inorgânico nos sistemas aquáticos oxigenados de água doce e marinhos é o arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ;  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Outras formas de As que também podem estar presentes são o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ;  $\text{AsO}_3^{3-}$ ) e espécies orgânicas, tais como ácido monometilarsênico, ácido dimetilarsênico e arsenobetaína, um composto trimetilarsênico (Ferguson & Gavis 1972; Cullen & Reimer 1989; Shiomi 1994 *apud* CCME 1999). O As elementar ( $\text{As}^0$ ) raramente ocorre, e as espécies reduzidas de  $\text{As}^{3-}$  existem apenas sob condições de redução extremamente baixas (Ferguson & Gavis 1972 *apud* CCME 1999).

O As entra no ecossistema aquático de fontes naturais e antropogênicas por meio de deposições aéreas ou *runoff*. A forte afinidade do As por partículas aquáticas, particularmente óxidos de ferro e manganês, resulta na deposição dele nos sedimentos de fundo em associação com estes materiais (CCME 1999).

Em geral, a toxicidade do As para os organismos aquáticos decresce na seguinte ordem: arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) > arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) > ácido monometilarsênico > ácido dimetilarsênico > arsenobetaína (Hindmarsh and McCurdy 1986; Shiomi 1994 *apud* CCME 1999). Os efeitos biológicos adversos para o arsênio em sedimentos de fundo incluem a diminuição da abundância de invertebrados bentônicos, aumento de mortalidade e mudanças de comportamento (Environment Canada 1998, Apêndices IIa and Iib *apud* CCME 1999).

O As inorgânico é a forma predominante de As no sedimento, na coluna de água e na água intersticial. Em sedimentos, o destino e a persistência do As estão intrinsecamente conectados com a dos óxidos de ferro e são influenciados pelas condições redox, pH e atividade microbiana em sedimentos (Pierce & Moore 1982; Thanabalasingam & Pickering 1986; Singh *et al.* 1988; Devitre *et al.* 1991; Korte & Fernando 1991 *apud* CCME 1999). Geralmente, o arsênio está associado com as frações dos sedimentos (tais como os óxidos de ferro) que não são consideradas prontamente disponíveis. No entanto, o As pode ser liberado como o resultado de mudanças das condições ambientais (ex., bioturbação do sedimento, diminuição no pH, e aumento no potencial redox). Em contraste, o arsênio que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (Environment Canada 1991).

Os microorganismos nos sedimentos podem transformar o As inorgânico em uma forma orgânica, que pode, em última análise, se acumular nos organismos aquáticos (Francesconi & Edmonds 1993; LE *et al.* 1994; Bright *et al.* 1996 *apud* CCME 1999). Portanto, os microorganismos podem fornecer o elo bioquímico crítico na ciclagem do As em sistemas aquáticos, uma vez que, as formas metiladas encontradas em águas intersticiais são subprodutos da ação microbiana (Reimer 1989; Bright *et al.* 1996 *apud* CCME 1999).

Os principais usos antropogênicos do As são: nas ligas, na preservação da madeira, nas munições, nas baterias, nas tintas, nos têxteis, nos curtumes, entre outros. As principais fontes antropogênicas deste elemento são: as escombreliras, a combustão de carvão, os efluentes de pocilgas e de aviários, os fertilizantes fosfatados, os herbicidas, os insecticidas e os fungicidas (Reimann & Caritat 1998).

A Tabela 24 apresenta os valores de As medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 24 – Comparação das concentrações de As no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

		Concentrações de As ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ )				
Rio Murucupi		Referência	ISQG	TEC	PEL	PEC
As máx.	4	2,91	5,9	9,79	17	33
As mín.	2,7					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do As foi de  $3,34 \text{ mg.Kg}^{-1}$  (desvio padrão: 0,55), com valor máximo observado nos pontos M-4 e M-7 e valor mínimo observado no ponto M-6. As concentrações de As também estiveram elevadas nos pontos M-1 ( $3,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ) e M-2 ( $3,2 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ), o que corrobora a influência das contribuições do *runoff* urbano e esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do As, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do As nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

A exemplo de Pb, Cu e Ni, as concentrações obtidas para o As em quatro das sete amostras dos sedimentos de fundo do rio Murucupi (M-1, M-2, M-4 e M-7) estão acima do valor de referência da região, indicando que o este elemento encontra-se enriquecido nos



sedimentos de fundo. O maior enriquecimento observado no ponto M-4 é atribuído ao regime hidráulico menos energético da área.

Destaca-se que uma concentração elevada de arsênio foi obtida no intervalo C do ponto M-1 (5,9 mg.Kg<sup>-1</sup>), sendo o maior valor medido para este elemento em todas as amostras de sedimento, igualando o valor de ISQG. Neste intervalo de profundidade (20-30 cm), o arsênio está estatisticamente bem correlacionado com o enxofre, o que sugere que compostos contendo estes dois elementos podem ter se formado devido as condições mais redutoras dos sedimentos nessa profundidade.

#### 6.4.2.6 Cádmi

O cádmio (Cd) é um elemento-traço não essencial que pode ser tóxico para a biota aquática em concentrações elevadas. A mobilidade do cádmio é média em ambientes oxidantes, sendo muito baixa em ambientes redutores, sendo muito solúvel a pH baixo. As suas principais barreiras geoquímicas devem-se à formação de quelatos com os ácidos húmicos e à sua adsorção pelas argilas (Reimann & Caritat 1998).

O Cd entra no ecossistema aquático por meio de deposições aéreas ou *runoff* e se acumula nos sedimentos de fundo pela associação com o material particulado, tais como matéria orgânica e hidróxidos de ferro e manganês, ou pela precipitação de soluções com carbonatos e sulfetos (Landrum & Robbins 1990; Burton 1992).

Os efeitos biológicos adversos para o Cd em sedimentos de fundo incluem a diminuição da abundância de invertebrados bentônicos, aumento de mortalidade e mudanças de comportamento, entre outros (Environment Canada 1998, Apêndices Iia and Iib *apud* CCME 1999).

O Cd associado com outras fases do sedimento, tais como, fases sólidas inorgânicas, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês, pode tornar-se biodisponível como resultado de mudanças das condições ambientais que afetam a distribuição do Cd entre as fases dissolvida e particulada (ex., turbação do sedimento, diminuição no pH, e aumento no potencial redox). Em contraste, o Cd que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (Environment Canada 1991).

Os principais usos antropogênicos do Cd são: nos cromados e niquelados, nas baterias de Ni-Cd, nas ligas, nas soldas, na indústria do plástico, entre outros. O cádmio é obtido essencialmente como sub-produto dos minérios de Zn-Cu-Pb. As principais fontes ambientais

deste elemento são: a combustão de carvão; as escombreliras e a fundição de zinco, cobre e chumbo; os moinhos de ferro; os cromados e niquelados; os fertilizantes; os pneus; as lamas de efluentes e a incineração de resíduos (Reimann & Caritat 1998).

A Tabela 25 apresenta os valores de Cd medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 25 – Comparação das concentrações de Cd no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

Concentrações de Cd (mg.Kg <sup>-1</sup> )						
Rio Murucupi		Referência	ISQG	TEC	PEL	PEC
Cd máx.	0,12	0,1	0,596	0,99	3,53	4,98
Cd mín.	0,07					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Cd foi de 0,097 mg.Kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 0,02), com valor máximo observado no ponto M-4 e valor mínimo observado no ponto M-6. O cádmio foi o elemento que apresentou as menores variações de concentrações, tanto espacialmente quanto em profundidade, sendo seu comportamento interpretado como normal, e provavelmente reflete as concentrações naturais da região.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Cd, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Cd nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

Os resultados apresentados demonstram que as concentrações de Cd medidas nos sedimentos de fundo estiveram abaixo do valor de referência e foram bem inferiores aos valores de ISQG e TEC, em todos os intervalos de profundidade de todos os pontos estudados. Desta forma, conclui-se que são improváveis efeitos adversos aos organismos bentônicos decorrentes das concentrações de Cd nos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

#### 6.4.2.7 Mercúrio

O Mercúrio (Hg) é um elemento-traço não essencial que pode ser tóxico para a biota aquática em concentrações elevadas. O Hg existe no meio ambiente em uma ampla variedade de formas orgânicas e inorgânicas. Existem três estados de valência estáveis do mercúrio: 1)

elementar ou Hg metálico ( $\text{Hg}^0$ ); 2) ion mercuroso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ) e; 3) ion mercurico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) (Andren & Nriagu 1979 *apud* CCME 1999). O extrato químico identidade do Hg orgânico não é sempre conhecido, com exceção da associação do cátion metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) com ânions simples, como o cloro, ou com moléculas grandes, como proteínas (Who 1990 *apud* CCME 1999). O Hg também pode ligar-se a quelatos com a matéria orgânica (ex., ácidos húmicos e fulvicos) formando complexos estáveis (Szuki *et al.* 1991 *apud* CCME 1999). A alta afinidade do Hg com ligantes orgânicos sobre partículas e colóides significa que o Hg é facilmente transportado da coluna d'água para sedimentos de fundo (Stordal *et al.* 1996 *apud* CCME 1999).

Os efeitos biológicos adversos para o Hg em sedimentos de fundo incluem a letalidade, reduzida fertilidade, e desenvolvimento incompleto dos estágios iniciais de vida dos organismos bentônicos (Environment Canada 1998, Apendices Iia and Iib *apud* CCME 1999).

O comportamento do Hg nos sedimentos e a sua biodisponibilidade para os organismos aquáticos dependem de uma variedade de fatores fisico-químicos, incluindo pH, potencial redox e temperatura. Estes fatores também afetam a taxa de metilação e demetilação do mercúrio, que são processos críticos que influenciam a permanência e distribuição do Hg nos sistemas aquáticos (Environment Canada 1991).

O mercúrio nos sedimentos é geralmente encontrado em associação com a matéria orgânica e sulfetos (Suzuki *et al.* 1991 *apud* CCME 1999). Em sedimentos anóxicos, o Hg normalmente liga-se a sulfetos disponíveis para formar o sulfeto mercúrico ( $\text{HgS}$ ), um composto relativamente estável que permanece não reativo sob condições anóxicas e é adsorvido por, ou co-precipita com, sulfetos ácidos voláteis e pirita. O Hg ligado com o S é amplamente indisponível para assimilação por organismos (Langston 1982 *apud* CCME 1999). Em sedimentos óxidos, o  $\text{HgS}$  pode oxidar para sulfato, que é mais solúvel, deixando o ion mercúrio disponível para assimilação biológica ou ligação com orgânicos dissolvidos (ex., ácidos húmicos e fulvicos) (Environment Canada 1991).

Diversos generos de microorganismos aeróbicos e anareróbicos estão aptos a metilar o  $\text{Hg}^{2+}$  e demetilar metilmercúrio (Zhang & Planas 1994 *apud* CCME 1999). A metilação do  $\text{Hg}^{2+}$  é um importante processo, porque o metilmercúrio é mais biodisponível do que as espécies inorgânicas e é, portanto, mais prontamente assimilado por organismos aquáticos (Riisgard & Hansen 1990, Saouter *et al.* 1991 *apud* CCME 1999). Esmhora a fração de metilmercúrio nos sedimentos seja pequena, a maior parte do mercúrio que acumula na biota aquática é na forma metilada (Langston 1982, Bernhard & George 1986 *apud* CCME 1999).

Em última análise, a rede de metilação do Hg nos sedimentos é ditada pela disponibilidade do íon mercúrico para metilação e a atividade de microorganismos (CCME 1999).

As diferenças na extensão de assimilação de espécies inorgânicas e metilmercúrio e a acumulação delas em tecidos biológicos podem ser atribuídas a uma variedade de fatores, incluindo diferenças nas vias de excreção, meia-vida biológica, e a capacidade de atravessar membranas (Saouter *et al.* 1991, Suzuki *et al.* 1991, Mason *et al.* 1995 *apud* CCME 1999). O metilmercúrio tem capacidade para biomagnificar na cadeia alimentar, o que prejudica os organismos dos níveis tróficos mais altos, tais como peixes carnívoros e aves, especialmente susceptíveis à acumulação de metilmercúrio e aos potenciais efeitos tóxicos dele (CCME 1999).

A Tabela 26 apresenta os valores de Hg medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 26 – Comparação das concentrações de Hg no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

Concentrações de Hg (mg.Kg <sup>-1</sup> )						
Rio Murucupi		Referência	ISQG	TEC	PEL	PEC
Hg máx.	0,146	0,066	0,174	0,18	0,486	1,06
Hg mín.	0,055					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Hg foi de 0,092 mg.Kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 0,03), com valor máximo observado no ponto M-1 e valor mínimo observado no ponto M-6.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Hg, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Hg nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

A exemplo de Pb, Cu, Ni e As, as concentrações obtidas para o Hg em seis das sete amostras dos sedimentos de fundo do rio Murucupi (M-1, M-2, M-3, M-4, M-5 e M-7) estão acima do valor de referência da região, indicando que o este elemento encontra-se enriquecido nos sedimentos de fundo. Destaca-se que as maiores concentrações de Hg ocorreram os pontos M-1 e M-2 (0,12 mg.Kg<sup>-1</sup>), corroborando a influência das contribuições do *runoff* urbano e de esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal.

No intervalo E dos pontos M-1 e M-2, o Hg atingiu as concentrações mais elevadas entre todas as amostras, 0,199 mg.Kg<sup>-1</sup> e 0,233 mg.Kg<sup>-1</sup> respectivamente, situando-se entre os valores de ISQG e PEL, e entre os valores de TEC e PEC. Portanto, nesta profundidade, possivelmente mudanças nas condições ambientais (pH e potencial redox) devem ter aumentado a persistência do Hg, favorecendo sua acumulação.

Os resultados apresentados demonstram que, na bacia do rio Murucupi, há fontes difusas e contínuas de contaminação para o Hg, com consequente enriquecimento deste metal nos sedimentos de fundo do rio. Sendo assim, conclui-se que, no intervalo E dos pontos M-1 e M-2, efeitos adversos aos organismos bentônicos podem ocorrer em virtude das altas concentrações de Hg nos sedimentos de do rio Murucupi, o que enseja estudos complementares de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos aquáticos.

#### 6.4.2.8 Zinco

O Zinco (Zn) é um elemento-traço essencial que pode ser tóxico para a biota aquática em concentrações elevadas. A mobilidade do zinco é elevada sob condições de oxidação, em meio ácido, sendo muito baixa, em ambiente neutro a alcalino e redutor. As principais barreiras geoquímicas deste elemento são: o pH; e a adsorção pelas argilas, pelos óxidos de Fe-Mn e pela matéria orgânica (Reimann & Caritat 1998).

O zinco entra nos sistemas aquáticos por meio de deposições aéreas ou *runoff*. A forte afinidade do Zn por partículas aquáticas, particularmente óxidos de ferro e manganês, e matéria orgânica resulta na deposição dele nos sedimentos de fundo em associação com estes materiais (Campbell & Tessier 1996 *apud* CCME 1999).

Os efeitos biológicos adversos para o Zn em sedimentos de fundo incluem a diminuição da diversidade e abundância de invertebrados bentônicos, aumento da mortalidade e mudanças de comportamento (Environment Canada 1998, Apendices IIa and Iib *apud* CCME 1999).

Mudanças nas condições ambientais (ex., turbção do sedimento, diminuição no pH, e aumento no potencial redox) podem aumentar a biodisponibilidade do Zn associado com fases sólidas inorgânicas, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. Em contraste, o Zn que está ligado dentro do retículo cristalino das argilas e a alguns minerais que estão associados às frações de sedimento extraídas com ácido ou residuais é considerado menos biodisponível (Environment Canada 1991).

Os principais usos antropogênicos do Zn são: na galvanização, nas ligas, na indústria da borracha, nas baterias, nas tintas, no vidro, no plástico, nos lubrificantes, na indústria farmacêutica, nos pesticidas, nos fungicidas, nos fertilizantes, na construção civil, entre outros. As principais fontes ambientais deste elemento são: as escombreliras e a fundição de zinco, a combustão de carvão, o tráfego, as lamas de efluentes e as poeiras geogênicas, entre outras (Reimann & Caritat 1998).

A tabela abaixo apresenta os valores de Zn medidos no intervalo A dos testemunhos do rio Murucupi, e os valores de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC.

Tabela 27 – Comparação das concentrações de Zn no rio Murucupi com os valores numéricos de referência, ISQG, TEC, PEL e PEC

		Concentrações de Zn (mg.Kg <sup>-1</sup> )				
<b>Rio Murucupi</b>	<b>Referência</b>	<b>ISQG</b>	<b>TEC</b>	<b>PEL</b>	<b>PEC</b>	
Zn máx.	93,1	41,6	123	121	315	459
Zn mín.	51,9					

Nos sedimentos superficiais, a concentração média do Zn foi de 66,53 mg.Kg<sup>-1</sup> (desvio padrão: 13,76), com valor máximo observado no ponto M-1 e valor mínimo observado no ponto M-7.

Destaca-se que as concentrações medidas por Menezes (2011) e utilizadas como referência de *Background* regional, representam a concentração total do Zn, enquanto que, o valor obtido por este trabalho representa apenas a concentração parcial ou trocável do Zn nos sedimentos. Portanto, as concentrações de referência deveriam ser superiores às concentrações medidas nos sedimentos do rio Murucupí, para todos os elementos-traço estudados.

No entanto, a exemplo de Pb, Cu, Ni, As e Hg, as concentrações obtidas para o Zn em todas as amostras dos sedimentos de fundo do rio Murucupi estão acima do valor de referência da região, indicando que o este elemento encontra-se enriquecido nos sedimentos de fundo.

O maior enriquecimento de Zn no ponto M-1 corrobora a influência das contribuições de elementos-traço para os sedimentos de fundo a partir do *runoff* urbano e esgotos domésticos de Vila dos Cabanos e Laranjal. Destaca-se que, com exceção do ponto M-1, o zinco apresentou comportamento interpretado como normal ao longo do rio Murucupi, tanto espacialmente como em profundidade.

Os resultados apresentados demonstram que, na bacia do rio Murucupi, há fontes difusas e contínuas de contaminação para o Zn, com consequente enriquecimento deste metal nos sedimentos de fundo do rio. Apesar disso, as concentrações de Zn medidas nos sedimentos de fundo foram bem inferiores aos valores de ISQG e TEC, em todos os intervalos de profundidade de todos os pontos estudados. Desta forma, conclui-se que são improváveis efeitos adversos aos organismos bentônicos decorrentes das concentrações de Zn nos sedimentos de fundo do rio Murucupi.

## 7. CONCLUSÕES

Nos sedimentos superficiais do rio Murucupí, as maiores concentrações da fração granulométrica “silte + argila” ( $\leq 63 \mu\text{m}$ ) e de matéria orgânica estão nos pontos M-3, M-4 e M-5, os quais possuem as características hidráulicas menos energéticas do rio, com o aumento das concentrações de areia ao se aproximar da foz. De maneira geral, os resultados demonstram que há uma tendência de aumento da fração granulométrica “silte + argila” com a profundidade, enquanto que, as concentrações de matéria orgânica tendem a diminuir nos sedimentos mais profundos.

As características granulométricas superficiais do ponto M-1 indicam que alterações físicas foram introduzidas no leito do rio Murucupí durante a construção da ponte de Vila dos Cabanos, enquanto que, os padrões anormais de distribuição granulométrica e do conteúdo de matéria orgânica com a profundidade, observados no ponto M-2, indicam a ocorrência de algum tipo de perturbação externa por agentes biológicos ou antropogênicos.

A distribuição espacial das concentrações nos sedimentos superficiais mostra que dos elementos maiores  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , e os elementos-traço Zr, Th, Hf, Pb, Sc, La, Nb, As, Cd, Cu e Ni, apresentam maiores concentrações nos locais de características hidráulicas menos energéticas do rio Murucupí, notadamente nos pontos M-4 e M-5. As correlações estatísticas realizadas mostraram que, nos sedimentos superficiais, a maior parte destes elementos está principalmente adsorvida à argilominerais, oxi/hidróxidos amorfos ou minerais coloidais.

Por outro lado, os elementos maiores  $\text{P}_2\text{O}_5$  e S, e os elementos-traço V, Cr, Ga, Pb, Hg e Zn, apresentam concentrações maiores no ponto M-1 com forte diminuição em direção à foz, indicando que, provavelmente, estão sendo enriquecidos nos sedimentos do rio Murucupí por descargas de *runoff* urbano e esgotos domésticos provenientes de Vila dos Cabanos e Laranjal. Destaca-se que, a boa correlação positiva apresentada entre o S e o Hg nos sedimentos superficiais, pode indicar contaminação antropogênica.

Os elementos-traço V, Cr, Ga, Hf, Zr, Th, Pb, Sc, La, Nb e As, os quais são enriquecidos na lama vermelha, apresentaram, ao longo do rio Murucupí, concentrações próximas às medidas no ponto B-1, igarapé de referência, com exceção de Zr e Hf, no ponto M-5, e V, Cr e Ga, no ponto M-1, onde obtiveram concentrações elevadas.

As concentrações destes elementos-traço estiveram muito abaixo dos valores medidos por Braga (2007) para a lama vermelha. Essa diferença acentuada foi atribuída a dois fatores principais: 1) a diferença metodológica utilizada entre os dois trabalhos, visto que, este



trabalho utilizou abertura química ácida parcial das amostras; e 2) a espessura definida para os intervalos de profundidade (10 cm), que, possivelmente, ocasionou uma diluição da concentração destes elementos-traço.

No entanto, as correlações estatísticas mostraram que o Al apresenta excelente correlação com Cr, V, Ga e Th, assim como, Mg e K apresentam excelente ou boa correlação com Hf, La, Sc e Zr, ambas restritas ao intervalo A. Isto indica que, nos sedimentos superficiais, estes elementos-traço, que são enriquecidos na lama vermelha, estão presentes, predominantemente, adsorvidos sobre argilominerais ou óxidos amorfos de Al e Mg. No entanto, a maioria destes elementos-traço não está bem correlacionada com nenhum elemento maior nos intervalos mais profundos.

Em acréscimo, Mg e K apresentaram boas correlações positivas com a fração “silte + argila”, onde as correlações estatísticas mostraram uma tendência decrescente com a profundidade, sendo esta tendência interrompida apenas no intervalo A, podendo significar o resultado da introdução de óxidos amorfos de Mg nos sedimentos superficiais, decorrentes dos acidentes ambientais registrados.

Assim, esses dois resultados de correlações estatísticas associados demonstram que há um tipo de “assinatura geoquímica” dos eventos de contaminação por lama vermelha, registrados nos sedimentos no intervalo A dos testemunhos coletados no leito do rio Murucupi.

A distribuição por profundidade mostrou que os elementos maiores  $Al_2O_3$ , MgO,  $K_2O$  e S, e os elementos-traço Hf, La, Sc, Th, Zr, As, Ni e Nb, tendem a aumentar suas concentrações com a profundidade. Para  $Al_2O_3$ , MgO e  $K_2O$ , este resultado está associado ao aumento da percentagem da fração “silte + argila” na mesma direção, com consequente aumento do conteúdo de argilominerais e minerais do tipo mica. Para S, Ni e As, a maior persistência destes elementos está associada principalmente às mudanças das condições ambientais (pH e potencial redox) com a profundidade.

Por outro lado, os elementos maiores CaO,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , e  $P_2O_5$  e os elementos-traço V, Cr, Hg, Zn, Cd e Cu, tendem a diminuir suas concentrações com a profundidade, indicando que estes elementos podem estar sendo continuamente introduzidos no leito do rio Murucupi por fontes difusas de poluição (*runoff* urbano e lançamento de esgotos domésticos).

As correlações estatísticas mostraram que o Mg mantém boas/excelentes correlações com os elementos-traço Nb e Ni em todos os intervalos de profundidade, indicando que estes elementos estão adsorvidos principalmente nas estruturas das esmectitas ou minerais do grupo das micas, o que pode significar concentrações naturais nestes minerais.

Por sua vez, o fósforo apresenta boa ou excelente correlação com V e Cr, nos intervalos A e B, e com Ga, Hg e Zn, em praticamente todos os intervalos de profundidade, indicando que estes elementos estão presentes, predominantemente, na forma de compostos de fósforo. A partir do intervalo C, o fósforo passa a correlacionar-se bem com a matéria orgânica, sendo este fato atribuído a mudanças nas condições ambientais (pH e potencial redox).

As correlações estatísticas entre Hg e Zn são boas ou excelentes nos intervalos A, B e E, porém, passam a ser fracas, quando o Zn está associado a compostos orgânicos nos intervalos C e D, indicando que o Hg é predominantemente inorgânico nos sedimentos do rio Murucupi.

Os resultados obtidos mostram que, de maneira geral, as variações das concentrações de elementos-traço se elevam ou diminuem com a profundidade, refletindo provavelmente condições ambientais mais favoráveis para a mobilização ou persistência desses elementos ao longo do testemunho.

No que se refere à qualidade de sedimentos, medida segundo os índices SQG desenvolvidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment*, adotados pela resolução CONAMA nº 344/2004, e por Macdonald *et al.* (2000), em alguns locais os sedimentos de fundo do rio Murucupi apresentaram concentrações acima de ISQG e abaixo de PEL para os seguintes elementos: 1) Cr – no ponto M-1, intervalos A (38,4 mg.Kg<sup>-1</sup>) e E (43,1 mg.Kg<sup>-1</sup>); 2) Ni – no ponto M-6, intervalo E (18,9 mg.Kg<sup>-1</sup>), e no ponto B-1, intervalos A (18,6 mg.Kg<sup>-1</sup>), B (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>), C (18,4 mg.Kg<sup>-1</sup>) e E (18,3 mg.Kg<sup>-1</sup>); 3) As – no ponto M-1, intervalo C (5,9 mg.Kg<sup>-1</sup>); e 4) Hg – no ponto M-1, intervalo E (0,199 mg.Kg<sup>-1</sup>), e no ponto M-2, intervalo E (0,233 mg.Kg<sup>-1</sup>).

Estes resultados indicam que efeitos adversos aos organismos bentônicos podem ocorrer em virtude das altas concentrações de Cr, Ni, As e Hg nos sedimentos do rio Murucupi, o que enseja estudos complementares de biodisponibilidade nos sedimentos e toxicidade nos organismos aquáticos.

Os resultados obtidos para o Ni suscitam duas hipóteses: 1) nas bacias do rio Murucupi e do igarapé de referência, pode existir uma fonte difusa ou eventual de contaminação para o Ni; ou 2) o Ni pode estar naturalmente enriquecido na região, uma vez que, as correlações estatísticas entre Mg e Ni nos sedimentos do rio Murucupi foram boas/excelentes em praticamente todos os intervalos de profundidade.

Destaca-se que os elementos Pb, Cu, Ni, As, Hg e Zn estão enriquecidos em relação ao valor adotado como referência do *background* regional em todos os pontos amostrados no rio

Murucupí, sendo que, o Cr também apresentou enriquecimento em relação às concentrações medidas por Nascimento (2007) nos sedimentos de fundo do rio Guamá.

Os resultados obtidos mostram que a contaminação nos sedimentos do rio Murucupi está muito mais associada a fontes difusas de poluição, provavelmente provenientes do *runoff* urbano e esgotos domésticos a céu aberto de Vila dos Cabanos e Laranjal, do que com os acidentes ambientais envolvendo lama vermelha.

## REFERÊNCIAS

- ABC – Alumina Brasil China 2006. *Relatório de Impacto Ambiental (RIMA)*. Belém.
- ACPO – Associação de Consciência a Prevenção Ocupacional 2009. *Acidente Ambiental no Rio Murucupi*. Disponível em: [www.acpo.org.br](http://www.acpo.org.br). Acesso em: 30/04/2009.
- Adriano, D.C. 1986. *Trace elements in the terrestrial environmental*. New York: Springer Verlag, 533 p.
- Aguiar, J.E. 2007. *Comparação de metodologias para caracterização da geoquímica de metais-traço em sedimentos da plataforma continental do Ceará*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 118p.
- Aguiar, J. E. 2005. *Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais nos estuários dos rios Ceará e Pacoti, CE*. Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 64p.
- Aguiar, J.E.; Marins, R.V.; Maia, S.R.R. 2004. Copper and zinc geochemical distribution in bottom sediments from the Ceará-Maranguapinho river estuary (CE). *In: International Symposium on Environmental Geochemistry Iin Tropical Countries, 4, Book of Abstracts*, p. 406-408.
- ALBRAS – Alumínio Brasileiro S.A. 1976. *Projeto Alumínio – Relatório de Viabilidade*. Belém.
- ALBRAS-ALUNORTE 1984. *Relatório de Impacto Ambiental (RIMA)*. Belém.
- Allan, R.J. 1986. The role of particulate matter in the fate of contaminants in aquatic ecosystems. Inland Waters Directorate, National Water Research Intitute, Burlington, ON. *Sci. Ser.* **142**, 128p.
- ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil S.A. 1994. *Relatório de Impacto ao Meio Ambiente (RIMA)*. Belém-PA.
- ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil S.A. 2009. Disponível em: <http://www.alunorte.net>. Acessado em 28 mai 2009.
- APHA-AWWA-WPCF 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation.
- Barcellos, P. L.; Berbel, G. B. B.; Braga, E. S. 2005. Distribuição e característica do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia, Iguape, São Paulo. *Geochimica Brasiliensis*, **19**: 22 – 36.
- Boyle, W.A. 1982. *Situación de las Industrias Químicas y Farmacéuticas y Consideraciones Sobre la Contaminación Ambiental en El Salvador (The Chemical and Pharmaceutical Industries' Situation and Considerations on Environmental Pollution in El Salvador)*. El Salvador: Tecnología y Ciencia, Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas".
- Bowen, H.J.M. 1966. *Trace elements in biochemistry*. Londres: Academic Press.
- Braga, R.M.Q.L. 2007. *A utilização de uma camada de solo compactado como revestimento impermeabilizante de fundo de bacias de disposição de lama vermelha produzida em Barcarena-Pa*. Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 153p.
- Burton, E.D.; Phillips, I.R.; Hawker, D.W. 2005. Trace Metal Distribution and Enrichment in Benthic, Estuarine Sediments: Southport Broadwater, Australia. *Environmental Geochemistry and Health*, **27**: 369-383.

- Burton, G.A. 1992. Plankton, macrophyte, fish and amphibian toxicity testing of freshwater sediments. In: G.A. Burton (ed.) *Sediment toxicity assessment*. Boca Raton, FL., Lewis Publishers, Inc., p. 167-182.
- Burton Jr., G.A. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *The Japanese Society of Limnology*, **3**: 65-75.
- Carvalho, M.C. 2001. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do Chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no Lago Água Preta, Região Metropolitana de Belém-Pará*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 84p.
- Carvalho, Z.L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do Distrito de Icoaraci-PA*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 75p.
- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment 1999. *Protocol for Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*. Canadian Environmental Quality Guidelines, CCME.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente 2004. Resolução nº 344/2004. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 7 maio 2004. Seção 1, p. 56-57.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente 2005. Resolução nº 357/2005. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 março 2005. Seção 1, p. 58-63.
- Costa, L.C.G. 2002. *Caracterização dos Teores de Nitrato (NO<sub>3</sub>-) e Amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) nas Águas dos Aquíferos do Grupo Barreiras, no Município de Barcarena e Adjacências – Estado do Pará*. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Geologia, Universidade Federal do Pará (UFPA). Belém.
- Delfino, I.B. 2006. *Geoquímica dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Maracanã, Nordeste do Pará*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 148p.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral 2009. Balanço Mineral Brasileiro. Disponível em: [www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niobio.pdf](http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niobio.pdf). Acessado em 27 mai 2009.
- Duffus, J. 2002. “Heavy metals” – meaningless term. *IUPAC Technicol Reports, Pure Appl. Chem.*, v. **74**, 5: 793–807.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias 1997. *Manual de métodos de análises de solo*. 2 ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 212p.
- ENVIRONMENT CANADA 2009. Canadian Sediment Quality Guidelines (CSQGs). Disponível em: [www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Ceqg/Sediment/default.cfm](http://www.ec.gc.ca/ceqgrcqe/English/Ceqg/Sediment/default.cfm) - Canadian Sediment Quality Guidelines (CSQGs). Acessado em 04 jun 2009.
- ENVIRONMENT CANADA 1991. Review recommendations for Canadian interim environmental quality criteria for contaminated sites. Ottawa: *Inland Waters Directorate, Water Quality Branch. Sci. Ser.*, **197**.
- EPA – U. S. Environmental Protection Agency 2002a. *A Guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems – volume I*. Illinois: EPA.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency 2002b. *A Guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems – volume III – Interpretation of the results of sediment quality investigations*. Illinois: EPA.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency 2002c. *Development of freshwater sediment quality values for use in Washington State*. Washington: EPA.
- Esteves, F.A. 1998. *Fundamentos de Limnologia*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência.

- Eysink, G.G.J. 1995. *Subsídios para o manejo e recuperação de ecossistemas aquáticos contaminados por metais pesados*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ecologia, Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 177p.
- Formoso, M.L.L.; Nardi, L.V.S.; Hartmann, L.A. 1989. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. Rio de Janeiro: Serviço de edição técnicas – SETEC, CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 152 p.
- Förstner, U. 1987. Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In: J. W. Pasino & R. Patterson (eds.) *Metals speciation, separation and recovery*. Chelsa, Lewis Publishers, p. 3-26.
- Förstner, U. & Wittman, G.T.W. 1983. *Metal pollution in the aquatic environmental*. Berlin: Springer - Verlag, 486p.
- Frizzo, S.J. 1997. *Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Maranguape, na Região Metropolitana de Fortaleza*. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Residência de Fortaleza.
- Fronza, L. 2006. *Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos – RS*. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Geológica, Departamento de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.
- Gibbs, R.J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **88**: 829-843.
- Guilherme, L.R.G.; Marchi, G. 2005. *Os metais pesados no solo*. Lavras: DBO Agrotecnologia, Departamento de Ciência do Solo. Universidade Federal de Lavras-MG.
- Hem, J.D. 1970. *Study and interpretation of chemical characteristics of natural water*. Washington, U.S. Geology Survey Water supply, paper 2254.
- Herberth, J. Usina é interdita por crime ambiental. Disponível em: <http://www.orm.com.br/oliberal/>. Acessado em 28 mai 2009.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2006. *Cadastro Central de Empresas 2004; Malha municipal digital do Brasil: situação em 2001*. Rio de Janeiro: IBGE.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2007. *Contagem da População – Censo 2007. Lavoura Permanente e Lavoura Temporária 2007 – Censo Agropecuário*. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>. Acessado em 16 mai 2009.
- Ingersoll, C.G.; Macdonald, D.D.; Wang, N.; Crane, J.L.; Field, L.J.; Haverland, P.S.; Kemble, N.E.; Lindskoog, R.A.; Severn, C.; Smorong, D.E. 2001. Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. New York: Springer-Verlag Inc. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **41**: 8-21.
- Jesus, H.C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F. Zandonade, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, **27**: 378-386.
- Jesus, H.C.; Santana, E.J.; Ceotto, C.S.; Barros, A.C.; Silva, L.B. 2008. Avaliação da poluição e distribuição temporal de metais pesados em testemunhos de sedimentos do sistema estuarino da baía de Vitória – ES. In: Congresso Brasileiro de Química – Química na Proteção ao Meio Ambiente a à Saúde, 48, *Anais*, Rio de Janeiro.
- Johannesson, L.T.; Stevens, R.L.; Eriksson, K. 2001. The influence of an urban stream on sediment geochemistry in Göteborg Harbour, Sweden-Springer-Verlag. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/hgg16rd1lkvr1nyn/>. Acessado em 11 nov 2009.
- Lacerda, L.D.; Molisani, M.M. 2006. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil evidence from the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin*, **52**: 974-977.

- Landrum, P.F.; Robbins, J.A. 1990. Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates. In: R. Baudo, J.P. Giesy, and H. Muntau (eds.), *Sediments: chemistry and toxicity of in-place polluted*. Boca Raton, FL. Lewis Publishers, Inc., p. 237-263.
- Lemes, M. J. L. 2001. *Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo*. Dissertação de Mestrado em Ciências: Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear, IPEN, São Paulo, 248p.
- Levay, P.F.; Viljoen, M. 1995. Lactoferrin: a general review. *Haematologica*, **80**: 252-267.
- Lima, E. A. M. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental, da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. Tese de Doutorado (CTG), Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco.
- Lima, R.M.F.; Luz, J.A.M. 2001. Análise Granulométrica por Técnicas que se Baseiam na Sedimentação Gravitacional: Lei de Stokes. Ouro Preto-MG: *Rev. Esc. Minas*, v.54, 2: Abril/Junho 2001.
- Lins, J.P. 1993. *Determinação de háfnio e zircônio em materiais geológico por análise por ativação com neutrôns*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares. São Paulo, 65p.
- Loring, D. M. & Rantala, R. T. T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth science reviews*, **32**: 235 – 283.
- Macdonald, D.D.; Ingersoll, C.G.;Berger, T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Springer-Verlag New York Inc., *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**: 20-31.
- Macdonald, D.D.; Smith, S.L.; Wong, M.P.; Mudroch, P. 1992. *The development of Canadian marine environmental quality guidelines*. Report prepared for the Interdepartmental Working Group on Marine Environmental Quality Guidelines and the Canadian Council of Ministers of the Environment. Environment Canada, Ottawa, 1992. 50 p. + ap.
- Maia, S.R.R. 2004. *Distribuição e partição geoquímica de metais traço na costa norte de Fortaleza, CE*. Dissertação de mestrado, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 105p.
- Maison, B. H. 1971. *Princípios de Geoquímica*. Polígono, São Paulo, 381p.
- Makepeace, D.K.; Smith, D.W.; Stanley, S.J. 1995. Urban storm-water quality: summary of contaminat data. *Critic Rev. Environ. Sci. Technol.*, **25**: 93-139.
- Malavolta, E. 1980. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo: Agronômica Ceres, 251p.
- Malavolta, E. 1994. *Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados*. São Paulo: Produquímica, 153p.
- Mcbride, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. Nova Iorque: Oxford University Press., 406p.
- Melo Junior, H. R. 2002. *Mapeamento da vulnerabilidade e análise de risco de contaminação como instrumento de proteção das águas subterrâneas em áreas industriais: Caso da Albrás , Barcarena-Pa*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. Belém.
- Menezes, H.Q. 2011. *Estudo da Qualidade dos Sedimentos de fundo do rio Arienga – Pará*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 99p.
- Moore, D.M; Reynold, J. R. 1991. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clays minerals*. Oxford: Oxford University Press, 332p.

- Moore, J.W.; Romamoorthy, S. 1984. *Heavy metal in natural waters*. Nova Iorque: Springer-Verlag, 268p.
- Mozeto, A.A.O. 1996. *Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado das represas do Guarapiranga e do Rio Grande, RMSP*. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos.
- Nascimento, M.R.L. 2003. *Proposicao de valores de referencia para concentracao de metais e metaloides em sedimentos limnicos e fluviais da bacia hidrografica do Rio Tiete-SP*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sao Carlos, Sao Carlos-SP, 111p.
- Nascimento, S. M. 2007. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do Rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém – Pará)*. Dissertação de Mestrado em geoquímica e Petrologia do Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, 104p.
- NOOA – Nacional Oceanic And Atmospheric Administration. 2009. Tabelas de referência rápida. Disponível em: [http://response.restoration.noaa.gov/faq\\_topic.php?faq\\_topic\\_id=6](http://response.restoration.noaa.gov/faq_topic.php?faq_topic_id=6). Acessado em 03 jun 2009.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47-49.
- Oliveira, A.H.P. 1997. *Metais pesados nos arredores de depósito de lixo de Belém, PA*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 111p.
- Painter, S.; Cameron, E.M.; Allan, R.; Rouse, J. 1994. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *J. Geochen Explor*, **51**: 213-246.
- Parker, A.; Rae, J. 1998. *Environmental Interactions of Clays – Clays and the Environmental*. Ed. Springer-Verlag. Alemanha.
- Peixoto, E. M. A. 2006. Vanádio. *Química Nova na Escola*, **24**.
- Peixoto, E. M. A. 2005. Escândio. *Química Nova na Escola*, **21**: 24.
- Pereira, J. C.; Silva, A. K. G.; Silva, E. P. 2007a. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química nova*, **30**: 1249 – 1255.
- Pereira, K.R.B. 2001. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo do estuário Guajará (Orla de Belém)*. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 87p.
- Pereira, S.F.P. 2009. *Estudo Preliminar dos Níveis de Contaminação Ambiental no rio Murucupi Provocado por Vazamento de Efluente da ALUNORTE na Região de Vila do Conde - Barcarena – PA*. Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Departamento de Química. Belém.
- Pereira, S.F.; LIMA, M.A.; FREITAS, K.H.; MESCOUTO, C.S.; SARAIVA, A.F. 2007b. Estudo Químico Ambiental do rio Murucupi – Barcarena, Pará, Brasil. Área Impactada pela Produção de Alumínio. *Revista Ambiente e Água. Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. **2**, 3.
- Poleto, C.; Merten, G.H. 2006. *Qualidade dos sedimentos*. Porto Alegre: ABRH, 397p.
- Porto, L. J. L. S. 2009. *Análise da qualidade de sedimento de fundo no rio Barcarena-Pa*. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA). Belém, 110p.
- Queiroz, J.F; Silva, M.S.G.M.; Trivinho-Strixino, S. 2008. *Organismos bentônicos: biomonitoramento de qualidade de água*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 91 p. il.
- RADAM-DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral 1974. Folha SA – 22. Belém-PA. Geologia, Geomorfologia, Solos, Vegetais e Uso Potencial. Rio de Janeiro.



- Rasmussen, P.E. 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ Sci. Technol.*, **28**: 2233-2241.
- Reimann, C.; Caritat, P. 1998. *Chemical Elements in the Environment – Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. ISBN 3-540-63670-6. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 398p.
- Sahuquillo, A.; López-Sanches, J. F.; Rauret, G.; Ure, A. M.; Muntau, H.; Quevauviller, Ph. 2002. *Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies*; Quevauviller, Ph., ed.; RSC: Cambridge, cap. 2.
- Santana, G. P.; Barroncas, P. S. R. 2007. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). *ACTA Amazônia*, **37**: 111-118.
- Santos, E.C.O. 2003. *Saúde, Meio Ambiente e Contaminantes na Amazônia*. Instituto Evandro Chagas – IEG. Belém.
- Saraiva, A. L. M. 2007. *Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da Baía de Guajará (Belém – Pará)*. Dissertação de Mestrado em geoquímica e Petrologia do Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, 122p.
- SEICOM – Secretaria de Indústria Comércio e Mineração 1999. *Produção do Mapa do Município de Barcarena*. Programa de Informação Básica.
- SEPOF – Secretaria Executiva de Estado de Planejamento Orçamento e Finanças. 2006. *Estatística Municipal*. 44 p.
- Silva, M.A.R. 2007. *Efeitos da Gestão Ambiental das Empresas Minero-Metalúrgicas da Amazônia Oriental (Estado do Pará)*. UNAMA. Belém.
- Silva, R. P. C. 2003. *As Transformações na Área Industrial de Barcarena a partir da Implantação das Empresas de Transformação Mineral*. Monografia de Conclusão de Curso, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Departamento de Geografia, Universidade Federal do Pará. Belém, 50p.
- Silva Filho, E. B.; Alves, M. C. M.; Da Motta, M. 2007. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v. **12**, 2: 322 – 338.
- Simpson, S.L.; Batley, G.E.; Chariton, A.A.; Stauber, J.L.; King, C.K.; Chapman, J.C.; Hyne, R.V.; Gale, S.A.; Roach, A.C.; Mather, W.A. 2005. *Handbook for Sediment Quality Assessment*. CSIRO: Bangor, NSW.
- Soares, J. A. C. 1999. *Vulnerabilidade natural dos aquíferos livres da região de Barcarena – Pa*. Trabalho de Conclusão de Curso em Geologia, Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém.
- Solomons, W.; Förstner, U. 1996. *Sediments and Toxic Substances – Environmental Effects and Ecotoxicity*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 335p.
- Switkes, G.R. 2003. *Impactos ambientais e sociais da cadeia produtiva de alumínio na Amazônia – ferramentas para os trabalhadores, as comunidades e os ativistas*. Programa International Rivers Network na América Latina.
- Tourinho, H. L. Z. 1991. *Repercussões sócio-econômicas do Complexo Industrial Albrás- Alunorte em sua área de influência imediata*. Relatório de Pesquisa. Belém: UFPA.
- Vale 2007. *Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) da Usina Termoeletrica (UTE) de Barcarena*. Belém.
- Víglío, E.P. 2008. *Geoquímica Regional Multielementar Aplicada aos Campos da Saúde Humana e Ambiental na Porção Continental da Folha SA.22-X-D – Belém. Região Nordeste do Pará*. Mestrado em Geoquímica e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. Belém.

**ANEXOS**

### ANEXO A - Matrizes de Correlação

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Al2O3	Fe2O3	TiO2	Na2O	CaO
Al2O3	1,00	0,70	-0,20	0,31	-0,58
Fe2O3	0,70	1,00	-0,26	0,51	-0,21
TiO2	-0,20	-0,26	1,00	0,63	0,27
Na2O	0,31	0,51	0,63	1,00	0,16
CaO	-0,58	-0,21	0,27	0,16	1,00

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
Al2O3	0,20	0,25	0,49	-0,01
Fe2O3	-0,17	-0,13	0,45	0,34
TiO2	<b>0,76</b>	0,67	<b>-0,90</b>	<b>-0,79</b>
Na2O	0,48	0,37	-0,33	-0,23
CaO	0,24	0,16	-0,36	0,16

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Al2O3	0,72	0,62	0,33	0,32	0,64	<b>0,91</b>	<b>0,77</b>	0,64	-0,17	<b>0,77</b>	0,66
Fe2O3	0,60	0,14	-0,07	0,04	0,26	0,48	<b>0,79</b>	0,09	0,36	<b>0,80</b>	0,65
TiO2	<b>-0,75</b>	0,29	0,75	0,63	0,52	-0,08	-0,60	0,25	-0,13	-0,61	-0,00
Na2O	-0,11	0,23	0,48	0,54	0,52	0,17	0,16	0,19	0,39	0,15	0,67
CaO	-0,51	-0,06	-0,02	0,32	-0,14	-0,57	-0,54	-0,21	0,67	-0,52	-0,28

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Al2O3	0,52	<b>0,84</b>	0,48	0,57	0,72
Fe2O3	0,42	0,68	0,51	0,14	0,63
TiO2	-0,46	-0,50	<b>-0,80</b>	0,56	-0,73
Na2O	-0,10	0,02	-0,15	0,52	-0,06
CaO	0,18	-0,26	-0,36	-0,10	-0,59

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Al2O3	-0,08	0,18
Fe2O3	-0,25	0,24
TiO2	-0,01	-0,62
Na2O	-0,45	-0,35
CaO	0,22	0,32

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
MgO	1,00	0,96	-0,59	-0,73
K2O	0,96	1,00	-0,58	-0,76
P2O5	-0,59	-0,58	1,00	0,78
S	-0,73	-0,76	0,78	1,00

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
MgO	-0,41	0,80	0,94	0,96	0,85	0,37	-0,40	0,75	-0,19	-0,39	0,10
K2O	-0,40	0,86	0,96	0,94	0,89	0,51	-0,40	0,85	-0,33	-0,35	0,01
P2O5	0,95	-0,11	-0,61	-0,45	-0,30	0,24	0,83	-0,11	0,23	0,80	0,35
S	0,61	-0,52	-0,86	-0,56	-0,65	-0,28	0,55	-0,52	0,69	0,55	0,23

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
MgO	0,13	0,04	-0,60	0,89	-0,46
K2O	0,19	0,15	-0,64	0,92	-0,43
P2O5	0,55	0,65	0,97	-0,35	0,91
S	0,37	0,28	0,80	-0,66	0,59

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
MgO	0,29	-0,14
K2O	0,48	0,00
P2O5	-0,25	0,49
S	-0,35	0,53

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Ga	1,00	0,08	-0,38	-0,27	-0,04	0,48	0,94	0,10	0,13	0,91	0,54
Hf	0,08	1,00	0,82	0,85	0,92	0,76	0,01	0,93	-0,32	0,03	0,14
La	-0,38	0,82	1,00	0,89	0,92	0,54	-0,32	0,81	-0,42	-0,29	0,11
Nb	-0,27	0,85	0,89	1,00	0,88	0,45	-0,25	0,79	-0,02	-0,22	0,20
Sc	-0,04	0,92	0,92	0,88	1,00	0,77	0,02	0,89	-0,32	0,05	0,31
Th	0,48	0,76	0,54	0,45	0,77	1,00	0,49	0,84	-0,44	0,55	0,44
V	0,94	0,01	-0,32	-0,25	0,02	0,49	1,00	0,05	0,21	0,98	0,72
Zr	0,10	0,93	0,81	0,79	0,89	0,84	0,05	1,00	-0,43	0,11	0,25
As	0,13	-0,32	-0,42	-0,02	-0,32	-0,44	0,21	-0,43	1,00	0,20	0,35
Cr	0,91	0,03	-0,29	-0,22	0,05	0,55	0,98	0,11	0,20	1,00	0,73
Pb	0,54	0,14	0,11	0,20	0,31	0,44	0,72	0,25	0,35	0,73	1,00

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Ga	0,55	<b>0,76</b>	<b>0,94</b>	-0,10	<b>0,97</b>
Hf	0,57	0,58	-0,22	<b>0,88</b>	-0,00
La	0,03	0,09	-0,62	<b>0,94</b>	-0,38
Nb	0,35	0,25	-0,47	<b>0,90</b>	-0,33
Sc	0,32	0,45	-0,33	<b>0,97</b>	-0,06
Th	0,46	<b>0,77</b>	0,17	0,72	0,50
V	0,39	0,69	<b>0,89</b>	-0,04	<b>0,96</b>
Zr	0,44	0,54	-0,21	<b>0,92</b>	0,09
As	0,26	0,04	0,34	-0,30	0,10
Cr	0,42	0,72	<b>0,84</b>	0,00	<b>0,96</b>
Pb	0,12	0,38	0,50	0,37	0,63

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Ga	-0,30	0,38
Hf	0,49	0,23
La	0,32	-0,23
Nb	0,33	0,09
Sc	0,30	-0,02
Th	0,23	0,23
V	-0,47	0,21
Zr	0,42	0,23
As	-0,40	0,32
Cr	-0,40	0,31
Pb	-0,69	-0,07

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
<b>Cd</b>	1,00	<b>0,87</b>	0,42	0,22	0,42
<b>Cu</b>	<b>0,87</b>	1,00	0,55	0,33	0,70
<b>Hg</b>	0,42	0,55	1,00	-0,37	<b>0,92</b>
<b>Ni</b>	0,22	0,33	-0,37	1,00	-0,09
<b>Zn</b>	0,42	0,70	<b>0,92</b>	-0,09	1,00

Correlations (Intervalo A) Marked correlations are significant at $p < ,05000$ N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
<b>Cd</b>	0,42	<b>0,83</b>
<b>Cu</b>	0,25	0,66
<b>Hg</b>	-0,47	0,32
<b>Ni</b>	0,22	-0,05
<b>Zn</b>	-0,38	0,32

Correlations (Intervalo B')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Al2O3	Fe2O3	TiO2	Na2O	CaO
Al2O3	1,00	0,33	-0,44	0,06	-0,13
Fe2O3	0,33	1,00	-0,38	0,58	-0,29
TiO2	-0,44	-0,38	1,00	-0,09	0,29
Na2O	0,06	0,58	-0,09	1,00	-0,50
CaO	-0,13	-0,29	0,29	-0,50	1,00

Correlations (Intervalo B')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
Al2O3	-0,15	0,18	0,31	0,27
Fe2O3	<b>-0,82</b>	-0,56	0,70	-0,24
TiO2	0,74	0,67	<b>-0,81</b>	-0,61
Na2O	-0,48	-0,35	0,17	-0,40
CaO	0,30	0,12	-0,07	0,48

Correlations (Intervalo B')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Al2O3	0,53	0,38	0,05	0,00	0,68	0,61	0,71	0,34	0,53	0,75	<b>0,91</b>
Fe2O3	0,69	0,46	0,33	-0,66	0,66	<b>0,82</b>	0,73	0,51	0,66	0,74	0,52
TiO2	<b>-0,87</b>	0,45	0,60	0,69	0,03	-0,20	<b>-0,79</b>	0,42	-0,35	<b>-0,78</b>	-0,33
Na2O	0,37	0,26	0,29	-0,33	0,29	0,32	0,49	0,38	0,13	0,38	0,32
CaO	-0,24	0,16	-0,32	0,53	-0,22	-0,39	-0,45	-0,00	0,43	-0,35	-0,34

Correlations (Intervalo B')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Al2O3	0,07	0,63	0,34	-0,21	0,43
Fe2O3	0,72	-0,09	0,65	-0,66	0,64
TiO2	-0,52	-0,65	<b>-0,90</b>	<b>0,81</b>	<b>-0,94</b>
Na2O	0,27	-0,43	0,40	-0,57	0,17
CaO	-0,16	0,04	-0,31	0,30	-0,30

Correlations (Intervalo B')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Al2O3	0,05	0,40
Fe2O3	-0,29	-0,09
TiO2	0,71	-0,15
Na2O	-0,56	-0,42
CaO	0,53	0,69

Correlations (Intervalo B')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
MgO	1,00	0,90	-0,88	-0,15
K2O	0,90	1,00	-0,83	-0,29
P2O5	-0,88	-0,83	1,00	0,39
S	-0,15	-0,29	0,39	1,00

Correlations (Intervalo B')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
MgO	-0,85	0,10	0,20	0,89	-0,18	-0,45	-0,77	0,05	-0,53	-0,74	-0,25
K2O	-0,72	0,35	0,46	0,78	0,23	-0,06	-0,50	0,28	-0,36	-0,48	0,16
P2O5	0,92	-0,06	-0,37	-0,69	0,15	0,41	0,73	-0,02	0,65	0,80	0,21
S	0,40	-0,48	-0,91	0,01	-0,41	-0,40	0,21	-0,58	0,35	0,25	-0,04

Correlations (Intervalo B')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
MgO	-0,78	-0,12	-0,91	0,93	-0,88
K2O	-0,77	0,02	-0,84	0,88	-0,75
P2O5	0,89	0,26	0,92	-0,81	0,92
S	0,03	0,70	0,39	-0,33	0,42

Correlations (Intervalo B')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
MgO	0,70	0,11
K2O	0,75	0,04
P2O5	-0,50	0,33
S	-0,24	0,62

Correlations (Intervalo B')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Ga	1,00	-0,03	-0,35	-0,63	0,25	0,45	0,91	0,03	0,62	0,94	0,46
Hf	-0,03	1,00	0,74	0,32	0,82	0,64	0,10	0,97	0,49	0,18	0,49
La	-0,35	0,74	1,00	0,10	0,71	0,62	-0,09	0,77	-0,08	-0,09	0,34
Nb	-0,63	0,32	0,10	1,00	-0,10	-0,42	-0,63	0,25	-0,19	-0,56	-0,17
Sc	0,25	0,82	0,71	-0,10	1,00	0,93	0,51	0,79	0,51	0,54	0,84
Th	0,45	0,64	0,62	-0,42	0,93	1,00	0,65	0,66	0,50	0,69	0,78
V	0,91	0,10	-0,09	-0,63	0,51	0,65	1,00	0,14	0,55	0,97	0,75
Zr	0,03	0,97	0,77	0,25	0,79	0,66	0,14	1,00	0,39	0,23	0,46
As	0,62	0,49	-0,08	-0,19	0,51	0,50	0,55	0,39	1,00	0,63	0,47
Cr	0,94	0,18	-0,09	-0,56	0,54	0,69	0,97	0,23	0,63	1,00	0,73
Pb	0,46	0,49	0,34	-0,17	0,84	0,78	0,75	0,46	0,47	0,73	1,00

Correlations (Intervalo B')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Ga	<b>0,76</b>	0,35	<b>0,97</b>	<b>-0,88</b>	<b>0,92</b>
Hf	0,11	-0,34	-0,21	0,23	-0,23
La	-0,10	-0,48	-0,42	0,40	-0,38
Nb	-0,59	-0,18	-0,75	<b>0,77</b>	<b>-0,82</b>
Sc	0,17	0,08	0,09	-0,03	0,18
Th	0,43	0,10	0,34	-0,25	0,45
V	0,53	0,44	<b>0,85</b>	<b>-0,81</b>	<b>0,85</b>
Zr	0,22	-0,46	-0,13	0,17	-0,20
As	0,48	0,25	0,49	-0,47	0,51
Cr	0,63	0,43	<b>0,85</b>	-0,75	<b>0,86</b>
Pb	0,03	0,46	0,31	-0,26	0,39

Correlations (Intervalo B')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Ga	-0,62	0,28
Hf	0,58	0,24
La	0,47	-0,41
Nb	0,69	0,43
Sc	0,31	0,02
Th	0,08	-0,08
V	-0,57	0,04
Zr	0,46	0,16
As	0,06	0,56
Cr	-0,45	0,22
Pb	-0,01	0,04

Correlations (Intervalo B')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
<b>Cd</b>	1,00	-0,16	<b>0,77</b>	-0,64	0,69
<b>Cu</b>	-0,16	1,00	0,30	-0,20	0,52
<b>Hg</b>	<b>0,77</b>	0,30	1,00	<b>-0,95</b>	<b>0,94</b>
<b>Ni</b>	-0,64	-0,20	<b>-0,95</b>	1,00	<b>-0,85</b>
<b>Zn</b>	0,69	0,52	<b>0,94</b>	<b>-0,85</b>	1,00

Correlations (Intervalo B')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
<b>Cd</b>	-0,39	0,24
<b>Cu</b>	-0,11	0,27
<b>Hg</b>	<b>-0,77</b>	0,12
<b>Ni</b>	<b>0,85</b>	0,06
<b>Zn</b>	-0,63	0,11



Correlations (Intervalo C')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Al2O3	Fe2O3	TiO2	Na2O	CaO
Al2O3	1,00	<b>0,85</b>	0,22	0,23	0,15
Fe2O3	<b>0,85</b>	1,00	0,19	0,01	0,01
TiO2	0,22	0,19	1,00	0,09	<b>0,78</b>
Na2O	0,23	0,01	0,09	1,00	0,04
CaO	0,15	0,01	<b>0,78</b>	0,04	1,00

Correlations (Intervalo C')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
Al2O3	-0,18	0,68	0,37	-0,30
Fe2O3	-0,44	0,50	0,46	-0,51
TiO2	0,74	0,55	-0,44	-0,66
Na2O	0,27	0,69	-0,60	0,33
CaO	<b>0,77</b>	0,25	-0,15	-0,20

Correlations (Intervalo C')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Al2O3	0,36	0,19	0,29	-0,35	0,29	0,26	0,32	0,21	0,08	0,30	-0,19
Fe2O3	0,32	0,01	0,25	-0,50	0,22	0,23	0,47	0,06	-0,06	0,38	-0,10
TiO2	-0,69	<b>-0,81</b>	-0,28	0,71	-0,22	-0,72	-0,69	<b>-0,81</b>	-0,42	-0,69	-0,55
Na2O	-0,27	0,38	0,74	0,17	<b>0,85</b>	0,46	0,18	0,41	0,68	0,02	0,44
CaO	-0,33	-0,61	-0,53	0,73	-0,30	-0,69	-0,63	-0,70	-0,07	-0,37	-0,69

Correlations (Intervalo C')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Al2O3	0,63	-0,30	-0,04	-0,13	0,47
Fe2O3	0,62	-0,63	0,17	-0,45	0,38
TiO2	0,00	-0,59	-0,75	-0,01	-0,22
Na2O	0,17	0,01	-0,55	0,65	-0,58
CaO	0,35	-0,17	-0,46	0,23	0,11

Correlations (Intervalo C')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Al2O3	0,32	-0,05
Fe2O3	0,05	0,10
TiO2	0,68	-0,05
Na2O	0,56	-0,74
CaO	0,56	0,29

Correlations (Intervalo C')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
MgO	1,00	0,32	-0,66	-0,12
K2O	0,32	1,00	-0,41	-0,37
P2O5	-0,66	-0,41	1,00	0,05
S	-0,12	-0,37	0,05	1,00

Correlations (Intervalo C')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
MgO	-0,72	-0,57	-0,34	<b>0,96</b>	-0,21	-0,68	<b>-0,87</b>	-0,61	-0,15	<b>-0,77</b>	-0,47
K2O	-0,35	-0,05	0,49	0,19	0,49	0,09	-0,05	0,01	0,09	-0,24	-0,05
P2O5	<b>0,89</b>	0,27	-0,30	-0,67	-0,30	0,19	0,48	0,22	-0,03	0,69	-0,23
S	0,43	0,73	0,25	-0,16	0,40	0,54	0,37	0,64	<b>0,81</b>	0,52	0,47

Correlations (Intervalo C')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
MgO	-0,24	0,00	<b>-0,83</b>	0,42	-0,36
K2O	0,22	-0,48	-0,69	0,13	-0,27
P2O5	0,54	0,13	<b>0,86</b>	-0,46	<b>0,92</b>
S	0,18	<b>0,84</b>	0,33	0,70	-0,01

Correlations (Intervalo C')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
MgO	0,75	-0,14
K2O	<b>0,79</b>	-0,52
P2O5	-0,56	0,70
S	-0,29	-0,15

Correlations (Intervalo C')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Ga	1,00	0,67	0,04	<b>-0,78</b>	0,06	0,55	0,69	0,61	0,35	<b>0,87</b>	0,10
Hf	0,67	1,00	0,64	-0,67	0,63	<b>0,93</b>	<b>0,77</b>	<b>0,99</b>	0,71	0,73	0,65
La	0,04	0,64	1,00	-0,43	<b>0,94</b>	<b>0,83</b>	0,64	0,71	0,56	0,33	<b>0,83</b>
Nb	<b>-0,78</b>	-0,67	-0,43	1,00	-0,31	<b>-0,76</b>	<b>-0,89</b>	-0,70	-0,21	<b>-0,80</b>	-0,49
Sc	0,06	0,63	<b>0,94</b>	-0,31	1,00	<b>0,79</b>	0,62	0,66	<b>0,76</b>	0,41	<b>0,77</b>
Th	0,55	<b>0,93</b>	<b>0,83</b>	<b>-0,76</b>	<b>0,79</b>	1,00	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	0,69	0,75	<b>0,80</b>
V	0,69	<b>0,77</b>	0,64	<b>-0,89</b>	0,62	<b>0,90</b>	1,00	<b>0,79</b>	0,58	<b>0,91</b>	0,66
Zr	0,61	<b>0,99</b>	0,71	-0,70	0,66	<b>0,95</b>	<b>0,79</b>	1,00	0,65	0,69	0,68
As	0,35	0,71	0,56	-0,21	<b>0,76</b>	0,69	0,58	0,65	1,00	0,64	0,55
Cr	<b>0,87</b>	0,73	0,33	<b>-0,80</b>	0,41	0,75	<b>0,91</b>	0,69	0,64	1,00	0,42
Pb	0,10	0,65	<b>0,83</b>	-0,49	<b>0,77</b>	<b>0,80</b>	0,66	0,68	0,55	0,42	1,00

Correlations (Intervalo C')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Ga	0,57	0,43	<b>0,85</b>	-0,12	<b>0,79</b>
Hf	0,25	0,60	0,45	0,37	0,15
La	0,08	-0,03	-0,13	0,37	-0,45
Nb	-0,30	-0,09	<b>-0,77</b>	0,29	-0,43
Sc	0,29	0,04	-0,14	0,56	-0,44
Th	0,28	0,30	0,40	0,27	-0,02
V	0,49	0,07	0,65	-0,01	0,19
Zr	0,18	0,50	0,41	0,28	0,08
As	0,53	0,42	0,15	0,69	-0,14
Cr	0,69	0,27	<b>0,80</b>	0,05	0,47
Pb	-0,12	0,22	0,18	0,41	-0,49

Correlations (Intervalo C')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Ga	-0,57	0,40
Hf	-0,34	-0,33
La	0,02	<b>-0,83</b>
Nb	0,68	-0,02
Sc	0,08	<b>-0,77</b>
Th	-0,36	-0,46
V	-0,55	-0,14
Zr	-0,31	-0,38
As	-0,05	-0,32
Cr	-0,59	0,17
Pb	-0,44	-0,69

Correlations (Intervalo C')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
<b>Cd</b>	1,00	-0,10	0,33	0,09	0,50
<b>Cu</b>	-0,10	1,00	0,29	0,57	0,23
<b>Hg</b>	0,33	0,29	1,00	-0,33	0,63
<b>Ni</b>	0,09	0,57	-0,33	1,00	-0,36
<b>Zn</b>	0,50	0,23	0,63	-0,36	1,00

Correlations (Intervalo C')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
<b>Cd</b>	0,00	0,30
<b>Cu</b>	-0,30	-0,05
<b>Hg</b>	<b>-0,86</b>	0,54
<b>Ni</b>	0,18	-0,57
<b>Zn</b>	-0,30	0,70

Correlations (Intervalo D')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Al2O3	Fe2O3	TiO2	Na2O	CaO
Al2O3	1,00	0,55	0,46	0,26	0,75
Fe2O3	0,55	1,00	-0,01	-0,24	0,23
TiO2	0,46	-0,01	1,00	0,21	<b>0,90</b>
Na2O	0,26	-0,24	0,21	1,00	0,20
CaO	0,75	0,23	<b>0,90</b>	0,20	1,00

Correlations (Intervalo D')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
Al2O3	0,33	0,63	0,38	-0,02
Fe2O3	-0,44	0,35	0,63	-0,33
TiO2	<b>0,83</b>	0,65	0,04	-0,43
Na2O	0,39	-0,08	-0,07	0,05
CaO	<b>0,75</b>	<b>0,83</b>	0,07	-0,24

Correlations (Intervalo D')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Al2O3	0,43	-0,16	-0,45	0,64	0,26	-0,32	0,31	-0,25	0,60	0,33	0,03
Fe2O3	0,58	0,10	-0,17	-0,11	0,21	0,26	0,62	0,18	0,34	0,58	0,18
TiO2	-0,15	-0,34	-0,07	0,74	0,13	-0,75	-0,44	-0,50	-0,21	-0,39	-0,48
Na2O	0,02	-0,10	0,54	0,46	<b>0,84</b>	-0,05	0,10	-0,06	0,44	0,12	0,16
CaO	0,04	-0,44	-0,25	0,69	0,16	-0,67	-0,23	-0,54	0,19	-0,19	-0,47

Correlations (Intervalo D')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Al2O3	0,16	0,12	0,07	0,16	0,55
Fe2O3	-0,08	-0,48	0,43	-0,48	0,53
TiO2	0,55	0,27	-0,50	<b>0,86</b>	0,39
Na2O	0,09	0,04	-0,11	0,26	-0,22
CaO	0,46	0,22	-0,37	0,68	0,47

Correlations (Intervalo D')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Al2O3	-0,14	0,43
Fe2O3	-0,31	0,72
TiO2	0,16	0,15
Na2O	-0,00	-0,31
CaO	0,21	0,18

Correlations (Intervalo D')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
MgO	1,00	0,56	-0,40	-0,10
K2O	0,56	1,00	-0,22	-0,37
P2O5	-0,40	-0,22	1,00	-0,06
S	-0,10	-0,37	-0,06	1,00

Correlations (Intervalo D')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
MgO	-0,43	-0,54	-0,06	0,72	0,07	-0,85	-0,66	-0,69	-0,07	-0,61	-0,58
K2O	-0,25	-0,76	-0,27	0,31	0,01	-0,73	-0,39	-0,80	0,19	-0,39	-0,74
P2O5	0,88	0,77	-0,25	0,26	0,12	0,45	0,78	0,70	0,06	0,80	0,73
S	0,35	0,30	-0,36	-0,11	-0,25	0,38	0,28	0,34	0,47	0,34	0,33

Correlations (Intervalo D')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
MgO	0,36	0,43	-0,71	0,91	-0,01
K2O	-0,03	-0,17	-0,57	0,35	0,14
P2O5	0,44	0,14	0,77	-0,19	0,84
S	0,22	0,61	0,45	-0,07	0,04

Correlations (Intervalo D')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
MgO	0,45	-0,34
K2O	0,56	0,01
P2O5	-0,91	0,93
S	-0,12	-0,26

Correlations (Intervalo D')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Ga	1,00	0,72	-0,28	0,12	0,17	0,62	0,92	0,74	0,44	0,94	0,74
Hf	0,72	1,00	-0,14	0,01	-0,10	0,69	0,68	0,94	-0,15	0,70	0,90
La	-0,28	-0,14	1,00	-0,28	0,72	0,24	-0,07	0,06	-0,07	-0,11	-0,08
Nb	0,12	0,01	-0,28	1,00	0,16	-0,59	-0,11	-0,23	0,02	-0,04	0,06
Sc	0,17	-0,10	0,72	0,16	1,00	0,18	0,32	0,05	0,47	0,30	0,15
Th	0,62	0,69	0,24	-0,59	0,18	1,00	0,78	0,88	0,24	0,76	0,71
V	0,92	0,68	-0,07	-0,11	0,32	0,78	1,00	0,77	0,52	1,00	0,82
Zr	0,74	0,94	0,06	-0,23	0,05	0,88	0,77	1,00	-0,00	0,78	0,87
As	0,44	-0,15	-0,07	0,02	0,47	0,24	0,52	-0,00	1,00	0,53	0,17
Cr	0,94	0,70	-0,11	-0,04	0,30	0,76	1,00	0,78	0,53	1,00	0,83
Pb	0,74	0,90	-0,08	0,06	0,15	0,71	0,82	0,87	0,17	0,83	1,00

Correlations (Intervalo D')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Ga	0,46	0,24	<b>0,91</b>	-0,27	<b>0,76</b>
Hf	0,41	0,37	<b>0,85</b>	-0,24	0,52
La	-0,14	-0,54	-0,18	-0,06	-0,54
Nb	0,46	0,54	-0,20	0,69	0,45
Sc	-0,02	-0,41	0,04	-0,05	-0,14
Th	0,01	-0,16	<b>0,86</b>	-0,69	0,08
V	0,11	-0,06	<b>0,93</b>	-0,59	0,49
Zr	0,33	0,18	<b>0,91</b>	-0,40	0,39
As	-0,13	-0,08	0,31	-0,30	0,03
Cr	0,19	0,03	<b>0,94</b>	-0,52	0,53
Pb	0,13	0,21	<b>0,85</b>	-0,43	0,36

Correlations (Intervalo D')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Ga	<b>-0,80</b>	0,71
Hf	<b>-0,94</b>	0,59
La	0,19	-0,40
Nb	-0,24	0,26
Sc	-0,05	-0,08
Th	-0,55	0,22
V	-0,75	0,60
Zr	<b>-0,84</b>	0,48
As	0,05	-0,10
Cr	<b>-0,77</b>	0,60
Pb	<b>-0,91</b>	0,51

Correlations (Intervalo D')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
<b>Cd</b>	1,00	0,69	0,27	0,66	0,70
<b>Cu</b>	0,69	1,00	0,16	0,60	0,43
<b>Hg</b>	0,27	0,16	1,00	-0,51	0,54
<b>Ni</b>	0,66	0,60	-0,51	1,00	0,21
<b>Zn</b>	0,70	0,43	0,54	0,21	1,00

Correlations (Intervalo D')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
<b>Cd</b>	-0,40	0,33
<b>Cu</b>	-0,30	0,05
<b>Hg</b>	<b>-0,81</b>	0,59
<b>Ni</b>	0,20	-0,16
<b>Zn</b>	-0,67	<b>0,86</b>

Correlations (Intervalo E')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Al2O3	Fe2O3	TiO2	Na2O	CaO
Al2O3	1,00	0,11	0,15	0,59	-0,16
Fe2O3	0,11	1,00	-0,32	-0,43	-0,35
TiO2	0,15	-0,32	1,00	-0,20	<b>0,78</b>
Na2O	0,59	-0,43	-0,20	1,00	-0,08
CaO	-0,16	-0,35	<b>0,78</b>	-0,08	1,00

Correlations (Intervalo E')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
Al2O3	0,06	-0,09	-0,09	0,65
Fe2O3	<b>-0,87</b>	-0,53	0,49	-0,27
TiO2	0,46	0,10	-0,37	0,48
Na2O	0,56	0,57	-0,33	0,39
CaO	0,64	0,45	-0,31	0,10

Correlations (Intervalo E')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Al2O3	0,63	0,45	0,31	0,11	0,73	0,66	0,68	0,60	<b>0,81</b>	0,69	0,57
Fe2O3	0,55	0,49	-0,33	-0,49	-0,07	0,47	0,58	0,46	0,18	0,60	0,06
TiO2	-0,10	0,23	-0,13	0,72	0,05	-0,16	-0,23	0,14	0,35	-0,04	-0,58
Na2O	-0,09	-0,35	0,67	0,13	0,63	0,10	0,04	-0,18	0,39	-0,06	0,58
CaO	-0,52	-0,35	-0,16	<b>0,85</b>	-0,23	-0,65	-0,60	-0,45	0,03	-0,46	-0,69

Correlations (Intervalo E')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Al2O3	0,39	0,51	0,38	0,16	0,30
Fe2O3	-0,14	-0,34	0,48	<b>-0,79</b>	0,33
TiO2	0,65	0,22	-0,45	0,47	0,13
Na2O	0,10	0,37	0,00	0,61	-0,24
CaO	0,44	-0,02	-0,60	0,60	-0,09

Correlations (Intervalo E')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Al2O3	-0,08	-0,42
Fe2O3	-0,12	0,45
TiO2	0,59	-0,27
Na2O	-0,26	-0,46
CaO	0,36	0,06

Correlations (Intervalo E')				
Marked correlations are significant at $p < ,05000$				
N=7 (Casewise deletion of missing data)				
Variable	MgO	K2O	P2O5	S
MgO	1,00	0,75	-0,63	0,28
K2O	0,75	1,00	-0,64	0,18
P2O5	-0,63	-0,64	1,00	-0,22
S	0,28	0,18	-0,22	1,00

Correlations (Intervalo E')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
MgO	-0,63	-0,60	0,39	0,71	0,20	-0,55	-0,63	-0,56	0,06	-0,62	-0,21
K2O	<b>-0,81</b>	-0,64	0,70	0,22	0,34	-0,40	-0,73	-0,64	0,17	-0,73	-0,25
P2O5	0,52	0,22	-0,72	-0,20	-0,60	0,05	0,48	0,14	-0,37	0,46	0,41
S	0,25	0,50	0,44	0,12	0,64	0,50	0,22	0,49	<b>0,77</b>	0,33	0,21

Correlations (Intervalo E')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
MgO	0,24	0,19	-0,63	<b>0,93</b>	-0,43
K2O	0,18	-0,13	-0,72	<b>0,81</b>	-0,66
P2O5	0,01	0,34	<b>0,83</b>	-0,54	<b>0,81</b>
S	<b>0,85</b>	0,71	-0,01	0,53	0,28

Correlations (Intervalo E')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
MgO	0,23	-0,43
K2O	0,25	-0,43
P2O5	<b>-0,79</b>	<b>0,81</b>
S	0,17	-0,64

Correlations (Intervalo E')											
Marked correlations are significant at $p < ,05000$											
N=7 (Casewise deletion of missing data)											
Variable	Ga	Hf	La	Nb	Sc	Th	V	Zr	As	Cr	Pb
Ga	1,00	<b>0,78</b>	-0,32	-0,23	0,17	0,75	<b>0,98</b>	<b>0,85</b>	0,35	<b>0,99</b>	0,58
Hf	<b>0,78</b>	1,00	-0,12	-0,33	0,29	<b>0,83</b>	0,71	<b>0,96</b>	0,55	<b>0,82</b>	0,14
La	-0,32	-0,12	1,00	-0,28	<b>0,84</b>	0,31	-0,20	-0,02	0,54	-0,25	0,14
Nb	-0,23	-0,33	-0,28	1,00	-0,20	-0,58	-0,32	-0,33	-0,02	-0,23	-0,32
Sc	0,17	0,29	<b>0,84</b>	-0,20	1,00	0,66	0,27	0,43	<b>0,85</b>	0,26	0,30
Th	0,75	<b>0,83</b>	0,31	-0,58	0,66	1,00	<b>0,79</b>	<b>0,90</b>	0,69	<b>0,79</b>	0,48
V	<b>0,98</b>	0,71	-0,20	-0,32	0,27	<b>0,79</b>	1,00	<b>0,82</b>	0,39	<b>0,97</b>	0,67
Zr	<b>0,85</b>	<b>0,96</b>	-0,02	-0,33	0,43	<b>0,90</b>	<b>0,82</b>	1,00	0,60	<b>0,88</b>	0,30
As	0,35	0,55	0,54	-0,02	<b>0,85</b>	0,69	0,39	0,60	1,00	0,48	0,13
Cr	<b>0,99</b>	<b>0,82</b>	-0,25	-0,23	0,26	<b>0,79</b>	<b>0,97</b>	<b>0,88</b>	0,48	1,00	0,53
Pb	0,58	0,14	0,14	-0,32	0,30	0,48	0,67	0,30	0,13	0,53	1,00



Correlations (Intervalo E')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
Ga	0,11	0,40	<b>0,83</b>	-0,57	0,71
Hf	0,41	0,28	0,41	-0,44	0,54
La	0,09	-0,06	-0,45	0,50	-0,64
Nb	0,33	0,25	-0,29	0,58	0,09
Sc	0,25	0,12	-0,15	0,32	-0,32
Th	0,19	0,21	0,45	-0,37	0,26
V	0,04	0,35	<b>0,84</b>	-0,56	0,62
Zr	0,29	0,28	0,47	-0,44	0,47
As	0,59	0,24	-0,05	0,26	0,05
Cr	0,21	0,39	<b>0,78</b>	-0,51	0,70
Pb	-0,10	0,56	<b>0,77</b>	-0,13	0,37

Correlations (Intervalo E')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
Ga	-0,31	0,12
Hf	0,19	-0,19
La	0,35	<b>-0,84</b>
Nb	0,11	0,07
Sc	0,36	<b>-0,86</b>
Th	0,07	-0,42
V	-0,36	0,08
Zr	0,16	-0,28
As	0,37	-0,63
Cr	-0,24	0,07
Pb	-0,73	-0,01

Correlations (Intervalo E')					
Marked correlations are significant at $p < ,05000$					
N=7 (Casewise deletion of missing data)					
Variable	Cd	Cu	Hg	Ni	Zn
<b>Cd</b>	1,00	0,65	-0,05	0,52	0,47
<b>Cu</b>	0,65	1,00	0,47	0,37	0,68
<b>Hg</b>	-0,05	0,47	1,00	-0,56	<b>0,77</b>
<b>Ni</b>	0,52	0,37	-0,56	1,00	-0,28
<b>Zn</b>	0,47	0,68	<b>0,77</b>	-0,28	1,00

Correlations (Intervalo E')		
Marked correlations are significant at $p < ,05000$		
N=7 (Casewise deletion of missing data)		
Variable	Lama	MO
<b>Cd</b>	0,11	-0,25
<b>Cu</b>	-0,47	-0,09
<b>Hg</b>	<b>-0,78</b>	0,47
<b>Ni</b>	0,17	-0,49
<b>Zn</b>	-0,55	0,49