

## METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA LAGOA MIRIM, FRONTEIRA BRASIL-URUGUAI

Isaac Rodrigues dos Santos; Paulo Baisch; Guilherme Theodoro Nascimento Pereira de Lima  
Laboratório de Oceanografia Geológica, Departamento de Geociências - Fundação Universidade  
Federal do Rio Grande - CP 474 - 96201-900 - Rio Grande (RS).

Emmanuel Vieira da Silva-Filho  
Departamento de Geoquímica, Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense - 24020-007 –  
Niterói (RJ).

Endereço para contato  
Isaac Rodrigues dos Santos  
Endereço atual: Departamento de Geoquímica, Instituto de Química - Universidade Federal  
Fluminense. Outeiro de São João Batista, s/n° - 5° andar - Centro, Niterói (RJ), CEP: 24020-007.  
Email: [isaacsantos@yahoo.com.br](mailto:isaacsantos@yahoo.com.br)

### ABSTRACT

Mirim lagoon is one of the largest lakes of South America. Despite its ecological, economic and geopolitical importance, Mirim lagoon is still poorly known. This paper describes the main physical (*i.e.*, pH, potential redox, and granulometry) and chemical (*i.e.*, total organic carbon, total-nitrogen, and heavy metals) characteristics of its surface sediments and discusses the metal distributions patterns. The concentrations of Cr, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, and Pb were below that reported for other non-impacted environments and in comparison to several reference values. The principal component analyses showed that the iron oxyhydroxides and the organic matter are the main geochemical carrier for Fe, Cu, Zn e Cr. There are indicatives that Pb concentrations are controlled mainly by mineralogy and the carbonates. Results of this paper are fundamental for further environmental monitoring programs in this region. The absence of evidences of metallic contamination in Mirim lagoon sediments, make it a reference ecosystem for biogeochemical and ecotoxicological studies in southern Brazilian and Uruguayan coastal lagoons.

Keywords: contamination, geochemistry, coastal lagoon.

### RESUMO

A lagoa Mirim é um dos maiores ambientes aquáticos da América do Sul. Apesar de sua importância ecológica, econômica e geopolítica, a lagoa Mirim ainda é pouco conhecida. Este artigo descreve as principais características físicas (*i.e.*, pH, potencial redox e granulometria) e químicas (*i.e.*, carbono orgânico total, nitrogênio total e metais pesados) de seus sedimentos e discute os padrões de distribuição de alguns metais. As concentrações de Cr, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd e Pb são inferiores àquelas reportadas para outros ambientes não impactados e em comparação com diversos valores de referência mundiais. A análise de componentes principais demonstra que os óxidos e hidróxidos de ferro e matéria orgânica são os principais carreadores geoquímicos para Fe, Cu, Zn e Cr. Há indicativos de que os teores de Pb são controlados principalmente pela mineralogia e suporte carbonático. Os resultados deste estudo servem de base para futuros programas de monitoramento ambiental na região. A falta de evidências de contaminação metálica em seus sedimentos, torna a lagoa Mirim um sítio de referência para estudos biogeoquímicos e ecotoxicológicos nas lagoas costeiras do sul do Brasil e Uruguai.

Palavras-chave: contaminação, geoquímica, lagoa costeira.

---

## INTRODUÇÃO

A Lagoa Mirim tem área de aproximadamente 3749 km<sup>2</sup> e profundidade média de 6 m, constituindo-se no segundo maior lago natural do Brasil. A Mirim está ligada à Laguna dos Patos através do Canal São Gonçalo (Figura 1), formando o maior sistema lagunar da América do Sul. A água flui apenas no sentido Mirim-Patos, visto que para evitar a reversão de fluxo em situações de águas muito baixas e a salinização da Lagoa Mirim, em 1977 foi construída uma barragem que impede a entrada da água salgada através do Canal entre as duas lagoas. Localizada entre as latitudes 32°09' e 33°37' S (Figura 1), em região de fronteira entre Brasil-Uruguai, a Lagoa Mirim desempenha papel chave na qualidade de vida dos cerca de 1 milhão de habitantes que vivem em sua bacia de drenagem. Esta lagoa tem também importante papel na manutenção da umidade dos banhados do Taim, reconhecidos como reserva da Biosfera pela UNESCO e ponto de concentração de aves migratórias.

A formação e isolamento da Lagoa Mirim ocorreu durante sucessivos ciclos regressivos e transgressivos do nível marinho durante o Pleistoceno (Villwock & Tomazzelli, 1995). A geologia da bacia hidrográfica da Lagoa Mirim é bastante homogênea, constituída predominantemente por rochas graníticas pré-cambrianas e sedimentos cenozóicos arenargilosos integrantes da planície costeira do Rio Grande do Sul (Vieira, 1995; Beltrame & Tucci, 1998). Os sedimentos da lagoa são uma mistura com larga predominância de quartzo, teores menores de feldspatos alcalinos, mais abundantes do que plagioclásios. Entre os argilo-minerais a esmectita e illita predominam sobre a caulinita (Vieira, 1995).

Recentemente, com a crescente importância estratégica dos reservatórios de água doce e da necessidade de se conhecer os níveis naturais de metais pesados considerável preocupação vem sendo levantada sobre a possibilidade de contaminação da lagoa. Isto se deve ao elevado uso da água para irrigação (423 m<sup>3</sup>/s, equivalente à metade da vazão da Lagoa Mirim) (Beltrame & Tucci, 1998; Parraga, 1997) de extensas plantações de arroz, as quais são

submetidas a altas cargas de defensivos agrícolas (Instituto Rio-Grandense do Arroz, 2001). Pesticidas e fertilizantes podem ser importantes fontes de metais para ecossistemas aquáticos, visto que contêm elementos metálicos como princípios ativos (Cheggour et al., 2001) ou impurezas (Garcia et al., 1996; Camelo et al., 1997; Abdel-Haleen et al., 2001; Niencheski et al., 2002), respectivamente.

Os estudos ambientais existentes na Lagoa e sua Bacia são ainda escassos e tratam principalmente da sedimentologia e geologia (Vieira, 1995; Buchmann et al., 1997), hidrologia (Beltrame & Tucci, 1998) e hidroquímica (Friedrich, 2004). Aspectos sobre a geoquímica dos sedimentos também são incipientes e representados pelos estudos de Mirlean et al. (2003), que demonstra a ocorrência de baixas concentrações de Arsênio, e Santos et al. (2004), que discute o comportamento de nutrientes. O objetivo deste trabalho é caracterizar quimicamente e discutir os padrões de distribuição de Fe, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd e Pb nos sedimentos superficiais da Lagoa Mirim. Este trabalho apresenta dados inéditos sobre a geoquímica dos sedimentos da Lagoa Mirim e que poderão servir de base para outros estudos em ambientes naturais ou impactados.

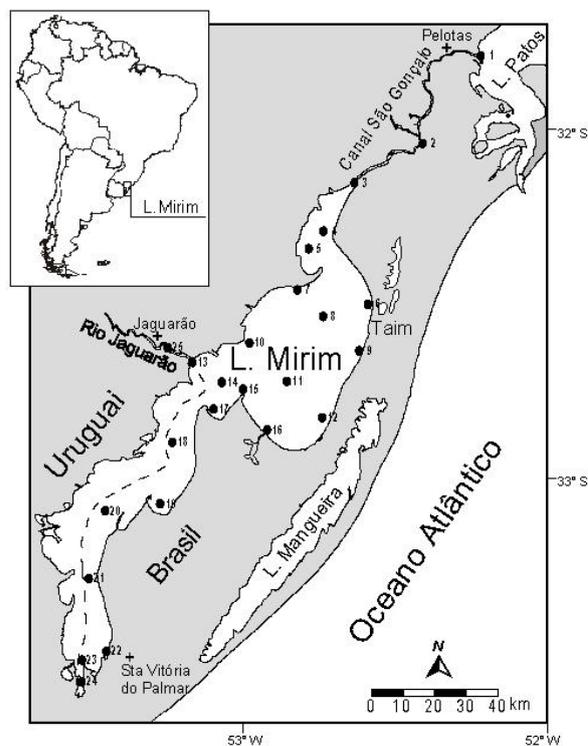


Figura 1 - Localização da área de estudo e dos pontos de coleta de sedimentos.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 25 amostras de sedimentos de superfície da lancha oceanográfica Larus com auxílio de um amostrador do tipo “Van Veen” em setembro de 2001, distribuídas conforme apresentado na Figura 1. As amostras 1 (na foz do canal com a Lagoa dos Patos) e 2 foram coletadas no canal São Gonçalo, a amostra 25 no rio Jaguarão (próximo à desembocadura da Lagoa Mirim) e todas outras 22 no lado brasileiro da Lagoa Mirim.

Imediatamente após a coleta, foram medidos pH e potencial redox (Eh) com potenciômetro portátil associado a eletrodos específicos. No laboratório, as amostras foram divididas em duas frações: uma destinada à análise granulométrica e outra para as análises químicas. A fração destinada às análises químicas foi peneirada a úmido em malha 63 µm (tamanho silte e argila), seca a aproximadamente 50 °C e macerada manualmente em gral de ágata. A análise granulométrica foi realizada pelo método tradicional, com peneiragem das frações sedimentares grosseiras (maiores que 63 µm) e pipetagem para frações finas (menores que 63 µm) Os dados de metais pesados nas amostras 6, 7, 9, 10 e 24 não são apresentados, visto que não havia quantidade suficiente de sedimentos finos pra a realização das análises geoquímicas.

O procedimento de digestão total dos sedimentos foi realizado do seguinte modo: aproximadamente 1 grama de amostra foi acondicionada em cadinho de Teflon juntamente com 3 ml de água régia (3 partes de HCl para 1 parte de HNO<sub>3</sub>) durante 12 h. Logo após foram adicionados 2 ml de ácido fluorídrico e o cadinho foi aquecido até secura. Após digestão completa, as amostras foram retomadas em HNO<sub>3</sub> 2%. Todo material utilizado no procedimento de abertura e determinação dos elementos (balões volumétricos, cadinhos, pipetas, etc) foi cuidadosamente lavado com HNO<sub>3</sub> 10% e água destilada até completa remoção do ácido. Cromo, Cu, Zn, Fe e Mn foram determinados pelos métodos convencionais de Espectrofotometria de Absorção Atômica de Chama e Cd e Pb por Espectrofotometria de Absorção Atômica com forno de grafite no Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) da Fundação Universidade

Federal do Rio Grande. Esse método de extração têm sido amplamente utilizado no LOG e considerado satisfatório através do exame de amostras padrões internacionais de sedimentos (PACS-2), com recuperação média dos metais variando entre 95 e 105% e desvio padrão entre as réplicas inferior a 10%.

Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados segundo o método descrito por Gaudette *et al.* (1974). Aproximadamente 0,1 g de sedimento é aquecida com solução de dicromato de potássio empregado em excesso em meio de ácido sulfúrico. A quantidade de Cr não reduzida pela matéria orgânica é medida por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal, usando indicador redox ferroína. O nitrogênio total foi dosado através do método Micro-Kjeldhal, segundo Bremer (1965). O nitrogênio da amostra (cerca de 0,1 g) é convertido em sulfato de amônio através de digestão com ácido sulfúrico. Alcalinizando-se a mistura, toda amônia foi destilada com vapor d'água e recebida por solução de ácido bórico. A titulação foi feita com solução de ácido sulfúrico diluído.

Para realização dos tratamentos estatísticos, os dados foram submetidos ao teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, ao nível de significância de 95%. Correlações estatísticas de Pearson e análise fatorial por componentes principais foram utilizadas para representar todo conjunto de parâmetros (20 amostras; 15 variáveis) com objetivo de se estabelecer tendências de comportamento dos dados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor médio de 6,81 de pH e seu máximo (7,7) e mínimo (6,28) mostram que os sedimentos da Lagoa Mirim oscilam entre fracamente alcalinos a fracamente ácidos. Na região sul da Lagoa e Canal São Gonçalo os sedimentos oscilam entre neutros e fracamente ácidos. Na porção centro-norte há dominância de amostras neutras a fracamente alcalinas. O pH dos sedimentos da Lagoa Mirim parece ser regulado principalmente pelos teores de matéria orgânica, os quais são influenciados pela textura dos sedimentos. Os menores valores de pH

geralmente estiveram associados aos sedimentos finos mais ricos em matéria orgânica. Já os valores mais altos foram observados nas amostras arenosas das margens da região centro-norte da Lagoa. A influência da matéria orgânica sobre o pH pode ser atribuída ao fato de que os ácidos húmicos e fúlvicos geralmente estão entre os compostos orgânicos mais abundantes (Ishiwatari, 1992), diminuindo o pH em sedimentos ricos em matéria orgânica.

Já o Eh apresentou valores heterogêneos, oscilando entre  $-250$  mV e  $+178$  mV. A maior parte das medições (52%) apresentou valores entre  $-50$  e  $+50$  mV. O Eh dos sedimentos superficiais da Lagoa Mirim parece ser determinado pelo efeito das condições hidrodinâmicas, do teor em matéria orgânica e granulometria. A localização da amostra em local profundo, a presença de grandes quantidades de sedimentos finos e/ou matéria orgânica determinam condições redutoras. Sedimentos oxidantes foram verificados principalmente em amostras arenosas, onde sua maior permeabilidade permite a oxigenação da coluna sedimentar e elevação do potencial redox.

As concentrações de COT variaram de 0,21 a 2,4% e nitrogênio total de 0,03 a 0,3%, faixas de valores baixas, porém, próximas das encontradas na Lagoa dos Patos (Baisch, 1994; Baisch & Wasseman, 1998) e Lago Guaíba (Laybauer, 2002). Os maiores valores de COT e nitrogênio ocorrem na parte sul da lagoa, semelhante ao Cu, Zn, Fe e Cr. Uma descrição detalhada dos dados de COT e nitrogênio e evidências de contaminação por fósforo nos sedimentos da Lagoa Mirim pode ser encontradas em Santos et al. (2004).

A distribuição granulométrica dos sedimentos (Figura 2) evidencia o predomínio da fração argila no Canal São Gonçalo. No corpo lagunar há um predomínio das frações arenosas que se concentram nas partes marginais mais rasas sobre as frações silto-argilosas que se concentram nas áreas centrais mais profundas da lagoa. Esse padrão de distribuição é similar ao encontrado anteriormente na Lagoa Mirim (Vieira, 1995) e comum em outras lagoas do Rio Grande do Sul, como a Laguna dos Patos (Calliari, 1980; Toldo Jr., 1989; Baisch, 1994).

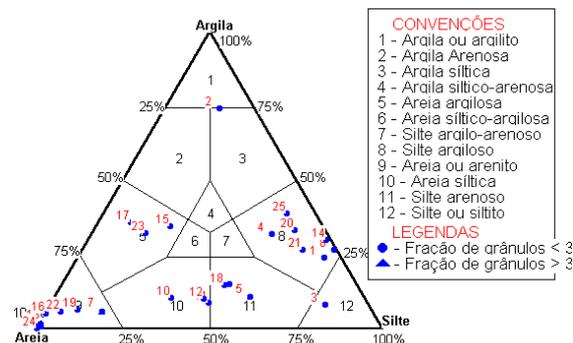


Figura 2 - Diagrama triangular de Shepard com os percentuais de areia, silte e argila.

Na Tabela 1 é apresentada uma comparação das faixas de variação nas concentrações de Cr, Cu, Cd, Zn, Fe, Mn e Pb nos sedimentos de superfície da Lagoa Mirim com outros ambientes brasileiros. Na Lagoa Mirim as concentrações assemelham-se a aquelas encontradas nos sedimentos da bacia do Rio Capivari (Ilha Grande), ambiente natural e sugerido como nível referencial para estudos regionais (De Paula & Mozeto, 2001), e com os valores da Lagoa de Cima (Campos, Rio de Janeiro), área tradicionalmente influenciada pela plantação de cana-de-açúcar (Silva & Rezende, 2002).

Os níveis de referência metálicos utilizados como comparação neste trabalho também são apresentados na Tabela 1. Os valores de *background* da região estuarina da Laguna dos Patos são os mais próximos geograficamente da Lagoa Mirim. Com exceção de alguns teores de Zn e Cu, os teores de *background* da Laguna dos Patos são superiores aos dados de metais do presente estudo. Isto pode ser atribuído a maior diversidade litológica e na bacia da Laguna dos Patos (Baisch, 1994; Baisch & Wasserman, 1998). Em comparação aos teores médios dos sedimentos mundiais (Bowen, 1979) os da Lagoa Mirim também são considerados empobrecidos, com exceção do teor de zinco em algumas amostras e de Cd na desembocadura do São Gonçalo (fortemente influenciado pela Laguna dos Patos).

Nenhuma amostra apresentou valores de metais superiores aos critérios de qualidade para sedimentos de água-doce estabelecidos pelo governo canadense (CCME, 2001). Também não

**Tabela 1** - Médias, desvios padrão e faixas de concentração de metais nos sedimentos de superfície da Lagoa Mirim comparadas a outras áreas contaminadas e não contaminadas e alguns valores de referência. Valores em mg.Kg<sup>-1</sup> exceto Fe em %.

	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
L. Mirim <sup>1</sup> - Média±DP	0,05±0,03	4,4±1,2	12,7±3,4	55,9±17,6	14,4±3,3	288,4±138,5	1,89±0,61
L. Mirim <sup>1</sup> - Min-Max	0,01-0,12	1,6-6,5	5,6-18,7	24,8-99,0	8,7-19,6	27,5-575	0,9-3,1
L. Guaíba (RS) <sup>2</sup>	0,01-1,08	31,9-92,8	34,9-100,6	69,6-388,1	31,5-112,9	-	-
B. do Ribeira (RJ) <sup>3</sup>	-	-	2,5-32	29-189	24-110	202-981	1,1-5,0
L. Saquarema <sup>4</sup>	-	15,5-34,4	29,3-49,9	71,3-99,6	-	777-1566	3,2-5,2
L. Maricá (RJ) <sup>4</sup>	-	20-45	22,8-120	47,4-120	-	84,4-347	3,4-6,2
Rio Capivari (RJ) <sup>5</sup>	-	13-53	4-29	24-142	5-23	54-342	0,8-7,2
L. Infernã (SP) <sup>6</sup>	-	3,4-31,4	9,3-48,4	18,3-93,1	39,5-137	50,9-215	1,0-5,2
L. de Cima (RJ) <sup>7</sup>	-	24-38,4	7,5-16,4	41,2-81,8	25,0-52,0	63-356	1,3-4,2
L. Tramandaí (RS) <sup>8</sup>	-	31,9-92,8	13-39	44-101,2	-	1100	2,8-9,2
Sed. Mundiais <sup>9</sup>	0,17	19	33	95	72	770	4,10
Background estuário da L. Patos <sup>10</sup>	0,66	13,4	20,0	70,4	18,5	-	3,7
Efeitos biológicos <sup>11</sup>	1,2-9,6	46,7-218	34-270	150-410	81-370	-	-
Critério qualidade <sup>12</sup>	0,6	35	35,7	123	37,3	-	-

<sup>1</sup> Este estudo; <sup>2</sup>Laybauer, 2002; <sup>3</sup>Cardoso et al., 2001; <sup>4</sup>Fernandez, 1994; <sup>5</sup>DePaula & Mozeto, 2001; <sup>6</sup>Gatti et al., 1999; <sup>7</sup>Silva & Rezende, 2002; <sup>8</sup>Silva et al., 2001; <sup>9</sup>Bowen, 1979; <sup>10</sup>Niencheski et al., 2002; <sup>11</sup>Long et al., 1995; <sup>12</sup>CCME, 2001.

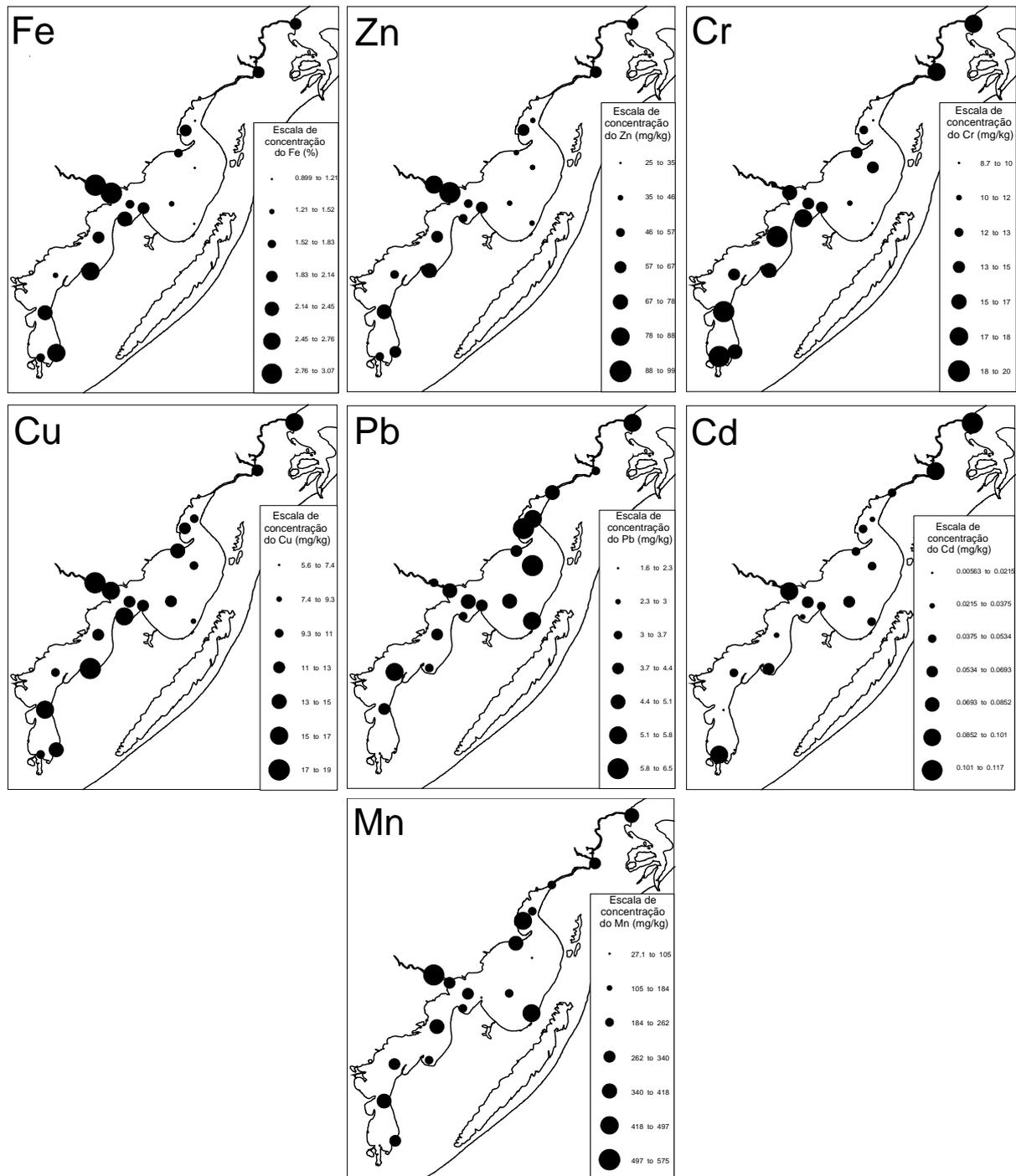
foram encontrados teores acima daqueles capazes de produzir efeitos biológicos deletérios, segundo critérios internacionais (Long et al., 1995; CCME, 2001).

Neste trabalho não foram encontradas evidências de contaminação antrópica. Os teores de metais provavelmente são próximos ao *background* natural da região e sempre inferiores aos níveis de referência selecionados, mesmo aqueles descritos para a Laguna dos Patos (Baisch, 1994; Baisch & Wasserman, 1998; Niencheski et al., 2002) e Tramandaí (Silva et al., 2001) no Estado do Rio Grande do Sul. Isto de certa forma é surpreendente, considerando que lagoas costeiras normalmente funcionam como depósitos para metais (Lacerda, 1994). Desta maneira, as baixas concentrações de metais podem ser atribuídas à ausência de importantes fontes poluidoras urbano-industriais, ao papel exercido pela barragem construída no canal São Gonçalo (impede a transferência de sedimentos contaminados da Lagoa dos Patos) e a ocorrência de baixas concentrações de metais nas principais litologias da bacia da Lagoa Mirim (Baisch, 1994).

Na Figura 3 são apresentados mapas de distribuição dos metais pesados nos sedimentos superficiais na área de estudo. De uma maneira

geral a área pode ser dividida em três zonas distintas: Canal São Gonçalo, com sedimentos argilosos e predominância de montmorilonita (Vieira, 1982); porção norte da lagoa com sedimentos detriticos pobres em matéria orgânica e com predominância de ilita (Vieira, 1995); e, porção sul, influenciada pelos aportes fluviais, com maiores concentrações de carbono orgânico e predomínio de esmectita (Vieira, 1995). As maiores concentrações de Fe, Cr, Zn e Cu na Lagoa Mirim ocorrem na sua porção sul (teste T de Student,  $p < 0,05$ ), o que era esperado pela maior capacidade de troca de cátions da esmectita, se comparada a ilita (Millot, 1964; Grimm, 1968). Dentre os metais determinados, a única exceção é o Pb com concentrações significativamente maiores (teste T de Student,  $p < 0,05$ ) na porção norte da lagoa, dominada por argilo-minerais do grupo ilita. A associação peculiar entre Pb e ilita foi observada experimentalmente (Rybacka et al., 1995). Valores altos de Cd, Cu e Pb na desembocadura do Canal São Gonçalo (Figura 3), provavelmente são influenciados pela Laguna dos Patos, onde os teores de metais são mais elevados (Baisch, 1994; Niencheski et al., 2002).

As significativas correlações do Ferro, carbono e/ou nitrogênio com Cu, Zn e Cr, como mostrado na Tabela 2, sugerem os óxido -



**Figura 3** - Distribuição dos metais pesados na Lagoa Mirim.

hidróxidos de ferro e a matéria orgânica (Figura 4) como principais suportes geoquímicos desses metais no ambiente e determinantes no seu padrão de distribuição, ocorrendo em maiores concentrações na porção sul da Lagoa Mirim. Em ecossistemas aquáticos, a associação com óxido - hidróxidos de ferro e matéria orgânica é comum para estes metais (Salomons & Forstner, 1984; Bidone & Silva-Filho, 1988; Baisch et al., 1988; Soares et al., 1999; El Bilali et al., 2002; entre outros).

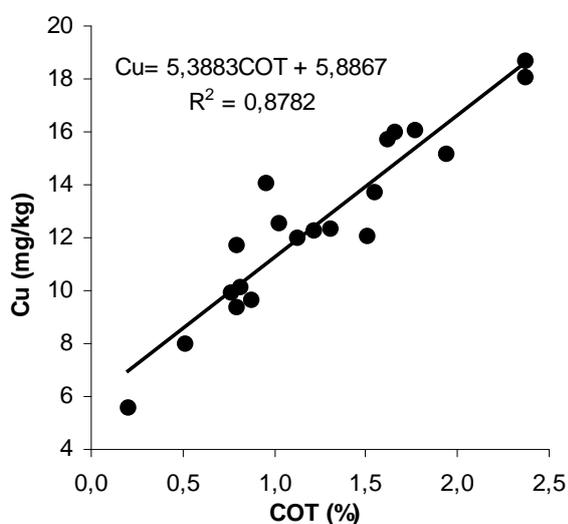
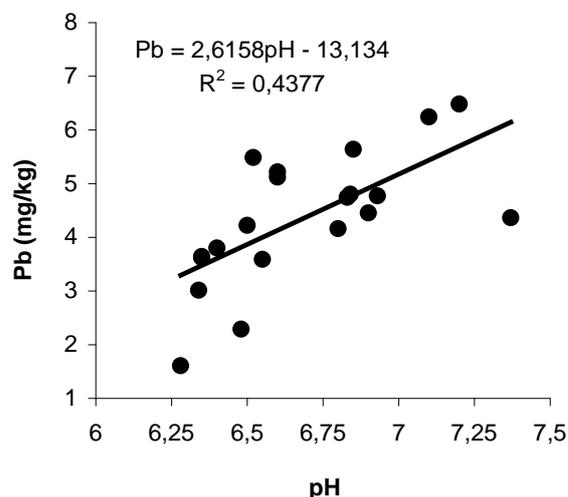
O chumbo, predominantemente distribuído na porção norte da lagoa (Figura 3), apresenta correlações significativas com sedimentos grosseiros e pH (Tabela 2; Figura 5). Três hipóteses poderiam explicar tal comportamento: (1) o Pb é conhecido por apresentar concentrações importantes em feldspatos (Bowen, 1979), os quais são minerais detríticos grosseiros e assim poderiam estar acumulados na fração silte; (2) considerando os indicativos de associação entre Pb e illita; sendo

**Tabela 2** - Matriz de correlação entre as variáveis em estudo. Valores em negrito são significativos a 95% de significância (n=20).

	<b>pH</b>	<b>Eh</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Sil<sub>gr</sub></b>	<b>Sil<sub>fn</sub></b>	<b>Arg<sub>gr</sub></b>	<b>Arg<sub>fn</sub></b>
<b>pH</b>	1,00	-0,18	-0,31	-0,36	0,09	<b>0,66</b>	-0,20	-0,28	-0,23	0,14	-0,31	<b>0,49</b>	0,32	<b>-0,61</b>	<b>-0,51</b>
<b>Eh</b>		1,00	-0,29	-0,27	-0,20	-0,34	-0,31	-0,16	-0,22	-0,21	-0,11	-0,02	<b>-0,58</b>	0,31	0,24
<b>C</b>			1,00	<b>0,95</b>	-0,12	-0,30	<b>0,94</b>	<b>0,78</b>	0,42	0,39	<b>0,88</b>	-0,44	0,16	0,31	0,30
<b>N</b>				1,00	-0,13	-0,33	<b>0,87</b>	<b>0,75</b>	<b>0,52</b>	0,22	<b>0,83</b>	-0,47	0,04	0,39	0,38
<b>Cd</b>					1,00	0,10	-0,04	0,11	0,24	-0,24	-0,05	-0,25	0,15	0,15	0,14
<b>Pb</b>						1,00	-0,32	-0,28	-0,39	0,15	<b>-0,53</b>	<b>0,53</b>	0,31	<b>-0,75</b>	-0,41
<b>Cu</b>							1,00	<b>0,80</b>	0,50	0,42	<b>0,90</b>	-0,45	0,32	0,25	0,24
<b>Zn</b>								1,00	<b>0,54</b>	0,35	<b>0,89</b>	-0,39	0,14	0,28	0,25
<b>Cr</b>									1,00	-0,06	<b>0,52</b>	<b>-0,55</b>	0,12	0,49	0,33
<b>Mn</b>										1,00	0,40	0,22	0,14	-0,17	-0,36
<b>Fe</b>											1,00	<b>-0,50</b>	0,14	0,45	0,26

**Sil<sub>gr</sub>**: silte grosso (granulometria 5-6 phi); **Sil<sub>fn</sub>**: silte fino (7-8); **Arg<sub>gr</sub>**: argila grossa (9-10).

este um mineral detrítico (Millot, 1964; Grimm, 1968) e as fontes de sedimentos bastante próximas é possível que a illita tenha granulometria superior aos outros argilo-minerais; e, (3) o Pb poderia estar associado a um suporte carbonático num processo de neoformação, sendo os carbonatos cristalizados na fração silte. A dependência do comportamento do Pb com relação ao pH e a formação de carbonatos é razoavelmente bem conhecida (Reddy & Patrick, 1977; Nu Hoai et al., 1998), sendo que estudos recentes demonstram que a retenção de Pb em argilo-minerais aumenta muito rapidamente em faixa de pH semelhante à observada nos sedimentos da Lagoa Mirim (Straw & Sparks, 1999; Barbier et al., 2000).

**Figura 4** - Gráfico de dispersão entre Cu e COT.**Figura 5** - Gráfico de dispersão entre Pb e pH.

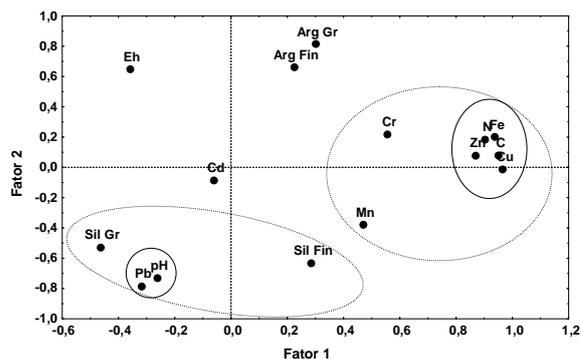
A partir da matriz de correlação, é explorada a possibilidade da redução dos dados, pela construção de um conjunto de novas variáveis (fatores comuns) com base nas inter-relações dos dados originais. Foram obtidos três fatores, que explicam 74,4% da variância total das variáveis originais (Tabela 3). O fator 1 representa a fase geoquímica dos principais carreadores geoquímicos de metais na área de estudo (matéria orgânica e óxido - hidróxidos de Ferro), explicando 37,1% da variância total das variáveis originais e confirmando a hipótese levantada a partir da matriz de correlações. Cobre e Zn são fortemente dependentes do Fe e COT, enquanto Mn e Cr são moderadamente dependentes, conforme pode ser observado na Figura 6.

**Tabela 3** - Matriz de cargas fatoriais (Quartimax normalized) e porcentagem da variância explicada. Valores em negrito (>0,7) são os mais importantes para cada fator.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
PH	-0,26	-0,73	0,00
Eh	-0,36	0,65	-0,33
COT	0,95	0,08	-0,07
N-total	0,90	0,18	-0,01
Cádmio	-0,06	-0,09	0,75
Chumbo	-0,32	-0,79	0,01
Cobre	0,97	-0,01	0,01
Zinco	0,87	0,08	0,04
Cromo	0,56	0,22	0,47
Manganês	0,47	-0,38	-0,53
Ferro	0,94	0,20	-0,06
Silte Grosso	-0,46	-0,53	-0,60
Silte Fino	0,29	-0,63	0,43
Argila Grossa	0,30	0,81	0,23
Argila Fina	0,23	0,66	0,42
<b>Variância</b>	<b>37,1%</b>	<b>24,3%</b>	<b>13,0%</b>

O chumbo é o único metal que apresenta carga fatorial significativa com o fator 2, que explica 24,3% da variância total dos dados. A plotagem do fator 1 versus 2 mostra existir uma clara oposição entre Eh e frações argilas (positivamente associados a ele) e pH, chumbo e silte (associados negativamente) (Figura 6), evidenciando uma distribuição geográfica das frações granulométricas do sedimento. Estudos em sedimentos de um lago Australiano demonstram que o chumbo se associa preferencialmente a fase carbonática em partículas maiores que 250  $\mu\text{m}$  (Nu Hoai et al., 1998), o que fortalece a hipótese de que na Lagoa Mirim este metal esteja preponderantemente distribuído na porção norte onde ocorre pH mais elevado, sedimentos grosseiros ricos em ilita e pobres em matéria orgânica. A associação do chumbo a carbonatos implica que sua estabilidade é estreitamente dependente do Eh - pH.

O terceiro fator explica 13,0% da variância dos dados e está associado ao comportamento do cádmio, metal que apresenta baixas concentrações na área de estudo e tem geoquímica peculiar na Lagoa Mirim. Ao contrário dos outros metais o Cd é bem distribuído nos sedimentos ao longo de toda lagoa. Os teores de Cd nos sedimentos em estudo



**Figura 6** - Plotagem dos resultados da análise de componentes principais. CP 1 vs. CP 2.

são semelhantes aos valores encontrados em solos e sedimentos fluviais da região de Candiota (máximo de 0,1 mg/Kg), localizada na bacia da Lagoa Mirim (Morsch et al., 1993). Considerando-se que nesta região há cultivo de arroz extensivo e elevada utilização de fertilizantes fosfatados, que são fonte de Cd para ecossistemas naturais (Niencheski et al., 2002), o comportamento desse metal deve ser melhor avaliado na Lagoa Mirim.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho são apresentados os primeiros dados geoquímicos para os sedimentos da Lagoa Mirim, constituindo-se numa contribuição inédita ao conhecimento de processos que ocorrem na zona costeira do Estado do Rio Grande do Sul e servindo de base para futuros programas de monitoramento ambiental na região.

De acordo com a análise estatística e mapeamento de suas concentrações, os metais em estudo podem ser distribuídos em três grupos: (1) Ferro, Cu, Zn, Mn e Cr ocorrem predominantemente na região sul da Lagoa. Suas concentrações são controladas principalmente pela matéria orgânica e óxido - hidróxidos de ferro; (2) o Pb ocorre em maiores concentrações na região norte da Lagoa, sendo dependente principalmente do pH e mineralogia dos sedimentos; (3) já o cádmio é bem distribuído ao longo de toda lagoa, apresentando comportamento indeterminado.

A maioria dos ecossistemas aquáticos ao longo da costa sul e sudeste do Brasil encontram-se em elevado estágio de degradação. Entretanto

a Lagoa Mirim ainda pode ser considerada um ambiente bem preservado. As concentrações de metais pesados nos seus sedimentos superficiais, oriundo das rochas de sua bacia de drenagem, são em geral inferiores às observadas em ecossistemas regionais e vizinhos. Não foram encontradas evidências de enriquecimento metálico, o que torna a lagoa Mirim um sítio de referência para estudos biogeoquímicos e de ecotoxicologia de sedimentos em ambientes similares ao longo da costa atlântica brasileira.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo foi realizado com recursos do Programa Mar de Dentro “*para o desenvolvimento ecologicamente sustentável, recuperação e gerenciamento ambiental das bacias hidrográficas do Rio Camaquã, Litoral Médio e Mirim - São Gonçalo*”, do Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Os autores agradecem às equipes da Lancha Oceanográfica Larus e do Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG pelo apoio durante a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M. & ZOHNY, E. (2001) Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 55: 569-573.
- BAISCH, P.R.; NIENCHESKI, F. & LACERDA, L. (1988) Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil. *In: Seeliger U., Lacerda L. & Patchinerlam, S.R. (Eds.). Metals in coastal Environments of Latin America. Springer- Verlag: Berlin*, p. 59-64.
- BAISCH, P. (1994) Les oligo-éléments métalliques du système fluvio-lagunaire dos Patos - flux et devenir (Brésil). Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux I, 345p.
- BAISCH, P.R. & WASSERMAN J.C. (1998) Chemistry and distribution of elements in the Patos Lagoon. *In: WASSERMAN, J.C.; SILVA-FILHO, E. & VILLAS-BOAS, R. (Eds.). Environmental geochemistry in the Tropics. Springer-Verlag*, p.97-126.
- BARBIER, F.; DUC, G. & PETIT-RAMEL, M. (2000) Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 166: 153-159.
- BELTRAME, L.F.S. & TUCCI, C.E.M. (org.) (1998) Estudo para avaliação e gerenciamento da disponibilidade hídrica da Bacia da Lagoa Mirim. Instituto de pesquisas Hidráulicas/UFRGS, Porto Alegre, Vol. 1, 128p.
- BIDONE, E.D. & SILVA FILHO, E.V. (1988) Mineralogical control of heavy metal behavior in coastal environments: copper in Ribeira Bay, Rio de Janeiro, Brasil. *In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. D. & PATCHNEELAM, S. R. (Eds.). Metals in Coastal Environments of Latin America. Heidelberg*, p.215-221.
- BOWEN, H.J.M. (1979) *Environmental geochemistry of the elements*. Academic Press, London, 333p.
- BREMNER, J.M. (1965) Total nitrogen. *In: BLACK, C.A. (Ed.). Methods of soil analysis. American Society of Agronomy, Madison*, p.1149-1178.
- BUCHMANN, F.S.; BARBOSA, V.P. & VILLWOCK, J.A. (1997) Sedimentologia e paleoecologia durante o máximo transgressivo holocênico na Lagoa Mirim, RS, Brasil. *Acta Geológica Leopoldensia*, 46/47: 21-26
- CALLIARI, L.J. (1980) Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarial da Laguna dos Patos. Dissertação de Mestrado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 190p.
- CAMELO, L.G.L.; MIGUEZ, S.R. & MARBÁN, L. (1997) Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of Total Environment*, 202: 245-250.
- CARDOSO, A.G.A.; BOAVENTURA, G.R.; SILVA FILHO, E.V. & BROD, J. A. (2001) Metal distribution in sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 12(6): 767-774.

- CCME-CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT. (2001) Recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments: protection de la vie aquatique – tableaux sommaires, mis à jour, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999. Le Conseil, Winnipeg, 4p.
- CHEGGOUR, M.; CHAFIK, A.; LANGSTON, W.J.; BURT, G.R.; BENBRAHIM, S. & TEXIER, H. (2001) Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa. *Environmental Pollution*, 115: 149-160.
- DE PAULA, F.C.F. & MOZETO, A.A. (2001) Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. *Applied Geochemistry*, 16: 1139-1151.
- EI BILALI, L.; RASMUSSEN, P.E.; HALL, G.E.M. & FORTIN, D. (2002) Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17: 1171-1181.
- FERNANDEZ, M. A. S. (1994) Geoquímica de metais pesados na Região dos Lagos, RJ: proposta para um estudo integrado. Dissertação de Mestrado em Geociências. Universidade Federal Fluminense, 179p.
- FRIEDRICH, A.C. (2004) Hidroquímica da lagoa Mirim, RS. Dissertação de Mestrado em Engenharia Oceânica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 132p.
- GATTI, L.V.; MOZETO, A.A. & ARTAXO, P. (1999) Trace elements in lake sediments measured by the PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150(1-4): 298-305.
- GARCIA, G. E.; ANDREU, V. & BOLUDA, R. (1996) Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental Pollution*, 92(1): 19-25.
- GAUDETTE, H.; MULLER, G. & STOFFERS, P. (1974) An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44(1): 249-253.
- GRIMM, R.E. (1968) Clay mineralogy. McGraw-Hill, New York, 310p.
- IRGA – INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. (2001) Arroz irrigado: recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil. IRGA, Porto Alegre, 128p.
- ISHIWATARI, R. (1992) Macromolecular material (humic substances) in the water column and sediments. *Marine Chemistry*, 39: 151-166.
- LACERDA, L.D. (1994) Biogeochemistry of heavy metals in coastal lagoons. In: KJERFE, B. (Ed.). *Coastal Lagoon Processes*. Elsevier Oceanography Series 60, Amsterdam, p.221-241.
- LAYBAUER, L. (2002) Estudo do risco ambiental e da dinâmica sedimentológica e geoquímica da contaminação por metais pesados nos sedimentos do Lago Guaíba, Rio Grande do Sul, Brasil. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 253p.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L. & CALDER, F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine environments. *Environmental Management*, 19: 81-97.
- MILLOT, G. (1964) Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris, 490p.
- MIRLEAN, N.; ANDRUS, V.E.; BAISCH, P.; GRIEP, G. & CASARTELLI, M.R. (2003) Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 46(11): 1480-1484.
- MORSCH, V.M.; MENEGOTTO, E. & MARTINS, A.F. (1993) Cádmiu em solos e sedimentos das regiões carboenergéticas de Candiota e Charqueadas (RS). *Geochimica Brasiliensis*, 7(1): 35-42.
- NIENCHESKI, L.F.H.; BARAJ, B.; FRANÇA, R.G. & MIRLEAN, N. (2002) Lithium as a normalizer for assessment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern area of Patos Lagoon. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, 5(4): 473-483.

- NU HOAI, V.N.; FARRAH, H.E.; LAWRENCE, G.A. & ORR, G.L. (1998) Efficiency of a small artificial wetland with an industrial urban catchment. *The Science of Total Environment*, 214(1-3): 221-237.
- PARRAGA, E.O. (1997) Regionalização de funções hidrológicas com dados escassos: bacia contribuinte à Lagoa Mirim – RS. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 178 p.
- REDDY, C.N. & PATRICK Jr., W.H. (1977) Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. *Journal of Environmental Quality*, 6(3): 259-262.
- RYBICKA, E.H.; CALMANO, W. & BREEGER, A. (1995) Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: an experimental estudy. *Applied Clay Science*, 9: 369-381.
- SALOMONS W. & FÖRSTNER U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349p.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G.T.N.P. & SILVA-FILHO, E.V. (2004) Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnologica Brasilensia*. 16(1): *no prelo*.
- SILVA, C.S.; LAYBAUER, L. & DILLENBURG, S.R. (2001) Incremento de nutrientes e metais pesados no registro sedimentar da Laguna de Tramandaí, litoral norte do Rio Grande do Sul, Brasil. In: Congresso da ABEQUA, VIII, 2001, Imbé (RS). Boletim de resumos... Imbé (RS): ABEQUA. 451-452.
- SILVA, M.A.L. & REZENDE, C.E. (2002) Behavior os selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *The Science of Total Environment*, 292: 121-128.
- SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C. & SILVA, J.C.G.E. (1999) Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, 105(3): 311-323.
- STRAW, D.G. & SPARKS, D.L. (1999) The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216: 257-269.
- TOLDO Jr., E.E. (1989) Os efeitos do transporte sedimentar na distribuição dos tamanhos de grão e morfologia da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 143 p.
- VIEIRA, H. (1982) Aspectos sedimentológicos do Canal de São Gonçalo. Dissertação de Mestrado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 132p.
- VIEIRA, H. (1995) Aspectos sedimentológicos da Lagoa Mirim. Tese de Doutorado em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 383 p.
- VILLWOCK, J.A. & TOMAZELLI, L.J. (1995) Geologia costeira do Rio Grande do Sul. *Notas Técnicas*, 8: 1-45.