

# ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DA LAGUNA DOS PATOS

Isaac Rodrigues dos Santos<sup>1,2</sup>, Paulo Baisch<sup>2</sup>, Guilherme Lima<sup>2</sup>, Nicolai Mirlean<sup>2</sup>, Gilberto Griep<sup>2</sup> & Emmanoel Vieira da Silva-Filho<sup>1</sup>

1 - Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense - CEP 24020-007 – Niterói, RJ.  
e-mail: isaacsantos@yahoo.com.br

2 - Laboratório de Oceanografia Geológica, Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, CP 474, Rio Grande, RS.

## ABSTRACT

This paper presents an interpretation of the geochemistry of sediments from the Patos Lagoon estuary by using multivariate statistical techniques as a tool and evaluates the present-day metal contamination in this region. As, Cd, Pb, and mainly Ag are considered heavily enriched in estuarine sediments, indicating persistence of anthropogenic impacts in the last ten years. The distribution of As, Cu, Cr, Zn, Mn, Ni e Pb are mainly controlled by natural supports, i.e., iron oxyhydroxides and fine-grained sediments. Phosphate fertilizers are the main anthropogenic source of Cd. The redox potential and pH had little influence on metals concentrations in the sediments of Patos Lagoon estuary. In general, the results agree with earlier studies and show persistence of anthropogenic impact in the catchment, despite environmental management activities undertaken in the last decade.

## RESUMO

Este artigo apresenta uma interpretação da geoquímica dos sedimentos do estuário da Laguna dos Patos utilizando técnicas estatísticas multivariadas como ferramenta e avalia o estado atual de contaminação metálica na região. As, Cd, Pb e principalmente Ag foram considerados fortemente enriquecidos nos sedimentos estuarinos, indicando a persistência dos impactos antrópicos na região nos últimos dez anos. A distribuição de As, Cu, Cr, Zn, Mn, Ni e Pb é controlada principalmente por suportes naturais, como óxidos e hidróxidos de ferro e sedimentos finos. Os fertilizantes fosfatados são a principal fonte antrópica de Cd e o pH e potencial redox apresentaram pouca influência no controle da distribuição dos metais. Em geral os resultados concordam com estudos anteriores e demonstram a persistência da contaminação na bacia hidrográfica da Laguna dos Patos, apesar das medidas de gerenciamento ambiental efetuadas na última década.

## INTRODUÇÃO

Os sedimentos normalmente constituem o mais importante estoque de elementos metálicos em sistemas aquáticos. Entretanto, também podem atuar como fonte de contaminantes (Adams *et al.*, 1992; Burton & Scott, 1992). Os sedimentos são o compartimento ambiental mais estável em termos físico-químicos. Por isso, seus parâmetros de qualidade química são ótimos índices médios do ambiente, sendo frequentemente representativos da qualidade média das águas (Förstner & Wittmann, 1979; Salomons & Förstner, 1984).

O estuário da Laguna dos Patos (~32°S; 52°W) drena para o Oceano Atlântico todo escoamento proveniente da bacia hidrográfica das Lagoas dos Patos e Mirim. Esse é o maior sistema lagunar da América do Sul, com área superior a 14.000 km<sup>2</sup> e bacia de drenagem com aproximadamente 200.000 km<sup>2</sup>. A região estuarina tem cerca de 900 km<sup>2</sup> e apresenta um estreitamento gradual de 30 km na região límnica superior em direção a um canal de 700 m de largura, sendo classificada como estuário do tipo estrangulado.

Como a maior parte da costa sul e

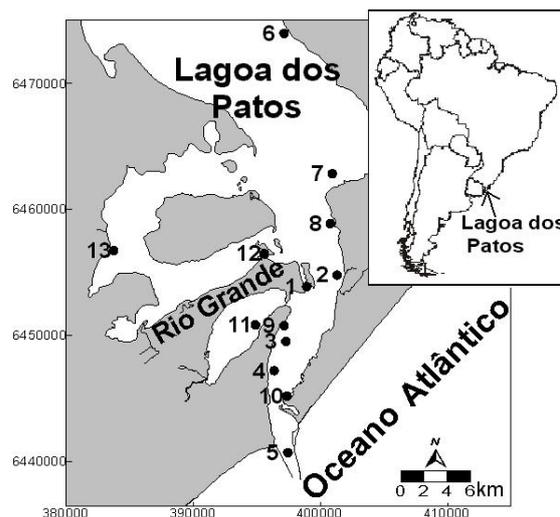
sudeste brasileira, o estuário da Laguna dos Patos tem sido submetido a fortes pressões antrópicas. As atividades urbanas, agrícolas, portuárias, industriais e de mineração em toda bacia de drenagem têm causado importantes alterações em suas condições naturais (Baisch *et al.*, 1988; Niencheski *et al.*, 2002), o que é um risco potencial para a biota local. Isto têm levado a execução de atividades de controle da poluição na bacia hidrográfica a partir da década de 90, como o Programa Pró-Guaíba e Mar-de-Dentro.

O objetivo deste trabalho é avaliar o estado atual de contaminação metálica no estuário e realizar uma interpretação geoquímica da concentração de metais, nutrientes e variáveis acessórias (granulometria, pH e potencial redox) a partir de uma abordagem estatística multivariada. Este tipo de análise (*i.e.*, componentes principais e agrupamento) tem como finalidade reduzir um conjunto inicial de variáveis a um grupo menor que explica a maior parte da variância do conjunto original de dados.

Diversos estudos anteriores discutem a contaminação por metais nos sedimentos de fundo (Baisch, 1987; Baisch *et al.*, 1988; Travassos *et al.*, 1993; Mirlean *et al.*, 2001; Niencheski *et al.*, 2002; Mirlean *et al.*, 2003), material em suspensão (Niencheski *et al.*, 1994; Niencheski & Baumgarten, 2000) e biota (Corradi, 2002; Baraj *et al.*, 2003) do estuário da Laguna dos Patos. Entretanto, esta é a primeira vez que uma abordagem multivariada por componentes principais é utilizada para a compreensão dos processos geoquímicos que controlam a distribuição de metais nos sedimentos desta região.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas 13 amostras (Figura 1) de sedimentos superficiais, equivalente aos primeiros 5 cm, com uma draga *Van Veen* em maio de 2002 a bordo da Lancha Oceanográfica *Larus*. Para evitar a contaminação das amostras, apenas o sedimento que não entrou em contato com a draga foi coletado. O trabalho de campo cobre amplamente a região estuarina, representando fácies sedimentares com características distintas. Chuvas intensas precederam a amostragem, por isso o estuário



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

encontrava-se em condição oligohalina.

Imediatamente após a coleta dos sedimentos, foram realizadas medidas *in situ* de pH e potencial redox (Eh), com o emprego de um eletrodo combinado de vidro (tipo baioneta) e de um eletrodo combinado de platina, respectivamente. Após medição do pH e Eh, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas sob refrigeração até a chegada no laboratório.

A análise granulométrica foi realizada segundo o método clássico de peneiragem/pipetagem. O Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado pelo método titrimétrico com redução da matéria orgânica pelo dicromato de potássio (Gaudette *et al.*, 1974). O P-total foi determinado pelo método espectrofotométrico (Murphy & Riley, 1962) a partir de digestão do sedimento com ácido clorídrico diluído (Ruttenberg, 1992). O N-total foi dosado através do método Micro-Kjeldahl (Bremner, 1965).

O procedimento de extração total dos metais foi realizado segundo Windom *et al.* (1989). Os metais Cd e Pb foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) com forno grafite. Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Ag e Cr foram determinados por EAA de chama e o As por EAA com Geração de Hidretos no Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG. Todas as análises geoquímicas foram determinadas na fração granulométrica total.

A validade do método analítico e o desempenho do equipamento para determinações dos metais foram testados e considerados satisfatórios através do exame de amostras padrões internacionais de sedimentos (Loring, 1986). A recuperação média dos metais em estudo na análise do sedimento certificado de referência PASC-2 (n=3) variou entre 95 e 105%, com desvio padrão entre as réplicas inferior a 10%.

Para avaliação da contaminação dos sedimentos foi calculado o fator de enriquecimento (FE), que é a razão metal/normalizante observada dividida pela razão metal/normalizante de referência. O FE representa quanto o metal está enriquecido em relação aos teores considerados naturais (Salomons & Förstner, 1984). Como referência, utilizaram-se os teores médios da crosta terrestre (Wedepohl, 1995). No estuário da Laguna dos Patos o Al e Li podem apresentar vantagens em relação ao Fe como normalizantes geoquímicos, devido à possibilidade de ocorrência de aportes antrópicos de Fe (Niencheski *et al.*, 2002). Entretanto, devido à ausência de dados de Al e Li, o Fe foi utilizado como normalizante neste trabalho. Além disso, a normalização por Fe tem sido amplamente usada (Daskalakis & O'Connor, 1995; Liu *et al.*, 2000) e o Fe ocorre em altas concentrações (em ordem de grandeza percentual), minimizando as possíveis influências antrópicas.

A análise por componentes principais (ACP) foi realizada utilizando-se a matriz dos dados geoquímicos. Para serem tratadas com igual importância, todas as variáveis foram previamente padronizadas, ou seja, suas médias foram transformadas em zero e o desvio padrão em 1. O reduzido número de amostras poderia limitar a validade deste método, entretanto outros estudos obtiveram sucesso na ACP utilizando o mesmo volume de dados do presente estudo (Wenchuan *et al.*, 2001).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

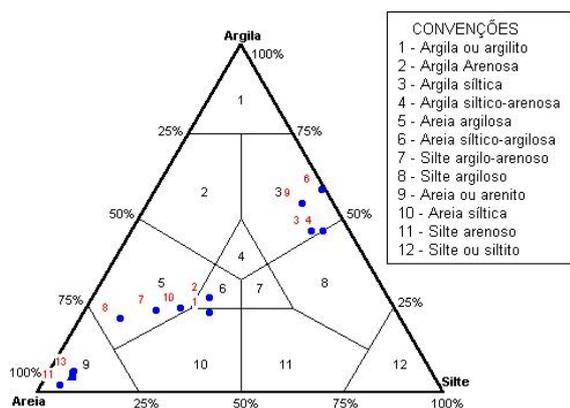
Alguns parâmetros estatísticos descritivos das variáveis em estudo estão apresentados na Tabela 1.

A granulometria é um dos principais fatores que condiciona a distribuição de metais em sedimentos estuarinos (Zhang *et al.*, 2002). No estuário da Laguna dos Patos, o tamanho de grão é bastante variável (Tabela 1). Nas áreas marginais rasas (amostras 11, 12 e 13, sujeitas à ação das ondas) e na desembocadura do estuário (amostra 5, sujeita a fortes correntes de fundo) predominam sedimentos arenosos. Já nas áreas mais profundas dos canais ocorrem sedimentos de menor granulometria (Figura 2). O fundo das zonas rasas é afetado pela ação das ondas geradas por ventos, o que causa a remobilização dos sedimentos (Santos *et al.*, 2001). Isso impede a deposição do material fino e favorece o

**Tabela 1** - Parâmetros estatísticos descritivos referentes aos parâmetros em estudo. Dados dos metais em mg.kg<sup>-1</sup>; exceto ferro, em %.

	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	pH	Eh (mv)	COT (%)	N (%)	P (%)	Fe
Média	50,2	23,3	26,3	7,2	40,2	0,65	0,08	0,2	1,53
DP	34,7	16,1	19,5	0,3	134,5	0,49	0,05	0,14	1,01
Maximo	93,2	47,3	58,4	7,8	273	1,47	0,16	0,52	3,45
Mínimo	1	4,5	2,2	6,8	-130	0,1	0,02	0,06	0,23
	Ag	Cd	Cu	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn	As
Média	0,18	0,15	11,4	17,8	246,3	16,5	22,6	29,3	16,5
DP	0,13	0,1	8,3	9,1	167,3	9	12,6	23,7	7,3
Maximo	0,5	0,58	29	35,1	634,6	34,6	41,2	77,6	28,1
Mínimo	0,1	0,02	2,1	4,9	31,9	2,6	2	4,9	6,5
ERL*	1	1,2	34	81	-	20,9	46,7	150	8,2
ERM**	3,7	9,6	270	370	-	51,6	218	410	70

\*Effect range-low e \*\*effect range-median (Long *et al.*, 1995), que equivalem às concentrações a partir das quais efeitos biológicos raramente são associados e efeitos biológicos comumente são associados, respectivamente.

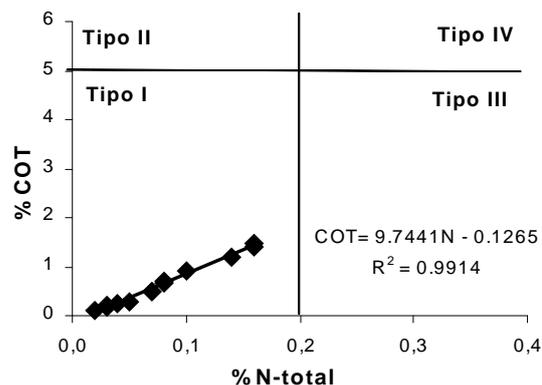


**Figura 2** - Diagrama triangular de Shepard com classificação das fácies sedimentares para as amostras em estudo.

enriquecimento das frações mais grosseiras (Baisch, 1997). Estes resultados estão de acordo com observações anteriores (Calliari, 1980; Baisch, 1997).

Os sedimentos estuarinos apresentam característica levemente alcalina, com pH geralmente superior a 7, o que é inerente a ambientes sujeitos a influência marinha. Já o potencial redox apresenta grande variabilidade. Os sedimentos arenosos marginais são oxidantes, enquanto os sedimentos finos das zonas profundas de canais são geralmente redutores.

Os maiores teores COT e N-total ocorreram nas zonas profundas, devido a maior presença de sedimentos finos. A classificação do conteúdo orgânico dos sedimentos com base no método proposto por Ballinger e McKee (1971) demonstra que todas amostras são classificadas como Tipo I (Figura 3), ou seja, sedimentos inorgânicos. Esse tipo de sedimento seria a forma

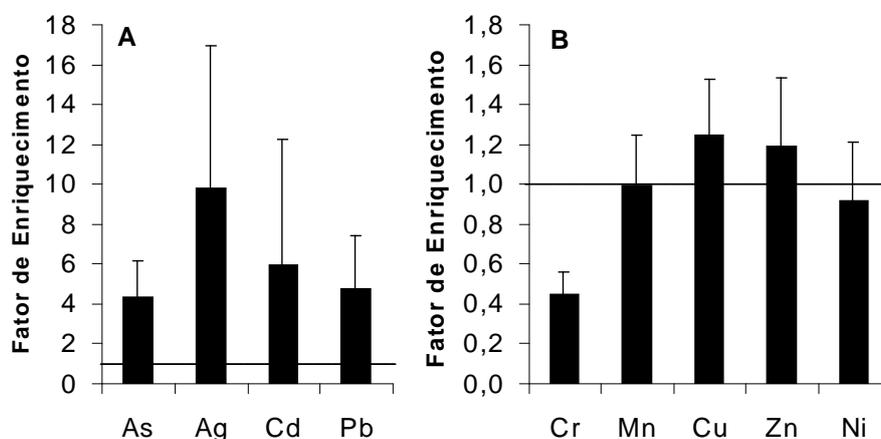


**Figura 3** - Classificação da contaminação orgânica dos sedimentos em estudo segundo os teores de COT e N-total (baseado em Ballinger & McKee, 1971).

mais estável quimicamente, provavelmente representando pouco ou nenhum aporte de COT e nitrogênio para a coluna d'água.

Os teores de fósforo nos sedimentos em estudo são considerados elevados em relação a outros ecossistemas estuarinos. Isso provavelmente é reflexo da intensa utilização de fertilizantes fosfatados nas lavouras da bacia de drenagem, dos aportes das industriais de fertilizantes localizadas em Rio Grande e dos aportes de esgotos domésticos (Baisch, 1987). A contaminação por fósforo parece ser uma característica de todo sistema lagunar, tendo sido identificada também na Lagoa Mirim (Santos *et al.*, 2004).

O cálculo do FE dos metais analisados demonstra que Ag, Cd, Pb e As encontram-se altamente enriquecidos nos sedimentos estuarinos (Figura 4), com FE máximos de 26,5 e 21,7 para Ag e Cd, respectivamente, sugerindo



**Figura 4** - Fator de enriquecimento para os metais intensamente enriquecidos (A) e demais metais (B). Colunas são equivalentes à média e barras de erro equivalentes ao desvio padrão. A linha horizontal equivale a FE igual a 1, ou seja, razão Metal/Fe na amostra igual a Metal/Fe na crosta.

**Tabela 2** - Resultados da análise por componentes principais para as variáveis em estudo. Os valores em negrito são os mais importantes para cada CP.

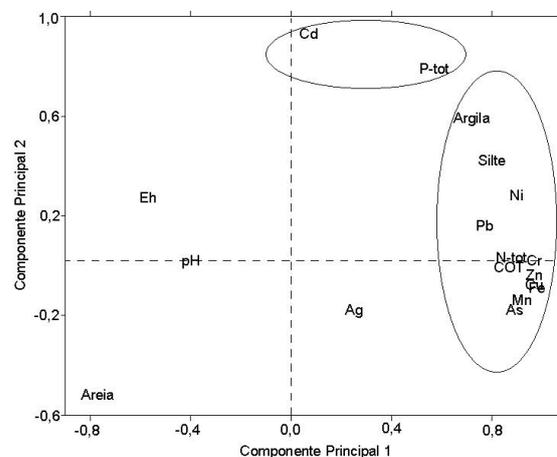
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4			CP 1	CP 2	CP 3	CP 4
<b>Areia</b>	<b>-0,77</b>	-0,52	0,29	0,18		<b>Ag</b>	0,25	-0,18	<b>0,83</b>	-0,11
<b>Silte</b>	<b>0,8</b>	0,42	-0,38	-0,11		<b>Cd</b>	0,07	<b>0,93</b>	0,13	0,18
<b>Argila</b>	<b>0,72</b>	0,59	-0,2	-0,25		<b>Cu</b>	<b>0,97</b>	-0,08	0,14	-0,05
<b>PH</b>	-0,4	0,02	-0,17	<b>0,78</b>		<b>Cr</b>	<b>0,97</b>	0,02	0,11	0,02
<b>Eh</b>	-0,57	0,27	0,68	-0,01		<b>Fe</b>	<b>0,98</b>	-0,09	0,11	0,07
<b>COT</b>	<b>0,87</b>	-0,01	-0,15	-0,35		<b>Mn</b>	<b>0,92</b>	-0,14	-0,05	0,11
<b>N-tot</b>	<b>0,88</b>	0,03	-0,19	-0,32		<b>Ni</b>	<b>0,9</b>	0,28	0,1	0,22
<b>P-tot</b>	0,57	<b>0,79</b>	-0,12	-0,08		<b>Pb</b>	<b>0,77</b>	0,16	0,12	0,45
<b>As</b>	<b>0,89</b>	-0,18	0,19	0,04		<b>Zn</b>	<b>0,97</b>	-0,04	0,11	0,03

elevada contaminação de origem antrópica. Cu e Zn podem ser considerados levemente enriquecidos, com FE máximos de 1,6 e 1,7, respectivamente. Não há evidências de contaminação para Mn, Cr e Ni. Analisando amostras coletadas em 1990, Niencheski *et al.* (1994) também considerou Cu, Zn, Pb, Cd, As e Ag enriquecidos no material em suspensão do estuário, sendo que Ag apresentou o maior FE. A comparação dos resultados aqui apresentados com aqueles de Niencheski *et al.* (1994) demonstra que apesar dos esforços realizados nos últimos 10 anos para o controle da poluição na bacia da Laguna dos Patos, a contaminação por metais persiste nos sedimentos estuarinos.

Neste trabalho, o FE foi calculado utilizando como referência os teores médios da crosta terrestre, o que poderia causar erros na interpretação dos dados visto que o *background* geoquímico local possivelmente é diferente da média da crosta. Esse procedimento foi adotado porque o background local foi determinado em testemunhos poucos profundos e sem datação das camadas sedimentares pré-industriais (Baisch, 1987; Niencheski *et al.*, 2002) em um estuário extremamente dinâmico e sujeito a influências antrópicas, como aporte de metais e dragagens. A determinação efetiva do background local para As, por exemplo, poderia determinar com exatidão se seus elevados teores podem realmente ser atribuídos a atividades antrópicas. Essa discussão demonstra a importância de determinação dos níveis de base a partir de testemunhos com profundidade adequada, datados e não sujeitos a perturbações naturais ou antrópicas.

A comparação dos teores de metais nos sedimentos do estuário da Laguna dos Patos com guias de qualidade de sedimentos (Tabela 1) pode evidenciar a possibilidade de efeitos biológicos atribuídos à contaminação metálica. Apesar de não haver evidências de contaminação por Ni, três amostras apresentaram teores superiores a 20,9 mg.kg<sup>-1</sup>, que é o valor a partir do qual há possibilidade de ocorrerem efeitos deletérios à biota (Long *et al.*, 1995). Entretanto, o As é o metal que apresenta o maior risco de causar efeitos deletérios, visto que apenas uma amostra não ultrapassa os critérios de Long *et al.* (1995).

Na ACP foram obtidos 4 autovalores com carga maior do que a unidade. Na CP 1 a fração granulométrica silte e argila, COT, N-total, As, Cu, Cr, Zn, Mn, Fe, Ni e Pb foram as variáveis com maiores cargas (Tabela 2; Figura 5). Esta CP explica 62,5% da variância dos dados e descreve a matriz geoquímica representada pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, matéria

**Figura 5** - Plotagem dos valores dos componentes principais 1 e 2.

orgânica e sedimentos finos ricos em argilo-minerais. De fato, os óxidos e hidróxidos concentram a maior parte dos metais nos sedimentos da região estuarina da Laguna dos Patos (Baisch, 1987; Baisch *et al.*, 1988; Travassos *et al.*, 1993) e nas regiões límnicas do sistema Patos-Mirim (Baisch, 1994; Baisch & Wassermann, 1998; Santos *et al.*, 2003). Embora vários desses metais estejam enriquecidos na região estuarina, conforme demonstrado nesse estudo e por Baisch *et al.* (1988), Niencheski *et al.* (1994), Niencheski *et al.* (2000) e Niencheski *et al.* (2002) a análise de componentes principais indica que as fases geoquímicas naturais são mais importantes no condicionamento da sua distribuição do que os aportes antrópicos.

Os teores de nutrientes e metais apresentam um padrão de distribuição também condicionado pelas características sedimentares e hidrodinâmicas do estuário. Em geral, as menores concentrações são encontradas nas áreas rasas marginais, onde predominam sedimentos arenosos.

A CP 2 explicou 13,6% da variabilidade dos dados e é representada pelo Cd e o fósforo. Isto demonstra que estes elementos têm o mesmo comportamento ou provêm da mesma fonte, o que é enfatizado pelo fato de que a amostra 9, adjacente às indústrias de fertilizantes, apresenta as maiores concentrações de P-total e Cd. Efetivamente, diversos estudos (Baisch, 1987; Baisch *et al.*, 1988; Baisch 1997) indicam que os efluentes e o particulado atmosférico das indústrias de fertilizantes são importantes fontes de Cd e de fosfato para a o estuário da Laguna dos Patos. Isso ocorre porque o Cd é encontrado em altas concentrações nas rochas fosfatadas utilizadas para a fabricação de fertilizantes no parque industrial de Rio Grande (Niencheski *et al.*, 2002). Desse modo, a CP 2 representa a contaminação da região estuarina por fertilizantes fosfatados.

A contaminação por As no estuário também foi recentemente relacionada às indústrias de fertilizantes (Mirlean *et al.*, 2003). Por isso, seria esperado que o As fosse agrupado junto com o Cd e o P-total, na CP 2. Entretanto, a via de contaminação do As provavelmente é atmosférica, enquanto que o fósforo e Cd chegam

ao estuário principalmente através dos efluentes líquidos, o que poderia explicar seu enquadramento em diferentes CP.

A CP 3 (8,7%) teve altos valores para Ag, indicando seu comportamento peculiar na região estuarina e/ou incidência de importantes fontes antrópicas. De fato Ag foi o metal com maior FE (Figura 4). Esse mesmo aspecto foi observado no material em suspensão (Niencheski *et al.*, 1994), o que destaca um persistente processo de contaminação no estuário. No canal de navegação do estuário ocorrem maiores teores de Ag, o que indica uma contaminação difusa oriunda da bacia da Laguna dos Patos. Sua origem provável é a atividade mineira, pois Ag foi um elemento secundário da mineração de Cu que ocorria na bacia do Rio Camaquã (Laybauer, 1995). É provável que Ag acumule-se nas partes profundas dos canais de navegação do estuário porque esses são os sítios deposicionais preferenciais do material proveniente da bacia da Laguna dos Patos.

O pH foi o único parâmetro importante na CP 4 (6,6%), o que demonstra seu papel secundário como condicionante da distribuição de metais nos sedimentos do estuário e/ou baixa ocorrência de metais associados ao suporte carbonático, conforme demonstrado por Baisch *et al.* (1988). Essa menor importância pode ser atribuída a valores relativamente elevados de pH, mas de variabilidade reduzida.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados dados atuais de parâmetros geoquímicos no estuário da Laguna dos Patos. Foi demonstrado um alarmante e persistente histórico de contaminação dos sedimentos, especialmente por Ag, Cd, Pb e As. Isto demonstra que as atividades administrativas efetuadas para o controle de poluição na bacia hidrográfica do sistema Patos-Mirim não foram suficientes para diminuir a contaminação por metais nos sedimentos estuarinos. Além disso, os elevados teores metálicos podem representar riscos para biota local, principalmente As, e servem de alerta para que as atividades de dragagem nos canais de acesso ao porto do Rio Grande sejam planejadas e executadas com cuidado, a fim de minimizar

seus impactos ambientais.

A utilização de técnicas estatísticas multivariadas apresentou-se como uma ferramenta bastante útil para a interpretação de processos geoquímicos no estuário da Laguna dos Patos. Esta análise permitiu a redução de 18 variáveis iniciais para apenas 4 componentes importantes, que explicam 91,5% da variância dos dados. De forma geral, a utilização da ACP para a interpretação da geoquímica dos sedimentos do estuário produziu resultados que concordam com avaliações anteriores, ou seja: (1) os teores da maioria dos metais são controlados principalmente pelos óxidos e hidróxidos e pela granulometria; (2) fertilizantes

fosfatados são as mais importantes fontes de Cd; (3) Ag encontra-se altamente enriquecida, provavelmente devido à fontes alóctones ou mineiras; e, (4) os metais dependem pouco do suporte carbonático.

### AGRADECIMENTOS

Este estudo é parte do monitoramento ambiental das áreas sob influência das obras de ampliação dos molhes da barra do Rio Grande. Os autores agradecem à equipe da Lancha Oceanográfica Larus e do Laboratório de Oceanografia Geológica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, W.J.; KIMERLE, R.A. & BARNETT Jr., R.A. (1992) Sediment quality and aquatic life assesment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 1865-1875.
- BAISCH, P. (1987) Les oligo-éléments métalliques dans les sédiments de la Lagune dos Patos. Mémoire DEA Océanologie. Université de Bordeaux I, 62p.
- 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.
- BAISCH, P. (1997) Geoquímica dos Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos - Elementos metálicos e matéria orgânica. Relatório Técnico Final. Setor de Geoquímica, EIA/RIMA DEPRC, 52p.
- 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.
- BALLINGER, D.G. & MCKEE, G.D. (1971) Chemical characterization of bottom sediments. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **43**: 216-227.
- BARAJ, B.; NIENCHESKI, L.F. & CORRADI, C.E. (2003) Trace metal content trend of mussel *Perna perna* (Linnaeus, 1758) from the Atlantic Coast of Southern Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, **145**: 205-214.
- BREMNER, J.M. (1965) Total nitrogen. *Agronomy*, **9**: 1149-1178.
- BURTON Jr., G.A. & SCOTT, K.J. (1992) Sediment toxicity evaluation, their niche in ecological assesment. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 2068-2075.
- 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.
- CORRADI, C.E. (2002) Avaliação das condições do litoral do Rio Grande do Sul através da bioacumulação de metais pesados por mexilhões, e por cracas e camarões no estuário da lagoa dos patos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Oceanografia, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 82p.
- DASKALAKIS, K.D. & O'CONNOR, T.P. (1995) Normalization and elemental sediment contamination in the Coastal United States. *Environ. Sci. Technol.*, **29**: 470-477.
- FÖRSTNER U. & WITTMANN G. (1979) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2ª ed. Springer-Verlag, Berlin, 486p.

- GAUDETTE, H.; MULLER, G. & STOFFERS, P. (1974) An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sed. Pet.*, **44**: 249-253.
- LAYBAUER, L. (1995) Análise das transferências de metais pesados em águas e sedimentos fluviais na região das minas do Camaquã, RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 164p.
- LIU, W.X.; LI, X.D.; SHEN, Z.G.; WANG, D.C.; WAI, O.W.H. & LI, Y.S. (2000) Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environ. Pollut.*, **121**: 377-388.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L. & CALDER, F.D. (1995) Incidence os adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine environments. *Environ. Management*, **19**: 81-97.
- LORING D.H. (1986) Intercalibration for trace metals in marine sediments. Report Department of Fisheries and Oceans, Dartmouth, 60p.
- MIRLEAN, N.; BARAJ, B.; NIENCHESKI, L.F.; BAISCH, P. & ROBINSON, D. (2001) The effect of accidental sulphuric acid leaking on metal distribution in estuarine sediments of Patos Lagoon. *Mar. Poll. Bull.*, **42**: 1114-1117.
- MIRLEAN, N.; ANDRUS, V.E.; BAISCH, P.; GRIEP, G. & CASARTELLI, M.R. (2003) Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, **46**: 1480-1484.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. *Analytica Chimica Acta*, **27**: 31-36.
- NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H.L. & BAUMGARTEN, M.G.Z. (1994) Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). *Mar. Poll. Bull.*, **28**(2): 96-102.
- NIENCHESKI, L. F. & BAUMGARTEN, M.G.Z. (2000) Distribution of particulate trace metal in southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquat. Ecosyst. Health Manage.*, **3**: 515-520.
- 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. *Aquat. Ecosyst. Health Manage.* **5**: 473-483.
- RUTTENBERG, K.C. (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **37**: 1460-1482.
- SALOMONS W. & FÖRSTNER U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 349p.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P. & VAZ DOS SANTOS, M.A. (2001) Influência de ondas de pequena amplitude na remobilização do material de fundo em uma enseada rasa da Lagoa dos Patos. Anais da XIV Semana Nacional de Oceanografia. Rio Grande-RS. 3 p. 1 CR-ROM.
- SANTOS, I.R.; BAISCH, P.; LIMA, G.T.N.P. & SILVA-FILHO, E.V. (2003) Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguai. *Geochimica Brasiliensis*. **17**(1): *in press*.
- 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 Limnol. Brasil*. **16**: 85-94.
- TRAVASSOS, M.; BAISCH, P. & LACERDA, L. (1993) Geochemistry distribution of heavy metals of the Patos Lagoon Estuary, Brazil. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*. Toronto, **1**: 185-188.
- VANZ, A. (2000) Estudo Geoquímico das Precipitações Sólidas Atmosféricas de Origem Antrópica sobre a Cidade de Rio Grande, RS. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 173p.
- WEDEPOHL, K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 1217-1232.
- WENCHUAN, Q.; DICKMAN, M. & SUMIN, W. (2001) Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Taihu Lake, China. *Hydrobiologia*, **450**: 83-89.
- WINDOM H.L.; SCHROPP, S.J.; CALDER, F.D.; RYAN, J.D.; SMITH, R.G.; BURNEY, L.C.; LEWIS, F.G. & RAWLINSON, C.H. (1989) Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 314-324.
- ZHANG, C.; WANG, L.; LI, G.; DONG, S.; YANG, J. & WANG, X. (2002) Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Boihai Bay, China. *Appl. Geochem.*, **17**: 59-68.