

Diluição geoquímica entre contaminantes sedimentares do estuário do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão, Brasil

Wanilson Luiz-Silva¹
Wilson Machado²

¹Instituto de Geociências,
Universidade Estadual de Campinas,
13083-970, Campinas (SP)
wanilson@ige.unicamp.br

²Departamento de Geoquímica,
Instituto de Química,
Universidade Federal Fluminense,
24020-150, Niterói (RJ)
wmachado@geoq.uff.br

Resumo

O caso mais grave de contaminação multi-elementar no sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP), que recebe a drenagem de uma das áreas mais industrializadas da América Latina, tem sido registrado nos sedimentos estuarinos do rio Morrão. Um testemunho sedimentar foi coletado neste estuário e submetido a uma extração em água régia para análise da fração < 63 µm. Os níveis de Fe nos sedimentos variaram de 6,27% a 41,1% devido ao aporte de uma indústria siderúrgica. Os níveis também anômalos de Cr, Mn, Pb, Sb e Zn apresentaram correlações positivas com os de Fe, interpretadas como indicativas de fonte comum destes metais. A anomalia de Fe causou diluição das concentrações de elementos anômalos originados de outra fonte (indústria de fertilizantes), especialmente Cd, Cu, P e U. Embora sua fonte seja incerta, níveis anômalos de Hg também sofreram esta diluição. Todos estes elementos atingiram níveis acima dos valores de *background* locais, e Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn superaram valores de qualidade de sedimentos adotados na legislação brasileira e na literatura científica. O efeito de diluição da anomalia de Fe gera a necessidade de cautela na interpretação do grau de contaminação por fontes externas.

Palavras-chave: Anomalia geoquímica; Registro sedimentar; Histórico da contaminação; Elementos-traço

Abstract

The worst case of multi-element contamination in the Santos-Cubatão Estuarine System (São Paulo, Brazil), which receives the drainage from one of the most industrialized areas in Latin America, has been recorded in the Morrão River estuarine sediments. A sediment core was sampled within this estuary and submitted to an aqua regia extraction of the fraction < 63 µm. Iron contents in the sediment sample ranged from 6.27% to 41.1% and were attributed to the inflow from a nearby steel plant. Contents also anomalous of Cr, Mn, Pb, Sb and Zn showed positive correlations with those of Fe and were interpreted as an indication of a common source for these metals. The Fe anomaly caused dilution of the concentrations of additional elements, such as Cd, Cu, P and U, coming from another source (industry of fertilizers). Although from an uncertain source, anomalous Hg contents were also masked by Fe anomaly. All these contents reached values higher than the local background for each element and Cd, Cr, Cu, Hg, Pb and Zn exceeded sediment quality values adopted in the Brazilian legislation and in the scientific literature. The dilution effect caused by the Fe anomaly implies that caution is necessary when assessing and interpreting the contamination level produced by external sources.

Keywords: Geochemical anomaly; Sedimentary record; Contamination history; Trace elements

1. Introdução

O estudo da contribuição de possíveis fontes antrópicas de elementos-traço para ambientes sedimentares aquáticos pode requerer não só a caracterização da variabilidade espacial das suas concentrações na área avaliada, mas também o levantamento do histórico dos aportes dos elementos considerados, incluindo as potenciais contribuições de fontes difusas. Estas informações podem ser obtidas, por exemplo, por meio da caracterização dos usos das áreas das bacias de drenagem, das quais se originam os aportes sedimentares para o ambiente aquático, em associação a análises geoquímicas de material particulado em suspensão nos corpos hídricos (Zwolsman et al. 1993, Silveira et al. 2009, Mortatti & Probst 2010) e de seus depósitos sedimentares (Benoit et al. 1999, Machado et al. 2002, Lacerda & Marins 2006, Rosolen et al. 2009).

Considerando que os sedimentos podem registrar a variabilidade na qualidade da água superficial e podem constituir não só reservatórios, mas também potenciais fontes de contaminantes para a coluna d'água, a distribuição de elementos-traço potencialmente tóxicos para a biota e para as populações humanas tem sido alvo de estudos em diversos ambientes sedimentares no litoral brasileiro. Esta informação tem permitido a estimativa de níveis de background geoquímico para dar suporte à quantificação da contribuição antrópica para as concentrações de elementos-traço encontrados em sedimentos costeiros, seja pelo estudo de áreas consideradas como não-contaminadas (Cardoso et al. 2001, DePaula & Mozeto 2001, Sabadini-Santos et al. 2009) ou por meio de estudos de áreas contaminadas, empregando-se análises de testemunhos sedimentares que atinjam profundidades correspondentes a períodos anteriores ao aporte de origem antrópica (Machado et al. 2002, Gomes et al. 2009, Monteiro et al. 2012).

Entre os principais cenários de industrialização e atividade portuária no litoral brasileiro, destaca-se a região estuarina da Baixada Santista, Estado de São Paulo, particularmente nas áreas dos municípios de Santos, São Vicente e Cubatão. Existe um crescente número de estudos recentes so-

bre a geoquímica de sedimentos nos sistemas estuarinos nesta região (Abessa et al. 2005, Oliveira et al. 2007, Hortellani et al. 2008, Luiz-Silva et al. 2008, Machado et al. 2008a, Santos et al. 2010, Silva et al. 2011), que têm constatado a ocorrência de concentrações anômalas multi-elementares, que muitas vezes superam valores orientadores de qualidade de sedimentos adotados pela legislação brasileira (CONAMA 2004). Por exemplo, concentrações de vários elementos maiores, menores e traço nos sedimentos de superfície desta área estuarina foram consideradas anômalas por Luiz-Silva et al. (2006), com destaque para os valores elevados de metais reconhecidamente muito tóxicos, como Cd (até 1,6 mg kg⁻¹), Hg (até 6,77 mg kg⁻¹) e Pb (até 127 mg kg⁻¹). Embora ocorram níveis anormalmente elevados de vários elementos químicos, poucos estudos foram realizados com perfis sedimentares nos estuários da Baixada Santista com o intuito de avaliar o histórico dos aportes de metais-traço nas últimas décadas (Machado et al. 2008a, Luiz-Silva et al. 2008, 2012, Silva et al. 2011). Neste sentido, também se torna importante caracterizar quais suportes geoquímicos estariam afetando a distribuição dos elementos-traço, como os conteúdos de matéria orgânica, sulfetos e óxidos de Fe e Mn (Marins et al. 1998, Machado et al. 2008b, Araujo et al. 2010).

O presente estudo caracterizou a distribuição das concentrações de elementos maiores e menores (Al, Fe, Mn, P e S) e elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, U e Zn) em um testemunho sedimentar do estuário do rio Morrão (sistema estuarino de Santos-Cubatão), como continuidade a estudos que avaliaram o nível de contaminação multi-elementar em sedimentos (Luiz-Silva et al. 2006, 2008) e águas intersticiais (Gonçalves et al. 2012) na área deste estuário. O local de coleta escolhido constitui um *hot spot*, configurando o caso mais grave de contaminação multi-elementar do sistema estuarino em foco, com anomalias de diversos elementos químicos (Luiz-Silva et al. 2006, 2008, Gonçalves et al. 2012, Machado et al. 2008a) e radionuclídeos (Machado et al. 2008a).

2. Materiais e métodos

2.1. Área de estudo

O sistema estuarino de Santos-Cubatão é alimentado por sedimentos oriundos das encostas da Serra do Mar, a qual geologicamente é marcada pela Falha de Cubatão, de expressão regional, com direção NE. Este segmento coloca em contato litologias de diferentes resistências à erosão, tais como filitos, xistos, rochas cálcio-silicáticas e quartzitos, no bloco norte da falha, e um complexo gnáissico-migmatítico localizado na sua porção sul da falha (Almeida & Carneiro 1998).

O local deste estudo situa-se no estuário do rio Morrão, o qual está sob influência de duas únicas fontes industriais pontuais (fertilizantes e siderurgia) em sua área de drenagem (Figura 1). Estes segmentos industriais estão entre os potenciais emissores de elementos químicos do Polo Industrial de Cubatão para o ambiente estuarino. Este polo foi implantado no início da década de 1950, tornando-se o mais importante complexo petroquímico da América Lati-

na. Em 1984, a CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental), ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo do Estado de São Paulo, deu início a um intensivo programa de controle da poluição na área desse polo (CETESB 2001). Registros da produção de aço da indústria siderúrgica local têm possibilitado a estimativa de datações e taxas de sedimentação para a área de estudo, com base na correspondência entre a distribuição das concentrações de Fe na coluna sedimentar (que chegam a atingir níveis acima de 40% no estuário do rio Morrão) e a variabilidade da produção anual de aço (Luiz-Silva et al. 2008, 2012). A iniciativa de controle da poluição na área de estudo pela CETESB teve reflexo no registro sedimentar dos aportes de Fe e de muitos outros contaminantes de origem industrial no estuário do rio Morrão, marco importante para fins de datação da sedimentação flúvio-estuarina (Luiz-Silva et al. 2012). Este método de datação tem sido importante na área

de estudo porque métodos radiométricos como aquele que emprega o ^{210}Pb e ^{226}Ra não são viáveis devido ao fato de que

estes radioisótopos são contaminantes na área (Machado et al. 2008a, Sanders et al. 2011).

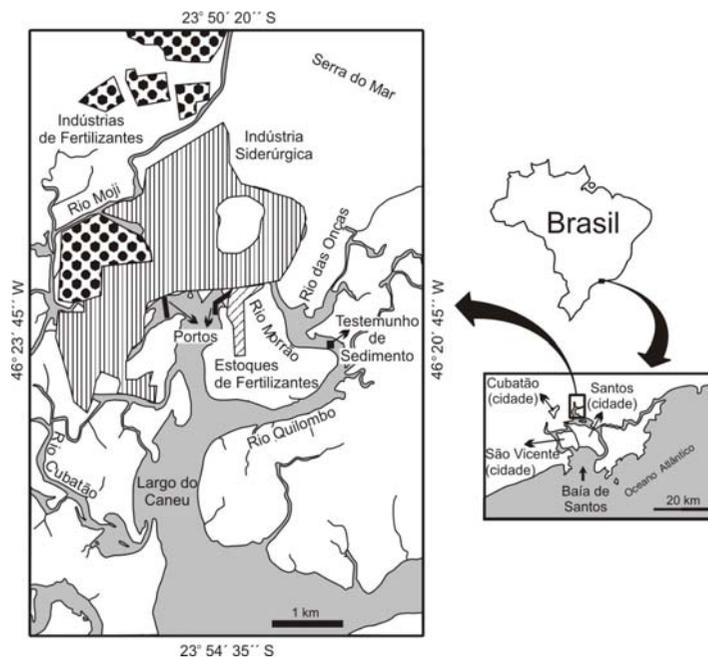


Figura 1
Localização da estação de coleta
no rio Morrão (Cubatão/SP).
Adaptada de Luiz-Silva et al. (2012).

2.2. Coleta e tratamento das amostras

O testemunho estudado foi coletado entre o centro e a margem direita do rio, em 2001, empregando-se um tubo de PVC. Os 80 cm de comprimento do perfil foram amostrados em intervalos de 2 cm até os 10 cm de profundidade e, a partir de então, em intervalos de 5 a 10 cm. Os sedimentos em contato com as paredes do tubo não foram utilizados para as análises. A fração <math><63\ \mu\text{m}</math> (silte e argila) foi separada por peneiramento, após secagem das amostras em 50°C , e utilizada para as análises químicas, buscando-se evitar o efeito diluidor das frações arenosas. No caso da área de coleta, a fração <math><63\ \mu\text{m}</math> predomina e geralmente excede 85% do fracionamento granulométrico dos sedimentos (Luiz-Silva et al. 2006, 2008). As análises químicas incluíram potenciais suportes geoquímicos, como Al (um indicador do conteúdo de minerais de argila) e S (um indicador do conteúdo de sulfetos), assim como elementos maiores reconhecidamente anômalos na área, em função aportes das atividades da in-

dústria siderúrgica (Fe) e de indústria de fertilizantes (P), e elementos-traço potencialmente associados a estas fontes (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb, Sb, U e Zn). As análises foram realizadas no Laboratório Bondar Clegg (Vancouver, Canadá), após digestão de 0,5 g de sedimento em água régia (a 90°C , durante 2,5 h). A concentração do Hg foi determinada via espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, enquanto as concentrações dos demais elementos foram determinadas via espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Materiais de referência (CANMET STSD-4 e CANMET LKSD-3) foram analisados em paralelo às amostras. Brancos e duplicatas das amostras foram analisados para o controle da qualidade analítica. A reprodutibilidade das análises foi de até $\pm 10\%$. O conteúdo de matéria orgânica (MO) foi estimado pelo método de perda-ao-fogo, por meio da calcinação de amostras de 1,0 g a 550°C por 4 h (Heiri et al. 2001).

3. Resultados e discussão

A variabilidade das concentrações dos constituintes sedimentares avaliados no presente estudo é mostrada na Figura 2, e um sumário estatístico destes resultados encontra-se na Tabela 1. Os níveis de Fe e P observados superaram as concentrações de *background* em sedimento ($4,69\%$ e $725\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$, respectivamente) reportadas por Luiz-Silva et al. (2008) para um testemunho mais longo (2,40 m) coletado no estuário estudado, mesmo sendo as concentrações obtidas por estes autores (Figura 2) relativas à digestão total do sedimento. Valores de *background* destes autores também foram adotados para Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, U e Zn (Figura 2). Na ausência de dados de *background* local para Hg, foi adotado o valor de *background* obtido por Luiz-Silva et al. (2006) para um testemunho sedimentar de outro estuário do mesmo sistema (rio Casqueiro), gerado pelos mesmos procedimentos ana-

líticos aqui empregados. Além de Fe e P, níveis superiores ao *background* geoquímico da área ocorreram também em relação aos demais elementos investigados, com exceção do Cr, cujos níveis foram similares ao *background* nas camadas mais inferiores do perfil, embora tenha apresentado níveis superiores nas demais profundidades (Figura 2).

O alumínio é um elemento amplamente utilizado como normalizador geoquímico para minimizar possíveis efeitos da heterogeneidade granulométrica e mineralógica de sedimentos, como já empregado na área de estudo (Machado et al. 2008a), além de ter sido recomendado no caso de extrações parciais em solução ácida concentrada (como HNO_3 ; Kersten & Smedes 2002). Os resultados das concentrações anômalas normalizadas pelo Al mostrados na Figura 2 não apresentaram grandes mudanças de padrão em relação aos dados não

normalizados. Entretanto, as normalizações pelo Al revelaram um consistente aumento no pico de concentração observado em torno de 23 cm de profundidade, em relação aos elementos Cr, Fe, Mn, Pb, Sb e Zn (Figura 2), elementos estes fortemente associados ao minério de ferro usado na fabricação do aço da siderúrgica local (Luiz-Silva et al. 2008).

Foi observado que todos os metais-traço avaliados e com valores reguladores na legislação brasileira, incluindo Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn, atingiram concentrações acima do Nível 1 da Resolução CONAMA N° 344 (CONAMA 2004), empregada para a avaliação da qualidade de sedimentos aquáticos no país (Tabela 1). Este Nível 1 corresponde ao limiar abaixo

do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, e a partir do qual o efeito tóxico pode começar a ocorrer em espécies sensíveis, correspondendo ao *Effect Range Low* (ERL) estabelecido por Long et al. (1995). As concentrações de Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn do presente estudo também superaram aquelas indicadas como de condição muito poluída para a mesma região estuarina (Choueri et al. 2009; Tabela 1). Entretanto, os valores destes metais não superaram o Nível 2 da Resolução CONAMA (Tabela 1), um limiar acima do qual há maior probabilidade de ocorrer toxicidade à biota bentônica (equivalente ao *Effect Range Median* – ERM; Long et al. 1995).

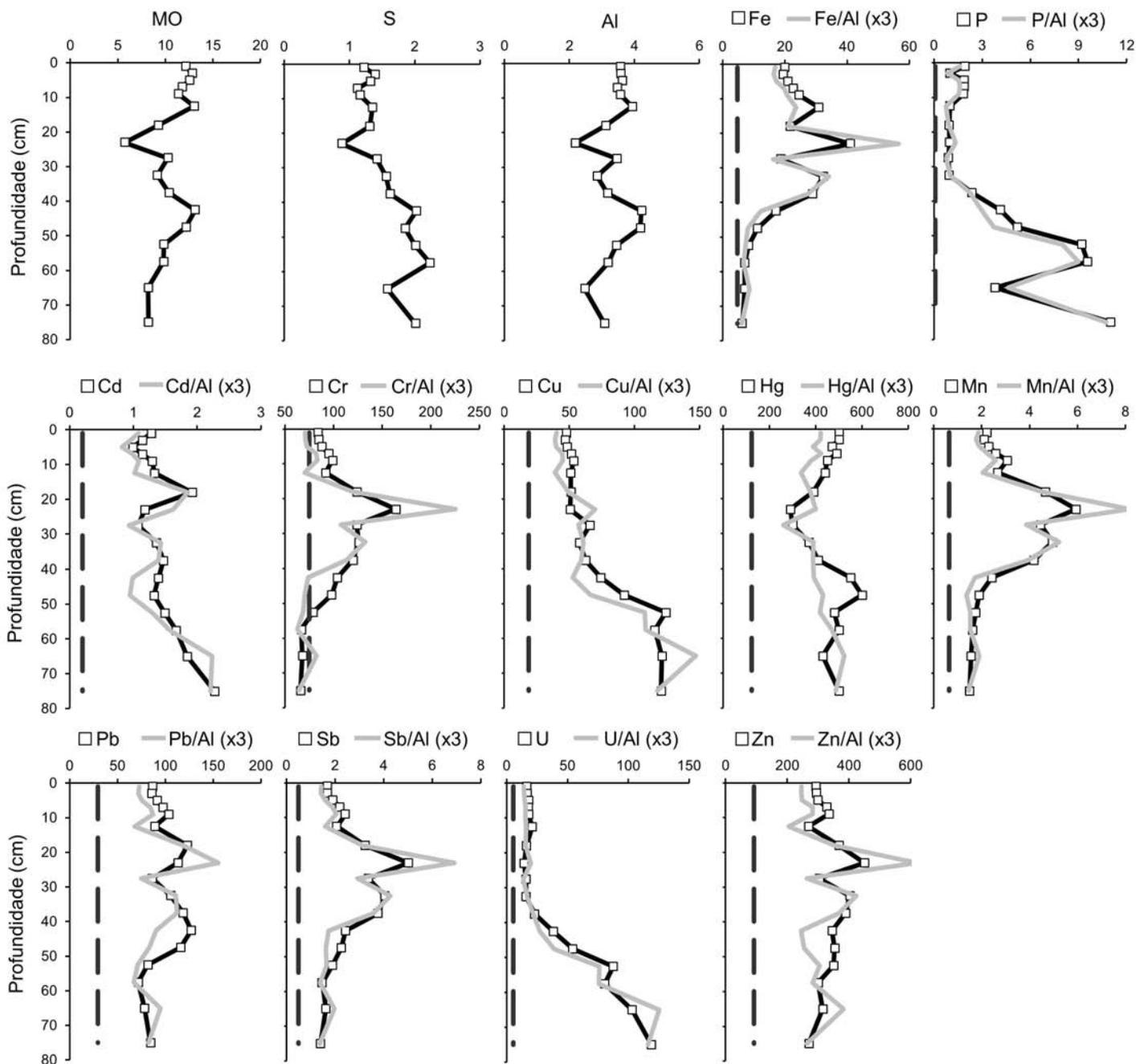


Figura 2

Varição nos níveis de matéria orgânica (MO; %), S (%), Al (%), Fe (%), P (%), Cd (mg kg⁻¹), Cr (mg kg⁻¹), Cu (mg kg⁻¹), Hg (μg kg⁻¹), Mn (g kg⁻¹), Pb (mg kg⁻¹), Sb (mg kg⁻¹), U (mg kg⁻¹) e Zn (mg kg⁻¹). Normalizações pelo Al também são apresentadas (multiplicadas por 3, para ajuste à escala dos dados não normalizados). Linhas tracejadas representam níveis de background obtidos por digestão em água régia para o Hg (Luiz-Silva et al. 2006) e por digestão total para os demais elementos (Luiz-Silva et al. 2008).

	Este estudo					CONAMA (2004)		Choueri et al. (2009)
	Média	DP	CV (%)	Mínimo	Máximo	Nível 1	Nível 2	
MO (%)	10,6	2,1	20	5,72	13,1	-	-	-
S (%)	1,53	0,38	25	0,88	2,23	-	-	-
Al (%)	3,36	0,54	16	2,18	4,22	-	-	-
Fe (%)	19,9	9,9	50	6,27	41,1	-	-	-
P (%)	3,44	3,35	97	0,89	11,0	-	-	-
Cd (mg kg ⁻¹)	1,42	0,34	24	0,99	2,27	1,2	9,6	0,75
Cr (mg kg ⁻¹)	99,0	25,9	26	66,0	164	81	370	65,8
Cu (mg kg ⁻¹)	72,6	29,6	41	46,6	124	34	270	69
Hg (µg kg ⁻¹)	451	81	18	290	600	150	710	320
Mn (g kg ⁻¹)	2,94	1,37	47	1,49	5,94	-	-	-
Pb (mg kg ⁻¹)	97,5	17,0	17	71,5	127	46,7	218	22,1
Sb (mg kg ⁻¹)	2,50	1,03	41	1,40	5,02	-	-	-
U (mg kg ⁻¹)	39,8	35,3	89	14,2	119	-	-	-
Zn (mg kg ⁻¹)	333	49	15	268	450	150	410	110

Tabela 1

Valores mínimos, máximos, médios, desvios-padrões (DP) e coeficientes de variação (CV) das concentrações dos constituintes sedimentares avaliados em comparação com valores orientadores da Resolução CONAMA N° 344 (CONAMA 2004) e valores orientadores propostos por Choueri et al. (2009) para a região estuarina de Santos, Cubatão e São Vicente (Estado de São Paulo).

Uma estimativa cronológica da contaminação de sedimentos pode ser realizada com base no registro geoquímico e na sua correspondência ao histórico conhecido de atividades antrópicas que constituam fontes pontuais para o ambiente considerado (Caçador et al. 1996, Covelli et al. 2006). Com base em Luiz-Silva et al. (2008), esta cronologia na área de estudo pode ser inferida pela relação entre as concentrações de Fe ao longo do perfil sedimentar e o padrão da produção anual de aço bruto da siderúrgica situada à montante do local de coleta do testemunho (Figura 3).

A cronologia baseia-se no pressuposto de que as taxas de produção industrial influenciam diretamente as taxas de

efluentes deliberadamente lançados no estuário, com consequente reflexo nos níveis de ferro dos sedimentos depositados. Luiz-Silva et al. (2008) sugeriram que a profundidade da coluna sedimentar do rio Morrão a partir da qual ocorre um aumento súbito nos níveis de Fe correspondente ao período de aumento abrupto na produção de aço da siderúrgica local, que ocorreu a partir do ano de 1976, conforme ilustrado na Figura 3. Pode ser notado nesta figura que a partir do final dos anos de 1980, o registro de ferro nos sedimentos não mais se ajusta ao padrão da produção de aço, e isso deve ser consequência da implantação do “Projeto de Controle de Poluição de Cubatão” pela CETESB a partir de 1984 (Lemos 1998). O

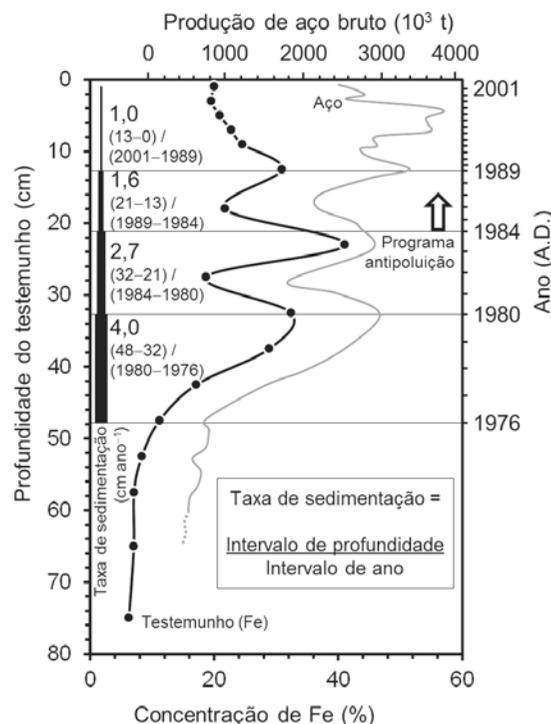


Figura 3

Relação entre as concentrações de ferro em perfil sedimentar do rio Morrão e a produção anual de aço bruto na indústria siderúrgica local em Cubatão/SP (Couto 2003), com a estimativa das taxas de sedimentação.

projeto propunha um maior controle do lançamento de substâncias gasosas, líquidas e sólidas na região. Na mesma época, foi constituída a “Comissão Especial para Restauração da Serra do Mar na Região de Cubatão” que concentrou os esforços no controle dos deslizamentos comuns nas escarpas da montanha e na recuperação das áreas desflorestadas (Silva Filho 1988; Santos Júnior 2005). A Figura 3 mostra que a taxa de sedimentação no estuário de estudo tem diminuído ao longo do tempo, com valores tão elevados quanto 4 cm ano⁻¹ entre os anos de 1976-1980 e 1,0 cm ano⁻¹ a partir do final da década de 1980. Possivelmente, as medidas antipoluição na área devem ter contribuído para essa diminuição (Luiz-Silva et al. 2012). As taxas de sedimentação estimadas no presente estudo, assim com sua diminuição histórica, podem ser comparadas àquelas reportadas por Luiz-Silva et al. (2008, 2012) para a mesma área. Contudo, os estudos anteriores, que usaram o mesmo método cronológico do presente trabalho, encontraram taxas com variações maiores (>6 cm ano⁻¹ em sedimentos pré-1984 e 0,7 a 1,7 cm ano⁻¹ em sedimentos pós-1998). Isso é esperado devido ao fato de os estudos terem sido realizados em testemunhos sedimentares coletados em locais diferentes, sujeitos a distintos regimes hidrodinâmicos.

Em trabalhos prévios na área de estudo, elementos químicos de origem natural (não anômalos) geralmente apresentaram correlação inversamente relacionada às concentrações de Fe, enquanto outros elementos anômalos (sejam de origem ligada às indústrias de fertilizantes ou siderúrgica) geralmente apresentaram tendência de correlação positiva com o Fe (Luiz-Silva et al. 2008; Machado et al. 2008a; Gonçalves et al. 2012). A relação inversa foi atribuída a um efeito de diluição pelo aporte antrópico deste elemento maior, enquanto a tendência de variação em comum entre contaminantes de fontes diferentes foi atribuída a possíveis similaridades no histórico das atividades industriais. Neste caso, possivelmente os elementos de origem natural (e.g., Al, S; Luiz-Silva et al. 2008) e aqueles de origem antrópica (e.g., Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Pb, Sb, U, Zn) parecem associar-se a fases minerais e amorfas distintas que competem entre si. Na Figura 2, nota-se que as concentrações de diversos elementos acompanharam a tendência de distribuição do Fe, particularmente Cr, Mn, Pb, Sb e Zn, seguindo a proposta de Luiz-Silva et al. (2008). Estes elementos apresentaram correlações positivas significantes com o Fe ($r = 0,48$ a $0,81$; Tabela 2). Observa-se que houve uma relativa baixa variabilidade dos resultados de MO, S e

Al (Figura 2), com tendência de correlação inversa com o ferro, mais significantes no caso S-Fe ($r = -0,73$; Tabela 2). Os elementos anômalos P, Cd, Cu, Hg e U também apresentaram correlação inversa com o Fe ($r = -0,50$ a $-0,80$; Tabela 2), uma situação diferente daquela mostrada por Luiz-Silva et al. (2008) que reportaram correlações fortemente positivas entre Fe e P, Cd, Cu e U. Este novo fato evidencia um efeito de diluição no sedimento entre contaminantes de diferentes fontes. Possivelmente, as fases minerais e amorfas às quais os contaminantes estão associados nos sedimentos do rio Morrão sejam diferentes na margem esquerda (estudo realizado por Luiz-Silva et al. 2008; local mais susceptível ao regime das marés e à exposição atmosférica) e na margem mais à direita do canal fluvial (este estudo; local permanentemente submerso). Estudos em andamento (Luiz-Silva et al. inédito) mostram que na margem esquerda do rio Morrão dominam magnetita, hematita, argilominerais e quantidades subordinadas de pirita, e os elementos de origem antrópicas devem estar associados indistintamente a estas fases. Já nos locais permanentemente submersos do rio, estes minerais, sugestivamente, competem com fases fosfatadas cristalinas e amorfas às quais devem se associar preferencialmente P, Cd, Cu e U.

Para uma avaliação multivariada das afinidades geoquímicas na área de estudo, uma análise de componentes principais (ACP) foi empregada e computou-se os componentes 1 e 2 mostrados na Figura 4, os quais explicaram 78,9% da variabilidade dos dados e separaram três grupos de elementos. Pode ser notado na Figura 4 que cada grupo representa os elementos mais fortemente inter-relacionados de acordo com a Tabela 2. Assim, quanto mais próximos os elementos em respeito às cargas dos componentes 1 e 2, maior e positivo será o coeficiente de correlação entre eles. O componente 1 da ACP explicou 54,1% da variância dos dados e foi hábil em separar os elementos mais positivamente correlacionados com o Fe (grupo 1) ou P (grupo 2), e pode ser interpretado como aquele componente que distingue as principais fontes antrópicas da área (siderurgia/grupo 1 *versus* indústria de fertilizantes/grupo 2). O componente 2, que explicou 24,8% da variância dos dados, individualizou Al, MO e Hg (grupo 3) e parece representar a distinção entre elementos/compostos oriundos de fontes naturais (Al e MO, por exemplo) e antrópicas (grupos 1 e 2), embora a origem do Hg seja controversa (ver abaixo). O método de ACP tem se mostrado útil para a identificação de influências antrópicas e/ou naturais sobre a

	MO	S	Al	Fe	P	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Pb	Sb	U
S	0,05												
Al	0,91	0,26											
Fe	-0,09	-0,73	-0,22										
P	-0,21	0,82	0,02	-0,76									
Cd	-0,46	0,51	-0,32	-0,50	0,62								
Cr	-0,34	-0,53	-0,30	0,80	-0,61	-0,36							
Cu	-0,35	0,79	-0,15	-0,80	0,89	0,64	-0,57						
Hg	0,61	0,52	0,67	-0,59	0,48	0,13	-0,69	0,31					
Mn	-0,44	-0,55	-0,45	0,81	-0,62	-0,25	0,95	-0,56	-0,83				
Pb	0,04	-0,19	0,14	0,48	-0,39	-0,09	0,68	-0,42	-0,06	0,55			
Sb	-0,48	-0,43	-0,44	0,77	-0,52	-0,25	0,97	-0,44	-0,75	0,96	0,62		
U	-0,35	0,72	-0,18	-0,80	0,88	0,73	-0,65	0,96	0,36	-0,63	-0,46	-0,53	
Zn	-0,51	-0,23	-0,45	0,55	-0,27	-0,13	0,80	-0,19	-0,44	0,73	0,67	0,85	-0,29

Tabela 2

Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações dos constituintes sedimentares avaliados ($n = 17$). Coeficientes de correlação em negrito correspondem a correlações estatisticamente significantes ($p < 0,05$).

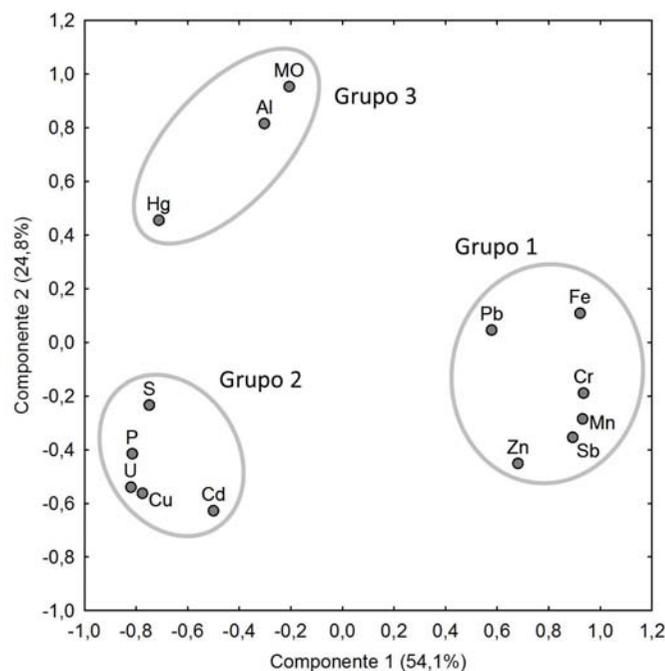


Figura 4
Componentes 1 e 2 da análise
de componentes principais
com a delimitação de grupos
de elementos (n = 17).

geoquímica sedimentar de ambientes costeiros sob influência de áreas com diferentes fontes de impacto antrópico (Vaalgamaa 2004, Vaalgamaa & Conley 2008).

Na mesma área e diferentemente deste estudo, Luiz-Silva et al. (2008) mostraram o Cd mais associado ao ferro e o enxofre mais associado aos elementos de origem natural (como o Al). É provável que as correlações entre os elementos sejam mais ou menos expressivas de acordo com o potencial de contribuição de cada fonte (um mesmo elemento pode ter origem potencial em mais de uma fonte). Além disso, os elementos podem mostrar comportamentos diferentes em termos de afinidades após a deposição sedimentar, condicionados aos processos diagenéticos preponderantes. Esses processos podem variar espacial e temporalmente em ambientes físico-químicos tão complexos como os estuários, e o comportamento dos elementos no sedimento pode mudar as correlações originais das fontes.

O comportamento do Hg na área de estudo leva a algumas questões importantes quanto à sua fonte. A variabilidade vertical deste metal no testemunho investigado não indica atenuação das concentrações nas camadas superiores do perfil, ao contrário das tendências gerais observadas para os outros elementos anômalos (Figura 2). As atenuações podem ser atribuídas a medidas de controle da poluição da área adotadas pela CETESB a partir da década de 1980, conforme mostradas neste estudo e em outros perfis sedimentares deste estuário (Luiz-Silva et al. 2008, Machado et al. 2008a, Silva et al. 2011). Entretanto, acima da camada de maior efeito de diluição do Fe, houve tendência de aumento nas concentrações de Hg, no sentido do topo do perfil (Figura 2). O registro sedimentar avaliado indica que o Hg não acompanhou a variabilidade dos elementos originados de fontes industriais locais, considerando-se que existem influências diretas apenas de dois tipos de indústria (siderúrgica e de fertilizantes).

4. Conclusões

O registro geoquímico sedimentar avaliado mostrou anomalias de diversos elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e

Zn) que superaram os critérios de qualidade de sedimentos de Nível 1 da Resolução CONAMA N° 344/2004 em aproxima-

O histórico de contaminação industrial local não parece ser capaz de explicar a anomalia de Hg observada e a contaminação local por Fe dificulta a avaliação do registro da contaminação por Hg (entre outros elementos anômalos e naturais). As concentrações de Hg observadas apresentaram correlações positivas significantes com os níveis de Al, MO e, levemente, S (Tabela 2), considerados naturais de acordo com registros sedimentares locais (Luiz-Silva et al. 2006, 2008, Machado et al. 2008a). Assim, fases ligadas a estes suportes geoquímicos naturais (e.g. argilominerais, matéria orgânica, sulfetos) parecem estar retendo emissões de Hg de fontes antrópicas difusas. Em outra área do sudeste brasileiro, sem fontes locais de contaminação (Parque Nacional de Itatiaia, no Estado do Rio de Janeiro), fluxos de Hg de origem atmosférica em depósitos de turfa da ordem de aproximadamente 20 a 100 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ foram registrados a partir da década de 1950, atribuídos a fontes industriais situadas nos arredores (Lacerda & Ribeiro 2004). Na mesma área, Teixeira *et al.* (2012) encontraram uma deposição de Hg via queda de serrapilheira ($184 \pm 8,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) superior à reportada por Silva-Filho et al. (2006) para uma área de preservação ambiental ($122 \mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$; Ilha Grande, Estado do Rio de Janeiro), explicada pela acumulação do Hg atmosférico na folhagem da vegetação. Um possível aporte de origem atmosférica não deve ser desconsiderado no presente estudo, no qual o Hg depositado e posteriormente transportado da área de drenagem dos rios Morrão e das Onças (Figura 1) pode acumular-se nos sedimentos. Proposta semelhante foi indicada, por exemplo, para a área da bacia hidrográfica do Rio Piracicaba, São Paulo (Fostier et al. 2005). Neste sentido, processos como desmatamento e erosão são causas potenciais de elevação no transporte do Hg acumulado nos solos para sedimentos das drenagens (Roulet et al. 2000).

damente 2 a 4 vezes. Foram observadas correlações positivas entre contaminantes, como também um efeito de diluição de outros contaminantes por uma anomalia antrópica de Fe que atingiu até 41% da composição dos sedimentos. Este efeito reflete-se nas correlações negativas significantes do Fe com P, Cd, Cu, Hg e U, o que pode dificultar a interpretação do

histórico dos aportes destes outros elementos anômalos, originados de outras fontes. Uma associação do Hg a suportes geoquímicos naturais (como Al, matéria orgânica e S) foi evidenciada, sendo incerta a fonte da anomalia deste metal, embora deposição atmosférica possa estar envolvida nas anomalias identificadas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo nº 08-

11511-8) pelo suporte financeiro que permitiu a execução dessa pesquisa.

6. Referências

- Abessa D.M.S., Carr R.S., Rachid B.R.F., Sousa E.C.P.M., Hortellani M.A., Sarkis J.E. 2005. Influence of a Brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 50:875–885.
- Almeida F.F.M. & Carneiro C.D.R. 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. *Rev. Brasil. Geoc.*, 28:135–150.
- Araujo B.F., Almeida M.G., Salomão M.S.M.B., Gobo R.R., Siqueira V.C., Ovalle A.R.C., Rezende C.E. 2010. Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental brasileira: Bacia de Campos – Rio de Janeiro. *Quim. Nova*, 33:501–507.
- Benoit G., Rozan T.F., Patton P.C., Arnold C.L. 1999. Sources and history of heavy metal contamination and sediment deposition in Tivoli South Bay, Hudson River, New York. *Estuaries*, 22:167–178.
- Caçador I., Vale C., Catarino F. 1996. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus estuary salt marshes, Portugal. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 42:393–403.
- 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. *J. Braz. Chem. Soc.*, 6:767–774.
- Choueri R.B., Cesar A., Abessa D.M.S., Torres R.J., Morais R.D., Riba I., Pereira C.D.S., Nascimento M.R.L., Mozeto A.A., DelValls T.A. 2009. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *J. Hazard. Mat.*, 170:320–331.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo 2001. *O sistema estuarino de Santos e São Vicente*. São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente 2004. Resolução CONAMA n. 344. Brasília, Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- Couto J.M. 2003. *Entre estatais e transnacionais: o Pólo Industrial de Cubatão*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 232 p.
- Covelli S., Fontolan G., Faganeli J., Ogrinc N. 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Mar. Geol.*, 230:29–51.
- DePaula F.C.F. & Mozeto A.A. 2001. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian Southeastern coastal region. *Appl. Geochem.*, 16:1139–1151.
- Fostier A.H., Falótico M.B., Ferraz E.S.B., Tomazelli A.C., Salomão M.S.M.B., Martinelli L.A., Victoria R.L. 2005. Impact of anthropogenic activity on the Hg concentrations in the Piracicaba River Basin (São Paulo State, Brazil). *Water Air Soil Pollut.*, 381:381–402.
- Gomes F.C., Godoy J.M., Godoy M.L.D.P., Carvalho Z.L., Lopes R.T., Sanchez-Cabeza J.A., Lacerda L.D., Wasserman J.C. 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Mar. Pollut. Bull.*, 59:123–133.
- Gonçalves W.F.O., Luiz-Silva W., Machado W., Nizoli E.C., Santelli R.E. 2012. Geochemistry of intertidal sediment pore waters from the industrialized Santos-Cubatão Estuarine System, SE Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 84:427–441.

- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.*, **25**:101–110.
- Hortellani M.A., Sarkis J.E.S., Abessa, D.M.S, Sousa E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos–São Vicente. *Quim. Nova*, **31**:10–19.
- Kersten M. & Smedes F. 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.*, **4**:109–115.
- Lacerda L.D., Marins R.V. 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochim. Brasil.*, **20**:123–135.
- Lacerda L.D., Ribeiro M.G. 2004. Changes in lead and mercury atmospheric deposition due to industrial emissions in southeastern Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**:931–937.
- Lemos M.C.M. 1998. The Cubatão pollution control project: popular participation and public accountability. *J. Environ. Develop.*, **7**:60–76.
- 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 sediments. *Environ. Manage.*, **19**:81–97.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C. 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **25**:753–756.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **29**:256–263.
- Luiz-Silva W., Machado W., Matos R.H.R. 2008. Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**:1490–1500.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Machado W., Nizoli, E.C. 2012. Taxas de sedimentação em estuário do Sudeste do Brasil, baseadas em assinatura geoquímica e histórico industrial. *Geociências*, **31**:69–78.
- Machado W., Moscatelli M., Rezende L.G., Lacerda L.D. 2002. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in Southeast Brazil. *Environ. Pollut.*, **120**:455–461.
- Machado W., Luiz-Silva W., Sanders C.J. Patchineelam S.R. 2008a. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *J. Environ. Radioact.*, **99**:1329–1334.
- Machado W., Santelli R.E., Carvalho M.F., Molisani M.M., Barreto R.C., Lacerda L.D. 2008b. Relation of reactive sulfides with organic carbon, iron, and manganese in anaerobic mangrove sediments: implications for sediment suitability to trap trace metals. *J. Coast. Res.*, **24**:25–32.
- Marins R.V., Lacerda L.D., Paraquetti H.H.M., Paiva E.C., Villas Boas R.C. 1998. Geochemistry of mercury in sediments of subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **61**:57–64.
- Monteiro F.F., Cordeiro R.C., Santelli R.E., Machado W., Evangelista H., Villar L.S., Viana L.C.A., Bidone E.D. 2012. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environ. Earth Sci.*, **65**:1661–1669.
- Mortatti J. & Probst J.L. 2010. Characteristics of heavy metals and their evaluation in suspended sediments from Piracicaba river basin (São Paulo, Brazil). *Rev. Bras. Geoc.*, **40**:375–379.
- Oliveira S.M.B., Silva P.S.C., Mazzilli B.P., Favaro D.I.T., Saueia C.H. 2007. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. *Appl. Geochem.*, **22**:837–850.
- Rosolen V., Herpin U., Coelho N.M.M., Coelho L.M., Brito J.L.S., Silva L.A., Lima S.C. 2009. Qualidade dos sedimentos no rio Uberabinha (Uberlândia, MG) e implicações ambientais. *Rev. Bras. Geoc.*, **39**:151–159.
- Roulet M., Lucotte M., Canuel R., Farella N., Courcelles M., Guimarães J.R.D., Mergler D., Amorim M. 2000. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chem. Geol.*, **165**:243–266.

- Sabadini-Santos E., Knoppers B.A., Oliveira E.P., Leipe T., Santelli R.E. 2009. Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 58:601–634.
- Sanders L.M., Sanders C.J., Luiz-Silva W., Machado W., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. 2011. Anthropogenic source assessment of ^{226}Ra and ^{210}Pb in a sediment core from the Cubatão River estuary (SE Brazil). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 287:729–732.
- Santos D.M., Sant'Anna B.S., Sandron D.C., Souza S.C., Cristale J., de Marchi M.R.R., Turra A. 2010. Occurrence and behavior of butyltins in intertidal and shallow subtidal surface sediments of an estuarine beach under different sampling conditions. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 88:322–328.
- Silva P.S.C., Damatto S.R., Maldonado C., Fávoro D.I.T., Mazzilli B.P. 2011. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State coast, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 62:1130–1139.
- Silva-Filho E.V., Machado W., Oliveira R.R., Sella S.M., Lacerda L.D. 2006. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere*, 65:2477–2484.
- Silveira R.P., Rodrigues A.P.C., Santelli R.E., Cordeiro R.C., Bidone E.D. 2009. Mass balance in the monitoring of pollutants in tidal rivers of the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, 181:165–173.
- Teixeira D.C., Montezuma R.C., Oliveira R.R., Silva-Filho E.V. 2012. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE and Brazil. *Environ. Pollut.*, 164:11–15.
- Vaalgamaa S. 2004. The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry. *Mar. Pollut. Bull.*, 48:650–662.
- Vaalgamaa S., Conley D.J. 2008. Detecting environmental change in estuaries: Nutrient and heavy metal distributions in sediment cores in estuaries from the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 76:45–56.
- Zwolsman J.J.G., Berger G.W., Van Eck G.T.M. 1993. Sediment accumulation rates, historical input, post-depositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Mar. Chem.*, 44:73–94.