

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES RECENTES
E HISTÓRICAS DE METAIS PESADOS
NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO
ESTUÁRIO DO RIO FORMOSO, PERNAMBUCO**

GILBERTO NASCIMENTO DE ARRUDA

**RECIFE (PE)
2010**

GILBERTO NASCIMENTO DE ARRUDA

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES RECENTES E
HISTÓRICAS DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO
DO
ESTUÁRIO DO RIO FORMOSO, PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Geociências, do Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelo Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto e co-orientada pela Dr^a Eliane Valentim Honorato, como preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Geociências, na área de concentração em Geologia Sedimentar e Ambiental.

**Recife (PE)
2010**

A779a

Arruda, Gilberto Nascimento de.

Avaliação das concentrações recentes e históricas de metais pesados nos sedimentos de fundo do Estuário do Rio Formoso, Pernambuco / Gilberto Nascimento de Arruda. - Recife: O Autor, 2010.

x, 144 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Profº. Drº. João Adauto de Souza Neto.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2010.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Geociências. 2.Sedimento Estaurino. 3.Geocronologia. 4.Metals Pesados. 5.Geoquímica. I. Souza Neto, Gilberto Nascimento (orientador). II. Título.

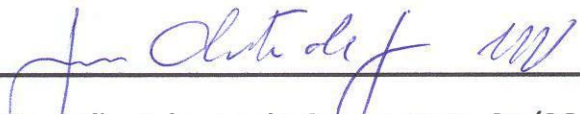
551 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2011-123

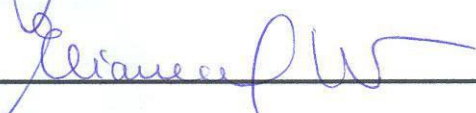
"AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES RECENTES E HISTÓRICAS DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO FORMOSO, PERNAMBUCO".

Gilberto Nascimento de Arruda

Aprovado:



Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto 31/08/2010



Prof^a. Dr^a. Eliane Valentim Honorato 31/08/2010

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva 31/08/2010

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos gerais	16
2.2. Objetivos específicos	16
3. ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DA ÁREA ESTUDADA	17
3.1. Localização da área estudada e principais vias de acesso	17
3.2. Relevo	17
3.3. Clima	17
3.4. Vegetação	18
3.5. Hidrografia	19
3.6. Solos	19
3.7. Aspectos Geológicos da área do Estuário do Rio Formoso	19
3.7.1. Embasamento cristalino	20
3.7.2. Bacia Sedimentar Pernambuco	20
4. COMPORTAMENTO DOS METAIS E DO AS E DO ²¹⁰Pb NO AMBIENTE	24
4.1. Comportamento do ²¹⁰ Pb no ambiente	26

5. FONTES QUE CONTRIBUEM PARA A PRESENÇA DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NO ESTUÁRIO DO RIO FORMOSO	28
5.1. Lixões	29
5.2. Carcinicultura	30
5.3. Aviários	32
5.4. Cana de Açúcar	33
5.5. Pesca com defensivos agrícolas	34
5.6. Rochas vulcânicas	34
5.7. Esgotos	34
6. MATERIAIS E MÉTODOS	36
6.1. Determinação de metais pesados	37
6.2. Determinação de matéria orgânica e carbonatos totais	38
6.3. Determinação da concentração de ^{210}Pb	39
6.4. Controle de qualidade das amostras	43
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
7.1. Distribuição vertical de concentrações nos testemunhos	44
7.4. Matrizes de correlação	62
7.5. Correlações comuns que ocorrem em mais de um testemunho	66
7.7. Comparação das concentrações de elementos químicos em sedimento de fundo do estuário do Rio Formoso com os valores de referências TEL/PEL e ERL/ERM das agências Canadense e U.S.EPA	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
APÊNDICES	82
Apêndice 1. Coordenadas geográficas das estações de amostragem da área do Estuário do Rio Formoso.	82
Apêndice 2. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 1.	83

Apêndice 3. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 2. -----	86
Apêndice 4. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 3. -----	89
Apêndice 5. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 4. -----	92
Apêndice 6. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 5. -----	95
Apêndice 7. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 6. -----	98
Apêndice 8. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 7. -----	101
Apêndice 9. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 8. -----	104
Apêndice 10. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 9. -----	107
Apêndice 11. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 10. -----	110
Apêndice 12. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 11. -----	113
Apêndice 13. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 12. -----	116
Apêndice 14. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 01, com as concentrações dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As concentrações em mg.kg^{-1} . -----	119
Apêndice 15. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 02, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . -----	120
Apêndice 16. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 03, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . -----	121

Apêndice 17. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 04, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 122

Apêndice 18. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 05, com as concentrações dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As concentrações em mg.kg^{-1} . ----- 123

Apêndice 19. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 06, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 124

Apêndice 20. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 07, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 125

Apêndice 21. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 08, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 126

Apêndice 22. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 09, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 127

Apêndice 24. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 11, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 129

Apêndice 25. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 12, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} . 131

Apêndice 26. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nos 12 Testemunhos. ----- 132

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho foi preciso a colaboração de vários colegas, cada um contribuindo de alguma forma.

Ao meu orientador Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto pela orientação e apoio para a realização deste trabalho.

À Dra. Eliane Valentim Honorato do CRCN pelo apoio e na realização das análises químicas e geocronológicas.

Ao Dr. Ebenezer Moreno do CRCN pelos esclarecimentos e algumas interpretações.

Aos colegas de trabalho Crescêncio Andrade Silva Filho, Alesxandro Francisco do Nascimento, Daniela Oliveira da Silva, Emerson Emiliano Gualberto de Farias, Fernando Ribeiro, Fernanda Pessoa.

Aos colegas de pós-graduação, Natália Michelle pelos trabalhos de campo e pelos mapas cedidos, a Ana Emília pelos cálculos estatísticos, enfim a todos que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico mostrando a precipitação mensal do período de 2001 a 2005 dados da estação Climatológica de (CPTEC-INPE, 2009).

Figura 2. Mapa geológico da bacia Pernambuco, destacando-se a área de ocorrência das rochas das formações Cabo, Ipojuca e Estiva (simplificado de Lima Filho, 1998).

Figura 3. Mapa do estuário do Rio Formoso, com os pontos de coleta e as possíveis fontes de poluição (modificado de Silva, 2009).

Figura 4. Trajetória dos elementos químicos no ambiente (modificado de Fernandes, 2001).

Figura 5. Série de decaimento do ^{238}U e seus filhos.

Figura 6. Comportamento do ^{210}Pb no ambiente (modificado de Godoy, 1998).

Figura 7. Viveiro de camarão no Estuário do Rio Formoso.

Figura 8. Fórmula espacial do Rexarsone

Figura 9. Lançamento de esgoto no Rio Formoso; (a) Tubulação usada para conduzir o esgoto doméstico da cidade de Rio Formoso; (b) Efluentes domésticos lançados no Rio Formoso.

Figura 10. Amostrador de PVC; (a) Amostrador de PVC de perfil de sedimento; (b) Amostrador de PVC coletando o sedimento. Extração do ^{210}Pb pela coluna de troca iônica.

Figura 11. Espectrofotômetro de absorção atômica utilizado para análises geoquímicas.

Figura 11. Precipitação do ^{210}Pb com o reagente cromato de potássio. (a) Adição do reagente; (b) Precipitação do material.

Figura 12. Extração do ^{210}Pb pela coluna de troca iônica.

Figura 13. Precipitação do ^{210}Pb com cromato

Figura 14. Precipitado de ^{210}Pb filtrado em papel Millipore 0,45 μm .

Figura 15. Equipamento para detecção de partículas alfa e beta (Detector de Fluxo Gasoso Proporcional- marca Canberra modelo S5 XLB); (a) Visão geral do detector α , β e (b) Detalhe de colocação das amostras para leitura.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fontes que contribuem para a presença dos elementos estudados no estuário do Rio Formoso.

Tabela 2. Composição química do chorume em diferentes idades Valores em mg/L Fonte: D`ALMEIDA & VILHENA, 2000.

Tabela 3. Impactos ambientais gerados pela carcinicultura (Oliveira & Mattos 2007).

Tabela 4. Substâncias químicas utilizadas na carcinicultura (Rommel, 2005).

Tabela 5. Composição do material de referência (padrão) utilizado.

Tabela 6. Comparação entre as concentrações de elementos químicos estudados em testemunho de fundo do estuário do rio formoso com outros estuários do nordeste brasileiro. São apresentados os intervalos de variação das concentrações, com os valores mínimos e máximos, em mg.kg^{-1} .

Tabela 7. Comparação dos valores obtidos no estuário do Rio Formoso com valores de referência das agências internacionais.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

pH potencial hidrogeniônico da solução

CRCN Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CPRH Agência Estadual do Meio ambiente e Recursos Hídricos

CONDEPE Instituto de Desenvolvimento de Pernambuco

CPRM Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais

GERCO/DHF Gerenciamento Costeiro

APA Área de Proteção Ambiental

GPS *Global Positioning System*

PVC Cloreto de Polivinila

CIC *Constant Initial Concentration Model* (Modelo de Concentração Inicial Constante)

CRS *Constant Rate of Supply Model* (Modelo de Taxa Constante de Suprimento)

U.S. EPA *United States Environmental Protection Agency*

TEL (ISQG) *Interim Sediment Quality guidelines* (Nível abaixo do qual os efeitos adversos sobre os organismos vivos não ocorrem)

PEL *Probable Effect Level* (Nível acima do qual os efeitos adversos severos sobre os organismos vivos são esperados)

ERL *Effect Range-Low Median* (Intervalo de Efeito Baixo)

ERM *Effect Range Meddian* (Intervalo de Efeito Médio)

INMETRO Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial

AAS *Atomic Absortion Spectrometer* (Espectrofotômetro de Absorção Atômica)

GFAAS Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite

RESUMO

O litoral do Estado de Pernambuco possui uma faixa de 187 km de extensão, na porção sul deste litoral está localizado o estuário do Rio Formoso, que se limita ao norte pelo município de Serinhaém ao sul pelo município de Tamandaré, a leste com o município de Rio Formoso. Em fevereiro de 2006 no Estuário do Rio Formoso foram coletados 12 testemunhos (aproximadamente 1 metro de profundidade) os quais foram seccionados a cada 3 cm para produzir cada amostra, e nas amostras foram determinadas as concentrações de matéria orgânica, carbonatos totais e de alguns metais (Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn), além de As. Essas análises tiveram como objetivo avaliar a evolução temporal da contaminação causada por estes elementos químicos, em um conjunto com a determinação da idade dos sedimentos através da concentração de ^{210}Pb . Estas análises foram realizadas no CRCN-NE utilizando-se um GFAAS (espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite) e um detector para medidas α , β , total respectivamente, para as análises de metais e geocronológicas. Os resultados obtidos foram comparados com os valores de referência determinados pelas agências ambientais internacionais (Canadense e Norte Americana) e com os resultados obtidos em outros estuários do Nordeste brasileiro. Essa comparação demonstrou que os elementos químicos Al, Fe, Cd, Co, Cr, Mn, Zn, Pb estão com suas concentrações abaixo dos limites estabelecidos pelas agências internacionais, não oferecendo risco ao ambiente, enquanto As e Cu apresentam testemunhos com concentrações anômalas de 18,8 e 23,8 mg.kg^{-1} , respectivamente. As concentrações de As oscilaram entre 1,35 e 18,8 mg.kg^{-1} , nos testemunhos 1, 2, 7, 10 e 12 situando-se entre os limites TEL/PEL e ERL/ERM das agências internacionais. Nos demais testemunhos este elemento químico apresenta-se abaixo destes limites. O Cu no intervalo 39-42 cm (idade superior a 85 anos) do testemunho 6 apresentou um pico anômalo com 23,8 mg.kg^{-1} . Segundo o estabelecido pela norma canadense esta concentração situa-se entre os parâmetros TEL/PEL. Provavelmente, as concentrações destes dois elementos são de origem geogênicas, pois esses picos ocorreram em idades superiores à implantação de algumas atividades consideradas antropogênicas como: carcinicultura, lixo e criação de aves. A possível fonte de contaminação mais provável responsável por estas anomalias existentes na região circunvizinha ao estuário que justifique essas concentrações com idade superior à idade das anomalias ocorridas são as rochas vulcânicas. Apesar de algumas concentrações anômalas de elementos químicos terem sido registradas, o estuário do Rio Formoso ainda encontra-se relativamente mais preservado quando comparado com outros estuários de Pernambuco.

Palavras-chave: Sedimentos estuarinos, geocronologia, metais pesados e geoquímica.

ABSTRACT

The State of Pernambuco has a coast about of 187 km. The estuary of the River Formoso is located in the southern part, which is limited by the city of Sirinhaém in the north, the municipality of Tamandaré in the south and by the municipality of Rio Formoso, in the east. In February 2006, twelve sediment cores were collected and organic matter, total carbonates and concentrations of the metals (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Co, Cr, Pb, Zn) and As were determined in the samples. In order to evaluate the temporal evolution of the pollution caused by these chemicals, the age of the sediments were estimated through the analysis of ^{210}Pb . The chemical determination was performed using GFAAS (graphite furnace atomic absorption spectrophotometer) and alpha and beta spectrometry was used to the geochronological determinations. The results were compared with reference values established by Canadian and North American environmental agencies and with those obtained in other estuaries of the Northeast region of Brazil. The chemical elements Al, Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Pb and Zn presented concentrations below the limits recommended by the international agencies and represented no risk to the environment. However, As and Cu showed anomalous concentrations in some sediment cores. The concentrations of As ranged from 1.35 to 18.8 mg.kg^{-1} in the core numbers 1, 2, 7, 10 and 12, which were located in the limits TEL/PEL and ERL/ERM. In other sediments cores, As presented the sediment layer of concentrations below these limits. The element Cu in the range 39-42 cm (23,8 mg.kg^{-1}) of the core number 6 presented an anomalous peak with concentration of 23.8 mg.kg^{-1} . According to Canadian Environmental Agency, this value is between the parameters TEL/PEL. This concentration has geogenic origin and peak probably occurred in 1880-1890, that is, a long time ago, before the deployment of antropogenic activities concerning shirimp farm, dump, poultry farming in 1990. The most probable reason for this anomalous concentration is the occurrence of volcanic rocks as a natural source of Cu. Despite these anomalies, the river is still well preserved when compared with other areas in the state of Pernambuco.

Keywords: estuarine sediment, geochronology, heavy metal and geochemistry

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial, iniciado em meados do século XIX, ocorreu de forma extremamente acelerada, gerando uma poluição de modo descontrolado (Borrego *et al.*, 2002; Bocolon, 2007; Stephan, 2007). Essa contaminação ocorre em todos os meios da biosfera, nas águas doces e salgadas, na atmosfera e no solo.

A atividade industrial inevitavelmente está associada a uma forma de degradação do ambiente, pois não existe nenhum processo industrial totalmente limpo. O tipo de poluente lançado no ambiente varia conforme o tipo de atividade gerada pelo homem, a qualidade das matérias-primas utilizadas nos processos e o que é produzido. Essa poluição pode ser gerada por tecnologias obsoletas e fortemente poluentes, com elevados consumos de energia e água, sem o tratamento adequado dos efluentes, depósitos inadequados de resíduos, cuja lixiviação ocasiona a poluição do solo e dos recursos hídricos (Sin *et al.*, 2001).

Dentre os contaminantes mais prejudiciais ao ambiente estão os metais pesados. Esses existem naturalmente no ambiente e são necessários, em quantidades mínimas, na manutenção da saúde dos seres vivos. Elementos como Fe, Cu, Zn, Co, Mn, Cr, Mo, V, Se, Ni e Sn, participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas e vitaminas, mas, quando suas concentrações ultrapassam os limites necessários, o efeito deletério começa a surgir (Stephan, 2007).

Grandes quantidades de metais oriundos de diversas fontes são lançados diariamente nos corpos hídricos. Esses se agregam a outros elementos presentes no meio, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos no organismo, devido às variações no grau de absorção dos mesmos (Casas *et al.*, 2003). Um dos efeitos mais severos é a bioacumulação desses contaminantes pelos organismos vivos existentes no ambiente. Assim, animais e plantas podem concentrar compostos em níveis milhares de vezes maiores que os presentes no ambiente.

O estuário do Rio Formoso está inserido na APA (área de proteção ambiental) de Guadalupe, e está localizado, no litoral sul do Estado de Pernambuco no município do mesmo nome, distante 92 km da cidade de Recife, o estuário do Rio Formoso está entre os paralelos 8° 37' e 8° 41' S, e meridianos 35° 08' e 35° 08' W.

Este estuário é um importante ecossistema costeiro do litoral sul do Estado de Pernambuco (Honorato, 2003). Nas cidades circunvizinhas ao estuário, como Rio

Formoso, devido à falta de infra-estrutura de saneamento, a população utiliza o Rio como depósito de lixo e de esgotos. Além disso, as indústrias de açúcar ali existentes e as atividades agrícolas praticadas na região como o cultivo de cana de açúcar lançam seus resíduos livremente nos rios, sem tratamento prévio, comprometendo a qualidade das águas dos rios e contaminando os sedimentos de seus leitos. É evidente a poluição por micro-organismos fecais, por produtos da decomposição biológica, por resíduos de fertilizantes e agrotóxicos.

E, recentemente por parte dos pescadores, uso de veneno “barrage” para matar camarões e facilitar a pesca. Até então os trabalhos realizados no estuário do Rio Formoso limitavam-se a determinar a qualidade da água dos rios e poços de abastecimento no entorno do estuário, como aquele conduzido por Melo *et al.* (2002) estudando a qualidade das águas verificou que a maior contaminação era de origem fecal e ocorria quando o rio passava próximo ao município de Rio Formoso, isso confirma os despejos de esgotos, lixos e agrotóxicos nas águas deste rio. (Lima *et al.*, 2005), Analisou as concentrações dos metais nas águas do Rio Formoso e mostrou que as concentrações de metais como Ba, Cd, Pb, Cu, Mn e Zn estavam dentro dos limites da legislação vigente, enquanto que Al, Cr e Fe foram detectados acima dos valores permitidos em 28, 18, e 15% das amostras respectivamente. (Lima *et al.*, 2001) , investigaram a presença de metais em águas de abastecimento no município de Rio Formoso, concluindo que 73% das amostras de águas de abastecimento do município estão em condições apropriadas para o consumo humano. Com relação aos teores dos metais, Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Ag, e Zn, o estudo de Lima *et al.* (2001) concluiu que 7% das amostras apresentaram concentrações relativamente elevadas dos metais Al e Mn, e 3% das amostras analisadas para o caso Pb e Ag e 10% de Cu. Isso poderia ocasionar uma bioacumulação no organismo através do consumo desta água pela população da cidade. E em estudo recente, foram determinados alguns parâmetros físicos químicos (pH, Eh, temperatura condutividade elétrica e sólidos dissolvidos) nas águas do Rio Formoso e concentrações de metais como Li, Be, MG, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, BA, Tl, Pb, e Ca nos sedimentos de fundo, onde foi concluído que os parâmetros físicos químicos estão de acordo com os demais ambientes estuarinos tropicais. E com relação aos metais os elementos químicos As Zn e Sr apresentaram concentrações anômalas em algumas estações de amostragem (Silva, 2009).

Este é o primeiro trabalho que investiga e avalia a distribuição vertical das concentrações de metais a partir da análise de amostras de testemunhos dos sedimentos de fundo no estuário do Rio Formoso. Estas concentrações são acopladas a datações geocronológicas pelo método do ^{210}Pb , estabelecendo-se assim uma distribuição temporal ou histórica com o objetivo de avaliar o impacto antrópico sobre o ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral efetuar o diagnóstico e a avaliação das concentrações de metais pesados (Fe, Mn, Al, Cu, Co, Cr, Pb, Zn, Cd e As) a fim de se obter informações básicas que possibilitem identificar os níveis recentes e históricos dessas substâncias na área investigada para subsidiar programas de gerenciamento, proteção, defesa e aproveitamento do estuário do Rio Formoso.

2.2. Objetivos específicos

I - Diagnóstico e avaliação da concentração de metais considerados danosos ao ambiente (Fe, Mn, Al, Cu, Co, Cr, Pb, Zn, Cd, e As) em amostras de testemunhos de sedimentos de fundo.

II - Determinação da idade através do método do ^{210}Pb , dos sedimentos em testemunhos para diagnósticos e avaliação das concentrações recentes e históricas de metais.

3. ASPECTOS FÍSICOS E GEOLÓGICOS DA ÁREA ESTUDADA

3.1. Localização da área estudada e principais vias de acesso

A área investigada neste trabalho está no estuário do Rio Formoso, no litoral sul pernambucano. O litoral do Estado de Pernambuco possui uma faixa de 187 km de extensão abrangendo 20 municípios onde vive 44% de toda população do Estado. A zona costeira está dividida em três setores, nos quais estão inseridos não só os municípios litorâneos e estuarinos, mas também, os municípios que integram a faixa costeira. No setor sul deste litoral está inserido o estuário do Rio Formoso, que se limita ao norte pelo município de Serinhaém, ao sul pelo município de Tamandaré, a leste o município de Rio Formoso (CONDEPE, 1992). O acesso se dá pela BR 101, PE 60 e PE 76 (CPRH, 1999).

3.2. Relevo

A região de Rio Formoso apresenta um relevo com predominância de morros e colinas, cujas altitudes variam, em média, de 30 a mais de 400 metros e 12 a mais de 50 metros, respectivamente. Os morros são formas de relevos modelados em rochas muito antigas, constituintes do embasamento cristalino, enquanto que as colinas foram modeladas em estruturas mais recentes que as referidas anteriormente, pertencentes às formações Barreiras, Cabo, Algoduais e Ipojuca. Permeando estes morros e colinas, ocorrem as planícies fluviais formadas pelas várzeas e terraços dos rios que cortam a região (CPRH, 1999).

3.3. Clima

A região apresenta um clima tropical úmido, com chuvas de inverno antecipadas no outono o Clima As' (pseudo tropical) segundo classificação de Köppen. As chuvas são bem distribuídas ao longo ano, e são provocadas, sobretudo pelos ciclones da frente polar atlântica, sendo os meses de maio, junho e julho os mais chuvosos, e os meses de outubro, novembro e dezembro os mais secos. (CPRH, 1999; CPRM, 2005).

Na Figura 1 tem-se a distribuição da precipitação mensal no período de 2001 a 2005.

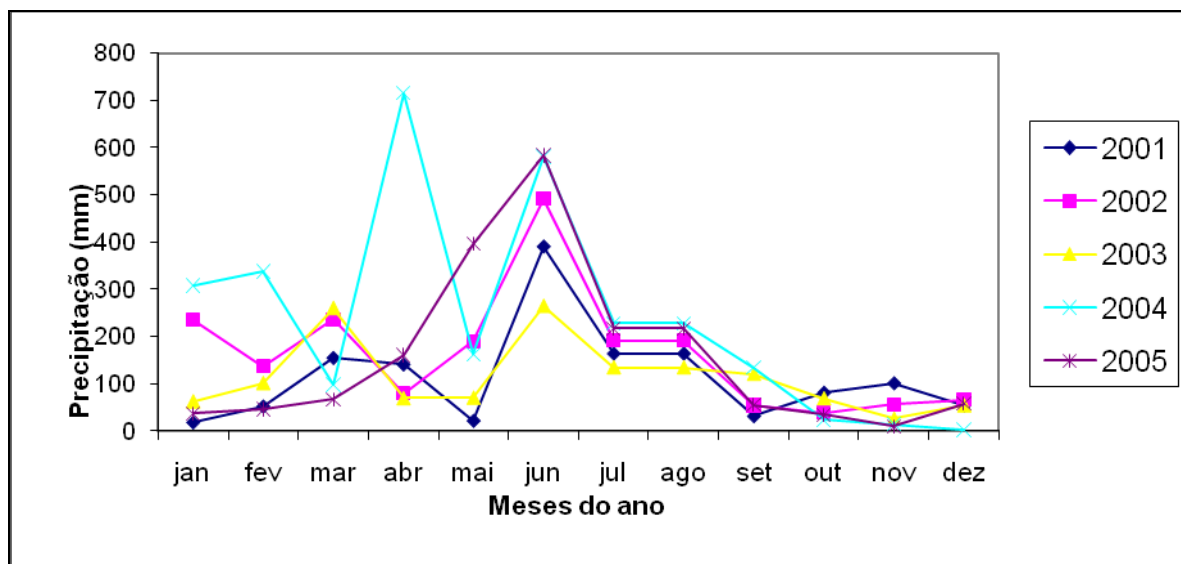


Figura 1. Gráfico mostrando a precipitação mensal do período de 2001 a 2005 dados da estação Climatológica de Rio Formoso (CPTEC-INPE, 2009)

3.4. Vegetação

Originalmente, a floresta tropical atlântica, cobria toda região. Onde se situa o estuário do Rio Formoso. Atualmente existem poucos remanescentes dessa vegetação, localizadas principalmente nos topos e encostas dos terrenos e de algumas colinas (CPRH, 1999). A vegetação predominante na região são as florestas do tipo subperenifolia com partes de florestas hipoxerofila (CPRM, 2005). As margens do estuário do Rio Formoso em quase toda sua extensão, é povoada por vegetação típica de manguezal. O rio Formoso possui um manguezal extenso e bem conservado, cujas espécies predominantes são o mangue vermelho ou gaitero, o mangue manso e o mangue canoé. Ocorrem ainda de forma esparsa, o mangue de botão, avencão e o araticum (Gerco, 1998; CPRM, 2005).

3.5. Hidrografia

A Hidrografia da região onde está situado o estuário do Rio Formoso é constituída por duas categorias de rios: litorâneos e translitorâneos. Os primeiros são perenes, nascem e deságuam na zona litorânea. São de pequenas dimensões, mas com importante papel na manutenção dos ecossistemas. Como exemplo desta categoria tem-se o Rio Formoso. Os rios translitorâneos nascem na região agreste do estado de Pernambuco, e apresentam um regime temporário, tornando-se perenes ao entrarem na zona da mata. É exemplo desta categoria o Rio Serinhaém.

Três quilômetros após a cidade de Rio Formoso, o rio homônimo alcança a planície costeira. Esta é dominada por seu amplo estuário, que se estende a nordeste e a norte através de vários braços. Esses braços são constituídos pelos rios Goicana, rio dos Passos, rio Porto das Pedras e Lemenho. Com seus largos canais o Rio Formoso forma uma trama compacta de mangues e salgados que, a oeste, norte e nordeste, se estendem até o sopé dos morros e colinas que bordejam a planície costeira e, a leste confinam com os terraços marinhos atuais. Próximo à desembocadura, localizada entre as praias dos Carneiros e a Ponta de Guadalupe o Rio Formoso recebe o rio Ariquindá e seu afluente, o rio União, que são dois importantes componentes de sua bacia (CPRH, 1999) Figura 3.

3.6. Solos

Os solos onde se situa o estuário investigado são do tipo latossolo nos topos planos, sendo profundos e bem drenados. Nas vertentes íngremes predominam os podzólicos, sendo mediantemente profundos e bem drenados. Os gleisolos de várzea ocorrem nos fundos dos vales, sendo orgânicos e bastante encharcados (CPRM, 2005).

3.7. Aspectos Geológicos da área do Estuário do Rio Formoso

A Geologia da região é representada por duas grandes unidades: O embasamento cristalino, denominado de maciço Pernambuco Alagoas e a Bacia sedimentar Pernambuco. Estas duas unidades são descritas sumariamente abaixo:

3.7.1. Embasamento cristalino

É formado por granodioritos, granitos e migmatitos (Gerco, 1998). Essas rochas pré-cambrianas são encontradas, principalmente na porção centro-ocidental da APA de Guadalupe ocupando aproximadamente 2/3 desta.

Os granodioritos apresentam-se em maior extensão na área, enquanto os granitos surgem em pequenas manchas no mapa da Figura 2, nas cercanias da sede do município de Serinhaém e no litoral (Praia do Porto). Os migmatitos heterogêneos ocorrem numa faixa contínua a oeste da APA de Guadalupe, a sudeste do município de Rio Formoso e a noroeste do engenho Tinoco (Figura 2).

3.7.2. Bacia Sedimentar Pernambuco

Na área da APA de Guadalupe, a bacia sedimentar Pernambuco está representada pelas seguintes formações geológicas, descritas estratigraficamente da mais antiga para a mais recente, de acordo com (Lima Filho, 1998); Figura 2.

- a. Formação Cabo: de idade cretácea, repousa discordantemente sobre o embasamento cristalino, sendo constituída, principalmente, de conglomerados arcóseos conglomeráticos e argilitos. Ocorrem em alguns morros situados entre Gamela e Guadalupe, sendo que nessa última a formação Cabo forma uma pequena falésia na praia.
- b. Formação Ipojuca: também do cretáceo, representada na área pela Ilha de Santo Aleixo, sendo constituída por rochas vulcânicas (traquitos, riolitos, basaltos, traqui-andesitos).
- c. Formação Estiva: constituída por calcários cretáceos, de ocorrência restrita à localidade de Estiva: próximo à praia de Mamucabinhas (Município de Tamandaré).
- d. Formação Barreiras: constituídas por sedimentos inconsolidados plio-plestocênicos, ocorrendo próximo ao litoral, principalmente em Tamandaré e

entre as praias da Gamela e de Barra de Serinhaém, sendo que, nessa última em morros localizados às margens da PE-61.

- e. Sedimentos Fluviais: ocupam as regiões baixas associadas aos vales, sendo constituídas por areias finas a grossas, com intercalações siltico-argilosas.
- f. Os Terraços Pleistocênicos: são essencialmente arenosos, com altitudes variando entre 3-9 metros, sendo desprovidos de conchas de moluscos. Na APA de Guadalupe encontram-se no interior da planície costeira, em Tamandaré e no trecho entre Guadalupe e barra de Serinhaém.
- g. Os Terraços Holocênos: surgem paralelamente à costa, em longas faixas contínuas, formadas por areias inconsolidadas, com presença de conchas e moluscos, alcançando cotas de até 3m. Podendo ser observada ao longo de toda planície costeira da APA de Guadalupe.
- h. Depósitos Lagunares: ocorrem nas depressões rasas e alongadas, muitas vezes separando os terraços marinhos pleistocênicos e holocênicos, constituídas principalmente por sedimentos lamosos, ricos em matéria orgânica.
- i. Sedimentos de Mangues: ocorrem em regiões protegidas da ação das ondas, margeando canais de maré e nas porções distais de vales de rios e riachos. São constituídas principalmente por argilas ricas em matéria orgânica. Ocorrem de forma expressiva, em todos os estuários da APA de Guadalupe, particularmente nos de Rio Formoso e Serinhaém (GERCO, 1998; Lima Filho, 1998).

MAPA GEOLÓGICO DA BACIA PERNAMBUCO - Região de tamandaré

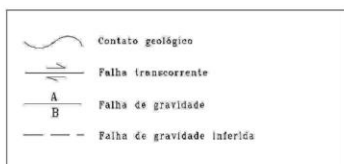
LOCALIZAÇÃO DA ÁREA



ESCALA - 1:100.000

COLUNA ESTRATIGRÁFICA

GEOCRONOLOGIA	LITOESTRATIGRAFIA		EVOLUÇÃO
	UNIDADE	LITOLOGIA	
QUATERNÁRIO	FORMAÇÃO BARREIRAS	Qal	CONTINENTAL
PLEISTOCENO		Qtp	
		TQb	
TERCIÁRIO	PLIOCENO		ESTIRAMENTO
	MIOCENO		
	OLIGOCENO		
	EOCENO		
	PALEOCENO		
	MÁSTRECHTIANO		
	CAMPANIANO		
	SANTONIANO		
	CONIACIANO		
	TURONIANO		
CRETÁCIO	CENOMANIANO		PLATAPORMA RASA
	ALBIANO		
	APTIANO		
PRÉ-CAMBRIANO		PE	SIN-RIFT IV



CONVENÇÕES CARTOGRÁFICAS

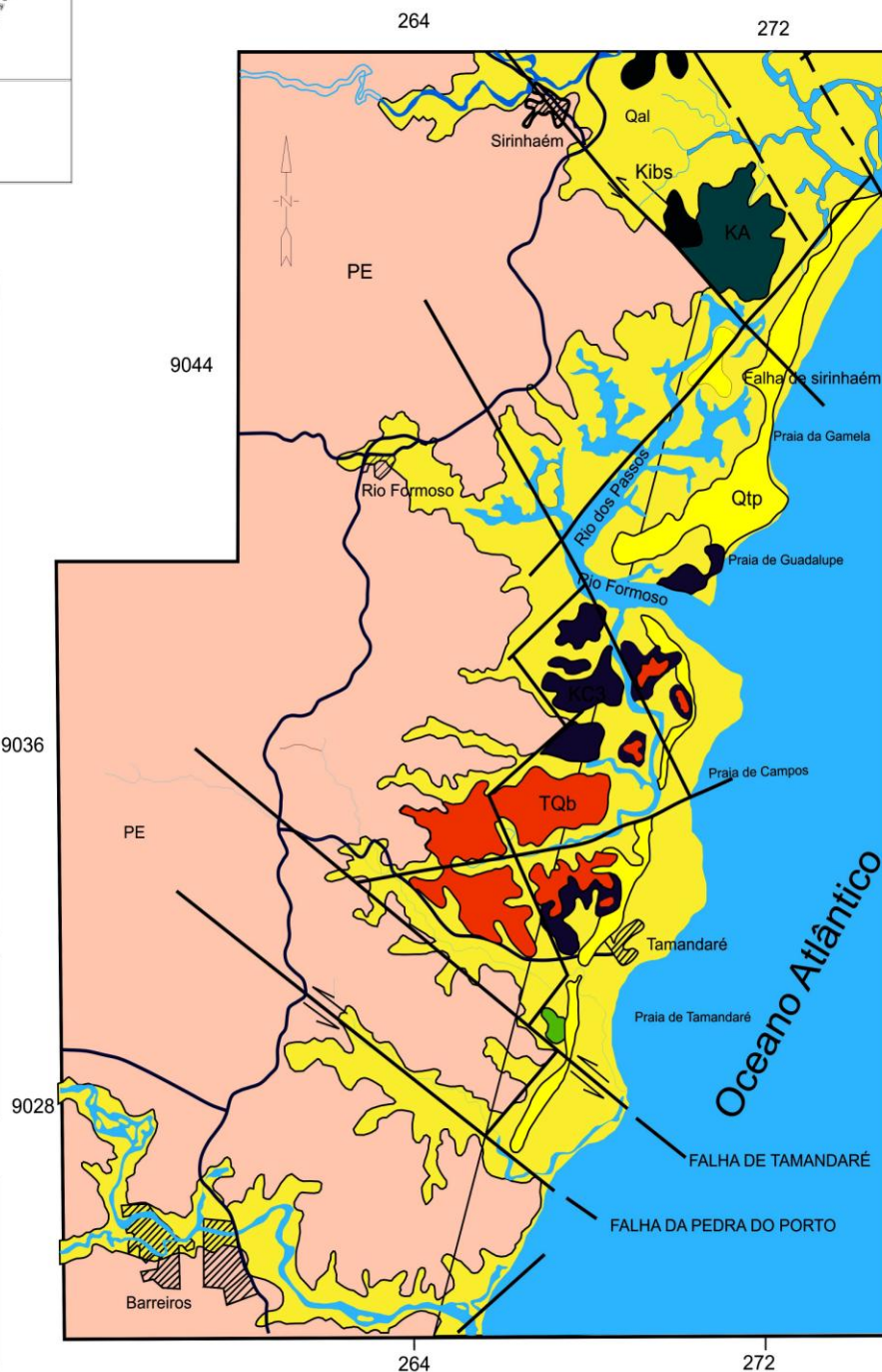
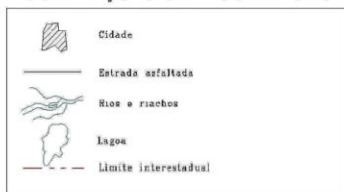


Figura 2. Mapa geológico da bacia Pernambuco, destacando-se a área de ocorrência das rochas das formações Cabo, Ipojuca e Estiva (simplificado de Lima Filho, 1998).

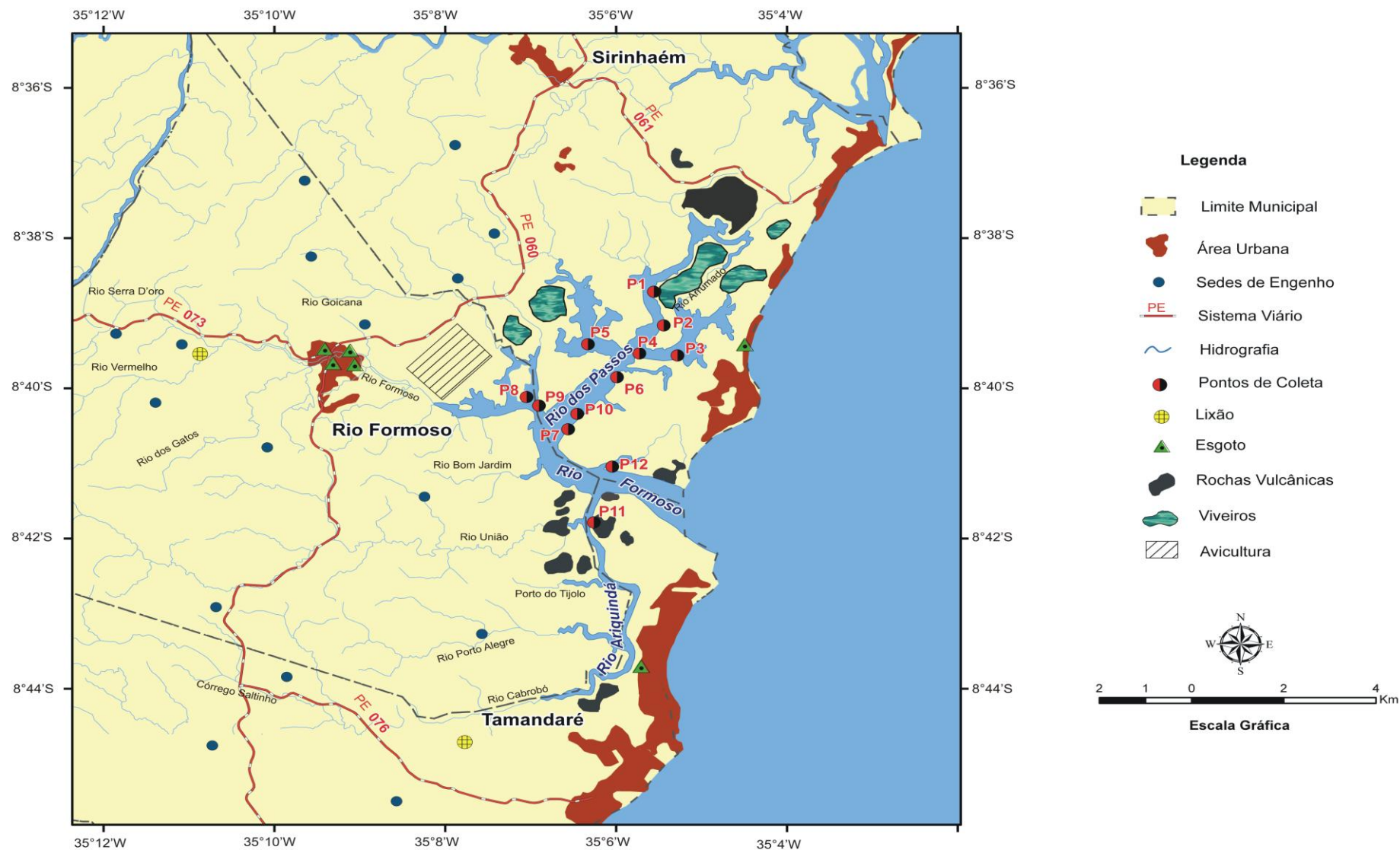


Figura 3. Mapa do estuário do Rio Formoso, com os pontos de coleta e as possíveis fontes de poluição (modificado de Silva, 2009).

4. COMPORTAMENTO DOS METAIS E DO AS E DO ^{210}Pb NO AMBIENTE

Os sedimentos desempenham um papel fundamental em ecossistemas aquáticos, já que são capazes de acumular e remobilizar contaminantes (Antunes, 2008). Estes têm sua origem, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas, começando pelo intemperismo, o qual é um conjunto de modificações de ordem física e química sofridas pelas rochas ao aflorarem na superfície terrestre. Os produtos gerados pelo intemperismo estão sujeitos a outros processos, como a erosão, o transporte e a sedimentação (Ecology Brasil, 2008; Figura 4). Os sedimentos formados são caracterizados como partículas de materiais pouco espessos, e podem ser definidos como o produto do intemperismo de rochas e solos ou da decomposição de animais, que cobrem o fundo de rios, riachos, lagos, reservatórios, baías, estuários e oceanos. Estes normalmente são constituídos de uma mistura de materiais orgânicos tais como degradação de tecidos orgânicos, bactérias, algas, e materiais inorgânicos, como carbonatos, óxidos, hidróxidos, silicatos, sulfetos e fosfatos (Baird, 2002; Ecology Brasil, 2008). Por outro lado, a proporção existente entre minerais e matéria orgânica na constituição dos sedimentos varia bastante de um local para outro (Solomons, 1998; Manahan, 2005).

Estima-se que menos de 0,1% dos contaminantes estão na fase aquosa, e mais de 99,9% estão armazenados no solo e sedimentos, dependendo de mudanças nas condições ambientais, como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes podem ocasionar a remobilização destes (Soares *et al.*, 1999; Hortelani *et al.*, 2008).

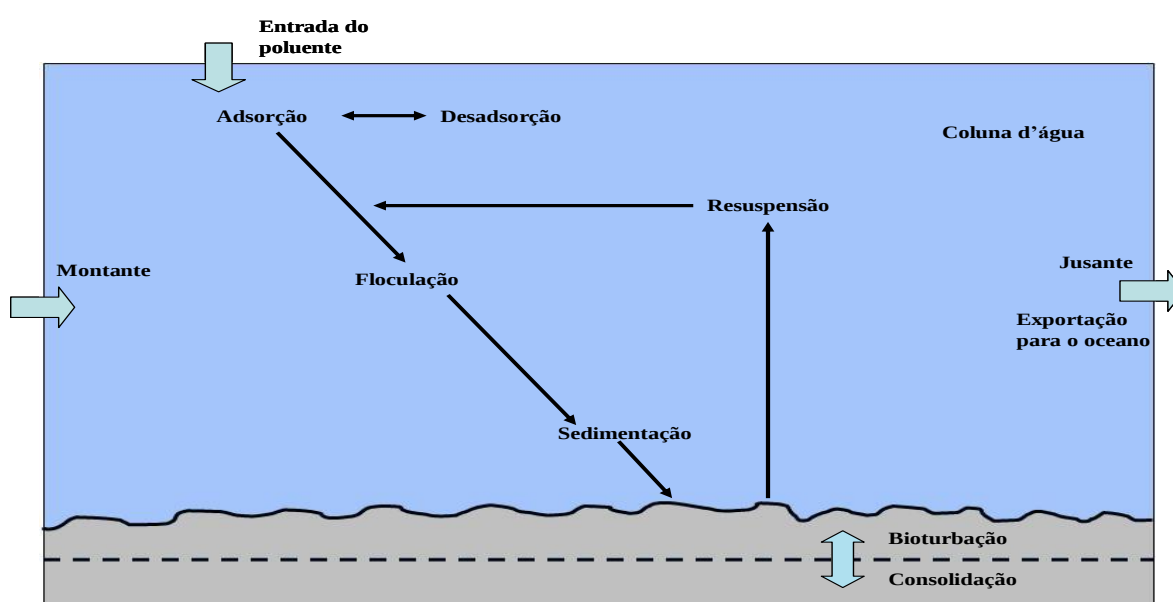


Figura 4. Trajetória dos elementos químicos no ambiente (mod. de Fernandes, 2001).

O poluente pode entrar no estuário por rota pontual ou difusa, e seu comportamento é controlado pela hidrodinâmica do rio com o oceano sob influência das marés, este se distribui nas duas fases, dissolvida e particulada, dependendo das condições ambientais. O movimento da água num estuário é influenciado pelas descargas fluviais e pelas marés na fronteira oceânica. A água salgada, por ser mais densa, penetra por baixo da água doce proveniente do rio a montante. Para estuários parcialmente ou bem misturados em termos de salinidade, observa-se uma estratificação vertical, que tende a ser destruída pela turbulência gerada pela maré. Esta zona de mistura é denominada turbidez máxima e se localiza mais a jusante com o aumento do volume fluvial e a montante com a amplitude da maré isso proporciona excelentes condições para a flocculação do material em suspensão e conseqüentemente deposição do material floculado. Por outro lado o contato da corrente marinha com o leito do estuário pode ressuspender os sedimentos injetando-os novamente na coluna d' água (Fernandes, 2001).

De um modo geral, os elementos químicos estudados neste trabalho possuem grande afinidade por grupamentos orgânicos. Estão presentes ainda em solução, compõem ainda os minerais, ou ainda estão adsorvidos a partículas inorgânicas, podendo acumular-se diretamente nos sedimentos de fundo ou entrar na cadeia alimentar através de organismos filtradores ou detritívoros. Isso lhes confere as propriedades de bioacumulação, biomagnificação e grande persistência no ambiente (Windom *et al.*, 1999; Evans *et al.*, 2003).

4.1. Comportamento do ^{210}Pb no ambiente

Os isótopos radioativos do chumbo são gerados pelo decaimento radioativo do ^{232}Th (^{212}Pb), ^{235}U (^{211}Pb) e ^{238}U (^{210}Pb). Os dois primeiros possuem meias-vidas muito curtas, portanto, não migram nos ambientes a longas distâncias, além disso, suas meias-vidas curtas dificultam suas determinações. Já o ^{210}Pb (meia vida 22,3 anos; Figura 5) pode ser incorporado a muitas matrizes ambientais.

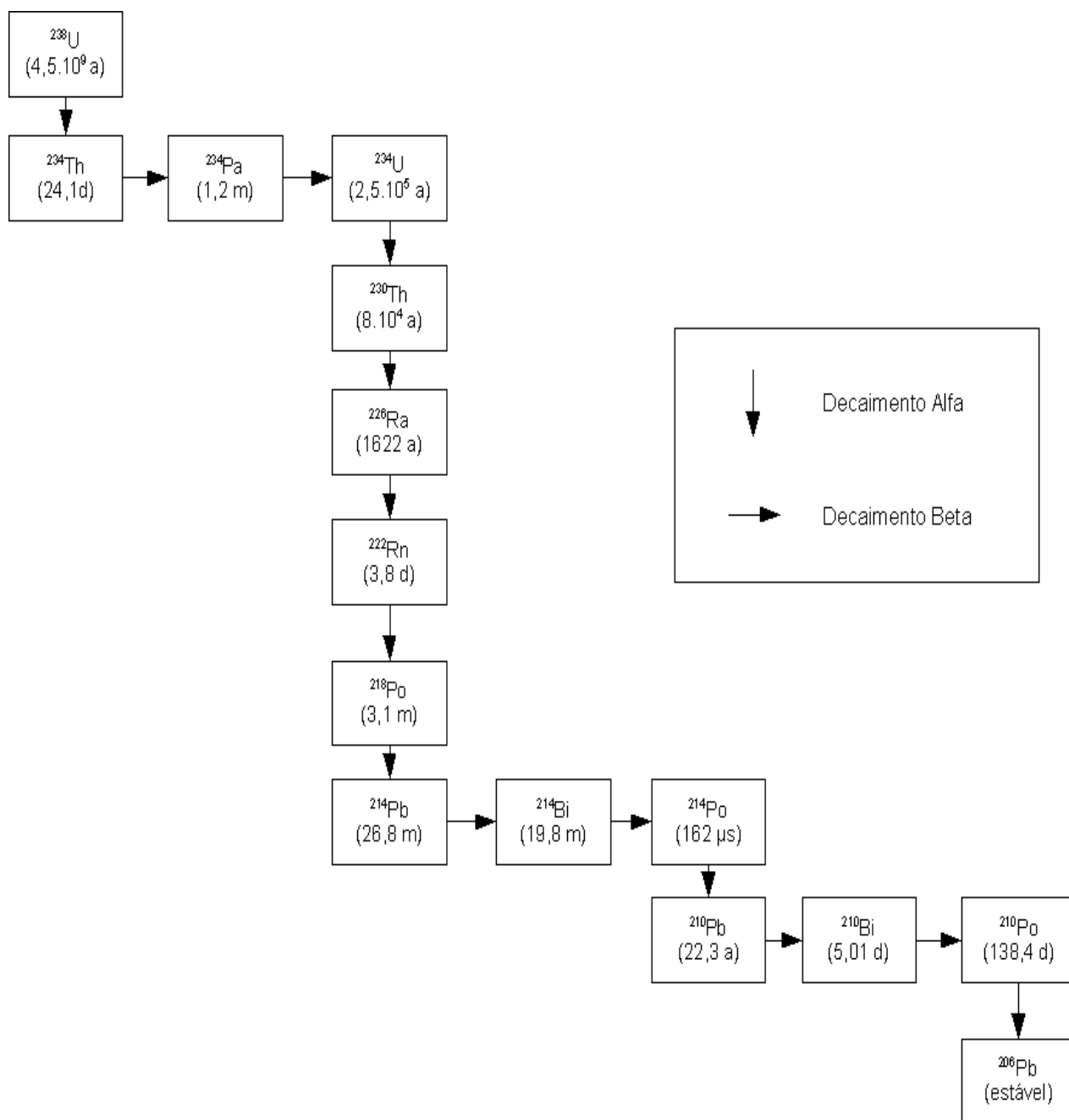


Figura 5. Série de decaimento do ^{238}U e seus filhos (Tauhata *et al.*, 2003)

Além da dessorção da fase sólida e do decaimento radioativo e subsequente difusão através dos poros intersticiais de solos e sedimentos, o chumbo pode se incorporar à fase aquosa por decaimento do ^{222}Rn atmosférico (Lauria, 2007) uma vez disperso na fase líquida, é absorvido pelo material particulado, num tempo de escala de dias a meses (Kasemsupaya, 1989). O chumbo proveniente da atmosfera, como consequência do decaimento do ^{222}Rn ($t_{1/2}$ vida de 3,8 dias (Figura 5) é uma ótima alternativa para a determinação da idade de sedimentos recentes (com até 100 anos), possui extrema tendência de se ligar a fase sólida. Esta fase é denominada de atmosférico ou não suportável radiologicamente, para diferenciá-lo do chumbo já existente no sedimento, presumivelmente em equilíbrio com o ^{226}Ra (Figura 6).

O método do ^{210}Pb é o mais indicado para datar ambientes lagunares e estuarinos com idades aproximadamente de 100 anos.

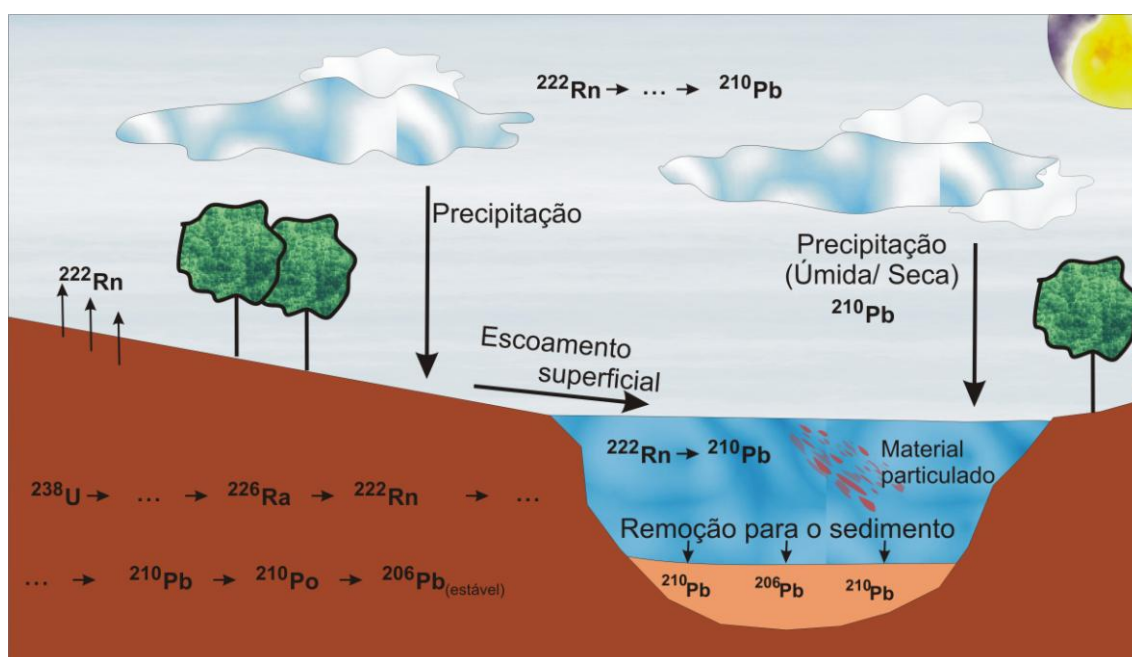


Figura 6. Comportamento do ^{210}Pb no ambiente (modificado de Godoy, 1998).

5. FONTES QUE CONTRIBUEM PARA A PRESENÇA DOS ELEMENTOS ESTUDADOS NO ESTUÁRIO DO RIO FORMOSO

Hoje a maioria dos estuários sofre algum tipo de impacto, o estuário do está sujeito às fontes naturais de contaminação como a ocorrência de rochas vulcânicas ali existentes e também às fontes antropogênicas como: lixo urbano, carcinicultura, avicultura, esgotos domésticos e hospitalares, que são lançados nas águas do estuário sem o devido tratamento. Por se tratar de uma região de intenso cultivo de cana de açúcar, sofre os efeitos do uso de defensivos agrícolas, fertilizantes e, recentemente, a pesca artesanal utilizando defensivos agrícolas. A Tabela 1 mostra um quadro relacionando contaminantes do estuário e suas origens.

Tabela 1. Fontes que contribuem para a concentração dos elementos químicos estudados no sedimento de fundo do estuário do Rio Formoso.

FONTES		ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES	REFERÊNCIAS
GEOGÊNICAS	ROCHAS VULCÂNICAS	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	Matos <i>et al.</i> (2004); Souza <i>et al</i> (2007); Pieranguele <i>et al</i> (2007)
	CANA DE AÇÚCAR	Mn, Zn, Pb, Cd, Cu, Co, Zn, Cr e As	Alloway,1995; Kienkens, 1990
ANTRÓPOGÊNICAS	ESGOTO IN NATURA	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	Costa, 2004
	LIXÕES	Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Cd, Zn e As	D`Almeida & Vilhena (2000).
	AVICULTURA	Cu, Zn e As	Alloway,1995
	CARCINICULTURA	Al, Cu, As, Fe e Mn	Rommel, 2005
	PESCA	Rondape, Barrage As, Pb, Mn e Zn	Alloway,1995

5.1. Lixões

Nas proximidades do estuário do Rio Formoso existem dois lixões, um na cidade de Tamandaré e a outra cidade de Rio Formoso. A decomposição dos resíduos sólidos sob a influência de agentes naturais (chuva e microrganismos) traz dois grandes inconvenientes: a produção de gás no aterro e o chorume. Esses são os dois vetores da poluição do lixão. O chorume é um líquido escuro produzido pela percolação de líquidos durante a decomposição do lixo, e este possui uma carga poluidora muitas vezes maior que o esgoto doméstico (Rita, 2000). Sua composição é bastante variável e tem o tempo como o principal fator modificador de sua composição química (Bahé, 2008) - Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do chorume em diferentes idades Valores em mg/L
Fonte: D`Almeida & Vilhena (2000).

Parâmetros	Idade do aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
Mn	75-125	0,06	0,06
Fe	210-325	6,3	0,6
Zn	10-30	0,4	0,1
Cu	-	< 0,5	< 0,5
Cd	-	< 0,05	< 0,05
Pb	-	0,5	1,0

5.2. Carcinicultura

A carcinicultura existente no estuário do Rio Formoso ocupa pouco mais de 22 ha (sendo 21 ha de um único proprietário; Figura 7). Os impactos causados por esse tipo de atividade começam com derrubada dos manguezais e posteriormente com a construção de tanques e canais (Tabela 3). E a limpeza freqüente dos tanques com liberação direta de efluentes para o estuário (Tabela 4).



Figura 7. Viveiros (v) de camarão no Estuário do Rio Formoso

Tabela 3. Impactos ambientais gerados pela carcinicultura Oliveira & Mattos, 2007.

Tipos de impactos	Causas	Efeito
Construção de barreiras, taludes e / ou tanques	Acúmulo de água no sedimento; Impedimento das águas de marés	Impedimento de trocas gasosas e hipersalinidade; evaporação da água do sedimento e aumento da temperatura e da salinidade
Construção de canais	Canalização e desvio do fluxo de água	Redução no aporte de nutrientes; acúmulo de substâncias tóxicas no sedimento
Sedimentação por erosão do talude e descarga de efluente	Sufocamento das raízes respiratórias	Impedimento das trocas gasosas
Contaminação por patógenos, hormônios, carrapaticidas, compostos químicos, resíduos alimentares e fertilizantes lançados por efluentes dos tanques	Aumento no aporte de efluentes; Acúmulo de matéria orgânica no sedimento Contaminação de peixes e mariscos por agentes patogênicos; Perda da qualidade das águas estuarinas; Contaminação por substâncias químicas	Efeito positivo- incremento no crescimento do mangue, e efeito negativo- excesso causa a mortandade de espécies vegetais e eutrofização da coluna d'água; Efeitos danosos na fauna e flora botânica; Mortandade das espécies de importância econômica; Queda da cadeia trófica; Morte das espécies da fauna e da flora dos estuários, manguezais e ecossistemas adjacentes
Introdução de espécies exóticas	Competição, destruição de habitat, predação	Ainda há poucos indícios e estudos que relatam tais alterações

A reprodução das condições ideais para esse tipo de atividade obriga o empreendedor a fazer uso de substâncias químicas, gerando efluentes que causam o comprometimento da qualidade das águas do estuário. Essas substâncias causam efeitos diretos ou indiretos na fauna estuarina, podendo aumentar a turvação e causar a sedimentação nas águas receptoras (Rommel, 2005).

Tabela 4. Substâncias químicas utilizadas na carcinicultura (Rommel, 2005).

PROBLEMA	TRATAMENTO
pH alto	Sulfato de Cobre
Presença de H ₂ S	Permanganato de Potássio
Ferro total alto	Permanganato de Potássio
Metais Pesados	EDTA dissódico
Sedimento elevado	Sulfato de Alumínio
Algas em excesso (<i>water bloom</i>)	Sulfato de Cobre Arsenito de Sódio
Fosfato alto	Sulfato ferroso; Sais de Alumínio e Cobre
Baixa Produtividade	Superfosfato Triplo; Fosfato de Amônio
Turbidez elevada	Superfosfato Triplo

5.3. Aviários

Atualmente a produção de frangos tem se caracterizado por produzir aves cada vez mais precoces para suprir as exigências de mercado. Isso só é possível com uso de aditivos químicos incorporados as rações consumidas pelas aves. Esse tipo de procedimento acarreta um aumento significativo no percentual de alguns elementos químico presentes na cama de frango, tais como: N 38%, P 20%, K 6%, Ca 12%, Mg 6%, Cu 22% Fe 14%, Mn 22% Zn 23% Cr 80% e Ni 93%. Todo esse material era descartado junto com a cama de frangos e usado como ração para ruminantes. Com a proibição desta prática o produtor passou a reutilizar a cama de frangos, aumentando assim a quantidade desses elementos no meio ambiente. Outra substância utilizada nos aviários a partir da década de 70 é o Roxarsone (ácido 4-Hidroxy-3-nitrobenoarsenico) um composto orgânico cuja fórmula (Figura 8), que é extensamente utilizado como aditivo alimentar para galinhas.

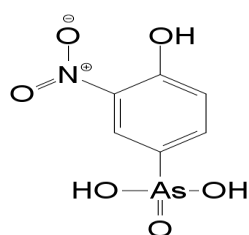


Figura 8. Roxarsone (ácido 4-Hidroxy-3-nitrobenoarsenico).

Quando misturado a ração na proporção de 50g/ 1000 kg de alimentos. Este produto tem a função de estimular o crescimento e controlar os parasitas intestinais. O uso desse produto deve ser suspenso 7 dias antes do abate. Cerca de 0,5 ppm dessa substância fica retida no tecido muscular das aves. O restante é excretado e descartado como esterco. Esse material depositado sobre o solo pode ser carregado e chegar aos estuários através dos rios. (Lasky *et al.*, 2004).

5.4. Cana de Açúcar

O cultivo de cana de açúcar na região circunvizinha ao estuário do Rio Formoso, constitui-se em uma das fontes mais significativas de contaminação do estuário. Este tipo de atividade contamina as águas superficiais, subterrâneas e o solo, por meio da prática excessiva de adubação química, corretivos minerais, aplicação de herbicidas e defensivos agrícolas (Campos *et al.*, 2005; Andrade & Diniz, 2007).

A aplicação de fertilizantes e pesticidas contribui para a adição de metais pesados no solo, que também atingem os sedimentos de drenagem, sendo os mais significativos são Mn, Zn e Pb (Kienkens, 1990). Os metais pesados fazem parte da formulação de vários agrotóxicos, como componente ativo, sendo que a maior contribuição vem dos sais de Zn, arsenatos de Cu e de Pb e compostos metalorgânicos. Estes fertilizantes, fungicidas, herbicidas e os inseticidas contêm metais pesados em diferentes composições, tanto como constituinte ativo quanto como impurezas (Alloway, 1995). O volume de produtos usados na agricultura é tão extenso que na Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, maior produtor de cana de açúcar do Brasil, foram registrados 63 ingredientes ativos, formulados em 173 marcas comerciais para a cultura de açúcar, assim distribuídos: 132 herbicidas, 29 inseticidas, 5 fungicidas, 5 reguladores de crescimento, 1 feromônio e 1 adjuvante. Esses produtos possuem meia vida bastante variada, oscilando entre 24 e 1.320 dias, demonstrando uma persistência ambiental bastante variada. Muitos destes apresentam uma baixa tendência de adsorção ao solo, isso os torna capaz chegar aos corpos d'água através de sua mobilidade (Armas *et al.*, 2005).

5.5. Pesca com defensivos agrícolas

No estuário do Rio Formoso os pescadores fazem uso de dois defensivos agrícolas (Melo, 2002). Para auxiliá-los na pesca: um pesticida denominado Barrage e um herbicida denominado Roundup. Embora não apresentem metais em suas fórmulas moleculares, podem conter estes metais como contaminantes, nas matérias primas que compõem sua formulação (Alloway, 1995).

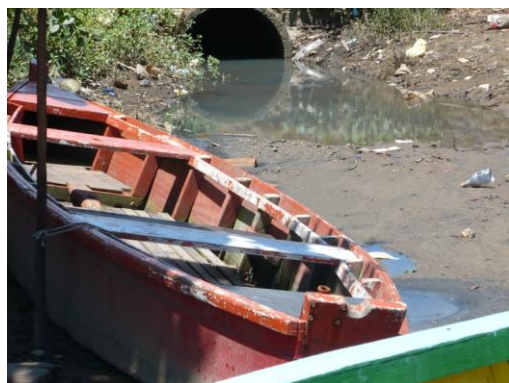
Roundup é um herbicida de amplo espectro, muito usado para eliminar plantas indesejáveis nos setores agrícolas e não-agrícolas. A US Environmental Protection Agency classifica esse herbicida como extremamente persistente, sua persistência superou cem dias nos testes de campo em Iowa e Nova York (Cox, 1998). Outro defensivo agrícola usado é o Barrage uma solução de 150g/l de Alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2,2-dimetil-3-(2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato (cypermethrin) é um carrapaticida, mosquicida, inseticida, piretroide para bovinos. Seu poder residual é de 8 a 14 dias. É indicado no controle da *Haematobia irritans* (mosca do chifre) (Caíres & castro, 2002). Apesar da advertência do próprio fabricante de que estes produtos são prejudiciais ao meio ambiente e muito tóxico para peixes, organismos aquáticos e insetos (Alloway, 1995), os mesmos continuam sendo utilizado na pesca do camarão.

5.6. Rochas vulcânicas

Nas proximidades do estuário do Rio Formoso existem alguns afloramentos de rochas vulcânicas, pertencentes à Formação Cabo. Estudos desenvolvidos em rochas vulcânicas diversas indicam que a composição química destas rochas pode conter, Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Cr, Co, Zn, e As (Matos *et al.*, 2004; Pierangele *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2007).

5.7. Esgotos

A poluição das águas é originada de diversas fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos e industriais, os deflúvios superficiais urbanos e agrícolas, estando, portanto associada ao uso e ocupação do solo (CETESB, 2001). Os esgotos de um modo geral contêm aproximadamente 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, em suspensão e dissolvidos (Von Sperling, 1996). Na região circunvizinha ao estuário do Rio Formoso não existe um tratamento adequado de esgotos, portanto os rios são o destino final de esgotos domésticos, industriais e hospitalares.



(a)



(b)

Figura 9. Lançamento de esgotos no Rio Formoso; (a) Tubulação usada para conduzir o esgoto doméstico da cidade de Rio Formoso; (b) Efluentes domésticos lançados no Rio Formoso.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Em fevereiro de 2006, foram coletados doze testemunhos no estuário do Rio Formoso, com auxílio de um testemunhador de PVC com um metro de comprimento e 75 mm de diâmetro, segundo metodologia adotada por Honorato (2002). A localização das estações de amostragens no canal principal do estuário foi previamente estabelecida com espaçamento de cerca de 500m uma da outra para dar representação espacial na parte estudada do estuário. Foram também estrategicamente posicionadas antes e após os principais efluentes. Algumas estações foram localizadas nos principais efluentes com este mesmo propósito. As coordenadas geográficas destas estações de amostragem foram obtidas com auxílio de GPS (Global Positioning System). (Apêndice 1)

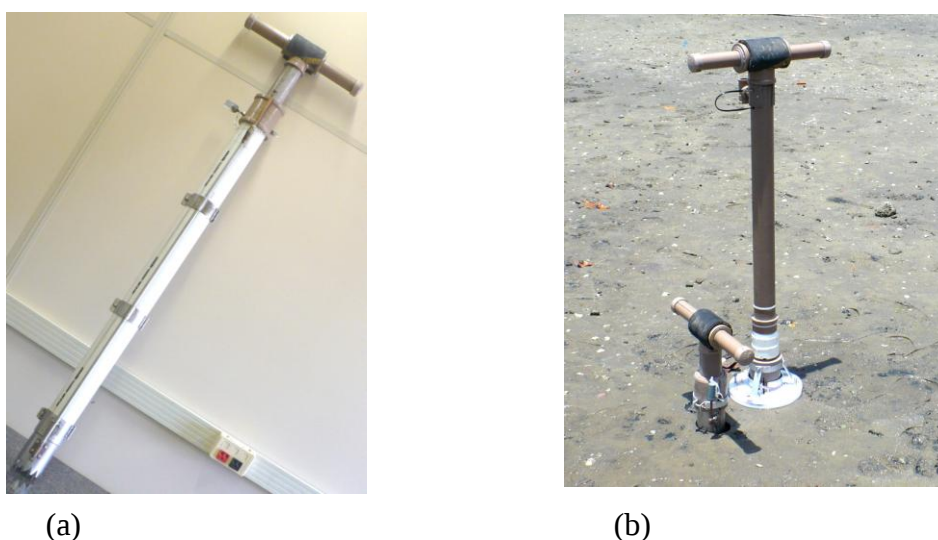


Figura 10. Amostrador de PVC; (a) Amostrador de PVC de perfil de sedimento; (b) Amostrador de PVC coletando o sedimento.

Após a coleta, os testemunhos foram congelados e mantidos assim até o início da etapa de laboratório, este procedimento limita a atividade química e biológica dos sedimentos coletados (Souza, 2007). No laboratório os testemunhos foram descongelados, seccionados a cada 3 cm, produzindo-se várias amostras que foram pesadas. Ainda úmidas cada uma das amostras foram homogeneizadas em duas alíquotas. A primeira alíquota para ser utilizada na determinação das concentrações dos metais Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Cd, Co, Pb além do As. A segunda, para ser utilizada na determinação de matéria orgânica, carbonatos totais e datação pelo método do ^{210}Pb .

6.1. Determinação de metais pesados

Os sedimentos destinados às análises geoquímicas, foram peneirados ainda úmidos, utilizando-se para esse fim uma peneira plástica com 63 μ m de abertura para se obter a fração fina (silte+argila), não foram feitas análises granulométricas das amostras só a parte destinada a Geoquímica sofreu este procedimento. O material obtido foi seco em estufa a 40° C, pesados 0,5g do mesmo e lixiviados com HCl por 1 hora. Em seguida os lixiviados foram filtrados, transferidos para um frasco de polietileno e avolumados até aproximadamente 50 mL com HNO₃ a 2%, de acordo com a metodologia proposta por Sutherland (2002). As concentrações dos metais e As foram determinadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e forno de grafite (GFAAS) utilizando um equipamento Varian modelo GT 110, com lâmpadas de catodo oco.



Figura 11. Espectrofotômetro de absorção atômica utilizado para análises geoquímicas

6.2. Determinação de matéria orgânica e carbonatos totais

A segunda alíquota de cada amostra foi seca a temperatura ambiente. Em seguida foi desagregada com o auxílio de almofariz e pistilo, e posteriormente peneirada com peneira plástica de 2 mm de abertura para eliminar impurezas como seixos, pedaços de madeira, folhas e restos de animais, evitando assim possíveis interferências nos resultados das análises.

Para determinação da concentração de matéria orgânica pesou-se 1g de amostra em cadinho de porcelana, colocou-se na mufla a uma temperatura de 360°C mantendo-se nessas condições por 1 hora. Após este período, os cadinhos foram transferidos para um dessecador, resfriados e pesados, de acordo com a metodologia proposta por Kralik (1999). Os resultados foram expressos em percentagem, utilizando-se a seguinte equação:

$$\% \text{ MO} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100$$

Onde:

P₁- é a massa de sedimento antes do aquecimento

P₂- é a massa de sedimento após aquecimento

Para determinação da concentração de carbonatos totais, a alíquota da amostra obtida no momento do P₂ na determinação de matéria orgânica foi novamente aquecida em mufla a 1050°C por 1 hora. Em seguida esta alíquota foi resfriada no dessecador até temperatura ambiente e pesada novamente em balança analítica obtendo-se o peso P₃ (Kralik 1999). O percentual de carbonatos totais é determinado usando-se a equação:

$$\% \text{ CO}_3 \text{ (total)} = \frac{(P_2 - P_3)}{P_2} \times 100$$

Onde:

P₂ Peso inicial

P₃ Peso final após aquecimento a 1.050° C

6.3. Determinação da concentração de ^{210}Pb

Para determinação da concentração de ^{210}Pb pesou-se 5g do sedimento peneirado anteriormente, adicionou-se aproximadamente 1g de cloridrato de hidroxilamina, 1000 μL de carreador de chumbo (chumbo metálico + HNO_3 20 mg/mL) e 100mL de HBr 0,5M. A mistura foi mantida sob forte agitação por 12 horas. Terminada a agitação filtrou-se a mistura e transferiu-se para um frasco de polietileno.

Em seguida, fez-se percolar o material filtrado através da coluna de troca iônica contendo a resina (Resina DOWEX 1x8 Clorídrica 50-100 mesh básica) (Figura 10). O Pb retido na coluna foi extraído com 100 mL de uma solução de HNO_3 1mol.L $^{-1}$. A solução obtida foi transferida para um béquer de 250 mL e aquecida em chapa até quase seca, e avolumada até 50 mL com água deionizada (condutividade elétrica de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).



Figura 12. Extração do Pb-210 pela coluna de troca iônica

Ajustou-se o pH desta solução entre 4,5-5,0 com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 40% usando vermelho de metila como indicador. Após o ajuste do pH, as soluções foram aquecidas até ebulição e adicionados 2 mL de cromato de sódio para a precipitação do chumbo (Figura 13).



(a)



(b)

Figura 13. Precipitação do Pb-210 com o reagente cromato de sódio. (a) Adição do reagente; (b) Precipitação do material contendo Pb.

O precipitado foi resfriado e filtrado em sistema do tipo Millipore, utilizando-se filtro de papel de celulose com $0,45\mu\text{m}$ de abertura de poro, previamente tarado (Figura14).



Figura 14. Precipitado de ^{210}Pb filtrado em papel Millipore $0,45\mu\text{m}$.

Os filtros de papel contendo o material depositado foram secos em estufa a 80°C por 20 minutos, em seguida foram pesados para se determinar o rendimento químico.

Foram cobertos com papel contacto e após 10 dias, tempo necessário para que os elementos químicos ^{210}Pb e ^{210}Bi entrem em equilíbrio conforme equação:

$A_f = A_p (1 - e^{-\lambda t})$, procedida a leitura no detector α , β ., de acordo com metodologia proposta por Godoy *et al.*, (1998). (Figura 13)

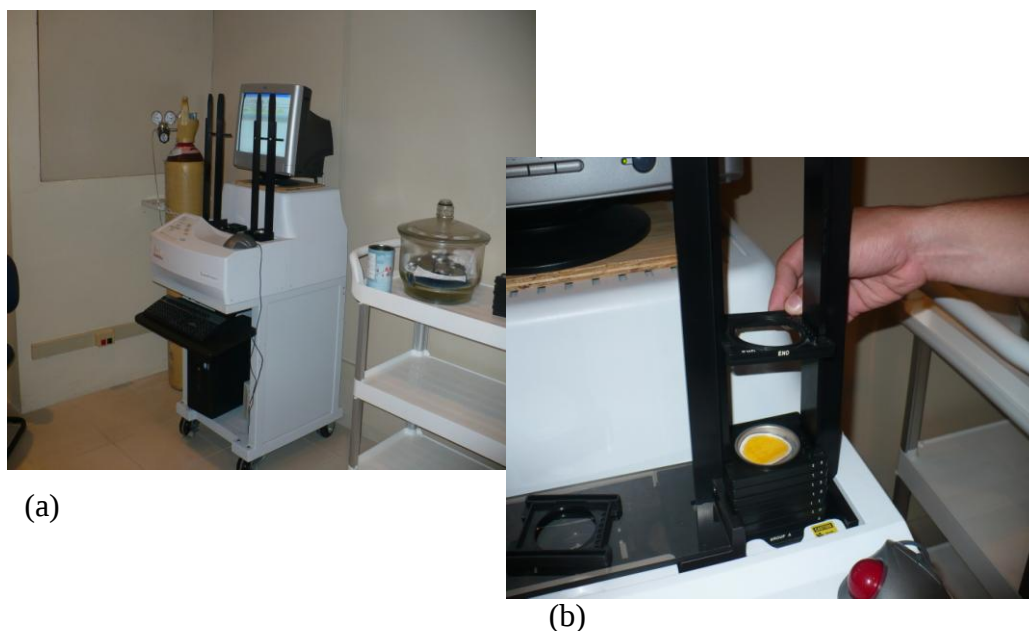


Figura 15. Equipamento para medida de partículas alfa e beta (Detector Proporcional de Fluxo Gasoso - marca Canberra modelo S5 XLB); (a) Visão geral do detector α , β e (b) Detalhe de colocação das amostras para leitura.

Para a determinação das idades dos sedimentos neste trabalho, utilizou-se o modelo (CRS), as diversas ações provocadas pelo homem no ambiente podem produzir mudanças significativas na taxa de acúmulo de sedimentos no ambiente. Quando este fato ocorre, o perfil contendo o ^{210}Pb não suportado ao longo da coluna de sedimentos não é linear e utilizamos este modelo que baseia-se nas suposições de que:

1- ^{210}Pb não suportado é suprido a uma taxa constante para os sedimentos através do tempo;

2-A concentração inicial de ^{210}Pb no sedimento é variável;

3-A taxa de influxo do sedimento é variável (Noller, 2000).

Inicialmente desenvolvido por Goldeberg em 1963, este método busca determinar a idade de qualquer profundidade dentro de uma coluna de sedimentos.

Primeiro a concentração de ^{210}Pb não suportado $[C_0(t)]$ no sedimento de (t) anos de idade deve conformar-se ao argumento de que:

$$C_0(t) r(t) = \text{constante}$$

Onde:

r - é a taxa de sedimentação de massa seca no tempo.

Segundo, a qualquer profundidade (x) na coluna de sedimentos, a atividade do ^{210}Pb não suportado (C_x) é relacionada pela lei de desintegração radioativa:

$$C_x = C_0 e^{-\lambda t}$$

Onde: λ é constante de desintegração para o ^{210}Pb .

Partindo dessa equação Appley & Oldfield (1978) desenvolveram uma relação para a idade de um depósito à profundidade x :

$$T = \frac{1}{\lambda} \log \left[\frac{A_0}{A_x} \right]$$

Onde:

A_0 é atividade integrada residual total em Bq/cm^2

A_x coeficiente atividade integrada residual abaixo da profundidade x Bq/cm^2 .

6.4. Controle de qualidade das amostras

A exatidão das análises foi determinada utilizando-se o material certificado (padrão) IAEA-SOIL-7 (*trace elements in soil*). A análise do padrão mostrou que a exatidão pode ser considerada satisfatória, pois os valores obtidos na leitura do material certificado para os elementos estudados neste trabalho estão no intervalo estabelecido pelo fabricante como mostra a (Tabela 5). Para a precisão das análises, as amostras foram analisadas em duplicatas e suas concentrações calculadas como sendo a média aritmética desses resultados (Apêndice 14-25). O limite de detecção foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão da análise de dez brancos INMETRO (2003).

Durante todo processo analítico, foram utilizados ácidos com alto grau de pureza (sub-boiling e suprapuro Merck) e água deionizada com condutividade elétrica de $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$. Todo material utilizado (vidrarias, espátulas, frascos de PVC, etc.) foi descontaminado, sendo imersos em solução de extran a 5% por 24 h, enxaguando-se exaustivamente com água deionizada $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$. Em seguida foram imersos em solução de ácido nítrico a 10% por 24h, enxaguados e secos em capelas de fluxo laminar. Esse procedimento minimiza os riscos de contaminação das amostras.

Tabela 5. Composição do material de referência (padrão) utilizado, os resultados apresentados foram obtidos com digestão total.

IAEA – SOIL - 7			
Traços de elementos no solo			
Elemento	Valor recomendado mg/kg^{-1}	Intervalo de confiança 95% mg/kg^{-1}	Valor Obtido mg/kg^{-1}
As	13,4	12,5 – 14,2	12,9
Co	8,9	8,4 – 10,1	9,7
Cr	60	49 – 74	56,2
Cu	11	9 – 13	9,8
Mn	631	604 - 650	613,2
Pb	60	55 –71	55,8
Zn	104	101 – 113	108,1
Al	47.000	44.000 – 51.000	46.182
Cd	1,3	1,1 – 2,7	1,7
Fe	25.700	25.200 – 26.300	24.172

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no estuário do Rio Formoso foram tabelados (Apêndice 14-25), e com os mesmos foram elaborados gráficos relacionando concentrações vs idade vs profundidade, e matrizes de correlação (Apêndice 26-38). Estes resultados foram também comparados com os de referência estabelecidos pelas agências ambientais do Canadá e dos Estados Unidos, assim como as concentrações de elementos químicos obtidos em outros estuários do Nordeste brasileiro. As distribuições verticais (temporal) das concentrações dos elementos são descritas e avaliadas detalhadamente neste capítulo.

Optou-se por não se discutir abaixo os testemunhos 01, 05 e 10, por não ter sido possível se determinar as idades nos mesmos. Os dados geoquímicos foram tratados em gráficos concentrações vs profundidade, e os mesmos encontram-se nos Apêndices 2 a 13.

7.1. Distribuição vertical de concentrações nos testemunhos

O comportamento dos elementos químicos aqui determinados está descrito detalhadamente abaixo. Essa descrição procura relacionar as variações apresentadas por cada elemento na distribuição vertical das concentrações ao longo dos testemunhos, associando idade, profundidade e as concentrações do mesmo.

Os testemunhos 1 e 10 apresentaram as concentrações de ^{210}Pb abaixo do limite de detecção, nestes testemunhos existe uma grande quantidade de areia o que prejudica a retenção do ^{210}Pb utilizado para determinar as idades dos sedimentos, por esta razão não estão descritos abaixo. O testemunho 5 apresentou-se muito fluido e com excesso de material detrítico, também inviabilizando a determinação do ^{210}Pb utilizado para datação.

Testemunho 02:

O Al apresenta sua maior concentração (1.833 mg.kg^{-1}) no intervalo 42-45 cm de profundidade, que corresponde a uma idade superior a 77,9 anos. A partir desta profundidade até o topo do testemunho, observa-se uma tendência à diminuição progressiva nas concentrações de Al. Esta diminuição pode ser devido à diminuição da

quantidade da fração argila dos sedimentos, mas não se dispõe de dados analíticos dessa fração para se afirmar isto.

O Fe apresenta sua concentração máxima no intervalo 12-15 cm com 9.194 mg.kg^{-1} , em seguida decresce em direção ao topo do testemunho e estabiliza-se.

O Mn a partir do intervalo 15-18 cm com idade 14,2 anos de idade, sua concentração começa a crescer atingindo o máximo de $51,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo de profundidade 6-9 cm (5,6 anos). A partir deste intervalo em direção ao topo do testemunho, há uma diminuição das concentrações e mantendo-se constante até o topo.

As concentrações do As cresce da base em direção ao topo do testemunho até a profundidade 21-24 cm, quando atinge o valor máximo de concentração (10 mg.kg^{-1} , em 22,9 anos). Isto pode representar uma tendência ao incremento de As antropogênico, que se dá em direção à época mais recente. Entretanto, da profundidade 21-24 cm em direção ao topo, registra-se uma tendência à diminuição progressiva das concentrações de As, que contrária ao incremento antropogênico.

O Cu apresenta um crescimento em sua concentração a partir do perfil 33-36 cm em direção ao topo do testemunho até atingir sua concentração máxima de $6,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 21-24 cm de profundidade (22,9 anos de idade). A partir desta profundidade em direção ao topo do testemunho há uma diminuição progressiva das concentrações.

O Pb mostra uma tendência à diminuição em sua concentração desde a base até o topo do testemunho, com um pico anômalo de concentração de 13 mg.kg^{-1} no intervalo 36-39 cm de profundidade (em 62,3 anos).

O Zn apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, apresentando três concentrações relativamente anômalas nas profundidades 42-45 cm (56 mg.kg^{-1} , em uma idade maior que 77,9 anos), 15-18 cm (60 mg.kg^{-1} , em 14,2 anos) e 0-3 cm (56 mg.kg^{-1} , em 1,7 anos).

O Cd apresenta um aumento em sua concentração a partir do perfil 39-42 cm em direção ao topo do testemunho até atingir sua concentração máxima de $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 21-24 cm (em 22,9 anos). A partir desta profundidade em direção ao topo do testemunho há uma diminuição progressiva das concentrações.

O Cr apresenta sua maior concentração de $4,86 \text{ mg.kg}^{-1}$ na base do testemunho na profundidade 45-48 cm (em 77,9 anos), mostrando uma tendência à diminuição progressiva de suas concentrações em direção do topo do testemunho.

O Co apresenta suas menores concentrações na base do testemunho, sendo que sua concentração começa a aumentar a partir do intervalo 39-42 cm de profundidade em direção ao topo do testemunho, apresentando um pico de maior concentração de $3,96 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 18-21 cm (em 18,1 anos). Posteriormente mostra uma tendência à diminuição de sua concentração na direção do topo do testemunho.

Testemunho 03:

O Al apresenta sua maior concentração 2.635 mg.kg^{-1} no intervalo 30-33 cm de profundidade que corresponde a uma idade 57,6 anos. De um modo geral mostra uma tendência à diminuição progressiva das concentrações em direção ao topo do testemunho.

O Fe apresenta dois picos com concentrações mais elevadas nas profundidades 24-27 cm (8.553 mg.kg^{-1} , em uma idade 38,1 anos) e 18-21 cm (8.481 mg.kg^{-1} , em 28,9 anos), apresentando no geral uma distribuição vertical das concentrações irregular.

O Mn apresenta sua maior concentração no intervalo 21-24 cm de profundidade com concentração $14,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 30,5 anos, próximo do intervalo de concentração anômala registrada para o Fe.

O Cd apresenta sua maior concentração $0,072 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 27-30 cm com, em seguida sua concentração tende a decrescer em direção ao topo do testemunho (idade recente).

O Co apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, sua concentração cresce a partir do intervalo 6-9 cm, até o topo do testemunho quando este elemento atinge sua concentração máxima $0,87 \text{ mg.kg}^{-1}$. Apresenta outras duas concentrações anômalas nos intervalos de profundidade de 18-21 cm $0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$ com 28,9 anos de idade e 24-27 cm $0,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ com 38,1 anos de idade, que coincidem com as anomalias verificadas na distribuição vertical do Fe.

O Zn apresenta uma distribuição vertical relativamente uniforme das concentrações com um valor máximo de concentração de 48 mg.kg^{-1} no intervalo 3-6 cm (5,8 anos), e outra anomalia de concentração 35 mg.kg^{-1} no intervalo 27-30 cm (46,7 anos).

O Cr apresenta sua maior concentração de $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo de profundidade 36-39 cm (idade superior a 74,6 anos), sendo que a distribuição diminui progressivamente e fica relativamente uniforme até o intervalo 6-9 cm. Apresenta outra anomalia de $6,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo de 3-6 cm (5,8 anos atrás).

O Cu apresenta um incremento notório a partir do intervalo 6-9 cm com 9,5 anos de idade em direção ao topo do testemunho, quando atinge sua concentração máxima de $8,0 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O As apresenta um pico anômalo, sua maior concentração no intervalo 24-27 cm com $7,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 38,1 anos de idade. Decrescendo em seguida, de forma errática, em direção do topo do testemunho.

O Pb apresenta uma concentração crescente a partir do intervalo 12-15 cm com 17,1 anos de idade, até atingir sua concentração máxima no topo do testemunho com $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Testemunho 04:

O Al apresenta um aumento acentuado a partir do intervalo 9-12 cm em direção ao topo do testemunho, quando atinge sua maior concentração com 2.485 mg.kg^{-1} , com 1,0 ano de idade. Este aumento pode estar relacionado ao aumento da quantidade da fração argila dos sedimentos, mas não se dispõe de dados analíticos dessa fração para se afirmar isto.

O Mn apresenta um aumento progressivo em direção ao topo do testemunho a partir do intervalo 36-39 cm com idade 45,6 anos, atingindo sua concentração máxima de $28,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 24-27 cm cuja idade corresponde a 29,6 anos. Em seguida decresce na direção do topo do testemunho.

O Fe apresenta sua maior concentração 6.901 mg.kg^{-1} no intervalo 15-18 cm de profundidade que corresponde a uma idade 17, 1 anos. Diminui e Volta a apresentar novo aumento nos dias atuais a partir do intervalo 6-9 cm com 6,7 anos de idade até o topo do testemunho.

O Cd apresenta sua maior concentração próximo a base do testemunho no intervalo 42-45 cm com $0,102 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 68 anos. Decresce e volta a aumentar a partir do perfil 6-9 cm em direção ao topo do testemunho.

O Cr mantém-se estável até o intervalo 12-15 cm quando sua concentração começa a aumentar em direção ao topo do testemunho até atingir sua concentração máxima $7,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 0-3 cm

O Pb apresenta uma concentração que aumenta a partir do perfil 9-12cm , até atingir a concentração máxima no topo do testemunho com $5,3 \text{ mg.kg}^{-1}$

O Co apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, mostrando um pico com sua maior concentração $1,91 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 27-30 cm com idade 34,4 anos.

O Cu apresenta concentrações relativamente baixas e constantes na base do testemunho até o intervalo de profundidade 33-36 cm (45,6 anos atrás), que podem ser considerados valores de referência das concentrações naturais da área. Do intervalo 33-36 cm a 24-27 cm há uma tendência ao aumento progressivo das concentrações até atingir $5,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 29,6 anos. Em seguida as concentrações diminuem progressivamente até 9-12 cm (10 anos) e voltam a aumentar progressivamente em direção ao topo.

O Zn apresenta um pico anômalo de concentração 55 mg.kg^{-1} , no intervalo 15-18 cm com 17,1 anos. Diminuindo em seguida até o topo do testemunho.

O As apresenta uma concentração crescente da base do testemunho em direção ao topo, atingindo sua concentração o máxima no intervalo 12-15 cm cuja concentração é de 7 mg.kg^{-1} e sua idade é de 13,4 anos. Decrescendo em seguida em direção ao topo do testemunho

Testemunho 06:

O Fe apresenta suas menores concentrações na base do testemunho, a partir do intervalo 36-39 cm aumenta progressivamente em direção ao topo do testemunho quando atinge sua maior concentração 6.299 mg.kg^{-1} .

O Al apresenta uma distribuição com diminuição progressiva das concentrações da base do testemunho até o intervalo 33-36 cm de profundidade com idade superior a 85 anos, quando muda para uma tendência de crescimento gradativo das concentrações até o topo do testemunho, quando atinge sua concentração máxima com 2.739 mg.kg^{-1} , a 1,9 anos atrás.

O Mn apresenta uma distribuição com aumento progressivo de suas concentrações da base do testemunho até o intervalo de profundidade de 21-24 cm (66 anos atrás), quando passa a demonstrar uma tendência a uma diminuição progressiva em direção ao topo do testemunho. Os valores máximos de concentração atingem $11,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 6-9 cm de profundidade (15,1 anos) e $11,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 3-6 cm de profundidade (7,4 anos).

O Cd apresenta suas menores concentrações na base do testemunho, sendo que as mesmas aumentam até o intervalo de profundidade de 24-27 cm, quando atinge sua

concentração máxima de $0,171 \text{ mg.kg}^{-1}$ a 75,3 anos atrás. A partir desta profundidade as concentrações diminuem e se mantêm estáveis até o topo do testemunho.

O Cr apresenta uma distribuição vertical das concentrações relativamente regular ao longo do testemunho, em torno do valor máximo $7,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ (intervalo 27-30 cm a 85 anos).

O Pb apresenta um comportamento regular na distribuição vertical das suas concentrações, da base do testemunho até o intervalo 6-9cm, quando a partir desta profundidade mostra um aumento de suas concentrações até o topo do testemunho, onde atinge o máximo de $7,0 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O Co apresenta uma distribuição relativamente constante da base ao topo do testemunho, com sua concentração máxima no intervalo de profundidade de 36-39 cm, com $0,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade superior a 85 anos.

O elemento químico Cu apresenta um pico anômalo em sua concentração no intervalo 39-42 cm, sendo de $23,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ (idade superior a 85 anos).

O Zn apresenta uma distribuição vertical das concentrações relativamente constantes ao longo do testemunho, com uma concentração máxima de 83 mg.kg^{-1} , no intervalo de profundidade 12-15 a 39,8 anos atrás.

O As apresenta suas concentrações relativamente constantes da base do testemunho 6 até a profundidade 27-30 cm, quando possui uma tendência ao aumento das suas concentrações até o intervalo 21-24 cm (66 anos atrás), onde atinge o valor máximo de $7,30 \text{ mg.kg}^{-1}$. Dessa profundidade até o topo do testemunho, as concentrações do As decrescem progressivamente. Este comportamento pode evidenciar uma contribuição de ordem geogênica para o As, tendo em vista que contraria ao aumento das concentrações em direção à época recente, que é esperado quando envolve fontes antropogênicas.

Testemunho 07:

O Al apresenta sua maior concentração na base do testemunho no intervalo 36-39 cm com 2.792 mg.kg^{-1} , que corresponde a uma idade superior a 84,4 anos.

O Mn apresenta dois picos com iguais concentrações na base do testemunho no intervalo 36-39 cm com os quais correspondem a suas maiores concentrações $49,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, correspondendo a idades superiores a 84,4 anos.

O Fe apresenta sua maior concentração na base do testemunho. Este elemento atingiu sua concentração máxima no intervalo 36-39 cm, com 8.562 mg.kg^{-1} , correspondendo a idade superior a 84,4 anos.

O Zn apresenta um pico anômalo, sua maior concentração no intervalo 21-24 cm com 59 mg.kg^{-1} e 84,4 anos de idade. Diminuindo em seguida na direção do topo do testemunho.

O Cu apresenta sua maior concentração $8,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ ocorre no intervalo 15-18 cm com 57 anos de idade. Diminuindo em seguida na direção do topo do testemunho.

O Co apresenta sua maior concentração na base do testemunho no intervalo 36-39 cm com $1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade superior a 84,4 anos. Diminuindo em seguida na direção do topo do testemunho, onde apresenta suas menores concentrações.

O As apresenta suas maiores concentrações na base do testemunho, essas concentrações estão nos intervalos 36-39 cm ($18,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ em uma idade superior a 84,4 anos), 33-36cm ($18,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ em uma idade superior a 84,4 anos), 30-33cm ($13,41 \text{ mg.kg}^{-1}$ em uma idade superior a 84,4 anos), 27-30cm ($14,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ em uma idade superior a 84,4 anos), 24-27 cm ($14,41 \text{ mg.kg}^{-1}$ em uma idade superior a 84,4 anos), 21-24 cm ($15,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 84,4 anos), 18-21 cm ($15,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 69,4 anos) e 15-18 cm ($9,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ em 57 anos). A maior concentração de As é de $18,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, encontrado no intervalo de profundidade 36-39 cm. Considerando-se uma taxa de sedimentação constante e as idades obtidas para este testemunho, pode-se estimar que este valor máximo corresponde a cerca de 140 anos atrás.

O Pb apresenta suas menores estão na base do testemunho. A partir do intervalo 9-12 cm sua concentração começa a subir em direção ao topo do testemunho, onde atinge o valor máximo de $6,7 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O Cr apresenta um aumento progressivo em direção ao topo do testemunho. Partir do intervalo 15-18 cm, até atinge sua maior concentração com $6,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ no topo do testemunho.

Testemunho 08:

O Al apresenta sua maior concentração 3.895 mg.kg^{-1} no intervalo 18-21 cm de profundidade, com idade correspondente 24,2 anos.

O Mn apresenta um crescimento gradativo da base em direção ao topo do testemunho, atinge sua maior concentração na atualidade com 42 mg.kg^{-1} no intervalo 0-3cm.

O Fe apresenta seu maior pico de concentração no intervalo de 33-36 cm com 8.787 mg.kg^{-1} , correspondendo a uma idade 60,8 anos. Diminui e volta a aumentar a partir do intervalo 12-15 cm em direção ao topo do testemunho.

O Zn apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, apresentando quatro concentrações relativamente anômalas nas profundidades 33-36 cm (58 mg.kg^{-1} , em uma idade 60,8 anos), 30-33 cm (57 mg.kg^{-1} , em uma idade superior a 43,5 anos), 27-30 cm ($51,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, em 43,5 anos) e 3-6 cm (52 mg.kg^{-1} , em 4,2 anos).

O Cr apresenta sua maior concentração próximo ao topo do testemunho, com $8,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 4,2 anos. Diminuindo em seguida em direção ao topo do testemunho.

O As apresenta sua maior concentração no intervalo 27-30 cm com $3,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 43,5 anos diminui em seguida e mantém-se estável até o topo do testemunho.

O Co apresenta as menores concentrações na base do testemunho, a partir do intervalo 9-12 cm começa a crescer em direção ao topo do testemunho onde atinge a concentração máxima com $0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O Pb apresenta uma concentração uniforme da base até o intervalo 6-9 cm de profundidade, correspondente a 7,9 anos de idade. A partir deste intervalo sua concentração aumenta em direção topo do testemunho, quando atinge sua concentração máxima neste testemunho ($6,7 \text{ mg.kg}^{-1}$). Isto pode representar uma fonte de ordem antropogênica, pois revela uma tendência ao incremento em direção à época mais recente.

Testemunho 09:

O Al apresenta sua maior concentração 3.763 mg.kg^{-1} no intervalo 27-30 cm correspondendo a uma idade 58,7 anos. A partir do intervalo 9-12 cm começa a diminuir em direção ao topo do testemunho onde apresenta sua menor concentração 2.895 mg.kg^{-1} no intervalo 0-3 cm.

O Fe apresenta seu maior pico de concentração $13.876 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 24-27 cm e 47,3 anos de idade. Posteriormente mostra um decréscimo na direção do topo do testemunho.

O Mn apresenta sua maior concentração $19,6 \text{ mg.kg}^{-1}$, no intervalo 21-24 cm de profundidade e 37 anos de idade. A partir do intervalo 6-9 cm este elemento mostra uma queda gradativa em sua concentração, até atingir sua menor concentração $10,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ no topo do testemunho.

O Cd apresenta suas concentrações relativamente baixas e constantes da base até o topo do testemunho. Este comportamento observado na distribuição vertical do Cd pode revelar que tais concentrações podem ser consideradas valores de referência das concentrações naturais da área.

O Cr apresenta sua maior concentração no intervalo com concentração 12-15 cm com $8,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 17,5 anos de idade. Em seguida decresce e se mantém estável até o topo do testemunho.

O Pb apresenta um crescimento progressivo em sua concentração a partir do intervalo 9-12 cm, com idade 13,5 anos até o topo do testemunho onde atinge sua concentração máxima com $3,8 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O As apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, mostrando seu maior pico de concentração no intervalo 18-21 cm com $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, em uma idade 28,9 anos.

O Co apresenta sua maior concentração no intervalo 24-27 cm com $0,69 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 47,3 anos de idade. Diminui e volta a aumentar a partir do intervalo 6-9 cm na direção do topo do testemunho.

O Cu suas menores concentrações deste elemento estão localizadas na base do testemunho. No intervalo 3-6 cm ocorre a maior concentração deste com $6,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 5,2 anos de idade.

O Zn apresenta um aumento a partir do intervalo 9-12 cm até atingir sua concentração máxima com 31 mg.kg^{-1} e idade 5,2 anos. Diminuindo em seguida na direção do topo do testemunho.

Testemunho 11:

O Al apresenta sua maior concentração 2.440 mg.kg^{-1} , no intervalo 18-21 cm de profundidade e 36,6 anos de idade. A partir do intervalo 6-9 cm este elemento mostra um crescimento gradativo em sua concentração na direção do topo do testemunho.

O Fe apresenta suas concentrações relativamente estáveis da base em direção ao topo do testemunho até o intervalo 30-33 cm de profundidade, as concentrações encontradas podem ser consideradas como valores de referência das concentrações naturais da área. A partir daí apresenta um pico anômalo com $13.839 \text{ mg.kg}^{-1}$, no intervalo 27-30 cm de profundidade e idade de 55,7 anos, em seguida suas concentrações diminuem e voltando aos valores da base. A partir do intervalo 6-9 cm mostra discreto aumento em direção ao topo do testemunho.

O Mn apresenta um crescimento a partir do intervalo 6-9 cm até atingir sua concentração máxima com 33 mg.kg^{-1} no intervalo 0-3 cm.

O Cr a partir do intervalo 15-18 cm apresenta um discreto aumento em direção ao topo do testemunho, até o intervalo 9-12 cm onde ocorre sua maior concentração com $7,41 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 12,4 anos.

O Pb suas menores concentrações estão localizadas na base do testemunho. A partir do intervalo 18-21 cm mostra um aumento progressivo na direção do topo do testemunho, no intervalo 6-9 cm ocorre seu maior pico de concentração com $2,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade de 8,3 anos. Diminuindo em seguida na direção do topo. A diminuição da concentração deste elemento na atualidade sugere que este comportamento seja ocasionado possivelmente por um aporte geogênico.

O As apresenta suas menores concentrações na base do testemunho. No intervalo 15-18 cm aumenta até atingir seu maior pico de concentração com $3,38 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade de 23,2 anos. Em seguida sua concentração diminui até o topo do testemunho.

O Co a partir do perfil 15-18 cm apresenta um crescimento progressivo na direção do topo do testemunho, onde ocorre seu maior pico de concentração com $0,68 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O Cu sua menor concentração ocorre na base do testemunho com $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$, a partir do intervalo 15-18 cm ocorre um aumento na concentração deste elemento em direção ao topo do testemunho, até o intervalo 3-6 cm onde ocorre sua maior concentração com $6,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e idade 4,9 anos.

O Zn a partir do intervalo de 15-18 cm este elemento sofre um aumento progressivo em sua concentração na direção do topo do testemunho, até atingir sua concentração máxima no testemunho com 42 mg.kg^{-1} , no intervalo 0-3cm.

O Cd apresenta dois picos anômalos nos intervalos 30-33 cm e 45-48 cm cujas concentrações são $0,062$ e $0,063 \text{ mg.kg}^{-1}$, nas idades 62,9 anos e a segunda superior a 82,9 anos. Posteriormente diminui e estabiliza-se no topo do testemunho.

Testemunho 12:

O Al apresenta sua maior concentração 3.247 mg.kg^{-1} , no intervalo 24-27 cm de profundidade e 48,1 anos de idade. Em seguida decresce até o topo do testemunho apresentado sua menor concentração.

O Mn apresenta partir do intervalo 18-21 cm com 31,9 anos de idade um aumento em sua concentração na direção do topo do testemunho, onde atinge sua concentração máximo com 45 mg.kg^{-1}

O Fe apresenta sua maior concentração com 5.128 mg.kg^{-1} e idade superior a 79 anos. Ocorre no intervalo 33-36 cm. Este elemento volta a aumentar sua concentração a partir do intervalo 6-9 cm na direção do topo do testemunho.

O Cu apresenta sua maior concentração $5,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo 12-15 cm em uma idade correspondente a 21,1 anos . Sua concentração aumenta na direção do topo do testemunho a partir do intervalo 9-12 cm de profundidade.

O Co apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, apresentando um pico de concentração na profundidade 12-15 cm com $8,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 21,1 anos de idade.

O As apresenta suas maiores concentrações próximas a base do testemunho, estas concentrações diminuem da base em direção ao topo do testemunho, e encontram-se nos intervalos 36-39 cm ($7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade superior a 79 anos), 33-36cm ($7,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade superior a 79 anos), 30-33cm ($8,54 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade 79 anos), 24-27cm ($8,61 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade 60,9 anos) e 21-24 cm ($7,48 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade 39 anos).

O Pb sua maior concentração ocorre no intervalo 27-30 cm com $7,87 \text{ mg.kg}^{-1}$. E 60,9 anos de idade. Em seguida sua concentração decresce na direção do topo do testemunho até atingir suas menores concentrações.

O Cr apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, apresentando suas maiores concentrações nas profundidades 24-27 cm ($11,2 \text{ mg. kg}^{-1}$, em uma idade 48,1 anos), 15-18 cm ($10,7 \text{ mg.kg}^{-1}$, em 26,3anos).

O Cd sua maior concentração está localizada na base do testemunho no intervalo 24-27 cm, com uma concentração $0,122 \text{ mg.kg}^{-1}$ e uma idade superior a 48,1 anos.

O Zn apresenta uma distribuição errática ao longo do testemunho, mostrando uma concentração relativamente anômala de 49 mg. kg^{-1} na profundidade 12-15 cm, em uma idade correspondente a 21,1 anos.

7.2. Agrupamentos dos elementos químicos com base na semelhança da distribuição vertical em cada testemunho

Testemunho 02:

Observa-se que os elementos químicos As, Cd, Cu e Co mostram um comportamento semelhante na distribuição vertical, com uma tendência ao aumento progressivo das concentrações da base (cerca de 80 anos atrás) em direção ao topo do testemunho, atingindo um valor máximo de concentração no intervalo de profundidade de 21-24 cm (As, Cd, Cu) em 22,9 anos atrás, e em 18-21 cm (Co) em 18,1 anos atrás. A partir desta profundidade em direção ao topo do testemunho há uma diminuição progressiva das concentrações destes quatro elementos químicos.

O aumento progressivo das concentrações de As, Cd, Cu e Co da base em direção ao topo do testemunho poderia ser uma evidência de contribuição antropogênica, neste caso de 80 anos até cerca de 20 anos atrás. Entretanto, nos últimos 20 anos observa-se uma tendência a uma diminuição progressiva das concentrações destes elementos químicos, sugerindo que estes podem se tratar de aportes geogênicos. Essa tendência à diminuição das concentrações de 22,9 anos ao recente, pode ainda refletir ainda um aumento da depuração do sedimento pela influência da água oceânica. Poderia então significar um aumento relativo na solubilização das concentrações destes elementos químicos no sedimento de fundo pela água estuarina.

Testemunho 03:

Visualizando-se de forma integrada a distribuição vertical dos elementos químicos no Testemunho 03, ressaltam-se os seguintes comportamentos similares:

Os elementos químicos Cu e Pb demonstram uma tendência similar ao aumento progressivo de suas concentrações dos últimos 9,5 anos (o Pb mostra essa tendência desde 28,9 anos atrás), atingindo os valores máximos de concentração no recente. Este aumento das concentrações desses dois metais da base em direção ao topo do testemunho poderia ser uma evidência de uma eventual contribuição antropogênica que ocorreu nos últimos 30 anos.

Por outro lado, as distribuições verticais das concentrações de Zn e Cr revelam um comportamento semelhante nos últimos 9,5 anos, com uma anomalia de concentração há 5,8 anos.

Os elementos químicos Fe e As mostram um comportamento semelhante no intervalo 24-27 cm (cerca de 38,1 anos atrás), quando esses dois elementos apresentam seus picos máximos de concentração, em seguida apresentam uma diminuição em suas concentrações em direção ao topo do testemunho. O As está associado provavelmente aos óxidos e hidróxidos de Fe e como suas concentrações diminuem no presente este comportamento venha se tratar de um aporte geogênico.

Neste testemunho Fe e Co apresentam um comportamento semelhante ao logo da distribuição vertical por mais de 80 anos, apresentando até os picos anômalos nos intervalos 18-21 cm (28,9 anos atrás) e 24-27 cm (38,1 anos atrás), a partir do intervalo 6-9 cm de profundidade o Fe mostra uma leve tendência a diminuir sua concentração no presente enquanto que o Co um aumento progressivo na mesma direção.

Testemunho 04:

Os elementos químicos Fe, Mn, Co, Zn, As e Cu apresentam comportamentos semelhantes na distribuição vertical, desde a base até o intervalo 33-36 cm (45,6 anos) atrás. Suas concentrações apresentam-se relativamente estáveis neste intervalo. Outra semelhança ocorre entre os elementos Al, Cu, Cr e Pb, Cd estes apresentam-se de forma similar no intervalo 15-18cm (17,1 anos), e a partir do intervalo 12-15cm o Pb e Cd mostram uma tendência no incremento de suas concentrações na direção do topo do testemunho. Esse comportamento sugere que este aumento seja ocasionado por um aporte antropogênico nos últimos 13,4 – 10 anos atrás.

Elementos como Fe, Mn e Co também apresentam distribuição vertical similar da base do testemunho até o intervalo 9-12 cm cerca de 10 anos atrás. A partir deste intervalo Fe e Co mostram uma tendência no aumento de suas concentrações em direção ao topo do testemunho. Provavelmente Fe e Co estejam associados aos óxidos e hidróxidos presentes no ambiente, e suas concentrações crescentes estejam relacionadas com aporte antrópico. O terceiro elemento presente nesta associação é Mn cuja concentração mostra uma tendência a diminuição no topo do testemunho, sugerindo que este comportamento tenha origem num aporte geogênico.

O Cu e As apresenta distribuição vertical bastante semelhante da base até o intervalo 24-27 cm de profundidade com 29,6 anos. Nos últimos 10 anos a partir do intervalo 9-12 cm o Cu mostra-se com uma tendência no aumento de sua concentração em direção ao topo do testemunho, enquanto o As mostra com uma tendência na

diminuição de sua concentração. Este comportamento sugere que o Cu tenha origem antrópica e o As geogênica.

Testemunho 06:

Quanto à integração da distribuição das concentrações dos elementos químicos analisados neste testemunho verificou-se que alguns elementos apresentam um comportamento similar, ao longo de todo testemunho ou em parte deste. A seguir estes elementos agrupados são discutidos:

O Fe e o Al apresentam um comportamento semelhante nos intervalos 36-39 cm (idade superior a 85 anos) e 33-36 cm de profundidade (idade superior a 85 anos) respectivamente, aumentando suas concentrações gradativamente em direção ao topo do testemunho. Este comportamento pode estar associado possivelmente ao aumento na quantidade da fração argila (contém argilomineral, que são fases minerais ricas em Al) dos sedimentos, o que é visualmente observado no testemunho em questão.

Os elementos Fe, Al e Mn apresentam comportamentos semelhantes do intervalo 33-36 cm (idade superior a 85 anos) até 21-24 cm de profundidade (com idade 66 anos), suas concentrações aumentam gradativamente neste intervalo. A partir deste intervalo Fe e Al apresentam um aumento gradativo em suas concentrações em direção ao topo do testemunho. Este comportamento está associado possivelmente ao aumento da fração argila observado visualmente nos perfis. Já o Mn nos últimos 66 anos mostra uma diminuição em sua concentração em direção ao topo do testemunho. Esta diminuição em sua concentração no tempo sugere que a concentração deste elemento esteja associada ao aporte geogênico.

Os elementos Cd e Mn apresentam comportamentos semelhantes da base do testemunho até o intervalo 24-27 cm (idade 75,3 anos). Suas concentrações aumentam gradativamente neste intervalo. Este comportamento está associado possivelmente aos óxidos e hidróxidos de manganês presentes no ambiente.

O Pb e o Cr comportam-se de forma semelhante na distribuição vertical do testemunho. Apresentam-se com concentrações estáveis até o intervalo 6-9 cm de profundidade (cerca de 15,1 anos atrás), quando apresentam um aumento em suas concentrações em direção ao topo do testemunho. Esse comportamento sugere que estas concentrações podem ser geradas por um aporte antropogênico.

Os elementos químicos Mn e As possuem distribuição vertical coincidente a partir do intervalo 27-30 cm (idade 85 anos) até o topo do testemunho. Suas

concentrações aumentam até o intervalo 21-24 cm de profundidade (idade 66 anos), a partir de onde decresce progressivamente em direção ao topo do testemunho, sugerindo um aporte geogênico.

Os elementos químicos Cu e Co apresentam distribuições verticais de concentrações similares no Testemunho 06, tendo as maiores concentrações próximas à base do testemunho nos intervalos 39-42 cm e 36-39 cm, respectivamente, onde as idades correspondentes são superiores a 85 anos de idade. A partir desta profundidade em direção ao topo, as concentrações de ambos os elementos químicos diminuem e se mantêm constantes.

Testemunho 07:

Os elementos químicos Pb, Cr e Al apresentam comportamentos semelhantes na distribuição vertical. Estes elementos mostram um crescimento em suas concentrações em direção ao topo do testemunho. Esta tendência pode ser uma evidência da contribuição antropogênica nos últimos 69,4 anos.

Al e Mn se assemelham em suas distribuições verticais da base do testemunho até o intervalo 18-21 cm a cerca de 69,4 anos atrás. A partir do intervalo 9-12 cm (32,9 anos), a concentração do alumínio Al se estabiliza em direção ao topo do testemunho, enquanto Mn aumenta progressivamente. Este comportamento sugere que o elemento Mn não esteja associado aos argilominerais.

Fe e Mn a partir do intervalo 18-21 cm 69,4 anos atrás, apresenta comportamentos semelhantes na distribuição vertical até o intervalo 3-6 cm, 24,6 anos atrás. A partir deste intervalo o Fe mostra uma tendência a diminuir sua concentração em direção ao tempo presente, enquanto Mn mostra concentrações aumentando na mesma direção sugerindo que Fe e Mn tenham fontes distintas.

Os elementos químicos As, Co, Cu e Zn apresentam comportamentos químicos semelhantes em suas distribuições verticais a partir do intervalo 15-18 cm (57 anos atrás) diminuindo suas concentrações e mantendo-se assim até o topo do testemunho, isso sugere que pode se tratar de um aporte geogênico.

Testemunho 08:

Analisando o comportamento dos elementos químicos no testemunho 08, observa-se que Fe, Pb mantêm-se estáveis desde a base do testemunho até o topo, a partir do intervalo 15-18 cm de profundidade o elemento químico Co passa a apresentar

comportamento semelhante aos elementos Fe e Pb, nos últimos 19 anos estes três elementos apresentam um ligeiro crescimento em direção a superfície do testemunho, o aumento em suas concentrações provavelmente esteja associado ao aporte antrópico pois mostra uma tendência a crescer no presente. No mesmo testemunho Zn e Cr apresenta similaridade em suas distribuições verticais a partir do intervalo 18-21 cm com uma leve tendência a diminuir suas concentrações no presente, como diminui em direção ao topo do testemunho este comportamento sugere que sejam geradas pelo aporte geogênico.

Testemunho 09:

Na distribuição vertical dos elementos no testemunho 09 observamos que Fe, Al e Mn apresentam um comportamento similar a partir do intervalo 18-21 cm (cerca de 28,9 anos). Estes elementos diminuem suas concentrações em direção à época recente. Esta tendência em diminuir progressivamente suas concentrações do antigo para o recente sugere que pode se tratar de um aporte geogênico, pois a tendência antropogênica seria um incremento neste sentido. Neste testemunho As e Co apresentam comportamentos semelhantes a partir do intervalo 18-21 cm (28,9 anos atrás), e Cu a partir do intervalo 9-12 cm (13,5 anos). Estes elementos aumentam suas concentrações em direção ao topo do testemunho, o que sugere que se trate de uma assinatura de um aporte antrópico.

Testemunho 11:

Analisando-se a distribuição vertical dos elementos químicos no Testemunho 11, observa-se que os elementos químicos Al e Mn demonstram uma semelhança na distribuição desde a base do testemunho até o intervalo 24-27 cm (cerca de 50 anos). Em seguida, suas concentrações mantêm-se constantes, a partir do intervalo 18-21 cm, cuja idade é de 36,6 anos. Estes elementos apresentam um aumento progressivo em suas concentrações na direção do topo do testemunho sugerindo que o Mn esteja associado aos argilominerais.

Ainda neste testemunho os elementos químicos Cu, Zn e Co apresentam semelhança em suas distribuições verticais. Suas concentrações apresentam-se constantes da base do testemunho até o intervalo 15-18 cm, cuja idade é de 29,7 anos. A partir deste intervalo observa-se um aumento progressivo em suas concentrações na

direção do topo do testemunho, esta tendência sugere que este comportamento tenha origem antrópica.

Os elementos químicos As, Pb e Cr mostram comportamentos semelhantes na distribuição vertical, As e Cr a partir do intervalo 24-27 cm (cerca de 50 anos atrás), e o Pb a partir do intervalo 15-18 cm (cerca de 29,7 anos atrás), mostram um aumento progressivo em suas concentrações em direção ao topo do testemunho, sugerindo que tenha relação com o aporte de origem antrópica.

Testemunho: 12

Na distribuição vertical dos elementos do testemunho 12 observamos que Al e Cd apresentam comportamentos semelhantes da base do testemunho até o intervalo 24-27 cm de profundidade (cerca de 48,1 anos atrás).

Outro comportamento semelhante neste testemunho ocorre entre os elementos Al, Cd e As, a partir do intervalo 24-27 cm (cerca de 48,1 anos). Esses elementos mostram uma diminuição em suas concentrações em direção ao topo do testemunho. Este comportamento sugere que esses elementos tenham suas origens associadas ao aporte geogênico.

O Fe e Mn também apresentam comportamento similar na distribuição vertical, desde a base do testemunho até o intervalo 15-18 cm (26,3 anos atrás). A partir do intervalo 6-9 cm (7,2 anos atrás), estes dois elementos voltam a apresentar comportamentos semelhantes diminuindo suas concentrações em direção ao topo do testemunho, sugerindo que seu comportamento esteja ligado ao aporte geogênico.

Ainda neste testemunho Zn, Co e Cu apresentam uma similaridade em suas distribuições verticais a partir do intervalo 15-18 cm (26,3 anos) atrás, Co e Zn apresentam uma tendência a diminuir suas concentrações em direção à época recente, caracterizando-se como de provável aporte geogênico, enquanto Cu aumenta sua concentração caracterizando-se como antrópico.

7.3. Agrupamentos de elementos químicos mostrando comportamento semelhante na distribuição vertical considerando todos os testemunhos

Os elementos químicos aqui discutidos apresentam comportamentos semelhantes em diferentes Testemunhos investigados no Estuário do Rio Formoso. Essas associações são descritas abaixo:

Os elementos químicos Al, Fe e Mn apresentam-se associados nos testemunhos 6 e 9. Este comportamento pode ser atribuído à variação no teor da fração argila dos sedimentos investigados, fase mineral rica em Al, e neste caso o Fe e o Mn deve ocorrer adsorvido nos argilominerais.

Nos testemunhos 7, 9 e 11 os elementos Al e Mn apresentam comportamento semelhante na distribuição vertical. Por exemplo, Testemunho 11 esses dois elementos químicos possuem uma distribuição semelhante por um período de tempo de mais de 50 anos. Possivelmente, isto indica que o Mn ocorra adsorvido a argilominerais, que são as fases minerais detentoras do Al

Os elementos químicos Fe e Mn ocorrem com comportamento semelhante nos testemunhos 4, 6, 7, 9 e 12. Este fato registra a associação comum entre estes dois elementos químicos e que freqüentemente são fixados no ambiente superficial na forma de óxidos e hidróxidos.

O Fe, Co e As nos testemunhos 3 e 4 apresentam-se com comportamento semelhante. Provavelmente isto indica que o As e Co ocorram associados. Esta associação pode estar sendo influenciada pelas substâncias químicas utilizadas nos tanques de carcinicultura, pois estes pontos estão bem próximos destes, numa região de pouca hidrodinâmica.

Nos testemunhos 2, 4, 7 e 9, os elementos químicos As e Co apresentam uma associação geoquímica comum com afinidade com o S, e por tanto podem ter uma origem geogênica.

Os elementos químicos Cu e As apresentam-se com semelhanças em suas distribuições verticais nos testemunhos 4, 7, e 9. Possivelmente trata-se de uma associação relacionada ao aporte antropogênico, pois esses dois elementos químicos não constituem uma associação geoquímica natural.

Nos testemunhos 2 e 12 os elementos químicos As e Cd apresentam-se com uma distribuição semelhantes, possivelmente trata-se de uma associação geoquímica natural, pois esta semelhança existe desde a década de 1940 época onde parte das possíveis

fontes reconhecidamente como contribuintes para a presença dos elementos estudados no estuário do Rio formoso ainda não existiam.

O Pb e Cr encontram-se associados nos testemunhos 6, 7 e 11. A presença de Pb depende do pH, salinidade e temperatura. Em ambientes estuarinos os sedimentos anaeróbicos, geralmente ricos em sulfetos fixam esses dois metais.

O Zn e Cr apresentam comportamento semelhante na distribuição vertical nos testemunhos 3 e 8. Essa ocorrência não constitui uma associação geoquímica natural, possivelmente trata-se de aporte antropogênico.

O Cu, Zn e Co estão associados na distribuição vertical dos testemunhos 11 e 12. Por tratar-se de uma associação natural, possivelmente esta ocorrência esteja relacionada ao aporte geogênico.

Os elementos químicos Cu e Co estão juntos nos testemunhos 2, 6, 7, 9, 11 e 12. Provavelmente sugerem que se trata de uma associação natural, pois ambos os metais constituem uma associação geoquímica usualmente encontrada nos materiais geológicos (Sienko & Plane, 1970).

7.4. Matrizes de correlação

Com os resultados obtidos neste trabalho foram elaboradas treze matrizes de coeficientes de correlação (Apêndices 26 a 38) sendo para cada testemunho e outra envolvendo todos os testemunhos. Neste trabalho foram consideradas apenas as correlações fortes: $(0,8 \leq R \leq 1,0)$ para correlações positivas e $(-0,8 \leq R \leq -1,0)$ para as correlações negativas. Utilizando o coeficiente de correlação de Pearson (r) e o nível de confiança de 95% ($p < 0,05\%$). A seguir serão destacados e discutidos, por testemunho, os resultados obtidos com este tratamento estatístico.

Matriz de correlação com os dados de todos os testemunhos:

Na matriz de correlação correspondente aos dados obtidos, não se observou nenhuma correlação significativa. Isto provavelmente significa que tem-se testemunhos com materiais sedimentares diferentes, com fontes variáveis que podem apresentar variações nos fatores que controla as associações entre os elementos químicos.

Com base nisso, foi feita a matriz de correlação para cada testemunho individualmente, que são apresentadas a seguir:

Matrizes de correlação com dados do testemunho 01:

Correlações positivas:

Matéria orgânica (M.O.) apresenta forte correlação positiva com os carbonatos totais (C.T). Provavelmente essa correlação sugere que esses carbonatos ocorram associados à matéria orgânica.

O Fe apresenta forte correlação positiva com o As, provavelmente os óxidos e hidróxidos Fe controlam o processo de adsorção do As.

Correlações negativas:

O As apresentou uma correlação significativa negativa com o Al. Isto indica que o elemento químico As não ocorre associado aos argilominerais presentes no sedimento.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 02:

Correlações positivas:

O Cu apresentou uma correlação positiva com o Cd. Pode se supor que estes dois elementos possivelmente tenham a mesma fonte. No mesmo testemunho Mn e Co também apresentam correlação positiva. E neste caso, provavelmente, os óxidos e hidróxidos de Mn controlam o processo de fixação ou adsorção do Co.

Correlações negativas:

O Pb apresentou forte correlação negativa com o Mn. Isto indica que o Pb ocorre fixado aos óxidos e hidróxidos de Mn.

O elemento químico Al apresenta duas correlações significativas negativas com Co e Mn. Assim, Co e Mn não ocorrem fixados aos argilominerais, mas sim em óxidos e hidróxidos como destacado acima.

A terceira correlação significativa negativa existente neste testemunho ocorre entre Pb e o Co, que provavelmente indica fontes distintas para esses dois metais.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 03:

Correlações positivas:

O elemento químico As apresenta uma correlação positiva com o Co. A correlação entre esses dois elementos reflete uma associação geoquímica natural. Isso pode indicar que ambos possuam fonte geogênica

Matrizes de correlação com dados do testemunho 04:

Correlações positivas:

O Fe apresenta correlações positivas com Cu e Co sugerindo que, provavelmente, a fixação destes dois últimos metais ocorre nos óxidos e hidróxidos de Fe. Os elementos químicos Al e Cd apresentam forte correlação positiva, indicando que o Cd ocorre adsorvido nos argilominerais.

Correlações negativas:

O C.T. apresentou uma correlação significativa negativa com o As. Provavelmente esse elemento químico presente no sedimento do Estuário do Rio Formoso, tenha uma fonte distinta dos carbonatos. O Mn e Pb apresentam forte correlação negativa, indicando que o Pb não ocorre fixado óxidos e hidróxidos de Mn.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 05:

Correlações positivas:

M.O.-As-Cr-Cd-Pb-Co-Zn: Indica que os metais As-Cr-Co estão adsorvidos na matéria orgânica presente nos sedimentos, pois a mesma tem capacidade de favorecer a adsorção de alguns elementos químicos acumulando-os (Brayan & Langsten, 1992). Os elementos Cd-Zn-Pb-Co-As provavelmente indicam que têm origem de uma fonte antropogênica pelo fato desta associação não refletir a ocorrência natural do meio geológico.

Correlações negativas:

M.O.-Al-C.T.-Cr-Cd-Co-Cu-Mn: O Cu apresentou uma correlação significativa negativa com os elementos Mn e Co. Esta associação faz-se supor que, a atuação de óxidos e hidróxidos do Mn não esteja influenciando no processo de fixação ou adsorção do Cu e do Co.

A M.O. apresenta uma forte correlação negativa com o Al possivelmente a fração mais fina (argilomineral) não esteja influenciando na fixação deste metal.

O C.T. apresentou correlação significativa negativa com Cr e Cd. Provavelmente estes dois últimos elementos presentes nos Estuário do Rio Formoso, não sejam controlados pelos carbonatos.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 06:

Os elementos químicos estudados no presente trabalho não apresentaram nenhum tipo de correlação neste testemunho do Estuário do Rio Formoso.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 07:

Correlações positivas:

M.O-Pb-Fe-Mn-Zn-Co-As: Provavelmente indica elementos químicos fixados à matéria orgânica. Como As-Co-Zn não se trata de uma associação geoquímica natural do meio geogênico, possivelmente estes elementos se originam de fontes distintas, podendo ser antropogênicas. O Fe-Mn indica a associação desses metais entre si encontram-se nos óxidos e hidróxidos superficiais.

Correlações negativas:

M.O-Fe: Esta correlação indica possivelmente, que o Fe não está adsorvido na matéria orgânica presente neste testemunho.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 08:

Correlações positivas:

Fe-As-Mn-Pb: Indica que o Pb-As ocorrem fixados aos óxidos e hidróxidos do Mn e Fe. Como As-Pb não se trata de uma associação geoquímica natural, esta correlação poderia indicar uma fonte antropogênica para estes elementos químicos no Estuário do Rio Formoso.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 09:

Correlações positivas:

C.T.-Cu: Esta correlação indica possivelmente, que este metal está fixado no C.T. (Aguiar, 2005)

Correlações negativas:

Fe-Pb: Indica possivelmente, que o Pb não é fixado nos óxidos e hidróxidos de Fe dos sedimentos do estuário estudado.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 10:

Correlações positivas:

Cu-As-Zn-Mn: Indica provavelmente estes elementos químicos estão fixados nos óxidos e hidróxidos de Mn. Como Cu-As-Zn não se trata de uma associação geoquímica natural, esta correlação poderia indicar uma fonte antropogênica destes elementos presentes no sedimento

Matrizes de correlação com dados do testemunho 11:

Correlações positivas:

Fe-As-Pb: Provavelmente indica a fixação do As-Pb pelos óxidos e hidróxidos de Fe presentes no sedimento.

Matrizes de correlação com dados do testemunho 12:

Correlações positivas:

Al-Cd-Pb-As: Provavelmente indica elementos químicos fixados nos argilominerais, fase rica em Al. Como Cd-Pb-As não se trata de uma associação geoquímica natural, esta correlação poderia indicar uma fonte antropogênica por estes elementos químicos.

Correlações negativas:

Mn-Al-Cd-Pb-As: Indica que o Mn não ocorre fixado aos argilominerais, que por sua vez fixa Cd-Pb-As como visto acima. O Mn deve ocorrer predominantemente como óxidos e hidróxidos e que não estão associados aos argilominerais.

7.5. Correlações comuns que ocorrem em mais de um testemunho

Os elementos químicos Fe e As estão juntos nos testemunhos 1, 8 e 11. Os pontos 1 e 8 estão bem próximos aos viveiros de camarão, enquanto o ponto 11 está próximo às rochas vulcânicas. Possivelmente estas fontes de contaminação estão associadas a ocorrência destes elementos nos testemunhos citados.

Nos testemunhos 3, 5 e 7 foram encontrados correlações positivas com As e Co. Esta associação reflete uma ocorrência natural destes elementos. Os testemunhos 3 e 5 estão próximos aos viveiros de camarão. Pela sua posição no (Figura3) o testemunho 7 provavelmente receba a influência das correntes que circulam nos testemunhos 3 e 5.

Os elementos químicos Al e Cd apresentam forte correlação positiva que se repete nos testemunhos 4 e 12 podemos supor que esses elementos químicos estão

associados à fração mais fina do sedimento, ou seja, aos argilominerais. O testemunho 4 por sua proximidade aos viveiros de camarão ali existente, recebe a influência do material descartado durante o processo de despesca. Quanto ao testemunho 12 está situado nas proximidades de uma rocha vulcânica que possivelmente é responsável pela presença deste elemento neste testemunho.

O As e Cd apresentam forte correlação positiva nos testemunhos 5 e 12. Nas proximidades do testemunho 5 existem duas fontes de contaminação, os viveiros de camarão e o cultivo de cana de açúcar. Essas atividades contribuem com a presença deste elemento químico no ambiente, o Cd é usado para controlar o excesso de algas nos viveiros de camarão. Quanto ao testemunho 12 apresenta uma rocha vulcânica próxima a sua localização, como o Cd é um elemento pouco móvel em ambientes redutores provavelmente tenha como origem o intemperismo desta rocha.

7.6. Comparação das concentrações dos elementos químicos em sedimento de fundo do estuário do Rio Formoso com outros estuários do Nordeste brasileiro

Para se avaliar o nível de contaminação os resultados obtidos no estuário do Rio Formoso foram comparados com outros três estuários estudados no Nordeste brasileiro, pois apresentam condições climáticas similares às do Rio Formoso. Estes outros estuários são: Sistema Estuarino Lagunar do Roteiro (AL), Estuário do Rio Botafogo (Itamaracá, PE) e Suape (Cabo de Santo Agostinho, PE). Além disso, os resultados foram comparados porque existem semelhanças nas metodologias e técnicas empregadas, como: todos estes trabalhos utilizaram testemunhos, inclusive Roteiro, Suape e Rio Formoso foram coletados com o mesmo amostrador. As análises de Roteiro e de Rio Formoso foram feitas no mesmo laboratório, pelos mesmos analistas inclusive, usando o mesmo ataque químico, $\text{HCl } 0,5\text{mol.L}^{-1}$ e os mesmos equipamentos. No Rio Botafogo foi utilizado um ataque forte onde as amostras foram digeridas por HNO_3 pa 4 mL, H_2SO_4 pa 2 mL e H_2O_2 pa a 30% 1 mL, e Suape HNO_3 1+1. (Tabela 6)

Os elementos químicos Al, Fe, Pb, Cu, Co, no estuário do Rio Formoso apresentaram concentrações superiores ao Sistema Estuarino Lagunar do Roteiro. Enquanto que o elemento Mn apresentou uma concentração inferior ao mesmo estuário e o Pb praticamente iguais nos dois estuários estudados.(Tabela 6)

Os elementos químicos Al, Fe, Pb, Cr, Mn e Zn no estuário do Rio Formoso apresentaram suas concentrações bem abaixo das concentrações encontradas no estuário de Suape, enquanto que o Cu apresentou concentrações iguais nos dois estuários comparados. Os elementos químicos Al, Fe, Pb, Cr, Mn e Zn no estuário do Rio Formoso apresentaram concentrações significativamente abaixo das concentrações encontradas no estuário do Rio Botafogo, o Cu apresentou concentrações iguais nos estuário de Rio Formoso e do rio Botafogo, enquanto Co, e As no Rio Formoso estão com suas concentrações mais elevadas que no estuário do Rio Botafogo.

O elemento químico Cd no testemunho de 1 no intervalo de profundidade 0-3 cm apresentou concentração de $0,50 \text{ mg.kg}^{-1}$ em Rio Formoso, que é superior as concentrações obtidas nos três estuários, nos demais testemunhos as concentrações deste elemento mostra-se abaixo das concentrações obtidas nos estuários comparados. Nos demais testemunhos estudados em rio formoso as concentrações deste elemento mostra-se abaixo das concentrações obtidas nos estuários usados na comparação.

A comparação entre os estuários do Nordeste brasileiro demonstrou que os estuários de Suape e do Rio Botafogo comportam-se de modo semelhantes, e de um

modo geral com concentrações dos elementos químicos relativamente mais elevadas, quando comparados ao estuário do Rio Formoso. Isso se deve possivelmente ao parque industrial existente no Cabo de Santo Agostinho, e nas proximidades do Rio Botafogo. Quanto ao sistema Lagunar do Roteiro, este apresenta-se em situação semelhante ao estuário do Rio Formoso, possivelmente por possuírem atividades antrópicas similares na região circunvizinha aos estuários. As quais são relativamente de menor impacto ambiental. Comparando-se as contaminações existentes nos estuários estudados, em uma escala crescente dos níveis contaminação teríamos Roteiro < Rio Formoso < Suape < Rio Botafogo.

Tabela 6. Comparação entre as concentrações de elementos químicos estudados em testemunho de fundo do estuário do Rio Formoso com outros estuários do nordeste brasileiro. São apresentados os intervalos de variação das concentrações, com os valores mínimos e máximos, em mg.kg^{-1} .

ELEMENTOS QUÍMICOS	ESTUÁRIO	SISTEMA	ESTUÁRIO	SUAPE
	DO RIO	ESTUÁRINO	DO RIO BOTAFOGO	CABO DE SANTO
	FORMOSO (PE) 1	LAGUNAR DO	ITAMARACÁ (PE) 3	AGOSTINHO (PE)
	Ataque HCl 0,5M	ROTEIRO (AL) 2	Ataque HNO_3 pa, H_2SO_4 pa, H_2O_2 pa	4
		Ataque HCl 0,5M		Ataque HNO_3 1:1
Al	0,772 – 3822	1635 – 3748	15780 - 91480	4000 – 15800
Fe	1307 – 13839	3736 – 11197	8680 – 41230	9200 – 64400
Pb	0,03 – 7,87	0,18 – 7,78	5,1 – 28,4	1,00 – 13,45
Cr	2,1 – 10,7	-	6,8 – 82,1	5,43 – 31,55
Cu	0,10 – 23,8	1,6 – 11	1,9 – 23,7	2,36 – 23,09
Co	0,1 – 11,9	0,99 – 3,3	1,5 – 6,3	0,20 – 2,61
Cd	0,01 – 0,5	0,03 – 0,16	0,05 – 0,2	< LD – 0,14
Mn	7,1 – 51,6	45 – 140	80 – 150	7,42 – 238,1
As	1,35 – 18,8	-	1,7 – 9,1	-
Zn	7 – 58	-	9 – 63	8,09 - 187

2- Silva (2008); 3- Lima (2008); 4- Barros (2009).

7.7. Comparação das concentrações de elementos químicos em sedimento de fundo do estuário do Rio Formoso com os valores de referências TEL/PEL e ERL/ERM das agências Canadense e U.S.EPA

A ausência de parâmetros no Brasil para os elementos aqui estudados, levou a se fazer uma comparação dos resultados obtidos no estuário do Rio Formoso com os valores de referência da agência ambiental canadense (Environmental Canada, 2002), e aqueles da agência americana de proteção ambiental (U.S.EPA, 1998). Embora saiba-se que esses parâmetros dessas agências tenham sido obtidos por extrações totais de elementos em amostras integrais (fração total), e as concentrações obtidas no presente estudo foram utilizando-se uma extração com HCl 0,5M na fração fina ($< 63\mu\text{m}$) do sedimento, resolveu-se mesmo assim fazer a comparação para se ter uma avaliação geral dos dados. Considera-se interessante esta comparação, pois caso alguma concentração obtida neste trabalho ultrapasse os valores indicativos das agências internacionais, isto passa a ser preocupante, pois em se tratando de concentração biodisponível, refletiria a parte que o ser humano está propenso a absorver do ambiente.

O critério utilizado pela legislação canadense baseia-se em dois limites TEL (*interim sediment quality guidelines*), que indica o nível abaixo do qual não ocorrem efeitos adversos aos organismos vivos. O segundo critério é o PEL (*Probable Effect Level*), que indica que acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos à comunidade biológica. E a zona intermediária entre os dois parâmetros indicando um possível efeito adverso à comunidade biológica. A agência americana (U.S.EPA) utilizou dados químicos e biológicos em sedimentos marinhos e estuarinos. Usa dois parâmetros: o primeiro o ERL intervalo de efeito baixo (*effects range-low*), que indica que abaixo do qual os efeitos adversos raramente ocorrem; e o ERM, que é intervalo de efeito médio (*effects range median*) e indica que as concentrações dos elementos químicos quando ultrapassarem este limite o sedimento pode ser considerado tóxico. E as faixas intermediárias entre os dois limites indicam que os sedimentos possivelmente são tóxicos.

Quanto aos parâmetros da agência americana observou-se que apenas o As nos testemunhos 1, 2, 7, 10 e 12 apresenta suas concentrações na faixa intermediária entre os parâmetros ERL e ERM, indicando que estes sedimentos possivelmente são tóxicos. Nos demais testemunhos este elemento químico apresenta suas concentrações abaixo do parâmetro ERL, indicando que os efeitos adversos raramente ocorrerão.

Os demais elementos químicos apresentam suas concentrações abaixo do parâmetro ERL indicando que estes elementos raramente apresentarão efeitos adversos.

As concentrações mais relevantes para o Cu estão no testemunho 6 que apresentou uma concentração de $23,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ no intervalo de profundidade de 39 - 42 cm. Segundo a norma canadense neste intervalo de profundidade, esta concentração de Cu está na faixa intermediária entre o TEL e o PEL, indicando um possível efeito adverso à comunidade biológica.

Por outro lado, as concentrações do (As) nos testemunhos 3, 4, 5, 6, 8, 9 e 11 apresentou concentrações inferiores ao parâmetro TEL, portanto não apresenta efeitos adversos às comunidades biológicas. Nos testemunhos de nº 1, 2, 7, 10 e 12 o (As) apresenta concentrações intermediárias aos parâmetros TEL e PEL, indicando um possível efeito adverso à comunidade biológica. Todos os demais elementos apresentam suas concentrações abaixo do TEL indicam que não existe efeito adverso sobre os organismos vivos, de acordo com a Figura 3 de localização dos testemunhos.

Tabela 7. Comparação dos valores obtidos no estuário do Rio Formoso com valores de referência das agências internacionais.

ELEMENTOS QUÍMICOS ELEMENTOS QUÍMICOS	ESTUÁRIO DO	ENVIRONMENT		CANADIAN	
	RIO FORMOSO	PROTECTION AGENCY,		SEDIMENT AQUALITY	
	(Presente estudo)	EPA (USA)		GUIDELINES	
	INTERVALO DE CONCENTRAÇÃO (VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS)	ERL	ERM	(TEL)	PEL
Al	0,772-3.822	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Fe	1.307-13.839	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Mn	7,1-51,6	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Co	0,1-11,9	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
Cr	2,1-10,7	81	370	52,3	160
Cu	0,10-23,8	34	270	18,7	108
Cd	0,01-0,5	1,2	9,6	0,7	4,2
Pb	0,03-7,87	46,7	218	30,2	112
Zn	7-58	150	410	124	271
As	1,35-18,8	8,2	70	7,24	41,6

8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos da distribuição e o comportamento de elementos traços, nas regiões costeiras são muito importantes para as populações, pois o homem utiliza esses ambientes como lazer e seus produtos são largamente utilizados como alimentos. Por isso o homem precisa ter o conhecimento do estado de conservação destes sistemas.

No estuário do Rio Formoso um estudo detalhado de tais elementos químicos em testemunho de fundo coletados por espaçamento de 500m. Mostrou que, os elementos químicos As e Cu cujas concentrações são respectivamente $1,35-18,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,10-23,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, classificou esses dois elementos como capazes de apresentarem possíveis efeitos à comunidade biológica.

Nos testemunhos 1, 2, 7, 10 e 12 os valores apresentados por esses dois elementos estão na zona intermediária dos parâmetros estabelecidos pelas agências ambientais Canadense e Norte americana.

Os demais elementos estudados neste trabalho estão todos abaixo desses parâmetros, indicando não existir nenhum efeito adverso sobre os organismos vivos.

Essas concentrações anômalas apresentadas por esses dois elementos químicos são possivelmente de origem geogênica, visto que algumas fontes antropogênicas de contaminação ali existentes são recentes e não justificam as idades das anomalias, algumas com mais de 100 anos.

O estuário do Rio Formoso, quando comparado com outros estuários do nordeste brasileiro apresenta-se bem preservado. Suape (Cabo de Santo Agostinho) e rio Botafogo (Itamaracá, PE) Comportam-se de forma similar quando comparados com Rio Formoso. Provavelmente seja a influência dos parques industriais existentes na região circunvizinha aos dois estuários citados.

Rio Formoso quando comparado com o sistema Lagunar do Roteiro apresentam resultados bastante semelhantes, alguns destes resultados mais expressivos em Rio Formoso, possivelmente estão associados ao cultivo de cana de açúcar, pois na região é uma atividade secular enquanto que no Roteiro começou na década de 1970.

Assim em uma crescente de contaminação teria-se Roteiro < Rio Formoso < Suape < Rio Botafogo.

Os elementos químicos As e Co apresentam forte correlação positiva nos testemunho 3, 5 e 7, esses dois elementos ocorrem na natureza na forma de sulfeto, isso é uma evidencia de que as anomalias apresentadas pelo elemento químico As sejam de origem geogênica (Saffioti, 1968; Sienko & Plane, 1970; Quagliano & Vallerino, 1979).

O elemento químico Cu no testemunho 6 apresenta uma concentração anômala, este não está correlacionado com nenhum outro elemento, mas a idade que ocorreu a anomalia é superior a 100 anos. Nesta época pode-se afirmar que só existia como fonte de contaminação a atividade de cultivo de cana-de-açúcar e as rochas vulcânicas. Provavelmente estas anomalias sejam ocasionadas pelo aporte geogênico.

Com relação aos elementos químicos analisados neste trabalho, observa-se que Atualmente o Estuário do Rio Formoso mostra-se bem preservado, apesar de receber os dejetos produzidos por fontes de contaminação presentes na região.

Finalmente, tece-se a seguir sugestões para futuros trabalhos:

1-Investigar se as concentrações anômalas apresentadas pelos elementos químicos As e Cu estão sendo transferidas para água e para os organismos componentes da cadeia alimentar.

2-Desenvolver um estudo relacionado aos compostos organometálicos em sedimento de fundo e água, pois é freqüente o uso de defensivos agrícola na região.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B. J., 1995. *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley & sons, 368p.
- Andrade, J. M. F. & Diniz, K. M., 2007 *Impactos da Agroindústria da cana de Açúcar: Subsídios para a gestão*. Piracicaba-SP 131p. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) Curso de Especialização em Gerenciamento Ambiental, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz -USP
- Aguar, E., 2005 *Geoquímica de metais-traço em sedimentos superficiais dos estuários dos rios Ceará e Pacoti*. CE. Trabalho de conclusão de curso. Fortaleza : Universidade Federal do Ceará 64p.
- Antunes, M.; Dillon, D. B.; Crespo, J. S.; Giovanela, M. 2008. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia gaúcha. *Geochimica Brasilienses*, 22(3) :178-188.
- Armas, E. D. & Monteiro, R. T. ; Amâncio, A. V.; Correa, R. M. L. & Guercio, M. A., 2005. Uso de agrotóxicos em cana de açúcar na Bacia do rio Corumbataí e o risco poluição hídrica. *Química Nova*, 28(6): 975-982.
- Bocolon, T. S. 2007. *Estudos de sedimentos do rio passaúna, com ênfase na determinação de metais pesados*. Dissertação de Mestrado (Centro de Estudos Superiores Positivo-Unicent. Curitiba-PR. 103p.
- Bahé, J. M. C. F. 2008. *Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativas tecnológicas de tratamento: Testes de bancadas*, Recife. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) centro de tecnologia e geociências da Universidade Federal de Pernambuco.
- Barros, L. C. 2009. *Estudos Sedimentológicos, Batimétricos e Geoquímicos na Região do Porto de Suape-PE..* Tese (Doutorado em Geociências) UFPE. Recife, 209 p.
- Baird, C. 2002. *Química Ambiental* 2 ed. Porto Alegre RS. Bookman 622p.

Borrego, J.; Morales, J. A.; Torre, M. L.; Grande, J. A. 2002. Geochemical characteristics of heavy pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary southwestern Spain. *Environmental Geology*, 41: 785-796.

Bryan, G. W.; Langston, W. J. 1992. Bioavailability accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76: 229-233.

Caires, S. M. .: Castro, J. G. D. 2002. Levantamento dos agrotóxicos usados por produtores rurais do município de Alta Floresta-Mato Grosso. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, segundo semestre v. 2 n. 001 Universidade Estadual da Paraíba Campina Grande

Casas, J. M.; Rosas, H.; Sole, M.; Lao, C. 2003. Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin, Spain. *Environmental Geology*, 44: 325-332.

Campos, M. L.; Silva, F. N.; Neto, A. E. F.; Guilherme, L. R. G.; Marques, J. J.; Antunes, A. S. 2005. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* v.4 p. 361-367.

Chanton, F. P.; Martens, C. S.; Kipphut, G. W. 1983. Lead-210 sediment geochronology in a changing coastal environment *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1791-1804.

CETESB, 2001. *Sistema Estuarino de Santos e São Vicente*. São Paulo: secretaria de estado e meio ambiente. 141p.

CPRM (Serviço Geológico do Brasil). 2005. *Diagnóstico do Município de Tamandaré – Projeto de Cadastramento de Fontes de Abastecimento por Água Subterrânea*. Recife:

CONDEPE. 1992. *Rio Formoso*. Monografias municipais, Recife, v. 2, 173p.

Costa, F. O. 2004. *Sistema especializado como ferramenta para aplicação e controle de lodo de esgoto na agricultura*. Dissertação de mestrado, Mestrado em gestão dos recursos agroambientais. Instituto agronômico de Campinas SP. 57p.

Cox, C. 1998. Northeast Coalition for Alternatives to Pesticides. *Journal of Pesticide Reform/Fall*, v.18 n. 3.

CPRH – Agência Pernambucana de recursos Hídricos. 1999. *Diagnóstico Sócio Ambiental Litoral Sul de Pernambuco-Brasil*. Recife: CPRH, 122p

CPTEC-INPE (acesso 28/10/2009)

http://www6.cptec.inpe.br/proclima2/balanco_hidrico/balancohidrico.shtml

D'almeida, M. L. O. & Vilhena. A.2000. *Lixo municipal: Manual de Gerenciamento Integrado* 2 ed. São Paulo: IPT/CEMPRE.

Evans, G.; Howarth, R. J.; Nombela, M. A. 2003. Metals in sediments of the enseada de San Simon (inner ria de vigo), Galicia, NW Spain. *Applied Geochemistry*, 18: 973-996.

ENVIRONMENTAL CANADA. 2009. Canadian sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Summary Tables Update. Disponível em http://www.ccme.ca/publications/ceqg_rcqe.html. Acesso em: 15 out 2009.

LLX agosto de 2008. Estudos de Impactos Ambientais 2331-00-EIA-RL-0001-00. Porto Sudeste Ecology Brasil.

Fernandes, L. D. F. 2001. *Transporte de poluentes em estuários*. Trabalho final de curso de licenciatura em engenharia ambiental. Universidade Técnica de Lisboa – Instituto superior Técnico. Lisboa 52p.

GERCO/ DHF. 1998. Relatório do Gerenciamento Costeiro Governo do Estado de Pernambuco. Secretaria de Ciência e Tecnologia e Meio Ambiente. 129p.

Godoy, J. M.; Moreira, I.; Wanderley, F. F.; Simões Filho & Mozeto, A. A. 1998. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, 75: 111-115.

Godoy, J. M.; Pandovani, C.R.; Pereira, J. C. A.; Vieira, L. M. 1998. Aplicabilidade da Geocronologia da Deposição de Sedimento com ^{210}Pb como ferramenta na avaliação do assoreamento do Rio Taquari, Pantanal (MS.) *Geochimica Brasiliensis*, 12(1/2): 113-121.

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 de Santos-São Vicente-SP. *Química Nova*, 31 (1): 10-19.

Honorato, E. V., 2002. *Sedimentos da Lagoa Olho d'Água: geocronologia e acumulação de metais-traços*. Tese de Doutorado, Departamento de energia Nuclear. Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 120p.

Honorato, S.M. 2003 *Fitoplâncton do estuário do Rio Formoso*. Recife-PE 131 p. Dissertação de mestrado Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco.

INMETRO. 2003. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos DQB-CGCRE-008.

Kralik, M. 1999 A Rapid procedure for environmental sampling and ecalution of polluted sediments. *Applied Geochemistry*, 64 (1): 81-94.

Kasemsupaya, V.; Yamashima, M.; Tsubotah,H; Nozaki Y. 1989 Comparative bahavior of the Pb-210 and Ra isotopes in the waters of Tokio Bay and Osake Bay mixing zones. *Geochemical Journal*, 23: 129-138.

Kienkens, L. 1990 Zinc. In: Alloway, B. J. Heavy metals in soils. New York, John Wiley, p. 261-279.

Lauria, D. C.; Martins, N. S. F.; Zenaro, R. 2007. *Monitoração Radiológica Ambiental*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Rio de Janeiro-RJ 01 (01). 166p.

Lima, E. A. M. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do Rio Botafogo*, Itamaracá PE. Tese (Doutorado em Geociências) UFPE, 205p.

Lima, E. B.; Paiva, S. C.; Rêgo, R. C. P.; Gazineu, M. P. H.; Salgueiro, A. A. 2001. Investigação de metais em água de abastecimento no município do Rio Formoso –PE. *Higiene alimentar*, 15 (90/91): 67-72.

Lima Filho, M. F, 1998. *Análise estrutural e estratigráfica da bacia Pernambuco*. São Paulo, Tese Doutorado Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 139 p.

Lima, E. B.; Paiva, S. C.; Rêgo, R. C. P.; Gazineu, M. P. H.; Salgueiro, A. A. 2005. Presença de metais na água do Rio Formoso, PE, Brasil. *Higiene alimentar*, 19 (33): 49-53.

Lima, E. A. M. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental, da zona estuarina do rio Botafogo*, Pernambuco Tese (Doutorado em Geociências) Centro Tecnologia e geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 172 p.

Silva, A. P. L. 2008. *Aspectos morfolodinâmicos e diagnóstico Geoquímico do sistema estuarino – lagunar do Roteiro, litoral sul de Alagoas*. Tese (Doutorado em Geociências) UFPE Recife, 95p.

Manahan, S. E. 2005. *Environmental chemistry*. 8th Ed Boca Raton (FL): CRC press. 783 p.

Matos, J. B.; Schorscher, J. H. D.; Geraldles, M. C.; Souza, M. Z. A.; Ruiz, A. S. 2004. Petrografia, Geoquímica e Geocronologia das Rochas do Orógeno Rio Alegre, Mato Grosso: Um Registro da Crosta Oceânica Mezoproterozóica no SW do Cráton

Amazônico. *Revista do Instituto de Geociências – USP. Geologia série Científica*, 4 (1): 75-90.

Melo, D. C. P.; Gazineu, M. H. P.; Paiva, S. C.; Silva, J. C.; Rêgo, R. C. P.; Salgueiro, A. A. 2002. Influência das condições de maré na qualidade de água do Rio Formoso-PE-Brasil. *Química & Tecnologia*, : 20-24. julho/dezembro ano 1 Unicap.

Noller, J. S. 2000. Lead-210 Geochronology: Quaternary Geochronology Methods and Applications. AGU reference Shelf 4 The American Geophysical Union.

Quagliano, J. V. & Vallerino, L. M. 1979. *Química*. Editora Guanabara Dois. Rio de Janeiro. 848p.

Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, L. R. G.; Curi, N.; Costa, E. T. S.; Lima, J. M.: Marques, J. J. G. S. M & Figueiredo, L. F. 2007. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolo em mineralogia contraste. *Revista Brasileira Ciências do Solo*, 31: 819-826.

Rita, F. 2000. *Desempenho de um reator UASB em escala piloto para tratamento anaeróbico de líquidos percolados de resíduos sólidos urbanos*. Dissertação de mestrado. Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina. 99p.

Feitosa, R. D. 2005. *Avaliação da gestão ambiental da carcinicultura marinha no estado do Ceará*. Dissertação de mestrado-Programa de Pós-Graduação em desenvolvimento e meio ambiente, Universidade federal do Ceará. 155p.

Saffioti, W. 1968. *Química geral, Inorgânica e Físico-química*. Companhia Editora Nacional. 1º volume São Paulo. 683p.

Sienko, J.M. & Plane, A. R. 1970. *Química*. 3ª ed Companhia Editora Nacional. São Paulo. 695p.

Silva, N. M. T. N. 2009. *Avaliação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos de fundo do estuário do Rio Formoso-PE*. Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 84p.

Sin, S. N.; Chua, H.; Lo, L. M. 2001. Assessment of heavy metal cations in sediments of shing mun river, Hong Kong. *Environmental*, 26: 279-301

Stephan, M. C. 2007. *Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em amostras de sedimentos da região de Santos e Cubatão*. Dissertação de mestrado Universidade Católica de Santos. Santos-SP. 65p.

Sutherland, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Ni, Mn, Pb e Zn released by a three-step sequential extraction procedure and dilute hydrochloric acid leach for soil and deposited sediment. *Applied geochemistry*, 14: 353-365.

Silva, A. P. L. 2008. *Aspectos morfoodinâmicos e diagnóstico geoquímico do sistema estuarino - lagunar do roteiro, litoral sul de alagoas*, Tese Doutorado em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 95p.

Solomons, W. 1998. Biogeodynamics of contaminated sediments and soils: Perspectives for future Research. *Journal of Geochemical Exploration*, 62: 37-40.

Soares, H. M. V. M.; Boaventura, R.A.R.; Machado, A.A.S. C.; Silva, J. C. G. E. 1999. Sediment as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analyses of data. *Environmental Pollution*, 105 (3): 311-323.

Souza, V. L. B. 2007. Biodisponibilidade de metais traços em sedimentos da lagoa Olho D'água: Uma ferramenta para avaliação da contaminação ambiental. Tese (Doutorado Tecnologias Energéticas e Nucleares) Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 154p.

Souza, V. S.; Botelho, N. F.; Dantas, E. L.; Laux, J. H., 2007 Geoquímica e Geologia Isotópica (Sm-Nd e U-Th) do magmatismo traquítico no depósito de estanho do Bom Futuro (RO). *Revista Brasileira de Geociências*, 37(4): 660-667.

Oliveira, G. D.; Mattos, K. M. C. 2007. Impactos ambientais provocados pela indústria de camarão no município de Nísia Floresta RN. *Revista Gerenciais* , 6 (2): 183-188.

Sun, W.; Kadry, A. 2004 Mean total Arsenic concentrations in chicken 1998-2000 and estimated exposures for consumers of chicken. *Environmental Health Perspectives*, 112 (1): 18-21.

Tauhata, L.; Salati, I. P. A.; Prinzio, R. Di.; Prinzio, M. A. R. R. Di. 2003. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos* - 5ª revisão. Rio de Janeiro-IRD/CNEN. 239p

Windom, H.L.; Niencheski, L.F. & Smith Jr. R. G. 1999. Biogeochemistry of nutrient and trace metal in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine, coastal and shelf science*, 48: 113-123.

U.S.EPA. 2001. *Methods for collection storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual*, U.S.EPA: Washington 2p.

U.S.EPA contaminated sediment management strategy. Disponível em:

www.epa.gov/waterscience/cs/library/strategy.pdf. Acesso em 20 Abr 2009.

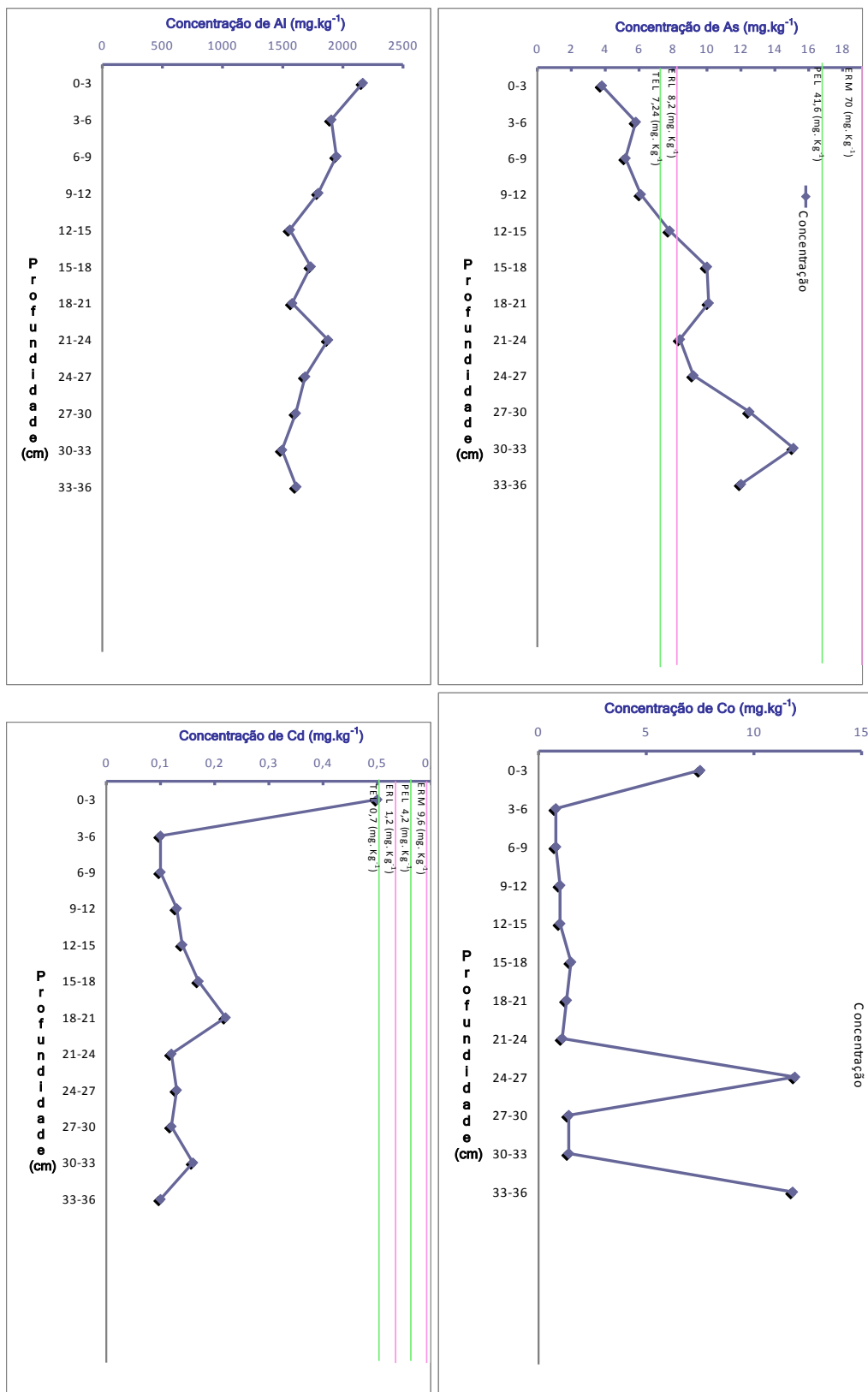
Von Sperling, M.; Moreira da Costa, A. M. L.; Castro, A. A. 1995. *Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios*. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2: 113-360.

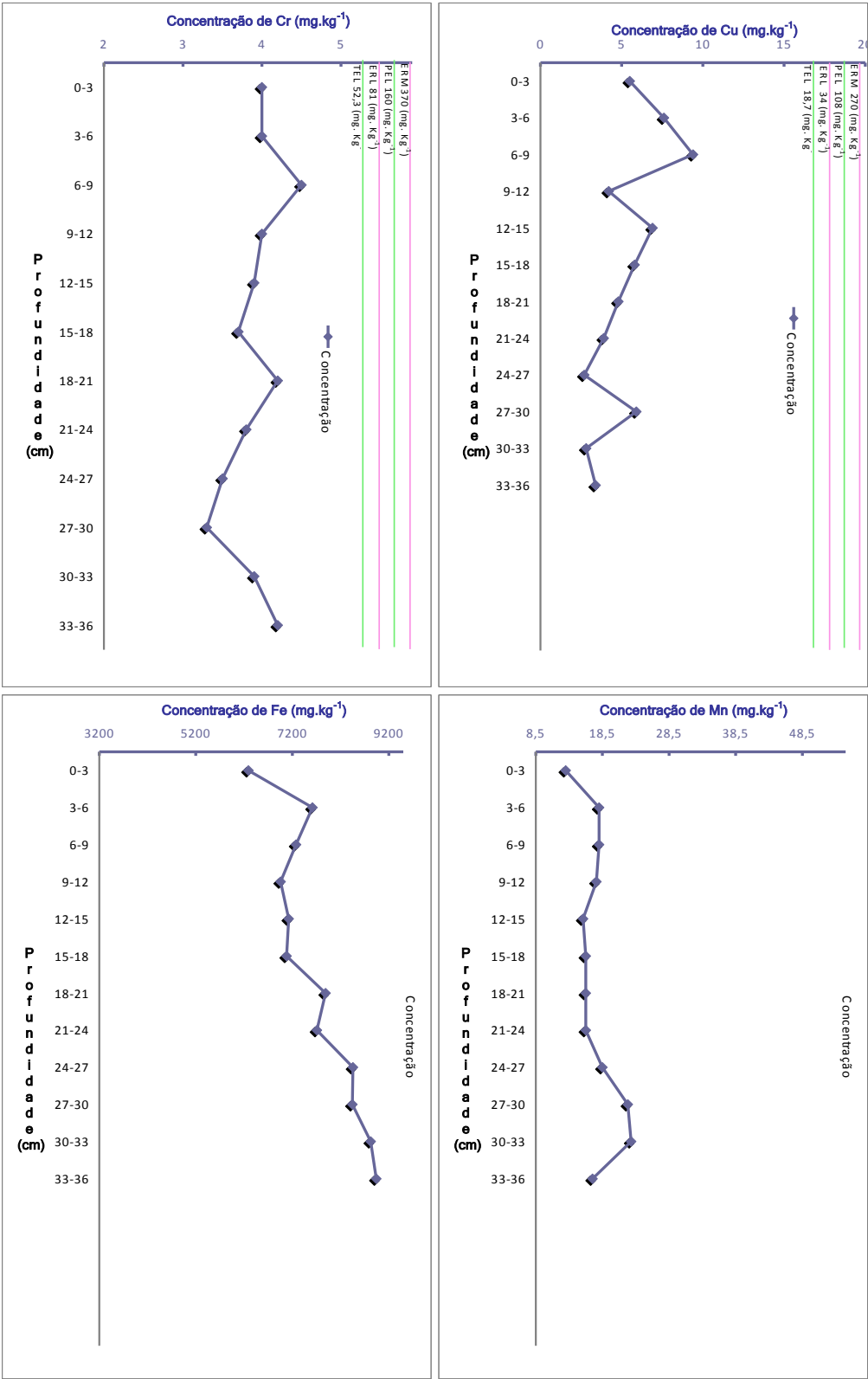
APÊNDICES

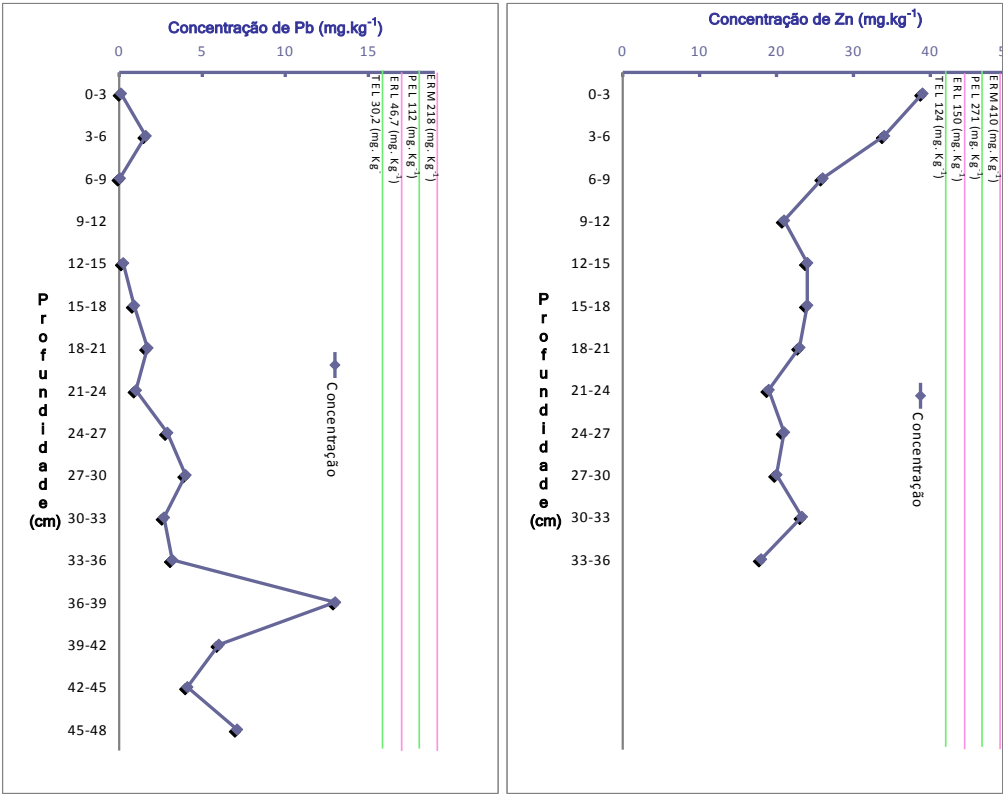
Apêndice 1. Coordenadas geográficas das estações de amostragem da área do Estuário do Rio Formoso.

COORDENADAS GEOGRÁFICAS DAS ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM (DATUM SAD69)		
PONTO 1	8° 38' 43" S	35° 5' 35" W
PONTO 2	8° 39' 09" S	35° 5' 28" W
PONTO 3	8° 39' 33" S	35° 5' 17" W
PONTO 4	8° 39' 30" S	35° 5' 46" W
PONTO 5	8° 39' 26" S	35° 6' 21" W
PONTO 6	8° 39' 51" S	35° 6' 59" W
PONTO 7	8° 40' 33" S	35° 5' 34" W
PONTO 8	8° 40' 07" S	35° 7' 53" W
PONTO 9	8° 40' 12" S	35° 6' 55" W
PONTO 10	8° 40' 21" S	35° 6' 28" W
PONTO 11	8° 41' 05" S	35° 6' 16" W
PONTO 12	8° 41' 02" S	35° 6' 03" W

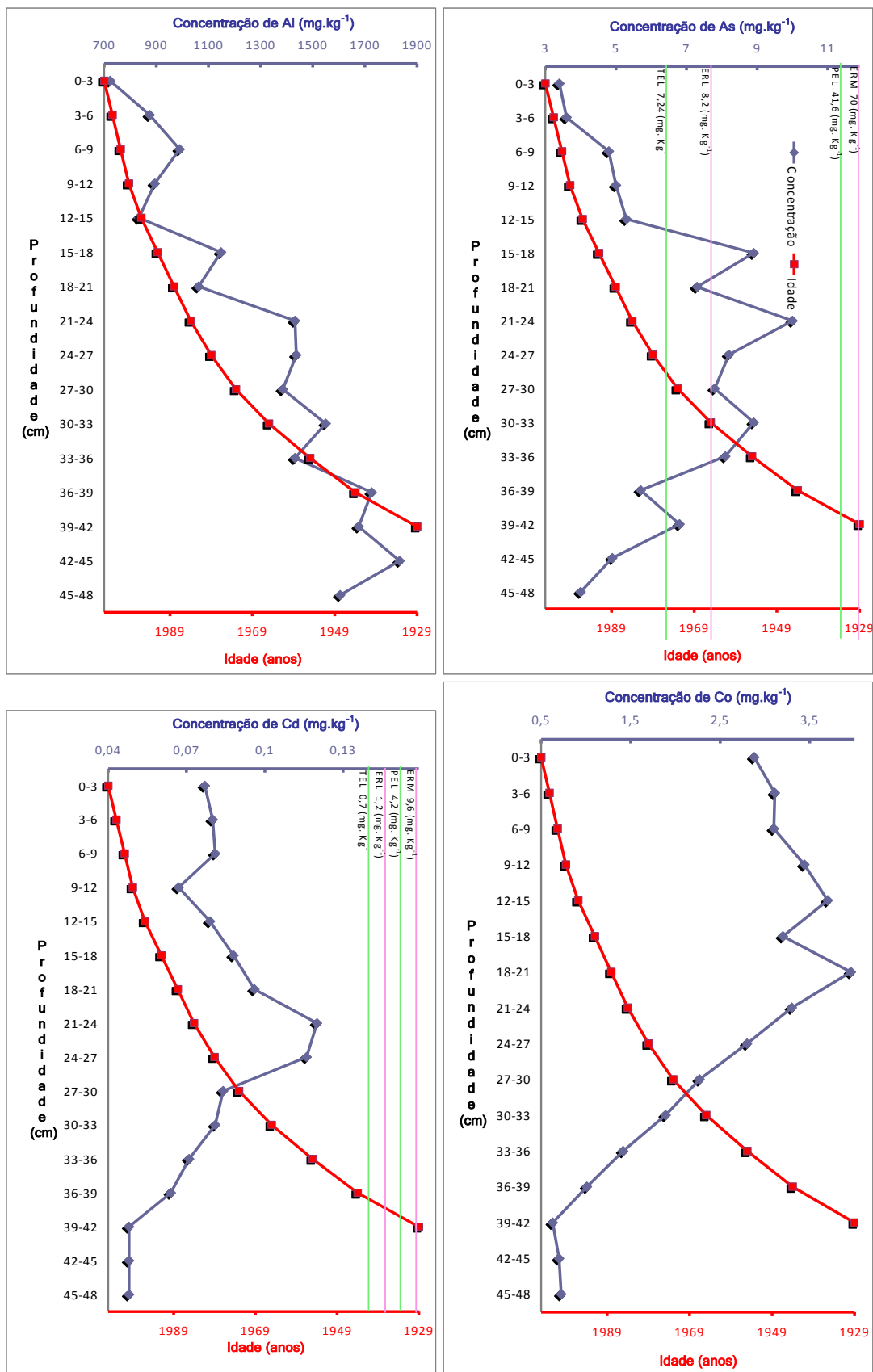
Apêndice 2. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 1.

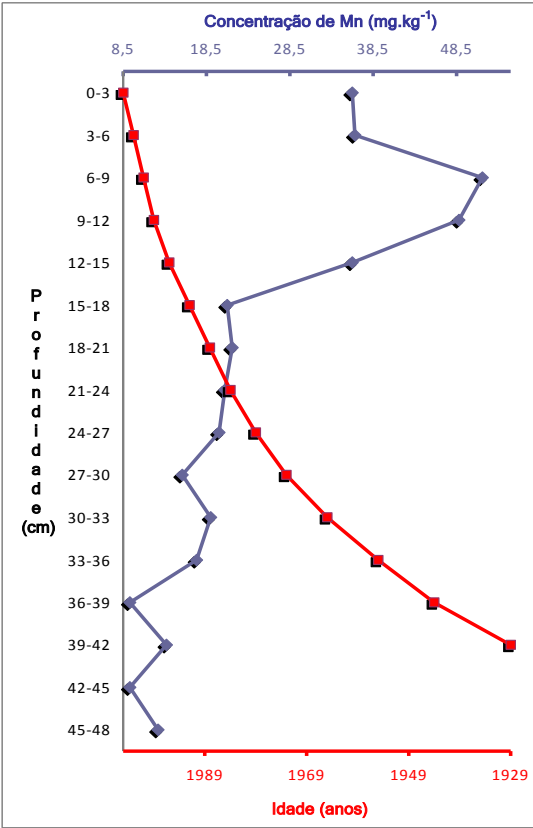
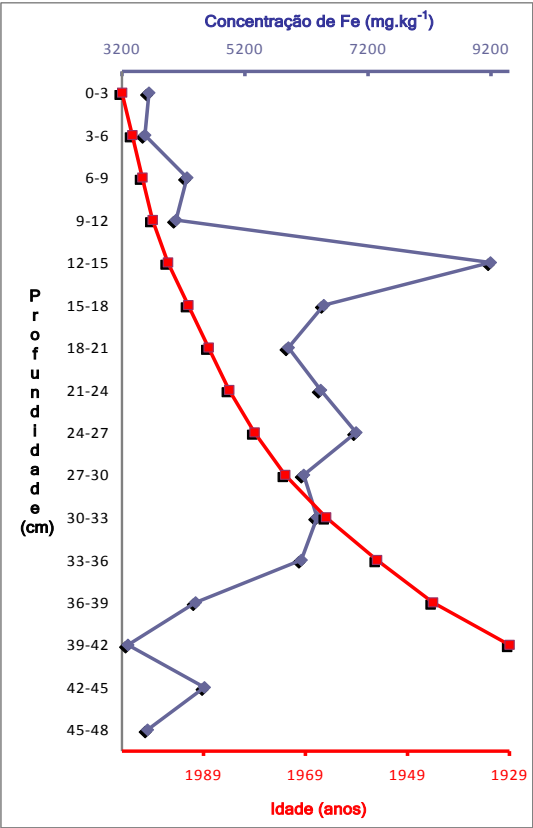
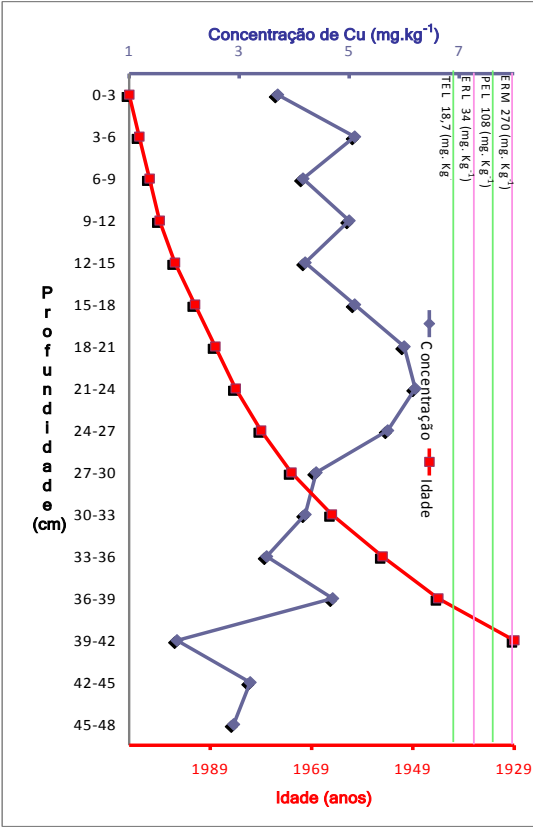
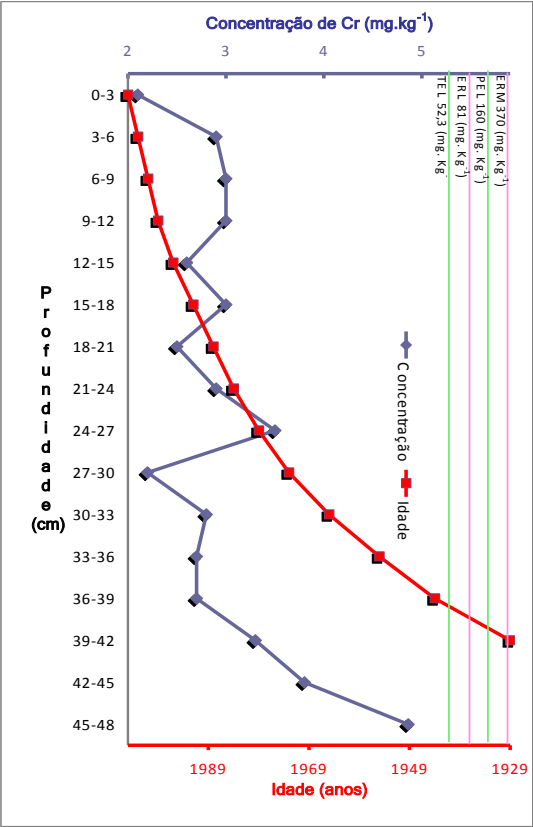


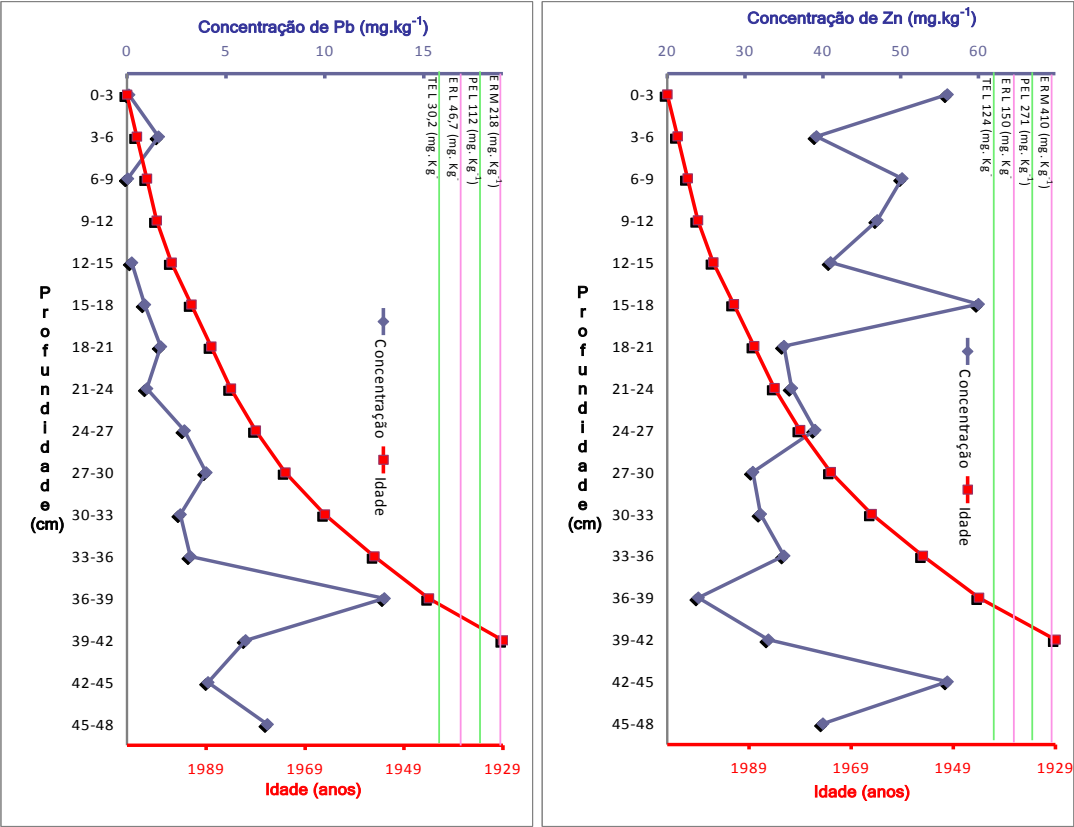




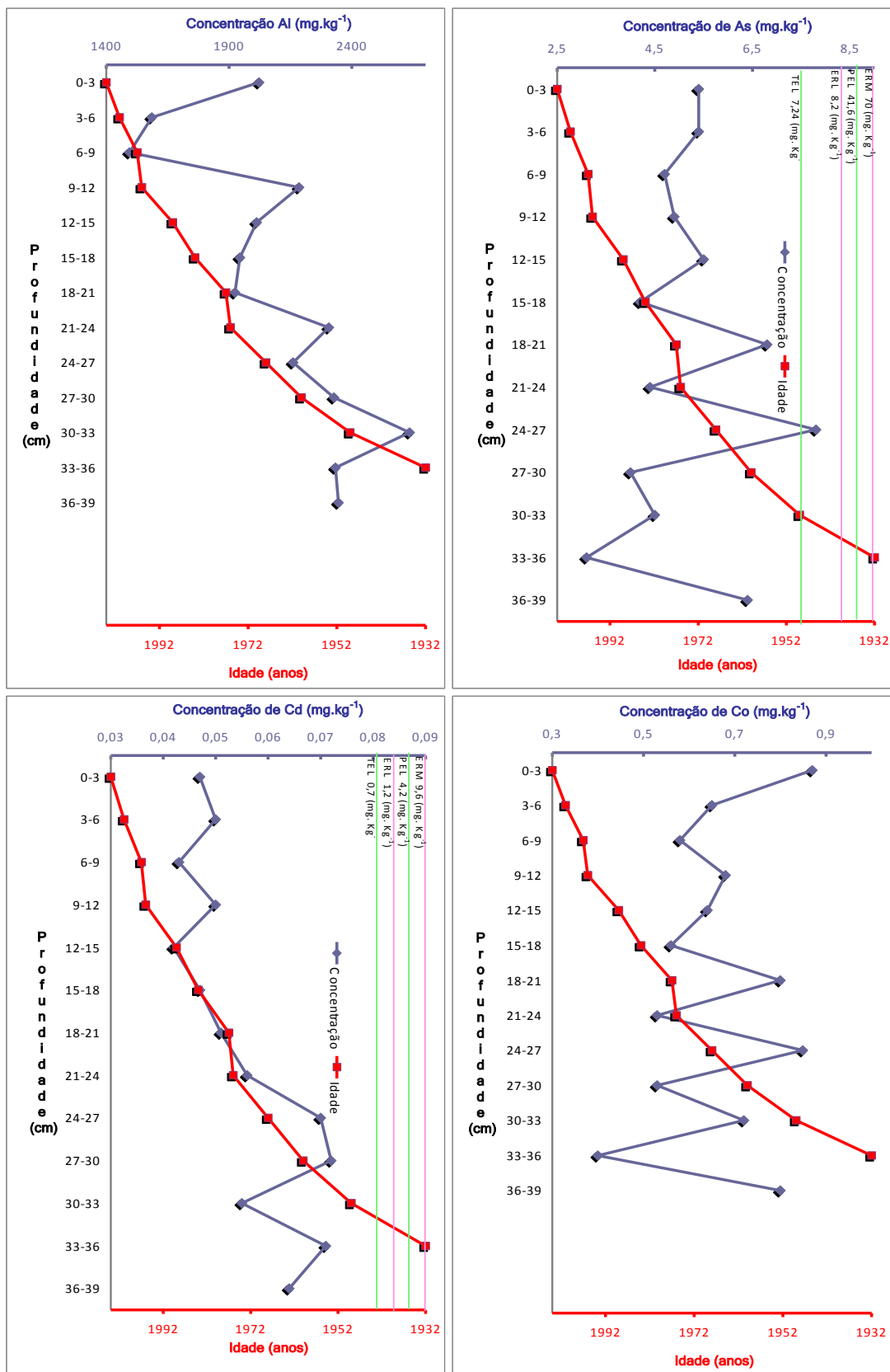
Apêndice 3. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 2.

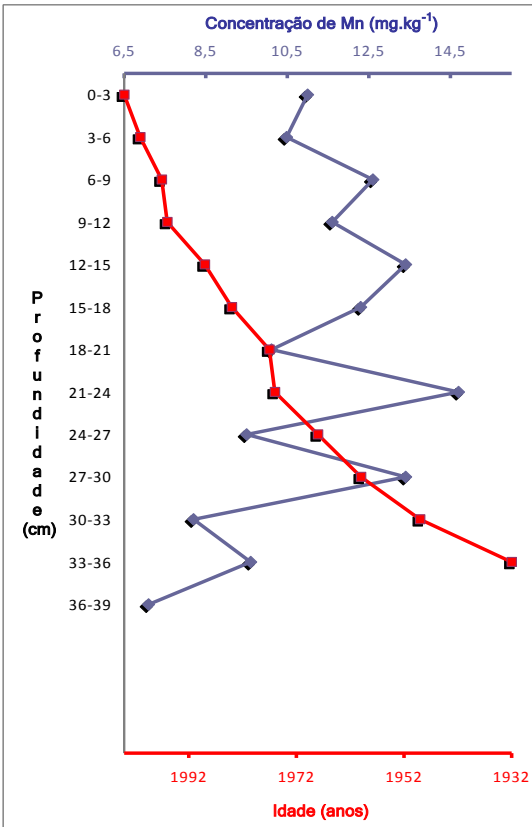
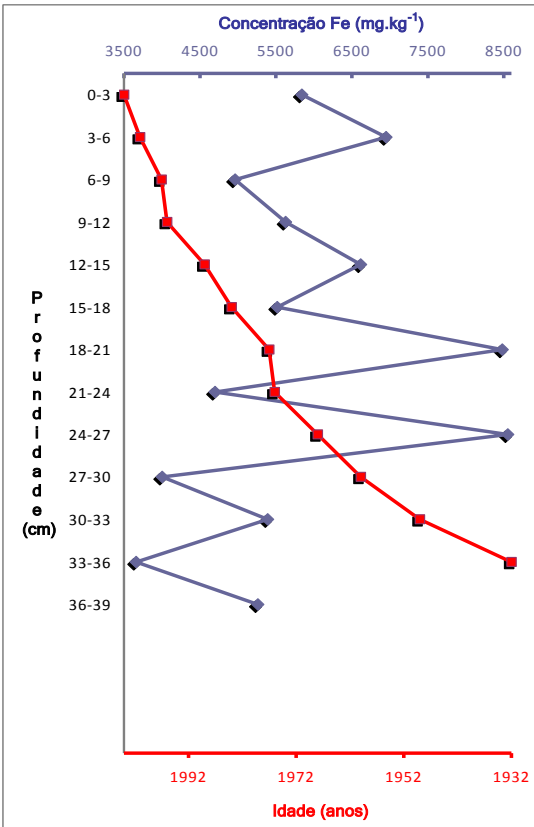
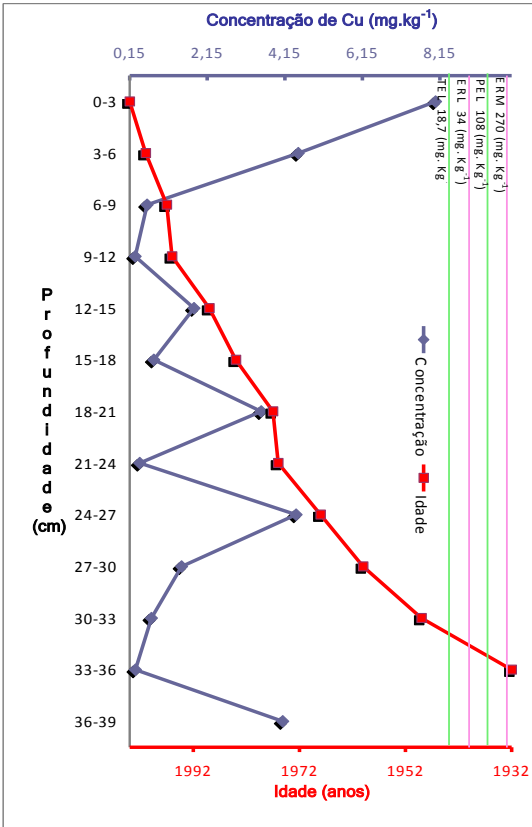
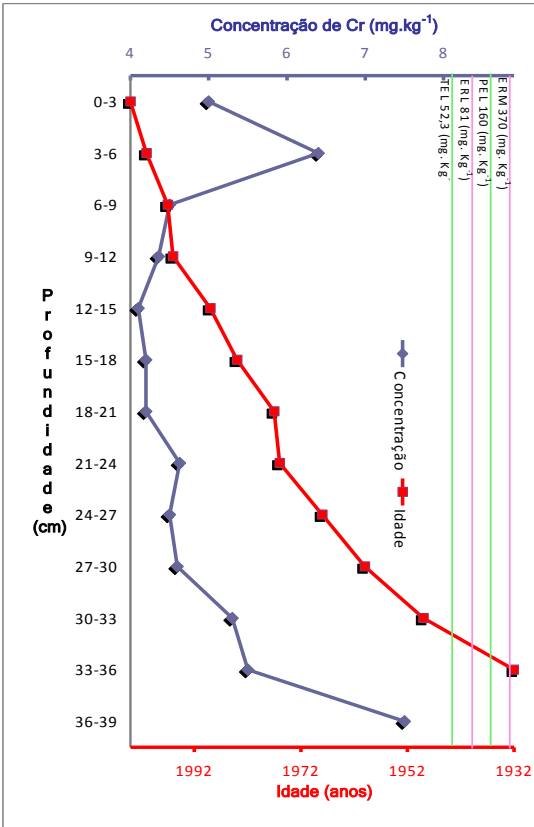


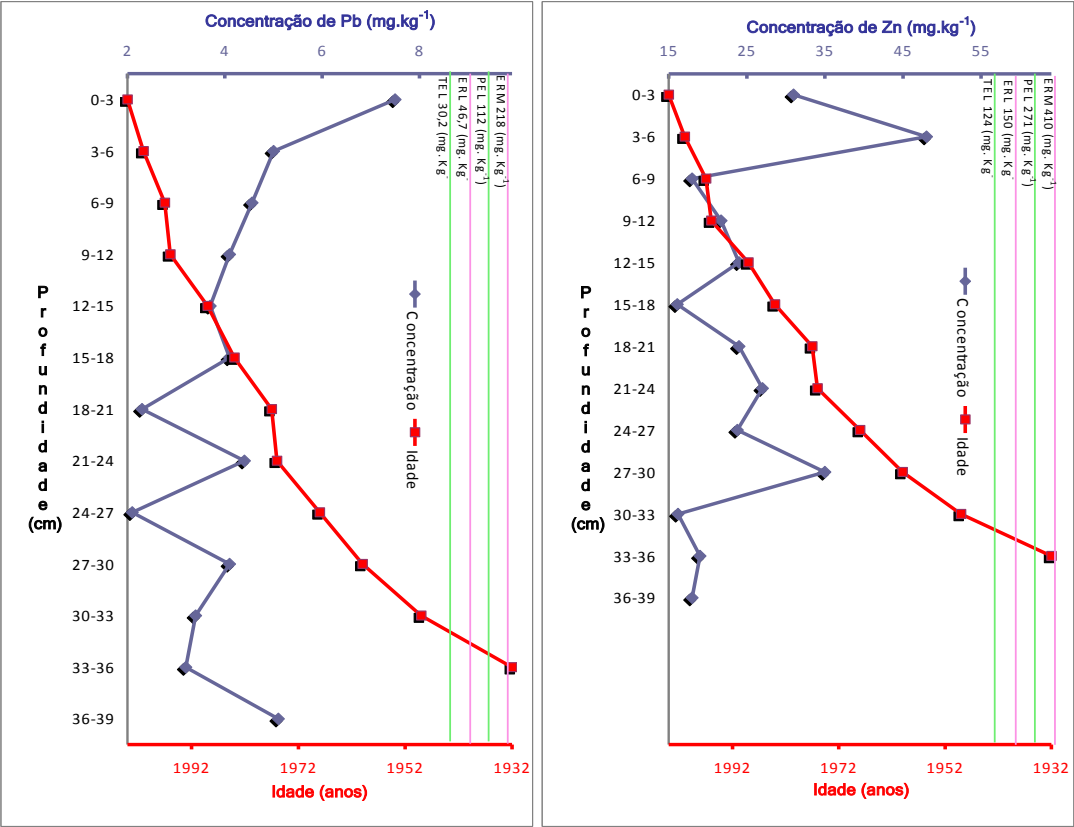




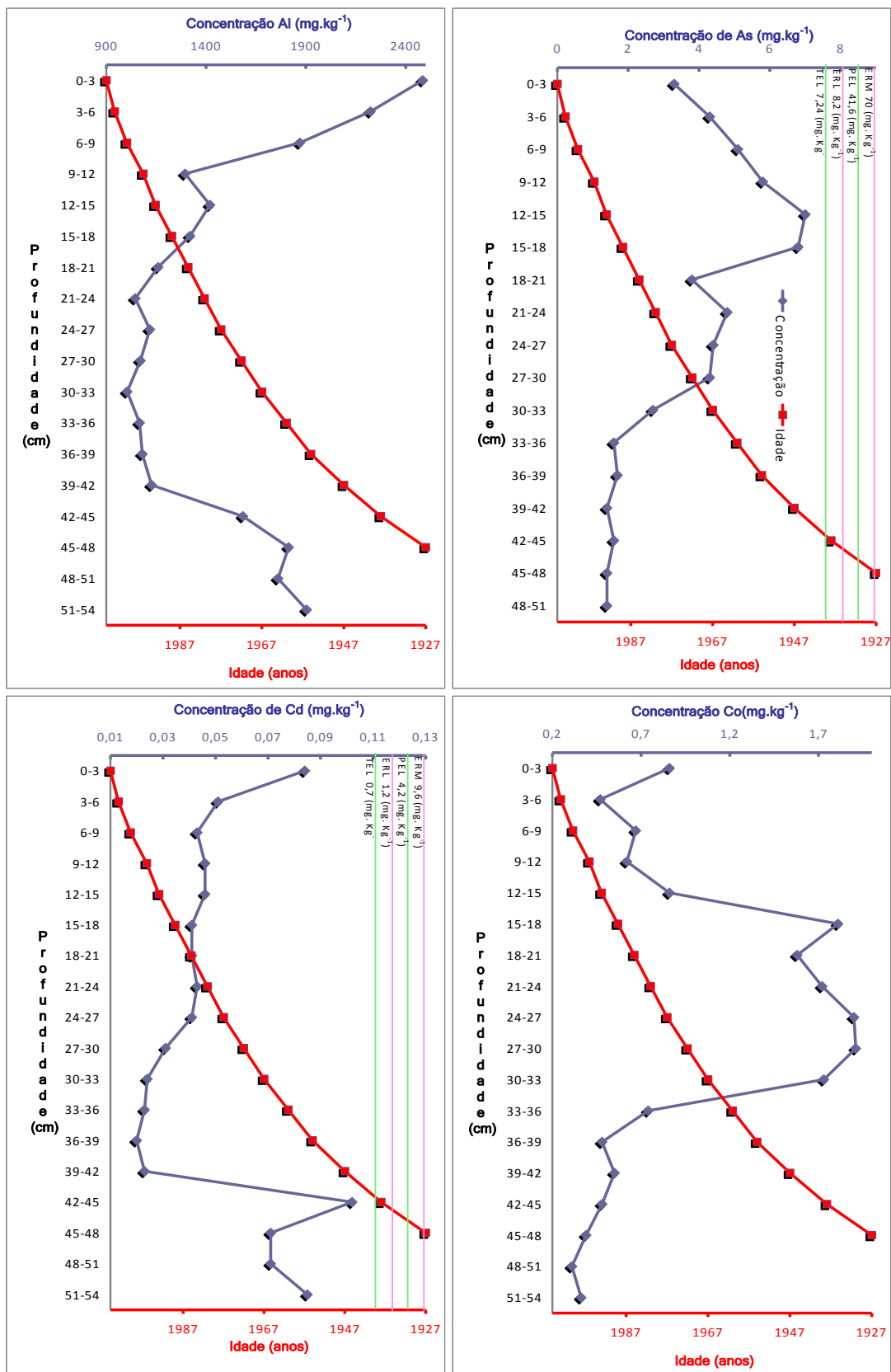
Apêndice 4. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 3.

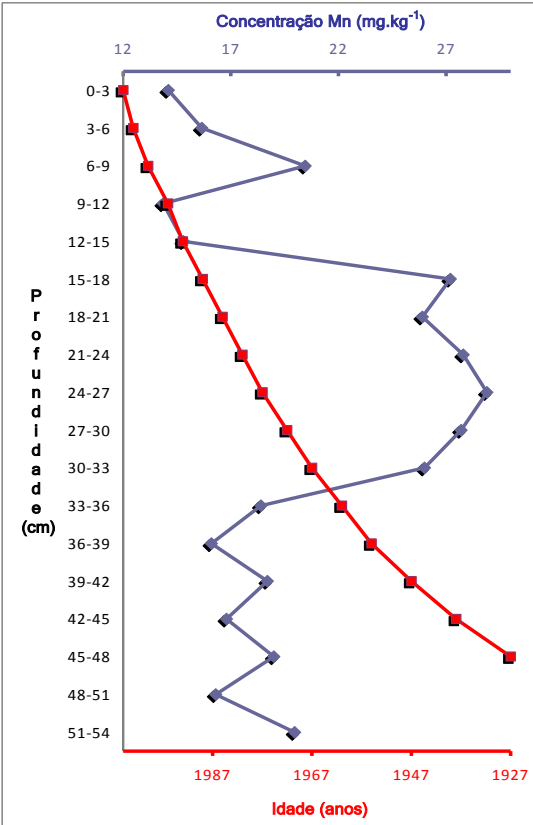
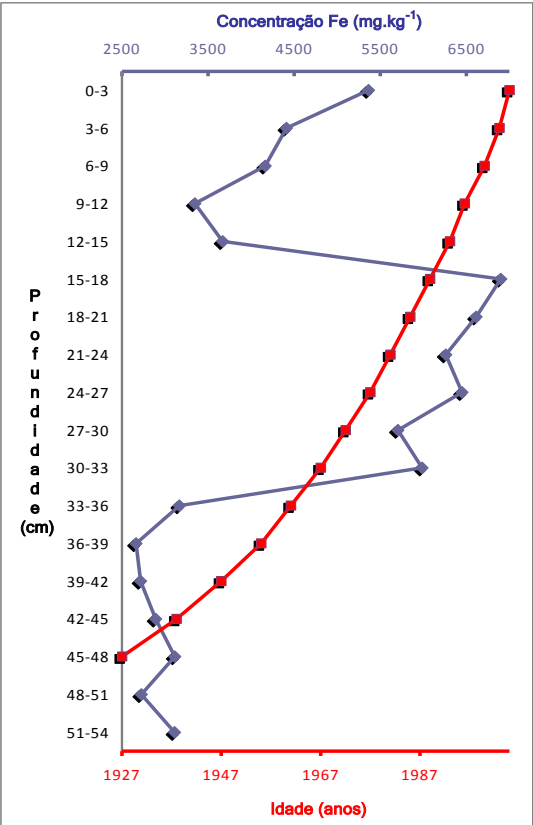
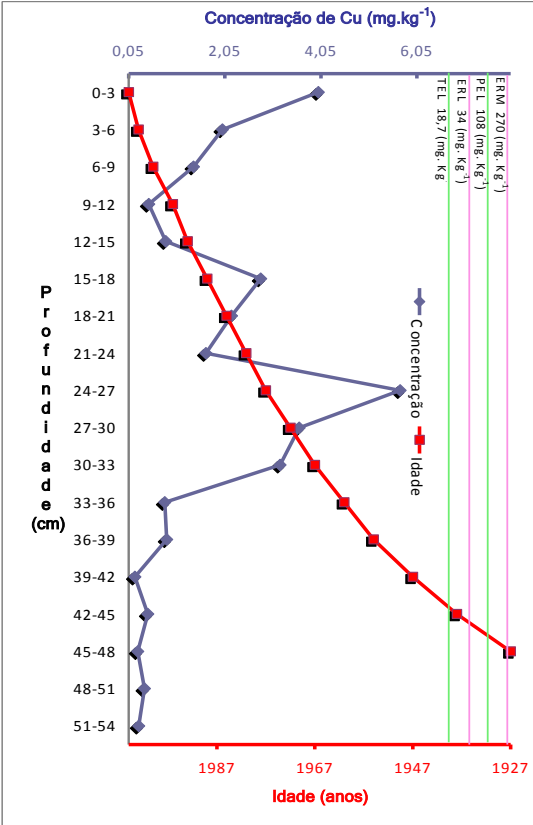
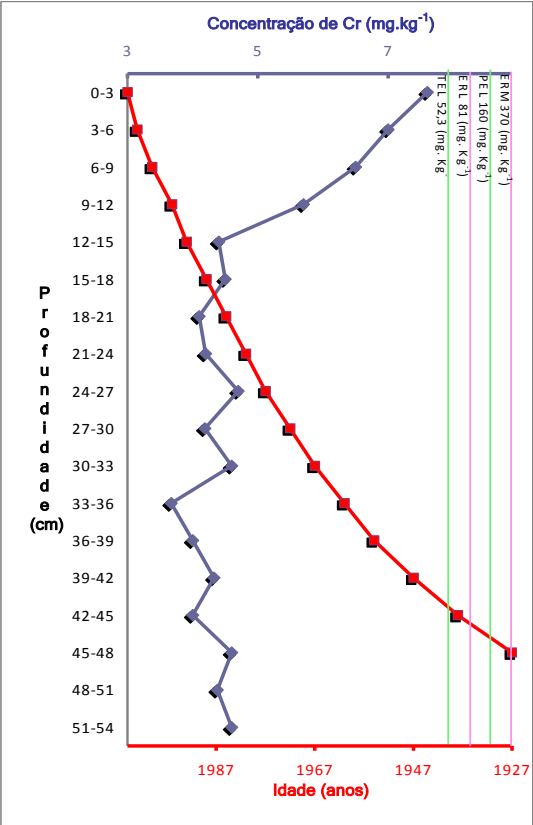


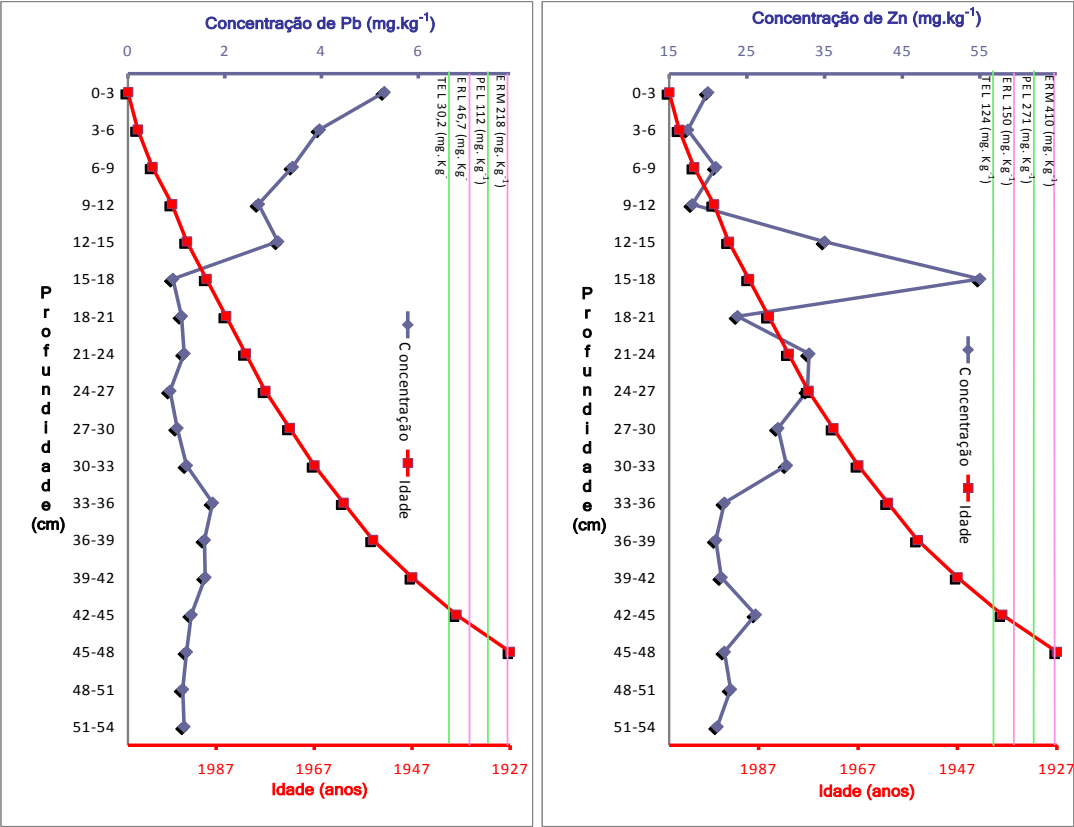




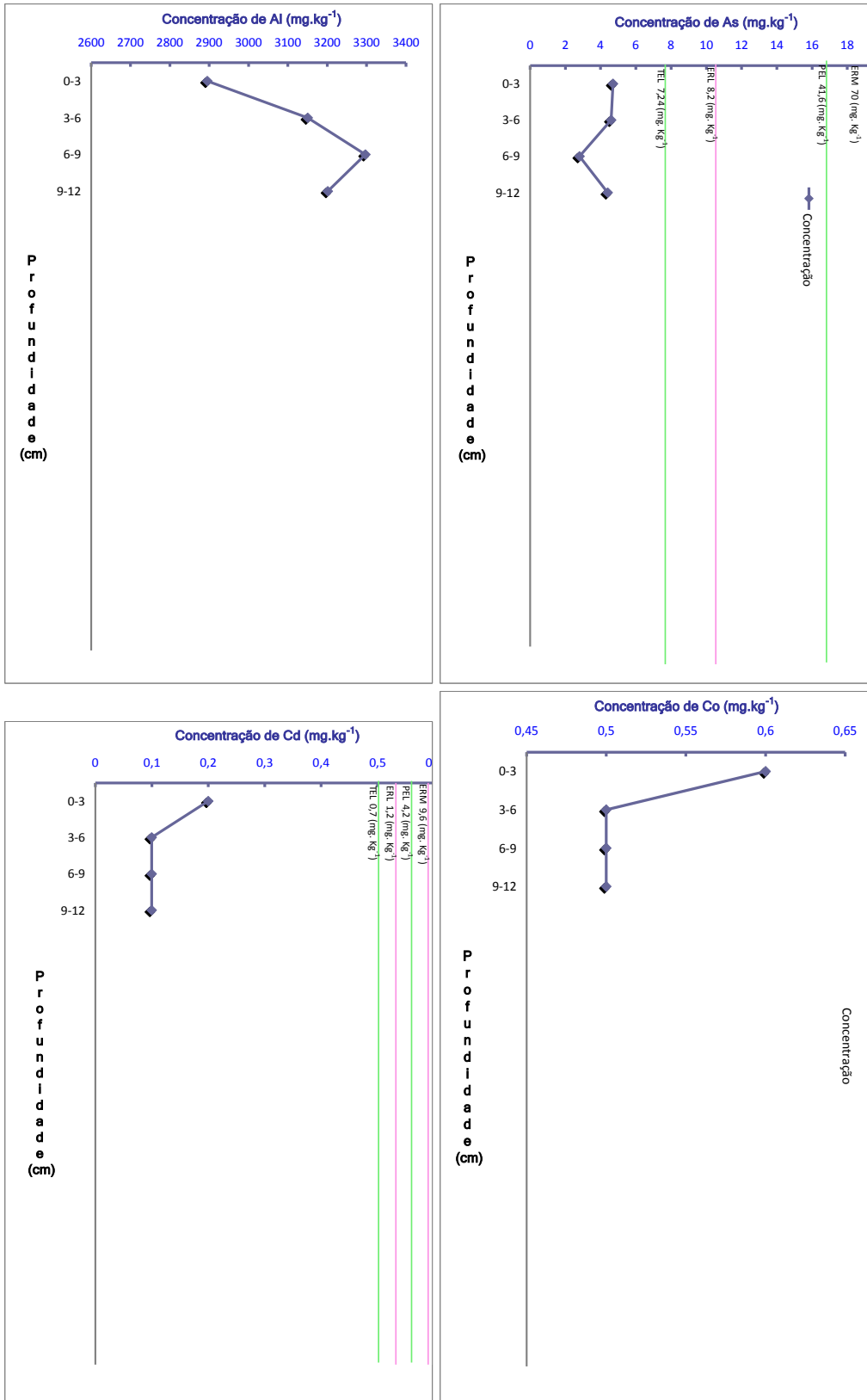
Apêndice 5. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 4.

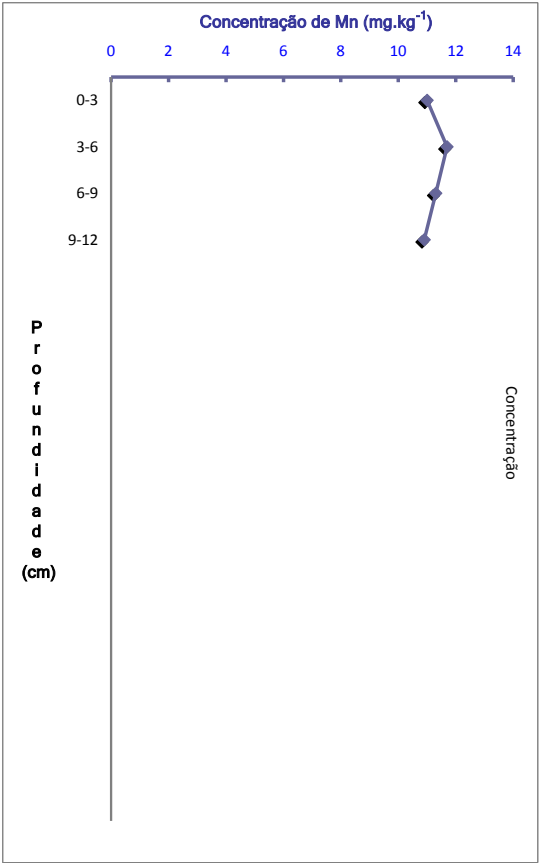
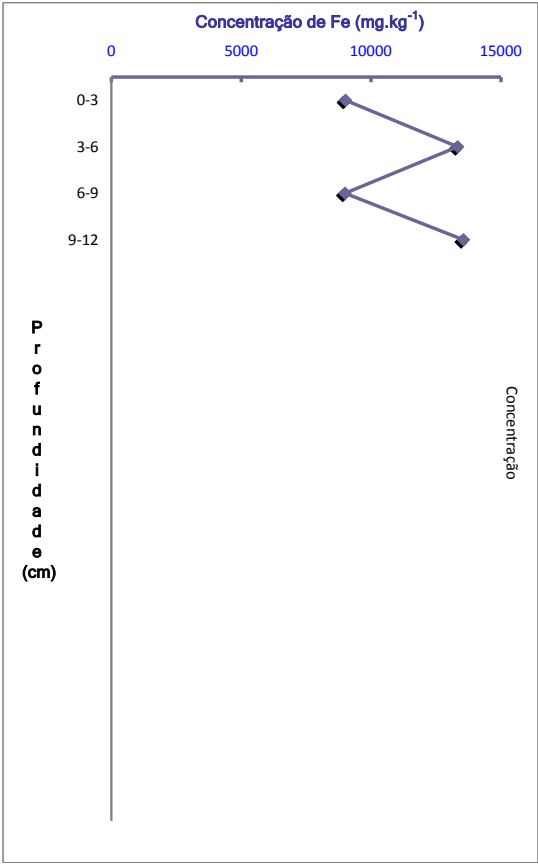
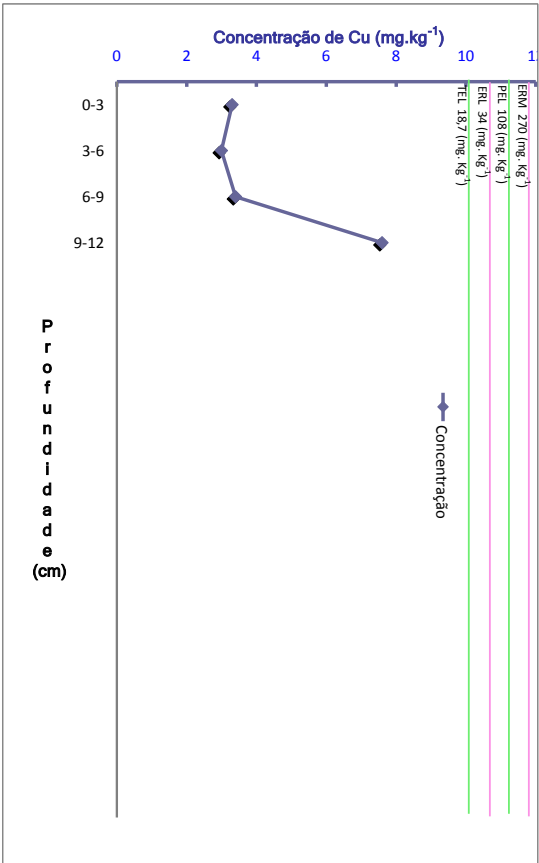
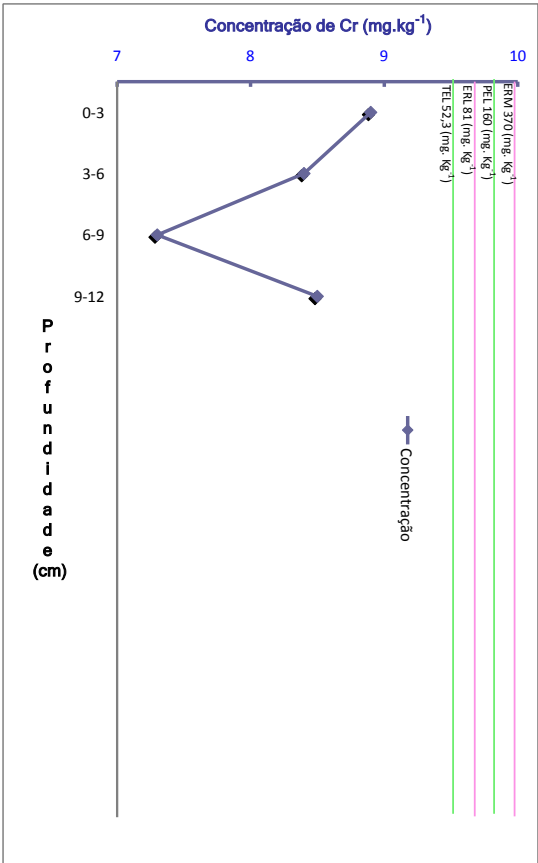


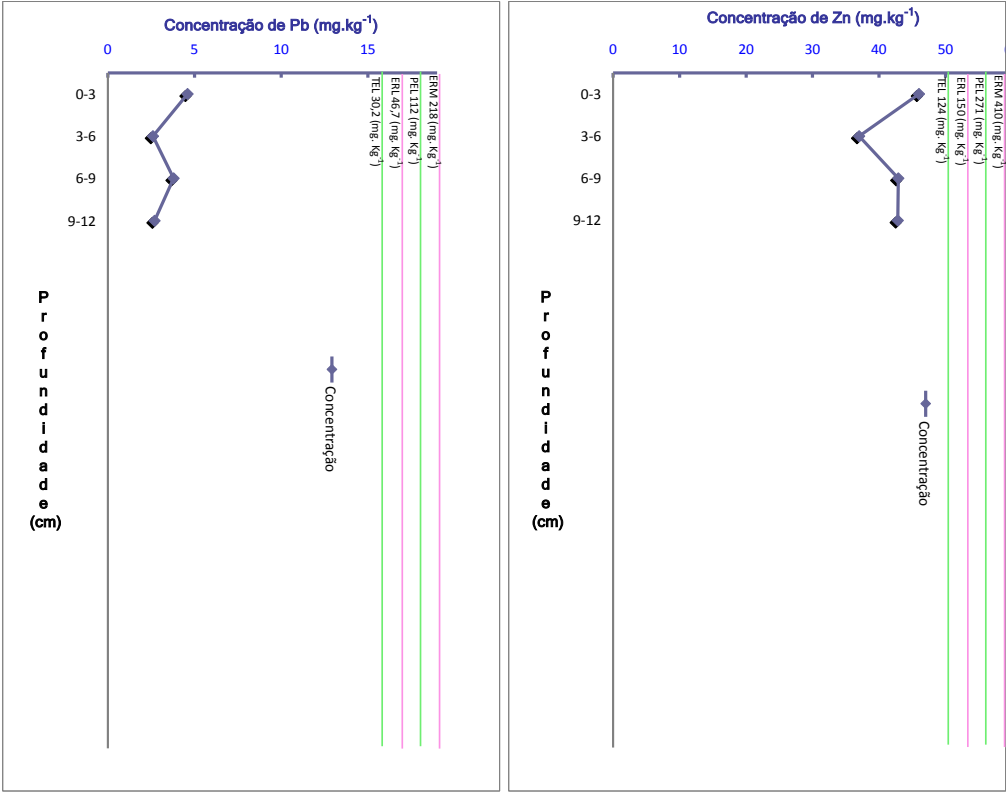




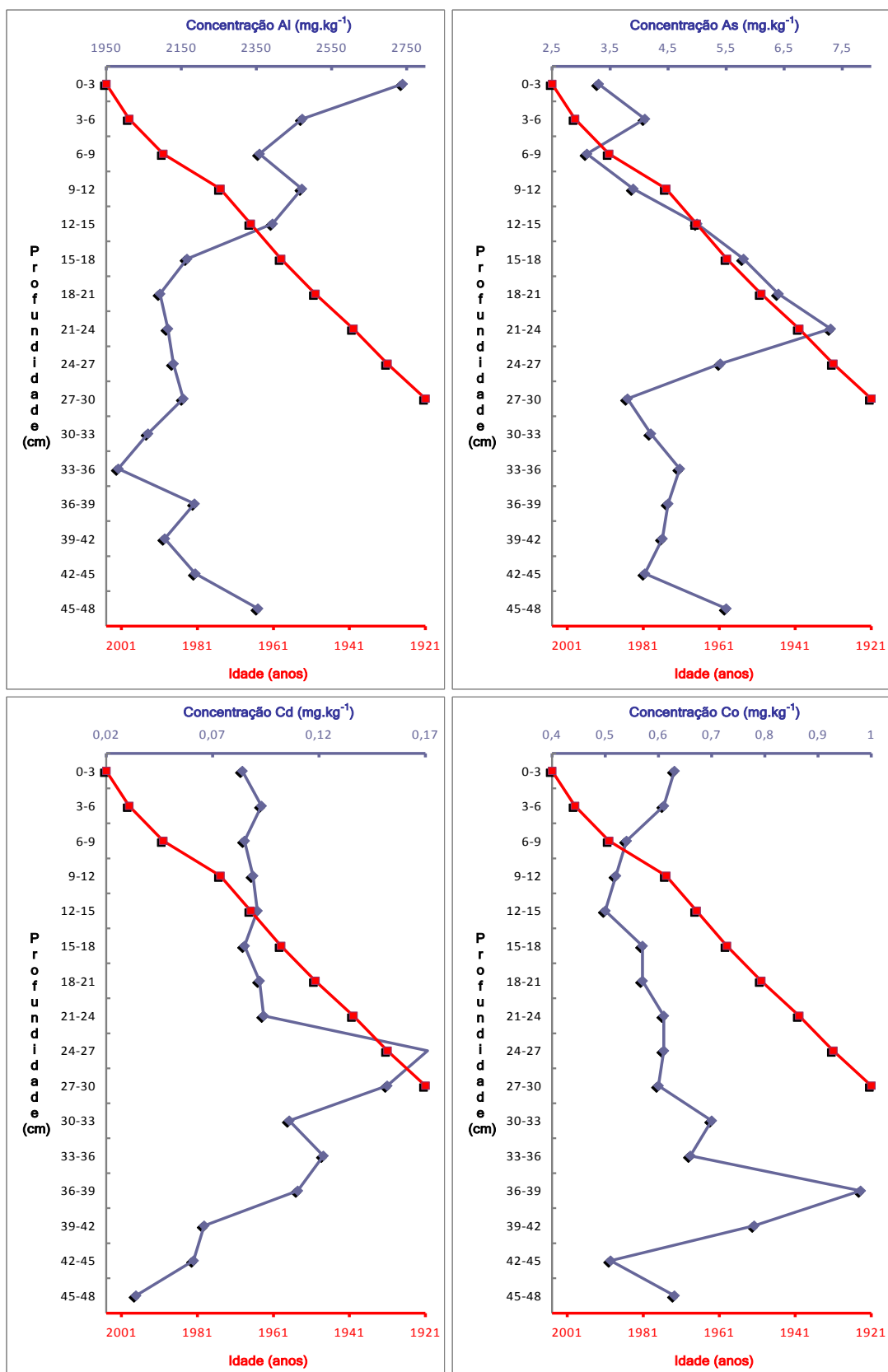
Apêndice 6. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 5.

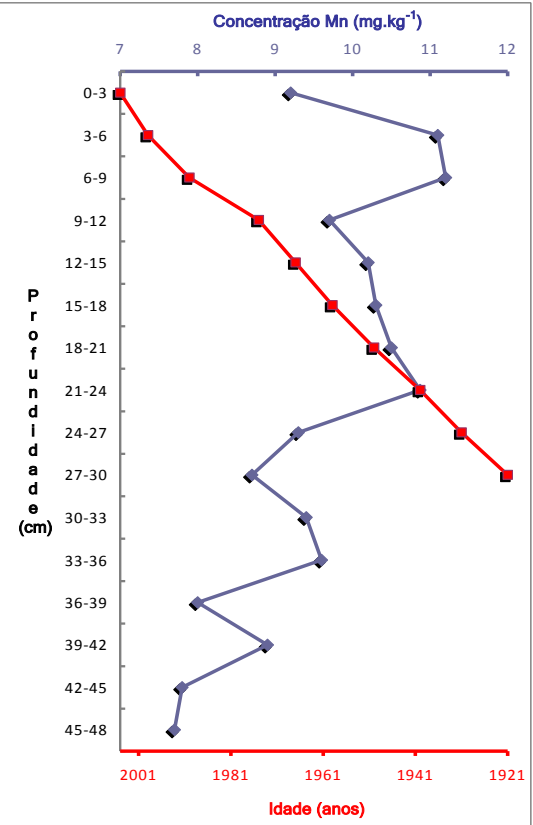
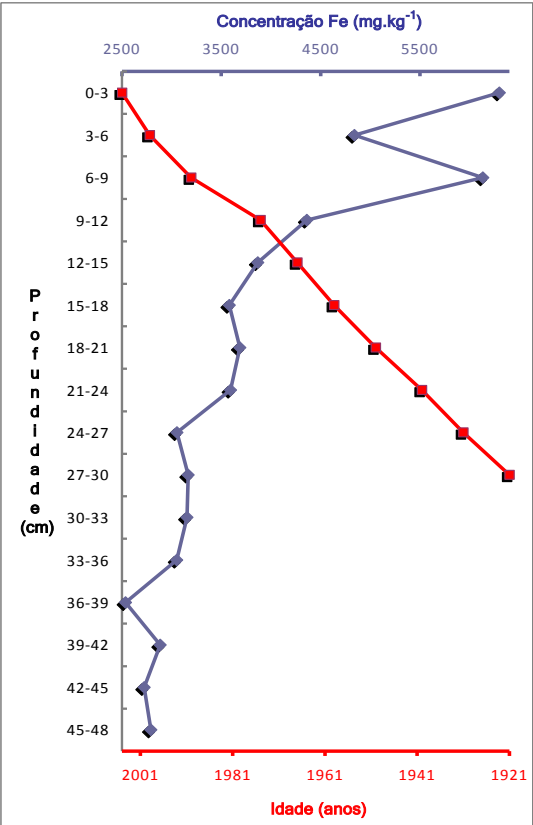
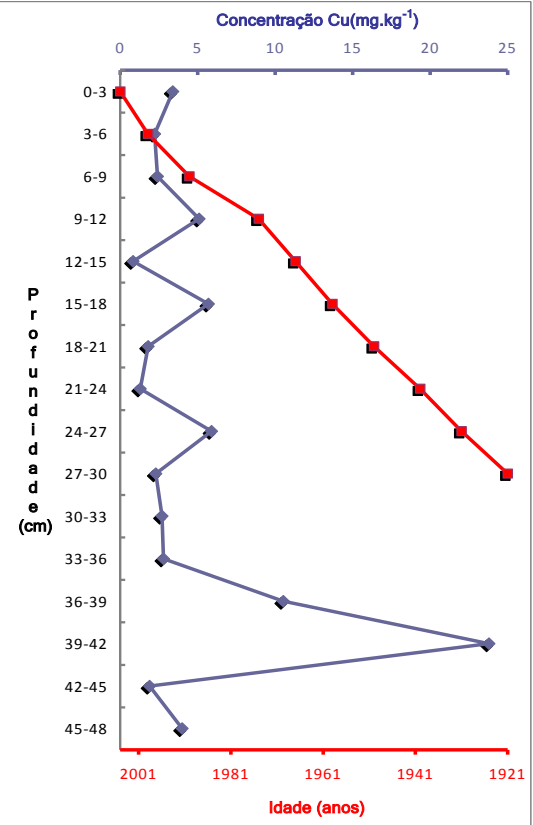
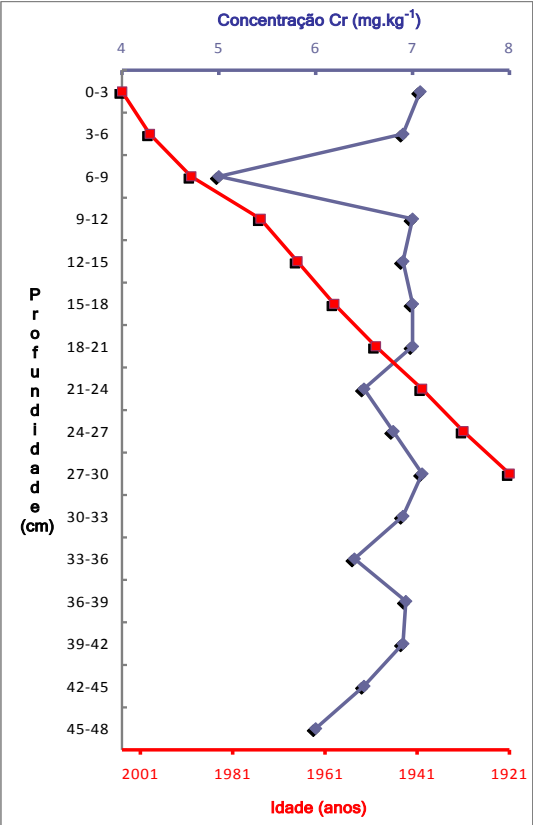


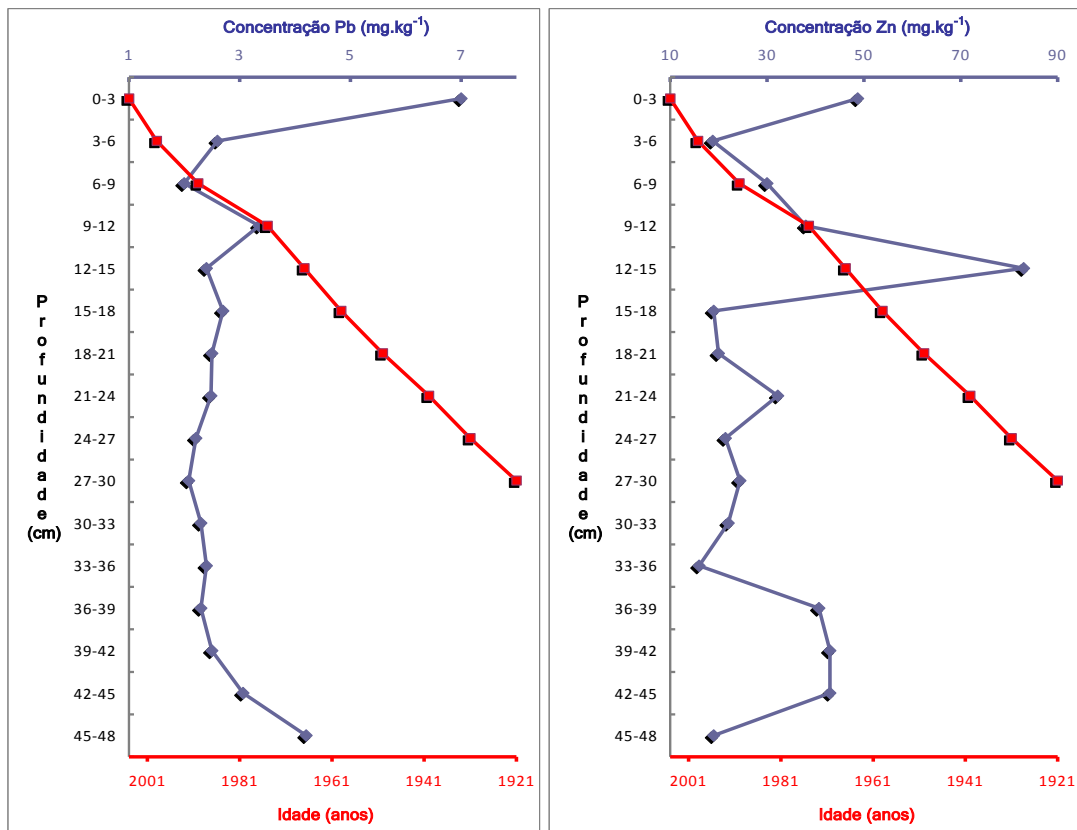




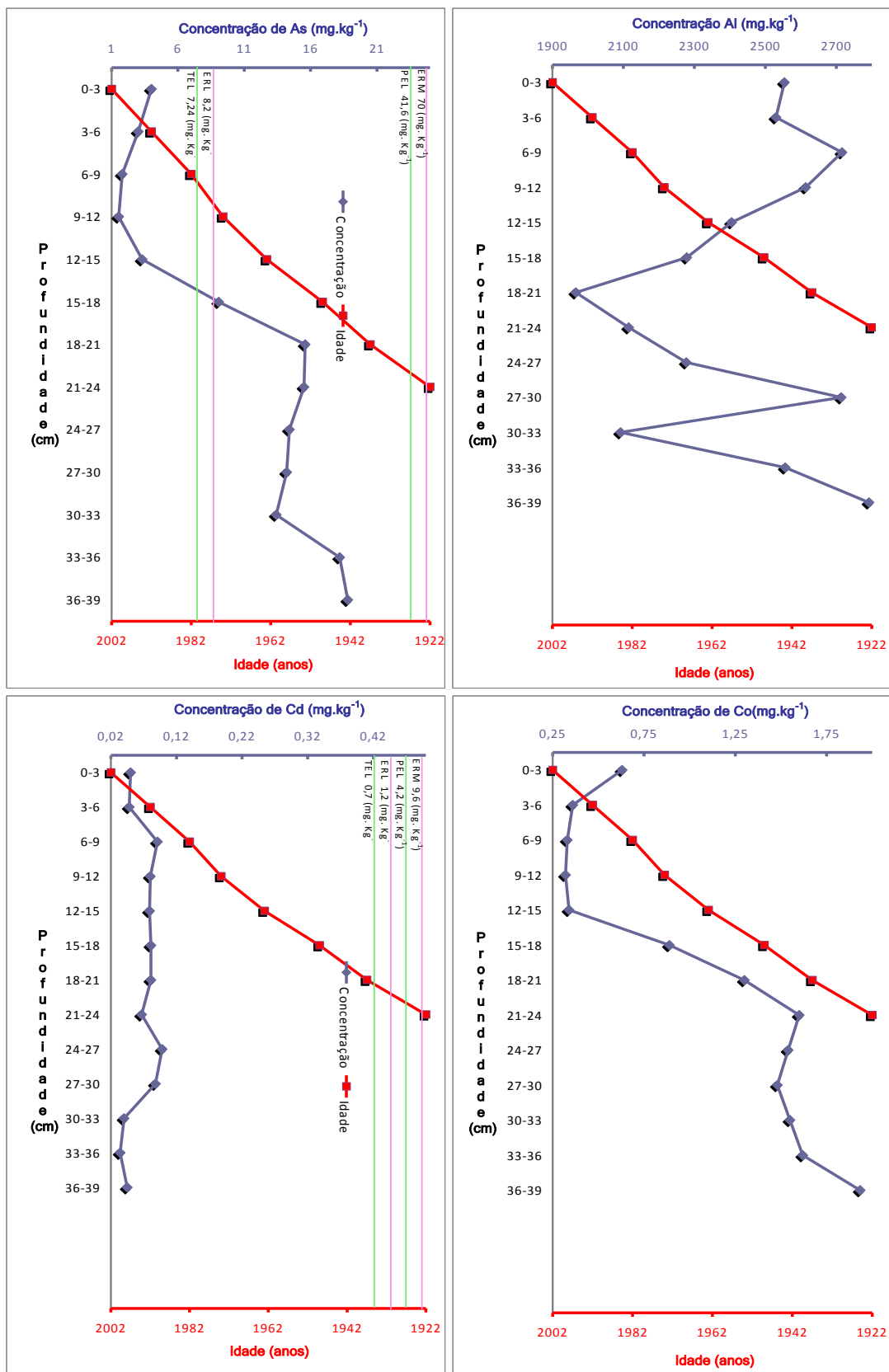
Apêndice 7. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 6.

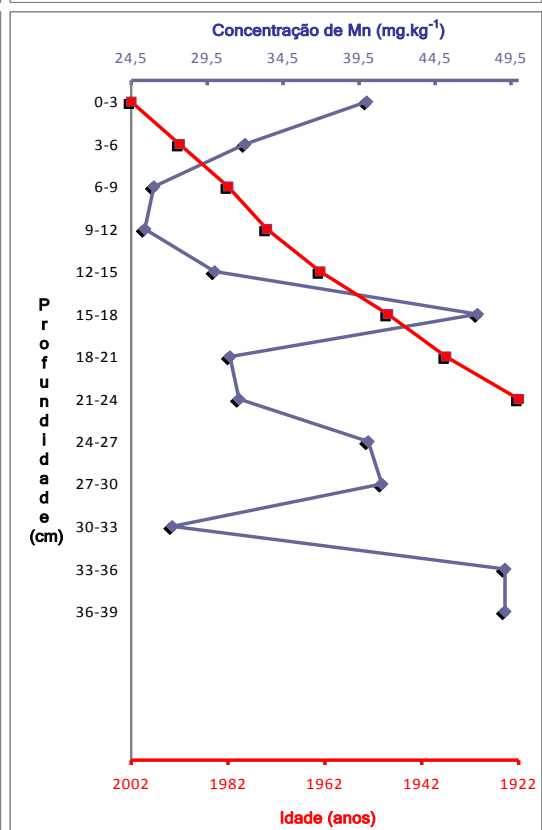
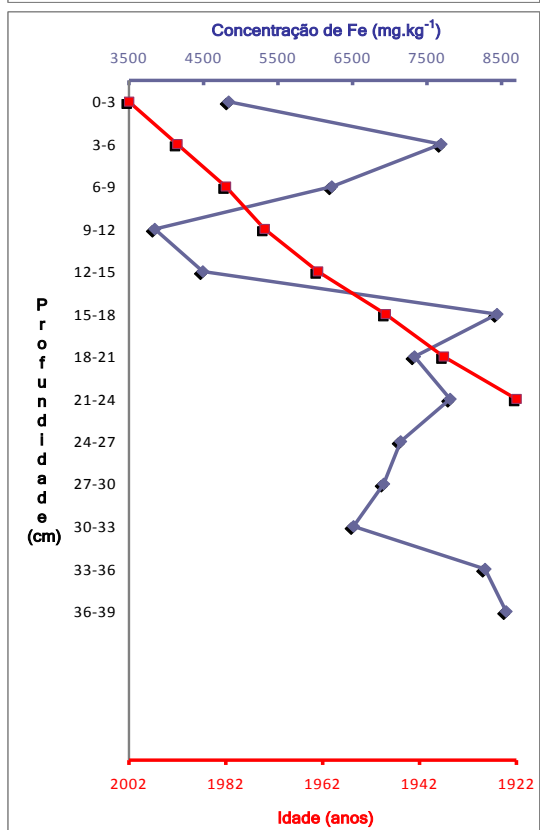
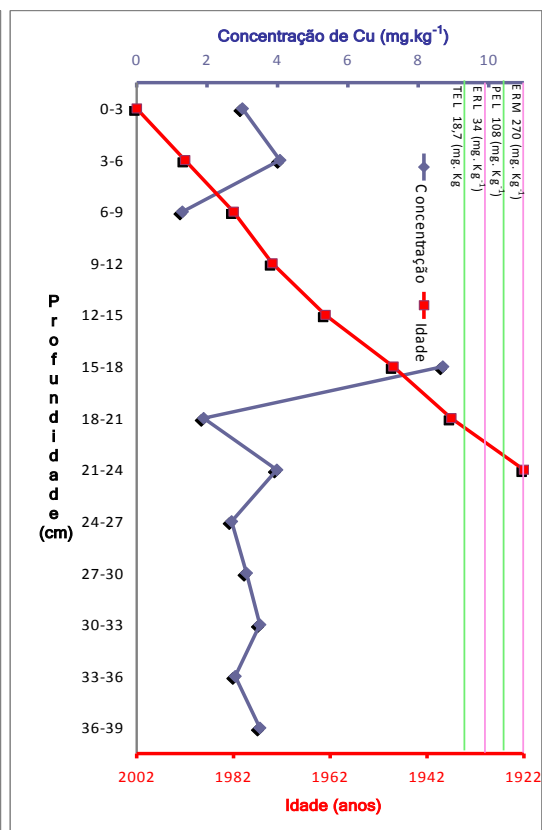
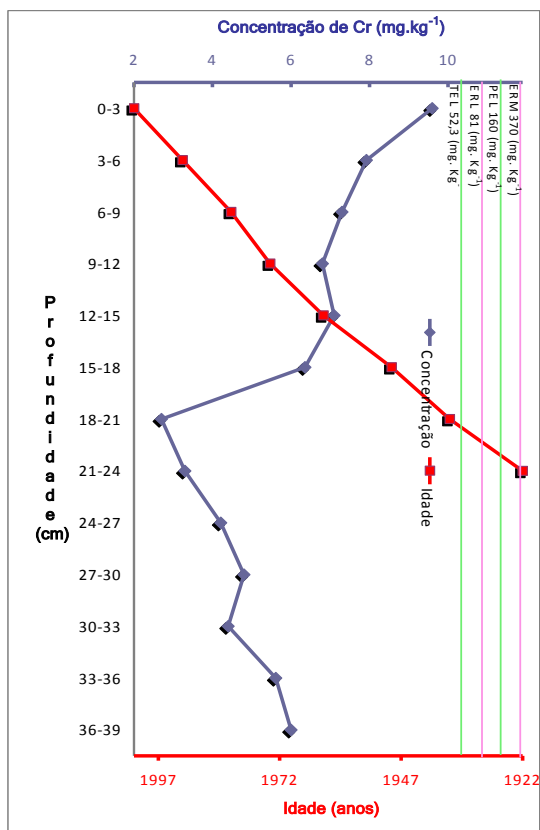


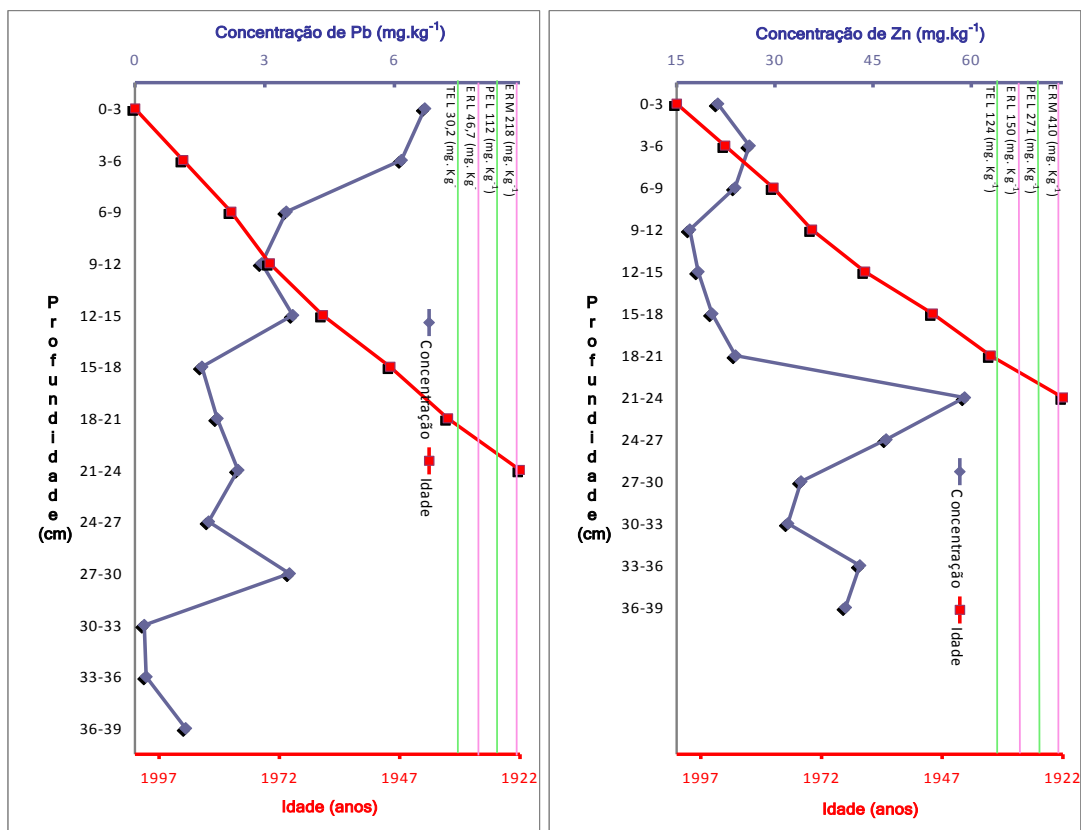




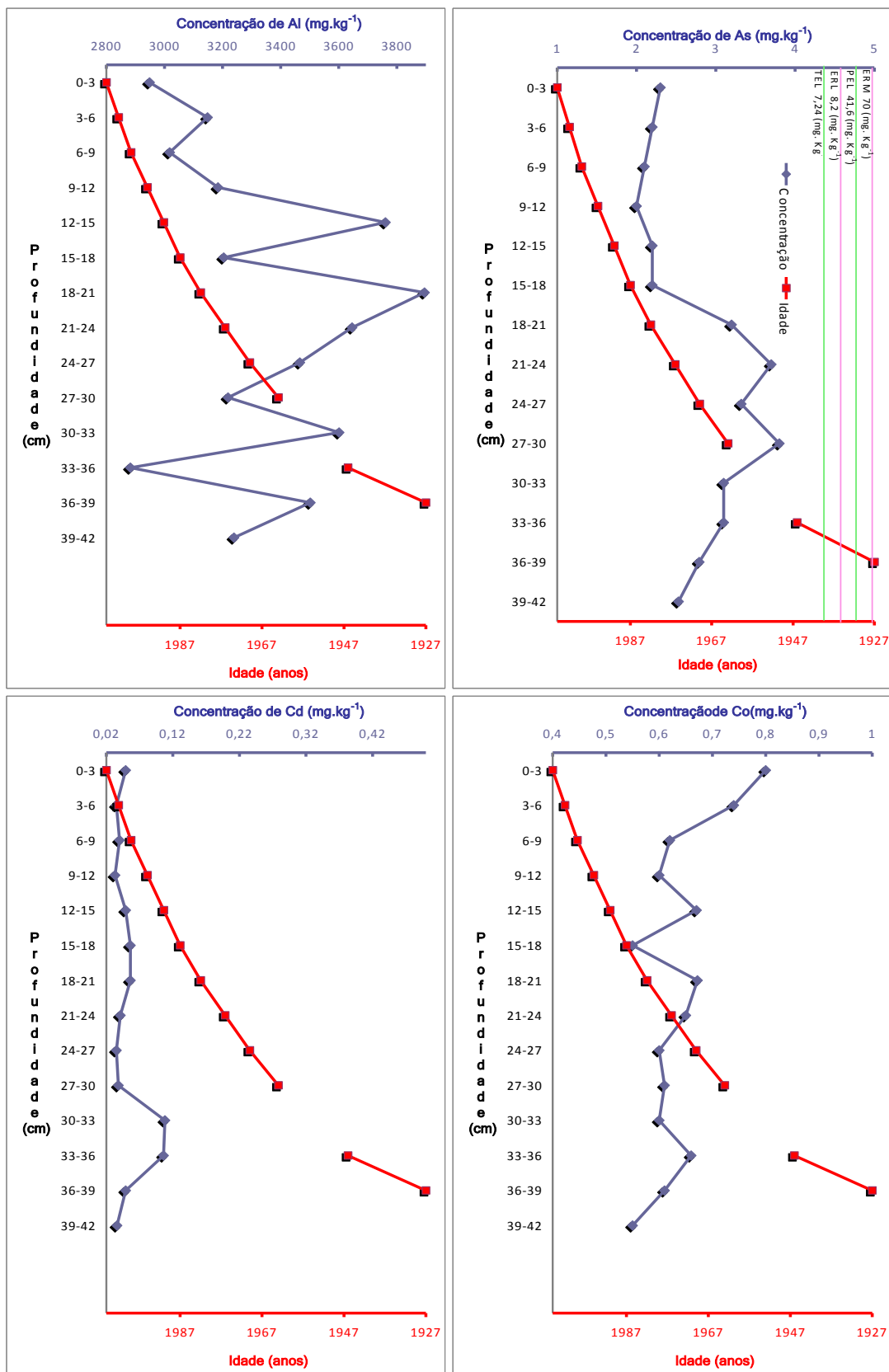
Apêndice 8. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 7.

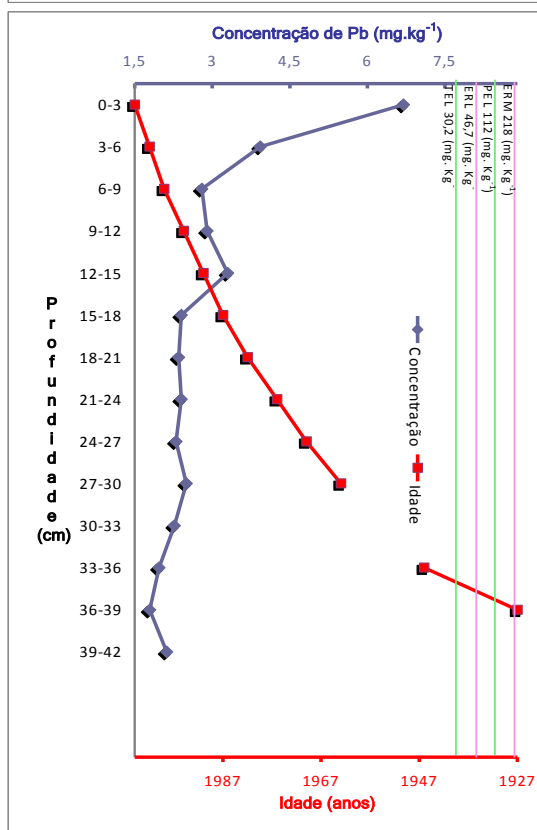
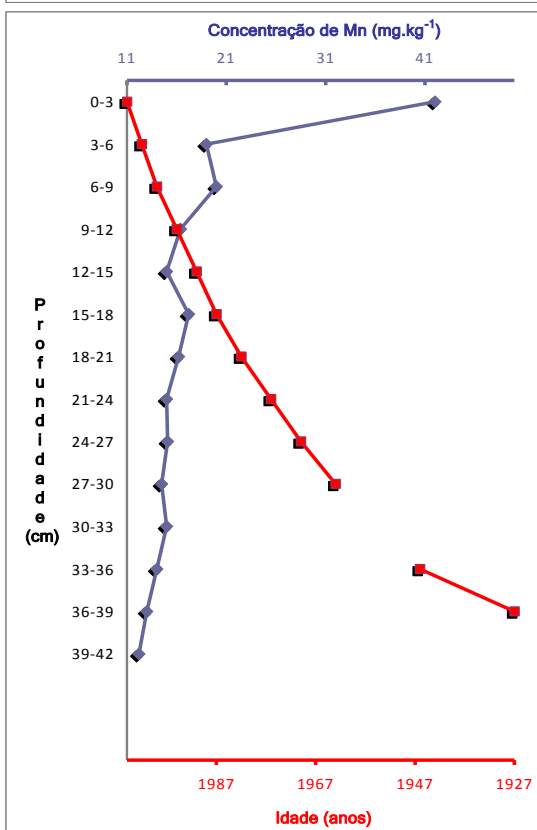
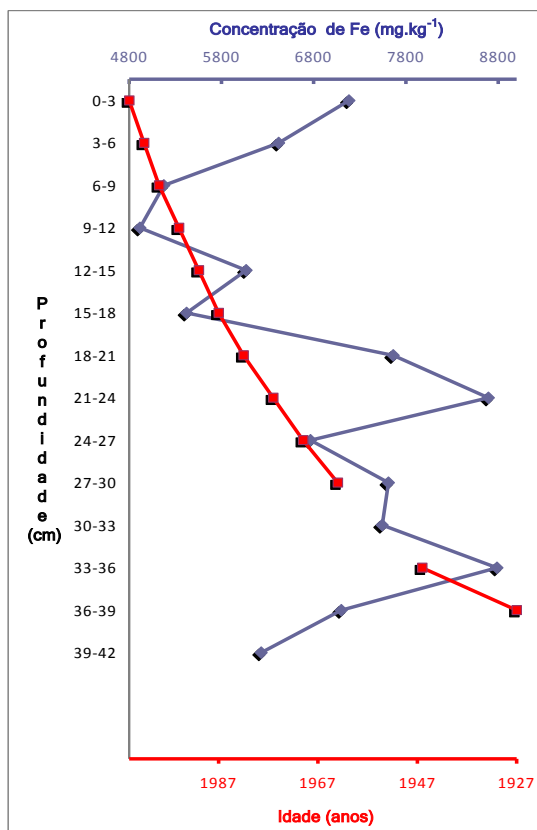
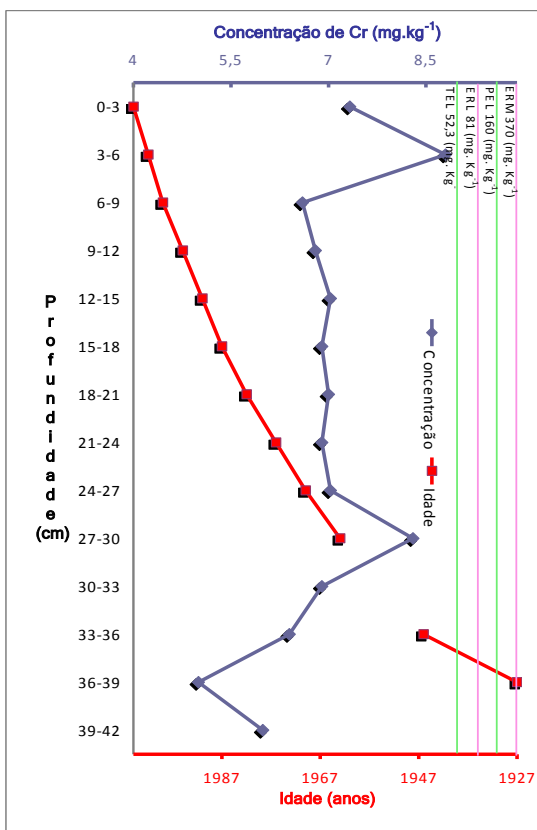


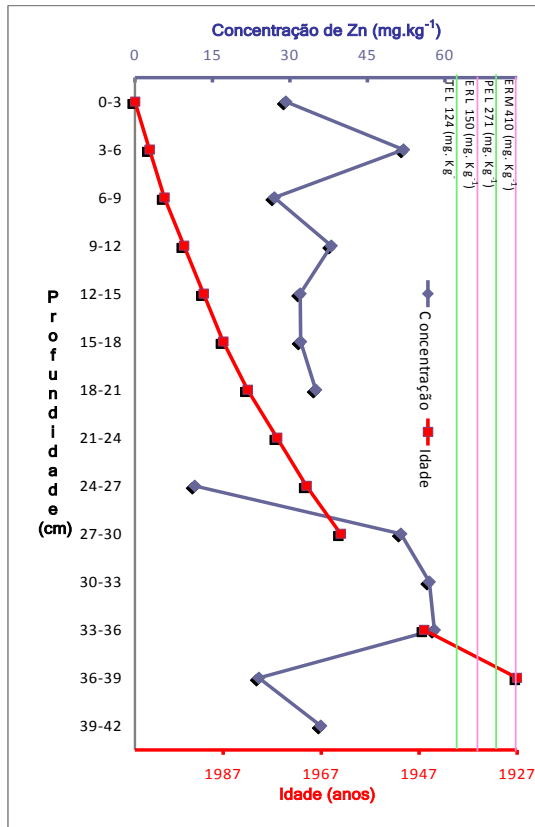




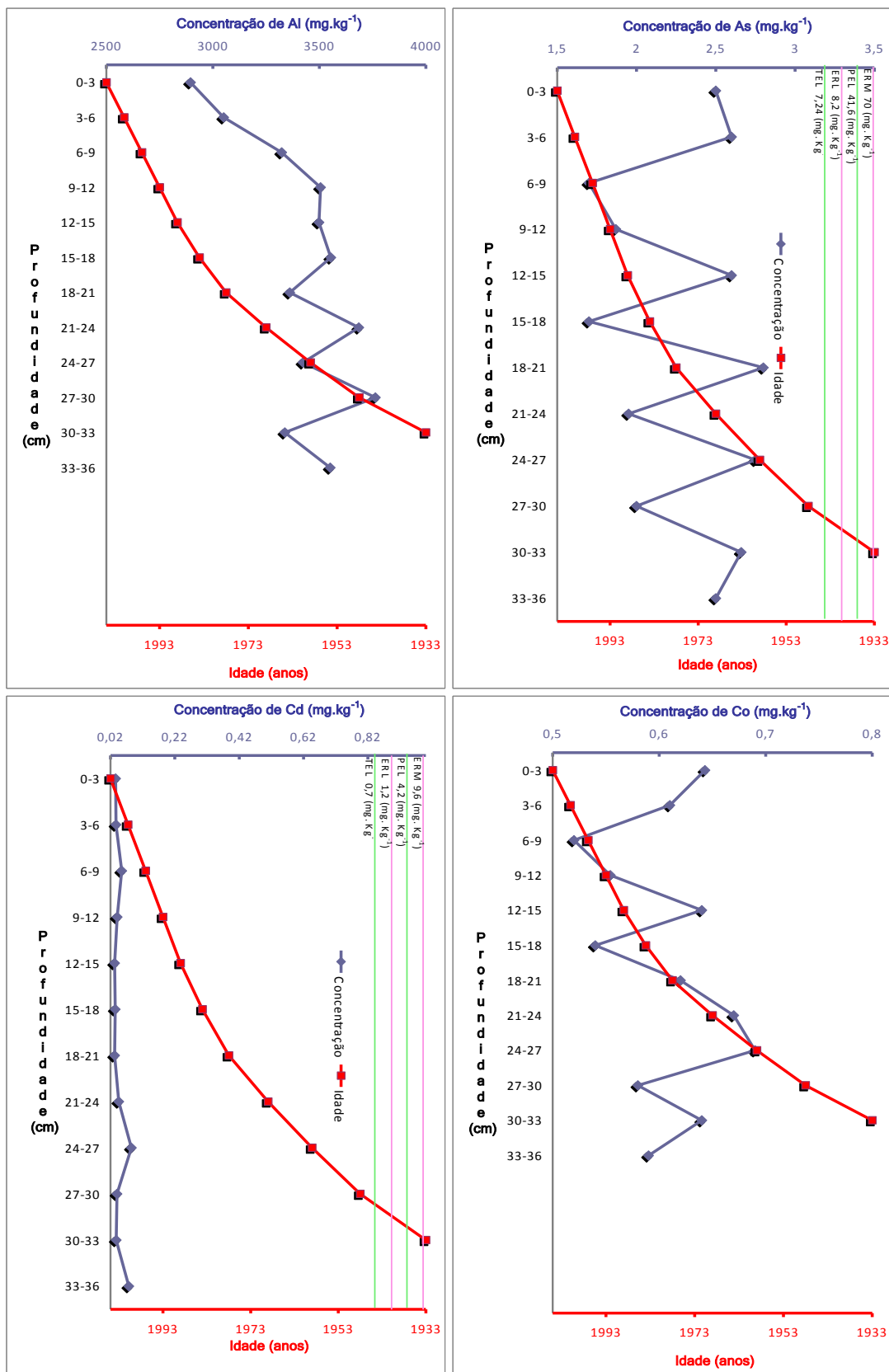
Apêndice 9. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 8.

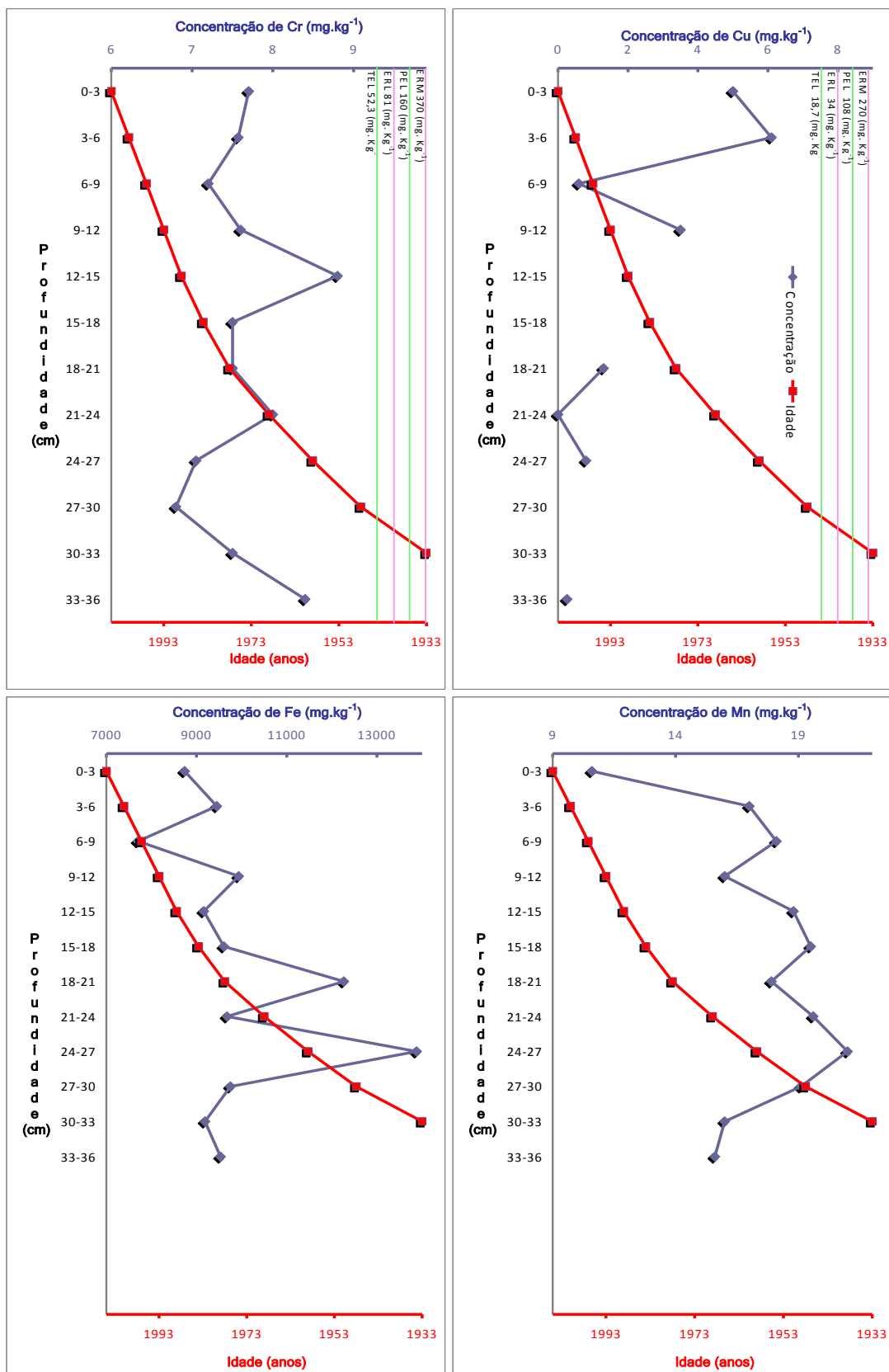


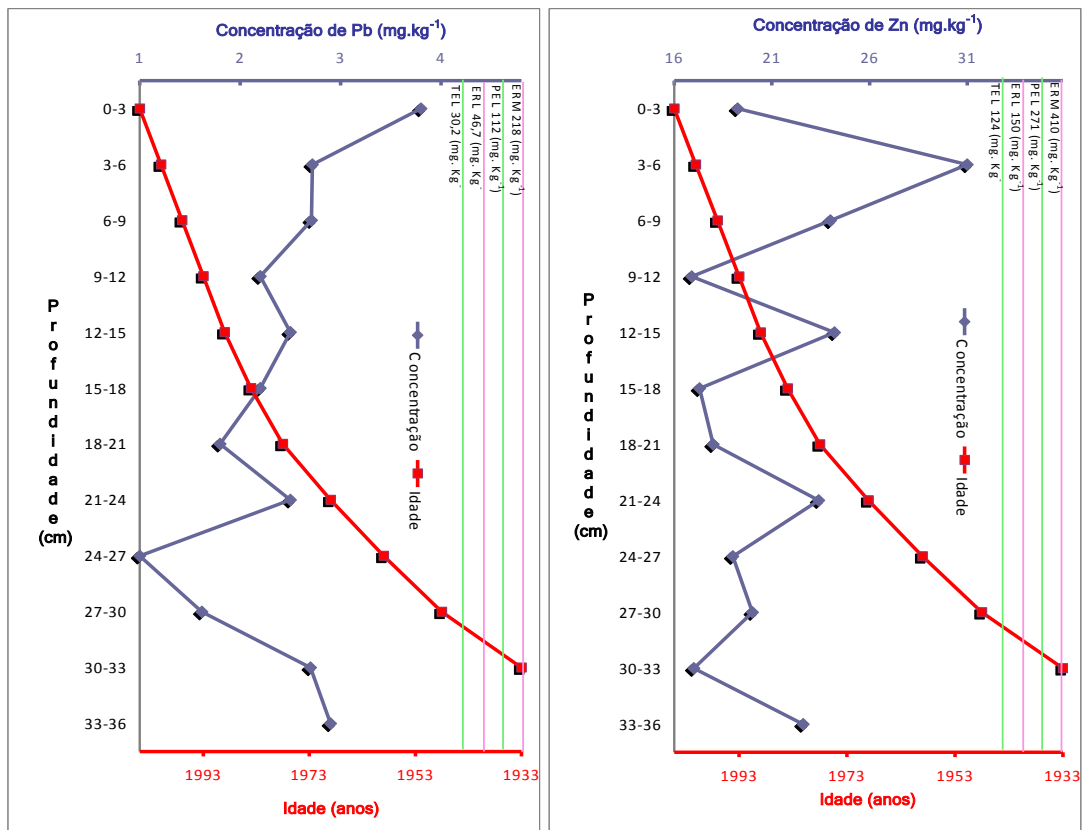




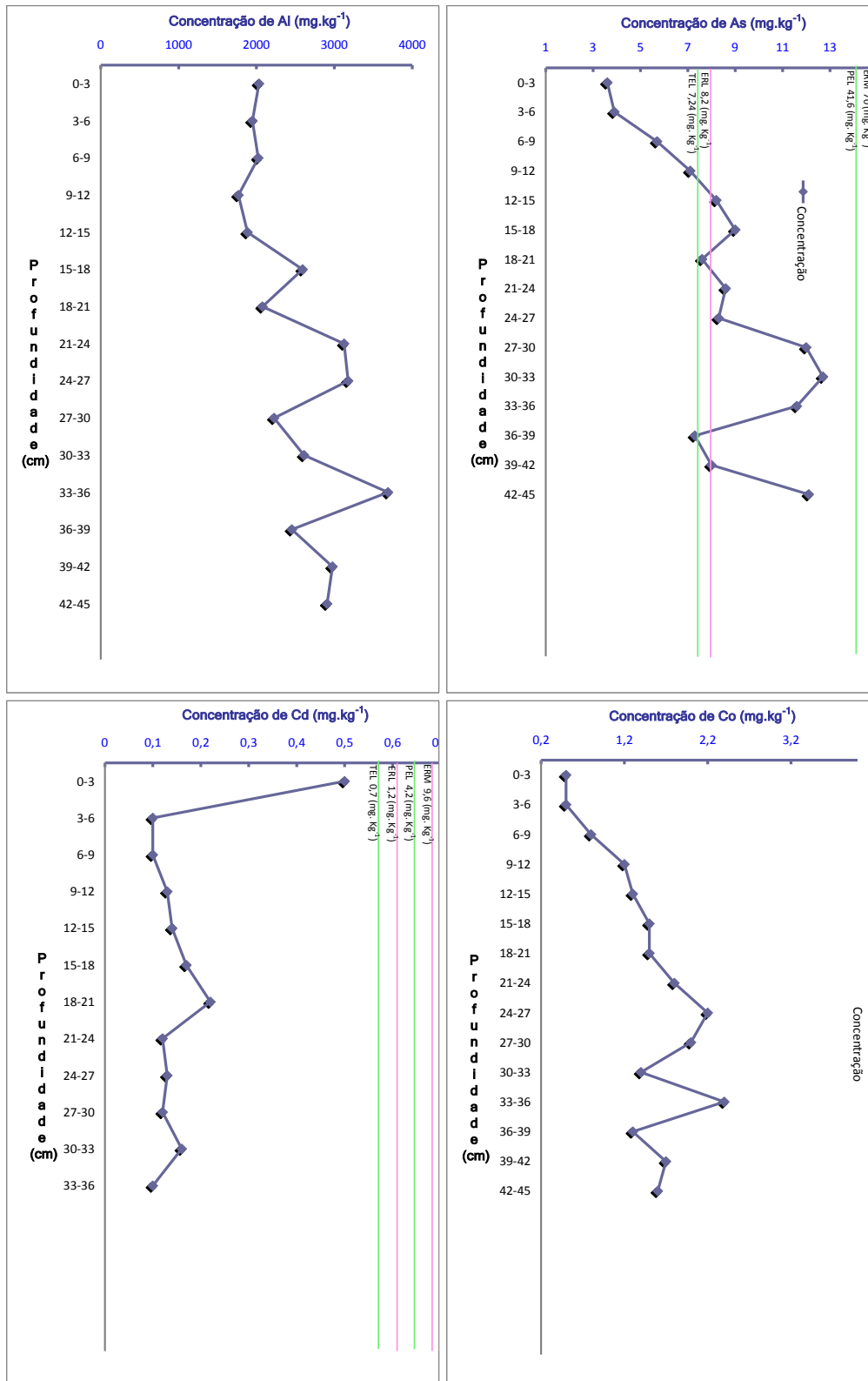
Apêndice 10. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 9.

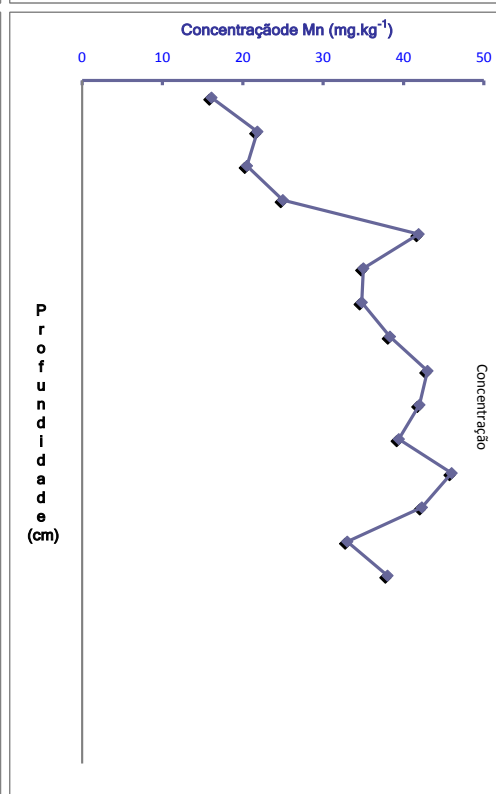
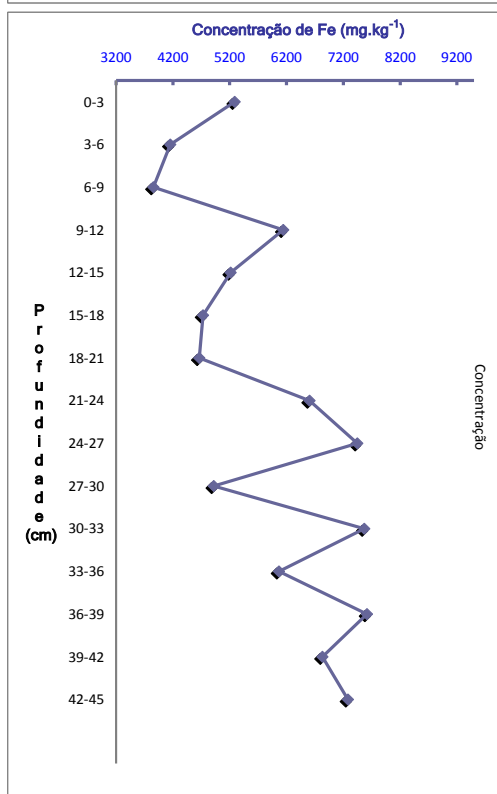
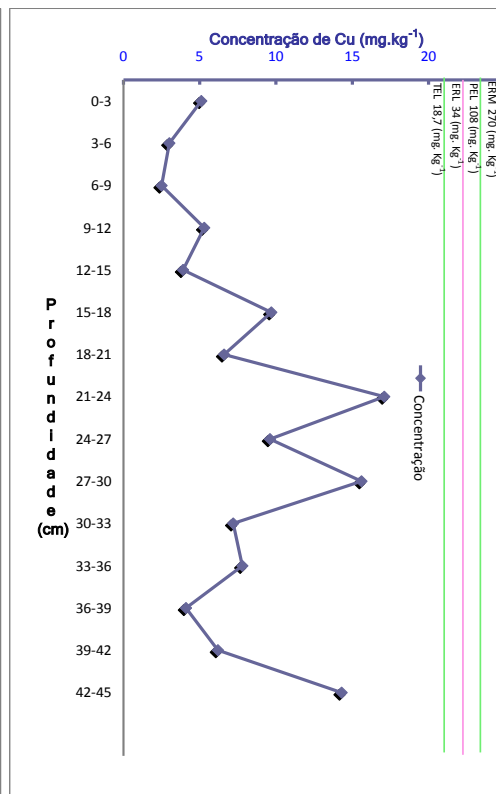
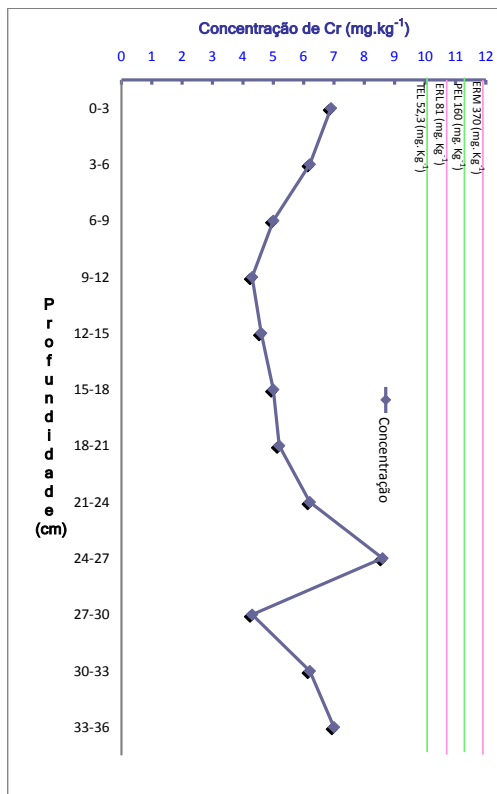


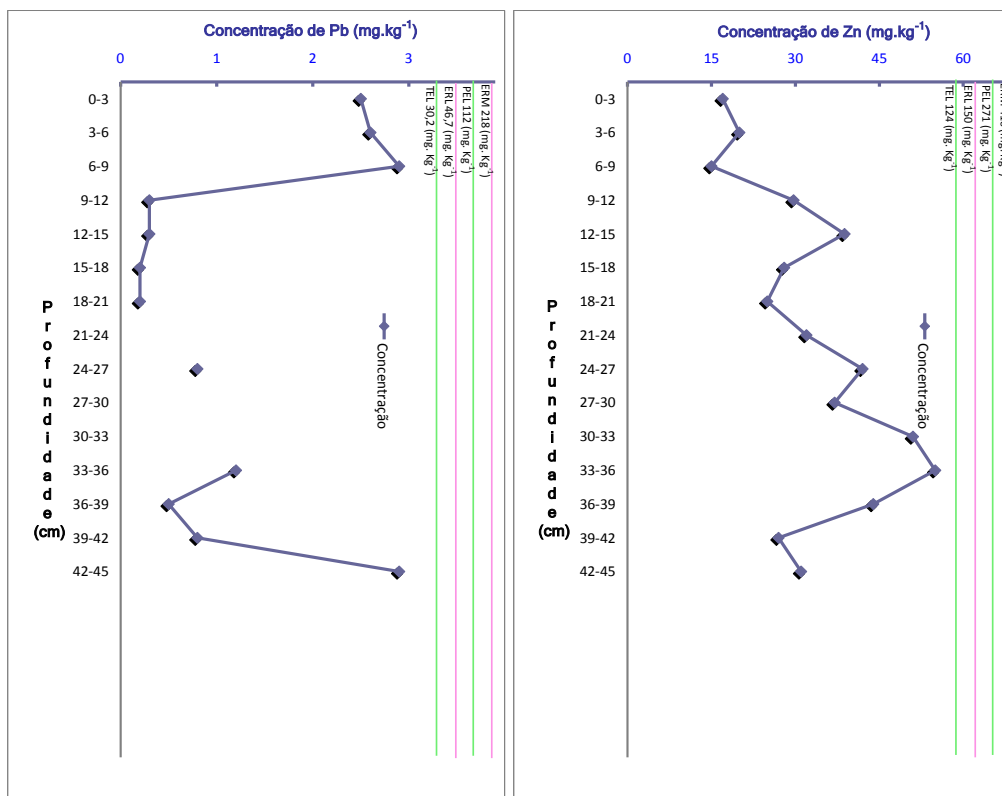




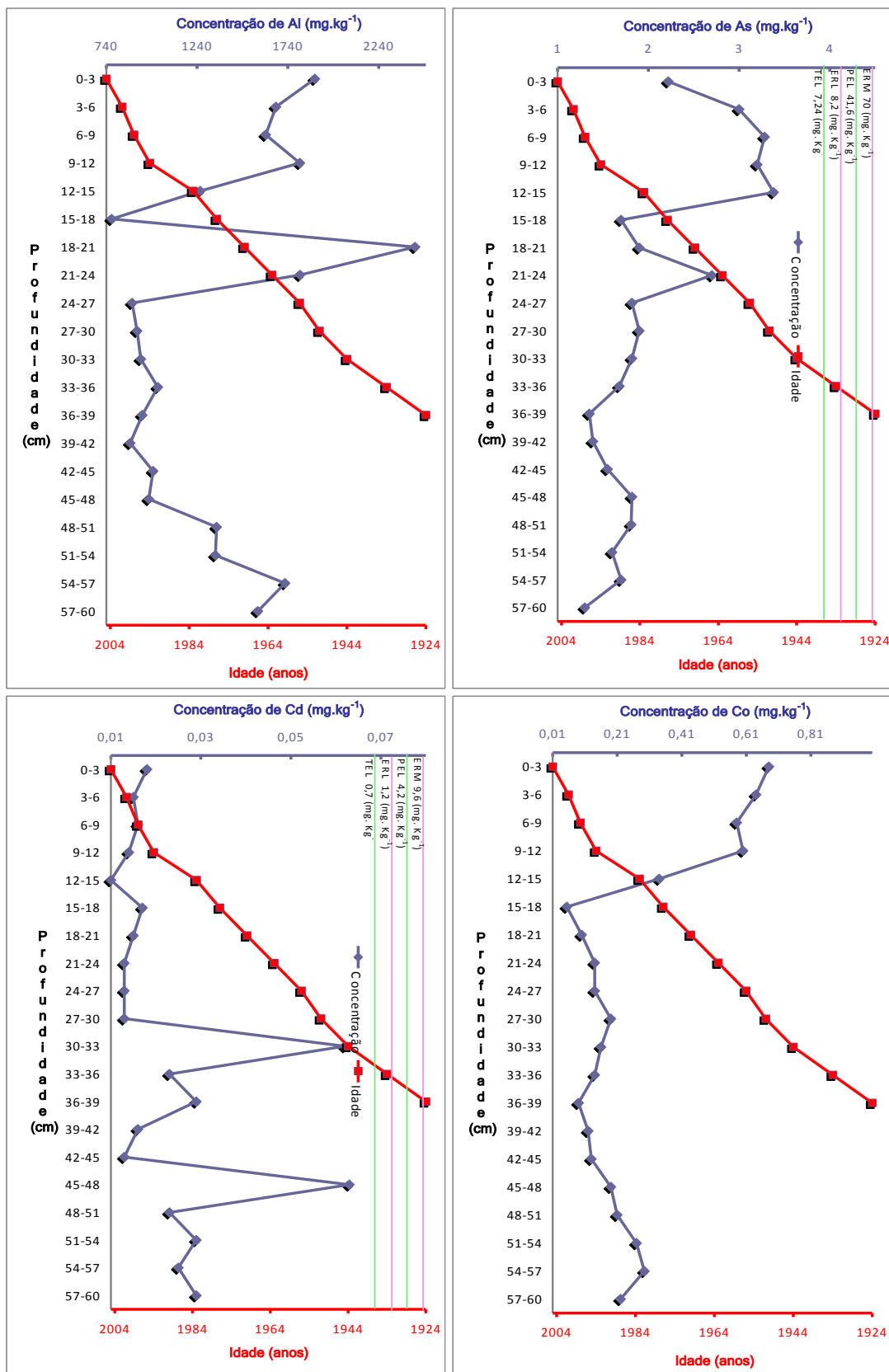
Apêndice 11. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 10.

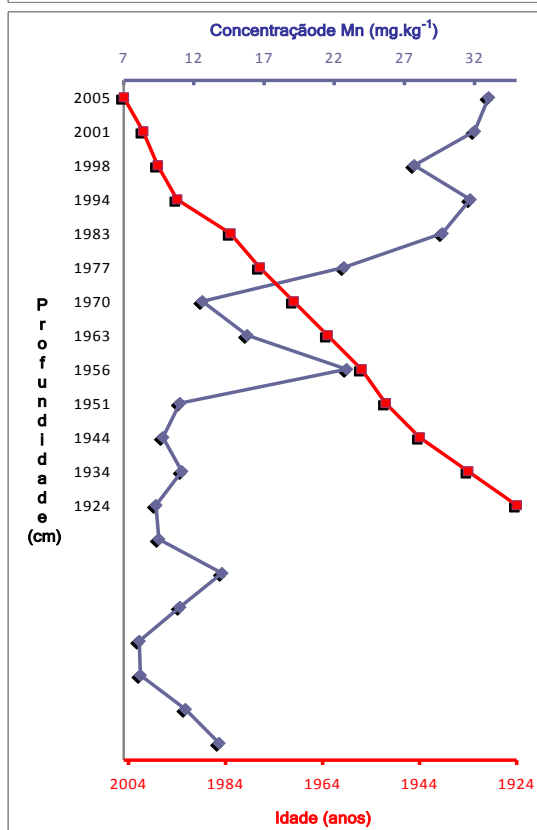
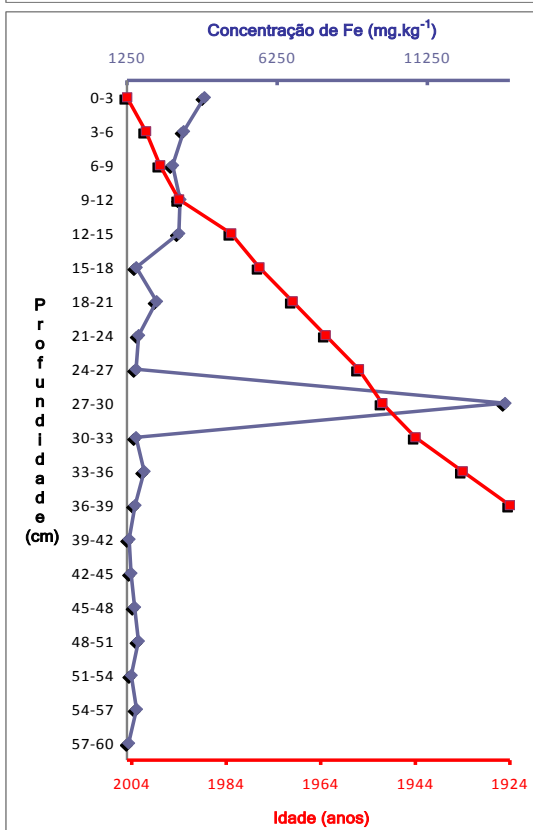
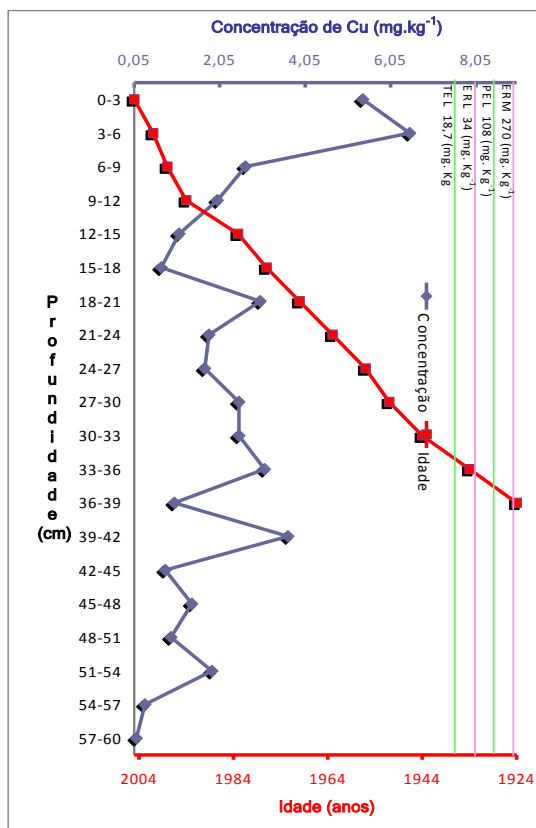
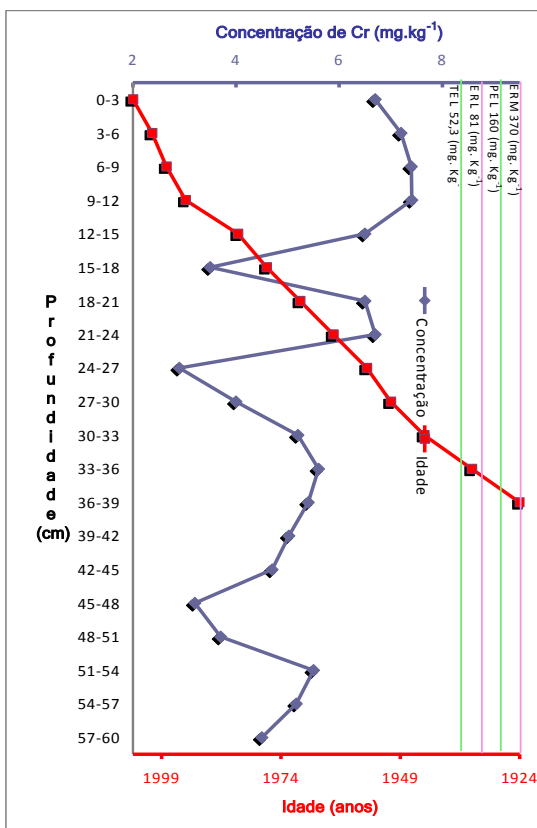


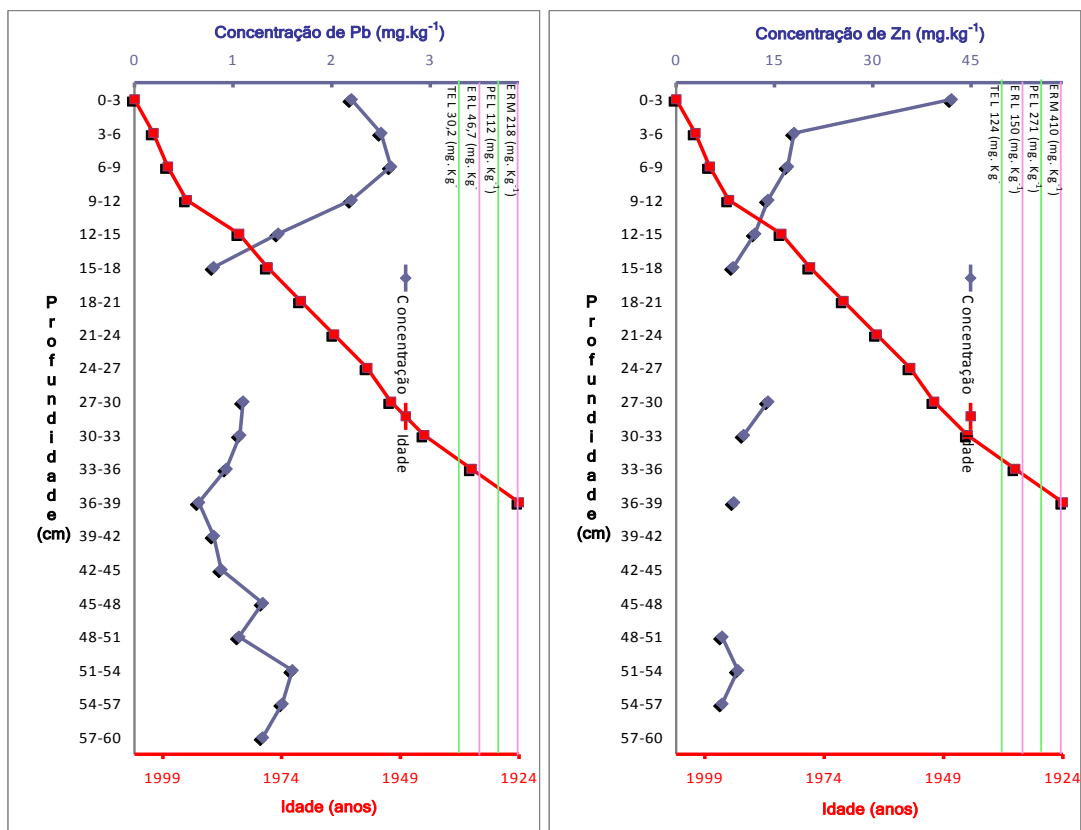




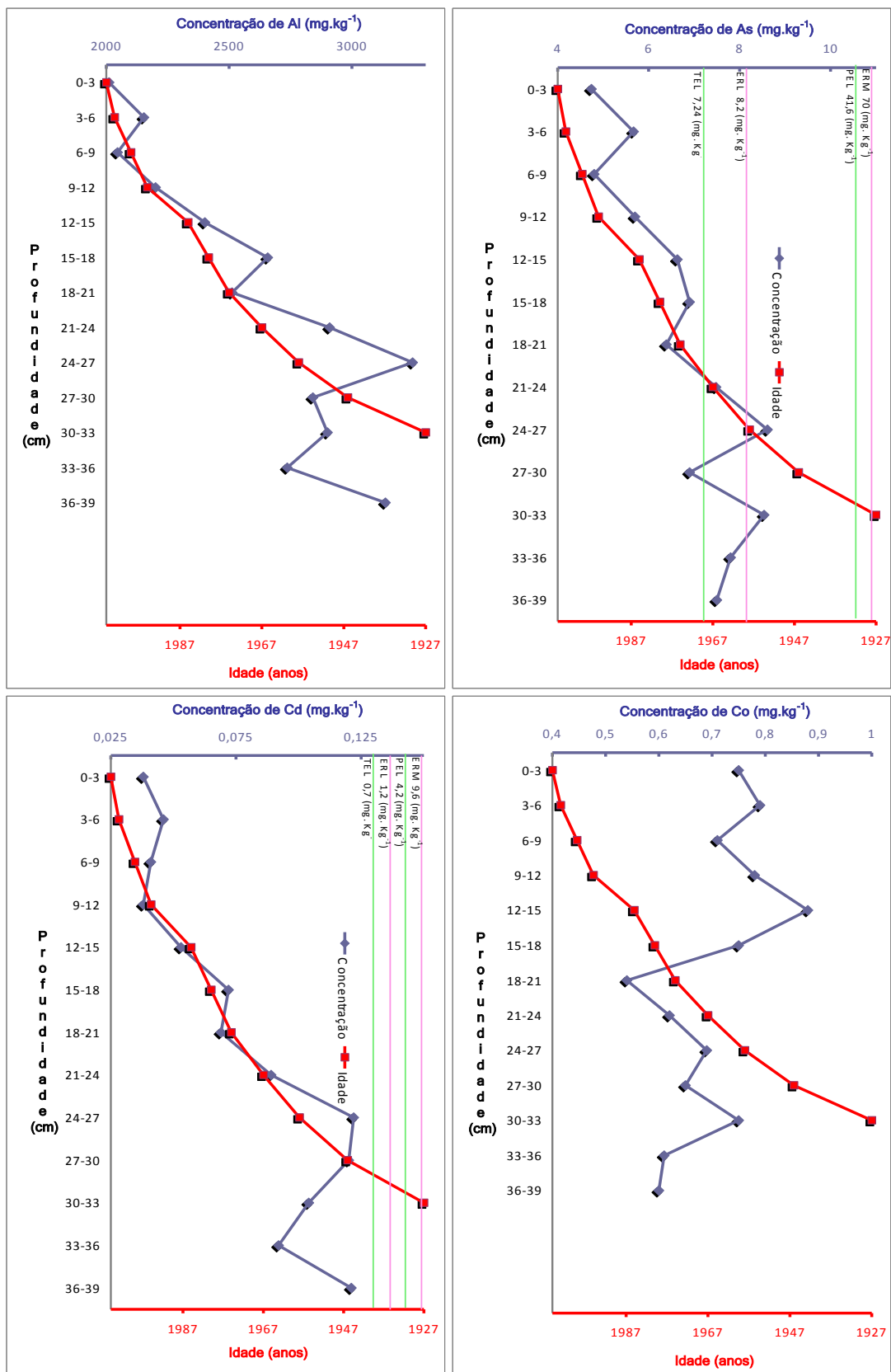
Apêndice 12. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 11.

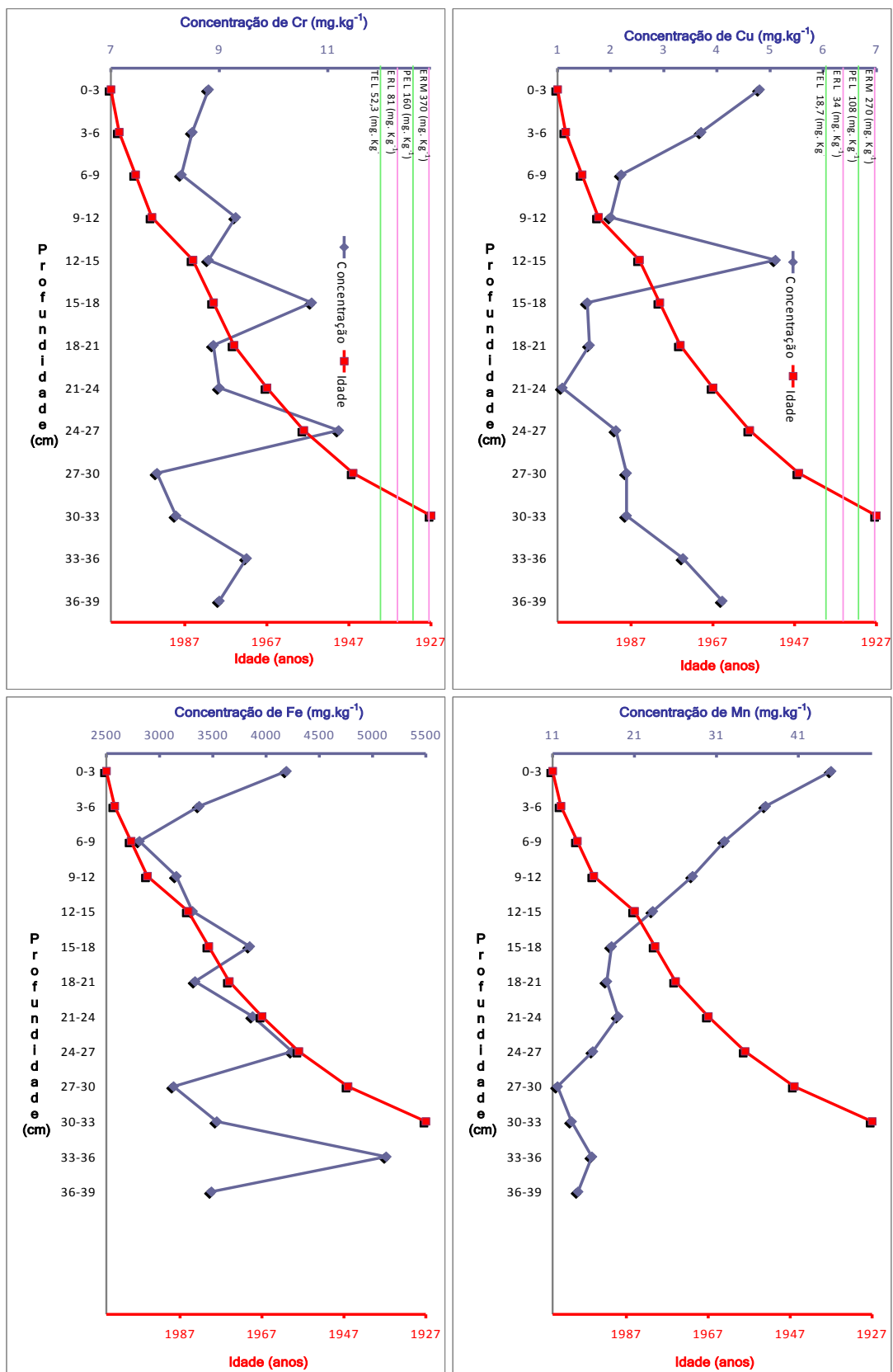


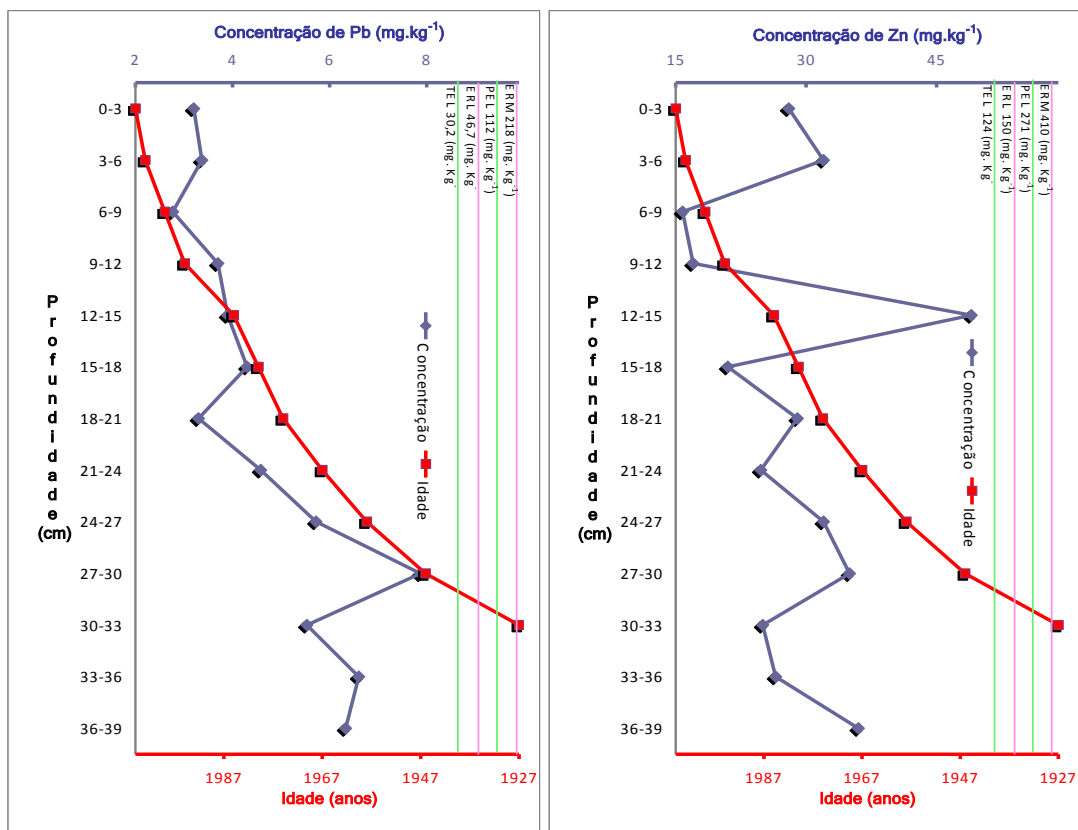




Apêndice 13. Gráficos de concentrações dos elementos químicos investigados vs. idade vs. profundidade, mostrando a distribuição vertical no Testemunho 12.







Apêndice 14. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 01, com as concentrações dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 01													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	n.d.	0,03	0,07	6290±59	2165±36	5,5±0,6	4±0,4	0,50±0,08	39±4	13±1	2,4±0,3	7,5±0,2	3,84±0,01
3-6	n.d.	0,04	0,03	7616±312	1904±52	7,6±0,6	4±0,4	0,101±0,007	34±6	18±3	0,6±0,1	0,756±0,008	5,8±0,5
6-9	n.d.	0,11	0,09	7279±302	1946±20	9,4±0,5	4,5±0,5	0,095±0,004	26±3	18±2	0,6±0,1	0,84±0,05	5,2±0,3
9-12	n.d.	0,08	0,07	6957±280	1795±21	4,2±0,4	4±0,1	0,127±0,007	21±4	17,6 ±0,8	0,86±0,02	0,96±0,03	6,1±0,7
12-15	n.d.	0,05	0,08	7126±70	1559±59	6,9±0,3	3,9±0,2	0,143±0,001	24±1	15,6 ±0,5	1,8±0,1	1,02±0,09	7,8±0,1
15-18	n.d.	0,06	0,09	7080±335	1732±79	5,8±0,5	3,7±0,4	0,170±0,013	24±2	16±2	5,0±0,2	1,5±0,1	10±1
18-21	n.d.	0,09	0,10	7889±489	1578±19	4,8±0,4	4,2±0,3	0,216±0,003	23±2	16±2	6,50±0,01	1,3±0,1	10±1
21-24	n.d.	0,14	0,10	7711±65	1876±42	3,9±0,2	3,8±0,5	0,1172±0,0003	19±2	16±1	3,2±0,2	1,094±0,006	8,4±0,3
24-27	n.d.	0,10	0,11	8456±277	1687±15	2,7±0,2	3,5±0,3	0,1226±0,0009	21±1	18,5 ±0,5	1,5±0,1	11,9±0,1	9,2±0,3
27-30	n.d.	0,04	0,08	8446±16	1609±28	5,9±0,3	3,3±0,5	0,122±0,003	20±3	22,3±1	3,41±0,01	1,352±0,002	12,5±0,1
30-33	n.d.	0,05	0,08	8824±10	1495±21	2,82±0,06	3,92±0,03	0,155±0,004	23,3±0,2	22,79 ±0,09	2,2±0,1	1,38±0,06	15,1±0,1
33-36	n.d.	0,10	0,12	8942±495	1613±20	3,4±0,4	4,2±0,2	0,103±0,008	18±1	17±1	2,4±0,4	11,8±0,04	12,0±0,5

n. d. não detectado

Apêndice 15. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 02, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 02													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,30	0,19	3640±155	723±29	3,7±0,4	2,1±0,2	0,077±0,003	56±1	36±1	0,102± 0,002	2,88±0,77	3,4±0,1
3-6	2003	0,28	0,22	3573±187	875±47	5,1±0,3	2,9±0,6	0,080±0,009	39,2±0,5	36,3±0,6	1,6 ± 0,1	3,11±0,2	3,6±0,4
6-9	2001	0,39	0,15	4257±258	990±36	4,16±0,04	3,00±0,02	0,081±0,006	50,2±0,6	51,6±0,1	0,036 ±0,001	3,1±0,4	4,8±0,1
9-12	1999	0,16	0,15	4077±63	894±25	5,0±0,6	3,00±0,01	0,067±0,002	47±4	48,8±0,4	<0,00440	3,44±0,04	5,0±0,2
12-15	1996	0,14	0,14	9194±180	833±33	4,2±0,2	2,6±0,2	0,079±0,011	41±4	36±1	0,246±0,002	3,7±0,1	5,3±0,2
15-18	1992	0,12	0,05	6481±199	1148±43	5,1±0,1	3,00±0,01	0,088±0,006	60±3	21,0±0,8	0,9 ± 0,1	3,2±0,1	8,9±0,3
18-21	1998	0,13	0,05	5906±101	1062±64	6,0±0,4	2,5 ±0,1	0,096±0,05	35,0±0,5	21,6±0,6	1,7 ± 0,2	3,96±0,03	7,3±0,4
21-24	1984	0,13	0,14	6433±82	1432±58	6,2±0,5	2,9±0,4	0,120±0,005	36±4	20,7±0,8	1,0 ± 0,4	3,3±0,1	10,0±0,2
24-27	1979	0,15	0,08	7009±375	1437±88	5,7±0,3	3,5±0,4	0,116±0,005	39±2	20±1	2,9 ± 0,2	2,80±0,2	8,2±1,1
27-30	1973	0,13	0,14	6154±338	1385±73	4,4±0,3	2,2±0,4	0,084±0,003	31±2	15,6±0,9	4,0 ± 0,1	2,27±0,05	7,8±0,7
30-33	1965	0,13	0,08	6373±336	1550±81	4,2±0,5	2,8±0,2	0,081±0,007	32±2	19±1	2,7 ± 0,3	1,89±0,2	8,9±0,4
33-36	1955	0,19	0,19	6115±28	1432±30	3,5±0,4	2,7±0,1	0,071±0,001	35±1	17,3±0,8	3,2 ± 0,1	1,416±0,001	8,10±0,01
36-39	1944	0,15	0,09	4399±240	1726±53	4,7±0,5	2,7±0,2	0,064±0,005	24±4	9,3±0,4	13 ± 1	1,01±0,08	5,7±0,8
39-42	1929	0,10	0,14	3297±10	1676±83	1,87±0,4	3,3±0,4	0,048±0,002	33±3	13,7±0,1	6± 1	0,63±0,03	6,8±0,3
42-45	n.d.	0,15	0,23	4542±8	1833±77	3,2±0,2	3,8±0,1	0,048±0,003	56±1	9,3±0,4	4,1 ± 0,3	0,70±0,02	4,9±0,1
45-48	n.d.	0,23	0,15	3615±116	1605±64	2,9±0,2	4,86±0,03	0,048±0,001	40±1	12,7±0,1	7,1 ± 0,4	0,724±0,003	4,0±0,1

n. d. não detectado

Apêndice 16. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 03, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg^{-1} .

Testemunho 03													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2004	0,45	0,26	5842±74	2022±2	8,039±0,005	5,0±0,4	0,047±0,001	31±1	11±0,1	7,5±0,8	0,87±0,01	5,4±0,2
3-6	2001	0,54	0,27	6950±177	1585±35	4,5±0,5	6,4±0,3	0,050±0,003	48±2	10,48±0,05	5,00±0,01	0,65±0,03	5,4±0,5
6-9	1997	0,53	0,28	4963±189	1495±58	0,6±0,1	4,5±0,1	0,043±0,005	18±1	12,6±0,7	4,56±0,06	0,58±0,06	4,7±0,3
9-12	1996	0,55	0,36	5628±208	2185±78	0,29±0,03	4,36±0,08	0,050±0,005	21,7±0,4	11,6±0,1	4,1±0,3	0,68±0,05	4,90±0,01
12-15	1989	0,57	0,23	6618±155	2012±131	1,81±0,01	4,1±0,1	0,042±0,001	24±2	13,4±0,4	3,70±0,09	0,64±0,05	5,5±0,1
15-18	1984	0,48	0,25	5517±55	1944±16	0,77±0,01	4,2±0,2	0,047±0,003	16,1±0,1	12,3±0,4	4,1±0,3	0,56±0,03	4,2±0,2
18-21	1977	0,44	0,22	8481±222	1924±90	3,54±0,06	4,2±0,5	0,051±0,003	24±2	10,112±0,003	2,3±0,1	0,80±0,05	6,8±0,1
21-24	1976	0,64	0,36	4701±126	2306±76	0,41±0,04	4,63±0,08	0,056±0,005	27±2	14,7±0,1	4,4±0,4	0,53±0,08	4,4±0,3
24-27	1968	0,53	0,31	8553±16	2161±92	4,44±0,09	4,5±0,5	0,070±0,005	23,8±0,7	9,5±0,3	2,1±0,1	0,849±0,006	7,80±0,01
27-30	1960	0,65	0,25	4004±136	2327±47	1,49±0,04	4,6±0,3	0,072±0,005	35±2	13,4±0,4	4,1±0,2	0,53±0,06	4,0±0,2
30-33	1949	0,59	0,15	5393±257	2635±63	0,71±0,09	5,3±0,8	0,055±0,004	16,2±0,6	8,2±0,6	3,4±0,3	0,72±0,07	4,5±0,3
33-36	1932	0,62	0,15	36616±91	2333±106	0,3±0,03	5,5±0,1	0,071±0,003	19±1	9,6±0,3	3,2±0,2	0,40±0,02	3,1±0,1
36-39	n.d.	0,57	0,16	5264±273	2345±31	4,1±0,4	7,5±0,3	0,064±0,001	18±1	7,1±0,5	5,1±0,1	0,8±0,1	6,40±0,02

n. d. não detectado

Apêndice 17. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 04, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho° 04													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,40	0,17	5364±253	2485±116	4,0±0,3	7,6±0,1	0,084±0,004	20±3	14,1±0,8	5,3±0,1	0,86±0,05	3,3±0,2
3-6	2003	0,34	0,20	4410±166	2223±45	2±0,2	7,00±0,08	0,051±0,002	17,4±0,2	15,66±0,08	3,96±0,07	0,47±0,01	4,3±0,3
6-9	2000	0,43	0,11	4164±175	1870±82	1,4±0,2	6,5±0,6	0,043±0,002	21±2	20,46±0,54	3,4±0,1	0,67±0,06	5,1±0,6
9-12	1996	0,23	0,03	3347±94	1295±95	0,47±0,01	5,7±0,1	0,046±0,002	18±3	13,87±0,03	2,7±0,2	0,62±0,05	5,8±0,4
12-15	1993	0,22	0,12	3669±37	1420±61	0,82±0,02	4,40±0,07	0,046±0,005	35±6	14,8±0,2	3,1±0,2	0,86±0,06	7±1
15-18	1989	0,28	0,15	6901±199	1320±56	2,8±0,2	4,5±0,3	0,041±0,003	55±3	27,2±0,5	0,930±0,006	1,81±0,06	6,8±0,1
18-21	1985	0,26	0,05	6614±129	1160±14	2,19±0,03	4,1±0,1	0,041±0,005	23,8±0,7	25,9±0,4	1,109±0,006	1,58±0,10	3,80±0,01
21-24	1981	0,22	0,03	6262±129	1045±46	1,66±0,08	4,2±0,2	0,043±0,002	33±6	27,8±0,4	1,16±0,05	1,72±0,007	4,8±0,2
24-27	1977	0,36	0,03	6451±21	1118±58	5,7±0,3	4,7±0,2	0,041±0,001	32,8±0,2	28,9±0,7	0,87±0,08	1,90±0,2	4,4±0,3
27-30	1972	0,27	0,28	5705±30	1071±79	3,6±0,2	4,19±0,06	0,031±0,001	29±2	27,7±0,5	1,02±0,05	1,91±0,03	4,30±0,03
30-33	1967	0,37	0,31	5987±2	1005±45	3,2±0,6	4,6±0,1	0,024±0,004	30,1±0,2	26±1	1,21±0,06	1,73±0,02	2,7±0,7
33-36	1961	0,33	0,27	3166±110	1067±75	0,8±0,1	3,67±0,04	0,023±0,004	22,1±0,8	18,4±0,6	1,75±0,06	0,74±0,05	1,6±0,2
36-39	1955	0,20	0,31	2664±61	1081±32	0,84±0,05	4,0±0,1	0,020±0,002	21±3	16,1±0,2	1,58±0,07	0,48±0,04	1,7±0,5
39-42	1947	0,22	0,42	2717±23	1127±48	0,18±0,02	4,33±0,09	0,023±0,001	21,7±0,7	18,7±0,2	1,596±0,004	0,55±0,01	1,4±0,3
42-45	1938	0,17	0,34	2891±17	1584±23	0,45±0,05	4,0±0,1	0,102±0,002	26,1±0,6	16,8±0,4	1,308±0,001	0,48±0,07	1,6±0,1
45-48	1927	0,20	0,36	3113±68	1814±49	0,24±0,02	4,6±0,1	0,071±0,001	22,1±0,5	19±0,1	1,21±0,09	0,39±0,006	1,4±0,1
48-51	n.d.	0,22	0,38	2724±118	1760±45	0,38±0,01	4,38±0,08	0,071±0,007	22,9±0,7	16,3±0,4	1,13±0,06	0,31±0,02	1,4±0,2
51-54	n.d.	0,18	0,36	3112±77	1903±86	0,26±0,03	4,6±0,6	0,085±0,003	21,2±0,3	19,97±0,08	1,16±0,05	0,362±0,007	<0,5460

n.d. não detectado

Apêndice 18. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 05, com as concentrações dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As concentrações em mg.kg^{-1} .

Testemunho 05													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	n.d.	0,11	0,08	9022±108	2895±129	3,3±0,2	8,91±0,05	0,15±0,03	46 ±4	1 ±2	4,6±0,3	0,58±0,03	4,7±0,4
3-6	n.d.	0,11	0,10	13330±116	3150±6	3,0±0,1	8,42±0,03	0,061± 0,001	37,01±0,04	11,7±0,4	2,6±0,2	0,52±0,06	4,60±0,06
6-9	n.d.	0,08	0,10	9000±32	3297±19	3,4±0,3	7,27±0,02	0,068±0,001	42,85±0,03	11,3±0,3	3,8±0,1	0,49±0,02	2,8±0,5
9-12	n.d.	0,10	0,09	13559±101	3201±39	7,60±0,06	8,5±0,1	0,070±0,002	42,8±0,5	10,9±0,6	2,7±0,1	0,45±0,03	4,4±0,2

n. d. não detectado

Apêndice 19. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 06, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 06													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,31	0,30	6299±83	2739±32	3,4±0,1	7,08±0,06	0,084±0,007	48,7±0,5	9,2±0,3	7,0±0,1	0,63±0,7	3,3±0,1
3-6	1999	0,15	0,12	4841±83	2472±37	2,22±0,04	6,9±0,2	0,093±0,002	18,8±0,3	11,1±0,5	2,6±0,2	0,61±0,08	4,1±0,1
6-9	1990	0,13	0,13	6133±34	2358±92	2,4±0,3	5,0±0,2	0,085±0,001	30,0±0,7	11,2±0,4	2,0±0,1	0,54±0,07	3,1±0,6
9-12	1975	0,01	0,16	4360±22	2471±11	5,1±0,4	7,0±0,2	0,089±0,002	38±1	9,7±0,2	3,35±0,02	0,52±0,01	3,90±0,05
12-15	1967	0,16	0,12	3867±39	2393±41	0,83±0,01	6,9±0,3	0,091±0,007	83±1	10,2±0,2	2,4±0,2	0,5±0,1	5,0±0,2
15-18	1959	0,21	0,17	3582±16	2165±7	5,7±0,1	7,0±0,1	0,085±0,06	19,0±0,1	10,3±0,2	2,7±0,3	0,57±0,08	5,80±0,09
18-21	1950	0,14	0,14	3688±140	2093±33	1,8±0,2	7,0±0,1	0,092±0,005	20±1	10,5±0,1	2,5±0,3	0,57±0,04	6,4±0,2
21-24	1940	0,15	0,12	3594±23	2114±24	1,3±0,1	6,5±0,1	0,094±0,005	32,2±0,5	10,87±0,03	2,48±0,09	0,61±0,03	7,30±0,01
24-27	1931	0,07	0,14	3054±6	2129±28	5,9±0,1	6,8±0,1	0,171±0,002	21,4±0,9	9,3±0,1	2,21±0,01	0,61±0,02	5,4±0,2
27-30	1921	0,08	0,10	3168±108	2155±27	2,3±0,3	7,1±0,1	0,152±0,008	24,4±0,2	8,7±0,3	2,08±0,05	0,6±0,1	3,8±0,7
30-33	n.d.	0,10	0,10	3154±2	2061±25	2,7±0,2	6,9±0,6	0,106±0,065	22±1	9,4±0,2	2,3±0,1	0,7±0,1	4,2±0,3
33-36	n.d.	0,03	0,11	3052±4	1982±42	2,8±0,1	6,4±0,7	0,122±0,006	16,0±0,9	9,6±0,4	2,4±0,2	0,66±0,02	4,7±0,1
36-39	n.d.	0,05	0,10	2537±22	2185±63	10,52±0,06	6,93±0,08	0,110±0,001	40,7±0,3	8,0±0,3	2,3±0,2	0,98±0,07	4,5±0,1
39-42	n.d.	0,12	0,14	2884±102	2106±81	23,8±1,3	6,90±0,03	0,066±0,008	43±1	8,9±0,2	2,50±0,09	0,78±0,04	4,4±0,4
42-45	n.d.	0,13	0,14	2723±85	2187±15	1,9±0,1	6,5±0,1	0,061±0,008	43±2	7,8±0,1	3,06±0,08	0,51±0,01	4,1±0,1
45-48	n.d.	0,12	0,05	2791±46	2354±58	4±0,3	6,0±0,4	0,034±0,007	19±1	7,7±0,1	4,2±0,1	0,63±0,02	5,5±0,2

Apêndice 20. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 07, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 07													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2002	0,41	0,03	4837±60	2554±12	3±0,6	9,6±0,1	0,050±0,003	21,3±0,3	40±2	6,7±0,3	0,63±0,06	4,0±0,3
3-6	1992	0,13	0,13	7689±292	2530±0,1	4,07±0,07	7,920±0,003	0,048±0,002	26,1±0,5	32±1	6,16±0,08	0,36±0,03	3,0±0,07
6-9	1982	0,15	0,52	6221±250	2716±74	1,3±0,3	7,3±0,9	0,091±0,001	23,9±0,3	26±3	3,5±0,2	0,33±0,01	1,8±0,2
9-12	1974	0,19	0,12	3848±78	2614±119	<0,0042	6,8±0,1	0,080±0,007	17±1	25,40±0,02	2,93±0,07	0,32±0,05	1,53±0,07
12-15	1963	0,22	0,21	4493±86	2405±108	<0,0042	7,1±0,2	0,079±0,007	18,3±0,7	30±1	3,65±0,02	0,34±0,02	3,3±0,2
15-18	1949	0,05	0,12	8441±350	2279±98	8,7±0,5	6,359±0,004	0,081±0,007	20,4±0,2	47,3±0,1	1,55±0,01	0,89±0,05	9,07±0,08
18-21	1937	0,13	0,08	7333±178	1966±53	1,9±0,6	2,7±0,1	0,081±0,001	24±1	31±2	1,9±0,1	1,3±0,1	15,6±0,2
21-24	1922	0,08	0,04	7810±133	2115±11	3,98±0,04	3,3±0,2	0,067±0,002	59±1	31,6±0,2	2,38±0,03	1,6±0,2	15,50±0,03
24-27	n.d.	0,11	0,30	7145±302	2277±10	2,7±0,3	4,21±0,03	0,098±0,003	47±2	40,1±0,2	1,7±0,3	1,54±0,02	14,41±0,02
27-30	n.d.	0,08	0,07	6918±269	2714±68	3,12±0,04	4,80±0,07	0,088±0,001	34±1	41±1	3,569±0,009	1,48±0,07	14,2±0,2
30-33	n.d.	0,07	0,06	6513±95	2092±70	3,5±0,4	4,4±0,3	0,040±0,024	32±1	27,2±0,2	0,216±0,005	1,55±0,04	13,41±0,05
33-36	n.d.	0,08	0,13	8278±421	2556±32	2,8±0,1	5,61±0,08	0,034±0,001	43±2	49,1±0,4	0,26±0,08	1,620±0,007	18,2±0,3
36-39	n.d.	0,07	0,08	8562±425	2792±122	3,5±0,9	6,0±0,7	0,045±0,002	40,8±0,1	49,1±0,4	1,17±0,06	1,934±0,009	18,8±0,6

n. d. não detectado

Apêndice 21. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 08, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹

Testemunho 08													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,21	0,24	7182±153	2949±41	<0,0042	7,33±0,02	0,049±0,002	29,2±0,6	42±2	6,7±0,2	0,8±0,1	2,3±0,4
3-6	2002	0,20	0,17	6421±340	3148±106	<0,0042	8,8±0,6	0,035±0,003	52±6	19±3	3,93±0,03	0,74±0,06	2,2±0,1
6-9	1999	0,31	0,22	5176±311	3018±27	<0,0042	6,6±0,6	0,040±0,002	27±1	20±1	2,8±0,3	0,62±0,08	2,1±0,1
9-12	1995	0,17	0,22	4916±93	3184±42	<0,0042	6,8±0,7	0,033±0,002	38±2	16,4±0,4	2,9±0,3	0,6±0,1	2,0±0,3
12-15	1991	0,22	0,21	6068±309	3761±77	<0,0042	7,03±0,04	0,049±0,003	32±4	15±2	3,3±0,2	0,67±0,02	2,2±0,2
15-18	1987	0,19	0,18	5421±54	3204±112	<0,0042	6,9±0,2	0,056±0,003	32,1±0,1	17,2±0,5	2,4±0,1	0,55±0,02	2,21±0,09
18-21	1982	0,13	0,13	7662±30	3895±10	<0,0042	7,0±0,5	0,056±0,002	35±1	16,2±0,1	2,35±0,02	0,672±0,003	3,2±0,1
21-24	1976	0,24	0,18	8693±199	3646±170	<0,0042	6,9±0,5	0,041±0,004	<0,0354.	15,0±0,3	2,4±0,03	0,65±0,07	3,7±0,1
24-27	1970	0,23	0,22	6764±106	3466±68	<0,0042	7,030±0,008	0,035±0,002	11,6±0,4	15,1±0,4	2,30±0,07	0,60±0,06	3,32±0,01
27-30	1963	0,33	0,17	7611±281	3219±62	<0,0042	8,3±0,1	0,038±0,004	51,5±0,4	14,5±0,2	2,5±0,02	0,61±0,01	3,8±0,3
30-33	n.d.	0,22	0,28	7542±185	3601±153	<0,0042	6,9±0,3	0,108±0,003	57±7	15±2	2,27±0,02	0,60±0,03	3,1±0,2
33-36	1946	0,17	0,23	8787±397	2883±80	<0,0042	6,4±0,2	0,106±0,004	58±2	14,0±0,4	1,97±0,03	0,66±0,02	3,1±0,1
36-39	1927	0,20	0,14	7100±386	3502±74	<0,0042	5,0±0,8	0,049±0,001	24±2	13±2	1,79±0,08	0,61±0,02	2,79±0,08
39-42	n.d.	0,26	0,22	6230±247	3239±110	<0,0042	5,99 ±0,04	0,036±0,005	36±1	12,2±0,9	2,12±0,06	0,55±0,05	2,53±0,03

Apêndice 22. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 09, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 09													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,15	0,33	8737±108	2895±110	5,0±0,6	7,7±0,1	0,036±0,006	19,24±0,01	10,6±0,3	3,8±0,1	0,643±0,002	2,5±0,4
3-6	2001	0,15	0,33	9448±76	3051±32	6,1±0,3	7,571±0,007	0,037±0,008	31±1	17,0±0,6	2,72±0,03	0,61±0,03	2,6±0,3
6-9	1997	0,12	0,25	7703±266	3323±87	0,6±0,2	7,2±0,2	0,055±0,009	24±3	18,1±0,2	2,71±0,02	0,52±0,03	1,7±0,2
9-12	1993	0,21	0,39	9934±311	3506±77	3,5±0,3	7,6±0,1	0,041±0,02	16,9±0,4	16±1	2,2±0,1	0,554±0,001	1,87±0,02
12-15	1989	0,22	0,19	9160±465	3498±121	<0,0042	8,8±0,4	0,033±0,002	24,2±0,4	18,8±0,3	2,50±0,02	0,64±0,08	2,6±0,2
15-18	1984	0,13	0,23	9605±384	3554±56	<0,0042	7,5±0,6	0,035±0,003	17,3±0,4	19,5±0,7	2,20±0,08	0,54±0,02	1,7±0,2
18-21	1978	0,13	0,30	12265±592	3361±112	1,3±0,3	7,5±0,5	0,033±0,003	18,0±0,4	17,9±0,4	1,8±0,1	0,62±0,09	2,8±0,2
21-24	1969	0,08	0,21	9678±166	3685±113	<0,0042	8,0±0,2	0,046±0,005	23,4±2,3	19,6±1	2,5±0,2	0,67±0,01	1,95±0,06
24-27	1959	0,08	0,26	13876±357	3423±47	0,8±0,2	7,05±0,02	0,085±0,004	19,0±0,2	21±2	1,0±0,3	0,69±0,02	2,75±0,01
27-30	1948	0,08	0,18	9752±559	3763±78	<0,0042	6,8±0,5	0,040±0,006	20,0±0,1	19,1±0,1	1,62±0,07	0,58±0,05	2,0±0,3
30-33	1933	0,15	0,10	9187±101	3338±39	<0,0042	7,5±0,4	0,038±0,002	17±1	16±2	2,7±0,4	0,64±0,02	2,66±0,03
33-36	n.d.	0,12	0,10	9530±461	3551±34	0,26±0,07	8,4±0,3	0,077±0,003	22,6±0,8	15,6±0,5	2,9±0,2	0,59±0,09	2,5±0,7

n. d. não detectado

Apêndice 23. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 10, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho ° 10													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	n.d.	0,10	0,27	5289±254	2032±86	5,07±0,02	6,9±0,4	0,070±0,004	17±2	16,1±2	2,5±0,1	0,54±0,06	3,60±0,05
3-6	n.d.	0,09	0,12	4153±211	1947±41	3±0,1	6,2±0,5	0,079±0,002	20±2	21,8±0,1	2,56±0,06	0,47±0,05	3,871±0,006
6-9	n.d.	0,11	0,11	3855±135	2022±37	2,5±0,1	5,0±0,4	0,092±0,00	15±1	20,5±3	2,90±0,04	0,76±0,08	5,7±0,4
9-12	n.d.	0,11	0,17	6142±105	1768±2	5,3±0,2	4,25±0,01	0,111±0,004	29,7±0,1	25±1	0,30±0,06	1,24±0,02	7,1±0,3
12-15	n.d.	0,08	0,18	5216±175	1886±54	3,9±0,3	4,6±0,1	0,98±0,01	38,8±0,4	41,867±0,004	0,305±0,002	1,30±0,05	8,2±0,5
15-18	n.d.	0,11	0,17	4731±41	2592±9	9,7±1,1	5,0±0,1	0,90±0,07	28±1	35±1	0,24±0,04	1,45±0,06	9±1
18-21	n.d.	0,10	0,10	4663±329	2075±23	6,6±0,5	5,2±0,6	0,071±0,005	25±1	34,8±0,5	0,240±0,003	1,50±0,10	7,55±0,06
21-24	n.d.	0,10	0,11	6605±159	3126±78	17,1±0,3	6,2±0,3	0,119±0,003	32±1	38,3±0,8	<0,00440	1,80±0,03	8,6±0,2
24-27	n.d.	0,16	0,12	7444±279	3175±47	9,6±0,1	8,6±0,3	0,067±0,004	42±1	43±1	0,80±0,04	2,189±0,005	8,26±0,07
27-30	n.d.	0,18	0,13	4918±8	2227±1	15,6±0,3	4,3±0,1	0,078±0,007	37±2	42±1	<0,00440	2,02±0,09	12,0±0,8
30-33	n.d.	0,20	0,11	7569±173	2609±42	7,24±0,09	6,2±0,8	0,112±0,002	51±2	39,4±0,9	<0,00440	1,44±0,08	12,7±0,3
33-36	n.d.	0,27	0,10	6067±53	3689±21	7,8±0,6	7,0±0,9	0,031±0,002	55±0,4	46±0,7	1,2±0,5	2,35±0,02	11,6±1,8
36-39	n.d.	0,10	0,10	7615±22	2455±101	4,12±0,03	7,3±0,4	0,020±0,003	43,88±0,02	42,3±0,1	0,45±0,04	1,29±0,09	7,3±0,3
39-42	n.d.	0,20	0,17	6833±167	2975±118	6,2±0,3	7,5±0,3	0,018±0,002	27±1	33±3	0,79±0,08	1,66±0,10	8,0±0,5
42-45	n.d.	0,10	0,13	7282±422	2906±129	14,3±0,8	7,5±0,7	0,022±0,001	31±4	38±2	2,9±0,03	1,6±0,3	12,07±0,08

Apêndice 24. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 11, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 11													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0-3	2005	0,18	0,15	3829±87	1888±6	5,4±0,3	6,7±0,2	0,018±0,002	42±3	33±2	2,2±0,5	0,680±0,005	2,22±0,09
3-6	2001	0,21	0,18	3135±14	1674±12	6,5±0,2	7,2±0,4	0,015±0,002	18±3	32±2	2,5±0,1	0,640±0,009	3,0±0,2
6-9	1998	0,15	0,18	2770±122	1618±76	2,65±0,67	7,4±0,5	0,016±0,003	17±3	27,7±0,9	2,6±0,3	0,580±0,008	3,28±0,04
9-12	1994	0,18	0,17	3018±78	1806±60	2±0,1	7,41±0,02	0,014±0,003	14±3	31,7±0,7	2,2±0,1	0,600±0,004	3,2±0,3
12-15	1983	0,11	0,14	2977±37	1257±7	1,1±0,2	6,50±0,06	0,010±0,001	12±3	29,7±0,3	1,458±0,009	0,34±0,03	3,38±0,09
15-18	1977	0,10	0,12	1564±69	769±13	0,68±0,18	3,5±0,4	0,017±0,008	8,7±0,3	22,7±0,1	0,803±0,003	0,054±0,002	1,70±0,05
18-21	1970	0,10	0,11	2240±55	2440±45	3±0,3	6,5±0,2	0,015±0,002	<0,0354	12,6±0,7	< 0,00440	0,10±0,02	1,9±0,1
21-24	1963	0,09	0,11	1644±78	1807±74	1,8±0,3	6,7±0,1	0,013±0,006	<0,0354	15,8±0,4	< 0,00440	0,14±0,02	2,7±0,2
24-27	1956	0,03	0,20	1554±28	882±58	1,7±0,2	2,9±0,2	0,013±0,004	<0,0354	22,89±0,02	< 0,00440	0,14±0,03	1,82±0,03
27-30	1951	0,03	0,16	13839±82	909±24	2,5±0,3	4,0±0,4	0,013±0,005	14±1	11,0±0,2	1,1±0,1	0,19±0,04	1,9±0,2
30-33	1944	0,05	0,2	1554±28	930±12	2,5±0,5	5,2±0,2	0,062±0,004	10,3±0,4	9,8±0,7	1,07±0,06	0,160±0,007	1,82±0,09
33-36	1934	0,03	0,10	1820±55	1024±35	3,1±0,4	5,6±0,1	0,023±0,006	<0,0354	11,14±0,06	0,931±0,013	0,14±0,03	1,68±0,02
36-39	1924	0,05	0,12	1523±9	938±10	0,99±0,05	5,4±0,3	0,029±0,002	8,8±0,7	9,3±0,3	0,652±0,014	0,090±0,001	1,35±0,02
39-42	n.d.	0,07	0,24	1323±37	872±6	3,65±0,05	5,026±0,007	0,016±0,003	<0,0354	9,5±0,4	0,804±0,027	0,12±0,02	1,39±0,04
42-45	n.d.	0,07	0,28	1389±44	997±9	0,78±0,03	4,7±0,4	0,013±0,001	<0,0354	14,0±0,4	0,880±0,019	0,13±0,02	1,55±0,01

45-48	n.d.	0,14	0,29	1503±31	974±37	1,4±0,4	3,2±0,5	0,063±0,004	<0,0354	11±0,2	1,3±0,2	0,19±0,05	1,82±0,01
48-51	n.d.	0,13	0,32	1634±67	1347±29	0,91±0,2	3,7±0,4	0,023±0,006	7±1	8,1±0,1	1,06±0,01	0,21±0,06	1,81±0,03
51-54	n.d.	0,16	0,33	1392±29	1341±23	1,87±0,2	5,5±0,3	0,029±0,002	9,4±0,2	8,2	1,6±0,2	0,27±0,09	1,6±0,1
54-57	n.d.	0,19	0,17	1567±15	1724±7	0,3±0,1	5,17±0,07	0,025±0,001	7±1	11,4±0,7	1,5±0,2	0,294±0,004	1,70±0,07
57-60	n.d.	0,17	0,15	1307±2	1574±26	0,10±0,08	4,5±0,2	0,029±0,001	<0,0354	13,8±0,1	1,30±0,03	0,22±0,02	1,3±0,1

n.d. não detectado

Apêndice 25. Resultados analíticos para as amostras do Testemunho 12, com as idades obtidas e concentração dos elementos químicos investigados, da matéria orgânica (M.O.) e dos carbonatos totais (C.T.). As idades estão em anos, enquanto as concentrações em mg.kg⁻¹.

Testemunho 12													
PERFIL	IDADE	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
0- 3	2005	0,10	0,14	4191±45	2011±13	4,8±0,5	8,8±0,9	0,038±0,001	28±3	45±2	3,2±0,2	0,75±0,07	4,74±0,05
3-6	2003	0,08	0,13	3372±182	2153±35	3,7±0,3	8,5±0,8	0,046±0,011	32±4	37±4	3,37±0,01	0,79±0,07	5,67±0,08
6-9	1999	0,05	0,13	2812±105	2046±2	2,2±0,2	8,3±0,1	0,041±0,001	15,8±0,4	32±2	2,77±0,01	0,71±0,01	4,80±0,01
9-12	1995	0,05	0,23	3158±6	2201±35	2±0,3	9,3±0,4	0,038±0,006	17±1	28,1±0,1	3,7±0,1	0,78±0,06	5,7±0,3
12-15	1985	0,05	0,23	3309±102	2401±29	5,1±0,9	8,8±0,5	0,053±0,002	49±4	23,23±0,02	3,90±0,1	0,88±0,05	6,63±0,07
15-18	1980	0,07	0,17	3846±78	2657±94	1,56±0,01	10,7±0,1	0,072±0,001	21,0±0,3	18,2±0,2	4,3±0,1	0,75±0,06	6,9±0,1
18-21	1975	0,10	0,20	3334±17	2512±66	1,6±0,1	8,89±0,01	0,069±0,002	29,02±0,2	17,62±0,04	3,30±0,04	0,54±0,04	6,39±0,09
21-24	1967	0,04	0,14	3874±87	2909±134	1,09±0,02	9,0±0,3	0,089±0,006	24,8±0,6	19±1	4,58±0,03	0,62±0,06	7,48±0,07
24-27	1958	0,08	0,24	4245±119	3247±9	2,1±0,1	11,2±0,3	0,122±0,009	32±2	15,9±0,4	5,72±0,07	0,69±0,02	8,61±0,09
27-30	1946	0,05	0,09	3131±55	2841±10	2,3±0,4	7,85±0,04	0,120±0,002	35±2	11,61±0,02	7,87±0,06	0,65±0,01	6,9±0,3
30-33	1927	0,10	0,18	3537±143	2900±6	2,3±0,3	8,2±0,4	0,104±0,002	25±1	13,3±0,3	5,53±0,01	0,75±0,03	8,54±0,07
33-36	n.d.	0,09	0,26	5128±47	2737±14	3,36±0,05	9,50±0,02	0,092±0,001	26,5±0,2	15,8±0,1	6,6±0,1	0,61±0,01	7,8±0,1
36-39	n.d.	0,10	0,20	3487±43	3136±73	4,1±0,1	9,0±0,1	0,121±0,006	36±2	14,1±0,4	6,33±0,04	0,60±0,01	7,5±0,2

n.d. não detectado

Apêndice 26. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nos 12 Testemunhos.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,4	1,0										
Fe	0,0	-0,2	1,0									
Al	0,0	0,1	0,4	1,0								
Cu	-0,3	-0,4	0,1	-0,2	1,0							
Cr	-0,1	0,1	0,1	0,7	-0,1	1,0						
Cd	-0,3	-0,3	0,2	0,1	0,3	-0,2	1,0					
Zn	0,1	-0,2	0,3	0,2	0,3	-0,0	0,4	1,0				
Mn	-0,1	-0,1	0,2	-0,0	0,2	-0,1	-0,1	0,2	1,0			
Pb	0,1	0,1	0,0	0,3	-0,1	0,4	0,1	0,0	-0,3	1,0		
Co	0,0	-0,4	0,4	-0,1	0,5	-0,3	0,4	0,5	0,5	-0,1	1,0	
As	-0,2	-0,5	0,3	0,0	0,6	-0,2	0,5	0,4	0,3	0,1	0,7	1,0

Apêndice 27. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 01. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,00											
C.T.	0,8	1,0										
Fe	0,3	0,6	1,0									
Al	0,1	-0,3	-0,6	1,0								
Cu	-0,3	-0,5	-0,5	0,3	1,0							
Cr	0,2	-0,0	-0,1	0,3	0,2	1,0						
Cd	-0,4	-0,1	-0,2	-0,1	-0,1	0,1	1,0					
Zn	-0,5	-0,6	-0,6	0,4	0,6	0,3	0,4	1,0				
Mn	0,0	-0,0	0,6	-0,2	-0,2	-0,2	-0,3	-0,2	1,0			
Pb	-0,0	0,34	0,2	-0,4	-0,2	-0,3	0,5	-0,3	-0,3	1,0		
Co	-0,0	0,5	0,4	-0,2	-0,7	-0,3	0,4	-0,4	-0,0	0,5	1,0	
As	0,0	0,4	0,8	-0,8	-0,5	-0,4	0,1	-0,6	0,4	0,6	0,5	1,0

Apêndice 28. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 02. . Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,7	1,0										
Fe	-0,4	-0,6	1,0									
Al	-0,3	-0,1	-0,0	1,0								
Cu	-0,2	-0,5	0,4	-0,3	1,0							
Cr	0,0	0,1	-0,2	0,5	-0,2	1,0						
Cd	-0,2	-0,5	0,6	-0,5	0,8	-0,3	1,0					
Zn	0,4	0,4	-0,0	-0,4	-0,1	0,3	0,1	1,0				
Mn	0,3	0,1	0,0	-0,9	0,4	-0,2	0,5	0,5	1,0			
Pb	-0,3	0,0	-0,1	0,7	-0,4	0,3	-0,4	-0,4	-0,8	1,0		
Co	-0,0	-0,3	0,4	-0,8	0,7	-0,4	0,7	0,3	0,8	-0,7	1,0	
As	-0,7	-0,7	0,7	0,3	0,4	-0,1	0,5	-0,4	-0,2	0,1	0,1	1,0

Apêndice 29. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 03. . Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	-0,2	1,0										
Fe	-0,4	-0,2	1,0									
Al	0,7	-0,4	-0,2	1,0								
Cu	-0,5	-0,1	0,3	-0,3	1,0							
Cr	0,4	-0,2	-0,1	0,5	0,2	1,0						
Cd	0,6	-0,2	-0,0	0,7	-0,1	0,5	1,0					
Zn	0,1	0,3	0,1	-0,2	0,4	0,1	0,1	1,0				
Mn	0,1	0,5	-0,5	-0,4	-0,3	-0,5	-0,4	0,4	1,0			
Pb	-0,0	0,3	-0,5	-0,1	0,2	0,4	-0,3	0,2	0,2	1,0		
Co	-0,6	0,0	0,3	-0,0	0,7	0,0	-0,2	0,0	-0,6	0,0	1,0	
As	-0,6	0,1	0,4	-0,0	0,7	-0,2	-0,2	0,2	-0,4	-0,0	0,8	1,0

Apêndice 30. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 04. . Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	-0,5	1,0										
Fe	0,6	-0,7	1,0									
Al	-0,0	0,2	-0,2	1,0								
Cu	0,7	-0,2	0,8	-0,2	1,0							
Cr	0,5	-0,2	0,2	0,6	0,2	1,0						
Cd	-0,3	0,1	-0,1	0,8	-0,3	0,5	1,0					
Zn	-0,1	-0,2	0,5	-0,5	0,3	-0,4	-0,2	1,0				
Mn	0,2	-0,2	0,6	-0,5	0,4	-0,2	-0,4	0,6	1,0			
Pb	0,2	-0,0	-0,4	0,4	-0,2	0,3	0,2	-0,5	-0,8	1,0		
Co	0,6	-0,6	0,8	-0,6	0,8	-0,2	-0,5	0,6	0,6	-0,4	1,0	
As	0,5	-0,9	0,6	-0,1	0,6	0,2	-0,1	0,3	0,0	0,1	0,6	1,0

Apêndice 31. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 05. . Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	-0,4	1,0										
Fe	0,3	-0,2	1,0									
Al	-1,0	0,6	-0,2	1,0								
Cu	-0,7	-0,2	0,2	0,6	1,0							
Cr	0,6	-1,0	0,4	-0,8	0,0	1,0						
Cd	0,5	-0,8	-0,2	-0,8	-0,3	0,8	1,0					
Zn	-0,1	-0,6	-0,6	-0,2	0,2	0,4	0,8	1,0				
Mn	0,2	0,7	-0,4	0,0	-0,8	-0,6	-0,3	-0,4	1,0			
Pb	-0,1	-0,6	-0,6	-0,2	0,2	0,4	0,8	1,0	-0,4	1,0		
Co	0,7	-0,3	-0,4	-0,8	-0,8	0,4	0,8	0,4	0,4	0,4	1,0	
As	1,0	-0,6	0,2	-1,0	-0,6	0,8	0,8	0,2	0,0	0,2	0,8	1,00

Apêndice 32. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 06. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,3	1,0										
Fe	0,5	0,4	1,0									
Al	0,4	0,3	0,5	1,0								
Cu	-0,5	0,2	-0,4	-0,1	1,0							
Cr	0,2	0,4	0,3	0,2	0,1	1,0						
Cd	-0,4	-0,4	-0,1	-0,4	-0,1	0,1	1,0					
Zn	0,1	0,3	0,1	0,4	-0,1	0,2	-0,3	1,0				
Mn	0,4	0,3	0,7	0,1	-0,4	-0,0	0,2	-0,3	1,0			
Pb	0,4	0,5	0,1	0,3	-0,1	0,3	-0,6	0,0	-0,1	1,0		
Co	-0,3	-0,4	-0,4	-0,4	0,6	-0,1	0,2	-0,2	-0,4	-0,1	1,0	
As	0,1	-0,1	-0,3	-0,5	-0,1	-0,2	0,1	-0,3	0,1	0,2	0,1	1,0

Apêndice 33. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 07. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,2	1,0										
Fe	-0,8	-0,1	1,0									
Al	0,1	0,2	-0,1	1,0								
Cu	-0,7	-0,4	0,7	-0,2	1,0							
Cr	0,5	0,2	-0,4	0,6	-0,1	1,0						
Cd	0,2	0,4	-0,3	-0,0	-0,3	-0,1	1,0					
Zn	-0,5	-0,2	0,6	-0,1	0,4	-0,6	-0,2	1,0				
Mn	-0,5	-0,1	0,8	0,2	0,5	-0,1	-0,2	0,5	1,0			
Pb	0,8	0,0	-0,5	0,2	-0,2	0,6	0,3	-0,4	-0,3	1,0		
Co	-0,7	-0,4	0,7	-0,1	0,5	-0,6	-0,4	0,8	0,7	-0,7	1,0	
As	-0,6	-0,3	0,7	-0,2	0,3	-0,7	-0,3	0,7	0,7	-0,6	0,9	1,0

Apêndice 34. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 08. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0										
C.T.	0,1	1,0									
Fe	-0,1	-0,1	1,0								
Al	0,1	-0,4	0,2	1,0							
Cr	0,1	-0,2	0,1	0,0	1,0						
Cd	-0,3	0,1	0,5	0,2	-0,2	1,0					
Zn	-0,3	0,2	0,1	-0,3	0,1	0,2	1,0				
Mn	-0,2	0,1	-0,4	-0,4	0,5	-0,1	-0,2	1,0			
Pb	0,1	0,0	-0,4	-0,3	0,7	-0,4	-0,1	0,8	1,0		
Co	-0,2	-0,1	0,4	-0,1	0,5	0,1	-0,0	0,4	0,5	1,0	
As	0,3	-0,2	0,8	0,4	0,2	0,2	-0,1	-0,5	-0,5	-0,0	1,0

Apêndice 35. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 09. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,4	1,0										
Fe	-0,4	0,2	1,0									
Al	-0,5	-0,5	0,5	1,0								
Cu	0,3	0,9	0,1	-0,6	1,0							
Cr	0,4	-0,0	-0,3	0,0	0,1	1,0						
Cd	-0,6	-0,2	0,2	0,2	0,1	-0,2	1,0					
Zn	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	0,1	0,3	0,1	1,0				
Mn	-0,6	-0,2	0,4	0,5	-0,4	-0,4	0,1	0,1	1,0			
Pb	0,4	-0,0	-0,8	-0,5	0,3	0,6	-0,0	0,4	-0,7	1,0		
Co	-0,1	-0,1	0,2	-0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,2	-0,1	1,0	
As	0,2	-0,0	0,3	-0,4	0,2	-0,0	-0,2	-0,0	-0,1	-0,1	0,7	1,0

Apêndice 36. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 10. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	-0,1	1,0										
Fe	0,2	-0,1	1,0									
Al	0,5	-0,3	0,5	1,0								
Cu	0,3	-0,0	0,3	0,7	1,0							
Cr	0,1	-0,2	0,6	0,7	0,1	1,0						
Cd	-0,2	0,2	-0,4	-0,4	-0,0	-0,7	1,0					
Zn	0,3	-0,3	0,7	0,5	0,4	0,2	-0,0	1,0				
Mn	0,3	-0,3	0,5	0,6	0,5	0,2	-0,1	0,9	1,0			
Pb	-0,2	0,0	-0,1	-0,1	-0,5	0,5	-0,5	-0,4	-0,3	1,0		
Co	0,3	0,1	0,3	0,6	0,6	0,4	-0,3	0,2	0,3	-0,1	1,0	
As	0,4	-0,1	0,4	0,6	0,8	0,1	0,1	0,7	0,7	-0,4	0,4	1,0

Apêndice 37. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 11. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,2	1,0										
Fe	0,2	-0,4	1,0									
Al	0,7	-0,3	0,4	1,0								
Cu	-0,0	-0,1	0,5	0,2	1,0							
Cr	0,4	-0,3	0,6	0,7	0,5	1,0						
Cd	0,2	0,2	-0,5	-0,1	-0,2	-0,2	1,0					
Zn	0,4	-0,0	0,6	0,2	0,3	0,5	0,0	1,0				
Mn	0,4	-0,3	0,5	0,4	0,2	0,5	-0,6	0,4	1,0			
Pb	0,7	0,3	0,4	0,4	0,2	0,5	0,	0,8	0,4	1,0		
Co	0,7	0,2	0,5	0,6	0,2	0,5	-0,0	0,7	0,5	0,9	1,0	
As	0,3	-0,2	0,8	0,4	0,4	0,6	-0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	1,0

Apêndice 38. Matriz de correlação para todos os resultados analíticos obtidos nas amostras do Testemunho 12. Valores grifados em amarelo significam correlação positiva forte; Valores grifados em verde, correlação negativa forte.

	M.O.	C.T.	Fe	Al	Cu	Cr	Cd	Zn	Mn	Pb	Co	As
M.O.	1,0											
C.T.	0,2	1,0										
Fe	0,4	0,4	1,0									
Al	0,1	0,3	0,4	1,0								
Cu	0,6	0,1	-0,1	-0,3	1,0							
Cr	0,0	0,7	0,6	0,3	-0,3	1,0						
Cd	0,2	0,2	0,4	0,9	-0,1	0,2	1,0					
Zn	0,3	0,1	0,0	0,3	0,6	-0,2	0,4	1,0				
Mn	-0,2	-0,2	-0,1	-0,8	0,1	-0,0	-0,9	-0,3	1,0			
Pb	0,0	0,3	0,3	0,8	-0,2	0,2	0,9	0,4	-0,9	1,0		
Co	-0,3	-0,1	-0,2	-0,5	-0,1	-0,2	-0,5	-0,1	0,6	-0,4	1,0	
As	0,2	0,5	0,5	0,9	-0,3	0,4	0,9	0,2	-0,8	0,8	-0,4	1,0