

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS PELÍTICO-ORGÂNICOS ESTUARI- NOS NO NORDESTE DO BRASIL

Marta Maria do Rego Barros Fernandes de Lima¹

Maria Teresa Taboada Castro²

Alex Souza Moraes¹

Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann³

Edmilson Santos de Lima³

Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima⁴

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, martamfg@yahoo.com.br; alex.moraes@ufpe.br;

²Departamento de Edafologia, Universidad de A Coruña, Espanha, teresat@udc.es

³Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, neumann@ufpe.br; delima@ufpe.br;

⁴Serviço Geológico do Brasil, CPRM, enjolras@re.cprm.gov.br;

RESUMO

Foi realizada a coleta de um testemunho contínuo de sedimentos com 60cm de comprimento no estuário do rio Manguaba, Estado de Alagoas, Nordeste do Brasil, a 4 km da foz, que foi seccionado em amostras consecutivas de 3cm as quais foram submetidas a análises químicas. Verificou-se que há um crescimento aparente dos teores de elementos traço no sentido da base para o topo do perfil, sendo condicionado ao maior e crescente conteúdo de material sedimentar adsorvente, os argilominerais. Através da análise elementar dos componentes orgânicos no perfil associados à fração pelítica, obteve-se a razão C/N e C/S que indicaram uma evolução contínua de condições mais continentais para estuarina no topo do perfil e ambiente mais redutor na parte mediana e inferior. Utilizou-se o Fator de Enriquecimento dos elementos traço que foram tratados estatisticamente por análise multivariada (ACP), explicitando melhor as suas variâncias sem o efeito matriz, indicando associações anteriormente pouco visíveis sob tratamento estatístico. Diversos grupos foram individualizados por variância, destacando-se a possibilidade da formação de sulfetos nas condições supergênicas mais anóxicas. Foram observados comparativamente no perfil os teores brutos, do Pb, Zn, Hg, As, Cr, Cu e Ni, com os valores de FE, constatando-se que estes dados normalizados pelo Al, permaneceram inalterados indicando que de fato não houve um real incremento de contaminantes no sistema aquático. Todos os valores foram comparados aos valores limiares de ERL (Effects Range Low) onde apenas o teor de As ultrapassa um pouco este limite de alerta de toxicidade. A avaliação da qualidade no que tange a toxicidade nos sedimentos indica um ecossistema ainda não contaminado pela atividade antrópica.

Palavras-chave: Sedimentos estuarinos, geoquímica de metais traço, fator de enriquecimento

ABSTRACT

Continuous core sediments of 60cm of length was collected in the estuary of the Manguaba River, Alagoas State, Northeast Brazil, 4 km of the river mouth, and was split up in consecutives samples of 3cm which were submitted to chemical analyses. It was verified that there is an apparent growth of the contents of trace elements from the base to the top of the profile, being conditioned the largest content of clay minerals, material with sorption capacity. Through the elementary analysis of the organic components in the profile associated to the pelitic fraction, it was obtained the ratio C/N and C/S that indicated a continuous evolution of more continental conditions for estuarine in the top of the profile and more reduced environment to the medium and lower parts. The Enrichment Factor of the trace elements was statistically treated by multivariate analysis (ACP), showing better variances without the matrix effect, indicating associations previously less visible under statistical treatment. Several groups were individualized by variance, standing out the possibility of the sulphides formation in the supergenic anoxic conditions. It was comparatively observed in the profile the contents of Pb, Zn, Hg, As, Cr, Cu and Ni, with the FE values, being verified that these data normalized by Al, remained unaffected, indicating that in fact there was not a real increment of pollutants in the aquatic system. All the values were compared to the thresholds of ERL (Effects Range Low) where the contents don't cross this limit of toxicity alert, except the As content. The assessment of the quality, with respect to toxicity in the sediments, indicates an ecosystem still not polluted by the anthropic activity.

Keywords: Estuarine sediments, geochemistry of trace metals, enrichment factor

INTRODUÇÃO

O conteúdo em elementos traço é estudado em testemunho de perfil de fundo, com o objetivo precípua de se verificar a possível contaminação dos metais nos sedimentos.

Independentemente dos contaminantes ser de origem antrópica ou natural, são acentuadas as preocupações com a qualidade ambiental. Os esgotos domésticos, a aplicação de biocidas e fertilizantes nos solos, além dos efluentes industriais, têm causado importantes danos à biota e aos seres humanos, além de afetar severamente a qualidade da água para consumo doméstico. Tais influxos e insumos antrópicos podem trazer consigo consideráveis concentrações de espécies químicas patogênicas à biota, sobretudo metais pesados (MP), que são acrescentadas às concentrações geogênicas, já contidas no meio ambiente. As emissões antropogênicas para o meio ambiente são múltiplas, mas decorrem principalmente da atividade industrial (Davis *et al.*, 2003). Jackson (1991) destaca que tais atividades podem resultar na deposição de concentrações de elementos que seriam transportados para os corpos d'água e posteriormente acumulados nos sedimentos. Nessas condições, os íons metálicos podem ser adsorvidos ou complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos e ser assimilados pela biota (Förstner & Wittmann, 1981).

As espécies metálicas ou elementos traço considerados contaminantes, compreendem metais e metalóides encontrados em concentrações que excedem valores acima daqueles estabelecidos ou adotados por organismos de proteção ambiental de diversos países (Förstner & Wittmann, *op. cit.*), tais como o da *United States Environment Protection Agency* – USEPA.

A capacidade de adsorção das argilas é potencializada pela sua associação com a matéria orgânica – MO neste ecossistema

estuarino, em contraposição aos grãos de areia quartzosa, que não apresentam capacidade sortiva.

Borrego *et al.*, (2004), destacam que os Elementos Terras Raras – ETR, são extensivamente usados com traçadores de trocas ambientais, incluindo aquelas de origem antropogênicas.

Os teores dos metais e demais elementos traço se analisados e exibidos sob a forma evolutiva em perfis sedimentares, invariavelmente evidenciam que o incremento dos valores está relacionado à capacidade sortiva dos sedimentos, ou seja, às argilas e a matéria orgânica associada. Desta forma, têm-se uma falsa impressão que pode existir uma ampliação da poluição, como se fosse um aumento do fornecimento de contaminantes fixados, à medida que aumenta a quantidade de material sedimentar adsorvente. Para eliminar este efeito matriz, têm-se utilizado o Fator de Enriquecimento - FE, que mostra se o ambiente sedimentar está sendo de fato enriquecido em contaminantes (Lima, 2008; Lima *et al* 2009). Para a obtenção do fator de enriquecimento, foi utilizada a fórmula $FE = Me/Al(am)/Me/Al(bck)$ onde Me é o valor do metal e o Al é o teor do alumínio na amostra (am) e no denominador os valores de *background* (bck) em sedimentos estuarinos registrados em termos de média mundial (Davis *et al.*, 2003).

Utilizando-se os dados originais dos teores e processando-os estatisticamente em termos de matriz de correlação ou da Análise de Componentes Principais para verificação do nível de interdependência ou correlação entre os elementos químicos, têm-se como resultado as associações mais fortes com o elemento representativo de maior capacidade de sorção, ou seja, há uma camuflagem das associações menos evidentes entre os elementos sob o efeito matriz.

Para ser possível tornar mais explícito o relacionamento ou interdependência

dos elementos traço entre si e seus reais crescimentos excluindo o efeito matriz, utilizou-se o artifício de tratar os dados brutos, onde os teores foram calculados sobre a forma de FE, e a partir daí, processados estatisticamente.

LOCALIZAÇÃO

A área estuarina do rio Manguaba, situada no litoral norte do estado de Alagoas, no Nordeste do Brasil, é dominada

por amplos manguezais e circundada por plantações de cana-de-açúcar e extensos coqueirais, apresentando um baixo índice demográfico e de industrialização (Figura 1).

Apenas a atividade turística e a especulação imobiliária configuram uma previsível ameaça futura deste ecossistema, que constitui um refúgio e berçário de várias espécies economicamente importantes, incluindo um santuário do peixe-boi marinho.

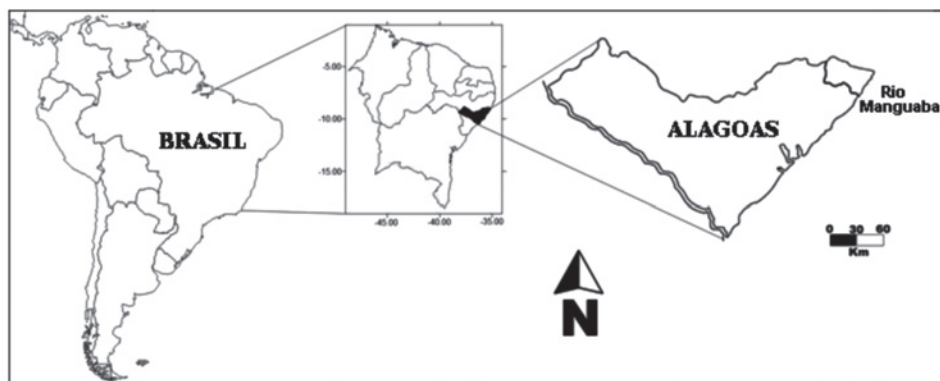


Figura 1 - Mapa de localização do rio Manguaba no estado de Alagoas

METODOLOGIAS

Foi retirada a cerca de 4 km à montante da foz do rio Manguaba, uma seção sedimentar contínua de clásticos orgânicos estuarinos, constituindo um perfil de 60 cm de comprimento, cujos sedimentos inconsolidados foram retirados sob percussão leve através de um amostrador em PVC capaz de retirar testemunhos indeformados.

O perfil foi seccionado em intervalos consecutivos de 3 cm e as amostras enviadas para análises químicas. Na seção inferior (33 a 60 cm) domina uma sedimentação essencialmente siliciclástica, quartzosa, com diminuta fração pelítico-orgânica. Considerando-se que essa seção não teria capacidade de fixar quanti-

dades significativas de espécies químicas metálicas, as seções foram amostradas e analisadas em intervalos alternados. Já o segmento compreendido entre 33 cm até o topo foi continuamente analisado, uma vez que sua condição hidrodinâmica de formação difere substancialmente daquela do intervalo inferior. A seção correspondente ao intervalo 33 a 12 cm é essencialmente pelítico-orgânica contendo uma discreta fração arenosa, que é praticamente ausente na seção de 12 cm à superfície.

Análises químicas foram realizadas nos laboratórios Actlab's (Ontário, Canadá), através de um elenco de metodologias: Análise instrumental por Ativação de Nêutrons (INAA) e Inductively Coupled Plasma (ICP), utilizando-se ácidos

(HF, HClO₄, HNO₃ e HCl) e água régia como técnicas de digestão. Os resultados incluem os óxidos fundamentais (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, TiO₂, P₂O₅ e MnO), e a Perda ao Fogo (LOI), expressos em valores percentuais, e 40 elementos-traços, expressos em ppm ou ppb.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados ratificam que o registro sedimentar é fortemente controlado pelas condições hidrodinâmicas, onde os sedimentos pelítico-orgânicos se depositaram em regime de correntes de baixa energia, enquanto os sedimentos siliclásticos arenosos, sob mais forte energia deposicional. De modo geral, os teores dos elementos traço ou dados brutos, mostram-se mais elevados apenas na parte superior do perfil, no segmento de 33cm ao topo, integrado predominantemente de sedimentos pelítico-orgânicos. Este segmento mostra um registro significativamente diferenciado da seção inferior arenosa, que se caracteriza por baixo conteúdo metálico, tal como já fora identificado por Lima (2007).

Lima *et al.* (2009) verificaram que neste perfil, há um forte índice de correlação linear entre as argilas (Al₂O₃) e os ETR ($r^2 > 0,90$), sugerindo que estão basicamente adsorvidos nas argilas. Constataram ainda uma forte oposição estatística, ou índice de correlação linear negativo, entre as argilas da seção superior e a porção arenosa (SiO₂) da base do perfil. Salientam que neste perfil sedimentar, da base para o topo, há invariavelmente um gradativo crescimento de teores dos metais traço juntamente com o aumento da MO e do conteúdo argiloso.

A razão C/N no perfil demonstra que a seção superior do perfil (Figura 3) tende para valores em torno de 15 (Meyers, 1997), ou seja, de características tipicamente estuarinas, enquanto que na seção inferior os valores são oscilantes, denotando um baixo conteúdo com razões alcançando altos valores, certamente proveniente de MO de vegetais superiores, egressos de ambiente mais continental. A razão C/S cujos valores nos sedimentos situam-se em torno de $2,8 \pm 0,8$ (Costa, 2006), representam uma tendência anóxica, verificando-se esta condição na seção inferior a mediana do perfil.

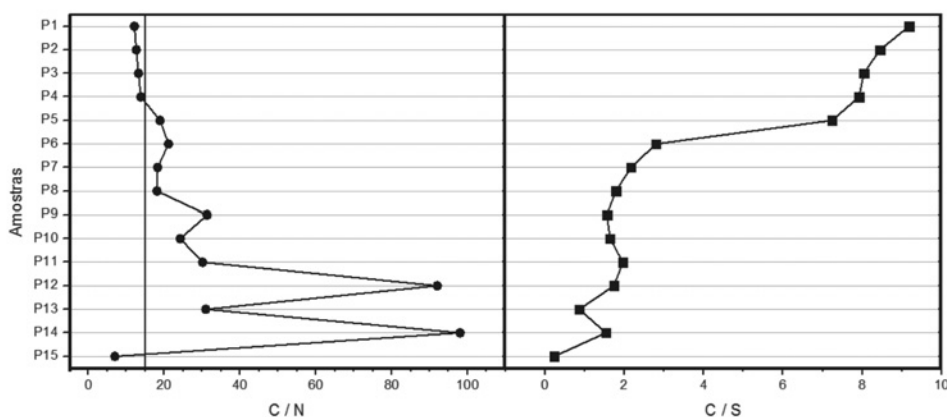


Figura 3 - Gráfico com a evolução das razões C/N e C/S ao longo do perfil.

As observações à luz de estatística multivariada, através da ACP, com os dados brutos transformados em FE, indicam que há uma clara separação por variância, das amostras (objetos) da base do perfil (P12, P13, P14 e P15) para as demais si-

tuadas na seção superior (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11) segundo o eixo PC1, que contém 50% das informações (Figura 4), em perfeita sintonia com as condições sedimentológicas relacionadas à energia de deposição.

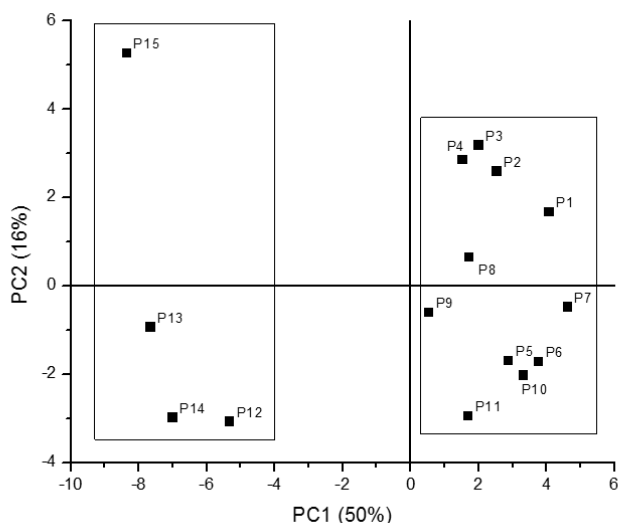


Figura 4 - Gráfico de ACP, exibindo amostras agrupadas por maior variância segundo o PC1.

Ainda segundo o PC1, observa-se que os elementos (escores) de carga estatística mais negativa, à esquerda do gráfico (Figura 5), encontram-se relacionados à fração areno-quartzosa, ou seja, situam-se agrupados com maior interdependência à seção inferior do perfil. Destacam-se o K, Rb, Ba e Sr, provavelmente incorporados à rede cristalina de feldspatos ainda não intemperizados, enquanto o Hf e Zr, na rede cristalina do zircão, associam-se frequentemente à SiO_2 por ser um silicato resistente à abrasão física e ao intemperismo químico (resistato). Evidencia-se a afinidade geoquímica do urânio com a matéria or-

gânica, representada pela associação U, S, H, mas ocorre uma outra associação, Cu, Pb, S, sugerindo que além de constituir a própria matéria orgânica, o S se apresenta também sob a forma não orgânica, associada aos metais base, possivelmente sob a forma de sulfetos nesta seção de condições ambientais mais redutoras (Figura 3), tal como ocorre em outros sedimentos estuarinos, como o de Manakudy, no sudoeste da Índia (Kumar & Edward, 2009).

Na parte direita do gráfico, com cargas mais positivas, encontram-se os demais elementos traço, nitidamente agrupados à fração pelítico-orgânica.

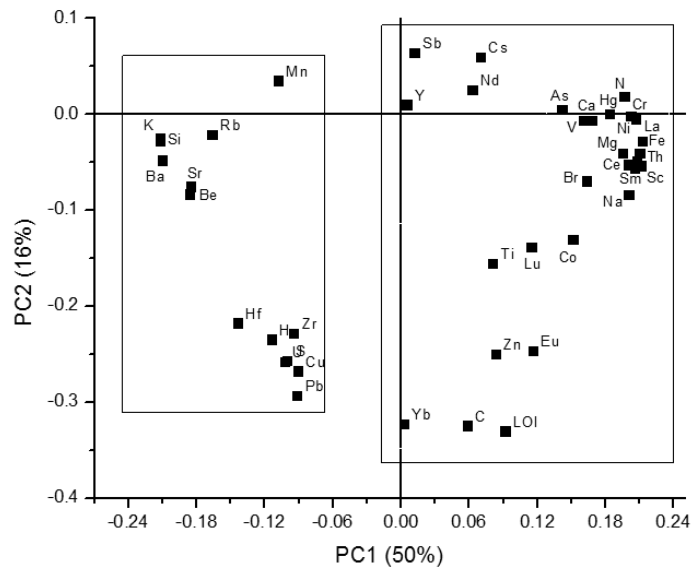


Figura 5 - Gráfico de ACP exibindo grupamentos de elementos traços individualizados por maior variância, segundo o eixo PC1

Considerando o PC2, que detém 16% da informação, observam-se dois grupamentos, o de carga mais positiva, P15,

P4, P3, P2, P1 e os de carga neutra a mais negativa, P13, P14, P12, P11, P10, P9, P8, P7, P6, P5 (Figura 6).

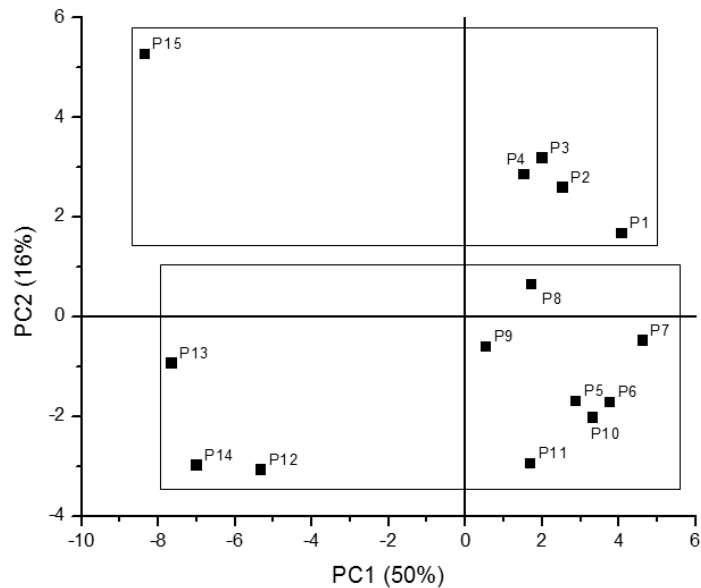


Figura 6 - Gráfico de ACP, com amostras agrupadas por maior variância, segundo o eixo PC2.

Segundo a ótica do PC2, na parte superior do gráfico (Figura 7), têm-se uma divisão que se afigura relacionada ao conteúdo da MO preservada. Sob condições menos redutoras, de tendência oxidante, agrupam-se os elementos traço a ela relacionados, destacando-se as associações de ETR leves (La, Nd,

Ce, Sm, Sc). Os elementos de carga neutra a mais negativa, na parte inferior do gráfico, associam-se segundo o conteúdo de MO preservada sob condições mais redutoras, distinguindo-se os ETR mais pesados (Lu, Yb, Eu), o U com a MO (LOI, C, S, H) e os metais (Cu, Pb, Zn) com o S.

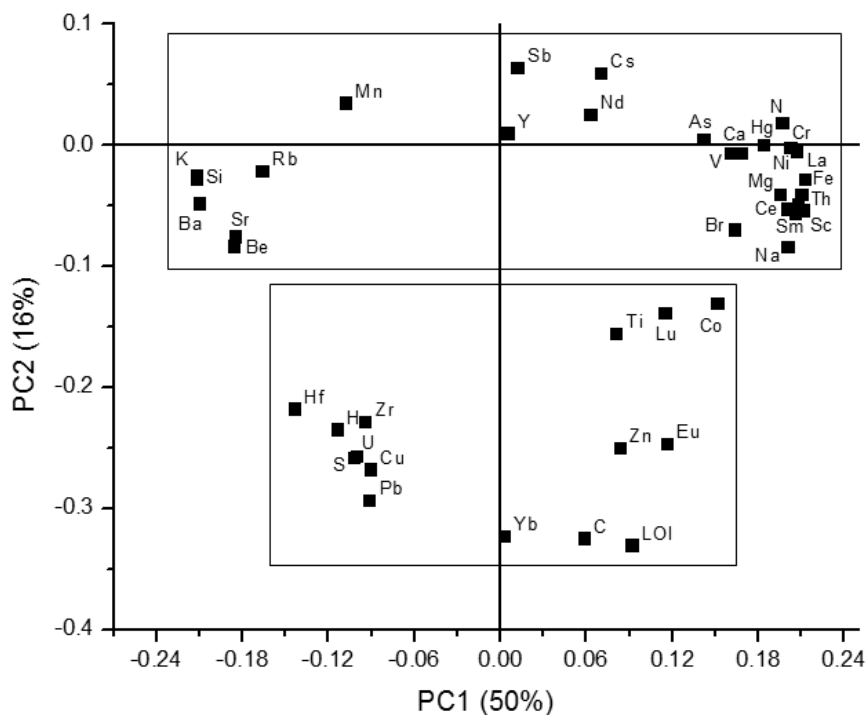


Figura 7 - Gráfico de ACP, mostrando elementos traço agrupados por variância segundo o eixo PC2.

Observando-se os teores de As, Cr, Cu e Ni (Figura 8), constata-se que todos apresentam um gradativo crescimento da base para o topo, entretanto, considerando-se os valores de FE verifica-se que não há um real incremento

de valores, bem como os dados brutos não excedem o valor limiar de ERL (USEPA, 1998), à exceção do As, que ultrapassa levemente este limite indicativo de discreto aumento de toxicidade nos sedimentos.

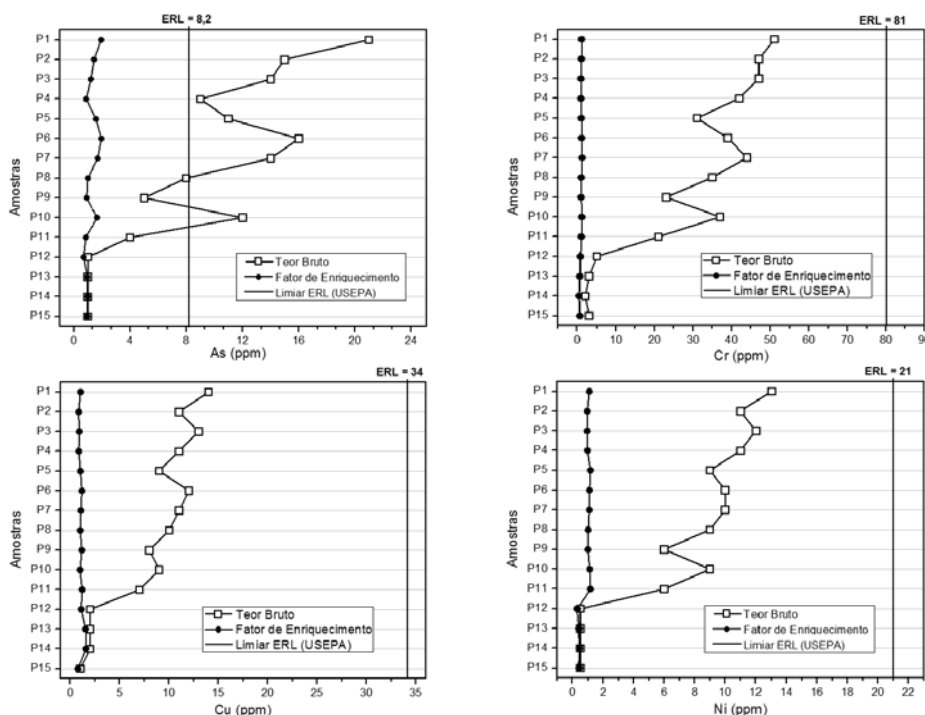


Figura 8 - Distribuição de teores de As, Cr, Cu e Ni, ao longo do perfil, em confronto com os respectivos FE e os valores limiares ERL.

Para o Pb, Zn e Hg, (Figura 9), também não há um real aumento de contaminantes no sistema sedimentar aquático, posto que os valores de FE permanecem inalterados e os dados brutos dos elementos contidos nos sedimentos não atingem os valores limiares de ERL.

Destaca-se que os valores da razão Si/Al (Figura 9), só são significativos em termos de capacidade de sorção, quando atingem níveis inferiores a 17 (P11) indicativos de um conteúdo de argilominerais

capaz de fixar os contaminantes circunstantes ao sistema aquático.

Os dados tratados em ACP após sua normalização em FE evidenciaram que os elementos traço Si, Ba, Sr, Be, Rb, Mn, Hf, H, Zr, S, U, Cu, e Pb, estão mais relacionados à fração arenosa com escasso material pelítico da seção basal do perfil, enquanto, o Ti, Lu, Co, Zn, Eu, Yb, C e LOI, à seção mediana, e o AS, V, Ca, Br, Hg, N, Cr, Ni, Mg, Fe, Ce, Th, Sm, Sc, Sb, Y, Cs, Nd, La, Na, à fração mais argilosa do topo do perfil (Figura 10).

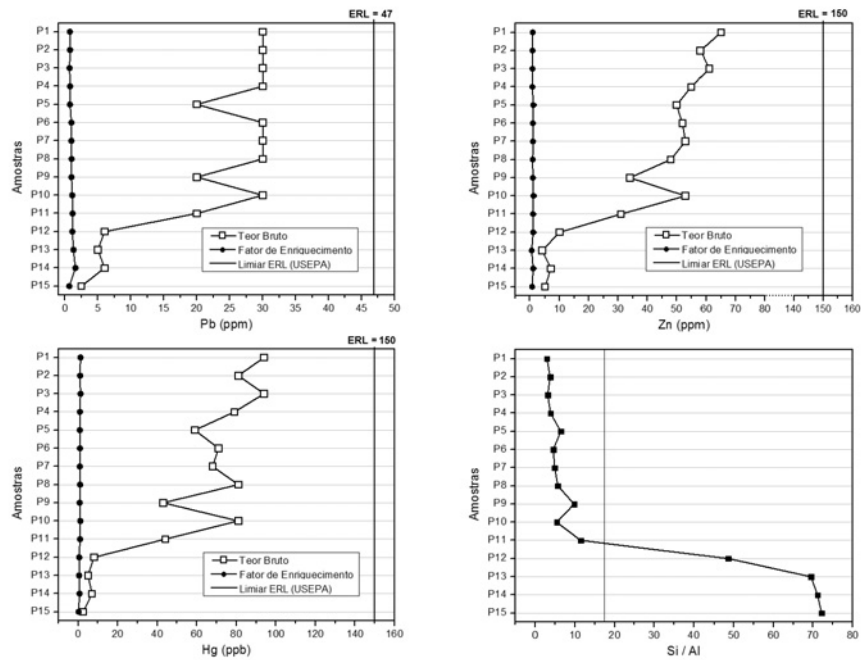


Figura 9 - Distribuição dos teores de Pb, Zn e Hg, com os respectivos FE e ERL e evolução da razão Si/Al ao longo do perfil

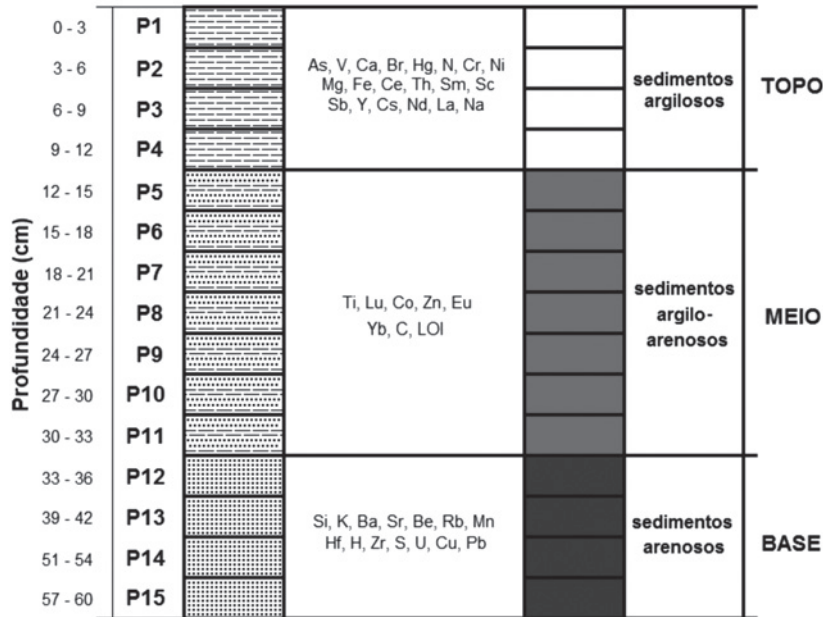


Figura 10 - Perfil dos sedimentos estuarinos exibindo as seções diferenciadas por conteúdo argiloso com os metais traço associados mais representativos.

CONCLUSÕES

A utilização do FE para transformar os dados brutos dos teores para aplicá-los em posterior tratamento estatístico de análise multivariada, mostrou-se como uma ferramenta eficaz na compreensão do comportamento das assinaturas geoquímicas normalizadas, melhor explicando as relações de variâncias entre os elementos traço sem o efeito matriz, prestando-se ainda para o monitoramento de áreas ameaçadas de poluição, podendo-se delinear e projetar a real tendência de incremento das espécies químicas contaminantes nos sedimentos.

REFERÊNCIAS

- Borrego, J., Lopez-Gonzalez, N., Carro, B., Lozano-Soria, O., 2004. Origin of the anomalies in Light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (south-western Spain). *Mar. Pollut. Bull.* 49, 1045–1053.
- Costa, A.B., 2006. Caracterização molecular e isotópica de material orgânico em sedimentos da Bahia de todos os santos - Bahia. Salvador, *UFBA*, Tese Dout., 124 p.
- Davis, A.M., Holland, H.D., Turekian, K.K., 2003. *Treatise on Geochemistry*. Amsterdam, *Pergamon Press*, 5155 p.
- Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. New York, *Springer Verlag*, 486 p.
- Jackson, J., 1991. Heavy Metals and other inorganic toxic substances. In: *Guidelines of Lake Management*, S. Matsui (Ed.). New York, *ILEC*, p. 65-80.
- Kumar, S. P.; Edward, J. K. P., 2009. Assessment of metal concentration in the sediment cores of Manakudy estuary south west coast India. *Journal of Marine Science*. Vol. 38(2). P 235-248.
- Lima, M. M. R. B. F., 2007. Diagnóstico da evolução de algumas espécies químicas e matéria orgânica, em perfil sedimentar holocênico no estuário do rio Manguaba, estado de Alagoas. Departamento de Geologia de Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação de Mestrado. 64pg.
- Lima, E. A. M., 2008. Avaliação da Qualidade dos Sedimentos e Prognóstico Geoquímico Ambiental da Zona Estuarina do rio Boatafogo, Pernambuco. Departamento de Geologia, Universi-

- dade Federal de Pernambuco. Tese de Doutorado. 172 pg.
- Lima, E. A. M.; Lima, M. M. R. B. F.; Neumann, V. H., 2009. Distribution of the Rare Earth Elements (REE) in Estuarine Sediments of the Manguaba River, Northeastern Brazil. XII Cong. Bras. Geoq. e VIII International Symposium on Environmental Geochemistry. Ouro Preto, MG
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*. 27:213–250.
- USEPA, 1998. EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. Washington, *USEPA*, EPA-823-R-98-001.