

VARIABILIDADE HISTÓRICA DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS EM SEDIMENTOS ESTUARINOS SOB INFLUÊNCIA DA CARCINICULTURA: O SISTEMA ESTUARINO GOIANA-MEGAÓ, PERNAMBUCO, BRASIL.

Adriana Baggio Garlipp ^{1,2}
João Adauto de Souza Neto ¹
Lúcia Maria Mafra Valença ¹
Valdir do Amaral Vaz Manso ¹

¹ Departamento de Geologia e Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFPE. adauto@ufpe.br, lmv@ufpe.br, vazmanso@uol.com.br

² Bolsista Modalidade Fixação de Pesquisador, FACEPE. adriana.baggio@ufpe.br

RESUMO

O sistema estuarino Goiana-Megaó, localizado no litoral norte do Estado de Pernambuco, é formado pelos rios Goiana e Megaó. Por suas características físicas e bióticas, constitui área de interesse ecológico, além de abrigar flora e fauna variadas, o que a torna importante fonte de sustento das comunidades urbanas e rurais circunvizinhas. Possuindo em seu entorno áreas agrícolas, indústrias e núcleos urbanos e rurais desprovidos de rede de esgoto, o sistema estuarino Goiana-Megaó sofre a atividade antrópica principalmente da agricultura e da carcinicultura. O objetivo deste trabalho foi a realização de um diagnóstico e avaliação das concentrações totais e potencialmente biodisponíveis de elementos maiores e traços, incluindo metais pesados, a fim de avaliar a variação destas concentrações por um período de até 200 anos atrás por meio de dois perfis de fundos. Os resultados obtidos mostram que o estuário ainda se encontra relativamente preservado, apesar da crescente interferência antrópica na área. Mg, Mn, P e Na mostraram tendência de aumento nos respectivos fatores de enriquecimento, principalmente em sedimentos mais recentes, o que pode ser uma evidência da influência das atividades de carcinicultura na região. Cr, Cu e Ni encontram-se acima dos limites estabelecidos pela legislação, porém apresentam fonte predominantemente geogênica, ou seja, são naturalmente enriquecidos.

Palavras chave: geoquímica, perfil de fundo, biodisponibilidade, carcinicultura, estuário Goiana-Megaó, Pernambuco.

ABSTRACT

The Goiana-Megaó estuary is located in the northern coast of Pernambuco State in Brazil. Its importance resides in the fact that this region possesses one of the last portions

of preserved mangrove in Pernambuco State. Additionally this area functions as a source of food for the local communities. Nevertheless, it has been severely affected by many anthropogenic activities, as sugarcane monoculture and shrimp farming. The objective of this work was to evaluate the total concentrations of major and trace elements, including heavy metals, and also their bioavailability, by analysing sediment samples from cores that represent a period of until 200 years ago. The results show that the concentrations of most metals are varying between the ranges considered naturals. Nevertheless Mg, Mn, P and Na show enrichment at recent sediments. Maybe it is due to the shrimp farming activity. By the other side, Cr, Cu and Ni are naturally enriched, and they can reflect a geogenic signature.

Keywords: geochemistry, core, bioavailability, aquaculture shrimp, Goiana-Megaó estuary, Pernambuco.

INTRODUÇÃO

Historicamente, em todo o mundo, os estuários têm sofrido grande pressão pelas populações costeiras através do desenvolvimento urbano, agrícola, industrial, turístico e recreacional (Clark, 1996). É o caso, por exemplo, do estuário do rio Goiana no Estado de Pernambuco, onde atualmente se desenvolvem de forma intensa o cultivo de cana-de-açúcar e a atividade de carcinicultura, os quais estão associados ao desmatamento do manguezal. Apesar disso, esta área ainda possui uma significativa porção de vegetação de mangue preservada, sendo ladeada por áreas de cultivo da cana-de-açúcar e pelo maior empreendimento de carcinicultura do litoral pernambucano (empresa Atlantis Aquacultura), localizado na ilha de Tiriri, onde se realiza o cultivo e beneficiamento de camarão marinho desde a década de 90 (Figura 1).

Os principais impactos causados pela carcinicultura estão relacionados com a remoção do manguezal e o lançamento de efluentes no estuário. No estuário do rio Curimataú, localizado no Estado do Rio Grande do Norte, foi verificado que a significativa carga de partículas em suspensão proveniente da carcinicultura (56

mg.L⁻¹) é comparável àquela de esgotos urbanos (76 mg.L⁻¹), sendo que a mesma entra nos estuários e pode conter elevadas concentrações de elementos maiores e traços (Tabela 1; Garlipp, 2006). Segundo Lacerda *et al.* (2006) a entrada de fósforo nos ambientes estuarinos pode chegar a 54 toneladas anualmente. O descarte desses efluentes pode levar à deterioração das águas, com diminuição do oxigênio e da penetração da luz, e conseqüentes eutroficação e mudanças na macrofauna bentônica (Clark, 1996; Páez-Osuna, 2001).

Trabalhos anteriores na área estuarina em foco observaram que sua dinâmica sofreu significativas mudanças, com uma elevada carga de sedimento fino avançando cerca de 5 km na plataforma (UFPE/CPRM, 2005). Este fato suscitou a necessidade de se avaliar as concentrações de elementos maiores e traços nos sedimentos estuarinos, uma vez que comprovadamente elementos traços possuem teores mais elevados na fração fina dos sedimentos (Loring e Rantala, 1992). Somando-se a este fato, o expressivo desenvolvimento das atividades urbanas, agrícolas e industriais desta região neste mesmo período, apontam para a necessidade de um diag-

nóstico geoquímico da história recente da área estuarina.

Deste modo, objetivou-se avaliar a variabilidade histórica de elementos maiores e traços em amostras de perfis de fundo

no Sistema Estuarino Goiana-Megaó, através da obtenção das concentrações totais de elementos maiores e traços, bem como suas respectivas concentrações potencialmente biodisponíveis.

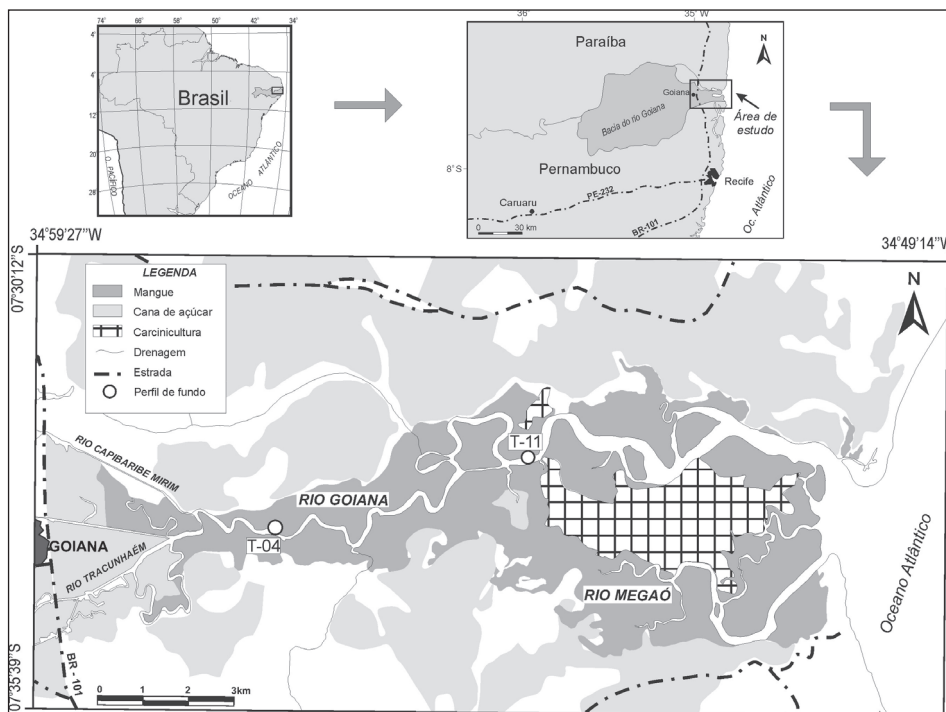


Figura 1 – Localização da área de estudo e das estações de coleta dos perfis de fundo.

Tabela 1 - Composição parcial de ração da linha Camaronina comumente usada na carcinicultura (Fonte: Purina).

Elemento químico	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ca (máx.)	30.000
P (min.)	7.000
Mg	400
Mn	10
Cu	50
Zn	100
I	0,3
Se	0,15

METODOLOGIA

Amostragem

A amostragem dos perfis foi realizada com auxílio de testemunhador em tubo de PVC, segundo modelo de Honorato (2002). Foram coletados 60 cm de profundidade na estação T-04, e 39 cm na estação T-11 ao longo do rio Goiana (Figura 1).

De acordo com diversos trabalhos realizados em ambientes estuarinos na região nordeste do Brasil, a média da taxa de deposição de sedimentos nesses ambientes seria de 3 mm.ano⁻¹ (Lima, 2008; Silva, 2008; Arruda, 2010). Deste modo, de acordo com esta taxa de sedimentação, o perfil T-4 representaria uma amplitude de cerca de 200 anos de deposição no estuário, e o perfil T-11 representaria 130 anos.

Paralelamente à coleta de sedimentos foram realizadas medidas dos parâmetros físico-químicos da água para verificar se ambos os locais de amostragem encontram-se sob domínio estuarino. Em laboratório os perfis de fundo foram seccionados a cada 3 cm, de onde foram retiradas as alíquotas para as análises geoquímicas, totalizando 20 amostras para o perfil T-04 e 13 amostras para o perfil T-11.

Análises Geoquímicas

As alíquotas selecionadas na etapa anterior foram secas em estufa a 40°C, sendo em seguida cuidadosamente desagregadas e peneiradas, separando-se a fração < 63 µm para análise das concentrações de Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr e Ba.

As concentrações totais dos elementos analisados nos perfis foram obtidas com um ataque multiácido (HF-HNO₃-HClO₄-HCl), com leitura em ICP-AES no laboratório ALS Chemex, Canadá.

A obtenção dos metais potencialmente biodisponíveis foi realizada através de digestão com HCl 0,5M. O extrato obtido contém a fração das concentrações de elementos químicos (incluindo metais pesados) retidos na superfície das partículas sedimentares, seja por troca catiônica, seja por adsorção pelos argilominerais ou pelos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, que são consideradas biodisponíveis (Bryan & Langston, 1992; Sutherland, 2002). Esta fração também incluiria todos aqueles metais originados de atividades antropogênicas (Fiszman *et al.* 1984). A leitura dos extratos foi feita em ICP-MS no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), São Paulo.

FATOR DE ENRIQUECIMENTO (FE)

A fim de se determinar se as concentrações dos elementos analisados nos sedimentos são resultantes de fatores externos, tais como fontes antropogênicas, um fator de enriquecimento (FE) foi calculado para cada elemento, como segue:

$$FE_M = \frac{\left[\frac{C_M \text{ amostra}}{C_{Al} \text{ amostra}} \right]}{\left[\frac{C_M \text{ background}}{C_{Al} \text{ background}} \right]}$$

onde C_M **amostra** é a concentração total do metal M na amostra, C_{Al} **amostra** é a concentração total do alumínio na amostra, C_M **background** é a concentração total do elemento M no *background*, e C_{Al} **background** é a concentração total do alumínio no *background*. Os valores geoquímicos naturais (*background*) para

a área investigada foram definidos como sendo as concentrações dos elementos nos sedimentos das camadas inferiores, critério este que tem sido amplamente aplicado para a estimativa de valores de background (Audry et al. 2004; Luiz-Silva et al. 2006; Gomes et al. 2009). Como o testemunho T-04 é mais profundo que o T-11, a camada inferior do primeiro foi selecionada para definir os valores background da área de estudo.

O alumínio foi usado no cálculo da razão de enriquecimento por ser vastamente empregado como agente normalizador de dados de metais traço em sedimentos marinhos, devido ao fato de ser um componente principal dos aluminossilicatos de granulação fina (argilo-minerais) com os quais os metais traço costumam se associar. O uso do alumínio também tem sido recomendado como um

elemento de referência para normalização das concentrações de metais em sedimentos, pois geralmente sua concentração não é influenciada por fontes antropogênicas (Schropp *et al.* 1990; Din, 1992).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através de análises físico-químicas realizadas em amostras de água constatou-se que ambos os locais de coletas dos dois perfis estudados neste trabalho apresentam influência marinha, com valores relativamente elevados de condutividade e sólidos totais dissolvidos (Hem, 1985), encontrando-se sob domínio estuarino (Tabela 2). Além disso, a presença da vegetação de mangue em torno das estações de amostragem é mais uma evidência da influência das marés nos locais de amostragem (Figura 1).

Tabela 2 - Análises físico-químicas de água realizadas nos locais de amostragem dos perfis. (STD = sólidos totais dissolvidos).

<i>Estação</i>	<i>pH</i>	<i>Redox (mV)</i>	<i>Condutividade (μS/cm)</i>	<i>Resistividade (kΩxcm)</i>	<i>STD (ppm)</i>	<i>Temperatura ambiente (°C)</i>	<i>Hora</i>
T-04	7,3	194	7900	127,0	5645	30,5	15:20
T-11	7,1	165	16970	59,7	>10000	30,1	13:30

Os resultados obtidos para as concentrações totais e potencialmente biodisponíveis de elementos maiores e traços nos testemunhos encontram-se nas Tabelas 3 e 4 e Figura 2 (de *a* a *q*, respectivamente para Be, Mg, Al, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb, Na, Ca). Para o ataque total os seguintes elementos encontraram-se

abaixo do limite de detecção metodológico: Ag (< 0,5 μg.g⁻¹), As (<5 μg.g⁻¹), Bi (<2 μg.g⁻¹), Cd (<0,5 μg.g⁻¹), Sb (<5 μg.g⁻¹), Tl (<10 μg.g⁻¹), U (< 10μg.g⁻¹), W (<10 μg.g⁻¹). Para todos os elementos analisados as concentrações totais mostraram-se maiores que aquelas biodisponíveis nas respectivas amostras, de acordo com o esperado.

Tabela 3 - Concentrações totais de elementos maiores e traços em amostras de dois perfis de fundo no estuário de Goiana-Megaó (em $\mu\text{g g}^{-1}$, com exceção dos elementos indicados em %).

Elemento	Al	Fe	Mg	Cu	K	Na	Ti	P	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	La	Mn	Mo	Ni	Pb	S	Sb	Sc	Sr	Th	V	Zn
Amostra	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
T-04 (0-3)	8,60	5,42	0,64	0,40	1,40	0,84	0,58	1310	<5	750	2,2	17	92	30	20	40	1115	1	34	29	0,88	<5	15	153	20	97	98
T-04 (3-6)	8,86	5,33	0,64	0,38	1,37	0,76	0,58	1050	5	730	2,3	15	91	31	20	40	930	2	35	25	0,99	<5	16	143	20	99	98
T-04 (6-9)	9,06	5,57	0,66	0,35	1,37	0,72	0,62	1030	<5	730	2,4	16	99	33	20	40	932	2	37	28	0,95	<5	17	132	20	107	106
T-04 (9-12)	8,85	4,91	0,63	0,42	1,58	0,77	0,63	820	<5	940	2,4	17	92	32	20	50	762	2	39	30	0,52	<5	17	172	20	108	98
T-04 (12-15)	9,05	5,27	0,62	0,38	1,52	0,69	0,65	1000	<5	900	2,4	18	98	35	30	40	931	2	39	30	0,58	<5	17	152	20	111	104
T-04 (15-18)	8,86	5,10	0,61	0,42	1,61	0,66	0,65	900	<5	1000	2,5	19	96	35	20	50	853	3	39	33	0,58	<5	17	174	20	109	101
T-04 (18-21)	8,72	5,02	0,61	0,41	1,60	0,62	0,64	860	<5	990	2,5	16	96	34	30	50	880	2	37	30	0,64	6	17	172	20	109	99
T-04 (21-24)	9,20	5,39	0,62	0,39	1,45	0,53	0,62	1090	6	840	2,4	16	98	33	20	50	1270	2	39	29	0,69	6	17	150	20	105	101
T-04 (24-27)	8,90	5,31	0,59	0,38	1,37	0,50	0,6	1070	<5	740	2,3	14	95	31	20	50	1200	2	36	24	0,80	<5	16	141	20	101	98
T-04 (27-30)	9,37	5,39	0,61	0,36	1,46	0,51	0,68	990	<5	830	2,5	19	101	36	30	50	1000	1	39	27	0,46	<5	18	140	20	116	110
T-04 (30-33)	9,77	5,59	0,63	0,36	1,53	0,50	0,72	940	<5	910	2,6	18	107	39	30	50	987	2	41	31	0,33	<5	19	143	20	124	112
T-04 (33-36)	9,20	5,33	0,59	0,39	1,40	0,50	0,62	1020	<5	830	2,4	17	98	33	20	50	1165	2	35	27	0,65	<5	17	144	20	105	100
T-04 (36-39)	8,68	4,93	0,54	0,46	1,55	0,56	0,6	1060	<5	920	2,3	16	90	31	20	50	1165	2	35	31	0,79	<5	16	175	20	98	97
T-04 (39-42)	8,68	4,65	0,54	0,54	1,75	0,71	0,61	860	<5	1170	2,4	16	88	31	20	50	1140	2	33	31	0,43	5	16	220	20	101	98
T-04 (42-45)	8,44	4,36	0,54	0,59	1,91	0,77	0,62	750	<5	1300	2,5	14	86	31	20	50	896	1	32	30	0,34	<5	16	251	20	98	93
T-04 (45-48)	8,57	4,63	0,56	0,53	1,82	0,70	0,64	790	<5	1230	2,4	16	89	33	20	50	1065	2	36	32	0,46	<5	16	226	20	103	96
T-04 (48-51)	8,89	5,07	0,59	0,47	1,59	0,62	0,64	920	<5	1020	2,6	19	102	34	20	50	1240	2	38	31	0,38	<5	17	182	20	107	104
T-04 (51-54)	8,78	5,17	0,55	0,46	1,55	0,56	0,63	1080	<5	990	2,3	15	95	33	20	50	1205	2	35	32	0,57	5	16	178	20	100	101
T-04 (51-57)	8,66	4,91	0,55	0,49	1,70	0,63	0,66	940	<5	1120	2,3	15	92	32	20	50	1090	1	35	31	0,45	<5	16	199	20	103	95
T-04 (57-60)	9,65	5,55	0,63	0,40	1,57	0,50	0,7	990	<5	970	2,6	18	108	38	30	50	1005	2	40	34	0,33	<5	19	155	20	124	111
T-11 (0-3)	7,89	4,19	0,62	0,88	1,50	1,26	0,48	990	6	690	1,8	10	72	22	20	40	663	1	27	25	0,89	<5	13	213	20	77	75
T-11 (3-6)	8,61	4,81	0,64	0,69	1,47	1,15	0,55	1020	<5	690	2,0	11	82	26	20	50	669	2	31	30	1,04	<5	14	185	20	88	84
T-11 (6-9)	8,25	4,95	0,65	0,47	1,37	1,17	0,55	820	<5	630	2,0	13	80	27	20	50	562	3	31	26	1,57	<5	15	149	20	92	87
T-11 (9-12)	8,56	4,74	0,65	0,52	1,37	1,03	0,56	810	5	650	2,1	12	85	27	20	50	593	2	30	26	1,09	<5	15	158	20	92	88
T-11 (12-15)	8,18	4,53	0,63	0,74	1,51	1,11	0,53	690	5	750	2,0	12	77	24	20	50	606	2	29	26	1,29	<5	14	210	20	83	82
T-11 (15-18)	8,30	4,52	0,65	0,63	1,60	1,17	0,55	670	<5	850	2,2	13	83	27	20	40	585	2	31	30	1,02	<5	14	217	20	85	87
T-11 (18-21)	8,21	4,47	0,62	0,66	1,59	1,17	0,56	640	<5	820	2,2	14	82	27	20	40	550	2	28	28	1,30	<5	14	213	20	89	87
T-11 (21-24)	8,43	4,49	0,65	0,55	1,54	1,11	0,56	670	6	790	2,1	11	79	26	20	50	576	2	31	26	1,39	8	14	185	20	89	85
T-11 (24-27)	8,42	4,69	0,63	0,43	1,52	1,05	0,57	750	<5	760	2,1	11	83	28	20	50	530	2	31	27	1,62	<5	15	169	20	93	87
T-11 (27-30)	8,60	4,69	0,66	0,47	1,44	0,99	0,58	980	5	670	2,2	13	86	31	20	40	553	2	35	32	1,41	<5	15	155	20	97	91
T-11 (30-33)	8,31	4,28	0,62	0,92	1,56	1,08	0,53	820	<5	760	2,0	11	76	25	20	50	540	2	30	30	1,31	<5	13	231	20	80	79
T-11 (33-36)	8,05	4,36	0,62	0,65	1,51	1,05	0,53	720	6	720	1,9	10	78	24	20	50	528	2	27	30	1,44	<5	13	195	20	80	80
T-11 (36-39)	8,24	4,52	0,65	0,65	1,47	1,06	0,55	760	5	690	2,1	12	85	27	20	40	511	2	28	29	1,44	<5	14	182	20	90	85

Tabela 4 - Concentrações potencialmente biodisponíveis de elementos maiores e traços em amostras de dois perfis de fundo no estuário de Goiana-Megaó (concentrações em µg.g⁻¹).

Elemento	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na	Mn	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Sb	Tl	Th	U	V	Zn
Amostra																											
T-04 (0-3)	1523	15168	2220	2152	748	4885	880	1,3	80	0,8	0,1	8,1	7,3	12,14	1,15	0,025	5,5	15,2	2,48	1,6	31,8	0,01	0,04	0,93	1,14	24,3	28,1
T-04 (3-6)	1644	14204	2141	2156	759	4232	713	1,3	82	0,8	0,1	8,3	7,8	12,63	1,17	0,025	5,4	16,1	2,66	1,2	28,1	0,01	0,05	0,94	1,34	25,6	29,3
T-04 (6-9)	1707	13907	2009	1634	726	3877	686	1,3	91	0,8	0,11	9,1	7,9	13,03	1,36	0,025	5,5	16,7	2,67	1,5	25,7	0,01	0,05	1,01	1,40	26,8	30,7
T-04 (9-12)	1594	9296	1610	1574	620	3002	501	1,0	122	0,8	0,09	8,9	6,6	12,99	0,78	0,025	5,2	15,4	2,52	1,3	20,3	0,01	0,04	0,75	1,15	25,4	24,2
T-04 (12-15)	1604	10667	1370	1525	517	2641	656	1,1	135	0,8	0,09	8,5	6,7	12,87	0,65	0,025	5,2	15	2,45	1,4	20,6	0,01	0,04	0,85	1,16	25,1	25,2
T-04 (15-18)	1497	9437	1255	1736	461	1963	578	1,2	147	0,8	0,08	8,3	6,8	13,56	0,64	0,025	5,6	15,9	2,45	1,6	21,3	0,01	0,04	0,85	1,24	25,1	24,2
T-04 (18-21)	1448	9600	1260	1880	443	1385	615	1,2	142	0,8	0,08	8,4	6,3	12,64	0,63	0,025	5,7	15,6	2,44	1,5	21,7	0,01	0,05	0,81	1,26	26,1	23,0
T-04 (21-24)	1600	12851	1538	2015	479	1384	1044	1,3	137	0,9	0,09	8,6	7,4	12,79	0,82	0,025	5,5	16,0	2,35	1,6	29,2	0,01	0,04	0,90	1,23	27,3	27,8
T-04 (24-27)	1556	14416	1638	1972	533	1441	993	1,2	106	0,8	0,11	7,6	8,0	12,47	0,87	0,025	5,2	15,6	2,25	1,5	28,9	0,01	0,04	1,09	1,30	26,8	27,1
T-04 (27-30)	1676	11666	1419	1591	473	1241	743	1,3	159	0,8	0,09	8,9	8,0	14,21	0,73	0,025	5,4	17,3	2,33	1,5	24,5	0,01	0,04	0,98	1,23	28,8	27,9
T-04 (30-33)	1649	10020	1199	1524	424	979	689	1,2	195	0,8	0,08	8,4	8,2	14,96	0,66	0,025	5,5	18,7	2,24	1,4	22,3	0,01	0,04	0,92	1,29	29,4	25,7
T-04 (33-36)	1572	13068	1251	1836	409	1086	905	1,2	134	0,8	0,1	8,4	7,8	13,15	0,69	0,025	5,1	16,2	2,21	1,5	24,6	0,01	0,04	1,00	1,24	28,2	26,6
T-04 (36-39)	1444	12724	1147	1852	306	477	892	1,1	135	0,7	0,11	8,8	7,6	16,93	0,7	0,025	5,4	15,8	2,16	1,4	23,7	0,01	0,04	0,85	1,11	27,8	31,9
T-04 (39-42)	1373	10722	949	1535	276	399	853	0,9	185	0,7	0,09	8,2	7,6	13,2	0,58	0,025	4,7	15,6	2,04	1,4	21	0,01	0,03	0,83	1,05	25,2	26,5
T-04 (42-45)	1274	8116	849	1228	268	305	588	1,0	212	0,7	0,08	7,2	6,9	12,48	0,53	0,025	4,4	15,5	2,21	1,4	19,5	0,01	0,04	0,72	1,07	22,5	25,0
T-04 (45-48)	1355	9780	907	1528	273	255	750	1,0	191	0,7	0,08	8,0	6,6	12,88	0,55	0,025	5,2	16,4	2,23	1,3	20,1	0,01	0,04	0,81	1,08	27,2	25,7
T-04 (48-51)	1561	11834	1093	1640	338	771	988	1,1	180	0,9	0,09	9,2	8,5	13,76	0,65	0,025	5,3	17,1	2,15	1,6	23,1	0,01	0,04	0,93	1,16	28,4	26,0
T-04 (51-54)	1496	14016	1083	1943	309	386	967	1,3	180	0,8	0,09	8,1	7,7	13,49	0,66	0,025	4,8	16,6	2,18	1,5	24,7	0,01	0,04	0,99	1,12	27,1	31,2
T-04 (51-57)	1433	11767	942	1707	283	274	797	1,1	181	0,7	0,08	7,9	7,1	14,62	0,59	0,025	4,8	16,1	2,23	1,3	20,6	0,01	0,04	0,89	1,02	26,4	25,8
T-04 (57-60)	1676	11624	1078	1785	354	598	703	1,1	212	0,9	0,09	8,4	8,0	16,59	0,59	0,025	5,3	17,8	2,37	1,6	23,5	0,01	0,04	0,95	1,21	30,9	25,1
T-11 (0-3)	1354	11026	2788	6848	1026	9065	461	1,9	31,3	0,6	0,06	4,8	7,1	8,46	1,81	0,025	3,5	12,5	2,14	1,3	86,7	0,01	0,04	0,63	0,89	20,9	22,2
T-11 (3-6)	1426	11740	2576	4689	977	7625	429	1,6	40,5	0,6	0,08	5,6	6,7	9,62	1,42	0,025	4,1	13,3	2,06	1,1	62,2	0,01	0,05	0,66	1,11	22,6	23,3
T-11 (6-9)	1291	11184	2272	3037	939	7271	290	1,4	34,7	0,6	0,08	5,2	6,0	8,98	1,14	0,025	5,4	12,0	1,93	1,1	38,4	0,01	0,04	0,70	1,10	22,0	24,1
T-11 (9-12)	1592	10264	2562	3391	980	7071	371	1,6	37	0,7	0,07	6,0	7,4	10,15	1,43	0,025	4,3	14,8	2,22	1,4	48,2	0,01	0,05	0,72	1,18	25,6	25,2
T-11 (12-15)	1444	11143	2525	5253	911	6730	369	1,5	31,9	0,7	0,07	5,3	7,8	9,14	1,44	0,025	4,0	13,9	2,02	1,3	68,4	0,01	0,04	0,76	1,06	24,0	24,3
T-11 (15-18)	1492	9802	2413	3502	917	6328	345	1,4	33,8	0,7	0,08	6,3	8,2	10,09	1,42	0,025	4,4	14	2,15	1,1	56,4	0,01	0,04	0,71	0,92	23,7	25,1
T-11 (18-21)	1430	9743	2307	3841	898	6538	315	1,3	30,8	0,7	0,07	6,2	7,8	9,77	1,24	0,025	4,5	13,9	2,09	1,3	55,4	0,01	0,04	0,79	0,98	24,3	23,2
T-11 (21-24)	1524	8905	2546	3088	932	6671	345	1,5	30,8	0,7	0,07	5,7	7,3	9,77	1,25	0,025	4,2	14,2	1,98	1,2	43	0,01	0,04	0,79	0,99	26,8	23,6
T-11 (24-27)	1598	10404	2418	2146	940	6328	310	1,7	40	0,7	0,14	5,6	7,7	11,01	1,12	0,06	4,3	16,6	2,04	1,3	35,2	0,01	0,05	1,07	1,07	30,0	24,5
T-11 (27-30)	1562	9649	2392	2877	931	6097	298	1,4	41,9	0,7	0,08	4,9	7,5	10,55	1,05	0,025	5,8	13,9	2,13	1,1	40,9	0,01	0,04	0,78	1,10	27,8	25,8
T-11 (30-33)	1491	10594	2754	7160	906	6833	326	1,6	36	0,7	0,07	4,5	7,7	9,03	1,23	0,025	3,9	13,3	1,94	1,1	88,1	0,01	0,04	0,69	0,92	24,1	23,3
T-11 (33-36)	1624	11616	2867	4893	1007	7173	340	1,6	38,8	0,7	0,07	5,2	9,3	10,35	1,28	0,025	4,2	14,9	2,13	1,2	67,2	0,01	0,05	0,84	1,12	27,9	25,3
T-11 (36-39)	1858	11316	2960	5563	1166	7860	328	1,6	41,6	0,8	0,08	6,0	13,7	11,56	1,53	0,05	5,0	17,5	2,44	1,3	68,8	0,01	0,05	0,9	1,26	33,2	27,3

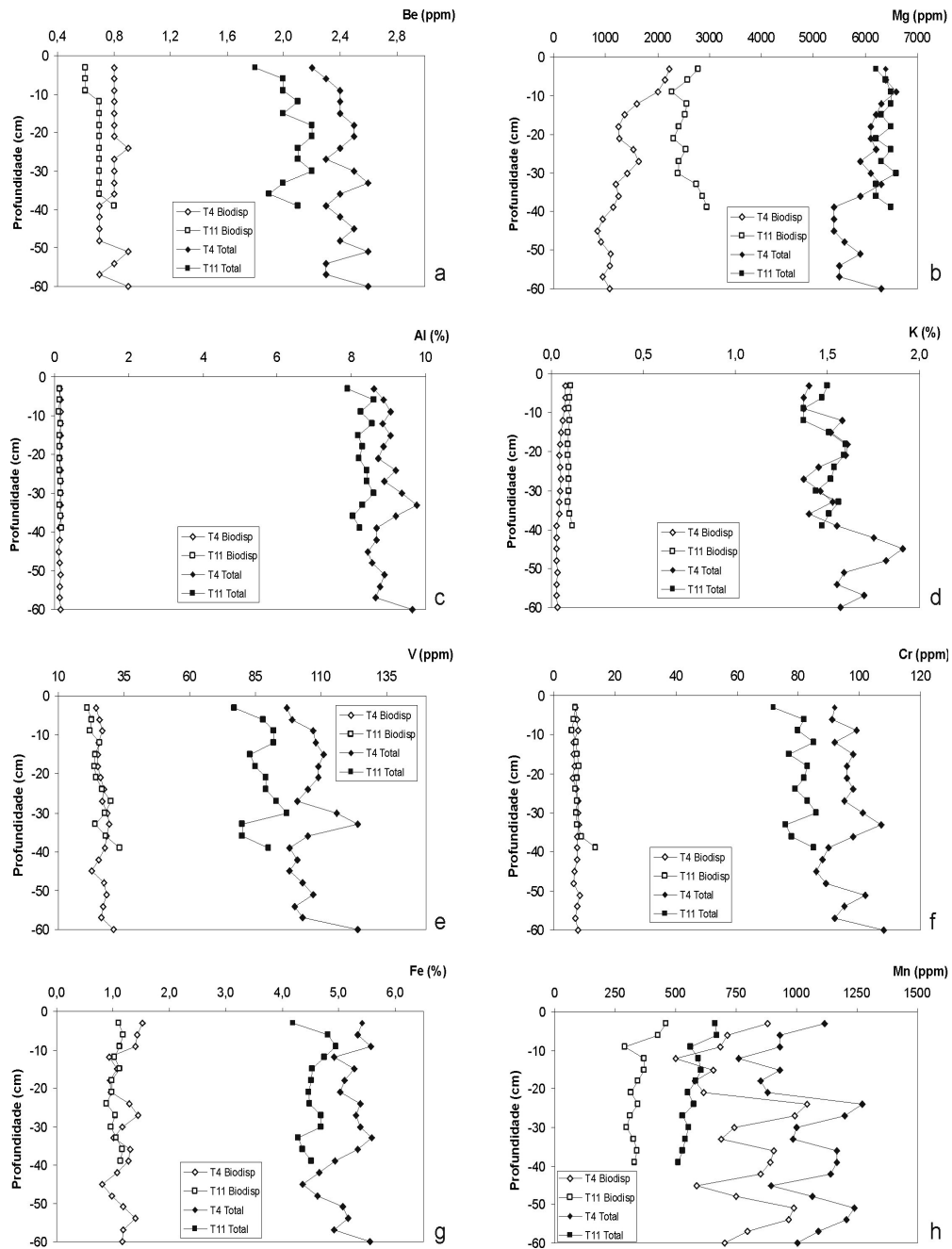


Figura 2 - Concentrações totais e biodisponíveis de elementos maiores e traços em dois perfis de fundo coletados no estuário do rio Goiana, Pernambuco, Brasil.

Variabilidade histórica de elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos sob influência da carcinicultura: o sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco, Brasil.

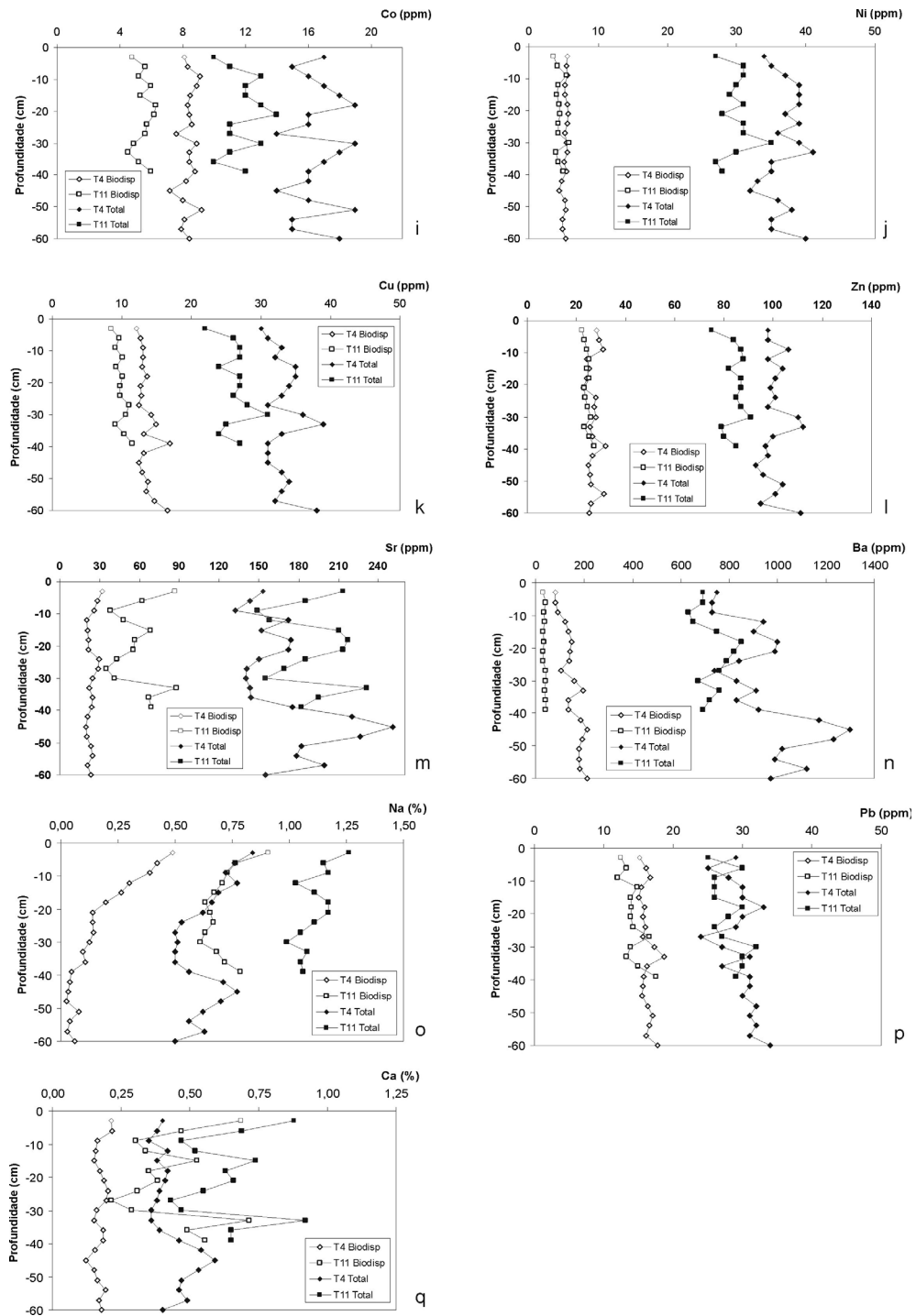


Figura 2 (continuação).

Com exceção de Mg, K, Sr, Na e Ca, todos os outros elementos apresentaram valores mais elevados no perfil T-4 do que no perfil T-11 (a jusante – Figura 1) em todos os níveis de profundidade. Este fato pode ser explicado pela mistura da água doce proveniente do continente com a água do mar que acontece no ponto 11, favorecendo uma diluição das concentrações dos elementos químicos provenientes das águas continentais que chegam no estuário.

No perfil T-4 os maiores valores foram encontrados na profundidade em torno de 30 cm (cerca de 100 anos atrás; considerando-se a taxa de sedimentação média reportada para estuários da região) para os elementos Be, V, Cr, Ni, Cu, Zn. Provavelmente isto se deve ao fato destas amostras apresentarem maior quantidade de argilominerais e oxi-hidróxidos de Fe, que é evidenciado pelas elevadas concentrações de Al e Fe encontradas nas mesmas (Figura 2a, c, e, f, g, j, k, l).

As concentrações biodisponíveis de Al foram bem mais baixas que suas respectivas concentrações totais, mostrando que a estrutura cristalina dos minerais não foi atingida pelo ataque fraco, e que os resultados deste ataque realmente podem ser interpretados como as concentrações que se encontram potencialmente biodisponíveis (Figura 2c).

Quanto aos fatores de enriquecimento (FE) calculados, os resultados encontrados na Figura 3 mostram que os FE foram próximos de 1 para os elementos analisados, que pode ser interpretado como uma indicação do predomínio de material geogênico nos sedimentos estuarinos. No entanto, os elementos Na e Ca apresentaram FE acima de 2 no T-11, que poderia ser classificado com um enriquecimento sugestivo de contaminação moderada. Porém, tal enriquecimento deve ser mais provável à forte influência da água do mar sobre os sedimentos de fundo daquela estação de amostragem.

Variabilidade histórica de elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos sob influência da carcinicultura: o sistema estuarino Goiana-Megaó, Pernambuco, Brasil.

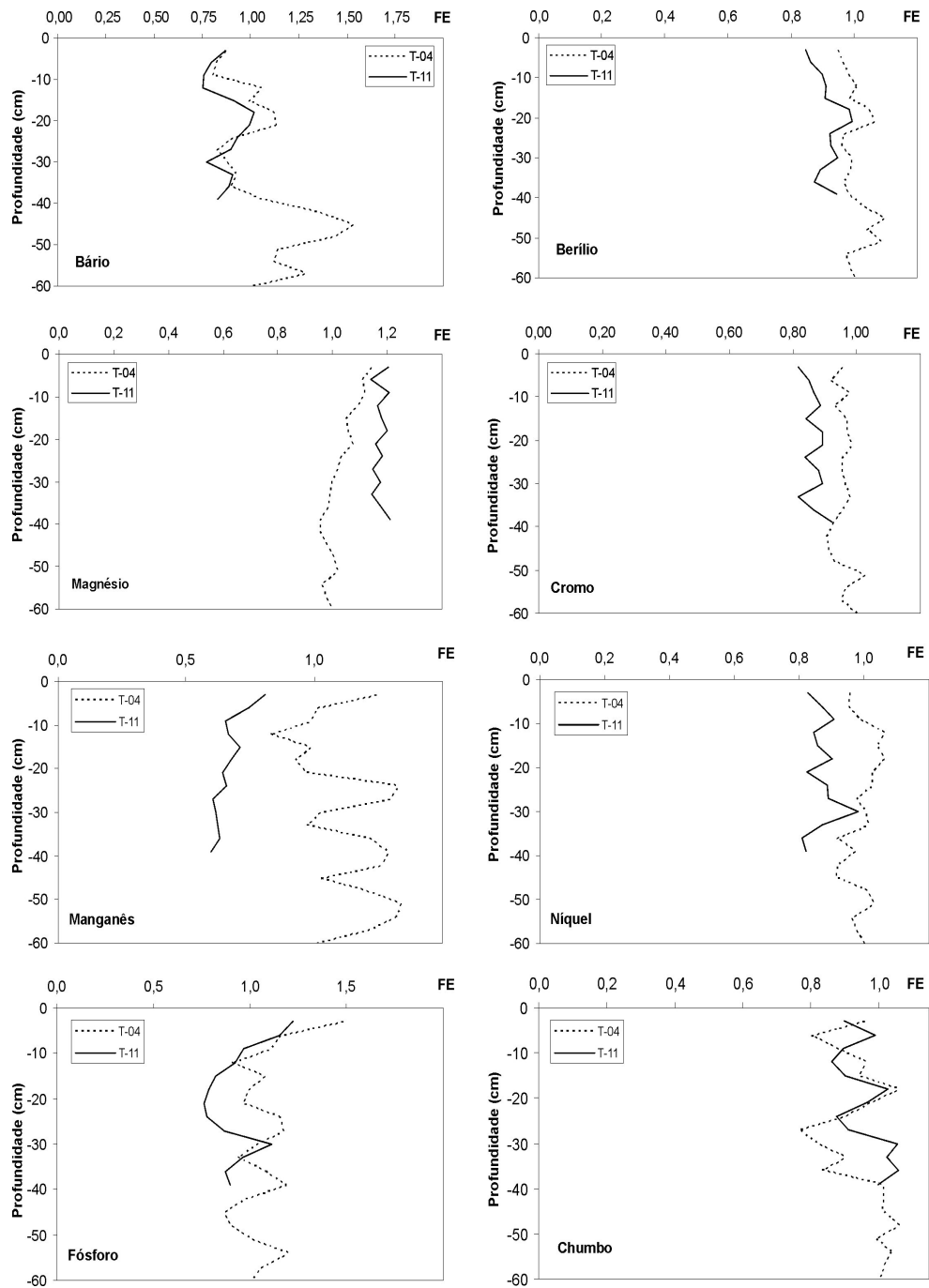


Figura 3 – Fator de enriquecimento dos elementos maiores e traços em perfis de fundo do estuário do rio Goiana, Pernambuco.

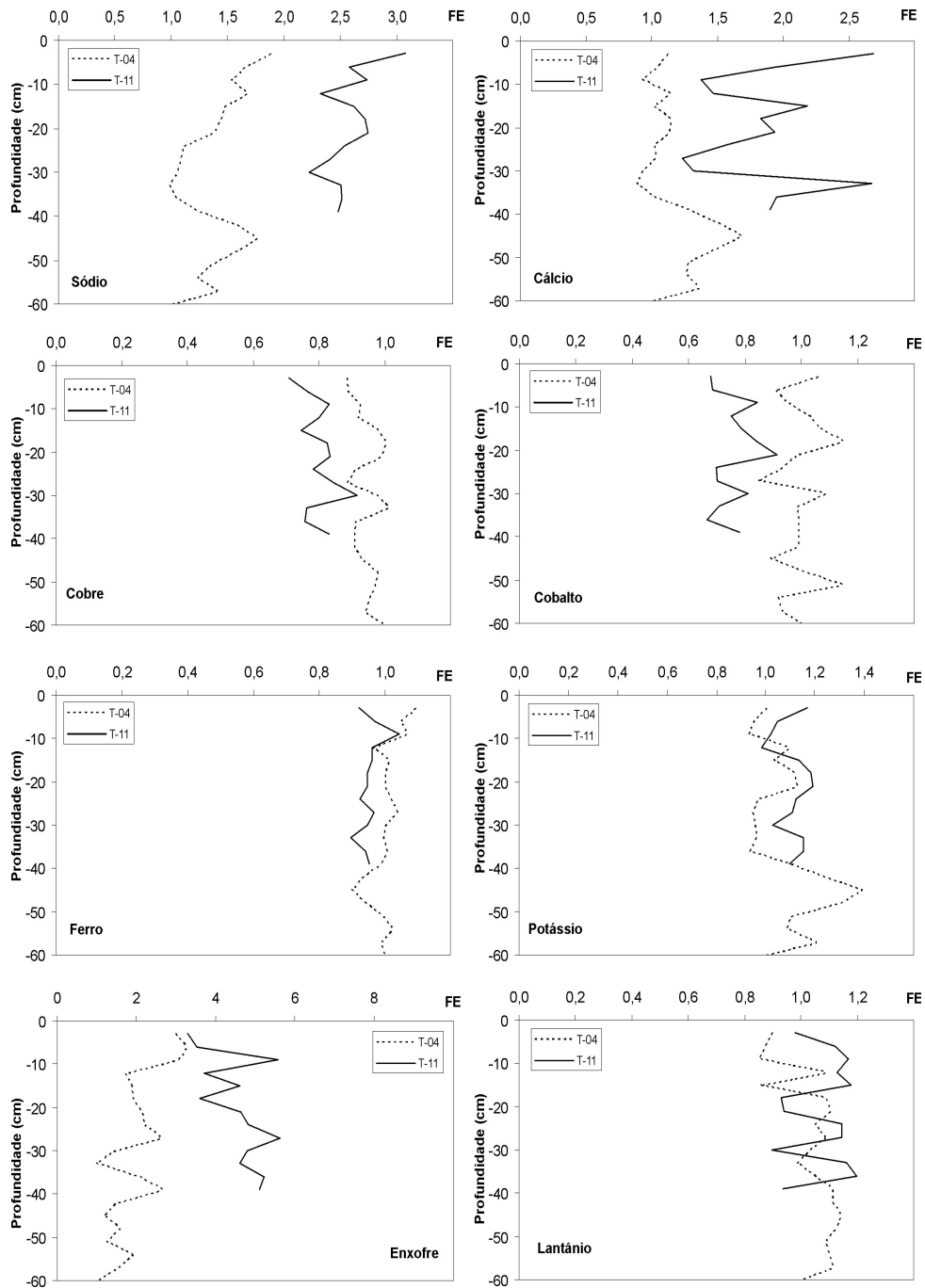


Figura 3 (continuação).

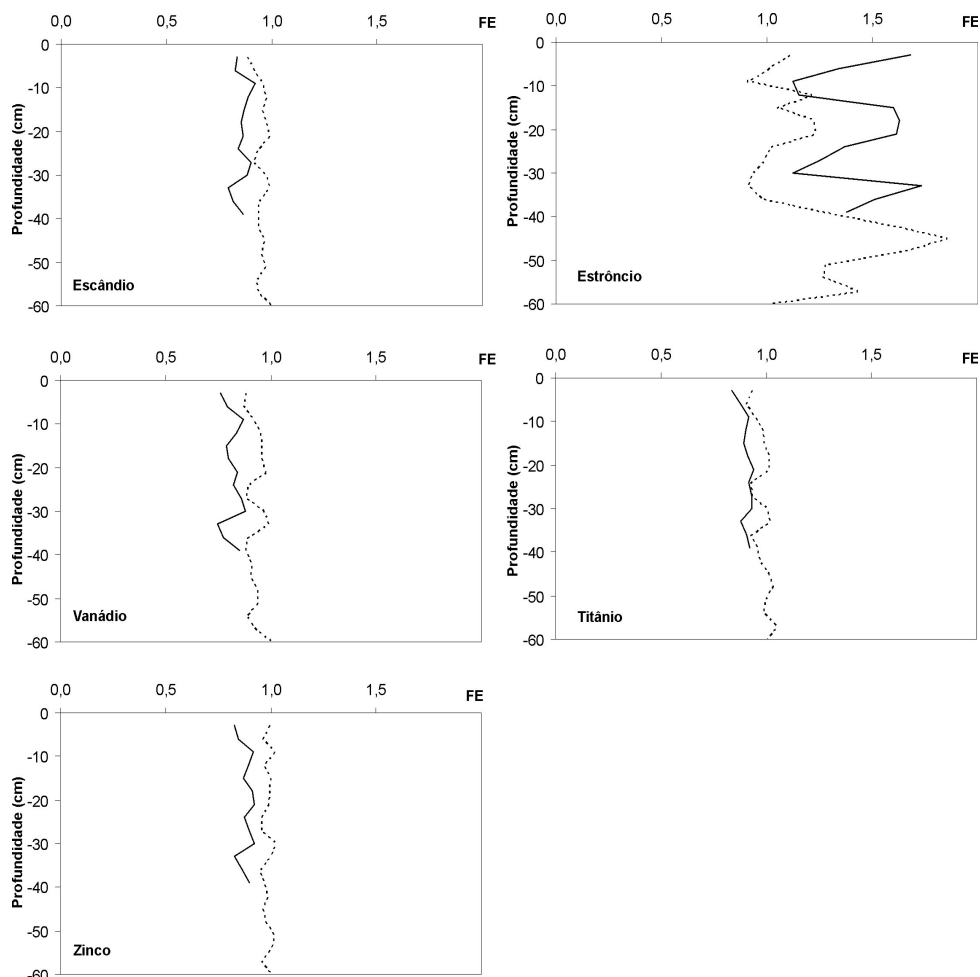


Figura 3 (continuação).

Apesar do FE se encontrar próximo de 1 para os elementos Mg, Mn, P e Na, os mesmos mostraram uma tendência ao aumento do enriquecimento, principalmente nos 10 cm superiores (Figura 3), o que corresponderia a cerca de 30 anos atrás de acordo com a taxa média de sedimentação dos ambientes estuarinos da região nordeste, a qual coincide com o início das atividades de carcinicultura na região. As concentrações biodisponíveis de Mg, Mn e Na (a fração biodisponível de P não foi analisada)

dão suporte a essa interpretação (Figuras 2b, 2h, 2o), já que se observa um aumento destas concentrações em direção ao topo dos perfis. Adicionalmente, é sabido que as concentrações biodisponíveis também podem conter elementos químicos provenientes de atividades antropogênicas (Fizman *et al.* 1984). Como esses elementos fazem parte da composição das rações comumente usadas para criação de camarão (Tabela 1), esta pode ser uma evidência da influência da atividade de carcinicultura na região, já

que os efluentes provenientes de tal atividade apresentam elevada carga de material em suspensão (Clark, 1996; Páez-Osuna, 2001; Garlipp, 2006).

Adicionalmente, o enriquecimento de P pode também estar relacionado ao cultivo de cana-de-açúcar, cultura esta que apresenta uma das maiores demandas de fertilizantes ricos em P, além de estar entre as culturas que apresentam as maiores perdas para as águas superficiais deste elemento químico (6-20% de P), com teor de sólidos em suspensão podendo variar de 100 até 2.000 mg.L⁻¹ (Clark, 1996).

Ressalta-se que ao se comparar os valores das concentrações totais obtidas (Tabela 3) com aqueles estabelecidos pela legislação como limites toleráveis para que não ocorram efeitos adversos à biota (resolução 344/2004 CONAMA – Tabela 5), observa-se que o estuário do rio Goiana apresenta concentrações de Cr, Cu e Ni mais altas que os respectivos limites, sendo que tais valores se encontraram na maior profundidade (60 cm), com 108, 38 e 40 µg.g⁻¹, respectivamente. Como na época a qual esta profundidade corresponde (cerca de 200 anos atrás, de acordo com a taxa de sedimentação da região) não havia atividade antropogênica na região, além do cultivo da cana-de-açúcar, conclui-se que estes elementos possuem uma provável fonte geogênica, apesar de suas concentrações relativamente elevadas. As prováveis fontes desses elementos seriam rochas metamáficas e metaultramáficas que ocorrem como intercalações no Complexo Vertentes, o qual é o substrato geológico predominante na bacia hidrográfica do rio Goiana, principalmente na região por onde passa o rio Sirigi (a partir da cidade de Condado, cerca de 4 km a oeste de Goiana, em direção à montante), que é um dos principais afluentes do rio Goiana (CPRM, 2001). Adicionalmente, observa-se que as concentrações biodisponíveis de Cr, Cu e Ni (Figuras 2f, 2j, 2k) são praticamente constantes ao longo dos dois perfis investiga-

dos (T-04 e T-11), o que está de acordo com a interpretação de uma origem geogênica para esses elementos, de acordo com o advogado por Fiszman *et al.* (1984).

Tabela 5 - Valores de referência para alguns elementos maiores e traços em sedimentos estuarinos determinados por Long *et al.* (1995), e de acordo com a resolução 344/2004 do CONAMA.

Elemento químico	Limite de tolerabilidade (µg.g ⁻¹ , peso seco)
Cd	1,2
Cr	81
Cu	34
Pb	46,7
Ni	20,9
Zn	150
P	2.000

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o estuário Goiana-Megaó ainda se encontra relativamente preservado, quanto às concentrações de elementos maiores e traços investigados nos sedimentos, apesar da visível e crescente interferência antrópica na área. Os fatores de enriquecimento obtidos para a maioria dos elementos foram próximos de 1, evidenciando o predomínio de material geogênico. Apesar disso, alguns elementos, como Mg, Mn, P e Na mostraram uma tendência ao aumento do fator de enriquecimento, principalmente nos sedimentos mais recentes (camada até 10 cm de profundidade, que corresponde aos últimos 33 anos), o que pode ser uma evidência da influência das atividades de ordem antropogênica, como a carcinicultura na região, já que tais elementos constituem parte da

ração. Já os elementos Cr, Cu e Ni encontram-se acima dos limites estabelecidos pela legislação, porém apresentam fonte predominantemente geogênica, ou seja, os sedimentos são naturalmente enriquecidos nestes três elementos, os quais podem ser provenientes de rochas metamáficas e metatúlmicas do Complexo Vertentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Projeto Universal, Processo 481.023/2008-9), à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela Bolsa de Fixação de Pesquisador a primeira autora (Processo BFP-0024-1.07/07), e aos Drs. Gorki Mariano e Eldemar de Albuquerque Menor, pelas importantes contribuições advindas com a revisão deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Arruda, G.N. 2010. *Avaliação das concentrações recentes e históricas de metais pesados nos sedimentos de fundo do estuário do Rio Formoso, Pernambuco*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 90 p + anexos.

Audry, S.; Schäfer, J.; Blanc, G.; Jouanneau, J-M. 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132: 413–426.

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: 89-131.

Clark, J.R. 1996. *Coastal Zone Management Handbook*. Lewis Publishers, Boca Raton. 694 p.

CPRM (Serviço Geológico do Brasil). 2001. *Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco*. Gomes, H. A. & Santos, E. J. (orgs). Recife, 101 p. il. 2 mapas Esc. 1:500.000.

Din, Z.B. 1992. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Marine Pollution Bulletin*, 24(10): 484-491.

Fiszman, M.; Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D. 1984. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, RJ (Brazil). *Environmental Technology Letters*, 5(12): 567-575.

Garlipp, A.B. 2006. *Variação especial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e sensoriamento remoto*. Tese de Doutorado. Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal (RN). 205 p. (inédito).

Gomes, F.C.; Godoy, J.M.; Godoy, M.L.D.P.; Carvalho, Z.L.; Lopes, R.T.; Sanchez-Cabeza, J.A.; Lacerda, L.D.; Wasserman, J.L. 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 123-133.

Hem, J.D. 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters*. 3ª ed., U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254. 263p.

- Honorato, E. V. 2002. *Sedimentos da Lagoa Olho D'Água: geocronologia e acumulação de metais-traços*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 120 p. (inédito).
- Lacerda, L.D.; Vaisman, A.G.; Maia, L.P.; Silva, C.A.R.; Cunha, E.M.S. 2006. Relative importance of nitrogen and phosphorus emissions from shrimp farming and other anthropogenic sources for six estuaries along the NE Brazilian coast. *Aquaculture*, 253: 433-446.
- Lima, E.A.M. 2008. *Avaliação da qualidade dos sedimentos e prognóstico geoquímico ambiental da zona estuarina do rio Botafogo, Pernambuco*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 208 p.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19(1): 81-97.
- Loring, D.H.; Rantala, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32: 235-238.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R.; Kristosch, G.C.; Machado, W. 2006. Spatial and seasonal variability of trace-element concentrations in sediments from the Santos-Cubatão estuarine system, São Paulo, Brazil. *Química Nova*. 29(2): 256-263.
- Páez-Osuna, F. 2001. The environmental impact of shrimp aquaculture: causes, effects, and mitigating alternatives. *Environmental Management*, 28(1): 131-140.
- Schropp, S.J.; Lewis, F.G.; Windom, H.L.; Ryan, J.D.; Calder, F.D.; Burney, L.C. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, 13: 227-235.
- Silva, A.P.L. 2008. *Aspectos morfodinâmicos e diagnóstico geoquímico do sistema estuarino - lagunar do Roteiro, litoral sul de Alagoas*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 95 p.
- Sutherland, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*, 17: 353-365.
- UFPE/CPRM, 2005. *Levantamento Sedimentológico e Batimétrico da Plataforma Continental do Litoral de Pernambuco*. Projeto de Cooperação da Universidade Federal de Pernambuco com o Serviço Geológico do Brasil.