



Revista Brasileira de Geografia Física

Homepage: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgf>



Geoquímica dos sedimentos de Fundo da Enseada de Ribeira – Rio de Janeiro, Brasil

Tatiana Rampini Veiga¹, Ariadne Marra de Souza², Bruno Alcantara Cunha¹, Maria Virginia Alves Martins¹, Armando Dias Tavares, Jr.³, Alan Freitas Machado³, Carlos Augusto Azevedo³, Mauro Cesar Geraldês¹

¹Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier. 524, 4º andar, bloco A. Maracanã, Rio de Janeiro (RJ). Tel.: +55 21 2334-0636. Email: tatirampini@hotmail.com; alcantaracunha@gmail.com; virginia.martins@ua.pt; mauro.geraldes@gmail.com

²Departamento de Geologia da Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n. Caixa Postal 16. Guararema, Alegre (ES). Tel.: +55 28 3552-8702. Email: ariadne_marra@oi.com.br. ³Instituto de Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua S. Francisco Xavier 524, Maracanã, Rio de Janeiro, 20550-013, RJ/Brazil; tavares.armandodias@gmail.com; alanfmac@gmail.com; azevedoz13@gmail.com

Artigo recebido em 14/01/2022 e aceito em 20/06/2022

RESUMO

A baía da Ilha Grande circunda Angra dos Reis e Ilha Grande e apresenta influência antrópica tanto pela dinâmica das cidades ali instaladas, quanto pelo aumento da população quando em período de alta temporada – uma vez que esta é uma região turística. Soma-se a isso, o fato de estarem situadas nessa mesma região o Porto de Bracuby e as duas usinas nucleares brasileiras (Angra 1 e 2), que valem da enseada da Ribeira, localizada dentro da baía, para seu arrefecimento. Portanto, esse estudo visa identificar os possíveis contaminantes nessa região, utilizando as concentrações de metais, através da análise de sedimentos de fundo. A coleta do sedimento de fundo foi realizada utilizando amostrador *Van Veen*. A digestão da amostra foi realizada em solução ácida e quantificada por Espectrometria de Massa Induzida por Plasma (EMPI) na qual se obteve a concentração multielementar de elementos maiores, menores e traços. A enseada da Ribeira tem seus metais fornecidos pelas atividades industriais da região, além de ter influência nos processos de sedimentação, dada pelos efluentes oriundos das usinas nucleares, e controlados por temperatura e salinidade. A partir da correlação das fontes, relacionou-se fontes naturais e antrópicas e suas concentrações média de elementos maiores e menores variam entre 6,32 e 0,06% e, os elementos traços apresentam concentrações médias entre 0,07 e 639 mg.kg⁻¹, sendo os valores mais altos para bário, estrôncio e manganês. Estes elementos têm origem tanto antrópica quanto natural e são controlados por fatores como temperatura, correntes, procedência e natureza química de cada elemento.

Palavras-chave: geoquímica ambiental, metais pesados, geologia costeira

Geochemistry of the Bottom Sediments of the Ribeira Cove – Rio de Janeiro, Brazil.

ABSTRACT

The Ilha Grande bay has anthropogenic influence both due to the dynamics of the cities as well as the increase in population during high season – since this is a tourist region. Added to this, the fact that the Port of Bracuhy and the two Brazilian nuclear power plants (Angra 1 and 2), which use Ribeira Bay water for cooling processes. Therefore, this study aims to identify possible contaminants in this region, using metal concentrations, through the analysis of bottom sediments. The sampling of the bottom sediment was carried out using a Van Veen sampler; Digestion of the sample was carried out in acid solution and quantified by Inductive Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) in which the multielemental concentration of major and trace elements was obtained, respectively. The Ribeira Bay has its metals supplied by industrial activities in the region, in addition to the influence on the sedimentation process, given by the effluents of the nuclear power plants, and controlled by temperature and salinity. From the correlation of sources, natural and anthropogenic sources surface distribution patterns were characterized, and their average concentrations of major and minor elements vary between 6.32 and 0.06%, and trace elements have average concentrations between 0.07 and 639 mg.kg⁻¹, the highest values being for barium, strontium and manganese. These elements have both human and natural origin and are controlled by factors such as temperature, currents, origin and chemical nature of each element. Regardless of the fact that the results reveal less likelihood of adverse effects occurring, the increase in significant human interference in the ecosystem is indisputable, requiring constant and effective monitoring of aquatic systems such as the Ribeira Bay and conservation programs, in order not to allow the evolution of environmental degradation.

Keywords: environmental geochemistry, heavy metals, coastal geology

Introdução

Este estudo foi realizado na zona costeira do estado do Rio de Janeiro compreendida entre os municípios de Guaratiba, Angra dos Reis e Paraty, denominada Costa Verde, apresenta diversas enseadas, penínsulas e ilhas que impedem a circulação de correntes marítimas (Fonseca et al., 2020; Castelo et al., 2021a). Esses municípios estão localizados no mais importante entorno geoeconômico do Brasil e vem sendo considerada uma área potencialmente catalisadora de desenvolvimento, despontando como um dos polos industriais do Rio de Janeiro (Dias et al., 2017; Duleba et al., 2018; Baptista et al. 2020)

O crescimento industrial acelerado e a ocupação do solo desordenada são responsáveis pelo lançamento de inúmeras substâncias tóxicas nos afluentes que deságuam no mar (Newton et al., 2020; et al., 2022; Amin E Almahsheer, 2022; Ballut-Dajud et al, 2022). Destacam-se, entre outros, os metais pesados, sendo o processo industrial uma das principais fontes desses metais de origem antrópica. Os metais pesados são caracterizados como elementos traços (teores abaixo de 0,1%) em sua forma natural, no entanto pode ter seus teores aumentados por atividades antrópicas. Contudo, sua mensuração carece de equipamentos analíticos de alta sensibilidade, sendo mais utilizado diferentes tipos de espectrômetros.

A evolução da legislação ambiental tem levado à necessidade de ampliação do conhecimento dos diversos impactos gerados por atividades antrópicas (Rodrigues et al., 2018; Baptista Filho et al., 2019; Bezerra et al., 2020; Alves Martins et al., 2020; Zheng et al., 2020; Pinto et al., 2022). A enseada da Ribeira, localizada na Baía de Ilha Grande, Costa Verde do estado do Rio de Janeiro, na altura do município de Angra dos Reis, é tida, por diversos autores, como não influenciada por atividades antrópicas, sendo considerada pristina e um modelo de comparação (*background*) às demais enseadas presentes na baía de Ilha Grande. No entanto, perante a tamanho aumento da interferência antrópica e a presença de duas usinas nucleares (Angra 1 e Angra 2; Eletronuclear. 2019), acredita-se que, com o passar dos anos, a enseada da Ribeira deixou de ser um modelo de área pristina para comparação e *background* (Silva et al., 2022). A área de estudo se encontra na enseada da Ribeira na baía da Ilha Grande, Costa Verde do estado do Rio de Janeiro. A enseada da Ribeira é uma enseada abrigada, onde

se localiza a estação de arrefecimento da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA), sendo considerada como um modelo de comparação às demais enseadas dentro da baía da Ilha Grandes. Contudo, além da atividade das usinas, é uma região turística com grande circulação de embarcações e com aumento expressivo do processo de urbanização e atividades portuárias, ao qual se destaca o porto de Bracuhy.

O presente trabalho objetiva caracterizar a geoquímica dos sedimentos de fundo da enseada da Ribeira, a fim de identificar influência antrópica através dos elementos maiores e traços. Neste contexto, a área de estudo está localizada na Baía de Ilha Grande, Costa Verde do estado do Rio de Janeiro, na altura do município de Angra dos Reis (Figura 1). A Baía de Ilha Grande é um corpo de água separado do mar aberto pela Ilha Grande e pode ser dividida em dois corpos menores, a Porção Oeste (localização da área de estudo) e a Porção Leste, interligados pelo Canal Central (Figura 1). A leste da enseada encontra-se a baía de Sepetiba, a apenas 40km de distância, e a oeste diversas pequenas baías, que se estendem até o município de Paraty. A enseada é cercada pela cadeia de montanhas da Serra do Mar e recebe água apenas de pequenos riachos, diferentemente da baía de Sepetiba, onde desaguam rios de alta vazão, com água contaminada por altas concentrações de zinco, cádmio e outros elementos em menor proporção.

Esta investigação teve como justificativa checar a utilização da área da baía do Ribeira como parâmetro de comparação tendo por princípio sua natureza pristina. Devido sua direta conexão com as outras enseadas da área denominada Baía de Sepetiba (composta por várias enseadas) na sua porção Leste, com diversos indícios de interação. À vista disso, correntes marinhas, como as frentes salinas descritas por Kjerfve et al. (2021) e Castelo et al., (2021b) podem favorecer a passagem de contaminantes para a enseada da Ribeira. Em contrapartida, trabalhos como de Laut et al., (2016), Cunha et al., (2018), Rodrigues et al., (2021), Morales et al., (2019a; 2019b) afirmam que não existem transferências significativas de metais poluentes da baía de Sepetiba para a enseada da Ribeira.

Estudos realizados por Freret-Meurer et al. (2010), caracterizam a enseada da Ribeira como não influenciada por atividades antrópicas, sendo considerada um modelo de comparação (*background*) às demais enseadas presentes na baía de Ilha Grande. No entanto, perante o tamanho

aumento da interferência antrópica, acredita-se que, com o passar dos anos, a enseada da Ribeira pode ter deixado de ser um modelo de comparação. Os autores descrevem a contaminação de peixes por metais pesados na baía de Sepetiba e na

enseada da Ribeira, assim como, Vannuci-Silva et al. (2017) também constataam altas concentrações de metais pesados em bivalves na região da baía de Ilha Grande.

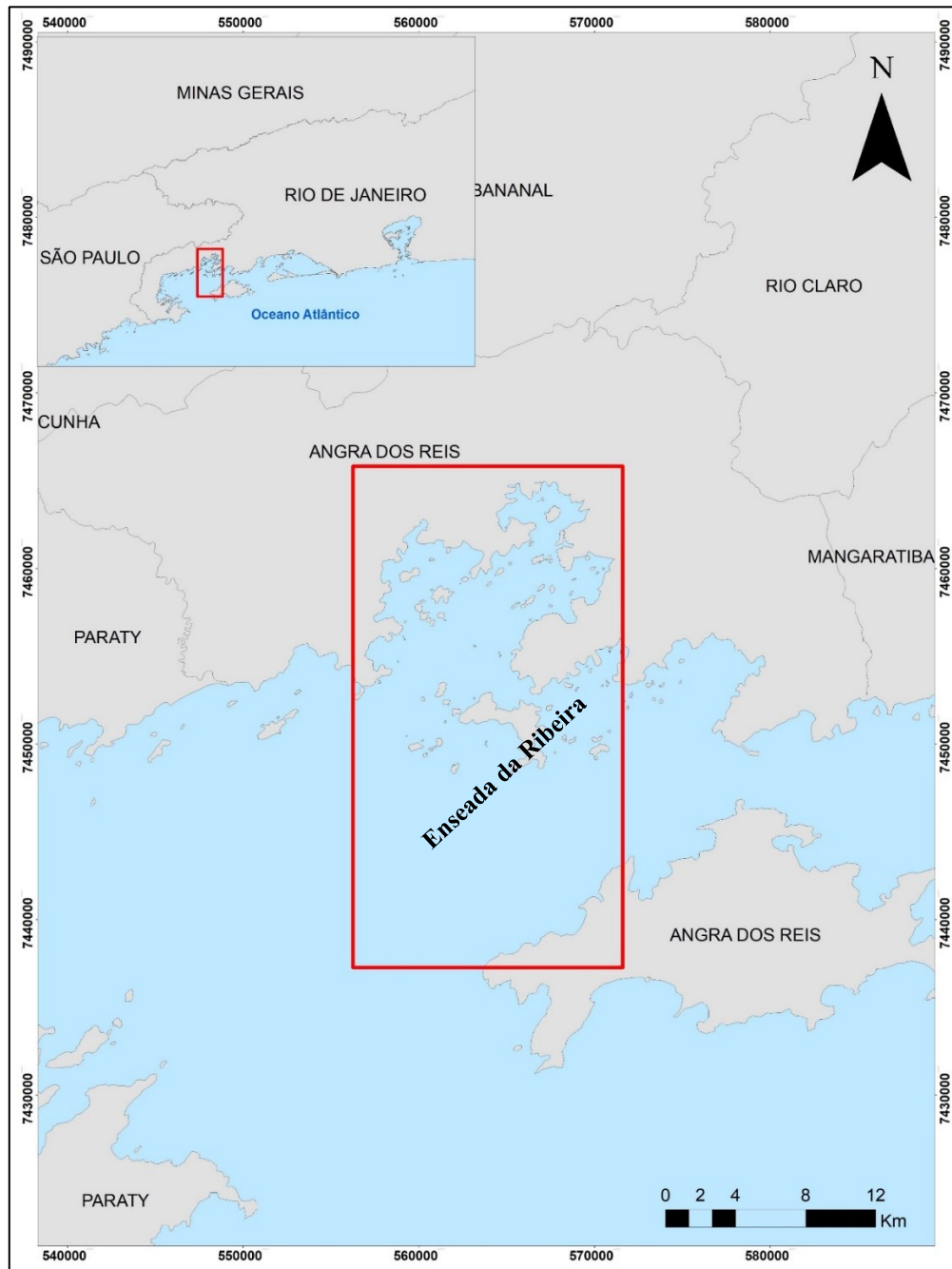


Figura 1 – Localização da área de estudo delimitada pelo polígono vermelho.

Devido sua localização estratégica e abrigada, a pequena enseada da Ribeira está sujeita a diversos impactos gerados por estas atividades antrópicas, onde é possível observar um cenário de poluição crescente,

principalmente por esgoto doméstico, resíduo de atividades náuticas (marinas de tamanhos variados, estaleiros de construção e reparo navais), gases de combustão, obras de engenharia (dragagens, aterros, portos,

terraplanagens, etc.), além de assoreamento acelerado devido à ocupação urbana desordenada, retificação de rios e desmatamento (Cardoso et al., 2001; Vannuci-Silva et al., 2017; Souza et al., 2017). Localiza-se também na região o terminal de óleo da Petrobrás (TAAR, antiga TEBIG Petrobrás), havendo sempre o risco de derramamento de óleo (Cardoso et al., 2001; Vannuci-Silva et al., 2017).

Metodologia

Para fins de discussão, serão utilizadas as nomenclaturas clássicas de geoquímica para concentrações na crosta, onde elementos maiores são: Al, Ca, Fe, K, Mg e Na (acima de 1%); elementos menores: P e Ti, incluído ainda S (entre 1 e 0,1%) e; elementos traços todos os demais elementos (concentrações abaixo de 0,1%, medido em mg.kg^{-1}). Embora Mn seja um elemento menor, neste trabalho ele apresenta

concentrações que se caracterizam como traço. Coleta das amostras

Foram coletadas 56 amostras de sedimento de fundo na enseada de Ribeira no mês de dezembro de 2011 (Figura).b. Para a coleta dos sedimentos foi utilizado um amostrador de fundo *Van Veen* e foram retirados, aproximadamente, 5 litros de amostra. As amostras foram despejadas em bandeja de plástico, separado manualmente o material biótico visível, para então, serem armazenadas em sacos plásticos, lacrados e identificados com letras da campanha e numeração do ponto. As amostras foram coletadas com espaçamento de 1,5 x 1,5 km, onde o espaçamento foi delimitado com o auxílio de cartas náuticas da Marinha do Brasil e informações de maré do Departamento de Hidrografia e Navegação (2017). As coordenadas dos pontos de coleta de sedimento de fundo estão no Anexo 1.

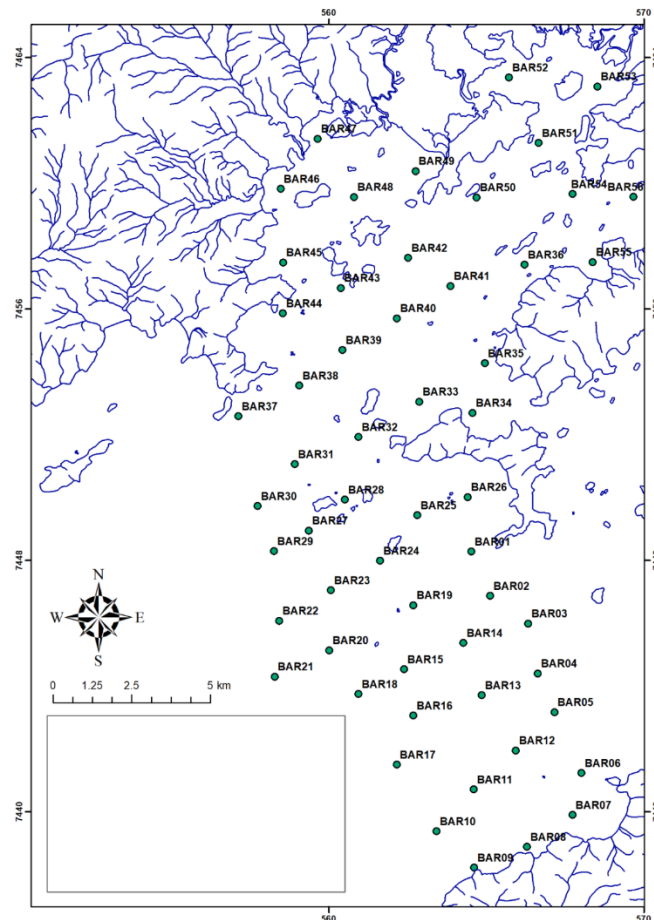


Figura 2 - Pontos de amostragem na enseada da Ribeira. Base cartográfica IBGE, e mapa de localização.

Preparação de amostras

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório Geológico de Processamento de Amostras (LGPA/UERJ), onde o material coletado foi secado em caixa de luz com lâmpada incandescente de 60 W por 48 horas, seguido da desagregação do material em um graal de cerâmica. Através de peneiras com malha de 200 *mesh*, foi realizada a separação da menor fração granulométrica do sedimento por via seca em agitador por aproximadamente 5 minutos, onde foi separada uma alíquota de aproximadamente 10g, para serem encaminhadas para as análises das concentrações de metais em espectrômetro de massa.

Análises químicas

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório Act Labs no Canadá e foram submetidas a digestão total realizada utilizando ácido nítrico, hidrocloreto, hidrofluorídrico e perclórico. A análise química por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) foi utilizado para as concentrações dos elementos Be, Co, Cr, Cu, Ga, Hg, Li, Mo, Mn, Ni, Sr, Y e Zn (limite de detecção-L.D.: 1ppm), Ag e Cd (L.D. 0,3 ppm), As e Pb (L.D. 3 ppm), Bi, Te e V (L.D. 2 ppm), Sc (L.D. 4 ppm), Zr (L.D. 5 ppm), Ba (L.D. 7 ppm) e U (L.D. 10ppm) pelo conjunto de análise Code 1F2 e a margem de erro, obtida por sistema de duplicata, está entre 0,0% e 4,6%, mas podendo atingir 14% no elemento Cu. Os elementos Sb, W e Tc também foram analisados, mas não foram obtidas concentrações mensuráveis.

Também foram utilizados “brancos” cujos valores obtidos ficaram abaixo do limite de detecção em todos os elementos. Os elementos Co, Ni e U foram escolhidos por sua correlação com usinas nucleares, pois os isótopos ^{60}Co , ^{63}Ni e ^{235}U são produzidos nessas usinas; portanto é necessário identificar a concentração desses elementos a fim auxiliar em futuras análises isotópicas. Os demais elementos foram escolhidos devido a sua estreita relação com atividades antrópicas, sobretudo as atividades relacionadas a indústrias e aos centros

urbanos. Buscou-se utilizar o método por digestão total para obter a concentração de metais, pois esse método permite identificar a concentração de metais nas fases minerais e no material adsorvido na superfície do sedimento disponível nas baías.

Geoprocessamento e geoestatística

Os mapas produzidos neste trabalho foram elaborados em ambiente GIS (ArcGis® 10.2), representado em UTM 23S, com *datum* vertical WGS84 e *datum* horizontal Mareógrafo Ibituba, SC. Foram utilizadas as bases cartográficas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) na escala 1:1:50.000. As concentrações de metais foram representadas através da função “*krigagem*”. Os dados foram trabalhados sob o viés estatístico utilizando planilha Excel® versão 2105, na qual se obteve dados de média, desvio padrão, coeficiente de variação e índice de correlação, representados conforme o objetivo.

Também foi utilizado o *Statistica*®10, onde se obteve análise multifatorial e diagrama de cluster por distância de *linkage*. Dados e diagramas de cluster com distância Euclidiana, bem como as matrizes e fatores de correlação. As concentrações foram representadas com precisão de duas casas decimais e, para fins de análise estatística, as amostras cujo valor são inferiores ao limite de detecção (L.D.) foram consideradas com valor zero.

Resultados

Os resultados das análises químicas dos sedimentos amostrados estão apresentados no Anexo 1. A correlação entre os elementos permite a identificação dos processos atuantes e a relação com as prováveis fontes. Os dados apresentam coerência sob a ótica da geoestatística e sua distribuição espacial. Os elementos maiores apresentam médias entre 6,3 e 1,5% e os elementos menores apresentam valores inferior a 1%, a exceção de S, com concentrações até 1,67% (Tabela 1). A variação média das concentrações é de 22,33%, com maior variação de P, sendo este o elemento que apresenta menor desvio padrão.

Tabela 1 - Concentração (%) de elementos maiores, desvio padrão e coeficiente de variação (%) na enseada da Ribeira

ELEMENTO	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO	COEF. DE VAR.
Al	6,32	2,53	14,50	3,09	21,33
Ca	3,29	0,42	9,28	2,60	28,03
Fe	3,77	1,74	5,95	1,05	17,70
K	1,27	0,63	2,44	0,42	17,16
Mg	1,06	0,39	1,86	0,50	27,12
Na	1,96	0,85	4,19	0,78	18,54
P	0,06	0,00	0,14	0,04	31,80
S	0,43	0,03	1,67	0,35	20,76
Ti	0,36	0,14	0,79	0,15	18,48

O Mn é o elemento que apresenta maior concentração em relação aos demais, enquanto o Cd apresenta as menores concentrações, no entanto apenas três amostras com valores acima do limite de detecção foram obtidas para o elemento Cd, o mesmo ocorre com o elemento U. As

variações nas concentrações dos elementos não são homogêneas, de maneira que as menores variações são de Bi e Hg, além de apresenta os menores desvios padrão. As variáveis mais altas são dos elementos Li, Ni e Te e, os maiores desvios padrão são de Mn, Sr e Zr (

Tabela 2 – Concentração (mg.kg⁻¹) de elementos traços, desvio padrão e coeficiente de variação (%).

ELEMENTO	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO	COEF. DE VAR.
Ag	0,07	< L.D.	1,40	0,22	15,56
As	3,50	< L.D.	15,00	4,37	20,95
Ba	274,98	196,00	379,00	43,18	11,39
Be	1,64	< L.D.	4,00	1,24	23,68
Bi	0,18	< L.D.	3,00	0,66	6,24
Cd	0,03	< L.D.	0,70	0,11	21,01
Co	9,98	5,00	14,00	2,42	17,26
Cr	91,11	36,00	243,00	51,89	21,36
Cu	19,59	8,00	66,00	10,48	15,89
Ga	20,98	9,00	36,00	8,04	22,34
Hg	0,16	< L.D.	2,00	0,46	9,36
Li	53,93	13,00	129,00	36,65	28,41
Mn	639,00	326,00	1780,00	338,09	18,99
Mo	0,34	< L.D.	4,00	0,82	12,99
Ni	21,88	7,00	44,00	10,83	24,61
Pb	18,70	10,00	35,00	5,37	15,34
Sc	12,95	6,00	24,00	3,52	14,66
Sr	221,21	88,00	511,00	117,77	23,05
Te	3,64	< L.D.	10,00	3,13	24,32
U	0,54	< L.D.	20,00	2,97	14,83
V	52,63	11,00	120,00	30,39	25,32
Y	27,11	13,00	74,00	13,97	18,88
Zn	66,57	29,00	106,00	22,26	21,00
Zr	120,61	30,00	705,00	93,52	13,27

Nota: Os elementos As, Bi, Cd, Hg, Mo e U apresentaram número reduzido de amostras (abaixo de 10) com concentrações acima do limite de detecção (L.D.)

Os elementos maiores (Figura 3 a 9) apresentam o comportamento da seguinte forma, Al, Fe, K, Mg, P e S se concentram mais junto às massas emersas, tanto o

continente quanto a Ilha Grande e, diminuem sua concentração em direção à saída da enseada, o Na e Ti por sua vez, se concentram mais junto ao continente, na enseada Ariró. O Ca é o único elemento maior que se concentra na saída da enseada, entre a Ilha de Tucum e a Ilha Grande.

Tabela 2 – Concentração (mg.kg⁻¹) de elementos traços, desvio padrão e coeficiente de variação (%).

ELEMENTO	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO	COEF. DE VAR.
Ag	0,07	< L.D.	1,40	0,22	15,56
As	3,50	< L.D.	15,00	4,37	20,95
Ba	274,98	196,00	379,00	43,18	11,39
Be	1,64	< L.D.	4,00	1,24	23,68
Bi	0,18	< L.D.	3,00	0,66	6,24
Cd	0,03	< L.D.	0,70	0,11	21,01
Co	9,98	5,00	14,00	2,42	17,26
Cr	91,11	36,00	243,00	51,89	21,36
Cu	19,59	8,00	66,00	10,48	15,89
Ga	20,98	9,00	36,00	8,04	22,34
Hg	0,16	< L.D.	2,00	0,46	9,36
Li	53,93	13,00	129,00	36,65	28,41
Mn	639,00	326,00	1780,00	338,09	18,99
Mo	0,34	< L.D.	4,00	0,82	12,99
Ni	21,88	7,00	44,00	10,83	24,61
Pb	18,70	10,00	35,00	5,37	15,34
Sc	12,95	6,00	24,00	3,52	14,66
Sr	221,21	88,00	511,00	117,77	23,05
Te	3,64	< L.D.	10,00	3,13	24,32
U	0,54	< L.D.	20,00	2,97	14,83
V	52,63	11,00	120,00	30,39	25,32
Y	27,11	13,00	74,00	13,97	18,88
Zn	66,57	29,00	106,00	22,26	21,00
Zr	120,61	30,00	705,00	93,52	13,27

Nota: Os elementos As, Bi, Cd, Hg, Mo e U apresentaram número reduzido de amostras (abaixo de 10) com concentrações acima do limite de detecção (L.D.)

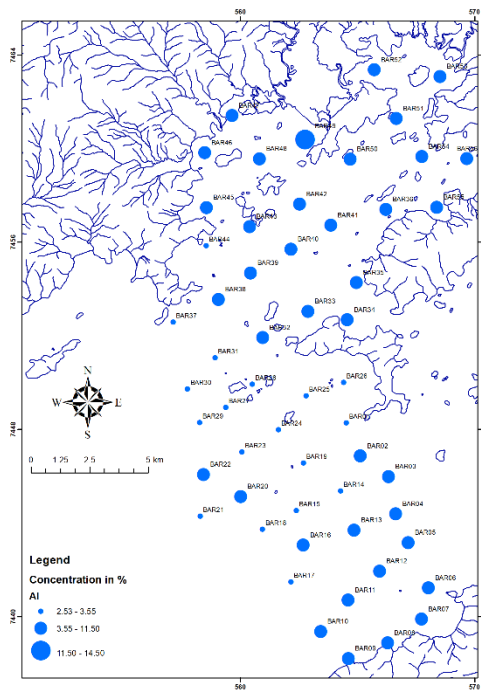


Fig. 3— Distrib. das conc. de alumínio em %

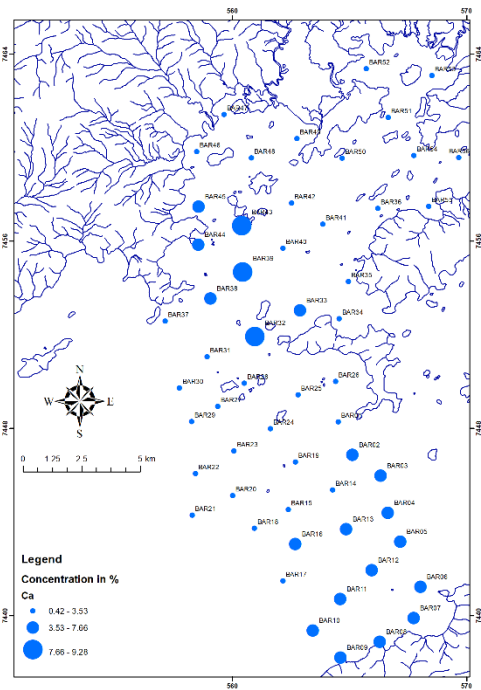


Fig. 4 - Distrib. das conc. de cálcio em %

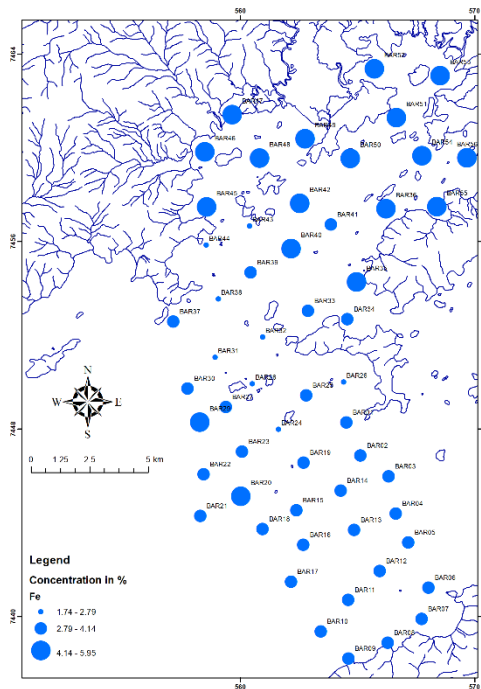


Fig. 5 - Distribuição das concentrações de ferro em %

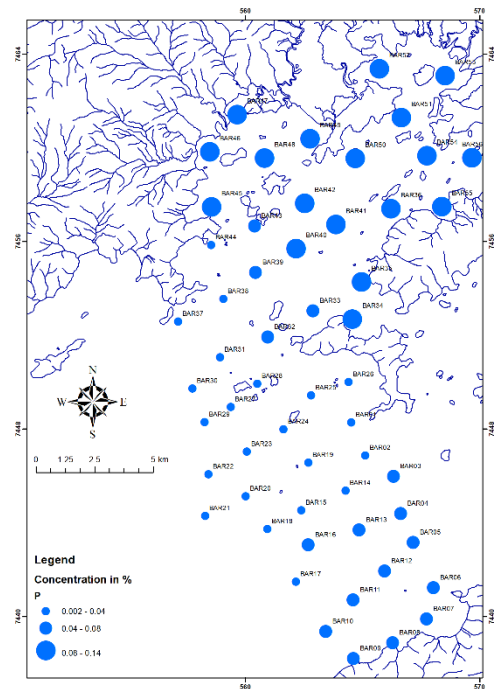


Fig. 6 - Distribuição das concentrações de fósforo em %

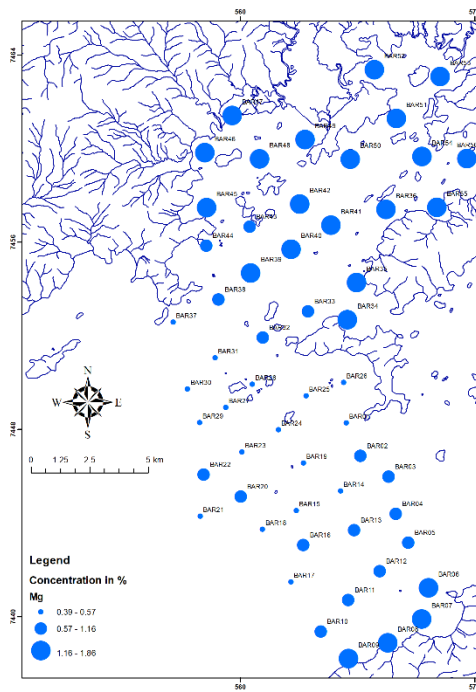


Fig. 7 - Distribuição das concentrações de magnésio em %

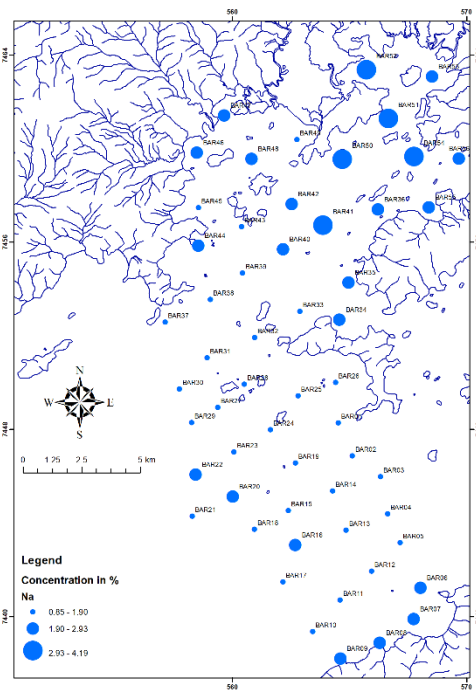


Fig. 8 - Distribuição das concentrações de sódio em %

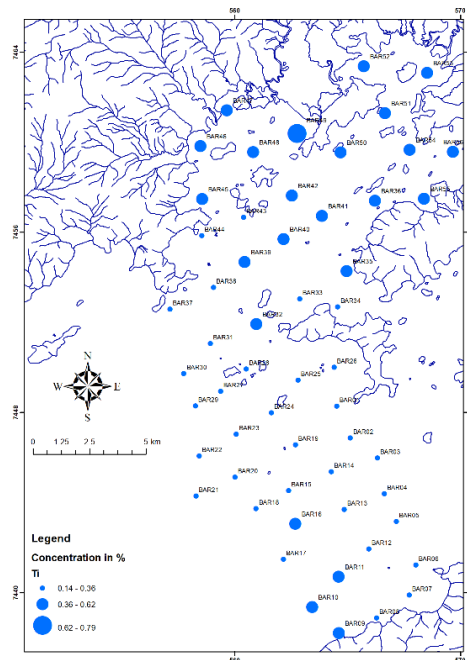


Fig. 9 - Distribuição das concentrações de titânio em %

Considerando as distribuições das concentrações (Figura 10 a 28), nota-se que, As, Be, Ga, Ni, V e Zn se encontram no fundo da enseada (enseada Ariró), próximo ao centro urbano de Angra dos Reis, essa região se caracteriza por uma fração de sedimento mais argilosa. Os poucos valores mensuráveis de Ag, Bi, Cd, Hg, Mo e U foram obtidas, também no fundo da enseada, embora Ag e U apresentem uma amostra com

valores mensuráveis na zona distal.

Os elementos Cu, Cr, Mn e Y se encontram na porção mais distal da enseada, em direção ao mar aberto com fração de sedimento que varia entre areno-argilosa e areia fina. Por sua vez, Ba, Co, Pb, Sr e Te, apresentam concentrações mais dispersas, com valores mais altos, tanto próximo continente, quanto na saída da enseada

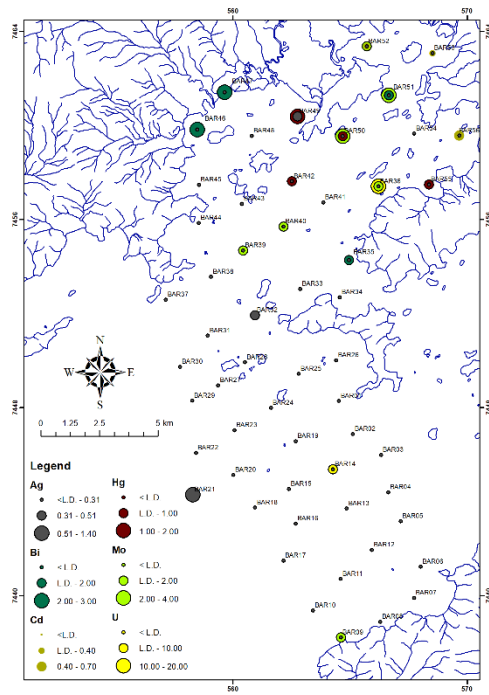


Fig. 10 – Distribuição das concentrações de prata, bismuto, cádmio, mercúrio, molibdênio e urânio em mg.kg⁻¹

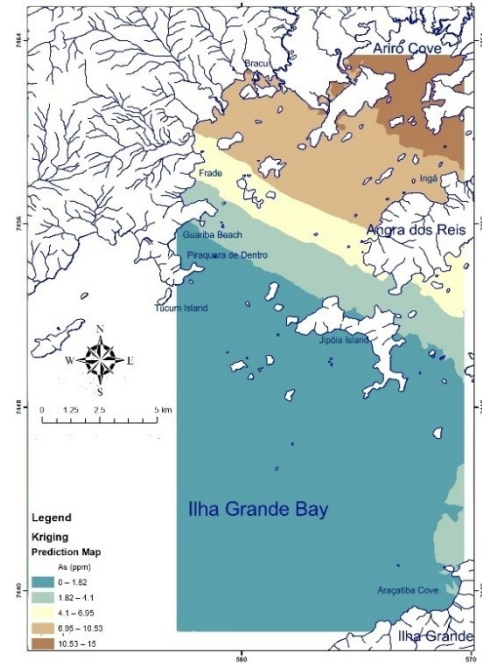


Fig. 11 - Distribuição das concentrações de arsênio em mg.kg⁻¹

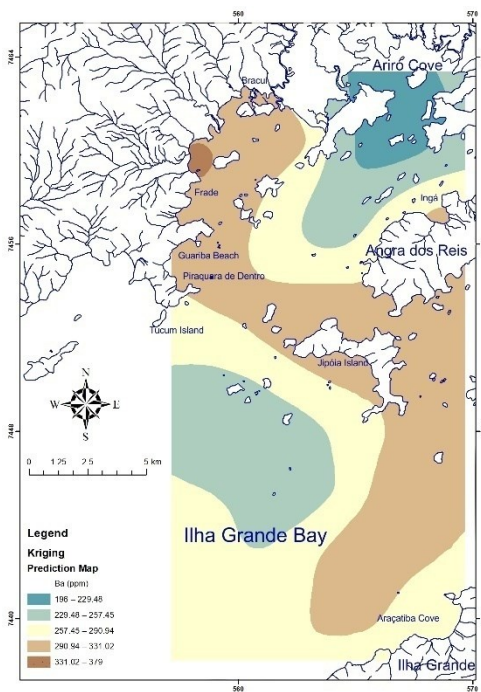


Fig. 12 -Distribuição das concentrações de bário em mg.kg⁻¹

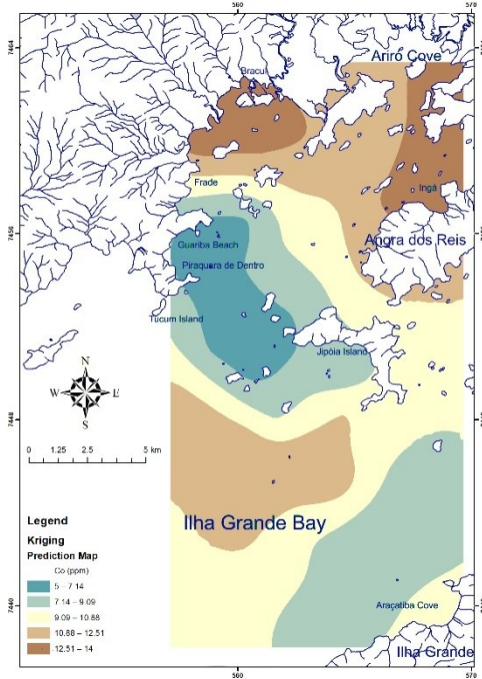


Fig. 12 - Distribuição das concentrações de cobalto em mg.kg⁻¹

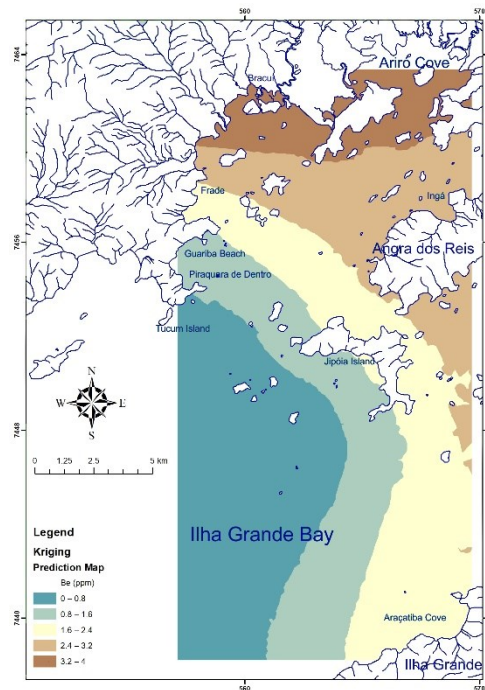


Fig.14 - Distribuição das concentrações de berilo em mg.kg⁻¹

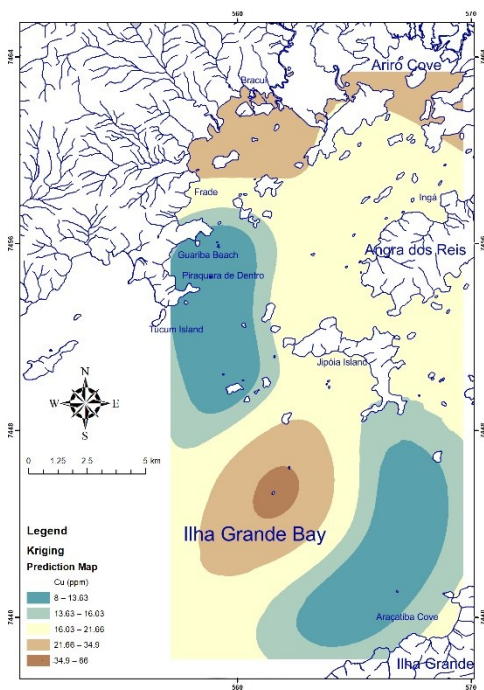


Fig. 15 - Distribuição das concentrações de cobre em mg.kg⁻¹

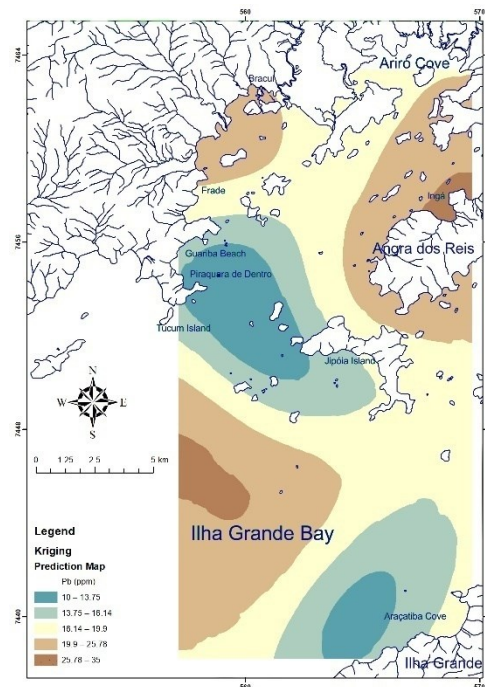


Fig. 16 - Distribuição das concentrações de chumbo em mg.kg⁻¹

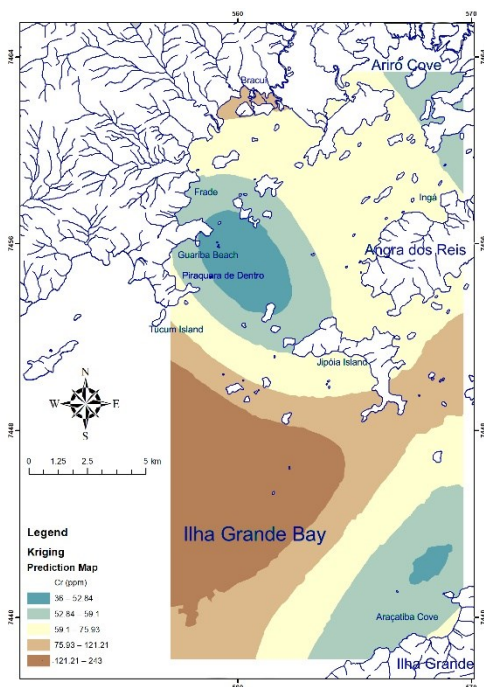


Fig. 17 - Distribuição das concentrações de cromo em mg.kg⁻¹

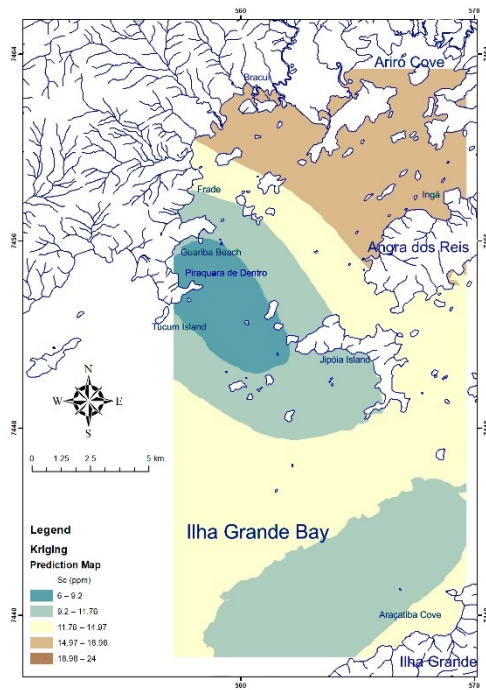


Fig. 18 - Distribuição das concentrações de escândio em mg.kg⁻¹

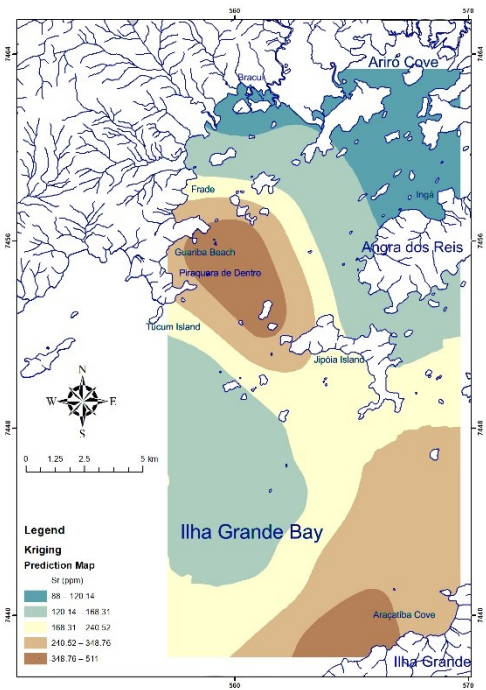


Fig. 19 - Distribuição das concentrações de estrôncio em mg.kg⁻¹

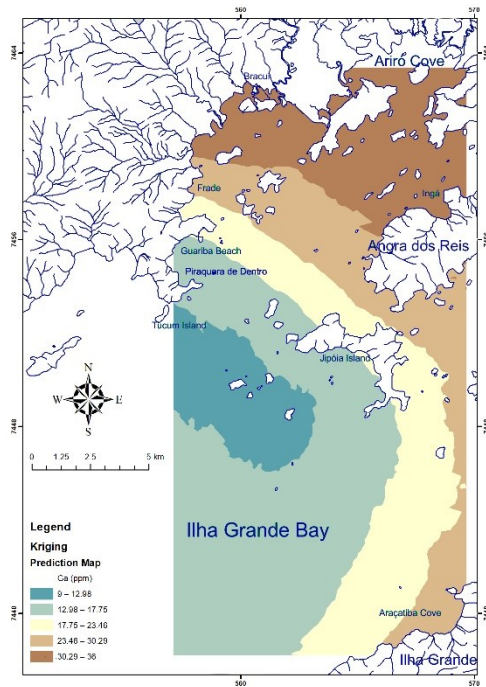


Fig. 20 - Distribuição das concentrações de gadolínio em mg.kg⁻¹

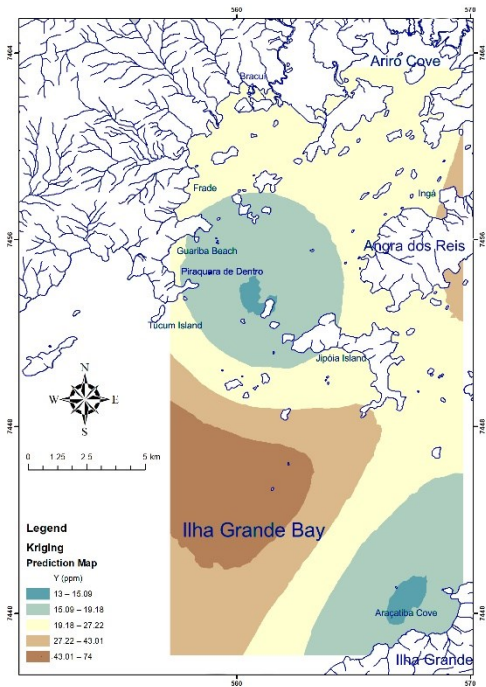


Fig. 21 - Distribuição das concentrações de ítrio em mg.kg⁻¹

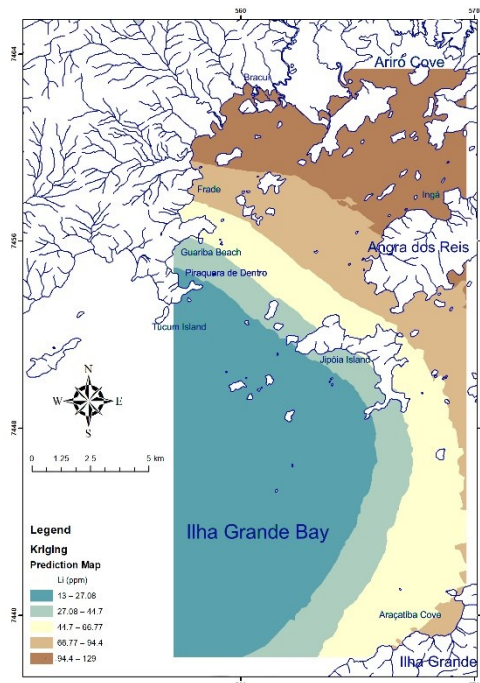


Fig. 22 - Distribuição das concentrações de lítio em mg.kg^{-1}

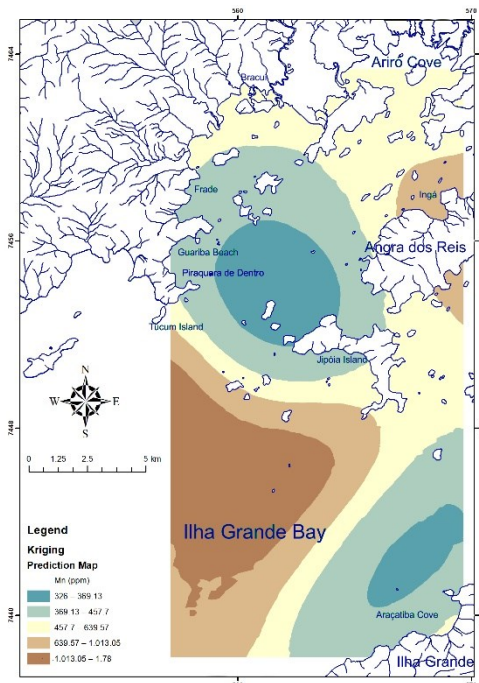


Fig. 23 - Distribuição das concentrações de manganês em mg.kg^{-1}

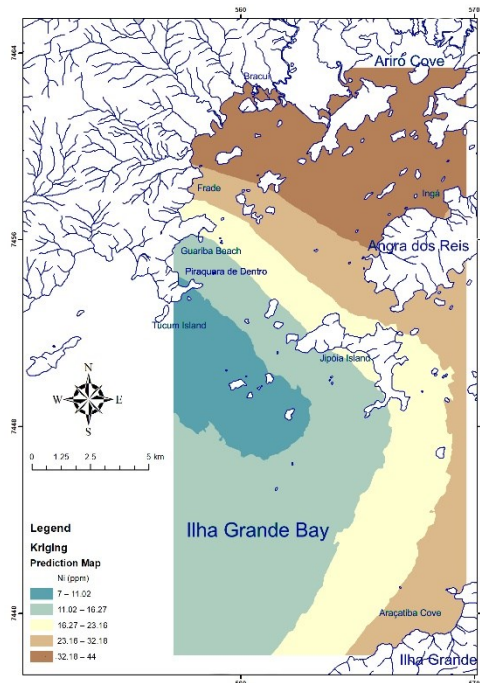


Fig. 24 - Distribuição das concentrações de níquel em mg.kg^{-1}

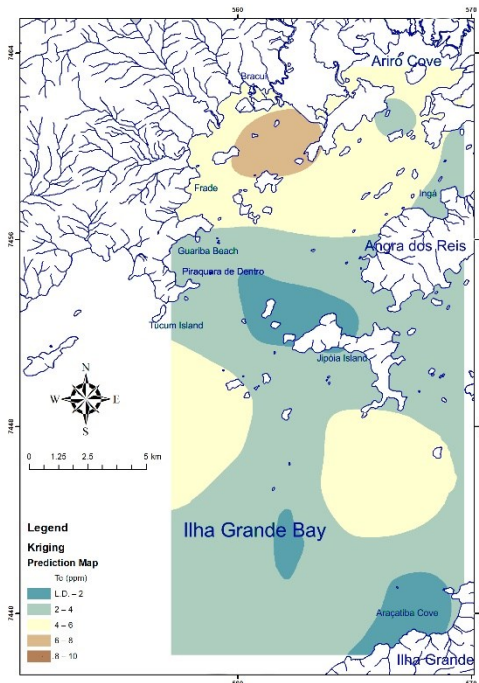


Fig. 25 - Distribuição das concentrações de telúrio em mg.kg^{-1}

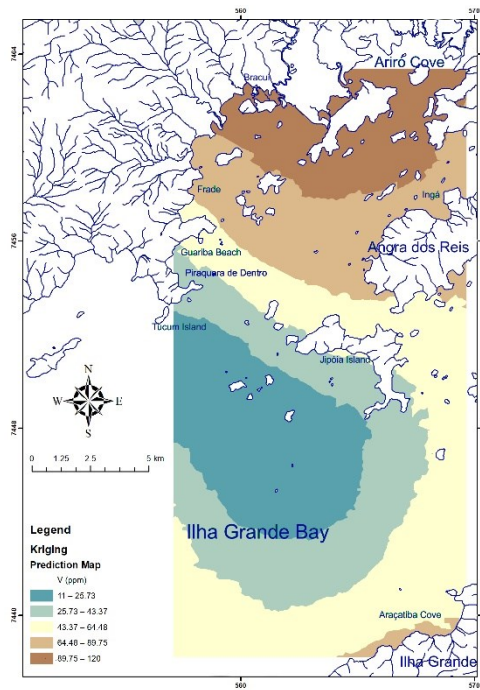


Fig. 26 - Distribuição das concentrações de vanádio em mg.kg^{-1}

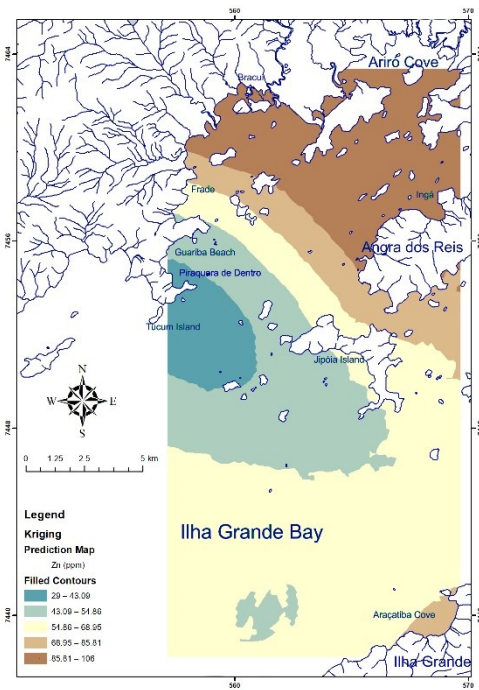


Fig. 3 - Distribuição das concentrações de zinco em mg.kg^{-1}

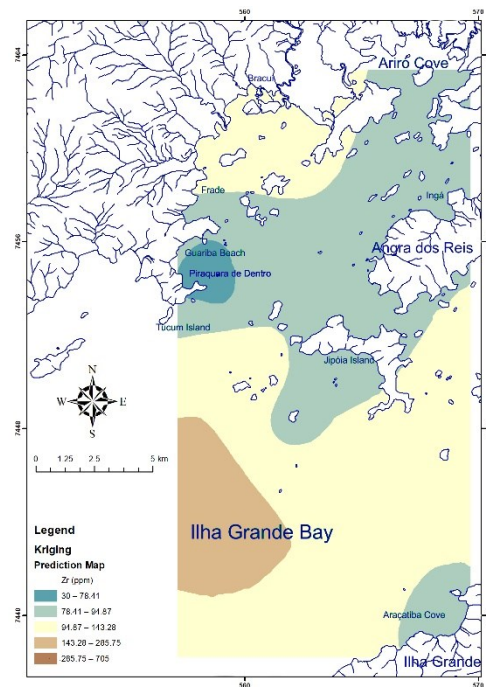


Fig. 28 - Distribuição das concentrações de zircônio em mg.kg^{-1}

A região que apresenta as menores concentrações da maioria dos elementos está no *trend* de Saco de Piraquara de fora, a exceção são os elementos S e Sr. Os elementos Ca, K e Na, também apresentam altas concentrações. Essa região por sua vez, apresenta a fração de sedimento, predominantemente areia fina. Deve-se

ter atenção ao fato de Ba, Sc, Te e Zr, apresentarem, de forma geral, baixas concentrações ao longo da enseada, em relação aos demais elementos.

Em análise estatística as amostras Bar 20, 22, 32, 38, 55 e 56 foram consideradas como valores aberrantes ao apresentarem desvio padrão superiores a 2,58 para o elemento Pb. As duas

primeiras amostras foram coletadas na zona de interferência entre a Ilha Grande e a Ilha do Tucum e apresentam relação com altos valores de Cr, Mn e Pb. As duas últimas foram coletadas em área recuada próximo ao continente, junto a cidade de Angra dos Reis (Figura) e apresentam também valores altos de Co, Ni, Pb e S.

Essas amostras também apresentam desvio padrão, superior a 2,58 para o elemento Zn, conjuntamente às amostras Bar46, 47 e 48. As amostras Bar32 e 38, por sua vez, estão alinhadas a

direção de Saco de Piraquara de Fora, elas estão associadas a baixas concentrações de Pb, apresentam desvio padrão entre 1,96 e mais de 2,58 para o elemento Zn. Os elementos As, Be, Ga, Li, Ni, Sc, V, Zn estão fortemente relacionados ao fator 1 (Tabela 3), estes elementos se relacionam entre si pela matriz de correlação, estando As e Sc também ligados a Sr (Tabela 4). É importante destacar que Zn se relaciona com a maioria dos elementos.

Tabela 3 - Fator de correlação de fados geoquímicos da enseada da Ribeira

ELEMENTO	FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
Ag	0,06	0,20	0,85
As	-0,88	-0,05	-0,07
Ba	-0,07	-0,47	0,49
Be	-0,93	-0,20	0,08
Bi	-0,49	0,04	0,24
Cd	-0,36	0,11	-0,37
Co	-0,56	0,77	-0,06
Cr	0,43	0,85	0,09
Cu	-0,14	0,48	-0,06
Ga	-0,98	-0,06	0,01
Hg	-0,59	0,06	0,30
Li	-0,98	-0,13	0,00
Mn	0,39	0,90	-0,03
Mo	-0,54	-0,03	0,08
Ni	-0,98	-0,07	0,00
Pb	-0,27	0,84	-0,03
Sc	-0,77	0,56	0,02
Sr	0,33	-0,69	0,19
Te	-0,21	0,33	0,07
U	-0,12	0,18	-0,17
V	-0,93	-0,17	0,17
Y	0,31	0,91	0,01
Zn	-0,93	0,25	-0,06
Zr	0,22	0,40	0,77
Expl. Var	8,89	5,41	1,97
Prp.Totl	0,37	0,23	0,08

Por sua vez Co, Cr, Mn, Pb e Y têm relação ao fator 2. Estes elementos se correlacionam positivamente entre si e, Cr, Mn e Y negativamente a V. Embora tenha baixa correlação aos fatores apontados, o Sr está negativamente relacionado a quase todos os elementos. O fator 3 controla o comportamento de Ag e Zr, que também se relacionando entre si e, não sendo relacionável a qualquer elemento analisado. Por fim, Ba, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Sr, Te e U, não apresentam correlação a nenhum fator, embora os valores de Sr possam

relacioná-lo ao fato 2. Quando analisada a correlação entre os elementos traços (Tabela 4) se observa que a maioria dos elementos significância entre si, a exceção do U, que não apresenta significância com nenhum elemento. Ag, Te e V não apresentam correlação com mais do que três elementos. O elemento Ca se relaciona negativamente apenas ao elemento Fe, enquanto todos os demais elementos se relacionam entre si positivamente

Tabela 4 - Correlação entre os elementos traço analisados na enseada da Ribeira

	Ag	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sc	Sr	U	V	Y	Zn	Zr	Hg	Te
Ag	1,00																							
As	-0,06	1,00																						
Ba	0,17	0,01	1,00																					
Be	-0,06	0,79	0,27	1,00																				
Bi	0,02	0,33	0,14	0,43	1,00																			
Cd	-0,08	0,40	-0,26	0,28	-0,06	1,00																		
Co	0,05	0,41	-0,30	0,37	0,31	0,25	1,00																	
Cr	0,21	-0,45	-0,41	-0,54	-0,11	-0,17	0,41	1,00																
Cu	0,06	0,09	-0,16	0,00	0,14	0,13	0,41	0,23	1,00															
Ga	-0,06	0,85	0,14	0,94	0,43	0,33	0,52	-0,47	0,09	1,00														
Li	-0,07	0,87	0,14	0,94	0,44	0,38	0,46	-0,54	0,06	0,98	1,00													
Mn	0,16	-0,37	-0,45	-0,54	-0,15	-0,03	0,47	0,93	0,34	-0,43	-0,50	1,00												
Mo	0,05	0,37	-0,22	0,45	0,32	0,06	0,22	-0,20	0,03	0,46	0,48	-0,21	1,00											
Ni	-0,08	0,83	0,07	0,93	0,44	0,32	0,51	-0,47	0,09	0,98	0,98	-0,45	0,52	1,00										
Pb	0,09	0,17	-0,25	0,11	0,18	0,17	0,79	0,56	0,44	0,27	0,18	0,67	-0,03	0,22	1,00									
Sc	0,07	0,60	-0,16	0,62	0,28	0,32	0,89	0,18	0,27	0,72	0,68	0,22	0,40	0,72	0,64	1,00								
Sr	0,05	-0,30	0,41	-0,10	-0,24	-0,24	-0,70	-0,37	-0,32	-0,22	-0,23	-0,43	-0,15	-0,24	-0,62	-0,59	1,00							
U	-0,06	0,13	-0,08	0,05	-0,05	-0,04	0,23	0,08	0,01	0,11	0,10	0,16	0,07	0,09	0,15	0,21	-0,14	1,00						
V	0,10	0,84	0,13	0,90	0,38	0,29	0,36	-0,51	0,00	0,93	0,94	-0,52	0,55	0,93	0,06	0,63	-0,10	0,09	1,00					
Y	0,17	-0,33	-0,39	-0,45	-0,10	-0,02	0,52	0,94	0,38	-0,35	-0,43	0,96	-0,20	-0,37	0,70	0,29	-0,42	0,07	-0,44	1,00				
Zn	-0,05	0,75	-0,05	0,81	0,41	0,36	0,73	-0,22	0,38	0,92	0,88	-0,14	0,44	0,91	0,51	0,84	-0,44	0,15	0,81	-0,07	1,00			
Zr	0,83	-0,21	0,05	-0,22	-0,05	-0,11	0,10	0,46	0,07	-0,22	-0,25	0,40	-0,09	-0,23	0,24	0,05	-0,08	-0,05	-0,09	0,39	-0,15	1,00		
Hg	0,06	0,46	0,13	0,52	0,50	-0,08	0,33	-0,14	0,13	0,48	0,52	-0,16	0,48	0,52	0,09	0,50	-0,28	-0,06	0,51	-0,11	0,48	-0,02	1,00	
Te	0,02	0,25	-0,02	0,15	0,02	0,06	0,35	0,21	-0,11	0,17	0,18	0,20	-0,04	0,17	0,23	0,41	-0,33	0,16	0,17	0,22	0,16	0,14	0,13	1,00

Tabela 5 - Matriz de correlação entre elementos maiores analisados na enseada da Ribeira

ELEMENTOS	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti
Al	1,00								
Ca	-0,19	1,00							
Fe	0,71	-0,54	1,00						
K	0,75	0,18	0,38	1,00					
Mg	0,97	-0,09	0,68	0,77	1,00				
Na	0,71	-0,18	0,57	0,48	0,82	1,00			
P	0,98	-0,13	0,66	0,77	0,97	0,72	1,00		
S	0,78	-0,08	0,60	0,55	0,84	0,77	0,82	1,00	
Ti	0,86	-0,18	0,69	0,62	0,83	0,60	0,85	0,79	1,00

Discussão

Concentração

Comparando as concentrações obtidas às médias para o ambiente marinho descritas por Fortescue (1980), percebe-se que Ni, U e Zn se encontram abaixo dos valores determinado pelo autor, enquanto Co, V e Mn apresentam concentrações muito superiores a esses valores (Tabela 6 - Concentração de elementos traços na enseada da Ribeira, os valores de referência da resolução n. 454 de 2012 da CONAMA para sedimento em água salobra, Costa Verde, hidrosfera marinha e, composição de sedimento marinho.). Co e Pb apresentam concentrações que se aproximam às concentrações médias do sedimento costeiro (Chester E Jickels, 2012) o que

pode indicar que, de forma geral, estas concentrações estariam relacionadas às fontes geogênicas, enquanto Cd e Cr, apresentam concentrações mais elevadas, indicando um acréscimo por outras fontes, da qual se infere a fonte antrópica. Quando comparada à Costa Verde (Souza et al. 2021), na qual a enseada está inserida, Co e Cr apresentam concentrações mais elevadas na enseada da Ribeira.

Segundo a resolução Conama n. 454/2012 se observa que Cd, Hg, Pb e Zn apresentam valores médios abaixo do nível 1, no entanto os valores máximos podem superar esse nível, enquanto Cr e Ni apresentam concentrações médias acima do nível 1 e abaixo do nível 2. Sendo assim, nota-se que o Cr se apresenta como um contaminante nas três comparações realizadas, evidenciando sua origem antrópica.

Tabela 6 - Concentração de elementos traços na enseada da Ribeira, os valores de referência da resolução n. 454 de 2012 da CONAMA para sedimento em água salobra, Costa Verde, hidrosfera marinha e, composição de sedimento marinho.

ELEMENTO	MÉDIA	CONAMA		Souza et al. 2021		Fortescue (1980)	Chester and Jickels, 2012	
		NÍVEL 1	NÍVEL 2	MÉDIA	BACKGROUND		LAMA COSTEIRA	ARGILA MAR PROFUNDO
Arsênio	5,11	19	70	8,50	-	30	-	13
Cádmio	0,31	1,2	7,2	2,00	0,9	-	-	0,23
Cobalto	9,98	-	-	7,70	-	3	13	55
Cobre	19,59	34	270	49,00	90	-	56	200
Chumbo	18,70	46,7	218	19,80	18	0,3	22	200
Cromo	91,11	81	370	57,00	36	0,5	60	100
Manganês	639	-	-	562,00	474	20	850	6000
Mercurio	0,16	0,30	1,00	1,50	-	0,3	-	-
Níquel	21,88	20,9	51,6	19,80	18	50	35	200
Vanádio	52,62	-	-	56,00	35	20	145	150
Urânio	0,54	-	-	13,10	-	30	-	2
Zinco	66,57	150	410	224,00	134	100	92	120

*Nota: Unidade em mg.kg⁻¹ para média, Conama, Souza et al. (2021) e Chester and Jickels, (2012) e, unidade em mg.l⁻¹ para Fortescue (1980).

Distribuição Espacial

Em relação à distribuição espacial das concentrações de metais, a enseada pode ser compartimentada em três seguimentos: proximal – que representa a parte abrigada da enseada, próxima ao continente; médio – abrange desde Saco Piraquara de Fora até o canal da Ilha Grande formando um corredor que engloba a Ilha da Jipóia e; Distal – entre a Ilha Grande a Ilha do Tucum.

A principal característica a ser observada nos mapas de concentração de metais é que o padrão de dispersão atende parcialmente o sentido da corrente, com uma preferência a concentrar os elementos na porção mais proximal da enseada, como observado por Wang et al., (2021). Essa porção apresenta fração argilosa e baixa energia de corrente. Na região mais proximal se observas as maiores concentrações de elementos maiores, também existe alta concentração de Be, Cd, Ga, Ni, Pb, S, V e Zn. A exceção de S, esses elementos têm mobilidade intermediária a baixa (Goldschmidt, 1958) tendendo a se concentrar próximo às fontes. Considerando que nesta localidade se encontra o porto de Bracuhy, além dos centros urbanos, é possível que esses elementos estejam associados a combustíveis das embarcações e efluentes domésticos (como esgoto). Também, devido a sua dinâmica, pode resultar em um ambiente de menor energia e de Eh mais redutor, possibilitando a precipitação do S.

Utilizado o comportamento de metais descrito por Goldschmidt (1958) assume-se que a precipitação do S permite a formação de fases sulfetadas que assimilam Cd, Mo, Ni e Pb, da mesma maneira que o V pode contribuir como processo de redução do meio, bem como a formação de complexos, principalmente com Pb. É importante destacar que existe uma forte dispersão na área de arrefecimento da CNAAB (porção média) esse comportamento pode estar sendo influenciado pela elevação da temperatura do meio, bem como por turbulência gerada durante a descarga das águas servidas que atingem a temperatura dos efluentes é de 40°C e tem vazão de 120m³/s, o que intensifica a ação das correntes na área, com formação de vórtice e direcionamento, pela hidrodinâmica, do transporte de material mais fino e em suspensão para fora de Saco de Piraquara de Fora. As correntes também influenciam na geração do corredor da dispersão que liga Saco de Piraquara de Fora ao canal da Ilha Grande, sendo esta região a que apresenta menor concentração de metais.

Os elementos que se concentram nas

regiões onde outros elementos se dispersam, tais como S e Sr, podem ser igualmente influenciados pela elevação da temperatura, influenciando uma maior evaporação do meio e, por consequência, uma maior precipitação de sais. Isso também pode ser observado pela maior concentração de Ca nessas áreas, favorecendo a formação de bancos carbonáticos e proliferação de organismos com carapaças, sobretudo porque o Sr substitui o Mg e, eventualmente o Ca, na composição desses organismos. Por sua vez o S funciona como um macronutriente (Burdge, 2006).

Outro elemento que apresenta concentração mais elevada, em comparação aos demais elementos maiores, é o Fe, isso possivelmente, se dá pela sua capacidade de oxidação e, consequente, formação de óxidos, permitindo sua fixação, comportamento este observado também com o Mn (Makri et al., 2021), O comportamento do Mn também se deve ao fato deste poder se precipitar na forma de bicarbonato e, em segunda instância, óxidos e hidróxidos, funcionando como elemento essencial a diversos organismos, dentre eles algálicos (Goldschmidt, 1958) de maneira que sua alta concentração pode ser justificada pela deposição de carapaças e restos de organismos marinhos, tal como Ca, Sr e Mg, pois na área de estudo foram encontradas diversas ocorrências de alta concentração dessas carapaças.

Esse material se comporta como material detrítico biológico influenciando na estratificação da coluna d'água e intercâmbio entre as camadas formadas. O aumento da atividade biótica contribui para uma maior fixação de S, onde, a tendência geral seria de se manter em suspensão devido a sua mobilidade, sobretudo em uma região com alto grau de oxidação. A associação de metais, principalmente ao Pb, e ainda concentrações elevadas de Co, Cr, Mn e Ni associado a rejeito industrial e usinas de dessalinização, além do transporte e movimentação de massa das áreas emersas da costa (Melo et al., 2006; Castelo et al., 2019; Martins et al., 2019).

O Sr também tem relação com a irradiação na planta da usina cujo aumento também pode implicar em um fracionamento químico nesta região.

Se observa um foco de altas concentrações na parte mais distal da enseada, com correntes que circulam dentro da baía da Ilha Grande, com uma velocidade de corrente mais elevada. Junto a Saco de Piraquara de Fora a velocidade de corrente é maior em relação ao restante da enseada. Observa-se uma mudança no padrão de sedimentação, onde

a porção proximal tem fração de sedimento argiloso e, média e distal apresentam fração com grande variação de granulometria, predominando a fração areia fina, esse fator pode estar influenciando a fixação dos elementos, pois a característica de maior poder de adsorção das argilas permite a melhor fixação de elementos químicos (principalmente cátions) e matéria orgânica e, a variação a temperatura pode estar influenciando na mudança de fração granulométrica,

Esse comportamento pode ser observado principalmente para Co, Cu, Cr, Pb, Mn, Y e Zn na zona distal, onde podem ser consideradas duas possíveis explicações; ou existe uma outra fonte de metais que está trazendo metais de fora da enseada, ou a dispersão gerada pela corrente associada aos efluentes gerados pelos efluentes da CNAEA estão transportando os elementos para uma zona de convergência, permitindo a precipitação de

elementos, influenciados por uma barreira geoquímica gerada pela diferença de temperatura e de granulometria dos sedimentos, com maior oxidação, uma vez que apresenta baixa concentração de S e V.

Considerando que a segunda explicação é mais plausível, pode-se assumir que, os efluentes da usina influenciam duas vezes na concentração dos elementos, seja diluindo suas concentrações, seja mudando a fração granulométrica que permitiria uma maior fixação. Observa-se que há maior enriquecimento de Cu nas amostras de Bar17 a Bar20 (Figura 4), sendo está a zona distal que se distribui junto a Ilha Grande, por sua vez Cr apresenta maior enriquecimento entre as amostras Bar13 e Bar32 (Figura 315), sendo que estas se localizam entre Ilha do Tucum e Ilha da Jipoia, intervalo equivalente ao observado nas concentrações de Pb (Figura 315) e Mn (Figura 326).

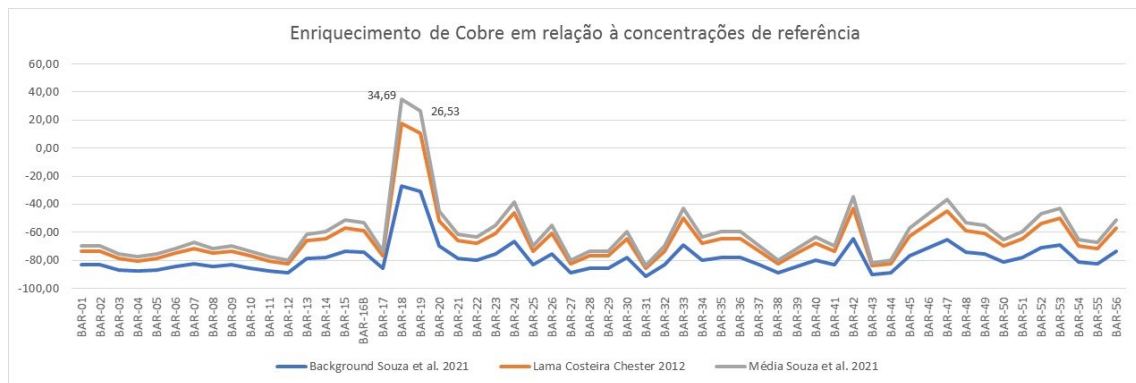


Figura 4 - Enriquecimento em percentual de cobre em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lammas costeiras definida por Chester e Jickels (2012)

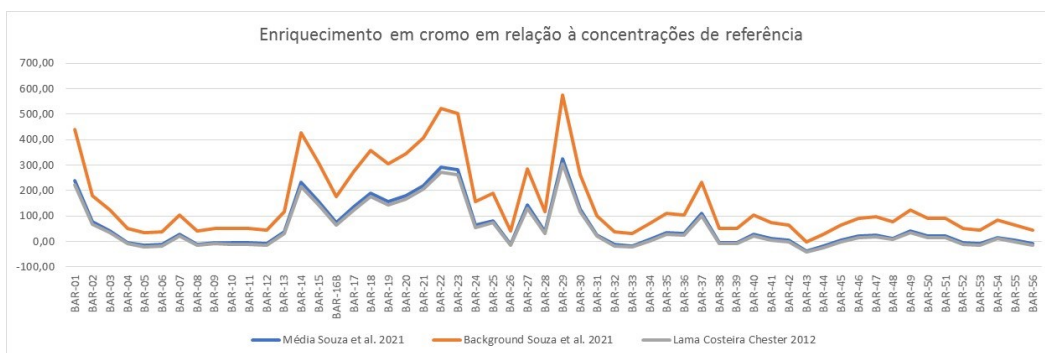


Figura 30 - Enriquecimento em percentual de cromo em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lammas costeiras definida por Chester e Jickels (2012)

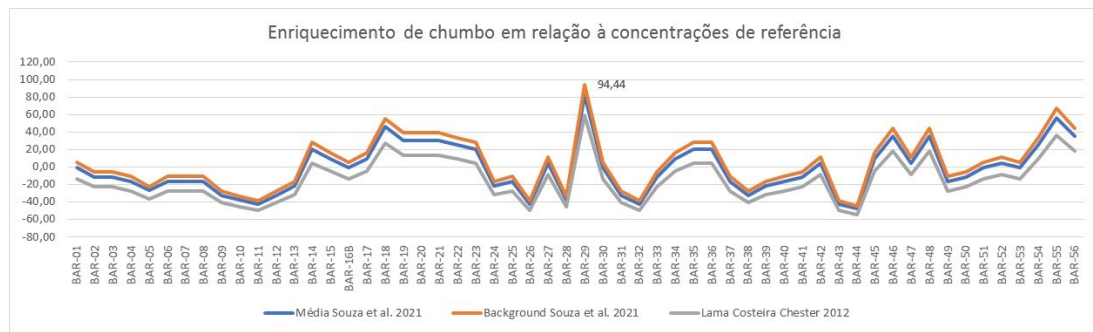


Figura 315 - Enriquecimento em percentual de chumbo em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lammas costeiras definida por Chester e Jickels (2012).

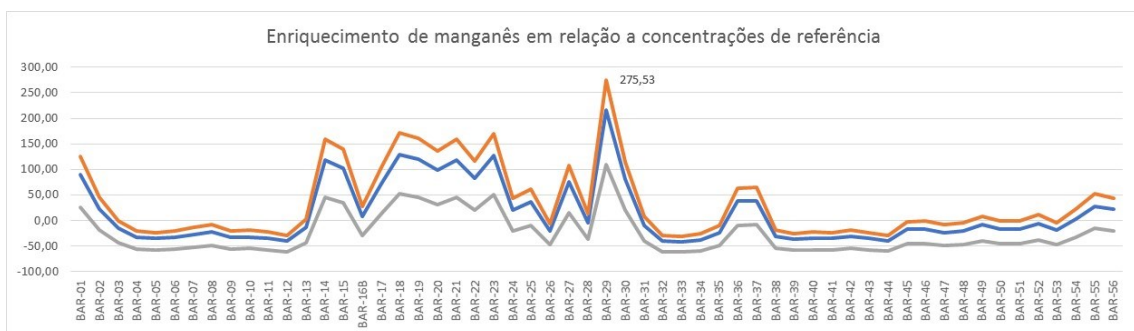


Figura 326 - Enriquecimento em percentual de manganês em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lammas costeiras definida por Chester e Jickels (2012)

Por outro lado, as concentrações de Ni, apresentam maior enriquecimento nas amostras em duas zonas distintas, sendo elas entre Bar02 e Bar10 (Figura), ou seja, entre a Ilha Grande e a Ilha Jipoia e, entre Bar45 e Bar56 localizada entre a

enseada do Ariró e Saco de Piraquara de Fora, sendo esta área caracterizada como proximal, no entanto, este enriquecimento só é observado quando comparado aos dados obtidos por Souza et al. (2021).

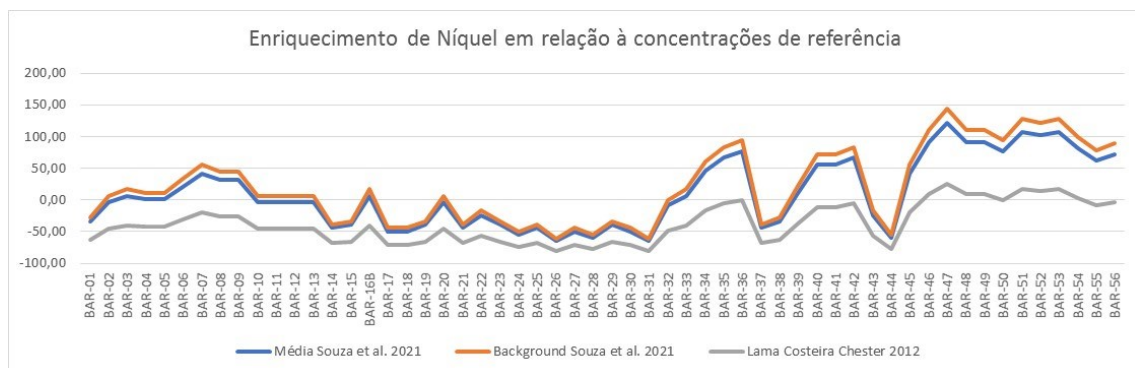


Figura 33 - Enriquecimento em percentual de níquel em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lammas costeiras definida por Chester e Jickels (2012)

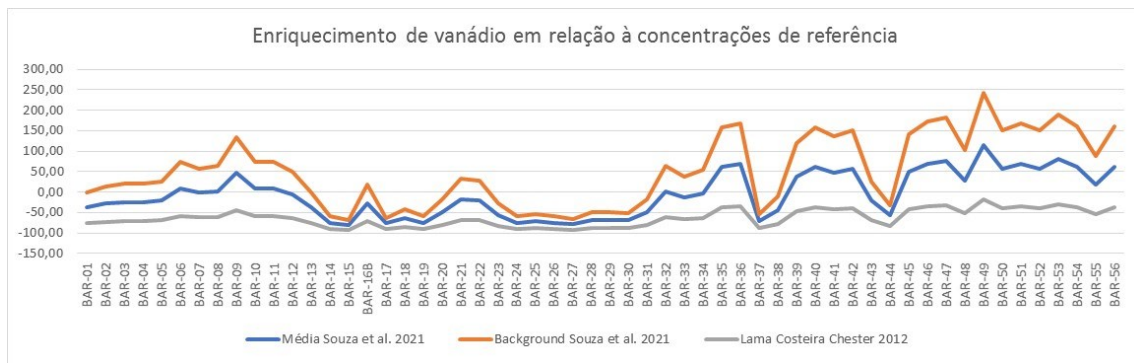


Figura 34 - Enriquecimento em percentual de vanádio em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lamas costeiras definida por Chester e Jickels, (2012)

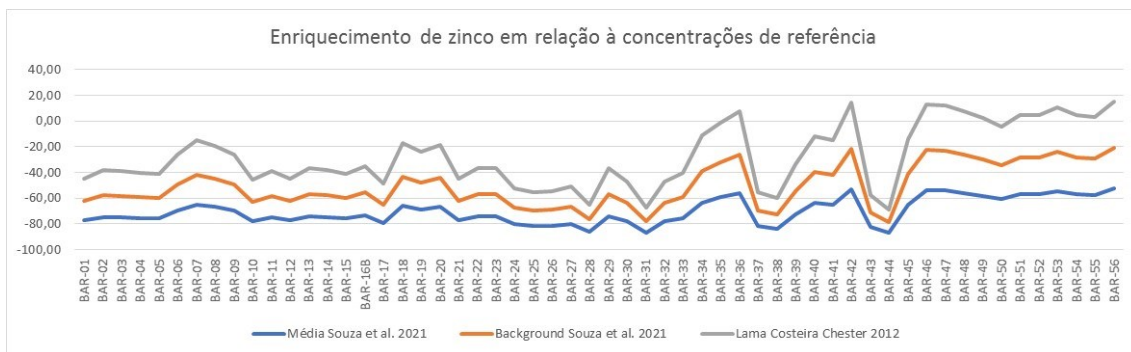


Figura 35 - Enriquecimento em percentual de zinco em relação a concentrações de referência, sendo eles: background e média da Costa Verde, obtido por Souza et al. (2021) e média da composição das lamas costeiras definida por Chester e Jickels, (2012)

A região mais proximal também apresenta maior enriquecimento de V (Figura), nas amostras Bar31 a Bar56, entre o continente e a Ilha da Jipoia e Zn (Figura), nas amostras Bar45 a Bar56, localizadas, preferencialmente na enseada do Ariró, no entanto, assim como Ni, este enriquecimento só é observado quando comparado aos dados de Souza et al. (2021). Esse enriquecimento acompanha as altas concentrações de muitos elementos junto ao continente, apontando maior indício de contaminação, origem e fixação de contaminantes junto ao continente, onde deve ser destacado, está o fornecimento antrópico de metais.

Correlação Estatística

A maioria dos elementos apresentou desvio padrão acima de 2,85. Ao analisar os desvios padrões das amostras para os elementos Pb e Zn

individualmente, foi possível inferir quais amostras configuram de fato uma contaminação, pois nas amostras que apresentaram valores aberrantes pode-se admitir concentrações muito superiores (ou inferiores) a média.

Os elementos Ba, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Sr, Te e U não estão relacionados a nenhum fator, Cd, Mo, Hg e U podem ter esse resultado explicado pelo elevado número de amostras cujas concentrações são inferiores ao limite de detecção, de maneira que não é possível fazer uma associação entre estes elementos. É importante destacar que essas concentrações são relacionadas ao material precipitado, pois correspondem ao sedimento de fundo marinho. Elementos de mobilidade intermediária, além dos sais saturados no meio, como Ca, Na e K, podem estar em suspensão. Tal fato pode ser embasado pelo fator de correlação, uma vez que o comportamento de As, Be, Ga, Li,

Ni, S, Sc, V e Zn estão ligados negativamente ao fator 1, enquanto Sr está ligado (ainda que em baixa correlação – 33%) positivamente ao mesmo fator.

A concentração de S na região tem alta correlação a V e Zn, indicando que este pode estar formando complexos precipitados tais como sulfeto de zinco. Pela correlação apresentada é possível inferir que o fator 1 corresponde a variação de temperatura no meio, associado a fração sedimentar. Outra explicação é que há a tendência na formação de complexos, onde a precipitação do V se dá pela presença de agentes redutores, tais como matéria orgânica e concentração local de cátions de metais pesados que formam componentes insolúveis com ânions de V, a partir da oxidação para íons de vanadato, esses íons são imóveis devido a precipitação.

Com base nessa correlação pode se afirmar que a presença do V está reduzindo o ambiente de maneira a permitir a precipitação de sulfetos e outros compostos. Por sua vez Co, Cr, Mn Pb e Y têm correlação positiva ao fator dois, enquanto o Sr tem comportamento negativa em relação ao mesmo fator. Os elementos Cr e Pb têm baixa mobilidade de maneira que, tendem a se acumular junto às áreas fontes, comportamento este que pode estar associado à sua fonte como fator de acumulação desses elementos, pois a baixa correlação ao Sr e comportamento inverso do Pb em relação ao Ca indica que não há vínculo entre esses elementos e a precipitação de sais no meio (que é influenciado pela temperatura).

O fator três tem pouca expressividade, considerando que As e Zn estão exclusivamente relacionado a este fator de forma negativa, é possível definir que esse fator corresponde a concentração dos elementos, sendo assim deve ser considerado na análise desse fator o limite de detecção analítico, de maneira que está relacionado aos problemas empíricos ao método e ao ambiente. Observa-se a afinidade de alguns grupos que pode estar vinculada a gênese natural, considerando que se trata de análise por abertura total, onde se destaca o grupo calcófilo formado por Co, Cu, Ni, Pb, e secundariamente V e Zn.

Em relação às concentrações de Co, Ni e Sr, nota-se que Co e Ni se correlacionam entre si negativamente em 51%. O Sr se correlaciona em com Co em 70%. Estes três elementos têm importância por estarem ligados às atividades de usinas nucleares, o padrão de dispersão de Co e Sr tem comportamento opostos, onde o Sr se concentra em função da precipitação causada pelo aumento de temperatura. Contudo para se atribuir

esse padrão e concentração a CNAAA são necessários estudos complementares de seus isótopos.

Correlação aos dados reportados na literatura

Os tipos de acidentes ambientais que ocorrem com certa frequência são relativos ao vazamento de diversos metais na água e no solo. O caso mais notório de contaminação de metais ocorreu no Japão, na baía de Minamata entre os anos de 1950 e 1960 onde ocorreu despejo indiscriminado de metil-mercúrio pela indústria Chisso Corporation durante 30 anos, causando no período citado mais de 8000 mortes, e onde o metil-mercúrio permaneceu no ambiente por mais 40 anos após o encerramento do despejo, sendo a baía liberada apenas após sucessivos processos de descontaminação.

Para fins de comparação, pode-se utilizar o trabalho de Perin et al. (1996) na baía de Guanabara que, em estudo de cinco anos encontrou as seguintes concentrações médias para fase final digestão sequencial (mg/Kg): Cr = 81,5, Cu = 79,5, Ni = 34,2, Pb = 122,9, Zn = 237,5, Mn = 466,8. Essas concentrações são superiores às encontradas na Ribeira. Deve-se considerar que o tipo de abertura utilizada pelos autores gera um enriquecimento relativo dos elementos de menor mobilidade e, representam as fases extraíveis apenas por HF, ou seja, as fases silicatadas, de forma que, representam a concentração nas fases minerais (Potratz et al., 2019; Baptista Filho et al., 2019; 2020; Martins et al., 2020a). Por sua vez, as concentrações de Pb para a mesma baía estão entre 12 e 86 ppm, através do método de digestão total da amostra que se aproxima mais do método utilizado neste trabalho. Embora na interpretação dos autores Cu, Mn e Ni tenham concentrações inferiores ao *background* local. O método utilizado se assemelha ao utilizado neste trabalho, ou seja, por digestão total.

As altas concentrações de: Cu (89 ± 25), Cr (162 ± 62), Pb (85 ± 31), Zn (312 ± 102) e concentrações moderadas de Ni (30 ± 2), em $\mu\text{g/g}$ podem ser interpretadas como provenientes de contaminações por curtumes localizados na cidade e hidrocarbonetos, na baía de Montevideo. Cardoso et al. (2001) por outro lado assume que a enseada da Ribeira não apresenta contaminação e as concentrações ($\mu\text{g/g}$) de Cr (72), Cu (14), Mn (469), Ni (45), V (87) e Zn (113), representam as concentrações naturais em argilas. Contudo é importante destacar que as concentrações médias de Cr encontradas nesse trabalho e que as

concentrações de metais são controladas por tipo e tempo de deposição e a origem dos sedimentos. No entanto apresenta concentrações médias superiores de Cd, Co e Cu da enseada da Ribeira, assim como resultados superiores aos encontrados por Souza et al. 2021, no qual estão incluídas concentrações da baía de Sepetiba, comprovadamente contaminada. Um aspecto que não pode ser ignorado é a representatividade da média, pois as concentrações de metais na área de estudo apresentam média de coeficientes de variação de 22%, podendo haver regiões com concentrações muito superiores às das argilas.

Freret-Meurer et al. (2010) encontrou as seguintes concentrações médias ($\mu\text{g/g}$) para a enseada da Ribeira em amostras coletadas entre os anos de 1999 e 2001: Cd = 0,2, Co = 5,76, Cr = 45,58, Cu = 11,64, Mn = 283,26, Ni = 13,02, Pb = 16,48, V = 37,14 e Zn = 52,82 $\mu\text{g/g}$. A abertura utilizada foi por HNO_3 que, segundo os autores é mais indicada para a identificação de elementos traços. As amostras apresentam concentrações abaixo das encontradas para a mesma enseada por esse trabalho em amostras coletadas no ano de 2011 algumas com valores quase em 100% de diferença, mas na mesma ordem de grandeza. O método utilizado pelos autores não permite a abertura das fases silicatadas. Assumindo essa premissa, pode-se identificar o enriquecimento dos metais em relação ao *background* natural que em alguns elementos atinge mais de 100%, como é o caso do Mn, principalmente pelo processo de adsorção.

Essa capacidade de adsorção implica em maior potencial de biodisponibilidade em amostras de peixe nas baías de Sepetiba e Ilha Grande com concentrações de cobre entre 0 e 300 $\mu\text{g/g}$, com os valores menores na baía da Sepetiba, enquanto os valores de Cr e Zn estão entre 0 e 2 $\mu\text{g/g}$ e 0 e > 600 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Outros elementos também foram encontrados em diferentes espécies de peixe, sendo eles Cd = 0 a 5 $\mu\text{g/g}$, Pb = 1 e > 10 $\mu\text{g/g}$ e Ni = 0,5 a 1,5 $\mu\text{g/g}$, as coletas foram realizadas entre 1999 e 2000. Sendo assim pode-se afirmar que por associação até 2,5% do material adsorvido se encontra assimilado pela biota.

Apesar dessa forte influência de mineração trazida pelos rios, a costa apresenta concentrações baixas de Cr e Mn em relação às outras enseadas vizinhas (Souza et al., 2021). Os rios têm papel importante no comportamento dos metais, pois modifica as condições de pH, salinidade e turbidez das águas e são responsáveis por acrescentar metais às baías, podendo apresentar características isotópicas típicas. Lacerda et al. (1987) realizou estudos na baía de Sepetiba e ao longo do rio Guandu para identificar o aporte de metais e suas origens nessa baía, os autores obtiveram os seguintes intervalos de concentrações (e média) de metais : rio Guandu – Cu = 26-166 (76,4); Cr = 59-680 (243); Cd = 0,9-7,6 (4,0); Zn = 219-798 (412); Mn = 353-1036 (719); Pb = 51-320 (116) em mg/g e; baía de Sepetiba - Cu = 27.6-106 (61.6); Cr = 12-467 (152); Cd = 2.1-5.1 (3.2); Zn = 37-1651 (390); Mn = 139-1579 (788) e Pb = 40-460 (139). Foi utilizado o método de abertura por ácido nítrico, considerado como mais adequado para retira de metais traços, mas que normalmente não abre as fases mais resistentes como a sílica. Lacerda et al. (1987) assumem que existem dois domínios, sendo as altas concentrações de Cr, Cd, Pb e Zn na porção norte, controlado pela atividade do rio e na porção sul da baía Cu e Mn como associados à deriva marinha com contribuições naturais.

Observa-se que as concentrações obtidas por Lacerda et al (1987) são superiores a este trabalho, mas próximos em relação a Cr e Mn. Observa-se que a enseada da Ribeira apresenta concentrações equivalentes às encontradas em baías declaradas como contaminadas por atividades antrópicas diversas (Tabela 7) para os elementos Cu, Cr, Mn e Zn. A enseada da Ribeira, os elementos analisados apresentam concentração maior no presente trabalho em comparação ao trabalho de outros autores. Esse fato pode se dar por dois motivos essenciais, a metodologia adotada e/ou o aumento de empreendimentos nesta baía, implicando em um aumento de contaminantes ao longo do tempo.

Tabela 7 - Comparação das concentrações($\mu\text{g/g}$) de metais em diversas baías.

Autores	Cd	Pb	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	V	Zn
Guanabara – Perin et al. 1996	-	122,9	-	79,5	81,5	466,8	34,2	-	237,5
Ribeira – Cardoso et al. 2001	-	-	-	14	72	469	45	87	113
Ribeira- Freret-Meures et al. 2010	0,2	16,48	5,76	11,64	45,58	283,26	13,02	37,14	52,82
Ribeira – Lacerda et al. 1987	0,7	10,5	8,7	58,9	17,8	-	11,2	-	14
Sepetiba– Lacerda et al. 1987	3.2	139	-	61.6	152	788	-	-	390
Esse trabalho	0,31	18,70	9,98	19,59	91,11	639	21,88	52,62	66,57

Conclusões

A dinâmica marinha na área de estudo é responsável pela distribuição, por corrente marinha, dos metais que são incrementados a enseada investigada, sendo os metais de origem antrópica. Esta dinâmica costeira também é parcialmente responsável pela fixação desses metais em suas frações mais finas. Assim, o caráter pristino (*background*) atribuído à enseada da Ribeira se tornou inválido a partir dos resultados obtidos no presente trabalho uma vez que se equivalem à teores de regiões (como a enseada de Sepetiba) comprovadamente contaminadas.

A atividade antrópica na enseada é sugerida pelo incremento de metais e na dinâmica de dispersão desses metais, bem como na modificação do regime sedimentar e comportamento geoquímico (Martins et al., 2020b; Castelo et al., 2021a) dos mesmos, dentre essas influências, os efluentes da CNAAA têm influência muito acentuada quanto ao retrabalho, dispersão e precipitação de metais, tanto pela elevação da temperatura, quanto pela turbidez gerada com suspensão e ressuspensão de material particulado.

Existem zonas de mistura e acumulação de metais na saída da enseada, controlada por barreira geoquímica formada pelos efluentes da CNAAA. Apesar das concentrações do cálcio, cromo, cobre, manganês, sódio, níquel, chumbo, estrôncio, urânio e zinco estarem acima dos limites aceitáveis descritos por diferentes autores e por órgãos ambientais, não é possível afirmar que estes elementos apresentam riscos à biota, uma vez que a legislação brasileira apresenta dados para apenas

6 dos 15 elementos analisados e, desses 6, nenhum superou o nível 2limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos. A utilização em diversas indústrias é responsável pela maior parte da disponibilidade desses elementos nos sedimentos marinhos, ao contrário da origem natural dos minerais que contribui muito pouco (Potratz et al., 2019; Nascimento et al., 2019; Souza et al, 2020).

As fontes de metais são: embasamento rochoso, por intemperismo das rochas e deságue dos rios; portos e empreendimento diversos, localizados na região costeira, tais como o estaleiro Verolme, além de efluentes domésticos e combustíveis em geral, onde, dentre os elementos analisados, Cr, é o que se caracteriza como potencialmente mais perigoso (Pinto et al., 2019)

Considerando a análise estatística, observa-se os seguintes fatores, responsáveis pela dispersão dos elementos na enseadas:

- Fator 1 – Temperatura, fração dos sedimentos e comportamento geoquímico dos elementos.
- Fator 2 – Precipitação de sais e as fontes dos metais.
- Fator 3 – Método analítico e concentração dos metais.

Pode-se ainda propor as fontes desses metais, conforme os empreendimentos presentes no meio, onde, além da fonte natural, ligada a Ni, Sr, V e Zn, pode-se relacionar o Porto de Bracuhy pelos rejeitos industriais e de combustíveis, principalmente associados ao Cd, Co, Cu, Ni, Pb, S, V e Zn, além de rejeito industriais e de outras fontes difusas com associação com Co, Cu, Cr, Mn e Pb. Por sua vez, elementos como Sr e Ba, estão

associados a precipitação de sais e, Fe, Mn e S às condições de oxirredução. A origem da concentração dos demais elementos traços não é conclusiva, podendo estar associada com impurezas na estrutura de diversos minerais, bem como impurezas em diversos produtos antrópicos de menor expressão.

Independentemente de os resultados revelarem menor probabilidade de sucederem-se efeitos adversos, é indiscutível o aumento da expressiva interferência humana no ecossistema, sendo necessário monitoramento constante e eficaz de sistemas aquáticos como a enseada da Ribeira e programas de conservação, a fim de não permitir a evolução da degradação ambiental.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil, CNPq (processos de projeto # 443662 / 2018-5 e # 302676 / 2019-8 para MVAM) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ (processos de projeto: E-26/202.927 / 2019 para MVAM e processo -26//202.910/2020 para MCG).

Referências

- Alves Martins, M.V., Hohenegger, J., Martínez-Colón, M., Frontalini, F., Bergamaschi, S., Laut, L., Belart, P., Mahiques, M., Pereira, E., Rene Rodrigues, R., Terroso, D., Miranda, P., Geraldés, M.C., Villena, H.H., Reis, T., Socorro, O.A.A., Sousa, S.H.M., Yamashita, C., Rocha, F., 2020. Ecological quality status of the NE sector of the Guanabara Bay (Brazil): a case of living benthic foraminiferal resilience. *Marine Pollution Bulletin*, 158, 111-149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111449>
- Amin, S.A., Almahasheer, H., 2022. Pollution indices of heavy metals in the Western Arabian Gulf coastal area. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 48 (1), 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2021.10.002>
- Ballut-Dajud, G.A.; Sandoval Herazo, L.C.; Fernández-Lambert, G.; Marín-Muñiz, J.L.; López Méndez, M.C.; Betanzo-Torres, E.A., 2022. Factors Affecting Wetland Loss: A Review. *Land*, 11, 434. <https://doi.org/10.3390/land11030434>
- Baptista Filho, L.S., Baptista Neto J.A, Martins, M.V.A., Geraldés, M.C. 2020 O histórico das intervenções humanas na Baía de Guanabara (Brasil) e o registro do Antropoceno em quatro períodos sedimentares *Journal of Human and Environment of Tropical Bays*. 1: 46-80. 2020 doi:10.12957/jheotb.2020.49099
- Baptista Filho, L.S., Baptista Neto J.A, Martins, M.V.A., Geraldés, M.C., 2019. Sources of pollutants in the Northern/Northeast area of Guanabara Bay (SE, Brazil) since the Late nineteenth century using Lead isotopes and metal concentrations. *Journal of Sedimentary Environment* 4 (3): 332-349. doi: 10.12957/jse.2019.45786
- Bezerra, K. M., Silva, G. R. Da, & Oliveira, H. R. de. (2020). Avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cd, Cu, Co, Pb, Ni), no chorume produzido pelo lixão de Coxim-MS, Brasil. *Revista Bases de La Ciencia*, 5(1), 1–14.
- Cardoso, A.G.A., Boaventura, G.R., Silva Filho, E.V., Brod, J.A., 2001. Metal distribution in sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Brazilian Chemical Society* 12 (6), 767–774.
- Castelo W.F.L., Martins M.V.A., Martínez-Colón M., Guerra J.V., Dadalto T.P., Terroso D., Soares M.F., Frontalini F., Duleba W., Socorro O.A.A., Geraldés M.C., Rocha F., Bergamaschi S. 2021a Disentangling natural vs. anthropogenic induced environmental variability during the Holocene: Marambaia Cove, SW sector of the Sepetiba Bay (SE Brazil). *Environ Sci Pollut Res Int*. 2021 Jan 9. doi: 10.1007/s11356-020-12179-9. Epub ahead of print. PMID: 33420935. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12179-9>
- Castelo, W.F.L., Martins, M.V.A., Lima Ferreira, P.A., Figueira, R.C., Geraldés, M.C. 2021b Long-term eutrophication and contamination of the central area of Sepetiba Bay (SW Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment* 193 (2), 1-27. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08861-1>
- Chester, R. & Jickells, T. D., 2012. *Marine Geochemistry* – 3rd ed. Wiley-Blackwell. 438p.
- Cunha, B., Machado, W., Marra, A., Araújo, D., Garnier, J., Martins, A., Saliba, B., Geraldés, M. C., 2018. Lead source assessment by isotopic and elemental composition in the transition from pristine to polluted condition of coastal sediments. *Journal of Sedimentary Environments* 3 (1): 46-53 January/March, 2018.
- Dias, P.P.B.B., Martins, M.V.A., Clemente, I.M.M.M., Carelli, T.G., Silva, F.S., Fontana, 2019

- L.F., Lorini, M.L., Panigai, G., Pinheiro, R.H., Mendonça-Filho, J.G. & Laut, L.L.M. 2017, 'Assessment of the Trophic State of Saquarema Lagoonal System, Rio de Janeiro (Brazil)', *Journal of Sedimentary Environments*, vol. 02, no. 01, pp. 49-64. <https://doi.org/10.12957/jse.2017.28194>
- Diretoria de Hidrografia e Navegação 2016, Tábuas de marés, Marinha do Brasil, visto em 07 Outubro de 2016, <<http://www.dhn.mar.mil.br/>>.
- Duleba, W., Teodoro A.C., Debenay, J.P., Martins M.V.A., Gubitoso, S., Pregnotato, L.A., Lerena, L.M., Prada, S.M. & Bevilacqua, J.E. 2018, 'Environmental impact of the largest petroleum terminal in SE Brazil: A multiproxy analysis based on sediment geochemistry and living benthic foraminífera', *Plos One*, vol. 13, no. 02, pp. e0191446. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191446>
- Eletronuclear. Disponível em: <http://www.eletronuclear.gov.br/Sociedade-e-Meio-Ambiente/Paginas/Programa-de-medida-de-temperatura-da-agua-do-mar.aspx> Acesso em: Junho 2019.
- Fernandes, M., Fonseca, E. M. da, Lima, L. da S., Sichel, S. E., Delgado, J. de F., Correa, T. R., Aguiar, V. M. de C., & Baptista Neto, J. A. (2020). Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil). *Regional Studies in Marine Science*, 35, 101143. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101143>
- Fortescue, J.A.C., *Environmental Geochemistry: A holistic approach*. New York: Springer. (Ecological Studies v.35). 1980. 377p.
- Freret-Meurer, N.V., Andreata, J.V., Meurer, B.C., Manzano, F.V., Baptista, M.G.S., Teixeira, D.E., Longo, M.M., 2010. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. v. 60. 2010. pp. 677-629.
- Han, X.; Wang, J.; Cai, W.; Xu, X.; Sun, M. 2021. The Pollution Status of Heavy Metals in the Surface Seawater and Sediments of the Tianjin Coastal Area, North China. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18, 11243. <https://doi.org/10.3390/ijerph182111243>
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/angra-dos-reis/panorama> Acesso em: Abril de 2019.
- Kjerfve, B., Dias, G.T.M., Filippo, A., Gerald, M.C. 2021 Oceanographic and environmental characteristics of a coupled coastal bay system: Baía de Ilha Grande-Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional Studies in Marine Science* (41):101594. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101594>
- Lacerda, L. D., Pfeiffer, W. C., Fiszman, M., 1987. Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba bay, S.E. Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 65. 1987. pp. 163-173
- Laut, L.L.M., Martins, V., da Silva, F.S., Crapez, M.A.C.; Fontana, L.F., Carvalhal-Gomes, S.B.V. & Souza, R.C.C.L. 2016, 'Foraminifera, thecamoebians, and bacterial activity in polluted intertropical and subtropical Brazilian estuarine systems'. *Journal of Coastal Research*, vol. 32, no. 01, pp. 56-69. <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-14-00042.1>
- Makri, S., Wienhues, G., Bigalke, M., Gilli, A., Rey, F., Tinner, W., Vogel, H., Grosjean, M. 2021. Variations of sedimentary Fe and Mn fractions under changing lake mixing regimes, oxygenation and land surface processes during Late-glacial and Holocene times. *Science of the Total Environment* 755 (143418). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143418>
- Martins, M.V.A. Pereira, E., Figueira, R.C., Lopes, O.T., Simon, A.F.S.P., Terroso, D., Ramalho, J.C.M., Silva, L., Ferreira, C., Gerald, M.C., Duleba, W., Rocha, F. Rodrigues, M.A. 2019. Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro State, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments* 4 (4): 480-500. doi: 10.12957/jse.2019.47327.
- Martins, M.V.A., Hohenegger, J., Martínez-Colón, M., Frontalinie, F., Bergamashi, S., Lautf, L., Belart, P. Mahiques, M., Pereira, E., Rodrigues, R., Terroso, D., Miranda, P., Gerald, M.C., Villena, H.H., Reis, T., Socorro, O.A.A., Mello e Sousa, S.H., Yamashita, C., Rocha, F. 2020b. Ecological quality status of the NE sector of the Guanabara Bay (Brazil): A case of living benthic foraminiferal resilience. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 158, September 2020, doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111449
- Martins, M.V.A., Pinto, A.F.S., Borghi, L., Carelli, T.G., Morlote, M., Rey, D., Pereira, E. 2020a. Influence of the Holocene relative sea level on the coastal plain of Sepetiba Bay (Southeast Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 1-25

- Melo, G. V., Baptista Neto, J. A., Malm, O., Fernandez, M. A. S., Patchineelam, S. M., 2015. Composition and behaviour of heavy metals in suspended sediments in a tropical estuarine system. *Environmental Earth Sciences* (2015), 73:1331-1344.
- Morales, S.J.D., Guerra, J.V., Nunes, M.A.S., Geraldés, M.C. 2019a. Evaluation of the environmental state of the west sector of Sepetiba Bay (SE Brazil): Trace metal contamination. *Journal of Sedimentary Environments* 4 (2): 174-188.
- Morales, S.J.D., Guerra, J.V., Nunes, M.A.S., Martins, M.V.A., SOUZA, A.M., Geraldés, M.C. 2019b. Anthropogenic impacts on the western sector of Sepetiba Bay (SE Brazil) assessed by the Pb isotopic composition of surface sediments. *Journal of Sedimentary Environments* 4 (3): 291-311. doi: 10.12957/jse.2019.45269.
- Nascimento, D.N., Salomão, M.S., Mane, M.A., Geraldés, M.C., Martins, M.V.A., Marine transgression records in the Sepetiba Bay region (RJ-Brazil) by GPR and Ground magnetic survey. *Journal of Sedimentary Environments* 4 (4): 518-539. doi: 10.12957/jse.2019.47382.
- Newton A, Icely J, Cristina S, Perillo GME, Turner RE, Ashan D, Cragg S, Luo Y, Tu C, Li Y, Zhang H, Ramesh R, Forbes DL, Solidoro C, Béjaoui B, Gao S, Pastres R, Kelsey H, Taillie D, Nhan N, Brito AC, de Lima R and Kuenzer C., 2020. Anthropogenic, Direct Pressures on Coastal Wetlands. *Front. Ecol. Evol.* 8:144. doi: 10.3389/fevo.2020.00144
- Perin, G. Fabris, R. Manente, S. Rebello Wagener, A. Hamacher, C. Scotto, S. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research.* v. 31, n. 12, 1997. pp. 3017-3028.
- Pinto, A.F.S., Ramalho, J.C.M., Borghi, L., Carelli, T.G., Plantz, J.B., Pereira, E., Terroso, D., Santos, W.H., Geraldés, M.C., Rocha, F., Rodrigues, M.A.C., Laut, L., Martins, M.V.A., 2019. Background concentrations of chemical elements in Sepetiba Bay (SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 4 (1): 108-123.
- Pinto, F.N., Massone, C.G., Senez-Mello, T., Sobrinho da Silva, F., Crapez, M.A.C., 2022. Interferência da ocupação urbana na distribuição de poluentes orgânicos persistentes em manguezal. *Eng Sanit Ambient*, 27 (2), 395-402. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220210116>
- Potratz G.L., Almeida, F.S.S., Castro, J.W.A., Martins, M.V.A., Geraldés, M.C. 2019. Evolution and paleoenvironment reconstruction of the southern zone of the Rio de Janeiro city (SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*: 4 (2): 189-198. doi: 10.12957/jse.2019.43766
- Potratz G.L., Geraldés, M.C., Bizzi, S., Nogueira, L. Martins, M.V.A. 2019. Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin.* Volume 144, July 2019, Pages 216-223.
- Rocha, F., Bergamaschi, S. 2021 Disentangling natural vs. anthropogenic induced environmental variability during the Holocene: Marambaia Cove, SW sector of the Sepetiba Bay (SE Brazil). *Environ Sci Pollut Res Int.* 2021 Jan 9. doi: 10.1007/s11356-020-12179-9. Epub ahead of print. PMID: 33420935. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12179-9>
- Rodrigues S.K., Machado W., Guerra J.V., Geraldés M.C., Morales S., Vinzón S.B., 2020 Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba bay, Brazil. *Mar Pollut Bull.* 2020 Dec;161(Pt A):111758. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111758. PMID: 33096407.
- Rodrigues. I.R., Geraldés, M.C., Ferreira, A.A., Salomão, M.S. and Anversa, S.V. Analysis of the water index of the Rio Negro and Resende rivers in Duas Barras district, Rio de Janeiro (Brazil). *Journal of Sedimentary Environments* 3 (2): 121-130 April-June, 2018 doi: 10.12957/jse.2018.35715
- Silva, L. C. da, Alves Martins, M. V., Figueira, R., Frontalini, F., Pereira, E., Senez-Mello, T. M., Castelo, W. F. L., Saibro, M. B., Francescangeli, F., Mello e Sousa, S. H., Bergamaschi, S., Antonioli, L., Bouchet, V. M. P., Terroso, D., & Rocha, F. (2022). Unraveling Anthropocene Paleoenvironmental Conditions Combining Sediment and Foraminiferal Data: Proof-of-Concept in the Sepetiba Bay (SE, Brazil). *Frontiers in Ecology and Evolution*, 10(March). <https://doi.org/10.3389/fevo.2022.852439>
- Souza, A.M., Geraldés, M.C., Almeida, A.C. 2020 Dispersão geoquímica na Bacia hidrográfica do rio São Domingos (RJ) controlado pela morfologia da bacia. *Geociências (São Paulo)* 39 (1), 171-180

- Souza, A.M., Rocha, D.S., Guerra, J.V., Cunha, B.A., Martins, M.V.A., Geraldés, M.C., 2021 Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): A proposal to establish new acceptable values of contamination. *Marine Pollution Bulletin*. 165, 112113.
- Souza, A.M.; Geraldés, M.C.; Santos, A.C. 2017. Assessment of anthropic sources through Pb isotopic in São Domingos bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*. , v.2, p.99 - 110, [doi:10.12957/jse.2017.29896]
- Vannuci-Silva, M., de Souza, J. M., de Oliveira, F. F., de Araújo Júnior, M. A. G., Francioni, E., Eismann, C. E., Kiang, C. H., Govone, J. S., Belzunce-Segarra, M. J., Menegario, A. A., 2017. Bioavailability of metals at a southeastern Brazilian coastal area of high environmental concern under anthropic influence evaluation using transplanted bivalves (*Nodipecten nodosus*) and the DGT technique. *Water, Air and Soil Pollution*, 2017, 222-228. <https://doi.org/10.1007/s1127>
- Wang, L., Jin, Y., Weiss, D. J., Schleicher, N. J., Wilcke, W., Wu, L., Guo, Q., Chen, J., O'Connor, D., & Hou, D. (2021). Possible application of stable isotope compositions for the identification of metal sources in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 407(November 2020), 124812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124812>
- Zheng, X.-J., Chen, M., Wang, J.-F., Li, F.-G., Yan, Y., Liu, Y.-C., 2020. Ecological risk assessment of heavy metals in the vicinity of tungsten mining areas, Southern Jiangxi Province, soil and sediment contamination. *An International Journal*, 29 (6), 665-679. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1763912>

Anexo 1

Tabela de resultados geoquímicos com destaque em vermelho para os pontos com concentração acima dos limites definidos.

PONTO	LONGITUDE	LATITUDE	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sr	U	V	Zn
BAR01	564522	7448275	2,87	0,3	12	194	15	0,78	1070	1,19	13	19	0,11	195	-	35	51
BAR02	565124	7446866	4,4	0,3	10	101	15	1,48	690	1,57	19	17	0,36	255	-	40	57
BAR03	566324	7445982	4,93	0,3	9	81	12	1,47	474	1,68	21	17	0,36	265	-	42	56
BAR04	566632	7444391	6,94	0,3	8	55	11	1,49	380	1,56	20	16	0,35	343	-	42	55
BAR05	567161	7443162	7,37	0,3	7	48	12	1,56	364	1,63	20	14	0,33	350	-	44	54
BAR06	568023	7441224	6,08	0,3	9	50	14	1,36	373	2,55	24	16	0,34	312	-	61	68
BAR07	567732	7439892	5,29	0,3	10	73	16	1,54	411	2,79	28	16	0,35	290	-	55	78
BAR08	566288	7438875	6,24	0,3	9	51	14	1,51	435	2,47	26	16	0,42	380	-	57	74
BAR09	564608	7438210	7,32	0,3	9	55	15	1,24	379	2,31	26	13	0,65	492	-	82	68
BAR10	563422	7439364	7,63	0,3	7	54	13	1,38	382	1,54	19	12	0,5	413	-	61	50
BAR11	564602	7440704	6,56	0,3	7	54	11	1,71	365	1,53	19	11	0,37	334	-	61	56
BAR12	565938	7441940	7,08	0,3	7	52	10	0,87	333	1,48	19	13	0,36	340	-	52	51
BAR13	564855	7443698	5,64	0,3	9	78	19	1,51	487	1,76	19	15	0,43	281	-	35	58
BAR14	564274	7445367	1,92	0,3	13	190	20	0,67	1230	1,52	11	23	0,07	162	10	14	57
BAR15	562389	7444529	1,15	0,3	11	147	24	0,67	1140	0,9	12	21	0,03	120	-	11	54
BAR16	562684	7443055	5,66	0,3	9	99	23	1,41	606	1,98	21	19	0,49	345	-	41	60
BAR17	562155	7441486	1,69	0,3	11	135	13	0,72	969	0,94	10	21	0,04	143	-	13	47
BAR18	560943	7443735	1,73	0,3	11	165	66	0,68	1290	1,41	10	28	0,12	142	-	20	76
BAR19	562685	7446565	2,25	0,3	12	146	62	0,7	1240	1,17	12	25	0,05	194	-	14	70
BAR20	560014	7445130	3,44	0,3	13	160	27	1,04	1120	2,34	19	25	0,36	231	-	29	75
BAR21	558279	7444290	1,61	0,3	11	183	19	1,08	1230	1,22	11	25	0,08	142	-	46	51
BAR22	558421	7446069	2,57	0,3	11	224	18	1,2	1030	2,15	15	24	0,28	180	-	45	58
BAR23	560065	7447038	1,39	0,3	13	217	22	0,8	1280	1,85	12	23	0,08	136	-	25	58
BAR24	561622	7447982	1,61	0,3	8	93	30	0,75	677	1,04	9	15	0,04	153	-	14	44
BAR25	562808	7449430	2,62	0,3	9	104	15	0,82	766	1,24	11	16	0,08	193	-	16	41
BAR26	564409	7450009	2,07	0,3	7	51	22	0,96	443	1	7	11	0,07	171	-	14	42
BAR27	559371	7448941	1,03	0,3	10	139	10	0,7	985	0,85	10	20	0,03	120	-	12	45
BAR28	560511	7449925	2,08	0,3	6	78	13	0,73	541	1,29	8	12	0,08	176	-	18	32
BAR29	558259	7448287	1,59	0,3	12	243	13	0,63	1780	0,88	12	35	0,04	143	-	18	58
BAR30	557742	7449725	1,6	0,3	11	130	20	0,74	1020	1,81	10	19	0,1	151	-	17	49
BAR31	558919	7451056	1,34	0,3	6	72	8	0,82	509	0,88	7	13	0,05	132	-	29	30
BAR32	560946	7451924	8,59	0,3	7	50	15	1,46	334	1,77	18	11	0,41	511	-	57	49
BAR33	562876	7453045	6,45	0,3	7	47	28	1,73	326	1,73	21	17	0,44	360	-	48	55
BAR34	564565	7452687	1,65	0,3	10	62	18	1,91	351	2,2	29	21	0,27	144	-	54	82

PONTO	LONGITUDE	LATITUDE	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sr	U	V	Zn
BAR35	564949	7454271	1,21	0,3	11	76	20	1,1	430	2,82	33	23	0,67	134	-	90	91
BAR36	566209	7457407	0,61	0,3	13	74	20	1,23	774	2,92	35	23	0,73	118	20	94	99
BAR37	557129	7452585	2,18	0,3	9	120	15	0,82	778	1	11	16	0,06	167	-	16	41
BAR38	559058	7453557	5,41	0,3	6	55	10	1,42	384	1,78	13	13	0,29	327	-	31	37
BAR39	560435	7454686	7,67	0,3	8	55	14	1,58	355	1,82	22	15	0,8	409	-	77	61
BAR40	562157	7455701	3,43	0,3	10	73	18	1,68	365	2,6	31	16	0,85	211	-	90	81
BAR41	563859	7456727	1,44	0,3	10	63	15	1,23	364	3,2	31	17	0,79	131	-	83	78
BAR42	562520	7457624	2,76	0,3	11	59	32	1,79	389	2,86	33	20	0,8	178	-	88	105
BAR43	560386	7456664	9,28	0,3	6	36	9	1,3	364	1,49	15	11	0,42	508	-	44	39
BAR44	558537	7455855	6,05	0,3	5	46	10	0,99	339	2,25	8	10	0,29	423	-	24	29
BAR45	558547	7457477	5,07	0,3	9	59	21	1,62	463	1,88	28	21	0,74	276	-	84	79
BAR46	558471	7459826	0,87	0,3	14	69	26	2,44	471	1,97	38	26	0,59	128	-	95	104
BAR47	559643	7461415	0,61	0,3	13	71	31	2,07	432	2,3	44	20	0,77	109	-	99	103
BAR48	560805	7459562	0,69	0,3	13	64	23	1,66	450	2,3	38	26	0,41	111	-	71	99
BAR49	562752	7460386	0,84	0,3	13	80	22	1,57	516	1,78	38	16	0,43	142	-	120	94
BAR50	564684	7459551	0,93	0,3	11	69	17	1,26	467	4,19	35	17	0,93	119	-	88	88
BAR51	566656	7461283	0,63	0,3	12	69	20	1,31	470	3,7	41	19	0,98	105	-	94	96
BAR52	565714	7463368	0,42	0,4	11	54	26	1,33	525	3,25	40	20	1,67	88	-	88	96
BAR53	568522	7463083	0,43	0,3	14	52	28	1,42	456	2,15	41	19	1,05	91	-	101	102
BAR54	567743	7459659	0,58	0,3	13	66	17	1,6	578	3,58	36	24	0,94	104	-	91	96
BAR55	568378	7457491	0,48	0,3	13	59	16	1,92	721	2,88	32	30	0,37	113	-	66	95
BAR56	569672	7459567	0,43	0,7	13	52	24	1,49	683	2,61	34	26	1,1	97	-	91	106