Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais, Belém, v. 1, n. 1, p. 105-114, jan-abr. 2006

Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas

Application of heavy metals environmental criteria on Amazonian continental shelf bottom sediments

Edgar Alexandre Reis de Lima [I]
Gilmar Wanzeller Siqueira [II]
Waterloo Napoleão de Lima [II]

Resumo: Os critérios de avaliação ambiental empregados neste trabalho, além da biodisponibilidade, foram o fator de enriquecimento (ξ) e o índice de geoacumulação (I_{geo}). A biodisponibilidade dos metais nos sedimentos estudados mostrou, para algumas estações, anomalias, sendo o seu teor muitas vezes superior às concentrações na fração total do sedimento. Isso aconteceu, por exemplo, para o cobre e o manganês que, em certos pontos, excedeu os 40%, que é o limite sugerido na literatura. Constatou-se, também, que apenas o cobalto obteve uma classificação considerada 'anormal' para a região (x>1 e I_{geo}=1), mas ficou caracterizado que os metais estão totalmente associados aos seus respectivos minerais presentes na plataforma.

Palavras-chave: Metais. Sedimentos. Biodisponibilidade. Plataforma continental do Amazonas.

Abstract: The used criteria of environmental evaluation in this work, beyond the bioavailability, had been; the enrichment factor (x) and the geoaccumulation index (I_{geo}). The bioavailability of metals in the studied sediments showed, for some stations, anomalies, being its text many times superior to the concentrations in the total phase of the sediment. This happened, for example, for copper and manganese that, in certain points 40% exceeded, that is the limit suggested in the literature. Our also evidenced that only cobalt got classification considered 'abnormal' for the area (x>1 and Igeo=1), but it was characterized that metals are totally associated to its respective present minerals in the shelf.

Keywords: Metals. Sediments. Bioavailability. Amazon continental shelf.

[I] Universidade Federal Fluminense. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica do Centro de Geociência. Doutorando Niterói, Rio de Janeiro, Brasil (earlima@yahoo.com.br).

[II] Universidade Federal do Pará. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Departamento de Química. Laboratório de Química Analítica e Ambiental. Belém, Pará, Brasil (gilmar@ufpa.br) (waterloo@ufpa.br).

INTRODUÇÃO

O rio Amazonas descarrega anualmente cerca de 1 bilhão de toneladas de sedimentos no oceano Atlântico, sendo que uma porção dessa descarga encontra-se altamente intemperizada, contendo quantidades de óxidos e hidróxidos reativos, como os de Fe, Mn e Al, além de outros metais pesados (PATCHINEELAM, 1999). De acordo com Meade *et al.* (1985), cerca de $1,2 \times 10^9$ t.ano^{-1} de material sólido é transportado e depositado na Plataforma Continental do Amazonas (PCA). Os sedimentos depositados estão representados principalmente por argilas e siltes, nas plataformas interna e média, mostrando a grande influência da sedimentação amazônica (IVO; FIGUEIREDO JR, 1996).

O comportamento de metais em sistemas estuarinos é extremamente complexo devido ao forte gradiente físico-químico, mudança na composição da água, variações das concentrações de material particulado em suspensão e processos hidrodinâmicos (ALLAN, 1990).

Os sedimentos de ambientes de água doce e marinha são os reservatórios naturais de detritos físicos e biológicos e de uma ampla variedade de compostos químicos, servindo também como fontes poluidoras não-pontuais (SIQUEIRA, 2003). Os metais pesados são transportados para os sedimentos pela lixiviação ocasionada nos continentes, principalmente como espécies adsorvidas ou co-precipitadas nas películas dos óxidos e hidróxidos e matéria orgânica; e com a redução dos oxi-hidróxidos de ferro e manganês esses metais são depositados nos sistemas aquáticos (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983). A tendência natural dos complexos metálicos é de se adsorverem à matéria orgânica ou mesmo aos sedimentos de granulometria fina e, nesses casos, podem ser assimilados por organismos, tornando-se parte da cadeia trófica (DA SILVA *et al.,* 1997).

De acordo com Masutti, Panitz e Pereira (2000), a fração biodisponível é definida como a fração da concentração total de metais em cada reservatório abiótico que é ingerida pelos organismos. Fiszman, Pfeiffer e Lacerda (1984) advogam que os teores de metais pesados em organismos bentônicos são freqüentemente correlacionados à fração biodisponível do metal com relação ao conteúdo total dos sedimentos, onde incluem os metais adsorvidos aos sítios trocáveis na superfície da partícula sedimentar.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo geoquímico da avaliação ambiental da ocorrência de metais pesados (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu e Zn) em sedimentos pelíticos superficiais da PCA no trecho compreendido entre a foz do rio Pará (PA) e o cabo Orange (AP).

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de sedimentos de fundo foram coletadas a bordo do NOc *Antares* da Marinha de Guerra do Brasil, durante as operações Norte II (13 a 23 de outubro de 1997) e Norte III (30 de abril a 29 de junho de 1999), nos períodos de descargas mínima e máxima do sistema amazônico, respectivamente. Os pontos de coleta foram determinados por meio do GPS (Global Positionning System).

As amostras foram coletadas (+/-1kg) mediante o uso de um testemunhador do tipo *box corer* e amostrador pontual do tipo *van Veen* a região da plataforma estudada. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno, codificadas e preservadas em freezer a uma temperatura de -20°C. Para a execução desse trabalho, foram selecionadas 16 amostras de sedimentos superficiais localizadas a uma isóbata de até 40 m de profundidade (Figura 1).

As amostras foram submetidas à secagem em estufa, sob temperatura não superior a 50°C, evitando-se com isso a destruição de alguns argilominerais (SALOMONS; FORSTNER, 1984).

Para a terminação dos teores de Al_2O_3, foi utilizado o método clássico da titrimetria através da complexação pelo EDTA, utilizando como indicador a ditizona (LEPREVOST, 1975).

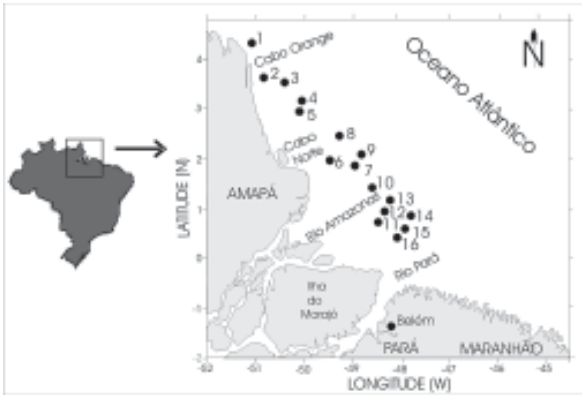

Figura 1. Mapa de localização das amostras coletadas e estudadas.

A perda ao fogo (PF) foi realizada seguindo a metodologia da gravimetria (JEFFERY, 1975).

Para a determinação da composição química total dos metais (fração total), foi pesada uma alíquota de 0,5 g da amostra seca (duplicatas) em balança analítica e submetida ao tratamento ácido. Inicialmente foi adicionada aos sedimentos secos e pesados a mistura de 5 mL de ácido nítrico (HNO3), 2ml de ácido perclórico ($HCLO_4$) e 20ml de ácido fluorídrico (HF) e levou-se à secura. Repetiu-se o procedimento. Então, adicionaram-se 10 ml de ácido clorídrico (HCl) 6M e levou-se à secura novamente. Posteriormente, acrescentou-se 10ml de ácido clorídrico (HCl) 6M e levou-se à fervura para dissolução do sais. Esse método está de acordo com o protocolo analítico modificado de Förstner e Wittmann (1983). As amostras foram analisadas via espectrofotometria da absorção atômica para os elementos Fe, Mn, Cr, Ni, Cu e Zn.

Os metais fracamente ligados aos sedimentos (fração móvel) foram obtidos com lixiviação de 1 ± 0,001 g de amostra seca pelo processo de lixiviação com HCl 0,1N (v/v) durante um período de 24 horas sob agitação contínua na razão sólido/líquido de 1:20 (g/ml) à temperatura ambiente. O produto dessa lixiviação foi deixado em repouso por 24 horas para decantação, depois centrifugado e filtrado em papel de filtro Whatman nº 44 de velocidade lenta à pressão ambiente. Os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos de 25 ml e avolumados com solução de HCl (1%). Essa metodologia está baseada em trabalhos realizados por Duinker e Nolting (1976); Chester (1978); Siqueira e Braga (1999, 2000) e Siqueira (2000, 2003). Posteriormente, as amostras foram transferidas novamente para frascos de polietileno de 50 ml e levadas à análise via espectrofotometria da absorção atômica para os elementos Fe, Mn, Cr, Co, Cu, Zn e Ni.

Para os cálculos da porcentagem biodisponível utilizou-se a seguinte equação matemática citada em trabalho de Souza *et al.* 1986 *apud* Siqueira (2000, 2003);

$$\% \text{ BD} + \frac{Cm}{Ct} \times 100$$

Sendo

C_m - concentração da fase móvel do metal;

C_t - concentração total do metal na amostras.

Segundo esses autores, o percentual biodisponível é considerado relevante quando as suas concentrações ultrapassam um valor superior a 40% na fração biodisponível, demonstrando que nesses sedimentos há características de poluição. Já para Siqueira (2000), se os valores forem inferiores a esse percentual, provavelmente indicam apenas a mobilidade natural dos metais nos sedimentos analisados.

De acordo com Müller (1979) *apud* Förstner e Salomons (1980), uma medida quantitativa da poluição por metais pesados em sedimentos aquáticos pode ser determinada pelo índice de geoacumulação (I_{geo}), que reflete o enriquecimento relativo de um dado metal em um determinado

sistema ou sub-sistema (Tabela 1). Esse índice pode ser calculado pela seguinte equação matemática:

$$I_{Geo} = \log_2 + \frac{Cn}{1,5 \times B_n}$$

Sendo

Cn - representa a concentração média do elemento n na fração fina do sedimento;

B_n - background geoquímico do elemento n em sedimentos argilo-siltosos;

1,5 - fator de correção dos efeitos litogênicos.

Tabela 1. Classificação de sedimentos pelo grau de poluição de acordo com Müller (1979) *apud* Förstner (1980).

Acumulação no Sedimento (I_{GEO})	Classe (I_{GEO})	Intensidade de Poluição
> 5	6	muito forte
> 4 - 5	5	forte e muito forte
> 3 - 4	4	forte
> 2 – 3	3	moderadamente forte
> 1 – 2	2	moderada
> 0 – 1	1	ausente e moderada
< 0	0	ausente

Para verificar regiões anômalas foi aplicado o cálculo do fator de enriquecimento (x) utilizando a equação 3 modificada de Kim, Yang e Kodama (1998). Para Belkin e Sparck, 1993 *apud* Siqueira (2000), quando o x=1, a principal fonte do metal é considerada como sendo a crosta da Terra; se x>1, então existem fontes adicionais, além da entrada natural; e se x<1, a fonte local pode ter sido diluída por algum tipo de material, como carbonatos. Como amostras de referência foram utilizados dados de Turekian e Wedepohl (1961) e Wedepohl (1995) (Tabela 2).

$$\xi = a/b$$

Sendo

a - relação metal/alumínio na amostra analisada;

b - relação metal/alumínio no material de referência

Tabela 2. Valores de referência de folhelhos de alguns elementos estudados. (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961).

METAIS	BASE ($\mu g/g$)
Cu	45
Ni	68
Zn	95
Mn	850
Cr	90
Co	19

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de Al_2O_3 variaram de um mínimo de 7,79% até um máximo de 23,45%. Esses valores são devidos à presença de argilominerais, principalmente a caulinita, que, segundo Lima (2003), é o principal contribuinte de Al para os sedimentos da Plataforma Continental do Amazonas. Em sedimentos marinhos, o Al dissolvido pode reagir com os oxi-hidróxidos de Fe e pode ser também complexado pela matéria orgânica (MACKIN; ALLER, 1986).

O percentual médio obtido do Fe (em termos de Fe_2O_3) nas amostras de sedimentos com relação ao conteúdo total foi de 3,69 ± 1,29%, apresentando um máximo de 5,3% e mínimo de 1,32%. Na fração geoquímica móvel, os valores de Fe variaram de um mínimo de 0,18% a um máximo de 1,23%, nas estações NIII-51 e NIII-17, respectivamente, com média de 0,54 ± 0,23% (Tabela 3). Para o percentual biodisponível, observou-se uma variação, entre máximo e mínimo, de 39,05 e 6,11%, respectivamente, apresentando uma média de 16,26 ± 7,92%, mostrando um caráter natural do elemento no ambiente.

O Mn foi o elemento que, em termos de biodisponibilidade, teve uma acentuada porcentagem, sendo as concentrações mínima e máxima determinadas na fração móvel de 97 a 733 mg kg^{-1} (estações NII-97 e NIII-17), respectivamente (Tabela 5), com média de 360,75 ± 197,61 mg kg^{-1}. Para a fração geoquímica total, os valores mínimo e máximo

Tabela 3. Concentração dos metais na fração total, móvel e percentual biodisponível.

Amost.	Fe total (ppm)	Fe móvel (ppm)	% Biod.	Ni total (ppm)	Ni móvel (ppm)	% Biod.	Zn total (ppm)	Zn móvel (ppm)	% Biod.	Cu total (ppm)	Cu móvel (ppm)	% Biod.	Co total (ppm)	Co móvel (ppm)	% Biod.	Cr total (ppm)	Cr móvel (ppm)	% Biod.	Mn total (ppm)	Mn móvel (ppm)	% biod.
NIII 01	50583	7406	14,64	79	10	12,66	151	34	22,52	46	20	43,48	65	7	10,77	79	2	2,53	862,5	551	63,88
NIII 17	45517	12328	27,08	60	9	15	117	26	22,22	36	11	30,56	49	8	16,33	66	1	1,52	887	733	82,64
NIII 19	48362	5424	11,22	66	<LD	-	153	21	13,73	40	10	25,00	57	6	10,53	70	1	1,43	939	591	62,94
NIII 31	48138	6479	13,46	67	<LD	-	137	22	16,06	36	12	33,33	57	6	10,53	67	1	1,49	839	544	64,84
NIII 32	45858	4179	9,11	59	<LD	-	123	24,5	19,92	36	13	36,11	42	6	14,29	67	1	1,49	778	556	71,47
NIII 37	24799	4337	17,49	52	<LD	-	120	18	15,00	31	7	22,58	43	5	11,63	49	1	2,04	553	273	49,37
NIII 51	29476	1801	6,11	43	<LD	-	68	21	30,88	19	16	84,21	28	5	17,86	38	<LD	<LD	382	202	52,88
NII 57	28750	5610	19,51	45	<LD	-	106	18	16,98	20	4	20,00	33	5	15,15	40	1	2,50	387	154	39,79
NII 60	53030	4720	8,90	58	<LD	-	167	14	8,38	75	4	5,33	56	4	7,14	60	0,403	0,67	771	160	20,75
NII 74	40060	5549	13,85	72	<LD	-	105	21	20,00	33	8	24,24	44	5	11,36	61	1	1,64	641	432	67,39
NII 78	41379	5667	13,70	68	<LD	-	105	19	18,10	31	7	22,58	53	5	9,43	62	1	1,61	671	398	59,31
NII 79	43311	5110	11,80	68	<LD	-	135	19	14,07	31	8	25,81	50	5	10,00	67	1	1,49	716	461	64,39
NII 80	42512	6998	16,46	65	<LD	-	135	21	15,56	33	9	27,27	52	6	11,54	64	2	3,13	502	295	58,76
NII 97	15811	3143	19,88	30	<LD	-	40	9	22,50	12	1	8,33	20	5	25,00	26	3	11,54	198	97	48,99
NII 98	20709	3712	17,92	33	<LD	-	61	12	19,67	11	2	18,18	23	5	21,74	25	1	4,00	248	137	55,24
NII 99	13226	5165	39,05	52	<LD	-	76	17	22,37	16	4	25,00	37	5	13,51	38	1	2,63	422	188	44,55
Média	36970,0	5476,75	16,26	57,31	1,19	1,73	112,4	19,78	18,62	31,63	8,50	28,25	44,31	5,50	13,55	54,94	1,15	2,48	612,28	360,75	56,70
Mínimo	13226,0	1801,00	6,11	30,00	0	0	40,00	9,00	8,38	11,00	1,00	5,33	20,00	4,00	7,14	25,00	0,00	0,00	198,00	97,00	20,75
Máximo	53030,0	12328,0	39,05	79,00	10,00	15,00	167,0	34,00	30,88	75,00	20,00	84,21	65,00	8,00	25,00	79,00	3,00	11,54	939,00	733,00	82,64
D. Médio	11131,2	1462,47	5,45	11,11	2,08	3,03	28,26	4,03	3,89	10,25	3,94	10,80	10,56	0,75	3,63	14,20	0,44	1,43	199,25	172,50	10,67
D. Padrão	12903,4	2307,98	7,92	13,91	3,25	4,74	35,84	5,77	5,12	15,43	5,13	17,62	13,10	0,97	4,74	16,58	0,68	2,59	234,37	197,61	14,35

Amost. (amostragem); Biod. (biodisponível); <LD (abaixo do limite de detecção); D. Médio (desvio médio); D. Padrão (desvio padrão).

foram de 198 a 939 mg kg^{-1} (estações NII-97 e NIII-19), respectivamente, com média de 612,28 ± 234,37 mg kg^{-1} (Tabela 3). Com relação ao percentual médio biodisponível foi de 56,7 ± 14,35 %, com mínimo de 20,75% e máximo de 82,64%, respectivamente (Tabela 3). Isso mostra que o Mn é bastante biodisponível para a biota marinha nessa região. O Mn encontra-se, muitas vezes, incorporado em certos minerais, tais como biotita e honrblenda, nas posições de outros elementos de mesma carga e de tamanho semelhante, como Fe (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984). Segundo Patchineelam (1999), os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são carreadores importantes de numerosos elementos-traço, uma vez que seus ciclos podem influenciar decisivamente a química da sedimentação marinha durante os processos diagenéticos.

As concentrações mínima e máxima de Cr, determinadas na fração móvel, foram de 0,4 e 3 mg kg^{-1} (estações NII-60 e NII-97), respectivamente (Tabela 3). O valor médio para a fração móvel foi de 1,15 ± 0,68 mg kg^{-1}. Na fração geoquímica total o valor mínimo e máximo foi de 25 e 79 mg kg^{-1} (estações NII-98 e NIII-01), respectivamente. O valor médio para essa fração total foi de 54,94 ± 16,58 mg kg^{-1}. O valor médio encontrado ficou próximo ao do teor médio de 59 mg kg^{-1} em estudos realizados na costa amapaense (ANDRADE; PATCHINEELAM, 2000) e dentro do intervalo (13 a 80 mg kg^{-1}) determinado por Siqueira (2003) em sedimentos de fundo provenientes dessa plataforma continental. De maneira geral, o Cr não-detritível é transportado aos sedimentos de fundo pela matéria orgânica, especialmente de origem terrestre e pelo recobrimento dos grãos por oxi-hidróxidos de Fe e Mn (FÖRSTNER; WITTMAM, 1983). De forma genérica, o Cr apresentou um baixo percentual biodisponível para biota e valores relativamente iguais na fração geoquímica móvel, com média de 2,48 ± 2,59 %, com 0 e 11,54% de mínimo e máximo, respectivamente (Tabela 5). Há uma diminuição nos teores de Cr, tanto na fração móvel como na fração total, nos sedimentos analisados, quando ocorre um afastamento das áreas fontes (sistema fluvial do Amazonas e Pará).

Com relação ao Ni as concentrações na fração total oscilaram de 30 a 79 mg kg^{-1}, com média de 57,31 ± 13,91 mg. kg^{-1} para a região da plataforma estudada. O valor médio determinado no trabalho atual apresenta uma certa similaridade com o (45,84 mg kg^{-1}) determinado por Siqueira e Braga (1999) na costa amapaense. Há que se referir que apenas as estações NIII 01 e NIII 17 destacaram-se, apresentando porcentuais de biodisponibilidade na ordem de 12,56 e 15%, respectivamente.

Para o Cu, os teores determinados na fração total oscilaram entre 11 a 75 mg kg^{-1}, com média de 31 ± 15,43 mg kg^{-1} para a região de estudo. De certa forma, o teor médio obtido no trabalho atual ficou de acordo com o determinado de 38,3 mg kg^{-1} em sedimentos de fundo coletados na costa amapaenses (ANDRADE; PATCHINEELAM, 2000) e próximo da concentração média (34 mg kg^{-1}) obtida por Siqueira (2003) para essa região de estudo. De maneira geral, o Cu é menos solúvel em ambientes redutores do que em ambientes oxidantes, com isso uma pequena variação no pH e a presença de sulfato fazem com que esse metal traço seja depositado no sedimento de fundo (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983). A concentração mínima e máxima determinada na fração geoquímica móvel para Cu foi de 1 e 20 mg kg^{-1}, estações NII 97 e NIII 01, respectivamente (Tabela 3). O valor médio para essa fração foi de 8,5 ± 5,13 mg kg^{-1}. Os valores mínimo e de máximo obtidos na fração geoquímica total foram de 11 e 75 mg kg^{-1}, estações NII 98 e NII 60, respectivamente. Em geral, a maior fração do Cu foi encontrada como não-biodisponível, isto é, associada à fração geoquímica total. A concentração do Cu nos sedimentos de fundo da PCA mostra uma distribuição decrescente em direção ao mar aberto, tanto na fração móvel como na total, ficando muito de acordo com extensos trabalhos realizados por

Siqueira (2000, 2003) nessa plataforma, que em resumo admite que há uma tendência de diminuição e diluição das concentrações de muitos metais traço em direção à quebra da plataforma, em função de uma possível perda de capacidade de transporte de sedimentos pelos rios Amazonas e Pará, além do efeito de diluição do substrato marinho e de origem biogênica.

A concentração máxima e mínima determinada na fração geoquímica móvel de Zn foi de 34 e 9 mg kg^{-1} (estações NIII 01 e NII 97), respectivamente (Tabela 5). O valor médio para essa fração foi de 19,78 ± 5,77 mg kg^{-1}. Os valores mínimo e máximo, na fração geoquímica total, foram de 40 e 153 mg kg^{-1}, estações NII 97 e NIII 19, respectivamente. O valor médio para essa fração foi de 112,4 ± 35,84 mg kg^{-1}. O percentual biodisponível médio determinado de Zn foi de 18,62 ± 5,12 %, com relação ao conteúdo total. De maneira geral, os resultados mostram que o Zn encontra-se em maior proporção ligado à fração móvel e em menor escala à estrutura de minerais mais resistentes (silicatos e outros minerais refratários) indicando, assim, que esse elemento sofre ação dos fenômenos de adsorção e precipita nas formas convencionais de oxi-hidróxido de Fe e Mn.

A Tabela 4 mostra os resultados dos cálculos matemáticos para o índice de geoacumulação para os elementos analisados para a região de estudo. Os valores de *background* foram retirados dos trabalhos de Turekian e Wedepohl (1961) relativos aos valores de referência dos folhelhos e Wedepohl (1995), relativo aos valores de referência da crosta terrestre (Tabela 2). A Tabela 4 mostra a classificação I_{geo} nos sedimentos por ordem de poluição.

De acordo com a Tabela 4, pode-se observar que os metais estão presentes dentro em seus níveis basais, não tendo, ainda, uma contribuição antropogênica expressiva. O único que se diferenciou dos demais foi o cobalto, que obteve para o I_{geo} uma classificação moderada (classe 1).

A Tabela 5 apresenta os resultados dos cálculos para as análises de fator de enriquecimento para os metais estudados na região da PCA.

Os resultados apresentados mostram, também, uma homogeneidade para o fator de enriquecimento para os metais pesados analisados, comprovando através desse método que os metais estão presentes em seus níveis basais. A única exceção também é para o cobalto, que apresentou um x>1.

A Tabela 6 refere-se aos valores numéricos obtidos por tratamento estatístico, utilizando o *software* Statistica version 5, envolvendo 16 parâmetros, aí incluídos os resultados analíticos para os teores de componentes maiores e menores de rochas (Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Mn, Ti, P), elementos traços (Cr, Co, Ni, Zn) e as frações areia e silte+argila, visando ao estudo das correlações lineares.

Considerando a mineralogia dominante nesses sedimentos (caulinita e ilita), foi obtida uma boa correlação negativa para o Al-areia (-0,92) e uma correlação negativa intermediaria Mg-areia (-0,51), mostrando uma proporcionalidade inversa para esses

Tabela 4. Resultados para a classificação I_{geo} nos sedimentos estudados.

Elementos	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Ni
Classificação I_{geo}	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)	Classe 0 (Ausente)

Tabela 5. Classificação fator de enriquecimento para os sedimentos estudados.

Elementos	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Ni
ξ	<1	<1	<1	>1	<1	<1	<1

pares formados, enquanto que para a fração silte + argila as correlações positivas são significativas para o Al (0,88) e menos significativas para o Mg (0,43).

Acompanham o Al, o Fe (correlação Al-Fe 0,94), o Ti (Al-Ti 0,71), o P (Al-P 0,71) e o Mn (Al-Mn 0,63), considerando associações entre elementos maiores e menores, e o Al (um dos componentes maiores na mineralogia). As associações entre Al e P e Fe e P sugerem a ocorrência dos fosfatos de Al e Fe; por sua vez, a ocorrência de fosfato de cálcio fica descartada considerando o valor numérico negativo (-0,07) para a correlação entre Ca e P.

Correlações mais ou menos significativas aparecem entre Al e os elementos traços: 0,78 (Al-Cr), 0,76 (Al-Ni), 0,65 (Al-Co) e 0,55 (Al-Zn). Tais valores sugerem que esses metais encontram-se associados aos argilominerais e minerais primários resistatos. Por sua vez, valores mais ou menos significativos para as correlações com o Fe (0,68 para o Cr, 0,63 para o Ni e 0,53 para o Co) sugerem associações mais ou menos pronunciadas com os oxi-hidróxidos e hidróxidos de Fe.

Na Tabela 6 pode-se observar uma forte correlação entre o Al e os demais elementos, levando a confirmação da presença dos aluminossilicatos (ilita e caulinita, principalmente) e também da existência de resíduos de minerais pesados que possuem os outros metais em sua estrutura.

Observam-se, também, boas correlações entre alguns elementos, como Cu, Ni, Cr, Zn e Co, com o alumínio indicando a afinidade mineralógica com as assembléias de minerais existentes na plataforma, onde, segundo Ivo e Figueiredo (1995), encontram-se minerais opacos (magnetita, ilmenita, óxidos hidratados), hornblenda, hiperstênio, augita, entre outros, que são minerais facilmente intemperizados pelos processos físicos intensos na região. Milliman *et al.* (1972) relataram que os sedimentos mais grosseiros do rio Amazonas são caracterizados por serem imaturos, subarcósicos e possuirem um alto teor de minerais pesados instáveis (1 a 8%).

Estudos realizados por Landim *et al.* (1983), no leito do rio Amazonas, constataram que grande parte

Tabela 6. Matriz de correlações dos elementos analisados para os sedimentos da PCA (N=16; p<0,05).

	Al	Mg	Ca	Na	K	Fe	Mn	Ti	P	Cr	Co	Ni	Zn	Areia	S+A
Al	1														
Mg	**0.54**	1													
Ca	-0.46	-0.44	1												
Na	0.32	0.17	-0.45	1											
K	**0.80**	**0.84**	-0.38	0.31	1										
Fe	**0.94**	**0.58**	-0.39	0.24	**0.79**	1									
Mn	**0.63**	**0.82**	**-0.71**	0.29	**0.70**	**0.60**	1								
Ti	**0.71**	**0.74**	**-0.75**	0.47	**0.76**	**0.59**	**0.87**	1							
P	**0.71**	0.24	-0.07	0.10	**0.52**	**0.71**	0.24	0.23	1						
Cr	**0.78**	**0.73**	**-0.72**	0.40	**0.78**	**0.68**	**0.90**	**0.95**	0.28	1					
Co	**0.65**	**0.67**	**-0.78**	**0.53**	**0.66**	**0.53**	**0.89**	**0.90**	0.14	**0.93**	1				
Ni	**0.76**	**0.56**	**-0.77**	**0.51**	**0.68**	**0.63**	**0.80**	**0.92**	0.30	**0.94**	**0.92**	1			
Zn	**0.55**	**0.75**	**-0.72**	**0.56**	**0.66**	0.42	**0.83**	**0.88**	0.09	**0.87**	**0.91**	**0.78**	1		
Areia	**-0.92**	**-0.51**	0.48	-0.35	**-0.74**	**-0.87**	**-0.60**	**-0.75**	**-0.52**	**-0.81**	**-0.64**	**-0.79**	**-0.54**	1	
S+A	**0.88**	0.43	**-0.54**	0.46	**0.67**	**0.79**	**0.56**	**0.74**	**0.47**	**0.79**	**0.68**	**0.83**	**0.56**	**-0.96**	1

S+A – Silte + Argila; Em negrito correlações > 50

desses minerais pesados são derivados de áreas constituídas por rochas básicas e ultrabásicas (minerais primários) e rochas ácidas de origem andina e dos escudos pré-cambrianos ao norte e ao sul do rio Amazonas, e concluíram que na foz do Amazonas também ocorre a presença desses minerais andinos, além de observarem que alguns minerais instáveis, como hiperstênio, augita e anfibólio, apresentam-se idiomórficos mesmo junto à foz. Milliman e Meade (1983) encontraram limonita presumidamente de origem autigênica nos sedimentos do Amazonas. Maiores detalhes sobre aos estudos estatísticos, mineralógicos, propriedades geoquímica e oceanográfica, distribuição dos elementos maiores, menores e traços podem ser consultadas em minuciosos trabalhos realizados por Lima (2003) e Siqueira (2003) na região de estudo.

CONCLUSÕES

As análises dos metais pesados nas frações móvel e total sugerem que apenas uma fração desses metais esteja ligada aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, ou seja, esses metais possuem alguma mobilidade e que a maior parte está inserida na matriz mineralógica de minerais pesados. Isso pode ser bem constatado pelas correlações observadas entre o Fe e o Mn com os demais metais, como entre o Fe e Ni (0,68), Fe e Cr (0,63), Mn e Ni (0,80), Mn e Cr (0,90), dentre outros.

As análises químicas e os cálculos matemáticos indicam que o Mn é o elemento de maior percentual biodisponível (56,7%) para o ambiente, podendo ser assimilado ou não pela cadeia trófica.

De acordo com os critérios ambientais utilizados, o Co foi o que mais chamou atenção pelo fato de ter uma classificação moderada e ter efeito de uma provável fonte adicional para a região ($x>1$ e $I_{geo}=1$), mas ficou caracterizado que não só o Co, mas todos os outros metais, estão associados aos seus estados naturais, ou seja, ligados à suas respectivas fases mineralógicas.

REFERÊNCIAS

ALLAN, R. J. 1990. Estuarine and coastal water contamination, an issue for the 1990's. In: ALLAN, R. J. *et al.* (Ed.). **Fate and Effects of Toxic Chemicals in Large Rivers and Their Estuaries.** Amsterdam: Elsevier. p. 1-8.

ANDRADE, R. C. B.; PATCHINEELAM, S. R. 1999. Distribuição de metais-traço carreados pelo rio Amazonas: costa norte amapaense. **Rev. Esc. Minas,** Ouro Preto, v. 52, n. 4, p. 263-267.

CHESTER, R. 1978. **The partitioning of trace elements in sediments.** [S.l.:s.n.]. Comitata Nazionale Energia Nucleare. 28 p.

DA SILVA, E. M. *et al.* 1997. Concentrações de metais traços no terraço marinho de Jauá–Interlagos (Camaçari–Bahia). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6., Salvador. **Anais...** Salvador: [s.n.]. p. 96-99.

DUINKER, J. C.; NOLTING, R. F. 1976. Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea Neth. **J. Sea Res**., v. 10, p. 71-102.

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. **Environ. Technol. Lett**., v. 5, p. 567-575.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assessment of sources and intensities. **Environmental Technology Letters**, v. 1, p. 494-505.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. 1983. **Metal Pollution in the Aquatic Environment.** Berlin: Springer–Verlag. 486 p.

GONÇALVES, C. 1997. **Aplicação do método de ativação neutrônica à determinação de mercúrio total e outros elementos de interesse em amostras de solo e sedimento da Serra do Navio e bacia do rio Vila Nova, Estado do Amapá.** 166 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, IPEN, São Paulo.

IVO, J. M. F.; FIGUEIREDO JR., A. G. 1996. Concentrações de minerais pesados associados à morfologia da Plataforma Continental do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39. **Anais**... [S.l.:s.n.]. p. 440-442.

JEFFERY, P. G. 1975. **Chemical methods of rock analysis**. 2. ed. [S.l.]: Pergamon Press. 525 p.

KIM, G.; YANG, H. S.; KODAMA, Y. 1998. Distributions of transition elements in the surface of the Yellow Sea. **Cont. Shelf Res**., v. 18, p. 1531-1542.

LEPREVOST, A. 1975. **Química Analítica dos Minerais**. [S.l.]: Editora Livros Técnicos e Científicos. 391 p.

LIMA, E. A. R. 2003. **Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da Plataforma Continental do Amazonas no trecho compreendido entre a foz do rio Pará e o cabo Orange**. 112 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém.

MACKIN, J. E.; ALLER, R. C. 1986. The effects of clay mineral reactions on dissolved aluminum distributions in sediments and waters of the Amazon continental shelf. **Continental Shelf Research,** v. 6, p. 245-262.

MASUTTI, M B.; PANITZ, C. M. N.; PEREIRA, N. C. 2000. Biodisponibilidade e bioconcentração de metais–traço no manguezal do Itacorubi (Florianópolis, SC). In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA "ECOTOXICOLOGIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL: PERSPECTIVAS PARA O SÉCULO XXI, 6. REUNIÃO DA SETAC LATINO-AMERICANA, 3. **Anais**... [S.l.:s.n.]. p. 207-219.

MEADE, R. H.; DUNNE, J. E.; RICHEY, U.; SALATI, E. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River estuary. **Nature,** v. 278, p. 161-163.

PATCHINEELAM, S. R. 1999. Especiação de elementos-traço, fósforo e piritização nos sedimentos a noroeste da Plataforma Continental Amazônica. In: SIMPÓSIO DA GEOLOGIA DA AMAZÔNIA (SBG/NO), 6., Manaus. **Anais...** Manaus/Brasil. p. 72-73.

SALOMONS. W.; FORSTNER, V. 1984. **Metals in the hidrocycle**. Berlin: Springer–Verlag. 340 p.

SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S. 1999. Availability of Fe, Mn, Cr and Zn in the muddy sediments on the Amazonian Continental Shelf. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO SOBRE CIÊNCIA DEL MAR, 8., Trujillo, Peru. **Anais**... Trujillo, Peru. p. 825-826.

SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S. 2000. Avaliação da dinâmica e da biodisponibilidade de Zn, Ni, Co e Pb para a biota a partir de sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, nordeste da Amazônia. In: ESPÍNDOLAS, E. L. G. *et al.* (Ed.). **Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI**. [S.l.:s.n.]. p. 241-265.

SIQUEIRA, G. W. 2000. **Estudos dos teores e biodisponibilidade de metais pesados (Cr, Co, Ni, Zn, Cu, Fe e Mn), em sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, entre os Cabos Orange e Norte (AP).** 127 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SIQUEIRA, G. W. 2003. **Estudos dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte do Brasil).** 386 f. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. **Bull. Geol. Soc. Am.**, v. 72, p. 175-192.

WEDEPOHL, K. H. 1995. The composition of the continental crust. **Geochimica Cosmochimica ACTA**, v. 59, n. 7, p. 1277-1232.

Recebido:10/02/2004
Aprovado: 19/04/2005