



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA AMBIENTAL

RENATA CAIADO CAGNIN

**GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO, DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS
E DOS METAIS PESADOS Cr, Zn, Ni e Pb NAS PLATAFORMAS
CONTINENTAIS DO RIO DOCE (ES) E DE ABROLHOS (BA)**

ARACRUZ

2018

RENATA CAIADO CAGNIN

**GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO, DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS E DOS
METAIS PESADOS Cr, Zn, Ni e Pb NAS PLATAFORMAS CONTINENTAIS DO
RIO DOCE (ES) E DE ABROLHOS (BA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

Orientador (a): Prof (a). Dra. Valéria da Silva Quaresma

ARACRUZ

2018

RENATA CAIADO CAGNIN

GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO, DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS, E DOS METAIS PESADOS Cr, Zn, Ni e Pb NAS PLATAFORMAS CONTINENTAIS DO RIO DOCE (ES) E DE ABROLHOS (BA)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Oceanografia Ambiental.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof (a). Dra. Valéria da Silva Quaresma – Orientadora
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof. Dr. Fabian Sá – Examinador Interno
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto – Examinador Interno
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof(a). Dr(a). Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima – Examinador Externo
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Prof. Dr. José Antônio Baptista-Neto – Examinador Externo
Universidade Federal Fluminense/UFF

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a professora e orientadora Valéria da Silva Quaresma e ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Ambiental da UFES (PPGOAm) por me dar a oportunidade de ingressar em um mundo novo além da área biológica, à qual me dediquei por tantos anos. Nessa jornada desafiadora e de tantas descobertas, sobretudo pessoais, tive a oportunidade de conhecer grandes pesquisadores no Laboratório de Oceanografia Geológica (LaBOGeo) e de fazer verdadeiros e eternos amigos, aos quais direciono também minha gratidão.

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-29) pela concessão da bolsa de estudos, ao CNPQ pelo apoio financeiro na pesquisa (MCTI/CNPq No. 14/2013) e ao Programa de Doutorado Sanduíche (PDSE) da CAPES, pela oportunidade de conhecer o mundo científico no exterior.

Aos familiares e amigos da vida,

Obrigada!

RESUMO

Visando conhecer os diferentes aspectos geoquímicos de um trecho da plataforma continental leste do Brasil, que compreende as plataformas continentais do Rio Doce (PCRD) e dos Abrolhos (PCA), esta tese investiga, por meio da análise do sedimento de quatro testemunhos (± 3 m), as fontes e fatores condicionantes ao enriquecimento do arsênio (As); a ocorrência dos elementos terras raras (ETRs) e sua relação com os processos deposicionais nas plataformas continentais; e o enriquecimento e background dos metais pesados de interesse ambiental Cr, Zn, Ni, Pb. O sedimento da PCRD depositado nos últimos séculos está altamente contaminado por As ($FE = 15$ e $I_{geo} = 4$), moderadamente contaminado por Cr, Ni, Zn e Pb ($I_{geo} = 2$) e enriquecido em ETR ($FE = 5$). Esse cenário é originado pela forte influência do material trazido pelo Rio Doce, que origina um padrão diferenciado de sedimentação em relação a PCA. O testemunho mais enriquecido em As, ETRs e metais pesados está presente na plataforma ao sul do Rio Doce, devido à influência atual da descarga fluvial. A PCA não está contaminada pelos metais analisados e observa-se apenas um leve enriquecimento no sedimento superficial da plataforma interna oriundo da urbanização recente na região. Propõe-se que uma das principais fontes de sedimento enriquecido pelos elementos químicos, especialmente o As, na PCRD seja o input do rio e os impactos causados pela mineração da bacia hidrográfica. O background geoquímico mostra enriquecimento natural de todos os elementos analisados em ambas as plataformas continentais. Em geral, os mesmos fatores determinam o aporte natural de As, ETR e do Cr, Zn, Ni, Pb nas plataformas continentais estudadas, onde o incremento está relacionado aos processos exógenos, a remobilização do sedimento e a ocorrência de óxidos de Fe e Mn. Uma das principais fontes naturais dos elementos químicos é Grupo Barreiras, tendo em vista a assinatura geoquímica correlata a esta formação encontrada na região de estudo. O incremento de ETR e dos metais pesados nos estrados mais profundos do testemunho ao norte do Rio Doce e na depressão de Abrolhos pode estar ligado a maior deposição de material detrítico enriquecido pela drenagem continental em período de nível do mar mais baixo. No caso da PCRD, este incremento pode ainda indicar posicionamento pretérito da desembocadura do Rio Doce para o norte. O enriquecimento do sedimento em As, Cr, Ni, Zn e Pb fracamente advorvidos fornece riscos ambientais

associados a biodisponibilização desses elementos para a coluna d'água. Esta tese fornece, ainda, dados inéditos importantes sobre a geoquímica de um trecho da plataforma continental leste brasileira recentemente atingido pelo rejeito de minério do Desastre de Mariana, fazendo com que o background geoquímico presente neste trabalho seja de extrema importância para o entendimento dos reais impactos causados nessa região.

Palavras-chave: Arsênio, Elementos Terras Raras, metais pesados, background geoquímico, Plataforma Continental.

ABSTRACT

Aiming to know the different geochemical aspects of the Brazilian east continental shelf, which includes the Doce River Continental Shelf (DRCS) and Abrolhos Continental Shelf (ACS), this thesis investigates, through the analysis of four sediment cores (± 3 m), the sources and carrier phases that lead to the enrichment of arsenic (As); the occurrence of rare earth elements (ETRs) and their relationship to depositional processes; and the enrichment and background of heavy metals of potential environmental risk Cr, Zn, Ni, Pb in both continental shelves. The PCRD sediment deposited in recent centuries is highly contaminated by As (FE = 15 and Igeo = 4), moderately contaminated with Cr, Ni, Zn and Pb (Igeo = 2) and enriched in ETR (FE = 5). This feature is due to the strong influence of the sediment brought by the Doce River, which originates a differentiated pattern of sedimentation in relation to PCA. The core most enriched in As, ETRs and heavy metals is on the south of the DRCS, due to the current influence of fluvial discharge. The PCA is not contaminated by the analyzed metals and only a slight enrichment is observed in the superficial sediment of the inner shelf (T06) that comes from the recent urbanization in the region. It is proposed that one of the main sources of sediment enriched by the chemical elements, especially As, in the PCRD is the input of the river and the impacts caused by the mining of the river basin. The geochemical background shows natural enrichment of all elements analyzed on both continental shelves. In general, the same factors determine the natural contribution of As, ETR and Cr, Zn, Ni, Pb in the continental shelves studied, where the increment is related to the exogenous processes, the remobilization of the sediment and the occurrence of Fe and Mn oxides. One of the main natural sources of the chemical elements is the Barreiras Group, due to the similar geochemical signature to this formation found in the region of study. The increase of ETR and heavy metals in the deeper samples on the north of the Doce River and in the Abrolhos depression may be related to the higher deposition of enriched detrital material due to the greater influence of the continental drainage in the period of lower sea level. In the case of PCRD, this enrichment may also indicate past positioning of the mouth of the Rio Doce to the north. Sediment enrichment in As, Cr, Ni, Zn and Pb provides environmental risks associated with the bioavailability of these elements to the water column. This thesis provides important unpublished data on the

geochemistry of a stretch of the Brazilian East continental shelf recently hit by the iron ore tailings in the Mariana Disaster, making the geochemical background present in this work extremely important for the understanding of the real impacts caused in this region.

Keywords: Arsenic, Rare Earth Elements, metais pesados, geochemical background, Continental Shelf.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Mapa batimétrico das plataformas continentais do Rio Doce de de Abrolhos.....	26
Figura 2.2: Bacia hidrográfica do Rio Doce com a presença dos tabuleiros costeiros (Grupo Barreiras) e as regiões de mineração do Quadrilátero Ferrífero hachuradas.	28
Figura 2.3: Área amostral dos testemunhos T02 (Plataforma Sul do Rio Doce), T03 (Plataforma Norte do Rio Doce), T05 (Depressão de Abrolhos) e T06 (Plataforma Interna de Abrolhos).	31
Figure 3.1: Study area on the southeast Atlantic coast of Brazil. Blue panel) Doce River watershed in Minas Gerais (MG) and Espírito Santo (ES) states, with the main mine areas (red dashed line, Iron Quadrangle sector, MG state), the collapsed dam (black dot, MG state) and the river mouth to the Atlantic Ocean on the ES coast. Red Panel) Core sampling area on the Doce River and Abrolhos continental shelves. Cores: the SR1 and SR2 (for sedimentation rate) are at ~ 15 m depth on the Doce River continental shelf; the T02 (south of the river) and T03 (north of the river) are at ~ 30 m depth; the T05 (Abrolhos depression) is at 55.2 m depth; and the T06 (Abolhos inner shelf) is at 11.3 m depth. Altimetry between 15 m and 25 m corresponds to the Barreiras Group along the shore.	44
Figura 3.2: Sediment grain size expressed in percentage of gravel, medium to coarse sand, fine sand and mud (silt and clay) along the cores from the Doce River Continental Shelf (top panels) and Abrolhos Continental Shelf (bottom panels).	49
Figure 3.3: Calcium carbonate (CaCO ₃) content (in % of dry sediment) from the Doce River Continental Shelf cores (left panel; T02 (o), T03 (□)) and Abrolhos Continental Shelf cores (right panel; T04 (x), T06 (◇)).	50
Figure 3.4: Organic matter content (in % of dry sediment) from the Doce River Continental Shelf cores (left panel; T02 (o), T03 (□)) and Abrolhos Continental Shelf cores (right panel; T04 (x), T06 (◇)).	51

Figure 3.6: Total As, Fe and Mn content in sediment of T05 (-) and T06 (x) cores from the Abrolhos Continental Shelf. The red line corresponds to CONAMA's Level 1 (19 mg/kg).	53
Figure 3.7: Total and reactive As in sediment from the T02 (+), T03 (o), T05 (-) and T06 (x) cores. The red line corresponds to CONAMA's Level 1 (19 mg/kg) and the blue line to Level 2 (70 mg/kg).	54
Figure 3.8: Arsenic enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) from the Doce River Continental Shelf cores (T02 and T03, left panels) and Abrolhos Continental Shelf cores (T05 and T06, right panels).....	55
Figura 4.1: Localização da série dos lantanídeos na tabela periódica. Fonte: Filho & Serra, 2014.	66
Figura 4.2: Mapa com as áreas de crátons arqueanos ao redor do mundo. Fonte: Kusky e Polat, 1999.	69
Figura 4.3: Depósitos de terras raras na plataforma continental do Brasil. Fonte: Cavalcanti, 2011.	72
Figura 4.4: Depósito e ocorrência de ETR no Brasil. Fonte: Lapido-Loureiro, 1994.....	72
Figura 4.5: Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano, analisados nos testemunhos T02 e T03 na PCRD. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressam uma amostra analisada.....	82
Figura 4.6: Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano, analisados nos testemunhos T05 e T06 na PCA. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressam uma amostra analisada.....	83
Figura 4.7: Anomalias de ocorrência do Ce/Ce* e Eu/Eu* expressas ao longo do perfil sedimentar dos testemunhos T02, T03, T05 e T06.	86
Figura 4.8: Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo.	88
Figura 4.9: Fracionamento dos ETR no perfil sedimentar do testemunho da depressão de Abrolhos (T05). Amostras da base vão de 340 cm a 140 cm e de topo de 140 cm a camada superficial.....	88
Figura 4.10: Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras Leves (ETRL - Lantânio (La), Cério (Ce) e Neodímio (Nd)) e Pesados (ETRP - Disprosio (Dy),	

Érbio (Er) e Itérbio (Yb) nos testemunhos da Plataforma Continental do Rio Doce (PCRD).	90
Figura 4.11: Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras Leves (ETRL - Lantânio (La), Cério (Ce) e Neodímio (Nd)) e Pesados (ETRP - Disprosio (Dy), Érbio (Er) e Itérbio (Yb)) nos testemunhos da Plataforma Continental de Abrolhos (PCA).	92
Figura 4.12: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma Sul do Rio Doce (T02).	93
Figura 4.13: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma Norte do Rio Doce (T03). ..	95
Figura 4.14: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Depressão de Abrolhos (T05).	96
Figura 4.15: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma interna de Abrolhos (T05)..	98
Figura 4.16: Razão C:N nos perfis sedimentares na plataforma ao sul do Rio Doce (T02), plataforma ao norte do Rio Doce (T03), na depressão da plataforma de Abrolhos (T05) e na plataforma interna de Abrolhos (T06). Valores entre 4 e 10 são de origem marinha, de 10 a 20 são amostras de transição e acima de 20 de origem terrestre.	101
Figura 5.1: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).	119
Figura 5.2: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais nas camadas subsuperficiais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).	120
Figura 5.3: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental ao norte do Rio Doce.	121
Figura 5.4: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da depressão da plataforma continental de Abrolhos.	123
Figura 5.5: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental interna de Abrolhos.	125
Figura 5.6: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb reativos (extração por HCl) nos quatro testemunhos de estudo.	126

Figura 5.7: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais nas camadas subsuperficiais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).....	120
Figura 5.8: Fator de enriquecimento (FE) do Cr, Ni, Zn e Pb nos quatro testemunhos de estudo.....	130
Figura 5.9: Índice de geoacumulação (Igeo) do Cr, Ni, Zn e Pb nos quatro testemunhos de estudo.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2: Valores medidos para os materiais de referência (mg/kg) e seus desvios padrões.....	35
Tabela 2.3: Classificação do Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo) de acordo com seus valores.....	37
Tabela 4.1: Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre segundo Wedepohl (1995). Valores expressos em parte por milhão (ppm).....	67
Tabela 4.2: Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).	68
Tabela 4.3: Resumo dos resultados das análises obtidos por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T02, na plataforma ao sul do Rio Doce.	77
Tabela 4.4: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T03, na plataforma ao norte do Rio Doce.....	78
Tabela 4.5: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T05, na região da depressão da Plataforma Continental de Abrolhos (DPCA).....	79
Tabela 4.6: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T06, na região da Plataforma Continental Interna de Abrolhos (PCIA).....	80
Tabela 4.7: Concentrações (mg/kg) mínima (Min), máxima (Max), média e desvio padrão (DP) dos ETR, somatório das concentrações (mg/kg), razões La/Yb, La/Gd e Yb/Sm normalizadas pelo PAAS (Post-Archean Australian Shale) e anomalias do Ce e Eu.....	85
Tabela 4.8: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas e os elementos terras raras. Os números em negrito apresentam semelhança significativa.	99
Tabela 5.1: Valores de referência para Cr, Ni, Zn e Pb (mg/kg) no sedimento marinho propostos pela Legislação CONAMA 454/12 e pela National	

Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA) para os sedimentos a nível global.....	116
Tabela 5.2: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao sul do Rio Doce (T02). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.....	128
Tabela 5.3: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao norte do Rio Doce (T03). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.....	128
Tabela 5.4: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao da depressão de Abrolhos (T05). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.....	129
Tabela 5.5: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho na plataforma interna de Abrolhos (T06). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.....	129

LISTA DE ABREVIações

Abreviações gerais

ACS: *Abrolhos Continental Shelf*

BG: *Barriers Group*

DRCS: *Doce River Continental Shelf*

ETR: Elementos Terras Rasas

ETRL: Elementos Terras Raras Leves

ETRP: Elementos Terras Raras Pesados

FFB: *Formações Ferríferas Bandadas*

EF: Enrichment factor

FE: Fator de Enriquecimento

GB: Grupo Barreiras

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*

Igeo: Índice de Geoacumulação

IQ: *Iron Quadragle*

PAAS: *Post-Archean Australian Shale*

MESS-3: *Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents*

PCRD: Plataforma Continental do Rio Doce

PCA: Plataforma Continental de Abrolhos

QF: Quadrilátero Ferrífero

PACS-2: *Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents*

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DA TESE</i>	19
1.1 INTRODUÇÃO	19
1.2 OBJETIVOS	24
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	24
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	24
<i>CAPÍTULO 2 – MEDODOLOGIA GERAL</i>	26
2.1 ÁREA DE ESTUDO	26
2.1.1 Grupo Barreiras	29
2.2. AMOSTRAGEM.....	30
2.3. DETERMINAÇÕES QUÍMICAS	33
2.4 GRANULOMETRIA, TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA E CaCO ₃	36
2.5 CÁLCULOS GEOQUÍMICOS	36
2.6 TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	38
<i>CAPÍTULO 3 – Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil</i>	39
3.1 INTRODUCTION	40
3.2 MATERIALS AND METHOD	42
3.2.1. Study area	42
3.2.3. Sampling methods	45
3.2.4. Sediment properties.....	46
3.2.5. Total and reactive solid-phase analysis	46
3.2.6. Enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo)	47
3.3 RESULTS.....	47
3.4 DISCUSSION	55
3. 4.1. As content in continental shelf sediment	55
3.4.2. As distribution and its relation to carrying phases	60

3.4.3. Environmental risk assessment of As	62
3.5. CONCLUSION	64
<i>CAPÍTULO 4 – Elementos terras raras como traçadores dos processos sedimentares nas plataformas continentais do Rio Doce (ES) e de Abrolhos (BA)</i>	66
4.1 INTRODUÇÃO	66
4.1.1 Propriedades gerais dos Elementos Terras Raras	66
4.1.2 Normalização.....	68
4.1.3 Minerais fonte de ETRs	69
4.1.4 Pláceres Marinhos.....	70
4.1.5 Objeto de estudo	71
4.2 METODOLOGIA ESPECÍFICA.....	74
4.2.1 Anomalias de ocorrência e Grau de fracionamento dos ETR.....	74
4.2.2 Razão C:N	75
4.3 RESULTADOS	76
4.3.1 Conteúdo total de Elementos Terras Raras nos testemunhos	76
4.3.2 Padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras.....	81
4.3.3 Grau de fracionamento dos Elementos Terras Raras.....	84
4.3.4 Fator de enriquecimento dos Terras Raras Leves (ETRL) e Pesados (ETRP)	89
4.3.5 Fração móvel (extração parcial por HCl).....	92
4.3.6 Análise de correlação entre as variáveis geoquímicas.....	98
4.4. DISCUSSÃO	101
4.4.1 Enriquecimento, fracionamento e anomalias de ocorrência dos ETR na PCRd e PCA	101
4.4.2 Fases carreadoras dos ETR	108
4.4.3 Caráter econômico dos ETR.....	110
<i>CAPÍTULO 5 – Geoquímica deposicional do Cr, Ni, Zn e Pb nas Plataformas Continentais do Rio Doce e de Abrolhos</i>	114
5.1 INTRODUÇÃO	114
5.2 RESULTADOS.....	118
5.2.1 Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb - Fração total.....	118

5.2.2 Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb na fração móvel	125
5.2.3 Correlação de Spearman	127
5.2.4 Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação	129
5.3 DISCUSSÃO	132
5.3.1 Enriquecimento de Cr, Ni, Zn e Pb nas plataformas continentais de estudo 132	
5.3.2 Fases carreadoras de Cr, Ni, Zn e Pb no sedimento	138
5.3.3 Riscos ambientais do Cr, Ni, Zn e Pb no ambiente marinho	140
5.4 CONCLUSÕES	142
<i>CAPÍTULO 6 – Conclusão final</i>	144
6.1 Considerações finais	146
<i>CAPÍTULO 7 – Referências Bibliográficas</i>	147

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO DA TESE

1.1 INTRODUÇÃO

A geoquímica marinha é um instrumento interdisciplinar de grande importância na compreensão dos processos que ocorrem no leito dos oceanos (Libes, 2009). Os sedimentos vêm sendo muito estudados ao longo dos últimos anos devido a sua enorme capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas na superfície mineral, que faz com que funcionem como repositórios de diversos contaminantes. As plataformas continentais são o depósito final de grande parte dos produtos oriundos do continente, seja por fontes naturais de intemperismo ou por emissões antrópicas, funcionando como um importante compartimento para entender a história do planeta e reconstituir as condições ambientais passadas e atuais (Dyer e Huntley, 1999; Huthnance, 1987). Dessa forma, a quantidade e a qualidade das partículas sedimentares ali existentes refletem as condições de sua formação (Blockley et al., 2014).

A disponibilização continental e dinâmica deposicional dos sedimentos leva ao enriquecimento de determinados elementos químicos (Biondi et al., 2011). Os primeiros centímetros dos depósitos sedimentares nas plataformas continentais representam uma zona de intensa troca mineralógica e química. As partículas que se depositam subsequentemente são enterradas nos estratos mais profundos do fundo marinho formando a assinatura geoquímica do ambiente (Bernier, 1981).

Os elementos químicos que estão incorporados a estrutura cristalina do sedimento são chamados de residuais e os que estão adsorvidos, precipitados e complexados são classificados como não-residuais (Clark, 1997). A fase não-residual pode incluir íons fracamente adsorvidos (fração trocável) que são íons associados a carbonatos, a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e sulfetos. O equilíbrio das espécies associadas a superfície mineral depende das condições físico-químicas do meio, onde qualquer alteração facilita os processos de dessorção e solubilização dos elementos químicos, tornando-

os biodisponíveis (Basílio, 2005). Neste caso, a extração seletiva permite identificar os elementos associados às diferentes fases do sedimento, viabilizando o entendimento da biodisponibilidade e mobilidade química neste compartimento (Das et al., 2006).

O litoral brasileiro está inserido no contexto de margem passiva, onde os processos sedimentares são controlados principalmente pelo deslocamento de massas de águas e correntes, taxas de produção primária, mudanças no nível do mar, clima no continente adjacente e aporte dos rios (Mahiques et al., 2004). Considerando os ambientes de plataforma continental, existe uma necessidade particular em se entender os sistemas sedimentares alimentados por rios, dados seus efeitos e importância nos ciclos geoquímicos e na qualidade ambiental (Summerfield e Hulton, 1994).

A plataforma continental adjacente ao Rio Doce está presente na porção centro-norte do estado do Espírito Santo e os estudos geológicos existentes na região são, na sua maioria, referentes à plataforma interna local. Como sugere Quaresma et. al. (2015), a sedimentação neste local é muito influenciada pelo aporte fluvial atual do rio, que corresponde a um dos principais tributários da costa brasileira. Uma alteração muito recente que ficará marcada nos registros sedimentares foi o desastre ambiental causado pelo rompimento da barragem de rejeitos de minério da Samarco, em Mariana (MG), onde estima-se que mais de 60 milhões de metros cúbicos de lama foram despejados no vale adjacente e cerca de metade desse conteúdo atingiu a plataforma continental (ICMBio, 2016).

A plataforma continental dos Abrolhos está localizada entre o extremo sul da Bahia e o norte do estado do Espírito Santo e abriga o maior representante coralíneo do Atlântico Sul (Leão et al., 2003). A região possui uma extensa área composta por riquezas naturais e geológicas protegidas pelo Parque Nacional Marinho dos Abrolhos (Leão, 1999). Segundo D'Agostini et al. (2015), trata-se de uma plataforma de sedimentação mista, com componentes carbonáticos e siliciclásticos que foram originados, depositados e retrabalhados de acordo com as variações relativas do nível do mar e também por processos hidrodinâmicos

locais. As características ambientais peculiares desta área aliadas ao fato de ser uma região bastante preservada a tornam um importante objeto de estudo geoquímico.

Os depósitos sedimentares marinhos podem ser remobilizados por ação de ondas e correntes, ou por interferência humana para fins econômicos, como dragagens, exploração petrolífera entre outras interferências no leito marinho. Por isso, é importante entender quais são os níveis de elementos químicos potencialmente nocivos ao meio ambiente nas plataformas continentais de estudo, especialmente da fração trocável que é mais facilmente biodisponibilizada (fração reativa). O desafio atual é conciliar o desenvolvimento humano e a manutenção das características ecológicas, sendo assim, o conhecimento da qualidade do sedimento dos locais explorados economicamente servem de subsídio para criação de medidas de prevenção ou mitigação dos impactos ao ecossistema.

A CONAMA 454/12, legislação brasileira que trata da qualidade do sedimento no Brasil propondo limites máximos permitidos de contaminantes nessa matriz foi atualizada em 2012 devido a um particular interesse nas altas concentrações de As encontradas da costa brasileira (comunicação interna). O limite permitido de As foi de 8,2 mg/kg para 19 mg/kg, onde assume-se como sedimento não contaminado valores abaixo desta nova concentração. Ainda sobre a legislação CONAMA 454/12, outros metais são considerados relevantes quanto aos seus possíveis impactos ao meio ambiente. Entre eles estão o chumbo (Pb), o cromo (Cr) o zinco (Zn) e o níquel (Ni), que possuem potencial tóxico reconhecido.

O arsênio (As) é um metalóide comumente encontrado no meio ambiente, podendo ser proveniente de fontes naturais, através do intemperismo de rochas e solos enriquecidos, ou ainda de fontes antrópicas como, por exemplo, através da exploração e beneficiamento mineral (Gontijo e Bittencourt, 2005; Ng et al., 2003). O As é considerado um problema de saúde mundial, tendo em vista que em diversas regiões do mundo ocorre à exposição humana crônica e este tóxico (Ng et al., 2003). Segundo Matschullat (2000) as emissões antropogênicas

anuais de As variam entre 28.000 e 54.000 toneladas. Por existirem também diversas fontes naturais, Reimann et al. (2009) ressaltam a importância da análise em diferentes escalas dos processos que levam ao aumento de As no ambiente. Só assim, estimativas tangíveis do balanço de massa global do As serão alcançadas, permitindo o estabelecimento de níveis de base (backgrounds) confiáveis.

Os Elementos Terras Raras (ETR) funcionam como ferramentas eficazes para descrever as condições de formação dos ambientes de plataforma continental e têm sido amplamente utilizados como traçadores geoquímicos de ambientes marinhos para monitorar as fontes de sedimentos devido ao seu comportamento coerente, baixa mobilidade e solubilidade (Henderson, 1984; Zhou, et al., 2010). Desta forma, é possível entender o processo deposicional dos ambientes de plataforma continental e fornecer informações sobre a natureza geoquímica nos sedimentos transportados pelos grandes rios do mundo e os fatores exógenos que controlam o input de sedimento nas zonas costeiras. Existe ainda o caráter econômico dos terras raras, que são amplamente utilizados pela indústria tecnológica (Du e Graedel, 2013). Segundo Cavalcanti (2011), os limites da fronteira da exploração mineral têm se expandido cada vez mais e, em alguns países, a exploração do sedimento da plataforma continental para aplicação na indústria já é uma realidade.

Os sedimentos marinhos vêm sendo contaminados por uma série de metais pesados com a intensificação das atividades antrópicas (Fukue et al., 1999). Em função disso, o estabelecimento de níveis de base (background geoquímico) de elementos de interesse ambiental, além de fornecer um panorama acerca da assinatura geoquímica de ambientes de plataforma continental, fornecem também parâmetros confiáveis de avaliação da qualidade ambiental. Em função disso, metais que possuem potencial tóxico reconhecido, como o cromo (Cr), níquel (Ni), zinco (Zn) e chumbo (Pb) são investigados nesta pesquisa para verificação do background e dos fatores que levam ao enriquecimento destes.

A motivação deste projeto de doutorado está na necessidade de se entender, através da interação entre diferentes variáveis geológicas e indicadores químicos, os padrões de sedimentação e a variabilidade geoquímica de duas plataformas continentais com regimes de sedimentação contrastantes (siliciclástico e carbonático) na margem leste brasileira. Além disso, no decorrer desta pesquisa, ocorreu o rompimento da barragem de rejeitos de minério da Samarco, como citado anteriormente, sendo considerado o maior desastre ambiental do país e um dos maiores do mundo, causando grande impacto ao meio ambiente. Sendo assim, este trabalho traz dados anteriores (background geoquímico) a chegada da lama na plataforma continental adjacente e servirá de base para estimar o impacto causado e auxiliar no monitoramento ambiental a longo prazo na região.

Tendo como premissa que a avaliação geoquímica marinha em diferentes contextos funciona como uma ferramenta adequada para o entendimento dos processos de sedimentação e avaliação ambiental, nesta tese foram analisados testemunhos de cerca de 3 metros de recuperação em quatro diferentes pontos das plataformas continentais do Rio Doce (ES) e de Abrolhos (BA), visando o entendimento das principais fontes de sedimento (ETRs) e dos fatores que influenciam na sedimentação e no enriquecimento dos elementos químicos de interesse ambiental (As, Pb, Cr, Zn e Ni). As análises químicas foram feitas por extração total e parcial dos elementos do sedimento, além de análises sedimentológicas e da razão C:N. As análises sedimentológicas envolveram granulometria, teor de matéria orgânica e de carbonato de cálcio. Além disso, foram utilizadas análises estatísticas de correlação e cálculos químicos como fator de enriquecimento, índice de geoacumulação e razões entre os elementos para discutir os resultados da tese.

A estruturação da tese se resume em 6 capítulos, com o objetivo de auxiliar a compreensão e sintetizar a apresentação dos resultados visando a publicação dos artigos científicos. Cada capítulo introduz o contexto científico do respectivo tema e apresenta e discute os principais resultados. As informações sobre a área de estudo e metodologias gerais aplicadas estão resumidas em um

único capítulo com o intuito de evitar repetições das informações. No presente capítulo de apresentação tem-se a contextualização geral do tema, a estrutura e objetivos da tese, que serão descritos a seguir. Os demais capítulos são:

Capítulo 2: corresponde às especificações das áreas de estudo e a metodologia geral aplicada para obtenção e interpretação dos dados.

Capítulo 3: corresponde a análise do enriquecimento do As em ambas as plataformas para verificar se, além da fonte natural já proposta na literatura, existe também contaminação antrópica deste metaloide no sedimento. Capítulo publicado na Science of Total Environment em junho de 2017.

Capítulo 4: corresponde a avaliação dos elementos terras raras (lantanídeos) para verificar a proveniência sedimentar e propor os fatores externos que influenciaram a sedimentação, subsidiando o entendimento dos padrões sedimentares dominantes nas plataformas continentais.

Capítulo 5: corresponde à abordagem comparativa dos elementos Pb, Cr, Zn e Ni preconizados em lei e os fatores que definem suas ocorrências, propondo valores de backgrounds confiáveis para estas regiões.

Capítulo 6: corresponde à conclusão final com os principais resultados da tese.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 *Objetivo Geral*

Fornecer diferentes perspectivas geoquímicas sobre as plataformas continentais do Rio Doce e de Abrolhos, a fim de determinar o enriquecimento de elementos químicos de interesse ambiental e verificar o padrão deposicional de dois ambientes de sedimentação contrastante (siliciclástico e carbonático).

1.2.2 *Objetivos Específicos*

- Analisar a distribuição estratigráfica do As total e parcial (fração móvel) a fim de investigar as fontes deste metaloide nas plataformas continentais e os riscos ambientais associados.

- Determinar a proveniência do sedimento nos estratos dos testemunhos a partir da análise do conteúdo total e parcial, do grau de fracionamento, das anomalias de ocorrência e razões dos elementos terras raras da série dos lantanídeos (de La a Lu).
- Avaliar o incremento e background dos metais pesados Pb, Cr, Ni e Zn no sedimento em função do conteúdo total e parcial e relacionar com o histórico deposicional dos ambientes.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA GERAL

2.1 ÁREA DE ESTUDO

Os pontos de coleta localizam-se na plataforma leste do Brasil demoninadas como Plataforma Continental do Rio Doce (PCRD), que compreende a margem centro-norte do estado do Espírito Santo, e Plataforma Continental de Abrolhos (PCA), localizada no extremo sul da Bahia (Figura 1).

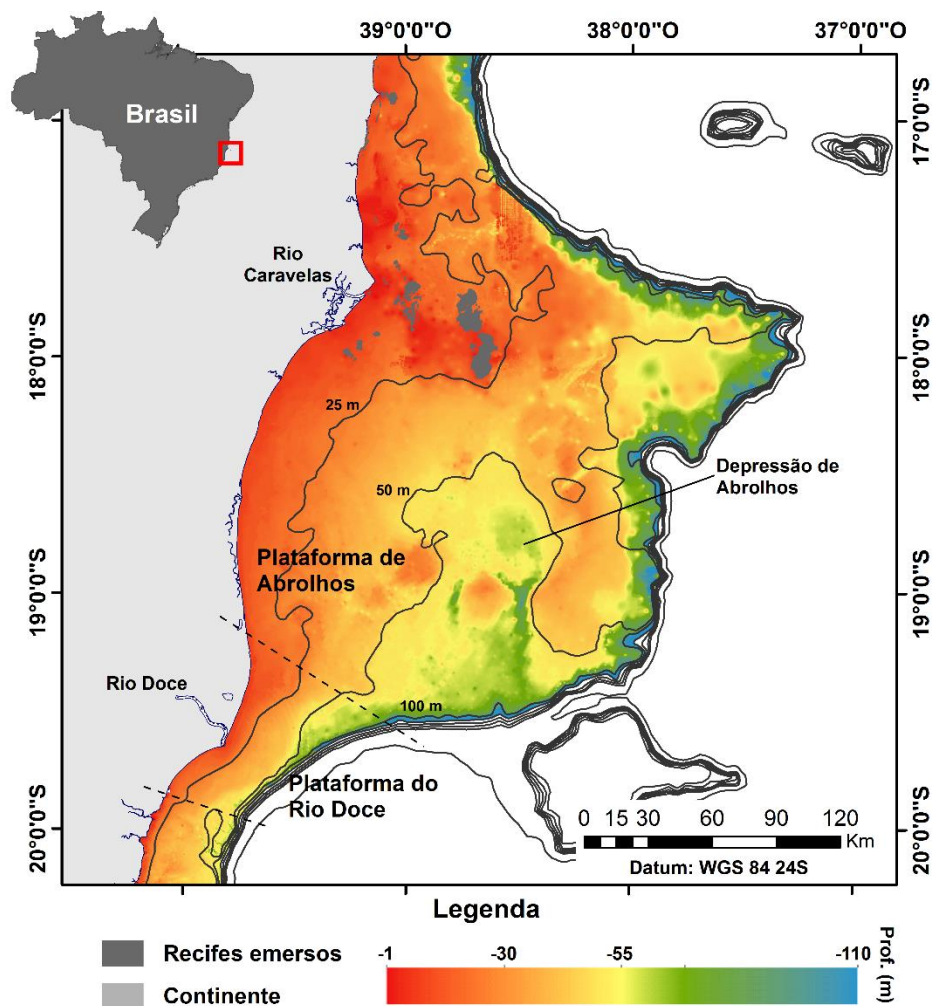


Figura 2.1 Mapa batimétrico das plataformas continentais do Rio Doce e de Abrolhos.

O Rio Doce é caracterizado por um delta dominado por ondas, onde as variações do nível do mar deram origem a um delta submerso sobre a plataforma continental (Rosseti et al., 2015). O Rio Doce é um dos maiores tributários da costa brasileira, sendo considerado o mais importante em termos de descarga sedimentar (Lima et al., 2005), que pode chegar a 1.200 m³/s no período chuvoso de acordo com a série histórica da Agência Nacional das Águas. O volume significativo de carga sedimentar aportado pelo rio na plataforma continental adjacente (PCRD) tem como conteúdo todo o histórico trazido pela bacia de drenagem do rio (Albino e Suguio, 2010; Bastos et al., 2015; Quaresma et al., 2015; Santolin et al., 2015, Oliveira e Quaresma 2017).

A bacia hidrográfica do Rio Doce (Figura 2) corresponde a uma área de aproximadamente 83.400 km², onde 86% estão presentes no estado de Minas Gerais (MG) e 14% no estado do Espírito Santo. Na porção superior da bacia está localizada a região denominada de Quadrilátero Ferrífero, um dos depósitos minerais mais reconhecidos e explorados do mundo (Bundschuh et al., 2012). A região, explorada desde o século 17 devido à riqueza aurífera, fez com que o Brasil figurasse como um dos maiores produtores de ouro do mundo, chegando a 1300 t de produção (Borba et al., 2003). Atualmente a região é intensamente explorada para a produção de minério de ferro. As principais rochas-fonte são do grupo dos greenstones e itabiritos, que são ricas em arsenopirita (Lobato et al., 2001; Varejão et al., 2011) e contém também terras raras (Souza, 2016) e metais pesados foco deste trabalho (Basílio, 2005). Além da mineração, a bacia do Rio Doce vem sofrendo alterações ligadas à silvicultura e ocupação desordenada do solo (Coelho, 2007; Santolin et al, 2015). Esses impactos na bacia do Rio Doce provocam mudanças significativas no padrão deposicional, alterando a quantidade e a qualidade do sedimento carregado para a plataforma continental.

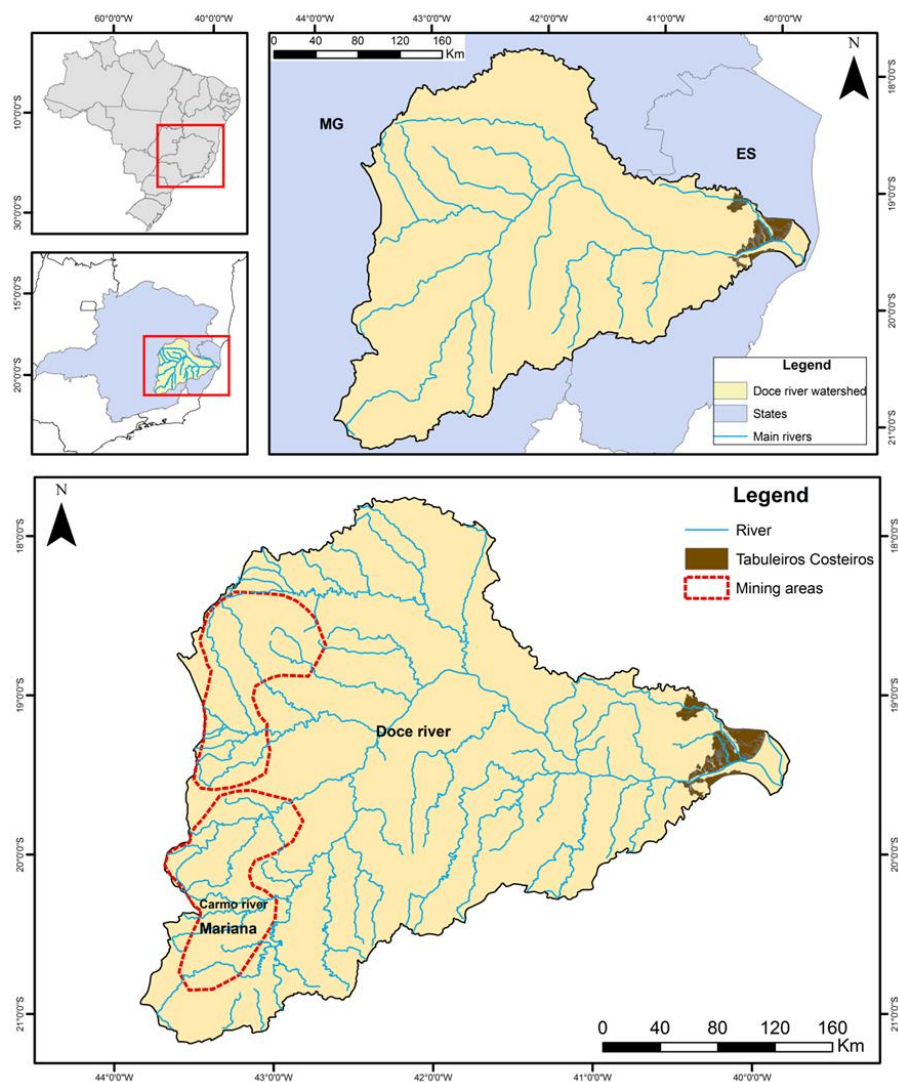


Figura 2.2: Bacia hidrográfica do Rio Doce com a presença dos tabuleiros costeiros (Grupo Barreiras) e as regiões de mineração do Quadrilátero Ferrífero hachuradas.

A pluma de dispersão de sedimento do Rio Doce tende a fluir para sul (Quaresma et al., 2015), mas pode apresentar fluxo costeiro para o norte da desembocadura devido a combinação de dois fatores: vazões fluviais baixas a médias e ventos de SSE constantes, com velocidades elevadas e atuando por vários dias, o que normalmente se observa em épocas de inverno na região (Campos, 2011; Oliveira e Quaresma, 2017)

A plataforma continental de Abrolhos corresponde a um alargamento da plataforma leste brasileira ao norte do estado do Espírito Santo até o extremo sul

do estado da Bahia (Figura 1). Esta plataforma abriga o maior complexo coralíneo e o maior banco de rodolitos do Atlântico Sul (Leão et al. 2003; Amado-Filho et al. 2012). Melo et al. (1975) indicam que a sedimentação moderna na plataforma de Abrolhos é predominantemente carbonática e o aporte terrígeno (siliciclástico) se restringe a plataforma interna, onde há aporte do Rio Caravelas. Segundo D'Agostini et al. (2015) esta sedimentação mista na plataforma interna de Abrolhos é seguida de recifes mesofóticos e de bancos de rodolitos na plataforma externa. A depressão de Abrolhos, localizada na porção central da plataforma a 120 km do continente (figura 1), foi descrita por Vicalvi et al. (1978) como uma paleolaguna que recebe componentes siliciclásticos relíquias provenientes do início do holoceno.

2.1.1 Grupo Barreiras

O Grupo barreiras, depósito neógeno de ampla ocorrência na costa brasileira, é uma unidade geológica com sedimentos não consolidados expostos atualmente nos tabuleiros da costa brasileira em forma de falésias e terraços de abrasão marinhos em regiões submersas raras (Arai, 2006; Bigarella, 1975). Sua formação está relacionada a um conjunto de fatores ambientais, como as oscilações no nível do mar, movimentos tectônicos e alterações climáticas, que em conjunto são determinantes na configuração do litoral brasileiro (Costa Junior, 2008).

O grupo barreiras é constituído por sedimentos bastantes caulinitizados, sobre os quais ou em sua base aparecem crostas ferruginosas porosas, avermelhadas, ricas em detritos de sílica mal selecionados e óxidos de ferro e manganês, geralmente contendo horizontes lateríticos (Melo et al., 2002; Ribeiro, 2001). Os depósitos do Grupo Barreiras estão associados a leques aluviais, fluviais e fluxos gravitacionais subaéreos. Os óxidos de ferro (Fe_2O_3) e manganês (MnO_2) podem chegar a 20 g/kg na fração argila (Melo et al., 2002). No estado do Espírito Santo essa formação se encontra muitas vezes exposta a ação intempérica de ondas, ventos e chuvas. De acordo com Vieira et al. (2012)

esses processos levam a lateralização e propicia a formação de arenitos ferruginosos nas adjacências desta formação.

Estudos mostram que esta formação é fonte de monazita, que é um mineral rico em terras raras leves e ocorre no litoral do Espírito Santo e sul da Bahia (Leonardos, 1974). Mirlean et al. (2012) relatam ainda o enriquecimento do arsênio em praias e plataformas adjacentes a ocorrência do grupo barreiras, indicado como fonte natural deste metalóide. Além disso, Melo et al. (2002) citam a ocorrência de Pb, Ni, Cr e Zn nestas rochas sedimentares terciárias. Em função destes fatores, esta formação geológica constitui um importante compartimento a ser considerado nesta pesquisa.

2. 2. AMOSTRAGEM

Foram coletados 4 testemunhos através de Piston Corer em novembro de 2013 (Figura 3). Um testemunho foi coletado ao sul da desembocadura do Rio Doce (T02) e outro ao norte (T03), ambos na isóbata de 30 m, sendo as recuperações de 2,3 m e 3,4 m, respectivamente. Outros dois testemunhos foram coletados na plataforma continental de Abrolhos, um na depressão de Abrolhos (T05) e outro na plataforma interna (T06), com recuperações de 3,3 m e 2,6 m, respectivamente. Por estar a 120 km da costa e ter sedimentação moderna basicamente composta por lama carbonática (Moura et al., 2013), o testemunho T05, na depressão de Abrolhos, atua como um ponto controle e importante background nessa pesquisa.

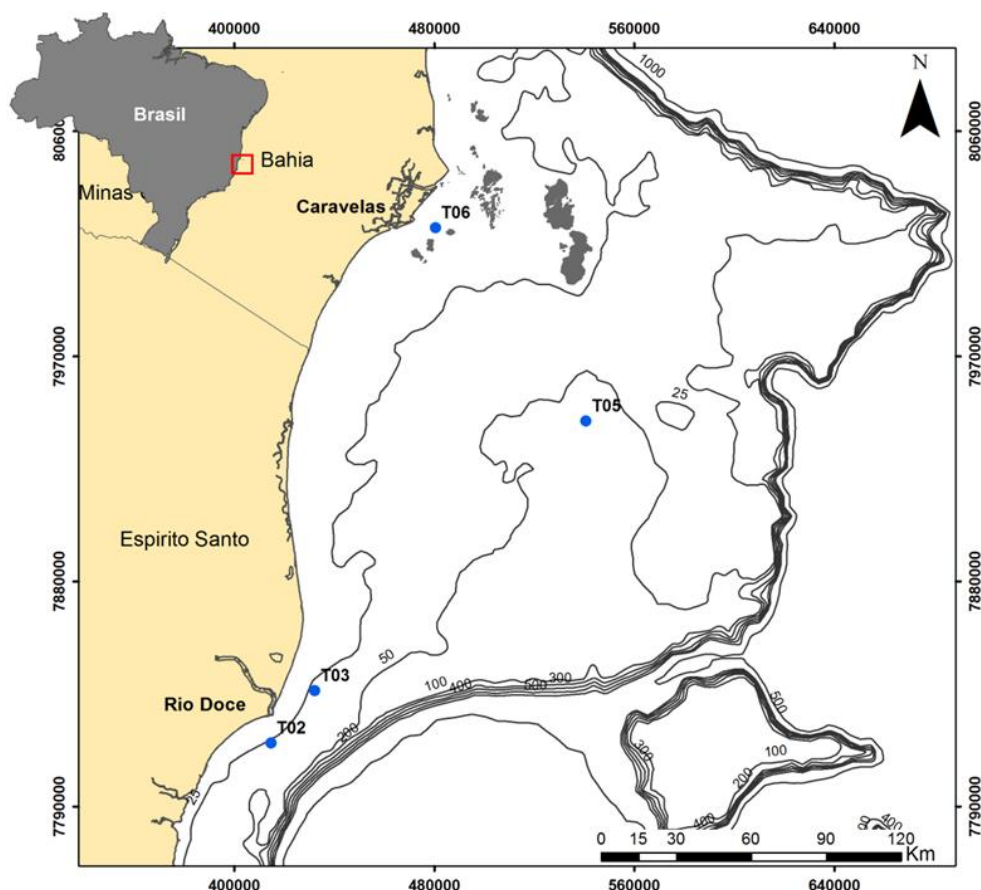


Figura 2.3: Área amostral dos testemunhos T02 (Plataforma Sul do Rio Doce), T03 (Plataforma Norte do Rio Doce), T05 (Depressão de Abrolhos) e T06 (Plataforma Interna de Abrolhos).

Cada testemunho coletado foi mantido refrigerado em gelo durante as coletas e imediatamente congelado a -20°C após o campo. Subamostras foram obtidas pelo fatiamento a cada centímetro. Foram separados para análise os primeiros 10 cm, depois uma camada a cada 5 cm até o 50^o cm e depois de 10 cm em 10 cm até a alcançar a base. Durante todo o procedimento de amostragem os testemunhos foram mantidos congelados por meio da utilização de um extrator, a fim de preservar as características químicas do sedimento. As especificações dos testemunhos estão na tabela 1.

Tabela 2.1: Descrição dos testemunhos analisados neste estudo.

<i>ID</i>	<i>Pontos de coleta</i>	<i>Localização (L/O)</i>	<i>Profundidade de coleta</i>	<i>Recuperação de sedimento</i>
T02	Sul do Rio Doce	-19.75706	~ 29 m	2.3 m
		-39.81411		
T03	Norte do Rio Doce	-19.56892	~ 30 m	3.4 m
		-39.64616		
T05	Depressão de Abrolhos	-18.59386	~ 55.2 m	3.3 m
		-38.61357		
T06	Plataforma Interna de Abrolhos	-17.8957	~ 11.3 m	2.6 m
		-39.18371		

Os pontos de coleta em ambos os ambientes possuem influências oceanográficas diferentes e, de forma resumida, considera-se para os pontos da plataforma do Rio Doce que o T02, ao sul do rio, recebe maior contribuição atual da pluma de dispersão da descarga de sedimento devido ao predomínio dos ventos de N-NE e correstes costeiras geradas por ondas de NE (Coelho, 2007). O T03, segundo Quaresma et al. (2015), está posicionado em uma área de menor influência do rio na atualidade, mas que pode apresentar indícios de input do rio. A distância entre o T02 e T03 é de aproximadamente 32 km e ambos estão localizados na isóbata de 30 m de profundidade a cerca que 15 km da linha de costa.

Em relação aos pontos de coleta em Abrolhos, o T05 está inserido em uma região conhecida como depressão de Abrolhos (paleolaguna), que representa uma grande área da plataforma externa com maiores profundidades. Estudos indicam que esta região recebeu o sedimento do continente durante o seu processo construtivo, mas atualmente a contribuição é prioritariamente pelágica (Vicalvi et al., 1978). O T06 está localizado na plataforma interna de Abrolhos, há aproximadamente 8 km da linha de costa e, portanto, pode-se observar maior conteúdo de silicatos oriundos do Rio Caravelas e erosão

costeira neste ponto. Ambas as plataformas possuem sedimentação mista com diferentes contribuições continentais e marinhas (Bastos et al., 2015; D'Agostini, 2012).

2. 3. DETERMINAÇÕES QUÍMICAS

Parte das amostras separadas para análise foram liofilizadas para o envio à Université du Québec à Rimouski (UQAR), universidade no Canadá onde foram desenvolvidas as análises químicas através do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE-CAPES).

Para as análises químicas foi feita, primeiramente, a extração seletiva parcial dos elementos no sedimento. A extração foi conduzida com HCl 1N para a retirada das frações reativas (fração móvel, lábil ou lixiviável) dos elementos associados a sulfetos voláteis em ácido (SVA), carbonatos, Fe amorfo, oxihidróxidos de Fe e Mn, monossulfetos de Fe e também para extrair elementos fracamente adsorvidos às partículas minerais (Keon et al., 2001). Foram pesados 250 mg da amostra aos quais adicionou-se 12,5 ml da solução de HCl 1N em tubos falcon de 50 ml e as amostras foram homogeneizadas por 24h a 108 rpm em temperatura ambiente. Após esse período foi retirado 1 ml da solução de ataque que foi transferido para 9 ml de HNO₃ 0,2N para análise em ICP-MS (Agilent 7500c - ORS3). Todos os ácidos utilizados em todas as etapas desta pesquisa foram de qualidade suprapura e a água de qualidade nanopura (NANOpure Infinity system, Barnstead Int., Dubuque, IO, USA).

A digestão total do sedimento foi preparada de acordo com Loring e Rantala (1992). Foram pesados 30 mg de sedimento aos quais foram adicionados 2 ml HF, 250 µl HNO₃ 70% e 750 µl HCl 30% em bombas de teflon Savillex. As amostras foram mantidas em placa aquecedora a 110 °C por 2 horas. Depois do resfriamento as bombas foram rinçadas com água nanopura para concentrar o extrato no fundo. O extrato foi mantido na placa aquecedora a 60 °C durante a noite para a evaporação do ácido e posterior recuperação da crosta. Para a recuperação foram adicionados 250 µl HNO₃ 70% e 5 ml de água nanopura, onde desta solução foram retirados 3,5 ml que foram adicionados a

tubos falcon com 6,5 ml de água nanopura que seguiram para análise no ICP-MS.

O ICP-MS possui alta sensibilidade podendo detectar elementos na ordem de pg/g. As principais vantagens desta técnica são: melhor sensibilidade na determinação multielementar em diversos tipos de amostras; possibilidade de correções de flutuações instrumentais por uso de um padrão interno e possibilidade de determinação muito precisa por diluição isotópica. Nas análises deste trabalho, utilizou-se como fonte de energia (atomizador) um plasma de argônio e o equipamento foi configurado a 1540W, RF correspondente a 1.75V. O fluxo dos gases principal e secundário foi de 1.06 e 0,1 L/min, respectivamente. As amostras foram introduzidas na interface do plasma através de um ASX 520 auto amostrador da CETAC. O sinal foi obtido para 200 msec por massa e três aquisições foram realizadas. A quantificação do elemento foi feita de forma normal com sete pontos externos de calibração com o padrão multi-elementar V para ICP (Fluka Chemie GmbH, Switzerland) com a variação de concentração entre 0,10 e 50 ng.ml⁻¹ para os metais traço analisados, exceto para o Fe em que a variação foi entre 1 e 500 ng.ml⁻¹. O As foi quantificado com uma solução padrão exclusiva (JT Baker, Philisburg, NJ, USA) com as escalas de concentração entre 0.05 e 200 ng.ml⁻¹. Os demais metais foram quantificados com um padrão multielementar específico da SPEXCertiPrep com concentrações da curva entre 0.5 e 200 ng.ml⁻¹. O controle do sistema e a aquisição dos dados foram feitos no Agilent ChemStation software. Os limites de detecção na solução final foram de 2.0 ng.ml para o Fe, de 1.0 ng.ml para o Al, 0.1 ng.ml para o As e de 0.5 ng.ml para Mn, Ni, Zn, Cr, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Para o controle de qualidade das análises foram utilizados os materiais de referência certificados MESS-3 e PACS-2 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents - CNRC), soluções padrões com a concentração conhecida dos elementos testados (Qc – Quality Control) e brancos que eram analisados a cada 10 amostras. Para testar a replicabilidade das extrações foram analisadas 3 amostras de cada material de referência para

cada batelada de extração (n=6). Os resultados médios da recuperação e da precisão analítica (CV) das análises estão descritos para cada elemento na tabela 2.2, que apresentaram boa recuperação (> 90%) e baixa dispersão (alta precisão) dos dados (CV < 10%).

Tabela 2.2: Valores medidos para os materiais de referência (mg/kg) e seus desvios padrões.

Elemento	MESS-3 (certificado) mg/kg	MESS-3 (medido) mg/kg	Coeficiente de Variação (n = 6)	PACS-2 (certificado) mg/kg	PACS-2 (medido) mg/kg	Coeficiente de Variação (n = 6)
Al ²⁷	85900	84250 ± 2190	2,59	66200	72930 ± 1200	1,64
As ⁷⁵	21,20	19,69 ± 0,64	3,25	26,20	27,34 ± 1,32	4,82
Fe ⁵⁷	43400	41049 ± 2020	4,92	40900	40990 ± 1506	3,68
Mn ⁵⁵	324	319,02 ± 3,74	1,17	440	435,41 ± 12,35	2,83
La ¹³⁹	40,5	43,10 ± 1,3	3,20	17,7	16,25 ± 0,85	5,23
Ce ¹⁴⁰	77,9	75,1 ± 2,5	3,32	36,01	37,26 ± 1,42	3,81
Pr ¹⁴¹	8,23	8,25 ± 0,61	7,39	3,9	3,84 ± 0,11	2,86
Nd ¹⁴⁶	33,9	37,4 ± 1,4	3,72	17,2	18,79 ± 0,44	2,34
Sm ¹⁴⁷	6,7	6,2 ± 0,3	4,83	4,1	4,10 ± 0,2	4,87
Eu ¹⁵³	1,55	1,38 ± 0,03	2,17	1,3	1,2 ± 0,07	5,63
Gd ¹⁵⁷	5,11	6,32 ± 0,32	5,06	3,5	3,9 ± 0,35	8,97
Tb ¹⁵⁹	0,8	0,76 ± 0,02	2,63	0,55	0,65 ± 0,05	7,69
Dy ¹⁶³	4,8	5,2 ± 0,11	2,11	3,1	3,26 ± 0,23	7,05
Ho ¹⁶⁵	0,96	0,86 ± 0,04	4,65	0,6	0,52 ± 0,01	1,92
Er ¹⁶⁶	3,01	3,32 ± 0,07	2,10	1,9	1,79 ± 0,08	4,46
Tm ¹⁶⁹	0,4	0,32 ± 0,03	9,37	0,27	0,31 ± 0,03	9,67

Yb ¹⁷²	2,6	2,28 ± 0,09	3,94	1,6	1,42 ± 0,17	1,19
Lu ¹⁷⁵	0,43	0,38 ± 0,02	5,26	0,26	0,28 ± 0,02	7,14
Cr ⁵³	105	102 ± 1,7	1,66	90,7	89,2 ± 3,04	3,40
Ni ⁶⁰	46,9	43,32 ± 2,3	5,30	39,5	41 ± 2,3	5,60
Zn ⁶⁶	169	173,2 ± 5,43	3,13	364	352 ± 12,19	3,46
Pb ²⁰⁸	21,1	24,2 ± 1,5	6,19	183	188,3 ± 3,5	1,85

2.4 GRANULOMETRIA, TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA E CaCO₃

As análises granulométricas foram realizadas por peneiramento a úmido do sedimento sem matéria orgânica (queima por H₂O₂) e determinação pelo peso das frações cascalho (>2 mm), areia grossa e média (>250 µm), areia fina (>63 µm) e lama (<63 µm).

O teor de matéria orgânica foi obtido através da calcinação do sedimento seco em 450 °C por 5 horas. A determinação do teor de carbonato de cálcio foi feita pela queima com ácido clorídrico 10% em placa aquecedora a 60 °C. A granulometria e os teores de matéria orgânica e carbonatos são obtidos por meio da razão entre o peso inicial e final.

2.5 CÁLCULOS GEOQUÍMICOS

O fator de enriquecimento (FE) é uma ferramenta útil para acessar a extensão da contaminação ambiental por metais por meio do cálculo da ocorrência natural e antropogênica (Förstner, 1989). O fator de enriquecimento foi calculado através da fórmula:

$$FE = (Ci/Cn)_{amostra} / (Ci/Cn)_{referência}$$

Onde: C_i é a concentração de um dado metal e C_n a concentração de um elemento normalizador. Utilizou-se o alumínio (Al) como normalizador por sua origem litogênica e propriedades conservativas (Delgado et al., 2010).

A análise do fator de enriquecimento baseou-se em sete diferentes categorias presentes na tabela 2.3. As amostras de fundo foram adotadas como valores de referência (background).

O índice de geoacumulação foi utilizado juntamente com o fator de enriquecimento para observar o nível de contaminação do ambiente. Este índice foi calculado pela seguinte fórmula:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n \cdot (1,5 \cdot B_n) - 1]$$

Onde: C_n é a concentração de um dado metal e B_n é o valor de referência (background). O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de background devido a efeitos litogênicos.

O índice de geoacumulação permite a classificação do sedimento em 7 classes com intensidades progressivas de contaminação (0 a 6 – tabela 2.3), sendo o valor mais alto correspondente a um enriquecimento cerca de 100 vezes em relação ao background (Förstner, 1989).

Tabela 2.3: Classificação do Fator de Enriquecimento (FE) e Índice de Geoacumulação (Igeo) de acordo com seus valores.

FE		Igeo		
Valor	Classificação	Valor	Classe	Classificação
< 1	Não enriquecido	< 0	0	Não contaminado
1 - 3	Pouco enriquecido	0 - 1	1	Não contaminado a moderadamente contaminado
3 - 5	Enriquecimento moderado	1 - 2	2	Moderadamente contaminado
5 - 10	Enriquecimento moderado a severo	2 - 3	3	Moderadamente a altamente contaminado
10 - 25	Enriquecimento severo	3 - 4	4	Altamente contaminado

25 - 50	Enriquecimento muito severo	4 - 5	5	Altamente a extremamente contaminado
>50	Extremamente enriquecido	> 5	6	Extremamente contaminado

2. 6 TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Além da análise dos valores totais e reativos dos elementos químicos e outras propriedades do sedimento, como a granulometria, CaCO_3 , o teor de matéria orgânica, a razão C:N, utilizou-se análises estatísticas para compreensão geoquímica dos ambientes.

Para a realização das análises estatísticas foi feita a normalização dos dados em Excel, que foram posteriormente analisados através do programa PAST 3.14 (versão gratuita). Primeiramente, verificou-se a normalidade dos dados, que apresentaram distribuição não-paramétrica. Dessa forma, foi aplicado o teste de correlação de Spearman ($p > 0,05$) para analisar a relação entre as variáveis químicas e sedimentológicas.

CAPÍTULO 3 – Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil

Capítulo publicado no periódico *Science of Total Environment* em junho de 2017, revista com fator de impacto 4.900 (2016) e de grande importância para a comunidade científica mundial. O artigo contou com a participação de mais 4 co-autores, sendo que a contribuição pessoal da autora da tese foi de 80% na investigação científica e na organização estrutural do manuscrito. Sendo assim, ele será apresentado como o capítulo 3 desta tese. Optou-se por manter a metodologia publicada, mesmo que seja repetitiva, para que todo o artigo fosse contemplado, visto que neste item algumas partes são sintetizadas para publicação. Ressalta-se que a taxa de sedimentação utilizada neste capítulo faz parte do banco de dados do Laboratório de Oceanografia Geológica da UFES.

Artigo disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.162>.

Abstract

This study focuses on the vertical distribution of total and reactive As in two contrasted coastal sedimentary environments: the Abrolhos Continental Shelf (ACS), a carbonate and siliciclastic shelf sediment, and the Doce River Continental Shelf (DRCS), a submerged delta system. The Doce River was the location of a massive ore tailings dam collapsed in November 2015. Millions of liters of tailings were dumped into the river and reached the continental shelf, causing the country's biggest environmental disaster. We evaluated the As content in sediment of the DRCS before the dam collapse. At both sites, the total As background measured in bottom sediment revealed relative natural enrichment (above 8 mg/kg). Content of As decrease with depth; reactive As showed surficial peaks which were associated with Fe and Mn oxides. The ACS sediment did not show significant enrichment

or contamination of As, with an enrichment factor (EF) of approximately 2 and a geoaccumulation index (Igeo) near 0. In contrast, the DRCS exhibited severe As enrichment (EF = 15) and contamination (Igeo between 3–4). This enrichment is attributed to long-term iron and gold exploitation in the Doce River watershed. The high levels of reactive As, up to 108 mg/kg, alert us to an environmental risk due to potential As bioaccessibility. These data provide an important perspective on the As contamination in continental shelves and encourage the monitoring of the ore mine environmental impact.

3.1 INTRODUCTION

Mining activities are a major anthropogenic source of As, because ore production and processing generate sediments which are often highly polluted (Larios et al., 2012). High As contamination from mining activity is now recognized as a worldwide problem (Gomez-Gonzalez et al., 2016; Grosbois et al., 2011; Jamieson, 2014; Mudroch and Clair, 1986; Posada-Ayala et al., 2016; Walker et al., 2009; Wurl et al., 2014). The mineral arsenopyrite (AsFeS) is usually observed in association with gold deposits. The extraction and processing of gold generates As-rich tailing waste (up to 208,000 mg/kg of As), which can contaminate rivers and ocean (Posada-Ayala et al., 2016).

One of the most important mine complexes in Brazil is located in the “Iron Quadrangle”, a region within the Doce River watershed. This region was responsible for 40% of Brazilian gold production between the years 1700 and 1850 (the “Gold Era”). During this “Gold Era”, Brazil was the world's largest producer of gold (Lobato et al., 2001). Gold occurs in quartz-carbonate schist rocks in classic paragenesis with iron sulfides (pyrite, FeS₂), copper (chalcopyrite, CuFeS₂) and arsenic (arsenopyrite, FeAsS). Gold is also found in fault zones within itabirites, which are currently extensively explored for the production of iron ore (Roeser and Roeser, 2010). Following the “Gold Era”, iron ore became the main metal of interest in the region, with production and global trading reaching record levels in the Twenty-first Century (Fischer, 2014; IBRAM, 2015). According to Ferreira and Leite (2015), the iron mines in this region are

generally open pits, with a substantial impact on the environment. These authors showed that among the carcinogenic substances found in the water and soils around these mines, As is the second most abundant. Measurably pronounced contamination levels of As from mining activity were found in soils, water and sediment in this region (Andrade et al. 2012, Bundschuh et al. 2012, Deschamps et al. 2002, Mello et al. 2006, Rezende et al. 2015). In the vicinity of mining areas, Borba et al. (2003) measured As concentrations as high as 4500 mg/kg in stream sediments.

Chemical contamination originating in the watershed could reach continental shelf sediments. Higher As content has been already reported in Brazilian shelf and estuarine sediments (Anjos et al., 2012; Hatje et al. 2010, Mirlean et al., 2003; Sullivan and Aller, 1996) as well as in the southeast continental shelf sediments (Mirlean, et al., 2011, 2012, 2013). However, that high content was associated just to calcareous algae bioclasts that serve as substrate for the fixation of Fe (III) oxides enriched by As (Mirlean et al., 2013). This suggested a limited impact from mining activities on As release to the Brazilian eastern coastal ocean. The allowed levels of As in the environment have been increased (using EPA SW 846: 3050B method) via a Brazilian legislation (CONAMA 454, 2012) amendment in 2012 to facilitate economic activities. CONAMA 454 (2012) designates the level below which there is low probability of a negative effect of As exposure to biota as level 1; it was increased from 8.2 to 19 mg/kg. Level 2 (70 mg/kg) is the level above which the probability of negative effect is high.

The geochemical cycle of As in the marine environment is complex due to the existence of two redox states [e.g., As (III, V)] and multiple organic compounds. An important As transport process from watershed to ocean is the adsorption of As onto sedimentary particles, which are enriched in Fe and Mn-oxides (Pierce and Moore, 1982; Michel et al., 1997). Arsenic speciation is thus strongly influenced by redox conditions (Mucci et al., 2000; Sullivan and Aller, 1996; Smedley and Kinniburgh, 2002; Chaillou et al., 2003, 2008) and the precipitation of major carrier phases (Chaillou et al., 2003). The principal As species in oxidized water is arsenate, As (V). The arsenite As (III) species occurs

in oxygen-depleted or anoxic low Eh environments (Langmuir et al., 1999). Speciation of As plays an important role in controlling its mobility and toxicity. For example, arsenate species are usually more strongly adsorbed than arsenite (Pierce and Moore, 1982; Vitre et al., 1991). Under more reducing conditions, dissolved As can precipitate as insoluble sulfides.

The present study investigated the vertical distribution of the total and reactive As in two contrasting coastal sedimentary environments in relation to the distribution of organic matter, grain size, CaCO₃, total Fe and Mn content and sedimentation rates. The objective was to document the total As content and investigate its origin in sediment from the eastern continental shelf of Brazil. Reactive As elucidates environmental quality and identifies possible negative impacts on the marine ecosystem. Four cores were collected at shallow depths (b 60 m) on Brazilian shelves in two distinct sedimentary zones—the Doce River and Abrolhos—to investigate the role of terrigenous input and the adjacent geology as As sources to coastal and marine environments. This study also shows the As distribution along the Brazilian continental shelf prior to the massive dam failure in Minas Gerais on November 5, 2015. Considered the worst environmental disaster in Brazil to date, this event spilled approximately 50 million L of toxic tailings sludge into the underlying valley that then mixed with the Doce River watershed, thus reached the Doce River continental shelf (Segura et al., 2016).

3.2 MATERIALS AND METHOD

3. 2.1. Study area

Sampling sites were located on the Doce River Continental Shelf (DRCS) along the north central Espírito Santo state coast and the Abrolhos Continental Shelf (ACS), south of the Bahia state coast (Fig. 1). Both of these regions are in the central sector of the Brazilian eastern shelf.

The Doce River is characterized by a wave dominated delta system, where sea level changes have created a submerged delta over the continental shelf (Rossetti et al., 2015). Being one of the major tributaries on the Brazilian coast, its large sediment volume strongly influences the adjacent continental shelf with all material transported from its watershed (Albino and Suguio, 2010; Bastos et al., 2015; Quaresma et al., 2015; Santolin et al., 2015). The Doce River watershed comprises an area of approximately 83,400 km², 86% in Minas Gerais (MG) state and 14% in Espírito Santo (ES) state, southeast Brazil, shown in Fig. 3.1. Upstream of the watershed is the “Iron Quadrangle” region, one of the largest and most recognized mineral deposits in the world (Bundschuh et al., 2012). Extensive mineral extraction in this region, including major Brazilian gold production since the end of the seventeen Century, yielded in excess of 1300 t in total gold production (Borba et al., 2003). These geological formations, with source-rocks mainly from the greenstone belt and Itabirito, provide a high As input to the watershed (Lobato et al., 2001; Varejão et al., 2011). The Fundão dam containing iron ore tailings is located in Mariana (MG), in the southwest portion up stream on the Doce River (Fig. 3.1); it collapsed in November 2015, dumping ore tailing into the study area (Segura et al., 2016).

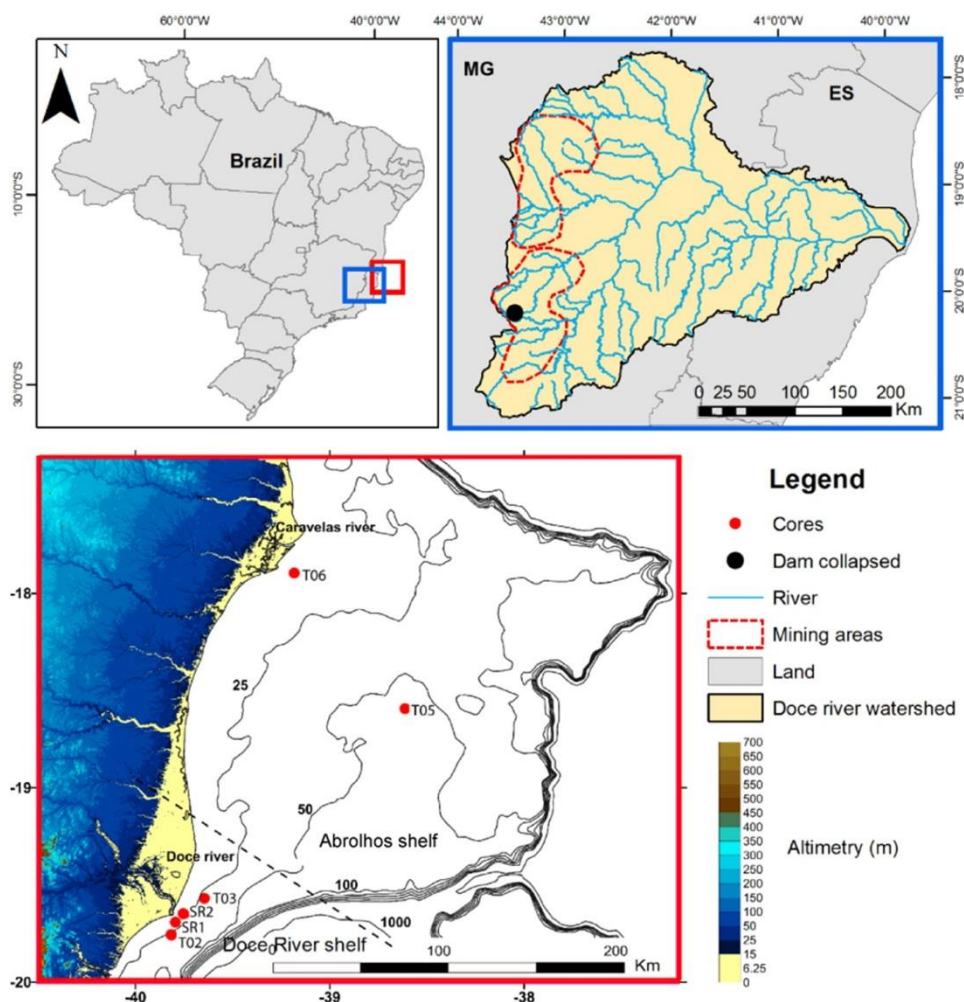


Figure 3.1: Study area on the southeast Atlantic coast of Brazil. Blue panel) Doce River watershed in Minas Gerais (MG) and Espírito Santo (ES) states, with the main mine areas (red dashed line, Iron Quadrangle sector, MG state), the collapsed dam (black dot, MG state) and the river mouth to the Atlantic Ocean on the ES coast. Red Panel) Core sampling area on the Doce River and Abrolhos continental shelves. Cores: the SR1 and SR2 (for sedimentation rate) are at ~ 15 m depth on the Doce River continental shelf; the T02 (south of the river) and T03 (north of the river) are at ~ 30 m depth; the T05 (Abrolhos depression) is at 55.2 m depth; and the T06 (Abrolhos inner shelf) is at 11.3 m depth. Altimetry between 15 m and 25 m corresponds to the Barreiras Group along the shore.

The Abrolhos Continental Shelf is an enlargement of the Brazilian eastern shelf and contains the largest coralline complex in the South Atlantic (Leão et al., 2003; Amado-Filho et al., 2012). The Abrolhos depression in the central portion of the shelf is a paleolagoon that was flooded in the early Holocene period during the last post-glacial transgression (Vicalvi et al. 1978). Modern sediment on the Abrolhos inner shelf is predominantly comprised of carbonates

and siliciclastic sediments (D'Agostini et al., 2015) and (at 20 m depth) has a sedimentation rate of 0.81 cm/yr (Patchineelam and Smoak, 1999).

An important geological formation present in the vicinity of the study area is the Barreiras Group (BG; Fig. 3.1). This is a Miocene unit consisting of a sequence of detrital siliciclastic sediments from fluvial and marine sources that extend along the Brazilian coast from the southeast up to the north (Arai, 2006). The BG deposits form soft cliffs (15 to 25 m in height, Fig. 1) along the coast and act as a direct source of sediments to the coastal and continental shelf systems (Mirlean et al., 2012). Sediments from this unit have been reworked during Quaternary marine regressions and transgressions (Rossetti et al., 2015). The sediments are kaolinitised; reddish, porous ferruginous crusts rich in debris of poorly sorted silica and oxides of iron and manganese are present at the base of the sediments (Melo et al., 2002), a good location for As retention (Mirlean et al., 2012).

3.2.3. Sampling methods

Four sediment cores were collected with a piston corer in November 2013. Two cores were collected in continental shelf areas directly influenced by Doce River sediments (T02 and T03; Fig. 3.1). The depths of the collected cores were 2.3 m for south of the Doce River mouth (T02), 3.4 m for north of the river mouth (T03), 3.3 m at the Abrolhos depression (T05), and 2.6 m on the inner continental shelf of Abrolhos (T06). The T05 core is far from a terrigenous source (120 km), and modern sedimentation is composed of carbonate mud (Moura et al., 2013), making it a control point for background values. For the T06 location, the sediment is a mixture of terrigenous and carbonate particles, with a continental influence from the Caravelas River (D'Agostini et al., 2015). For the analysis of the sedimentation rate, divers collected two other cores using the percussion method with PVC tubes at bottom depths of approximately 15 m. SR1 is located on the south side of the Doce River mouth and SR2 is located on the north side of the river. All sediment cores properties are reported in Table 1.

Each core taken was rapidly frozen at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the sampling was performed in laboratory a few days later. Subsamples were obtained by slicing each core every centimeter for the first 10 cm, then every 5 cm until 50 cm, then every 10 cm until the base was reached. During the entire sampling procedure, the cores were kept frozen to preserve their chemical properties.

3.2.4. Sediment properties

Particle size analyses were performed by wet sieving after the organic matter was removed by H_2O_2 . The weight of the gravel fractions ($N\ 2\ \text{mm}$), coarse and medium sand ($N\ 250\ \mu\text{m}$), fine sand ($N\ 63\ \mu\text{m}$) and mud (silt and clay, $b\ 63\ \mu\text{m}$) were then determined. The organic matter content was determined by burning in a muffle at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h. The calcium carbonate content was determined by dissolution with 30% hydrochloric acid on a hotplate at $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The CaCO_3 and organic matter content were obtained by determining the ratio between the initial and final weights.

3.2.5. Total and reactive solid-phase analysis

Sediment sub-samples were freeze-dried and homogenised by grinding using an agate mortar and pestle. Exactly 30 mg of bulk sediment fraction was transferred into a Teflon reaction vessel with a mixture of 2 ml HF, 250 μl of 70% HNO_3 and 750 μl of 30% HCl (suprapure). The digestate was then transferred quantitatively to a Teflon vial and evaporated on a hot plate for 12 h without boiling. To analyse the solid fraction of As, Al, Fe, and Mn, the solid residue was redissolved in 10 ml of a 2% ultrapure HNO_3 solution. Sediment was also extracted with 1N HCl 37% (83.6 ml HCl diluted in 1000 ml of H_2O , nanopure) to determine the As that coprecipitated with acid volatile bulk density of the sediment (p'). Linear regression was used with this method to determine the average rate of sedimentation for both cores (Godoy et al., 1998).

3.2.6. Enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo)

The enrichment factor (EF) is a useful tool to assess the extent of sediment contamination by metals, calculating their naturally occurring and anthropogenic concentrations (Förstner, 1989). To calculate the EF values for a given metal, the concentration was normalized with basal samples of each core. We used aluminium (Al) as normalizer because of its lithogeny and conservative features (Delgado et al., 2010). EF values for metals in sediments were calculated using the following equation:

$$EF = (C_i/C_n)_{\text{sample}} / (C_i/C_n)_{\text{reference value}}$$

where C_i represents the concentration of the examined trace metal in the sediment and C_n represents the concentration of the normalizer element (i.e., Al). The basal sediment layer was adopted as a reference value (background). We propose that three tiers of contamination levels can be categorised based on their distinct EF values, as described in Table 3.

The geoaccumulation index (Igeo) of contamination is defined by the following equation (Ghrefat et al., 2011):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n * B_n]^{-1}$$

where C_n is the concentration of metals measured in sediment samples and B_n is the geochemical background concentration of the metal (n), identical to those used in the aforementioned enrichment factor calculation. The factor of 1.5 is the background matrix correction factor caused by lithospheric influence. The geoaccumulation index consists of seven classes, described in Table 3.

3.3 RESULTS

Sedimentation rates were calculated for the first 40 cm of the two cores collected in the DRCS. The rates were higher for SR1 as the ^{210}Pb activity values were also higher for this core. The mean sedimentation rates in the cores were 0.43 and 0.34 cm/yr for SR1 and SR2, respectively. According to these age

models, it was assumed that the samples from a depth of 120 cm to 40 cm for both cores were deposited between the Seventeenth and Nineteenth centuries. The samples ranging from 60 cm to 20 cm correspond to the second half of the nineteenth Century until the mid-twentieth Century in T02. In T03, the 120 cm depth corresponded to the end of the seventeenth Century, when gold exploitation began. The period from the eighteenth Century to the mid-twentieth Century (i.e., from 120 cm to 20 cm) corresponded to the significant increase of As in DRCS. The first 20 cm of the two cores corresponded to the second half of the twentieth Century until the present.

Sedimentological analysis shows that the grain size in the DRCS varied widely along both profiles (Fig. 3.2). In the south of the river (T02), the bottom layers were rich in fine grains. In the intermediate section (120 cm to 80 cm), the sediment was mostly comprised by sand, and mud dominated the profile above 60 cm until the surface. The T03 core (north of the river mouth) exhibited a sandy section between 140 cm and 40 cm, while mud dominated below and above this level to the limits of core. In contrast, the grain size profiles of the ACS cores were very different; both were mainly comprised by mud, except for some layers in T05, at which fine sand and gravel predominated (e.g., at 140 cm and 60 cm, respectively, Fig. 3.2).

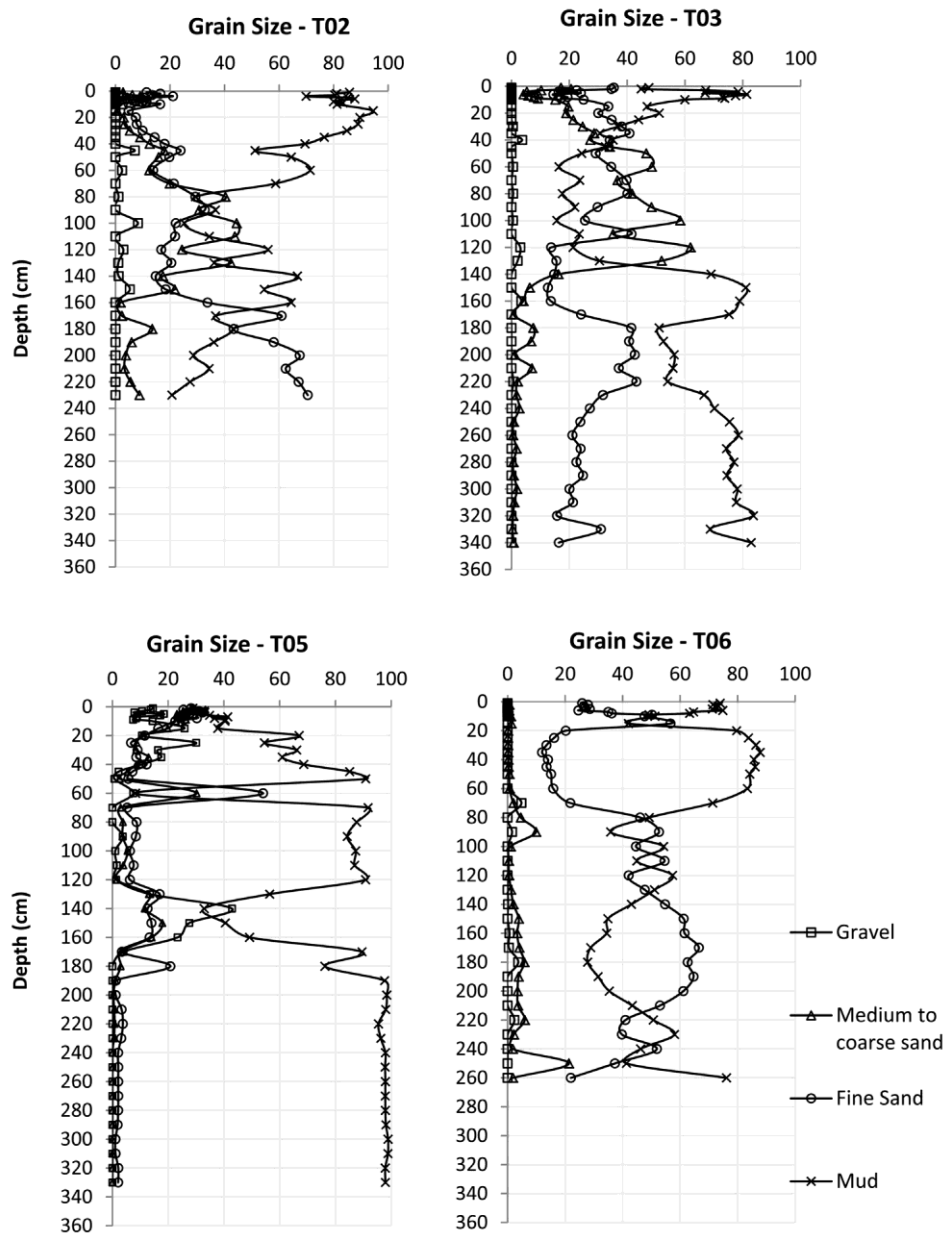


Figura 3.2: Sediment grain size expressed in percentage of gravel, medium to coarse sand, fine sand and mud (silt and clay) along the cores from the Doce River Continental Shelf (top panels) and Abrolhos Continental Shelf (bottom panels).

T05 clearly showed three sedimentary facies. From the bottom to a depth of 180 cm, it was terrigenous; above that depth, a mixed layer of terrigenous and calcareous sediments was present until 130 cm. Carbonate-rich sediment was then present until the top, with almost 100% of CaCO_3 sediment in the top 20 cm (Fig. 3.3). Sample T06 from the Abrolhos inner continental shelf was

predominantly comprised by mixed mud and is quite homogeneous. The DRCS was rich in siliciclastic sediment, but it also has a significant and relatively constant carbonate contribution (Fig. 3.3). The total organic matter content (Fig. 3.4) was between approximately 2 and 15.5% for the DRCS and between 2 and 25% for the ACS. There was an increase in the organic matter content (10% to 15%) from 80 cm to the top for T02 and from the bottom up to 160 cm for T03 (with a peak in the surface layers). A larger total organic matter content (~ 20%) was found in the terrigenous sediment from the bottom of T05 to 140 cm, followed by a significant reduction to the top of the core (~ 4%). In T06, the organic matter content continuously varied along the profile, with a notable peak in the top 10 cm (~ 12) and reduction in the organic matter content between 120 cm and 80 cm (~ 5).

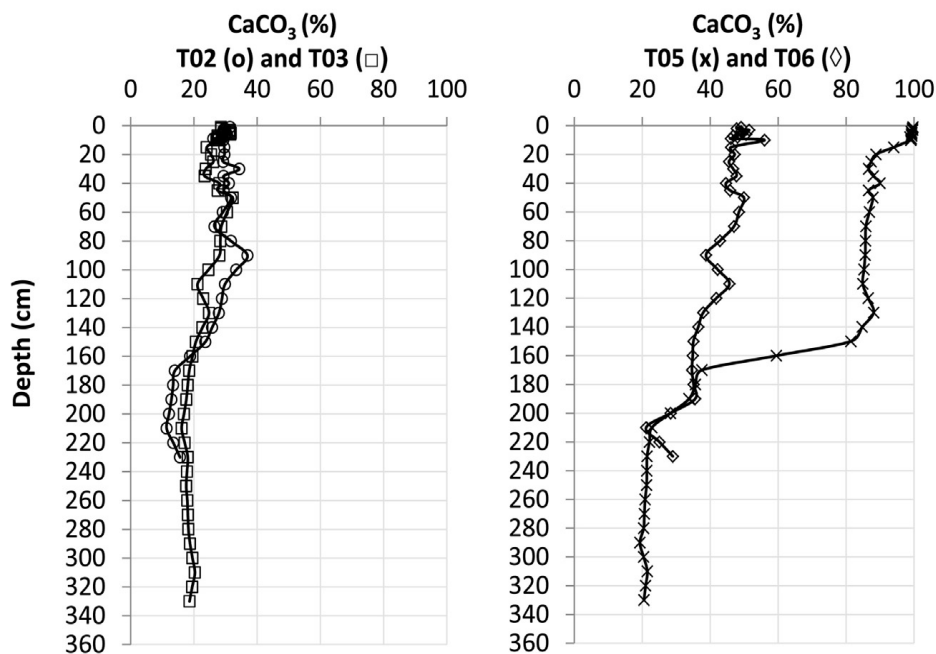


Figure 3.3: Calcium carbonate (CaCO₃) content (in % of dry sediment) from the Doce River Continental Shelf cores (left panel; T02 (o), T03 (□)) and Abrolhos Continental Shelf cores (right panel; T04 (x), T06 (◇)).

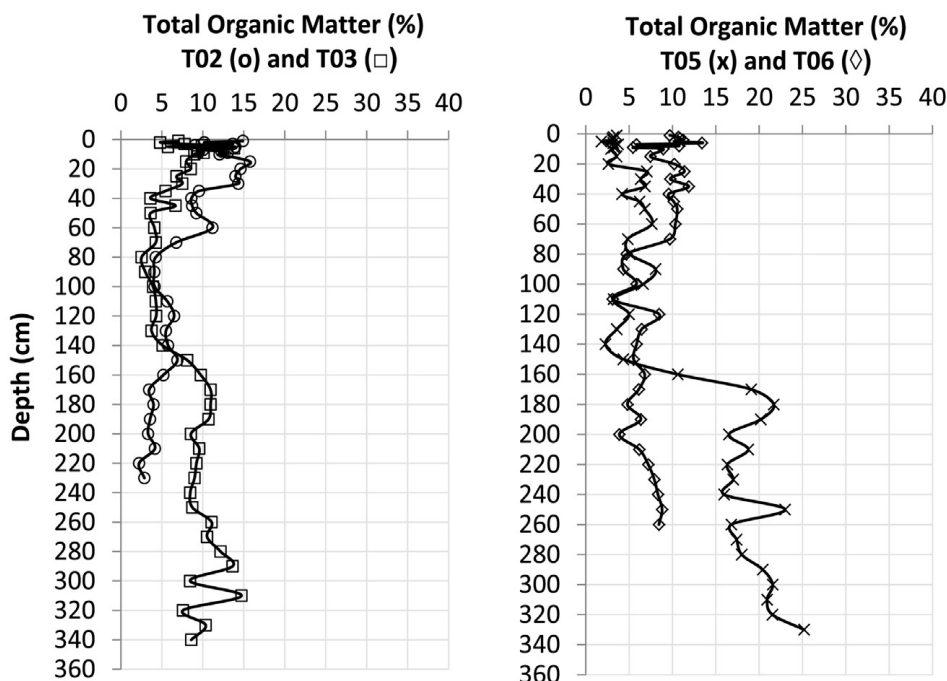


Figure 3.4: Organic matter content (in % of dry sediment) from the Doce River Continental Shelf cores (left panel; T02 (o), T03 (□)) and Abrolhos Continental Shelf cores (right panel; T04 (x), T06 (◇)).

Vertical distributions of total As, Fe and Mn in the DRCS sediment cores are shown in Fig. 3.5. A clear peak corresponding to an As content of 232.32 mg/kg was observed at the sediment surface in the core located on the south side of the river mouth (T02), the highest total As measured in this work. A large (70 to 115 mg/kg) total As enrichment horizon was also observed deeper in both cores until 120 cm depth where the As content dropped below 50 mg/kg. The total Mn content, and to a lesser extent, the total Fe content, exhibited enrichment to these depths for T02 and have peaks at the sediment surface (up to 3490 mg/kg for Mn and 177785 mg/kg for Fe). At the north side of the river mouth (T03), the vertical distribution of the total As is, in general, lower than for the south (T02), except between 40 cm and 20 cm. Below a depth of 160 cm, the elements remain relatively constant with depth for both cores of the DRCS.

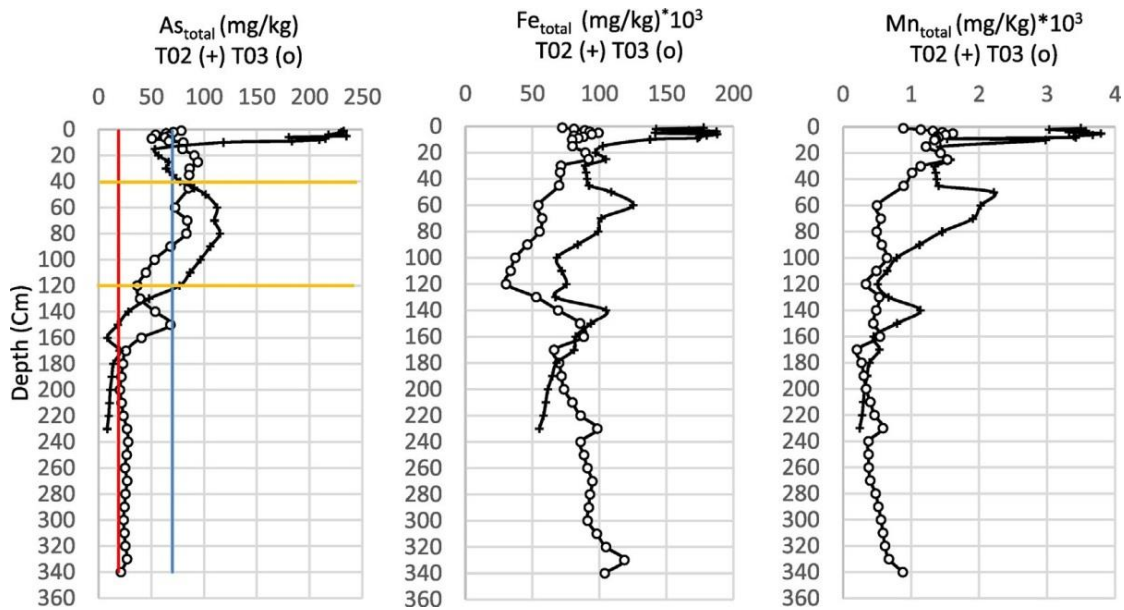


Figura 3.5: Total As, Fe and Mn content in sediment of T02 (+) and T03 (o) cores on the Doce River Continental Shelf. The yellow lines correspond to the gold exploitation era in the Doce River watershed, the red line corresponds to CONAMA's Level 1 (19 mg/kg) and the blue line to Level 2 (70 mg/kg).

The ACS showed two distinctly different profiles for As, Fe and Mn (Fig. 3.6), which were also distinct from the DRCS cores. For T05, which was located in the Abrolhos depression, the maximum As level (of 17.14 mg/kg) occurred at a depth of 140 cm within the mixed terrigenous and calcareous sediment section. Except for these transitional mixed layers (between 180 and 130 cm), As was always below 10 mg/kg. The content is lower than 5 mg/kg within the highly carbonate mud layers (between 20 cm and the top). In the Abrolhos inner continental shelf core (T06), the As levels were approximately 20 mg/kg and are relatively enriched above 30 cm, with levels that reach 30.14 mg/kg.

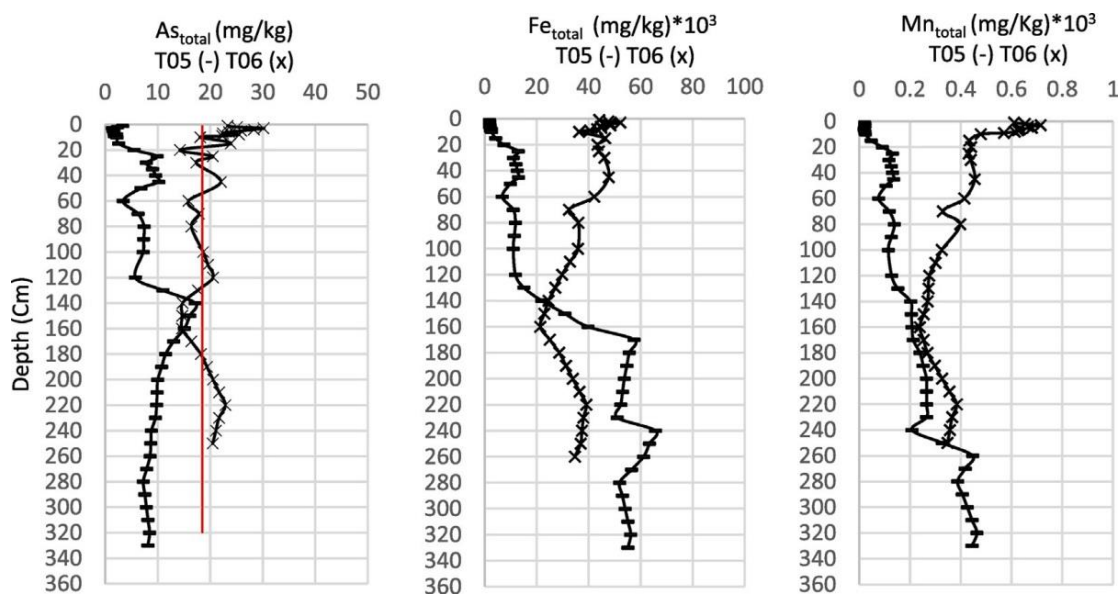


Figure 3.6: Total As, Fe and Mn content in sediment of T05 (-) and T06 (x) cores from the Abrolhos Continental Shelf. The red line corresponds to CONAMA's Level 1 (19 mg/kg).

The selective extraction of As by 1M HCl (Fig. 3.7) showed that the reactive As fraction was present in high quantities for T02, T03 and T06, representing almost half of total As content along the core. Only T05 showed low reactive As levels along the entire sediment profile, ranging from 1 to 2 mg/kg of reactive As. In general, reactive As varies in tandem with the total As along the cores, with a large enrichment between 120 cm and 20 cm in DRCS cores with values ranging from 4,09 mg/kg to 108,40 mg/kg for both cores. T06 showed an average of 10 mg/kg of reactive As.

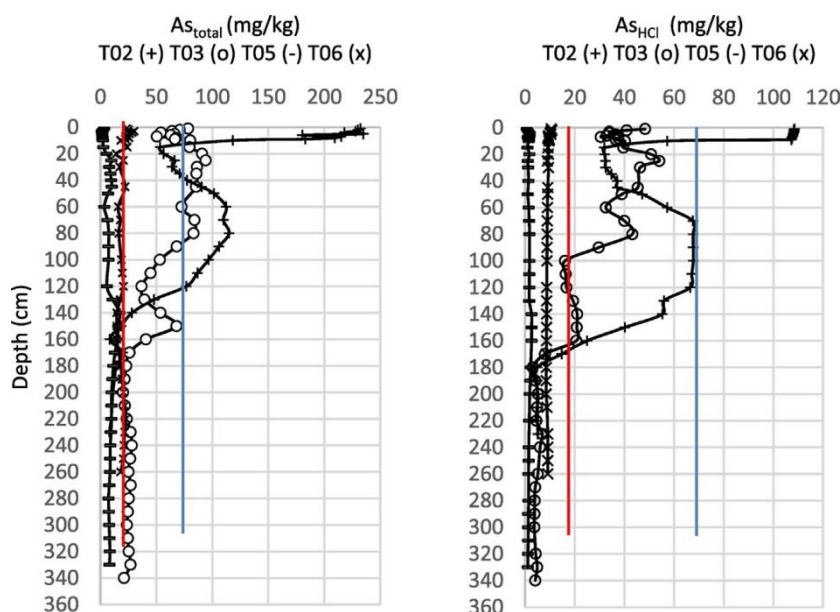


Figure 3.7: Total and reactive As in sediment from the T02 (+), T03 (o), T05 (-) and T06 (x) cores. The red line corresponds to CONAMA's Level 1 (19 mg/kg) and the blue line to Level 2 (70 mg/kg).

The origin of the As enrichment has been explored using the EF and Igeo metrics (Fig. 3.8, Table 2.3) in comparison to the sedimentation rates. With an EF value of 16.52 (T02) and 12.6 (T03) at a depth of 80 cm, DRCS was enriched in As. Additionally, As in T02 core was also heavily geoaccumulated at the surface (Igeo = 4). From a depth of 120 cm to 20 cm, As was severally enriched and highly geoaccumulated for T02 (averages of EF = 10 and Igeo = 3), and severally enriched and moderately geoaccumulated for T03 (averages of EF = 11 and Igeo = 1.4). Below a depth of 160 cm, the sediments had low enrichment (EF ~ 2) and no geoaccumulation of As (Igeo ~ 0). Likewise, the ACS sediment cores did not exhibit significant As enrichment or geoaccumulation, except for some of the T06 surface samples, with EF slightly above 3. For T05, both mixed and carbonate layers have some depths with weak As enrichment but no corresponding geoaccumulation within those layers.

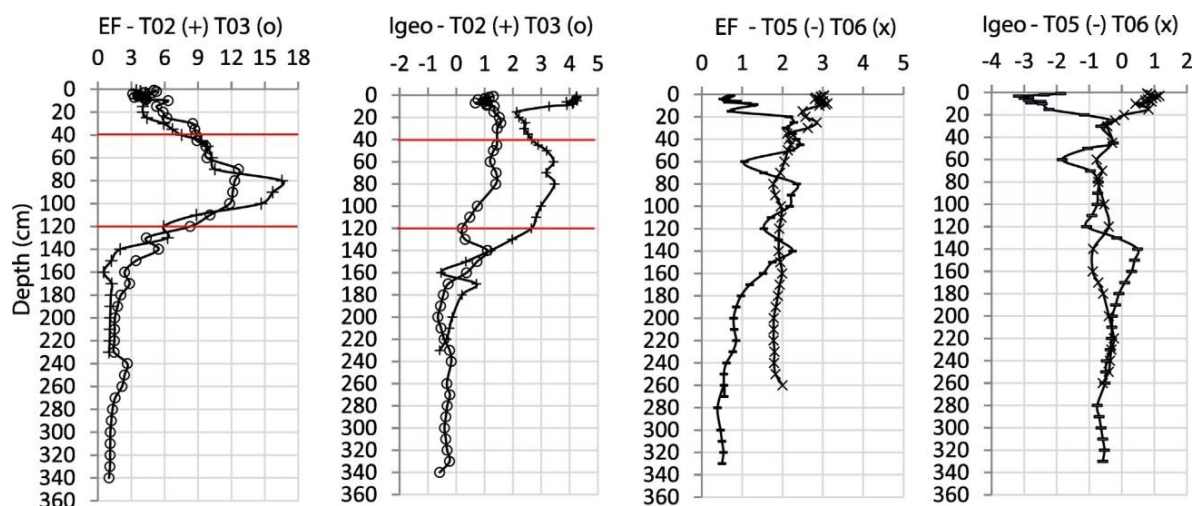


Figure 3.8: Arsenic enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) from the Doce River Continental Shelf cores (T02 and T03, left panels) and Abrolhos Continental Shelf cores (T05 and T06, right panels).

3. 4 DISCUSSION

3. 4.1. As content in continental shelf sediment

High concentrations of As in marine samples were first reported almost 100 years ago (Reimann et al., 2009). Average As levels in continental shelf mud sediment worldwide were proposed to range up to 5 mg/kg (Chester, 2009). Our findings show markedly higher As values in sediment on both shelves, with total As content in the sediment ranging from 8.2 mg/kg to 232,32 mg/kg in T02 (South of Doce river mouth); from 21.9 mg/kg to 94.32 mg/kg in T03 (north of Doce river mouth); from 1.35 mg/kg to 17.13 mg/kg in T05 (Abrolhos depression); and from 14.60 mg/kg to 30.14 mg/kg in T06 (Abrolhos inner shelf). Garnagna et al. (2006) recorded an As range of 1.1 mg/kg to 19 mg/kg in sediments of the Lithuanian continental shelf of southeastern Baltic Sea. Similar As levels were measured on the Amazon continental shelf (Brazil), from 3 mg/kg to 10,5 mg/kg (Sullivan and Aller, 1996), and in the Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian Seas, with an As average of 20 mg/kg in continental shelf sediment (Leoni and Sartori, 1996). Chester (2009) emphasizes that the ocean floor is

an important natural sink of As, with median concentrations approximately one order of magnitude higher than those observed on land.

Dung et al. (2013) suggested that EF and Igeo are good metrics to assess the geochemical background and pollution in sediments. According to our EF and Igeo measurements, the DRCS core samples have low enrichment and no As geoaccumulation at the base (EF ~ 1.4 and Igeo ~ 0). However, As enrichment (EF > 10) and geoaccumulation (Igeo = 1-4) occurred from the bottom upward for both cores (T02 and T03). The EF value was approximately 15 in T02 and 12 in T03 between depths of 100 cm and 60 cm (Fig. 3.5), indicating severe enrichment (table 2.3). The Igeo index (Igeo = 4) indicated high As geoaccumulation in T02 in the surface layer, suggesting a current high level of contamination. These results demonstrate that As was present in pronounced levels in the DRCS sediment, extending to considerable depths (approximately 120 cm). Overall, these results suggest an extensive source of As contamination in this region. The strong surface As enrichment in T02 and to a lesser extent T03 may be linked to higher modern input of fine riverine terrigenous sediments in this region (Bastos et al., 2015; Quaresma et al., 2015), which could also explain the observed Fe and Mn enrichments in these samples.

The sedimentation rate allowed to propose a history for the As input and hypothesize its origin for these continental shelf sediments. The intensive gold mining in the Doce River watershed that began in the late seventeenth Century and lasted until the nineteenth Century, reaching its peak between 1740 and 1760 (Lobato et al., 2001; Pinto, 1972); this is probably related to the significant increase of As levels between depths of 120 cm and 40 cm (approximately 350–100 years ago) in the DRCS cores. Above 40 cm, the As concentration decreases until 20 cm in T02, which may be related to the drop in gold production in the watershed in the nineteenth Century (Silva, 1995). At that time, the As concentration in T03 (94 mg/kg) was greater than T02 (54.6 mg/kg), probably because the sedimentation rate is lower to the north (0.34 cm/yr). The first 20 cm of sediment in each core of the DRCS represent the layers deposited in the last 60 years and contain the highest As concentration (i.e., 232.32 mg/kg); this

is probably linked to the significant increase in iron ore exploitation in the watershed in recent years (IBRAM, 2015). As is present in the source rocks of exploited iron ore and occurs in conjunction with sulfides, sulfoarsenides and arsenides (Rodrigues et al., 2013). As contamination of the Doce River watershed has resulted from mining (Borba et al., 2003; Bundschuh et al., 2012; Deschamps et al., 2002; Ferreira and Leite, 2015). Borba et al. (2003) emphasize that As content in stream sediments can reach 4000 mg/kg and approximately 390,000 t of As have been deposited in the Doce River watershed. These authors also measured As values around 300 µg/l (and up to 2980 µg/l) in the water of the Doce River tributaries, which is confirmed by McClintock et al. (2012). Arsenic anomaly (up to 528 mg/kg) caused by the current artisanal gold mining were also identify in the sediment of the Gualaxo River, one tributary of Doce River (Rodrigues et al., 2013).

The EF and Igeo results estimated in DRCS sediment corroborates anthropogenic As contamination of the Doce River from the Seventeenth Century until present. Similar As mining contamination situations are found in Canada (Jamieson, 2014; Mudroch and Clair, 1986; Walker et al., 2009), Mexico (Posada-Ayala et al., 2016; Wurl et al., 2014), Spain (García-Sánchez et al. 2010; Gomez-Gonzalez et al., 2016), France (Grosbois et al., 2011) and other locations worldwide. Álvarez-Ayuso et al. (2016) reported that the soil of an abandoned mining area in Salamanca province (Spain) has total As concentrations of 38–177 mg/kg and soil soluble As concentrations of 0.48–4.1 mg/kg which exceeds their safety limits. Matschullat (1996) describes an example of soil contamination by historical mining and smelting activities in the Harz mountains (Germany), at which median concentrations in the soil were 130 mg/kg (range 7–970 mg/kg). Arsenopyrite-bearing gold ore mining in Nova Scotia has left a legacy of As-rich tailings deposits in the province (Walker et al., 2009). The same occur in the Doce River, where FeAsS is present in commercially utilized gold and iron-rich rocks (Andrade et al., 2012; Roeser and Roeser, 2010) and is present in pronounced levels (up to 2666 mg/kg) in ore tailings (Ono et al., 2016).

In relation to the environmental disaster caused by the rupture of the iron ore tailings dam in the region, a few studies have been published on the impact of the tailings mud dumped in both continental and marine environments. Segura et al. (2016) report that among the elements associated with the tailing, the As, Fe and Mn have high potential for mobilization from mud to water. According to the Brazilian Environmental Institute (IBAMA, 2016), monitoring of the tailing plume revealed that it has dispersed hundreds of kilometres on the adjacent shelf; the movement of the plume was mainly to the south and offshore due to the seasonal wind regime.

The As river input into seas were estimated at 5.4 to 9.0×10^4 t year (Duce et al. 1991., Chester, 1993). The As levels in the suspended particulate matter (SPM) of the Laxe River (SW Europe) range from 21 to 169 mg/kg; this was altered by the presence of arsenopyrite deposits in the middle fluvial basin, which also occurs upstream in the Doce River (Costas et al., 2011). In contrast, Millward et al. (1997) measured levels of a 4.5 to 6.6 mg/kg of As in the SPM of the Thames Estuary Plume, where the basin geology has no As-rich rock influence. Matschullat (2000) indicated that tailings from metal sulfide mining operations are well known as substantial sources of As contamination in ground and surface waters. The authors propose a range of 300–21,000 mg/kg of As in the sediments of tailings ponds in a mine of the “Iron Quadrangle”. Jamieson (2014) reported concentration of As in tailings in the Giant mine (Canada) range from 1000 to 5000 mg/kg, which is attributed to the presence of pyrite and arsenopyrite as the mine's dominant sulfide minerals. Gomez-Gonzalez et al. (2016) suggested that the colloids formed by the weathering of mining processing wastes in Madrid (Spain) might control the release of As into surface waters. The authors affirm that mobilization of As-bearing colloids by surface runoff may play an important role in the dispersion of As from mining wastes deposit and needs to be considered in risk assessment.

Elevated concentrations of As in marine sediment are normally recorded in the surface layers and decrease to background values with depth (Widerlund and Ingri, 1995). In this work, samples from the bottom of each core were considered

as reference values (background) and showed a relatively natural enrichment of As for these regions (i.e., above 8 mg/kg). When we considered the theoretical background of 2 mg/kg for the Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995), the As background values found here are high for all cores analysed. It illustrates that realistic baseline levels are important in geochemical studies and environmental quality investigation.

Studies conducted by Mirlean et al. (2013) on sandy beaches and their nearshore surface sediments have shown that the coastal region of the state of Espírito Santo is the most enriched in As (69.6 mg/kg), along 2000 km of Brazilian coastline. Mirlean et al. (2011 and 2012) proposed that this high As content can be related to the Barreiras Group (coastal tertiary formation), which contain up to 23 mg/kg of As in the ferruginous sandstone. The BG is likely one of the As source in the study area due to the mean background level (8 to 21 mg/kg for all cores), but is not the only source at least for the DRCS. The total quantity of As found in the DRCS sediment is much higher than what is found in this geological formation present in this coastal zone, even in the deeper layers of sediment accumulated over the last centuries (between 120 cm and 20 cm), with As concentrations ranging between 50 and 110 mg/kg (Fig. 8). However, total As concentrations along the T06 core (inner ACS) appear to confirm the possible influence of the BG because of the relatively constant concentrations close to 23 mg/kg until 20 cm depth, above which As can reach 30 mg/kg (Fig. 3.6).

For the ACS, the sedimentation rate data for T06 were taken from the work of Patchineelam and Smoak (1999), who reported sedimentation rates of 0.81 cm/yr in the vicinity of the T06 core based on ^{210}Pb decay. This high sedimentation rate is linked to both continental contributions from the Caravelas River and the high productivity of calcareous organisms on this shelf (D'Agostini et al., 2015; Leão et al., 2003), as observed from the sedimentary carbonate content (Fig. 3.3). In T06, the highest concentrations of As ($EF = 3$, $I_{geo} = 1$) were observed in the twenty first centimetres of sediment below the surface, that corresponded to the last 40 years. This surficial As input is probably related to the increase of BG

influence, urbanization and land use for agriculture in the adjacent coastal region (Souza et al., 2014). The application of arsenic- based pesticides (e.g., calcium arsenate, dimethylarsenate) and phosphate fertilizers can also be a significant contributor of hazardous As in nature (Jayasumana et al., 2014; Jiao et al., 2012).

The core from the Abrolhos depression (T05) showed results typical of a region far from anthropogenic influences (around 120 km from the shoreline, Table 1). This core also allows access to the geochemical signature of a paleoenvironment designated as an ancient coastal lagoon, with three distinct depositional patterns: terrigenous (bottom), mixed (middle) and carbonate (surface) (Vicalvi et al., 1978). The T05 core showed no enrichment or geoaccumulation of As; the wide variation in EF values between depths of 100–20 cm could be an overestimate, because the As levels range from 5 mg/kg to 10 mg/kg, close to the background level of this core. In addition, the I_{geo} values in T05 were always below 1, which supports the idea of an uncontaminated area. The highest As concentrations (17.13 mg/kg) in the Abrolhos depression are present in the mixed sediment because of the greater influence of the continental geology (i.e., the Barreiras Group) when sea levels were lower. It confirms that the natural background is high on both shelves, and serves as the basis to demonstrate anthropogenic As contamination of the DRCS and the T06 surface layers.

3.4.2. As distribution and its relation to carrying phases

We observed a strong correlation of As with the total Fe and Mn contents ($R^2 = 0.89$ and $R^2 = 0.87$, $p < 0.05$, respectively) for T02 (south) and a weak/moderate correlation between As vs. Fe and As vs. Mn ($R^2 = 0.24$ and $R^2 = 0.54$, $p < 0.05$, respectively) for T03 (north). Several authors have reported this positive correlation between As vs. Fe and As vs. Mn (Bisceglia et al., 2005; Bone et al., 2006; Guo et al., 1997; Matschullat, 2000; Sullivan and Aller, 1996), including Mirlean et al. (2013) who reported a significant correlation between As and Fe ($R^2 = 0.43$) for the Brazilian inner shelf surface sediment. Elevated contents of

total Fe and Mn are observed in the DRCS cores (Fig. 3.5). At the top of T02, maximum total As is likely linked to the occurrence of metal-oxides. As is probably adsorbed onto Mn- and Fe- oxyhydroxides, as is often observed in marine sediments (Bone et al., 2006; Chaillou et al., 2003; Mirlean et al., 2012; Sullivan and Aller, 1996). The ACS cores demonstrate moderate to weak positive correlation with Fe and Mn (T05, $R^2 = 0.41$ and $R^2 = 0.35$; T06, $R^2 = 0.49$ and $R^2 = 0.59$, $p < 0.05$, respectively), and correlation is probably greater on the inner shelf due to continental influence on Fe and Mn inputs.

For mine tailings that reached the Doce River continental shelf, the material is rich in Fe and Mn oxides (Freitas et al., 2016). Segura et al. (2016) also suggest that, considering the pH range (6–9) reported by the Governmental Environmental Agency of the State of Minas Gerais (SEMAD-IGAM), Fe oxides are stable and may exist in the water column as suspended particles. Similarly, Grosbois et al. (2011) examined the SPM drained from a gold mining district in the Isle River Basin (France) and found As ranging from 140 to 1520 mg/kg. The authors emphasize the importance of Fe- and Mn-oxyhydroxides in the transfer of As from SPM to the corresponding aqueous fraction. Costa et al. (2016) and Rodrigues et al. (2013) pointed out that the anomalous concentrations of As found in stream sediments close to the Iron Quadrangle are associated with the presence of Fe and Mn oxyhydroxides. This phenomenon may have occurred over the past few centuries in the Doce River watershed because of mining activities, which can lead to the increase of As in deeper layers of the adjacent DRCS sediment. Although this work was done before the dam disruption in the study area, the results showed the consequences of the As enrichment due to long-term mining impact.

Because Fe- and Mn-oxides are the main carrier phases of As, especially for the DRCS, they are responsible for the input of the most reactive particulate-As in the shelf sediments. Remobilization of As due to reduction and dissolution of Fe(III)- and/or Mn(III, IV)-oxides during early diagenesis is also documented in other continental shelf sediments (Sullivan and Aller, 1996; Chaillou et al., 2003; Bone et al., 2006). The upward diffusion of dissolved As can also be re-

adsorbed by the oxides (Sullivan and Aller, 1996). This process regulates the quantity of bioaccessible As and is fundamental for assessing sediment quality.

Analyses of grain size, organic matter and As suggest that the chemical distribution is not always correlated to the occurrence of fine sediment (mud content) and the distribution of organic matter. T02 and T05 showed moderate correlation between the mud fraction and As (T02, $R^2 = 0.52$ and T06, $R^2 = 0.42$; $p < 0.05$; respectively). The total organic matter content in T05 and T06 is correlated with As ($R^2 = 0.52$ and T06, $R^2 = 0.37$; $p < 0.05$; respectively). Although Chester (2000) affirmed that As is considerably lower in coarser sediments, the DRCS sediments possess a special feature: the As content increased with coarser particle size (fine sand fraction) from a depth of 150 cm to 60 cm in both cores, but there is no correlation between As and coarse grains ($p < 0.05$). Thus, particle size does not influence As levels in the DRCS region; there is a high As content in both sand or mud sediments As levels is probably the As-rich mineral exploitation in the Doce River watershed and its association with Fe and Mn oxyhydroxide inputs due to mining activities.

In contrast to Mirlean et al. (2011 and 2012), who observed a significant correlation between As and CaCO_3 in the continental shelf sediments of Espírito Santo state, no clear relationship was observed between the CaCO_3 and As contents in any of the four sediment cores. Although As adsorption in calcareous fragment could previously explain the As enrichment and mobilization in the sediment, it cannot explain the concentration being 20 times higher than average for marine sediments (~ 10 mg/kg, Reimann et al., 2009), instead explained by mining impacts on the area.

3.4.3. Environmental risk assessment of As

The DRCS cores recorded As levels close to level 1 (19 mg/kg – CONAMA 454, 2012) from the base up to 120 cm. Higher depth values exceed level 1 and often even level 2 (70 mg/kg) (Fig. 3.5). The ACS cores exhibit total As

levels that almost all fall below level 1, except for some surface samples in T06, with approximately 30 mg/kg of As (Fig. 3.6). The As toxicity is directly linked to its solubility and bioaccessibility (Jamieson, 2014; Walker et al., 2009). In T02, T03 and T06 the selective extraction of As by 1N HCl showed that almost half of total As content in the sediment was in reactive fraction, and then potentially bioavailable. The Abrolhos Depression core (i.e.; T05) showed lower reactive As levels, which indicates to a lower potential for negative impact to biota and represents a well preserved area.

The harmful effect of As on biological systems and its widespread distribution within natural or anthropogenic sources has led to the investigation of the As levels in marine ecosystems. Mamindy-Pajany et al. (2013) determined the As mobility, bioavailability and toxicity in marine port sediments using chemical sequential extraction and showed that 220 mg/kg of As content can cause acute and sub-chronic toxic effects in marine microorganisms (oyster larvae and bacteria). Attar et al. (1992) measured maximums of 32.3, 15.8, 6.28, and 12.7 mg/kg of As for finfish, prawn, crab and lobster, respectively, in the Arabian Gulf. After acute As contamination from a nitro fertilizer factory situated in Cienfuegos city (Cuba), Fattorini et al. (2004) reported that fish from the more impacted site were characterized by elevated concentrations of As (up to 500 mg/kg d.w.) and inorganic species represented the predominant forms (98%) in muscle tissues of these organisms. A few years later, Alonso-Hernández et al. (2012) reported As content in fishes, crustacean and mollusc muscle tissues in Cienfuegos Bay; the highest As levels were found in bottom crustaceans, with a mean value of 26.2 mg/kg (ranging from 6.9 to 53.9 mg/kg). For fishes and molluscs, the As concentration were as high as 42.6 mg/kg and 25 mg/kg, respectively. The concentrations here of As in marine organisms increased 18-fold in the last 3 decades, acting as an alert to anthropogenic impact on As levels in marine sediment. Because As level is always higher in sediment rather than in water column, benthic organisms are more affected by As contamination. For the high As concentration in marine sediments found in this work, As mobilization can cause acute and chronic toxicity to marine organisms via ingestion of particulate matter containing As, through membrane-facilitated

transport or passive diffusion of the As dissolved in water, as described by Bhattacharya et al. (2007).

The World Health Organisation has established a toxicological reference value of 15 mg/kg per week for human intake of inorganic As, or a tolerable daily intake of 142.8 µg/day for an individual weighing 68 kg (WHO, 1989). Suñer et al. (1999) analysed the effect of the toxic spill caused by the failure of the mine tailings dam at Aznalcollar; they reported As levels in the estuarine mollusc *Scrobicularia plana* exceeding the WHO limit for consumption (up to 150 µg/day of As). The authors could not attribute, however, this As level directly to the mine tailings impacts as they lacked prior information concerning the total and inorganic As in the analysed species. This underscores the importance of recording local baselines, before an environmental impact occurs. This study provides the geochemical background of As prior to one of the worst mine tailings spills in world history.

3.5. CONCLUSION

The study investigated the origin of the total and reactive As content in sediment of the eastern continental shelf of Brazil. Since the Seventeenth Century, gold and iron mining activities in the Doce River watershed led to As contamination on the adjacent continental shelf, where sediment exhibited As levels well above Brazilian legislation level 2 (e.i., 70 mg/kg). The strong anthropogenic contamination of the DRCS greatly exceeds the possible natural enrichment originating from the Barreiras Group as observed ACS sediment. This research enables to document the impact of mining activities on the As cycle through the land-ocean input in a tropical zone of the South Atlantic and allows comparison with other As contamination sites worldwide. We also suggest a potential biologic risk caused by the reactive As content in analysed sediment. The present work also provides a description of the extent of As contamination before the catastrophic dam failure in Minas Gerais on November 5th, 2015, an important baseline dataset. We suggest that future work should investigate results of the dam failure in comparison to this baseline.

Acknowledgements

The authors are grateful to the University of Espírito Santo State (UFES) and the University of Quebec in Rimouski (UQAR) for their support of this study and publication of the current data. We also acknowledge Mathieu Babin (ISMER/UQAR) for his help during laboratory experiments and the ICP-MS analysis. This work was supported by the National Agency of Petroleum (ANP-4861000914099) and by the Brazilian National Research Council (MCTI/CNPq No. 14/2013).

CAPÍTULO 4 – Elementos terras raras como traçadores dos processos sedimentares nas plataformas continentais do Rio Doce (ES) e de Abrolhos (BA)

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Propriedades gerais dos Elementos Terras Raras

Os Elementos Terras Raras (ETR), ou apenas “terras raras”, fazem parte de um grupo de 15 elementos que, apesar do nome, são relativamente abundantes na natureza. Os lantanídeos, como são denominados, são os elementos de lantânio (La) ao lutécio (Lu), com números atômicos entre 57 e 71 (Figura 4.1). O promécio (Pm) é o único que não ocorre naturalmente na crosta da Terra devido a sua instabilidade radioativa (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). As propriedades muito similares desses elementos os tornam de difícil separação, por isso foram denominados como raros.

O diagrama mostra a tabela periódica com a série dos lantanídeos (La a Lu) destacada em verde. Abaixo, uma barra detalhada mostra a série das terras raras, incluindo Scandio (Sc) e Ítrio (Y) em uma caixa vermelha, e a sequência La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu em uma caixa verde.

Sc	Terras Raras													
Y														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Figura 4.1: Localização da série dos lantanídeos na tabela periódica. Fonte: Filho & Serra, 2014.

Os ETRs são elementos formados por íons normalmente encontrados no ambiente natural na forma trivalente, com exceção do cério (Ce) e do európio

(Eu), que são estáveis como Ce^{4+} em ambiente oxidante e Eu^{2+} em ambiente reduzido (Enderfield, 1988). Eles são classificados em dois grupos de acordo com o número atômico que, quando menores, designam os terras raras leves (ETRL), que vai do lantânio (La) ao samário (Eu), e quando maiores, são classificados como pesados (ETRP), indo do gadolínio (Gd) ao lutécio (Lu) (Linnen et al., 2016). O Ce é a terra rara mais abundante na crosta terrestre, com teores equivalentes aos do elemento prata (Ag) (Hu et al., 2006).

Os elementos com números atômicos pares são geralmente mais abundantes do que os vizinhos de números atômicos ímpares, causando uma distribuição em serra conhecida como efeito Oddo-Harkins. Devido ao maior raio iônico, os ETRL são mais fortemente concentrados na crosta continental do que os ETRP (tabela 4.1).

Tabela 4.1: Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre segundo Wedepohl (1995). Valores expressos em parte por milhão (ppm)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
32,3	65,7	6,3	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	2,3	0,3	1,5	0,27

De acordo com dados de 2014 do Serviço Geológico do Brasil, a China possui cerca de 40% das reservas mundiais de terras raras (TR), seguida pelo Brasil (16%) e EUA (10%). Entre as principais aplicações dos compostos de terras raras estão: ímãs, energia eólica, composição e polimentos de vidros e lentes especiais, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, composição de tubos catódicos de eletrônicos, ressonância magnética nuclear, entre outras aplicações.

Os ETRs apresentam características similares entre si, são pouco solúveis e estão presentes em baixas concentrações em águas de rios e oceanos. Em ambiente aquático são transportados principalmente através de componentes clásticos como MPS e sedimentos de fundo. O seu comportamento coerente ao longo de uma coluna sedimentar é útil nos estudos de proveniência sedimentar, uma vez que o fator mais importante é a fonte de contribuição do conteúdo dos ETR (Rollinson, 1993).

No estudo do sedimento marinho, os ETRs têm se tornado uma ferramenta confiável na determinação de processos deposicionais devido ao seu comportamento conservativo (especialmente a pouca mobilidade na água) durante a formação do leito oceânico (Taylor and McLennan, 1985). Para o melhor entendimento desses processos é essencial conhecer as possíveis fontes e a composição desses elementos no sedimento diante dos eventos que propiciaram sua deposição (Balashov & Girin, 1969; Byrne & Kim, 1990; De Baar et al., 1985).

4.1.2 Normalização

As concentrações dos ETRs em sedimento são usualmente normalizadas por um padrão comum de referência. Para sedimentos e rochas sedimentares os ETR são normalizados pelas concentrações encontradas nos folhelhos. Essas normalizações permitem análises do fracionamento dos terras raras no sedimento, facilitando diversas interpretações acerca da origem do sedimento (Khadijeh et al., 2009). A composição dos Folhelhos Australianos Pós Arqueanos (PAAS - *Post-Archean Australian Shale*, tabela 4.2) foram utilizados como fator de normalização neste trabalho, pois é o melhor correspondente à composição continental costeira do Brasil, como visto na figura 4.2 (Taylor e McLennan, 1995).

Tabela 4.2: Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	0,774	4,68	0,99	2,85	0,405	2,82	0,433

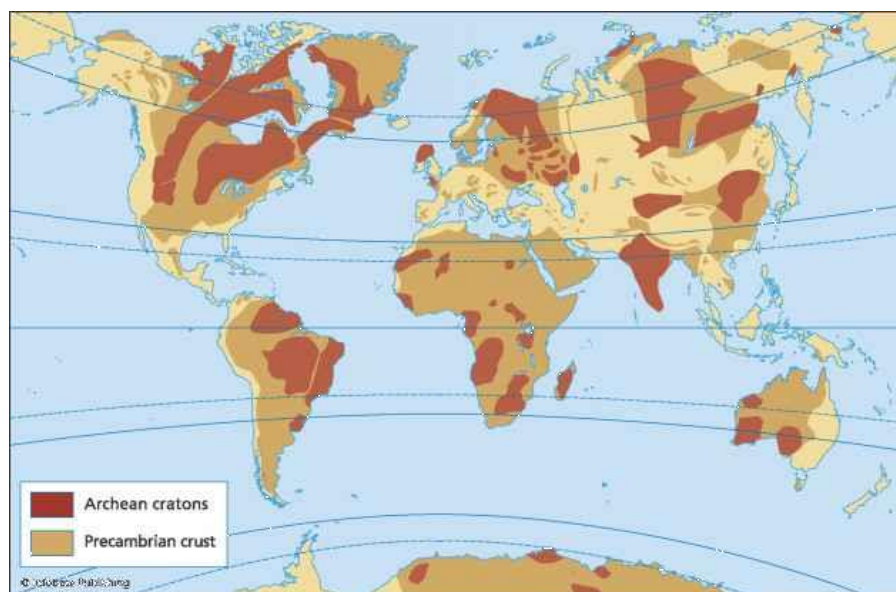


Figura 4.2: Mapa com as áreas de crátons arqueanos ao redor do mundo. Fonte: Kusky e Polat, 1999.

Além da análise do fracionamento, a normalização permite identificar as anomalias presentes nas concentrações dos ETRs na coluna sedimentar, que fornecem a possibilidade de interpretação e compreensão da evolução do ambiente por processos naturais de erosão continental e a contribuição autóctone dos ambientes de plataforma continental. É possível, ainda, fazer comparações com os indicativos de eventos climáticos ocorridos na região de estudo e sua relação com a dinâmica sedimentar (Fangjian et al., 2011).

4.1.3 Minerais fonte de ETRs

Embora não sejam os mais abundantes na crosta terrestre, os ETR são constituintes principais de cerca de 12% das espécies de minerais conhecidas (Linnen et al., 2004). A mineralização dos ETR ocorre em depósitos primários e secundários, onde os primários estão associados a rochas ígneas e a mineralização pode ser magmática ou hidrotermal, e os secundários estão concentrados em processos sedimentares e de intemperismo. Os ETR são encontrados em minerais da classe dos fosfatos, carbonatos, fluoretos e silicatos, ocorrendo principalmente em pegmatitos, granitos, rochas ígneas e metamórficas (Tyler, 2004). Os ETR estão principalmente associados a três minerais: bastnasita, monazita e xenotime, sendo uns mais enriquecidos em

ETRL e outros em ETRP. Esses minerais vêm associados a outros minerais pesados, sendo os de valor comercial a ilmenita, a zirconita e o rutilo, os quais, juntamente com a monazita, são chamados minerais pesados úteis (Rosental, 2005).

A monazita ocorre naturalmente como minerais acessórios em rochas graníticas e pegmatitos com baixos teores de Ca (Lapido-Loureiro, 1994). A erosão dessas rochas reconcentra a monazita em rochas sedimentares, como por exemplo, nos sedimentos argilosos terciários do Grupo Barreiras. No Brasil, ocorrem depósitos ricos em monazita– Ce, ilmenita e zirconita no litoral do estado do Espírito Santo (Neves, 2003). Estudos indicam que as monazitas das Praias de Guarapari (ES) contêm cério, gadolínio, lantânio, neodímio, praseodímio e samário (Vieira e Menezes, 2015). Segundo esses autores, os teores de terras raras das monazitas que estão nos placers praias do Espírito Santo são um dos maiores do mundo e, embora existam regiões com maior concentração de monazita nas praias, como em alguns locais na África, o teor de elementos terras raras no mineral é maior nas praias capixabas.

Dentre os ETR, o zircão é mais enriquecido em ETRP, com concentrações em Yb_2O_3 e Er_2O_3 (os ETRP mais abundantes) de até 3% e 2% respectivamente (Teixeira e Botelho, 2017). Os íons trivalentes de ETR estão ainda associados a carbonatitos e podem substituir parte do cálcio (Ca) presente nesses minerais (Jorjani and Shahbazi, 2016). Além da monazita-Ce, do zircão e dos carbonatitos, formam depósitos secundários de ETRL a bastinasita-Ce e de ETRP o xenotímio-Y e íons adsorvidos a argila (Linnen et al., 2014).

4.1.4 Pláceres Marinhos

Pláceres (*placers*) são depósitos sedimentares formados pela concentração mecânica de minerais detríticos de valor econômico, originados a partir da decomposição e erosão de rochas-fonte. Estes minerais detríticos são geralmente conhecidos como “minerais pesados”, em função de sua alta gravidade específica (entre 2,1 e 2,9 g/cm³) superior à do quartzo (2,65 g/cm³). Nas regiões costeiras e plataforma continental os depósitos de minerais pesados

têm sua gênese associada aos fenômenos de erosão, transporte e deposição de sedimentos pela ação das ondas e correntes costeiras em associação com eventos climáticos e variações eustáticas do nível do mar que caracterizaram o período Quaternário (Silva, 2000).

Em função da sua estabilidade ligada à baixa solubilidade, os elementos terras raras formam depósitos de placeres pela concentração mecânica de minerais resistentes ao intemperismo (Neves, 2003). A monazita e o zircão, por exemplo, ocorrem em placeres aluvionares marinhos, concentrados em praias arenosas e na plataforma continental interna (Linnen et al., 2014; Neves, 2003; Viera e Lins, 1997). Os depósitos de ETR nesses ambientes podem ser, primariamente, de ilmenita que possui como subproduto o zircão e a monazita (Angusamy et al., 2004).

4.1.5 Objeto de estudo

O intemperismo e erosão que causam a desagregação física e decomposição química das rochas são responsáveis pelos depósitos minerais nas plataformas continentais. Esses sedimentos podem ser transportados pelas descargas fluviais até a desembocadura dos rios. Quando isso ocorre, os sedimentos interagem com ondas e correntes e são distribuídos e depositados na plataforma continental (Oliveira e Quaresa, 2017).

As plataformas continentais funcionam como depósitos de materiais terrígenos e por isso contêm informações valiosas sobre as fontes e processos de deposição predominantes na formação desses ambientes. As assinaturas registradas nesses depósitos sedimentares têm sido de grande interesse para pesquisas geoquímicas (Fangjian et al., 2011). Um levantamento feito pelo Departamento Nacional de Produção Mineral do Brasil revelou que as plataformas continentais do Rio Doce e de Abrolhos constituem uma importante fonte de ETR acumulados em plácers marinhos (Figuras 4.3 e 4.4).

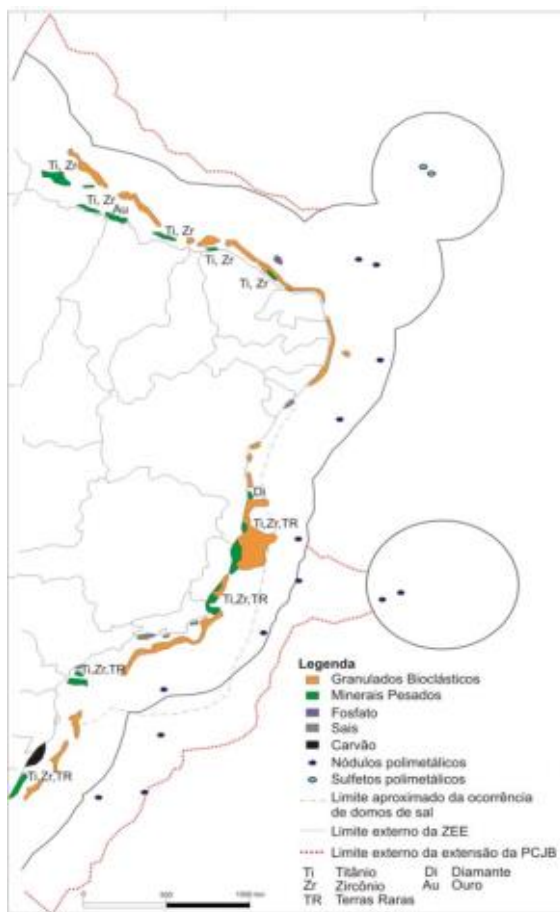


Figura 4.3: Depósitos de terras raras na plataforma continental do Brasil. Fonte: Cavalcanti, 2011.

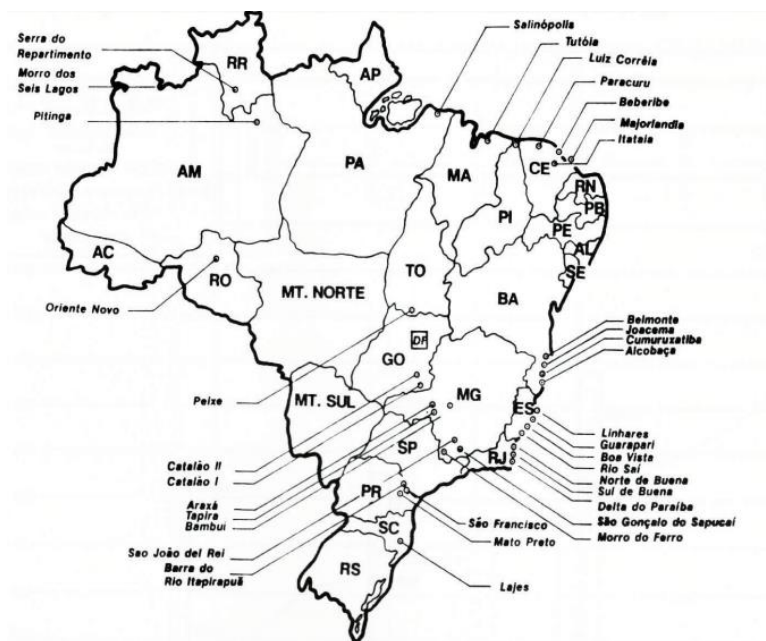


Figura 4.4: Depósito e ocorrência de ETR no Brasil. Fonte: Lapido-Loureiro, 1994.

A geomorfologia da área de estudo é constituída, essencialmente por tabuleiros costeiros do Grupo Barreiras e relevo dominados por rochas cristalinas Pré – Cambrianas e depósitos Quaternários. Os tabuleiros e planícies costeiras, falésias (mortas e ativas), terraços de abrasão marinha e praias também fazem parte da geomorfologia (Albino et al., 2006; CPRM, 2014). Especificamente para a PCRD ocorrem os cordões litorâneos e as planícies aluvionares do rio Doce que constituem uma importante formação quaternária na região. A geologia local está inserida geologicamente no Orógeno Araçuaí, que está compreendido entre a Faixa Ribeira a sul, a norte e oeste pelo cráton São Francisco e a leste por bacias Mesozoica e Cenozoica. Nessa região, os inúmeros pegmatitos presentes são relacionados ao magmatismo granítico que possuem grandes reservas de caulinita, feldspatos, lítio e berílio (Dardenne e Schobbenhaus, 2001). O Grupo Barreiras forma tabuleiros costeiros em discordância com rochas ígneas e metamórficas de idades Pré Cambriana ou sobre rochas intrusivas ácidas de menor idade (Rodrigues, 2011).

De acordo com Rodrigues (2017) as rochas granito-gnáissicas mais antigas originam solos do tipo Latossolos paralelamente orientados de acordo com os principais lineamentos geológico da região. Tem-se ainda os solos originados das rochas magmáticas do Orógeno Araçuaí, os latossolos e argilossolos dos tabuleiros costeiros do BG e os sedimentos quaternários inconsolidados de origem fluvial e fluviomarinho. Esse material intemperizado deve ser abordado como possível fonte de ETR.

Como mencionado anteriormente, a plataforma continental adjacente ao Rio Doce (ES) é fortemente influenciada pela drenagem do material continental trazido pelo rio, que aporta grande volume de sedimento na margem continental (Albino e Suguio, 2010, Quaresma et al, 2015; Oliveira e Quaresma, 2017). Já a plataforma de Abrolhos é caracterizada por fornecer condições propícias para a produção biológica pelágica e recifal, que dão origem a plataformas extensas com grande variabilidade geomorfológica (Leão et al., 1999). Ambos os ambientes possuem geologia continental semelhante, com a presença do Grupo Barreiras como importante rocha-fonte de monazita e minerais associados ricos

em ETR, além de rochas granito-gnáissicas, metamórficas e solos latossolos originados dessas rochas. Sendo assim, a análise dos ETR fornece um panorama da influência continental na sedimentação e construção das plataformas continentais de estudo. Esse capítulo visa avaliar o padrão de distribuição e enriquecimento dos Elementos Terras Raras através do somatório dos ETR totais, dos Elementos Terras Raras Leves (ETRL) e Elementos Terras Raras Pesados (ETRP); visa ainda discutir o grau de fracionamento pelas razões entre ETRL e ETRP; avalia a fração lixiviável desses elementos (HCI) e compara essas análises com resultados da sedimentologia ao longo dos quatro perfis sedimentares marinhos. Essas ferramentas auxiliam no entendimento da proveniência do material sedimentar, comparando com informações de possíveis fontes disponíveis na literatura, e ajudam a entender os processos holocênicos dominantes na formação destes ambientes.

4.2 METODOLOGIA ESPECÍFICA

4.2.1 Anomalias de ocorrência e Grau de fracionamento dos ETR

Razões entre os elementos terras raras são utilizadas como indicadoras da fonte de sedimento e dos processos dominantes na plataforma continental. A razão (Eu/Sm) normalizada é um bom indicador de proveniência (Rollinson, 1993). A razão (La/Yb) normalizada fornece o fracionamento entre leves e pesados e isso pode ser entendido como uma leitura da atuação de processos sedimentares sobre o sedimento, como por exemplo, o intemperismo e diagênese (Henderson, 1984).

Outra interpretação deste capítulo é pautada na definição do tipo de anomalia de ocorrência (positiva ou negativa) do Ce e Eu. As anomalias de Ce podem ser definidas através da razão Ce/Ce^* , onde o Ce representa o teor real normalizado e o Ce^* é um valor obtido por interpolação linear entre o La e Nd no padrão da amostra analisada.

Alguns autores, como Taylor e McLennan (1985) recomendam o uso da média geométrica como proposto a seguir:

$$Ce/Ce^* = 3 * Ce_{PAAS} / (2 * (La_{PAAS}) + (Nd_{PAAS}))$$

A anomalia do Eu foi avaliada pela razão Eu/Eu^* , onde Eu é a concentração obtida através da ferramenta analítica e Eu^* é a concentração depois da interpolação da curva de distribuição entre Sm e Gd como se não houvesse nenhuma interferência. Seguindo a média geométrica anterior, modificando os elementos vizinhos do Eu, temos:

$$Eu/Eu^* = Eu_{PAAS} / (Sm_{PAAS} * Gd_{PAAS})^{0,5}$$

Para o melhor entendimento do comportamento geoquímico diante dos processos de intemperismo, foi analisada a fração “lixiviável” (1N HCl), descrita na metodologia geral, que representa a fração lábil sensível as mudanças físico-químicas do meio, que contém informações sobre o intemperismo químico e adsorção mineral. A fração residual (extração total) reflete a fração insolúvel, que resiste mais ao intemperismo químico e trás mais informações sobre a fonte do sedimento (Su *et al.*, 2017).

4.2.2 Razão C:N

Para melhor interpretação dos dados utilizou-se a origem da matéria orgânica, se terrestre ou aquática, a partir da razão entre as concentrações de carbono e nitrogênio (C/N), ferramenta eficaz para o entendimento da proveniência sedimentar (Meyers 1994, Meyers 1997, Andrews et al., 1998, Perdue e Koprivnjak, 2007). Essa classificação é feita com base no conteúdo de celulose presente nas plantas terrestres e ausentes nas algas. A matéria orgânica de origem marinha apresenta razões C/N típicas entre 4 e 10, ao passo que plantas terrestres vasculares apresentam valores maiores que 20 (Meyers 1994). As análises foram realizadas no Lagamar (Laboratório de Geologia Marinha -

UFF) em parceria com o Labogeo (Laboratório de Oceanografia Geológica – UFES).

Para análise do carbono orgânico e nitrogênio total, utilizou-se o equipamento Perkin-Elmer CHNS/O modelo 2400, no modo de operação CHN. Para os controles analítico e instrumental, foram utilizados materiais de referência, acetanilida e cistina. A pesagem dos materiais de referência acetanilida, (1,5– 2,0 mg) e sedimentos foi realizada em cápsulas de estanho. Pesou-se entre 2,5 e 3,0 mg de sedimentos e, após, as cápsulas contendo amostras foram dispostas sobre a superfície de uma placa de Petri e fechada.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Conteúdo total de Elementos Terras Raras nos testemunhos

A partir das análises de extração total dos terras raras leves e pesados foi obtido todo o conteúdo desses elementos nas amostras dos quatro testemunhos deste estudo, sendo classificados como Elementos Terras Raras Leves (ETRL) os elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Samário (Sm) e Európio (Eu), e os pesados (ETRP) o Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Holmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm) e Lutécio (Lu). Apresentadas em ordem de profundidade do perfil sedimentar, a tabela 4.3 mostra que o testemunho ao sul do Rio Doce apresenta conteúdo elevado de terras raras relativo ao folhelho, sendo bastante expressivo o teor de terras raras leves e pesados nas amostras mais superficiais, com valores que chegam a 3 vezes o do folhelho. La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er e Yb encontram-se especialmente enriquecidos nessas camadas. O conteúdo de terras raras diminui significativamente nas amostras mais profundas deste perfil.

Tabela 4.3: Resumo dos resultados das análises obtidos por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T02, na plataforma ao sul do Rio Doce.

T02 (PCSRD) (prof/cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	85,47	217,71	20,73	77,65	14,32	4,39	11,68	2,64	8,18	2,72	5,50	0,86	4,19	1,27
2	83,07	212,51	20,19	75,49	13,90	4,28	11,36	2,59	7,88	2,46	5,33	0,83	4,04	1,15
3	80,37	206,66	19,59	73,06	13,42	4,17	11,00	2,53	7,53	2,19	5,14	0,81	3,86	1,02
4	82,17	210,56	19,99	74,68	13,74	4,24	11,24	2,57	7,76	1,92	5,27	0,83	3,98	0,83
5	75,27	195,61	18,45	68,47	12,52	3,94	10,32	2,42	6,89	2,24	4,79	0,76	3,53	1,09
6	67,47	178,71	16,71	61,45	11,14	3,61	9,28	2,25	5,90	1,96	4,24	0,68	3,02	0,83
7	77,97	201,46	19,05	70,90	13,00	4,06	10,68	2,48	7,23	1,58	4,97	0,78	3,70	0,76
8	64,47	172,21	16,04	58,75	10,61	3,48	8,88	2,18	5,52	2,05	4,03	0,65	2,82	1,08
9	56,97	155,96	14,36	52,00	9,29	3,15	7,88	2,02	4,57	1,84	3,50	0,57	2,33	0,75
10	76,17	197,56	18,65	69,28	12,68	3,98	10,44	2,44	7,00	1,86	4,85	0,77	3,59	0,91
15	50,31	121,70	11,77	42,80	7,16	2,67	6,46	1,94	4,84	2,02	3,59	0,54	3,22	0,57
20	55,77	135,76	12,67	46,30	7,66	2,75	7,04	1,97	5,04	2,06	4,01	0,59	3,16	0,60
25	61,42	149,56	13,78	50,21	8,38	2,76	7,63	2,04	5,45	2,15	4,43	0,65	3,55	0,63
30	29,20	72,64	7,52	26,27	3,96	2,01	3,67	1,55	2,55	1,54	2,11	0,33	1,45	0,37
35	31,27	78,78	7,80	27,26	4,17	2,05	3,89	1,57	2,70	1,57	2,29	0,35	1,63	0,39
40	33,35	84,93	8,09	28,25	4,39	2,08	4,11	1,60	2,84	1,60	2,48	0,37	1,82	0,40
45	37,50	97,23	8,66	30,23	4,82	2,16	4,55	1,65	3,13	1,66	2,85	0,41	2,19	0,43
50	41,62	103,81	9,39	33,14	5,27	2,33	4,92	1,71	3,50	1,74	3,05	0,45	2,39	0,47
60	45,74	110,38	10,12	36,05	5,72	2,51	5,29	1,77	3,88	1,82	3,24	0,49	2,59	0,52
70	32,54	81,30	7,48	26,04	4,02	2,10	3,63	1,54	2,53	1,53	2,37	0,36	1,71	0,44
80	24,37	65,81	6,00	20,21	3,10	1,97	2,98	1,50	2,29	1,48	1,90	0,28	1,24	0,38
90	24,02	63,40	9,29	30,98	4,59	2,98	4,39	2,31	3,22	2,26	2,89	0,43	1,85	0,60
100	23,67	60,98	5,76	19,01	2,70	1,80	2,57	1,42	1,79	1,38	1,75	0,27	1,10	0,38
110	40,80	104,64	8,94	30,51	4,71	2,10	4,23	1,59	2,78	1,58	3,07	0,44	2,41	0,42
120	57,93	148,31	12,12	42,01	6,72	2,39	5,88	1,76	3,77	1,79	4,39	0,61	3,73	0,55
130	38,07	94,64	8,29	27,97	4,07	2,12	3,73	1,58	2,72	1,57	2,77	0,41	2,11	0,36
140	56,14	134,24	12,07	41,38	6,51	2,44	5,88	1,82	4,13	1,87	3,96	0,59	3,31	0,48
150	41,30	114,66	9,31	31,44	4,88	2,18	4,57	1,68	3,33	1,70	3,37	0,45	2,72	0,39
160	26,46	95,08	6,54	21,49	3,24	1,93	3,26	1,55	2,54	1,53	2,78	0,30	1,73	0,37
170	30,63	105,9	7,36	25,84	3,94	2,01	3,87	1,58	2,73	1,58	3,11	0,34	2,45	0,48
180	23,12	71,35	5,59	18,25	2,52	1,74	2,39	1,40	1,67	1,35	2,07	0,26	1,41	0,36
190	21,24	62,71	5,15	22,35	2,16	1,68	2,02	1,35	1,41	1,30	1,81	0,25	1,15	0,33
200	19,37	54,08	4,70	26,45	1,81	1,61	1,65	1,31	1,15	1,24	1,55	0,23	1,04	0,32
210	18,43	49,76	4,48	23,50	1,63	1,58	1,47	1,28	1,01	1,21	1,42	0,22	0,91	0,29
220	17,49	45,44	4,26	22,55	1,45	1,54	1,28	1,26	0,88	1,19	1,29	0,21	0,78	0,27
230	15,61	36,81	3,82	20,65	1,10	1,48	0,91	1,22	0,62	1,13	1,03	0,19	0,52	0,26

No testemunho T03, com valores totais de terras raras expressos na tabela 4.4, o teor de terras raras varia ao longo do perfil, sendo que valores duas vezes mais altos que os do folhelho são observados em alguns estratos ao longo do perfil na plataforma continental ao norte do Rio Doce. Neste testemunho são observados teores mais altos de terras raras pesados como Tm e Lu do que os verificados para o T02, ao sul da desembocadura do rio. Apesar de o T02 apresentar os maiores valores de terras raras deste trabalho, o T3 apresenta valores mais elevados em estratos mais profundos, incluindo concentrações altas de cério a 3 metros de profundidade.

Tabela 4.4: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T03, na plataforma ao norte do Rio Doce.

T03 PCNRD (Prof/cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	24,32	66,50	5,90	19,72	2,67	1,42	2,67	0,59	2,00	1,59	2,01	1,31	1,67	1,25
2	36,00	91,96	8,52	29,63	4,78	1,86	4,29	0,91	3,54	1,85	2,86	1,43	2,46	1,39
3	43,95	113,37	10,12	36,27	5,78	2,04	5,35	1,02	4,54	1,97	3,42	1,49	2,98	1,46
4	48,71	122,44	11,01	39,45	6,38	2,12	6,21	1,04	5,36	1,97	3,87	1,52	3,40	1,50
5	49,42	125,56	11,29	40,99	6,68	2,10	5,92	0,99	5,08	1,97	3,72	1,54	3,26	1,52
6	46,87	117,39	10,67	38,33	6,26	2,03	5,81	0,95	4,98	1,90	3,66	1,51	3,20	1,49
7	41,82	105,04	9,62	34,14	5,26	1,84	4,99	0,87	4,20	1,83	3,23	1,46	2,80	1,42
8	42,99	109,17	10,00	35,70	6,05	1,88	5,13	0,89	4,33	1,86	3,30	1,50	2,87	1,47
9	42,06	105,23	9,70	34,41	5,44	1,80	5,15	0,87	4,35	1,82	3,31	1,47	2,88	1,43
10	36,37	88,58	8,44	29,34	4,50	1,68	4,21	0,79	3,46	1,79	2,82	1,41	2,42	1,37
15	29,16	77,62	7,41	26,70	4,23	1,66	3,62	0,74	2,90	1,76	2,51	1,40	2,13	1,35
20	29,55	78,71	7,53	26,85	4,32	1,68	4,00	0,74	3,26	1,72	2,71	1,40	2,32	1,36
25	35,66	99,68	8,59	30,25	4,75	1,78	4,45	0,82	3,69	1,86	2,95	1,43	2,54	1,39
30	23,24	60,09	5,56	18,33	2,56	1,36	2,36	0,57	1,70	1,71	1,85	1,30	1,51	1,24
35	21,63	56,26	5,30	17,32	2,42	1,31	2,18	0,54	1,53	1,63	1,76	1,30	1,43	1,23
40	20,02	52,42	5,03	16,32	2,27	1,26	2,01	0,50	1,37	1,55	1,66	1,29	1,34	1,22
45	19,92	49,99	4,89	15,51	2,13	1,29	1,99	0,52	1,35	1,54	1,65	1,28	1,33	1,21
50	19,82	47,56	4,75	14,69	1,98	1,31	1,97	0,53	1,33	1,52	1,64	1,27	1,32	1,21
60	17,55	48,20	4,48	14,15	1,73	1,24	1,63	0,50	1,01	1,56	1,47	1,26	1,16	1,19
70	16,24	43,00	4,19	12,74	1,57	1,26	1,51	0,49	0,89	1,47	1,40	1,25	1,10	1,18
80	14,70	38,26	3,89	10,74	1,19	1,50	1,23	0,63	0,63	1,48	1,25	1,23	0,96	1,15
90	13,17	33,52	3,60	8,75	0,81	1,74	0,94	0,77	0,36	1,48	1,11	1,20	0,82	1,13
100	12,42	32,79	3,53	8,63	0,77	1,70	0,96	0,75	0,37	1,69	1,11	1,20	0,82	1,13
110	11,67	32,06	3,46	8,51	0,74	1,65	0,97	0,73	0,38	1,90	1,12	1,20	0,83	1,12
120	22,78	53,87	5,72	17,41	1,95	1,94	2,23	0,93	1,58	1,83	1,78	1,27	1,45	1,20
130	29,63	64,87	7,22	23,25	3,09	2,10	3,13	1,01	2,43	2,05	2,25	1,33	1,89	1,28
140	36,48	75,86	8,72	29,10	4,24	2,25	4,03	1,09	3,29	2,12	2,73	1,40	2,33	1,35

150	41,12	94,53	9,68	33,57	4,82	2,36	4,61	1,11	3,84	2,19	3,03	1,43	2,62	1,39
160	24,82	34,09	5,99	18,03	2,03	1,86	1,83	0,81	1,20	2,22	1,57	1,27	1,25	1,21
170	23,17	39,71	5,57	16,75	1,87	1,74	1,81	0,74	1,18	2,07	1,56	1,26	1,24	1,20
180	22,34	42,51	5,36	16,10	1,80	1,68	1,80	0,70	1,17	2,00	1,55	1,26	1,24	1,19
190	21,51	45,32	5,15	15,46	1,72	1,63	1,79	0,67	1,16	1,92	1,55	1,26	1,23	1,19
200	24,96	48,26	5,93	18,45	2,23	1,77	2,25	0,76	1,59	1,85	1,79	1,28	1,46	1,22
210	28,41	51,20	6,71	21,44	2,75	1,91	2,70	0,84	2,03	1,81	2,03	1,31	1,68	1,26
220	35,30	57,08	8,28	27,41	3,78	2,18	3,62	1,01	2,90	1,77	2,51	1,37	2,13	1,32
230	27,69	36,44	6,34	19,46	2,26	1,79	2,08	0,77	1,43	2,12	1,70	1,29	1,37	1,22
240	29,85	41,14	6,77	21,19	2,54	1,86	2,41	0,82	1,75	2,00	1,87	1,30	1,54	1,24
250	32,01	45,84	7,20	22,92	2,83	1,93	2,73	0,87	2,06	1,87	2,04	1,32	1,70	1,26
260	37,08	73,77	8,68	28,96	3,95	2,22	3,67	1,03	2,94	1,92	2,53	1,38	2,15	1,34
270	41,11	97,50	9,55	32,60	4,75	2,34	4,41	1,13	3,64	1,97	2,92	1,43	2,51	1,39
290	43,12	109,36	9,98	34,42	5,16	2,39	4,77	1,18	3,99	2,07	3,12	1,45	2,70	1,42
300	45,13	121,22	10,42	36,24	5,56	2,45	5,14	1,23	4,34	2,16	3,31	1,47	2,88	1,44
310	48,80	128,92	11,18	39,29	6,09	2,53	5,63	1,26	4,81	2,24	3,56	1,50	3,11	1,48
320	52,46	136,61	11,94	42,35	6,61	2,61	6,11	1,30	5,27	2,32	3,82	1,53	3,35	1,51
330	59,80	152,00	13,46	48,45	7,67	2,77	7,08	1,38	6,19	2,43	4,33	1,59	3,83	1,58
340	34,94	105,22	8,32	27,59	3,97	2,12	3,68	0,99	2,96	2,11	2,54	1,38	2,16	1,34

No testemunho da região da depressão de Abrolhos, assim como o observado no capítulo anterior desta tese, as concentrações de terras raras aumentam com o aumento da profundidade, quando o estrato de sedimentação terrígena pretérita é alcançado (tabela 4.5). Observa-se também o aumento progressivo no incremento de terras raras já nas camadas mistas, entre 140 cm e 30 cm de profundidade. Acima e abaixo destes estratos predominam regime carbonático e terrígeno de sedimentação, respectivamente.

Tabela 4.5: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T05, na região da depressão da Plataforma Continental de Abrolhos (DPCA).

T05 DPCA (Prof/cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	1,88	2,02	1,13	0,82	1,39	0,43	1,26	0,20	0,49	0,18	0,26	0,03	0,32	0,04
2	1,93	2,11	1,12	0,71	1,35	0,43	1,23	0,20	0,48	0,17	0,26	0,03	0,32	0,04
3	1,98	2,21	1,12	0,60	1,31	0,42	1,20	0,20	0,46	0,16	0,26	0,03	0,32	0,04
4	2,00	2,25	1,16	0,81	1,41	0,43	1,29	0,20	0,51	0,18	0,26	0,03	0,33	0,04
5	1,94	2,03	0,88	0,16	1,45	0,45	1,25	0,17	0,49	0,17	0,26	0,03	0,22	0,04
6	1,79	1,78	0,84	0,04	1,58	0,45	1,30	0,17	0,51	0,18	0,25	0,03	0,20	0,04
7	1,85	1,91	0,84	0,04	1,60	0,43	1,31	0,17	0,53	0,19	0,26	0,03	0,20	0,04
8	2,80	3,68	1,02	0,97	1,41	0,42	1,32	0,19	0,53	0,19	0,30	0,04	0,28	0,05
9	2,19	2,36	0,88	0,12	1,61	0,44	1,29	0,17	0,51	0,18	0,27	0,03	0,22	0,04
10	2,67	3,35	0,97	0,82	1,44	0,39	1,24	0,18	0,48	0,17	0,30	0,04	0,26	0,05
15	3,95	5,77	1,30	1,87	1,32	0,48	1,23	0,21	0,48	0,17	0,36	0,06	0,40	0,07

20	4,13	6,53	1,30	1,79	1,36	0,48	1,29	0,21	0,51	0,18	0,36	0,06	0,40	0,07
25	8,33	15,28	2,20	5,57	1,82	0,53	1,26	0,30	0,50	0,18	0,56	0,12	0,77	0,13
30	6,87	12,38	1,88	4,30	1,65	0,46	1,12	0,27	0,41	0,14	0,50	0,10	0,64	0,11
35	6,75	12,18	1,85	4,11	1,53	0,49	1,09	0,27	0,39	0,13	0,49	0,10	0,63	0,11
40	6,70	12,08	1,84	4,02	1,47	0,51	1,08	0,27	0,37	0,12	0,49	0,09	0,62	0,11
45	6,64	11,98	1,82	3,93	1,42	0,52	1,07	0,26	0,36	0,12	0,48	0,09	0,62	0,11
50	5,89	10,28	1,66	3,41	1,36	0,50	1,10	0,25	0,39	0,13	0,45	0,08	0,55	0,09
60	5,14	8,58	1,50	2,89	1,31	0,51	1,13	0,23	0,42	0,14	0,41	0,07	0,48	0,08
70	6,53	11,71	1,75	3,69	1,50	0,50	1,12	0,26	0,35	0,12	0,48	0,09	0,59	0,10
80	6,93	12,62	1,85	4,10	1,52	0,52	1,13	0,27	0,42	0,14	0,50	0,10	0,63	0,11
90	7,08	13,05	1,90	4,33	1,56	0,53	1,17	0,27	0,44	0,15	0,50	0,10	0,65	0,11
100	7,23	13,48	1,95	4,56	1,60	0,54	1,22	0,28	0,47	0,17	0,51	0,10	0,67	0,11
110	7,79	14,55	2,07	4,95	1,70	0,55	1,20	0,29	0,52	0,19	0,54	0,11	0,72	0,12
120	8,34	15,63	2,19	5,34	1,81	0,57	1,19	0,30	0,57	0,21	0,56	0,12	0,77	0,13
130	6,66	12,59	1,89	4,34	1,59	0,52	1,15	0,27	0,43	0,15	0,48	0,09	0,64	0,11
140	9,95	19,16	2,62	7,14	2,10	0,65	1,59	0,34	0,69	0,26	0,64	0,14	0,95	0,15
150	16,09	31,39	3,84	14,24	3,02	0,94	1,90	0,58	1,80	0,64	1,17	0,29	1,99	0,31
160	22,23	43,61	5,07	21,34	3,93	1,23	2,21	0,82	1,71	0,93	1,70	0,24	2,03	0,47
170	24,50	58,06	7,51	30,55	4,77	1,30	4,82	1,30	2,53	1,50	1,76	0,53	2,11	0,79
180	25,77	60,83	7,69	31,37	4,89	1,31	4,90	1,32	2,58	1,52	1,82	0,55	2,19	0,81
190	26,40	62,22	7,78	31,79	4,96	1,31	4,94	1,33	2,60	1,53	1,85	0,56	2,23	0,82
200	27,03	63,61	7,87	32,20	5,02	1,31	4,98	1,34	2,62	1,54	1,88	0,57	2,26	0,83
210	25,38	60,78	7,64	31,32	4,82	1,35	4,92	1,31	2,59	1,52	1,80	0,54	2,17	0,80
220	23,72	57,95	7,42	30,44	4,62	1,39	4,85	1,29	2,55	1,51	1,72	0,52	2,07	0,78
230	20,42	52,29	6,97	28,68	4,21	1,48	4,73	1,25	2,48	1,48	1,56	0,48	1,88	0,73
240	17,57	46,85	6,44	26,43	4,07	1,39	4,40	1,20	2,28	1,39	1,43	0,44	1,66	0,69
250	20,95	53,95	7,12	29,18	4,36	1,45	4,82	1,26	2,53	1,50	1,59	0,49	1,95	0,74
260	24,33	61,06	7,80	31,93	4,66	1,52	5,24	1,33	2,78	1,60	1,75	0,53	2,24	0,79
270	22,96	58,35	7,51	31,10	4,57	1,44	5,06	1,30	2,67	1,56	1,68	0,51	2,11	0,77
290	21,60	55,64	7,22	30,28	4,48	1,35	4,89	1,27	2,57	1,52	1,62	0,49	1,99	0,75
300	22,30	56,57	7,31	30,59	4,51	1,36	4,90	1,28	2,58	1,52	1,65	0,50	2,03	0,76
310	23,01	57,51	7,41	30,90	4,53	1,38	4,90	1,29	2,58	1,52	1,69	0,51	2,07	0,77
320	23,72	58,44	7,51	31,22	4,56	1,39	4,91	1,30	2,59	1,52	1,72	0,52	2,11	0,78
330	24,43	59,37	7,60	31,53	4,58	1,40	4,92	1,31	2,59	1,52	1,75	0,53	2,15	0,79

O testemunho na plataforma interna de Abrolhos apresenta valores médios de terras raras próximos aos propostos para o folhelho (tabela 4.6). Também não existem variações significativas ao longo do perfil, mas verifica-se teores relativamente altos de La, Ce, Nd, Dy, Er e Yb.

Tabela 4.6: Resumo dos resultados das análises obtidas por Espectrometria de massa (ICP-MS), expressos em mg/kg, no testemunho sedimentar T06, na região da Plataforma Continental Interna de Abrolhos (PCA).

T06 PCIA (Prof./cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	27,36	63,10	6,43	21,53	2,93	1,32	2,72	0,67	4,73	0,88	2,45	0,20	1,90	0,27
2	29,14	67,09	6,79	22,67	3,03	1,37	2,99	0,69	4,93	0,92	2,57	0,22	2,02	0,29
3	35,14	78,30	8,12	28,41	4,13	1,55	3,80	0,85	5,92	1,13	3,18	0,30	2,62	0,38
4	30,52	68,53	7,07	24,25	3,66	1,46	3,35	0,78	5,20	0,98	2,74	0,24	2,18	0,31

5	28,99	65,29	6,78	22,86	3,20	1,35	3,10	0,71	4,96	0,93	2,59	0,22	2,04	0,29
6	28,29	64,60	6,60	22,28	3,16	1,32	3,08	0,71	4,86	0,91	2,53	0,21	1,98	0,28
7	29,08	65,56	6,82	23,00	3,17	1,40	2,86	0,71	4,98	0,93	2,61	0,22	2,05	0,29
8	23,82	55,30	5,69	19,08	2,49	1,25	2,42	0,61	4,30	0,79	2,19	0,17	1,64	0,23
9	22,47	52,96	5,47	17,79	2,34	1,20	2,27	0,59	4,08	0,74	2,06	0,15	1,51	0,21
10	21,02	49,21	5,13	16,65	2,17	1,17	2,23	0,57	3,88	0,70	1,94	0,13	1,39	0,19
15	32,03	71,22	7,30	24,95	3,47	1,39	3,15	0,75	5,32	1,00	2,81	0,25	2,26	0,32
20	33,24	72,59	7,56	25,28	3,58	1,46	3,29	0,77	5,38	1,02	2,85	0,26	2,29	0,33
25	32,65	71,31	7,36	25,14	3,57	1,32	3,36	0,77	5,35	1,01	2,83	0,25	2,28	0,33
30	33,42	71,94	7,45	25,00	3,59	1,38	3,24	0,77	5,33	1,01	2,82	0,25	2,26	0,32
35	33,91	73,49	7,53	25,58	3,62	1,37	3,34	0,78	5,43	1,03	2,88	0,26	2,32	0,33
40	34,16	74,26	7,58	25,86	3,64	1,37	3,39	0,78	5,48	1,04	2,91	0,27	2,35	0,34
45	34,41	75,04	7,62	26,15	3,65	1,36	3,44	0,78	5,53	1,05	2,94	0,27	2,38	0,34
50	32,62	71,41	7,27	24,79	3,51	1,34	3,24	0,76	5,29	1,00	2,80	0,25	2,24	0,32
60	30,82	67,78	6,92	23,44	3,37	1,31	3,03	0,74	5,06	0,95	2,65	0,23	2,10	0,30
70	22,14	49,75	5,26	16,57	2,28	1,16	2,12	0,58	3,87	0,70	1,93	0,13	1,38	0,19
80	25,43	58,78	5,85	19,37	2,70	1,27	2,49	0,64	4,35	0,80	2,22	0,17	1,67	0,24
90	25,68	58,90	5,92	19,32	2,59	1,27	2,53	0,63	4,34	0,80	2,22	0,17	1,67	0,23
100	25,92	59,02	5,99	19,28	2,48	1,27	2,57	0,61	4,34	0,80	2,21	0,17	1,66	0,23
110	23,97	54,57	5,61	18,21	2,30	1,20	2,37	0,58	4,15	0,76	2,10	0,15	1,55	0,22
120	22,01	50,12	5,22	17,14	2,13	1,13	2,16	0,56	3,97	0,72	1,99	0,14	1,44	0,20
130	21,20	47,72	5,07	16,32	2,04	1,12	2,05	0,55	3,82	0,69	1,90	0,12	1,35	0,19
140	20,40	45,32	4,91	15,50	1,96	1,10	1,95	0,53	3,68	0,66	1,82	0,11	1,27	0,17
150	19,15	42,98	4,67	14,48	1,79	1,07	1,73	0,51	3,51	0,62	1,71	0,10	1,16	0,16
160	17,91	40,65	4,43	13,47	1,61	1,03	1,51	0,48	3,33	0,58	1,60	0,08	1,06	0,14
170	19,91	45,13	4,84	15,23	1,90	1,09	1,81	0,53	3,64	0,65	1,79	0,11	1,24	0,17
180	21,91	49,61	5,25	17,00	2,19	1,14	2,11	0,57	3,94	0,71	1,97	0,13	1,43	0,20
190	23,21	52,46	5,51	17,82	2,35	1,17	2,24	0,59	4,08	0,74	2,06	0,15	1,51	0,21
200	24,52	55,30	5,76	18,63	2,51	1,19	2,37	0,61	4,22	0,77	2,15	0,16	1,60	0,22
210	25,82	58,14	6,01	19,45	2,67	1,22	2,51	0,64	4,37	0,80	2,23	0,17	1,68	0,24
220	27,12	60,99	6,26	20,26	2,83	1,25	2,64	0,66	4,51	0,83	2,32	0,18	1,77	0,25
230	25,67	58,23	5,95	19,26	2,65	1,22	2,47	0,63	4,33	0,79	2,21	0,17	1,66	0,23
240	24,95	56,85	5,80	18,76	2,55	1,21	2,38	0,62	4,25	0,78	2,16	0,16	1,61	0,23
250	24,22	55,47	5,64	18,25	2,46	1,20	2,29	0,61	4,16	0,76	2,11	0,15	1,56	0,22
260	21,32	49,95	5,02	16,25	2,09	1,16	1,95	0,55	3,81	0,68	1,89	0,12	1,35	0,19

4.3.2 Padrão de distribuição dos Elementos Terras Raras

Como visto nas tabelas anteriores, de uma forma geral a PCRD é mais enriquecida em terras raras que a PCA. Os resultados da normalização pelo folhelho (PAAS) evidencia esse enriquecimento dos ETR com valores normalizados que chegam a 3,5 e 2,5 para o Európio (Eu), no T02 e T03, respectivamente (figura 4.5). O padrão comportamental dos ETR na PCRD é

muito similar entre os dois testemunhos e o enriquecimento mais expressivo é o do Európio normalizado.

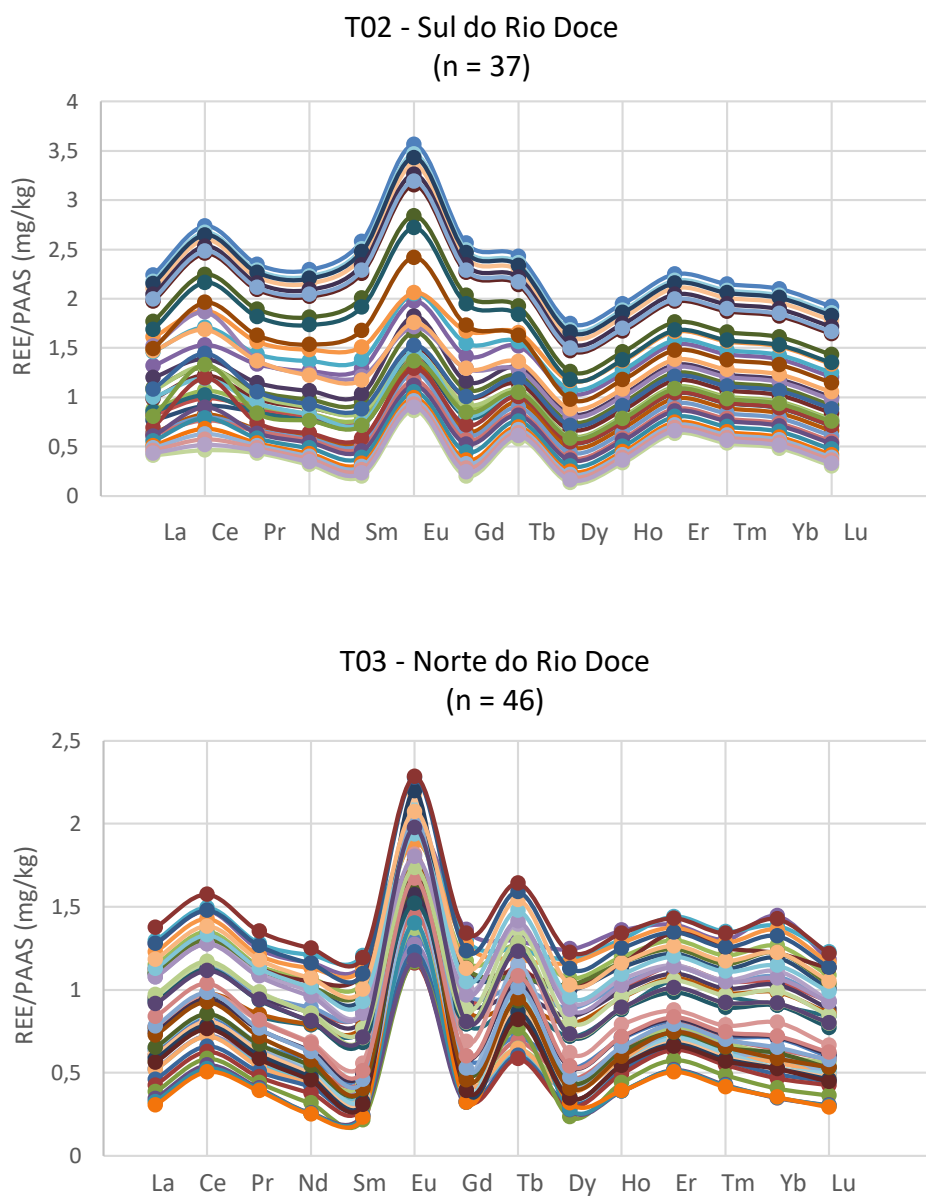


Figura 4.5: Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano, analisados nos testemunhos T02 e T03 na PCRD. O “n” refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressam uma amostra analisada.

O espectro de ETR normalizado obtido para a PCA mostra um perfil comportamental distinto para o testemunho da depressão de Abrolhos (T05), com flutuações menos expressivas e com leve enriquecimento de Eu nas camadas mais superficiais do testemunho (figura 4.6). Esta normalização

evidencia claramente a diferença entre os estratos carbonáticos mais superficiais (grupo com valores normalizados menores), amostras mistas transicionais e o extrato terrígeno de maiores valores normalizados.

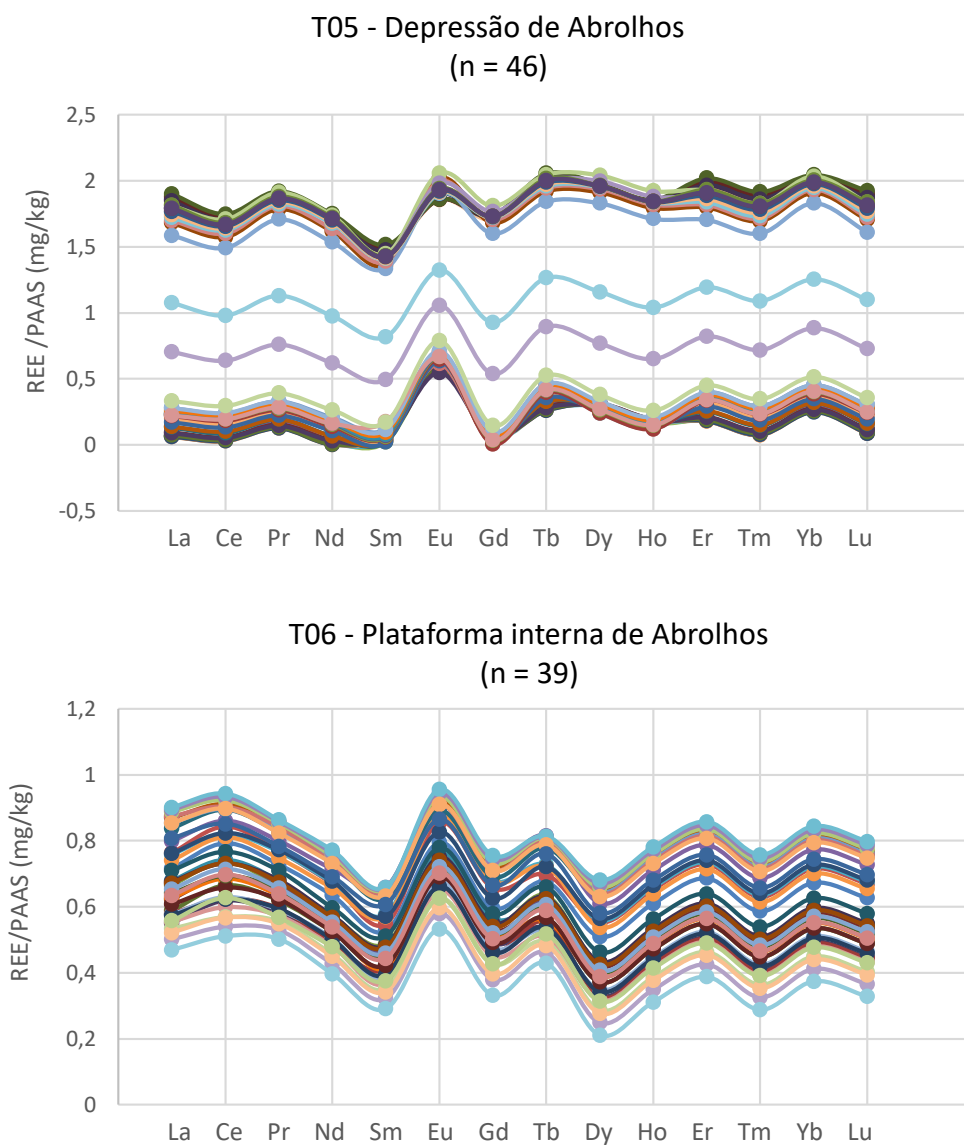


Figura 4.6: Padrão de comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados para o Folhelho Pós-Arqueano, analisados nos testemunhos T05 e T06 na PCA. O "n" refere-se ao número de amostras analisadas. Cada linha em cores diferentes expressa uma amostra analisada.

Em relação ao testemunho da plataforma continental interna de Abrolhos (T06), o padrão de destruição se assemelha ao da PCRD, porém com valores normalizados mais baixos. Também é notado o enriquecimento de Eu em relação aos demais ETR.

4.3.3 Grau de Fracionamento dos Elementos Terras Raras

Na tabela abaixo são sumarizados os valores mínimos e máximos dos ETR, da soma dos elementos, do grau de fracionamento entre leves e pesados e das anomalias de ocorrência do cério e do európio. A partir desses dados, confirma-se que a maior concentração de ETR na PCRD, em especial no T02, ao sul da desembocadura, com concentrações acumuladas de até 457 mg/kg no somatório dos elementos. Nos testemunhos T03, T05 e T06 essas concentrações são de 313 mg/kg, 144 mg/kg e 173 mg/kg, respectivamente. Nota-se também o maior incremento de ETRL, especialmente de Ce, La e Nd, em todos os testemunhos (tabela 4.7).

Tabela 4.7: Concentrações (mg/kg) mínima (Min), máxima (Max), média e desvio padrão (DP) dos ETR, somatório das concentrações (mg/kg), razões La/Yb, La/Gd e Yb/Sm normalizadas pelo PAAS (Post-Archean Australian Shale) e anomalias do Ce e Eu.

	T02 (n= 37) mg/kg				T03 (n=46) mg/kg				T05 (n=46) mg/kg				T06 (n=39) mg/kg			
	Min	Max	\bar{x}	DV	Min	Max	\bar{x}	DV	Min	Max	\bar{x}	DV	Min	Max	\bar{x}	DV
La	15	85	45	22	11	59	32	12	1,9	27	12,44	12,44	17,9	35	26,5	4,9
Ce	36	217	117	56	32	152	75	33	2	63	28,01	28,01	40,2	78	59,7	10,1
Pr	3,8	20,7	11	5	3,6	13	7,5	2,5	0,8	7,8	3,84	3,84	4,4	8,1	6,1	1
Nd	18	77	40	19	8,5	48	10	25	0,4	32	13,75	13,75	13,5	28,4	20,4	3,9
Sm	1,1	14,3	6,4	4,2	0,7	7,6	1,8	3,6	1,3	5	2,75	2,75	1,6	4	2,8	0,6
Eu	1,48	4,4	2,6	0,9	1,7	3,2	0,4	2,3	0,4	1,5	0,84	0,84	1	1,5	1,3	0,1
Gd	0,9	11,7	5,6	3,3	1,5	7	1,6	3,4	1,1	5	2,61	2,61	1,7	3,8	2,6	0,1
Tb	1,22	2,6	1,8	0,4	1	1,8	0,2	1,4	0,2	1,3	0,65	0,65	0,5	0,8	0,6	0,1
Dy	0,6	8,2	3,8	2,2	0,4	6,2	1,6	2,7	0,5	2,7	1,30	1,30	3,3	5,9	4,5	0,7
Ho	1,2	2,7	1,7	0,4	1,3	2,4	0,25	1,9	0,15	1,6	0,69	0,69	0,6	1,1	0,8	0,1
Er	1	5,5	3,2	1,3	1,1	4,3	0,8	2,4	0,25	1,75	0,93	0,93	1,6	3,2	2,3	0,4
Tm	0,2	0,8	0,5	0,2	1,3	1,6	0,1	1,3	0,03	0,55	0,25	0,25	0,1	0,3	0,2	0,06
Yb	0,5	4,2	2,4	1,1	0,8	3,4	0,8	2	0,2	2,2	1,15	1,15	1	2,6	1,8	0,4
Lu	0,3	1,30	0,6	0,3	1,2	1,6	0,12	1,3	0,04	0,8	0,35	0,35	0,15	0,4	0,25	0,06
Σ ETR	85	457	241	117	65	313	161	65	8,5	144	69	57	87	173	130	23
Σ ETRL	79	420	222	108	60	338	150	65	6,9	137	61	51	79	155	117	21
Σ ETRP	5,8	37	19	9	11	29	16,5	5,5	2,6	15,6	7,9	5,9	9,5	18,2	13,2	2,4
Σ ETRL/ ETRP	7,5	13,5	11,4	1,1	6,7	12	8,9	1	2,5	9,6	6,9	2,3	8,7	9	8,6	0,1
(La/Yb) _{PAAS}	0,9	1,8	1,4	0,2	0,9	1,5	1,2	0,1	0,2	0,9	0,75	0,1	1	1,2	1,12	0,05
Ce/Ce*	1	1,5	1,15	0,15	0,7	1,7	1,2	0,4	0,6	1	0,9	0,1	1,1	1,2	1,13	0,02
Eu/Eu*	1,6	4,9	2,41	0,7	2	3,06	2,6	0,22	1,8	2	1,1	0,3	1,1	1,3	1,17	0,05

Os valores da razão entre $\Sigma\text{ETRL}/\text{ETRP}$ são também maiores no T02, variando entre 7,5 e 13,5, porém a variação não é tão grande entre os testemunhos e as médias vão de 6,9 a 11,4 nos quatro pontos amostrados. Em relação ao grau de fracionamento é observado um leve fracionamento dos ETRL sobre os ETRP, com valores de $\text{La}/\text{Yb}_{\text{PAAS}}$ entre 0,9 e 1,8 para os testemunhos, exceto para o T05, onde o valor mínimo chega a 0,2 e máximo de 0,9, indicando o fracionamento de ETRP.

As anomalias de cério (Ce) são sempre positivas (>1) para o T02 e T06, chegando a 1,5 no T02. Para o T03 e T05 há anomalias negativas de Ce (<1) em algumas camadas do sedimento (figura 4.7), sendo que no T05 os valores são muito próximos a 1 para a maior parte das amostras, com anomalias negativas na superfície.

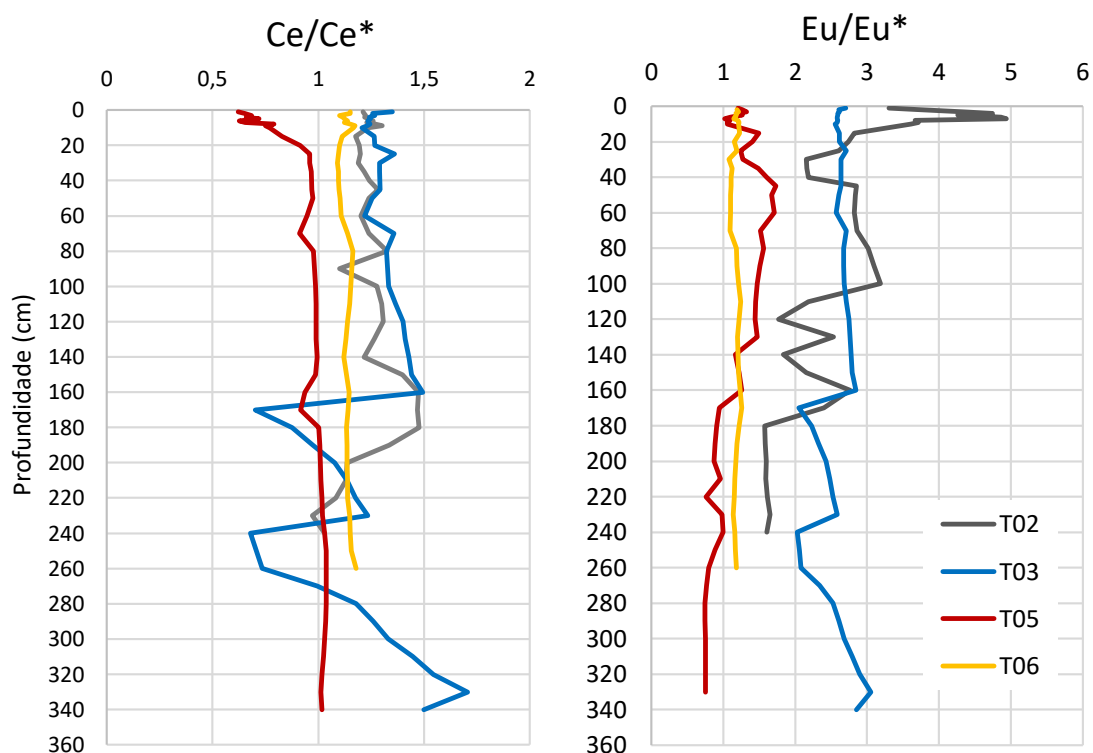
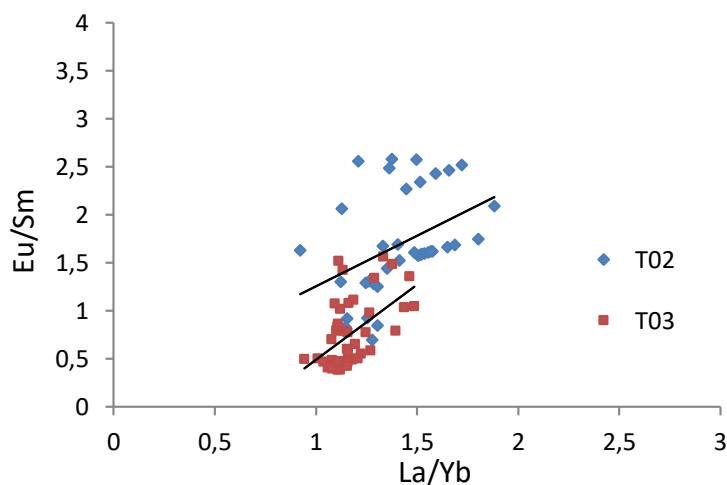


Figura 4.7: Anomalias de ocorrência do Ce/Ce^* e Eu/Eu^* expressas ao longo do perfil sedimentar dos testemunhos T02, T03, T05 e T06.

As anomalias de Eu são bem mais expressivas e todos os testemunhos apresentam anomalia positiva (>1), sendo que os testemunhos da PCRD possuem valores que chegam a 4,9 e 3,06 nos testemunhos T02 e T03, respectivamente. As maiores anomalias são observadas nas amostras superficiais do testemunho ao sul da desembocadura do Rio Doce (T02). O T05 apresenta anomalias de Eu/Eu^* próximas a 1, sendo positivas da camada mista a carbonática e negativas nos estratos terrígenos. O T06 apresenta valores relativamente constantes próximos a 1.

O fracionamento dos terras raras é utilizado para verificar a origem sedimentar neste estudo. A razão entre Eu/Sm normalizados é um bom indicador dessa proveniência (Rollinson, 1993) A regressão linear entre esta razão e o fracionamento entre ETRL e ETRP (La/Yb) mostram se o sedimento pode ser oriundo da mesma fonte. De acordo com essa relação, os testemunhos T02 e T03 possuem um range de fracionamento entre leves e pesados entre 1 e 2, de Eu/Sm entre 0,5 a 2,5 para T02 e 0,3 a 1,5 para T03, e curva de tendência com o fracionamento na mesma direção (figura 4.8). O testemunho T06 também apresenta curva na mesma direção que a PCRD e range de La/Yb entre 1 e 1,2., Por outro lado, o testemunho da depressão de Abrolhos apresenta um fracionamento diferente dos demais, com range de La/Yb entre 0,2 e 0,8 com a curva e curva em direção oposta.



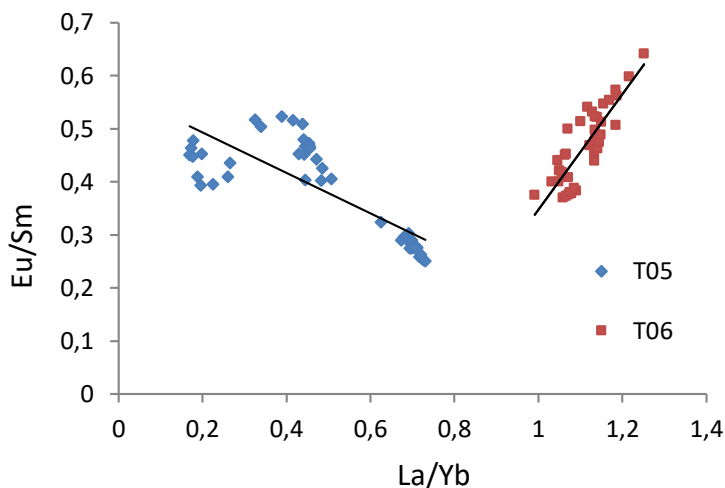


Figura 4.8: Fracionamento entre ETRP e ETRL comparado entre os testemunhos deste estudo.

Tendo em vista que o testemunho da depressão de Abrolhos apresenta diferentes facies sedimentares, ao desmembrar o fracionamento entre as camadas carbonáticas e terrígenas obtém-se duas curvas de tendência, uma da base até 140 cm (região terrígena a mista) e de 130 cm até o topo (região mista a carbonática), porém ambas com correlação quase nula, e range de La/Yb entre 0,67 e 0,74 na fração terrígena (base) e de 0,2 e 0,5 na fração mista e carbonática (topo). (figura 4.9).

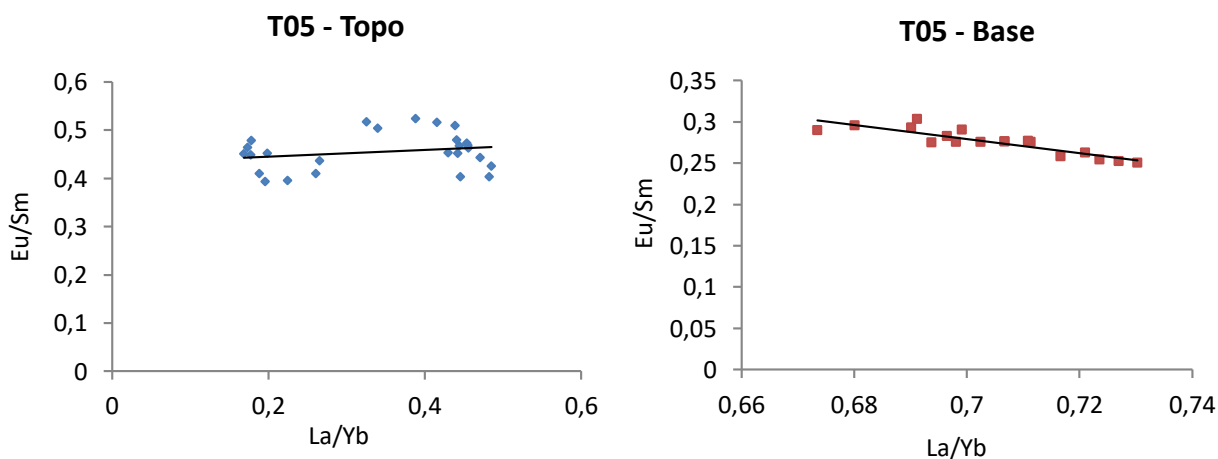


Figura 4.9: Fracionamento dos ETR no perfil sedimentar do testemunho da depressão de Abrolhos (T05). Amostras da base vão de 340 cm a 140 cm e de topo de 140 cm a camada superficial.

4.3.4 Fator de enriquecimento dos Terras Raras Leves (ETRL) e Pesados (ETRP)

Por meio do cálculo do fator de enriquecimento foi verificado o maior enriquecimento de ETRP do que de ETRL da PCRD (figura 4.10). É importante ressaltar que esta ferramenta não está ligada a abordagem de enriquecimento de ETRL sobre ETRP que é utilizada para ver o fracionamento dos mesmos a partir de valores normalizados. Aqui, utiliza-se o cálculo do FE apenas para fornecer um panorama do quanto esses elementos podem estar enriquecidos por processos que envolvem a interferência humana, não só na síntese, mas na alteração do ambiente no qual as rochas fontes estão inseridas. Portanto, observa-se que os ETR estão pouco enriquecidos (ETRL, FE=2) a moderadamente enriquecidos na superfície (ETRP, FE=4) no T02, ao sul da desembocadura do Rio Doce. Neste ponto há aumento do FE em 120 cm (FE=3). No T03, na plataforma ao norte do Rio Doce, tanto os terras raras leves quanto os pesados estão fracamente enriquecidos (0,5 - 2), com picos em 160 cm e relativo aumento do FE na base.

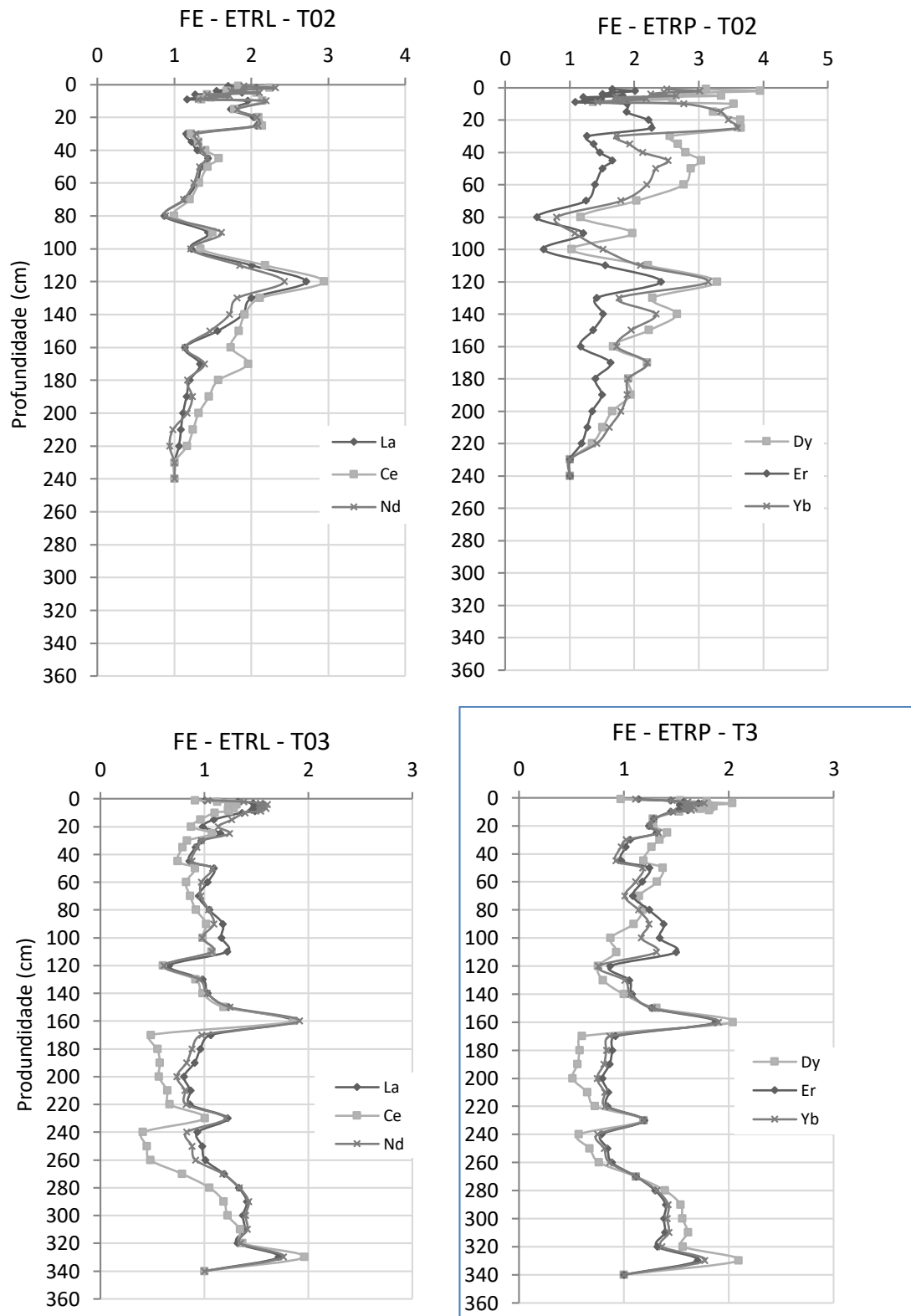
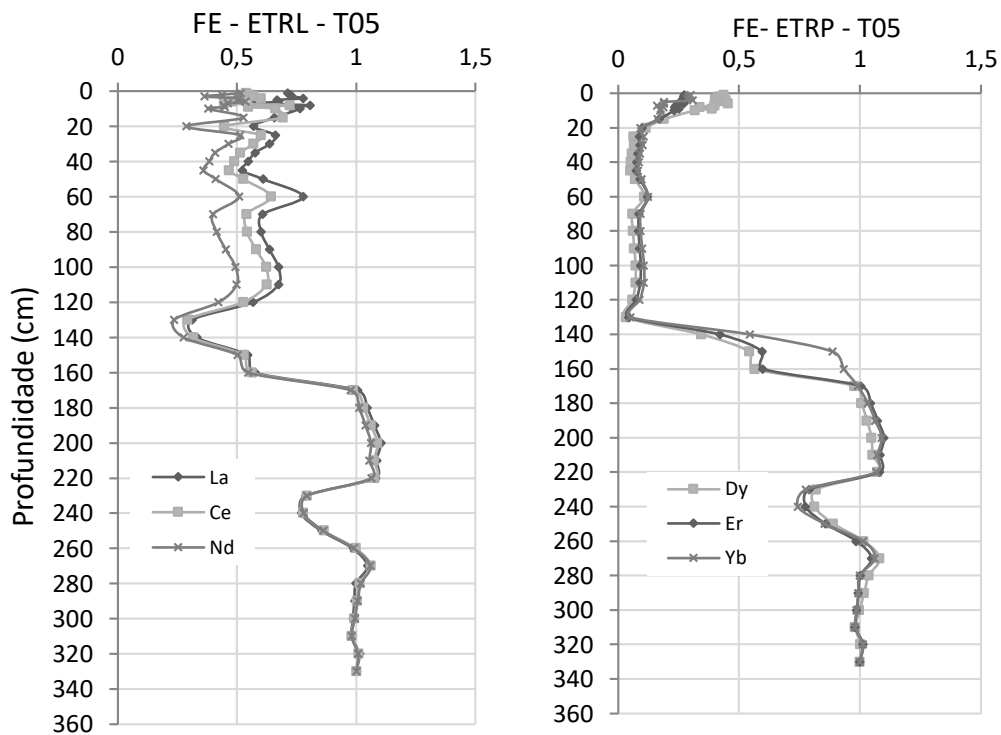


Figura 4.10: Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras Leves (ETRL - Lantânio (La), Cério (Ce) e Neodímio (Nd)) e Pesados (ETRP - Disprosio (Dy), Érbio (Er) e Itérbio (Yb)) nos testemunhos da Plataforma Continental do Rio Doce (PCRD).

Na depressão de Abrolhos há pequenas flutuações nas camadas superficiais, porém os valores são menores que 1 para esse testemunho, indicando que não há enriquecimento nestas camadas. Apenas o sedimento da camada terrígena se aproxima de 1, indicando um aumento no incremento de ETR, exceto entre 250 cm e 230 cm (figura 4.11).



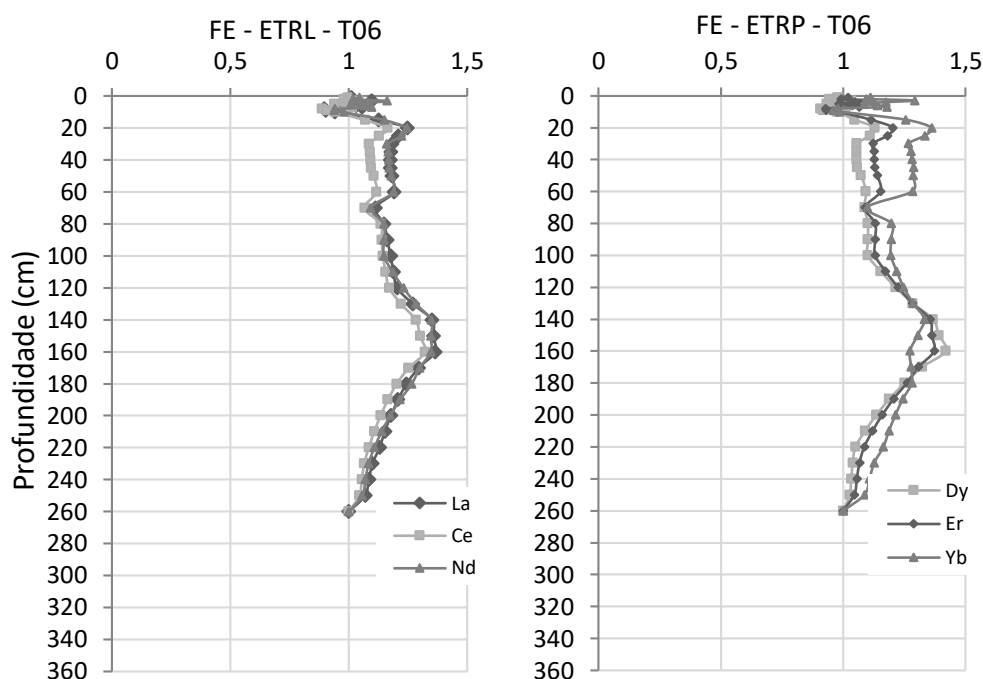


Figura 4.11: Fator de enriquecimento dos Elementos Terras Raras Leves (ETRL - Lantânio (La), Cério (Ce) e Neodímio (Nd)) e Pesados (ETRP - Disprosio (Dy), Érbio (Er) e Itérbio (Yb)) nos testemunhos da Plataforma Continental de Abrolhos (PCA).

De acordo com os gráficos, o testemunho da plataforma interna de Abrolhos apresenta perfis semelhantes de distribuição com fraco enriquecimento de ETRL e ETRP, com valores um pouco acima de 1 nas camadas superficiais e entre 160 cm e 140 cm.

4.3.5. Fração móvel (extração parcial por HCl)

A análise dos ETR a partir do ataque com ácido fraco (HCl) mostra os elementos associados a óxidos de Fe e Mn, a sulfetos voláteis em ácido e a argilominerais. O La, Ce e Nd representam os ETRL, e o Gd, Dy e Yb representam os terras raras pesados. Foram obtidas a fração dos ETR móveis (HCl) em % dos ETR totais (figura 4.12). Verifica-se, portanto, que cerca de metade do conteúdo dos terras raras está fracamente ligado ao sedimento no T02, como algumas flutuações ao longo do perfil, porém com a distribuição entre 30% e 60% nos $ETRL_{HCl}$ e de 35% a 80% nos $ETRP_{HCl}$.

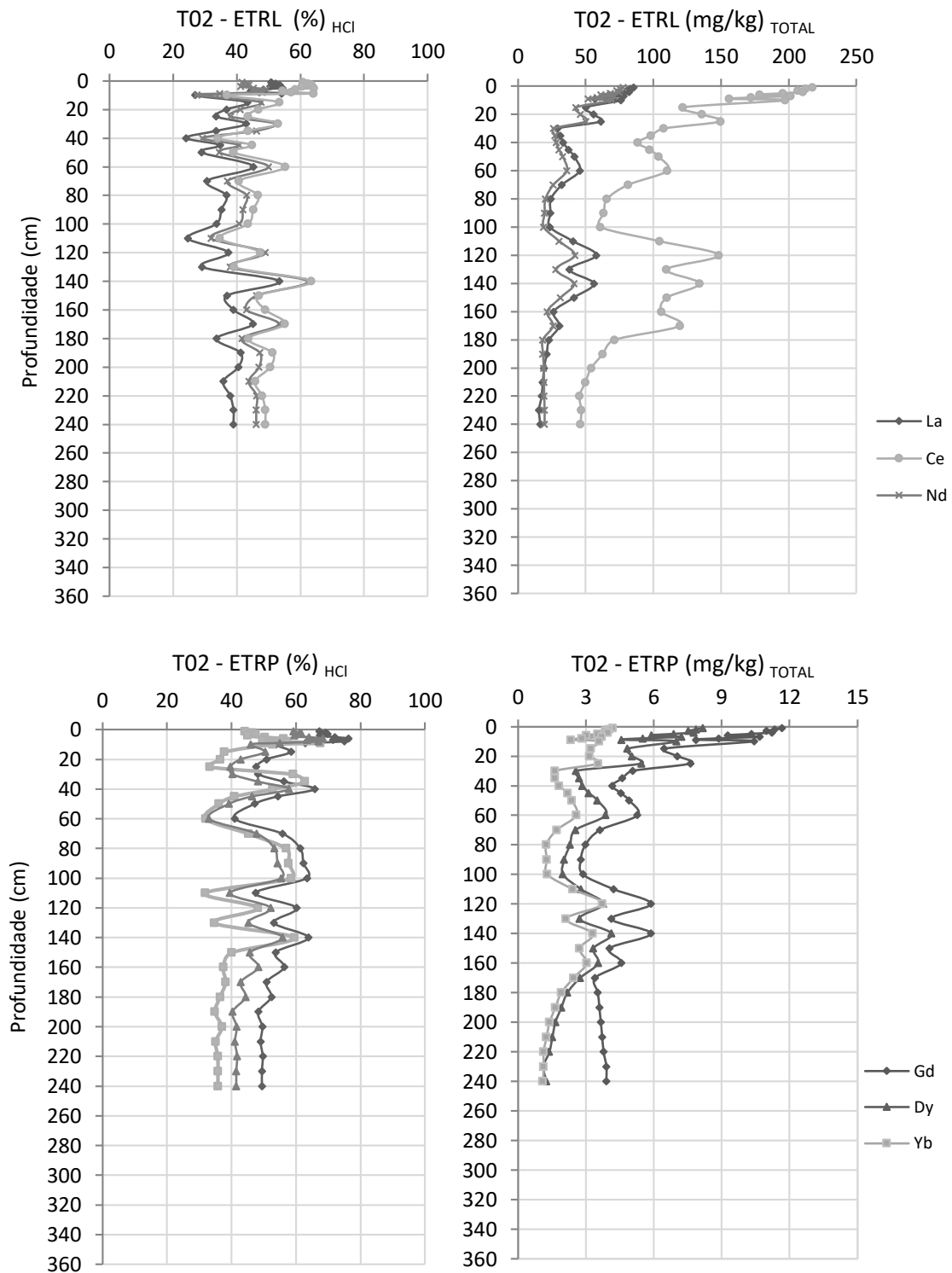
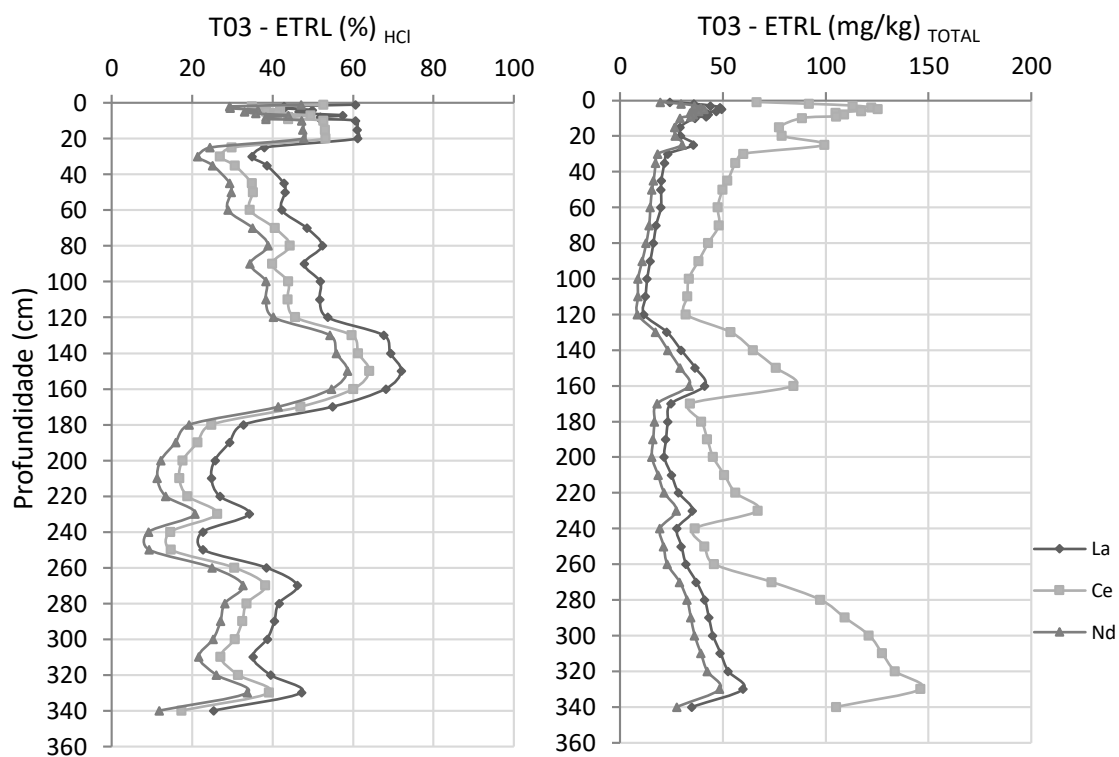


Figura 4.12: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma Sul do Rio Doce (T02).

No testemunho T03, ao norte da desembocadura do Rio Doce, os valores da fração lixiviável de ETR são mais variáveis, com as maiores frações (entre 20% e 70%) de 180 cm até o topo. Da base até 180 cm esta fração móvel fica em torno de 20% a 40% dos terras raras totais. O mesmo padrão é observado tanto para os leves quanto para os pesados (figura 4.13).



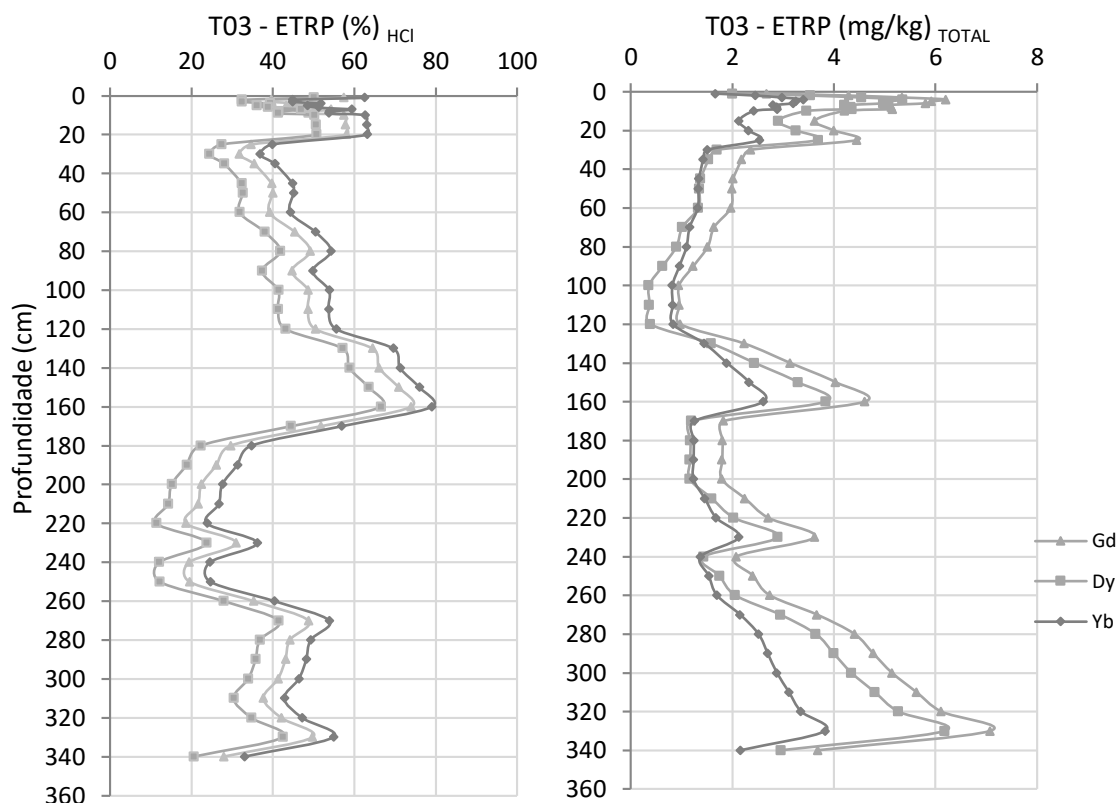


Figura 4.13: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma Norte do Rio Doce (T03).

O testemunho da depressão de Abrolhos apresenta um perfil bastante variável, com valores de ETR_{HCl} entre 10% e 80% ocorrendo ao longo do perfil. No gráfico da figura 4.14 é possível perceber que os terras raras mais fracamente ligados ao sedimento estão nos estratos carbonáticos deste, entre 120 cm até o topo. Na parte terrígena esta fração fica entre 20% e 40%. Neste ponto, portanto, o conteúdo percentil dos ETR não acompanha o comportamento do conteúdo total de ETR. De maneira geral, o mesmo padrão se repete para leves e pesados (figura 4.14).

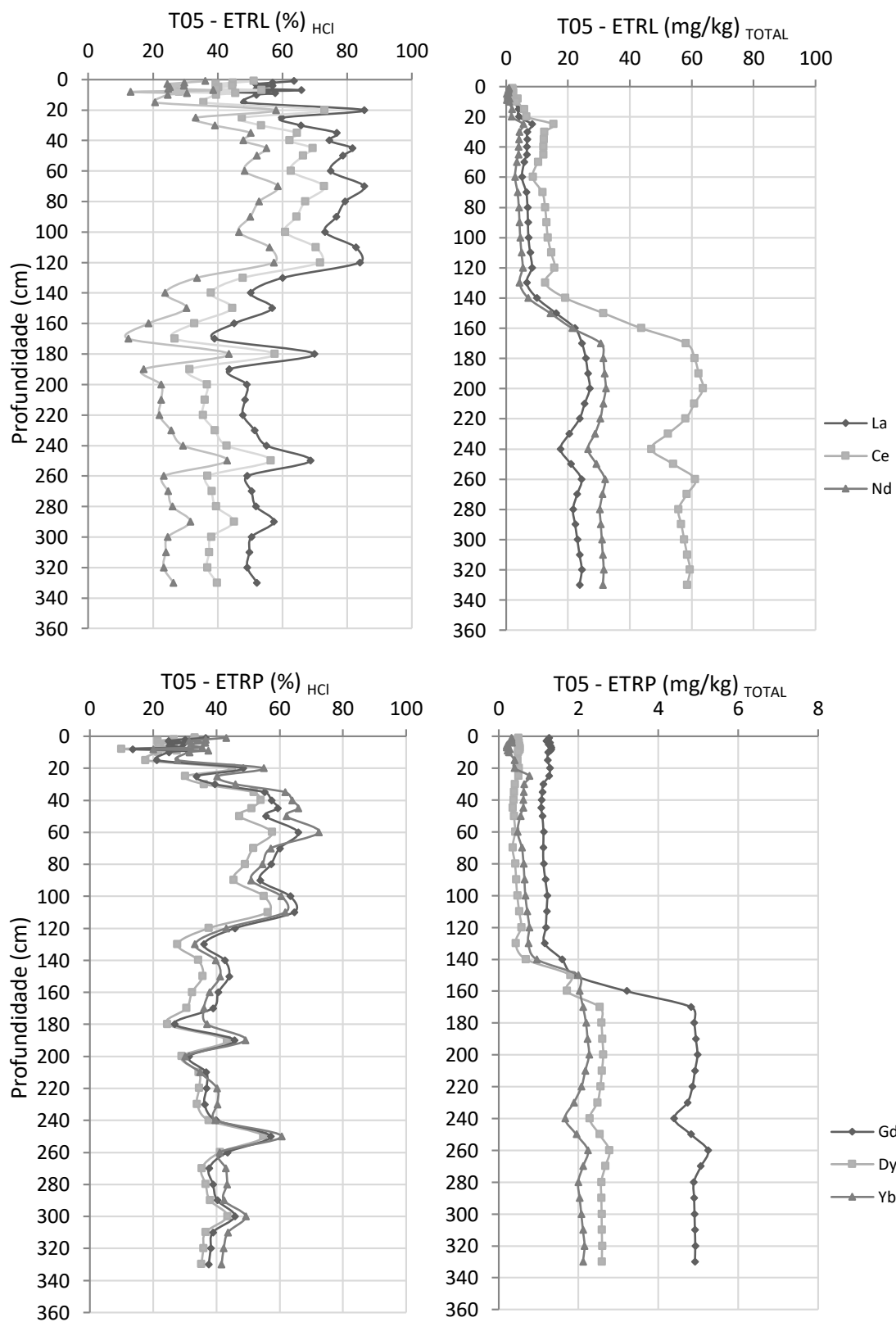
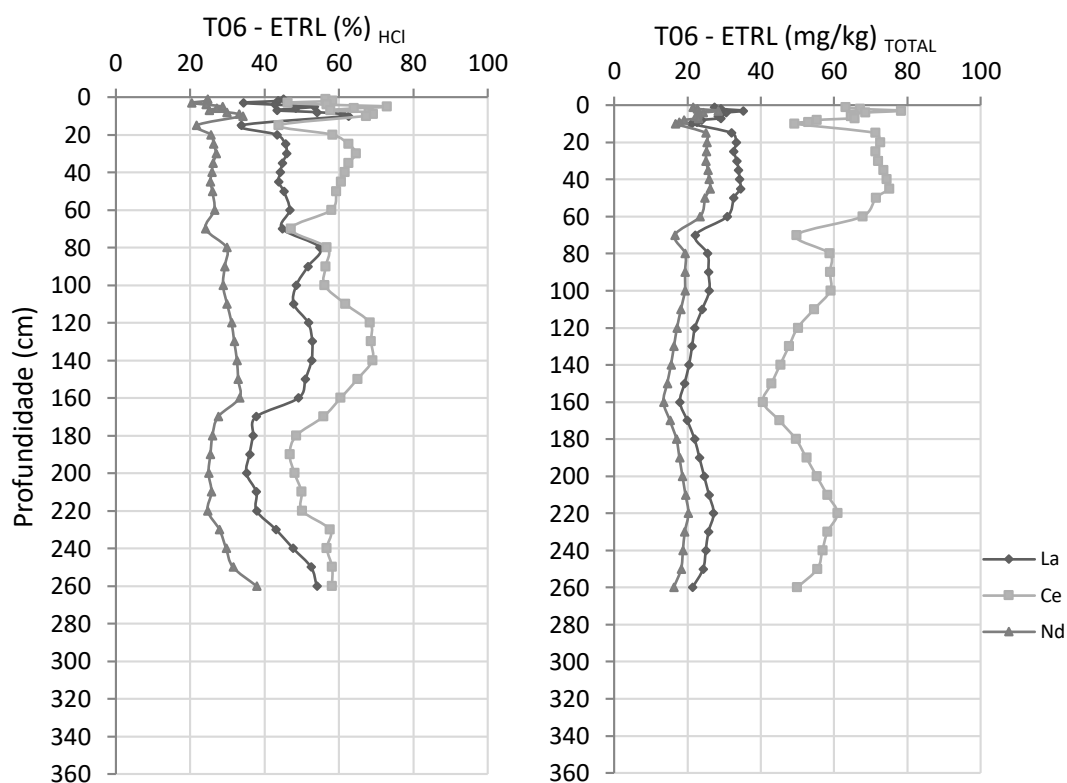


Figura 4.14: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Depressão de Abrolhos (T05).

O testemunho na plataforma interna de Abrolhos apresenta um perfil mais homogêneo da fração móvel dos ETRL e ETRP (figura 4.15), com variações de cerca de 10% no conteúdo móvel em alguns extratos. É interessante notar que, neste ponto, cada terra rara apresenta uma porcentagem específica ao longo do perfil. Por exemplo, do neodímio total cerca de 30% corresponde a fração móvel, do La 50% e do Ce 60%, aproximadamente. Em alguns momentos o conteúdo de Ce_{HCl} na superfície chega a 70%. Dos $ETRP_{HCl}$ a variação fica entre 20% e 50%, com perfil muito similar entre eles e na mesma ordem $Nd < La < Ce$. Tanto para leves quanto para pesados as amostras de fundo, entre 260 cm e 160 cm têm um padrão de distribuição da fração reativa contrário ao do conteúdo total.



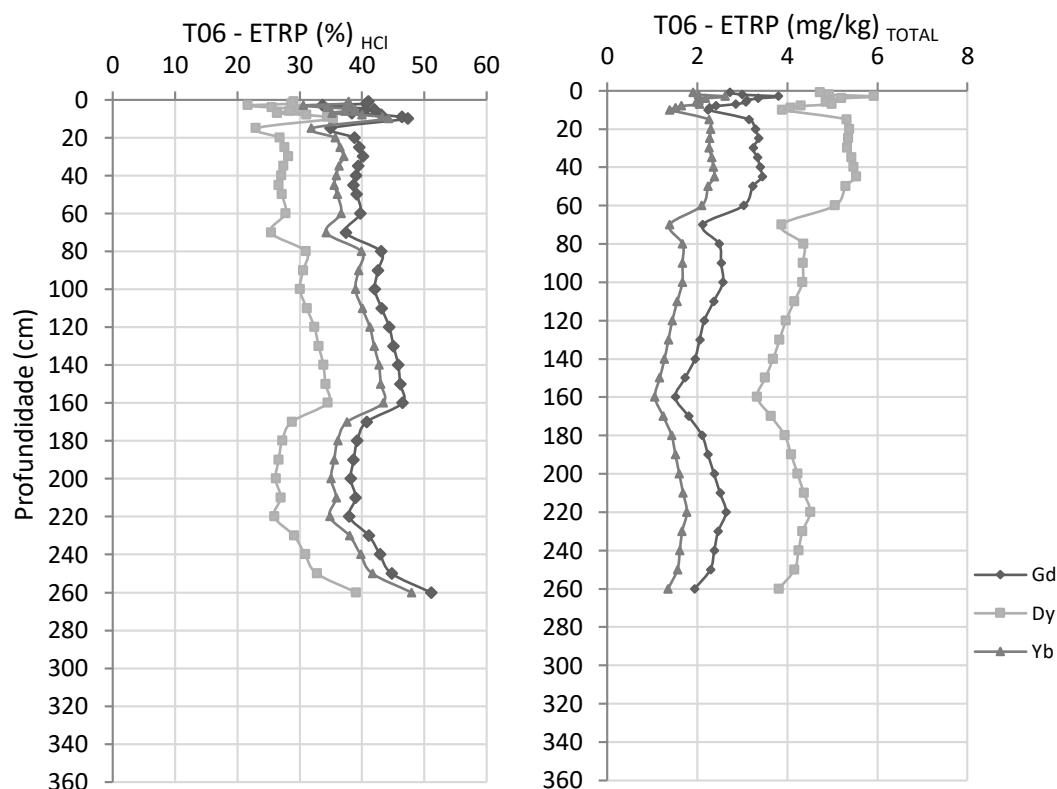


Figura 4.15: Fração lábil fracamente ligada ao mineral, extraída por ataque com ácido fraco HCl 1N no testemunho na Plataforma interna de Abrolhos (T05).

4.3.6 Análise de correlação entre as variáveis geoquímicas

Na tentativa de esclarecer os fatores que determinam o comportamento e distribuição dos ETR nas plataformas continentais de estudo, propõe-se a correlação destes com as variáveis sedimentológicas e químicas mais comumente associadas a estes metais, como o teor de Fe, Mn, areia fina, lama, matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Ao fazer essa relação, a partir da análise não paramétrica, todas as variáveis apresentam correlação em diferentes graus com os ETR (tabela 4.8).

Tabela 4.8: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas e os elementos terras raras.

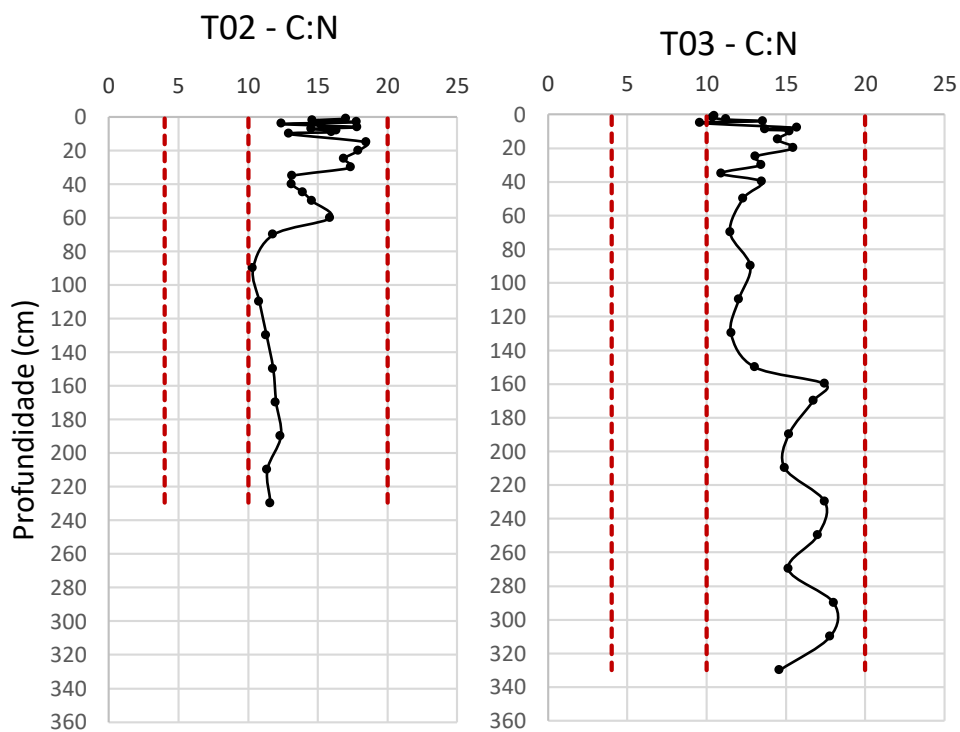
	T2 - Sul do Rio Doce						T3 - Norte do Rio Doce					
	La	Ce	Nd	Dy	Er	Yb	La	Ce	Nd	Dy	Er	Yb
Fe	0,74	0,76	0,81	0,78	0,72	0,74	0,86	0,72	0,84	0,77	0,81	0,80
Mn	0,81	0,81	0,86	0,84	0,77	0,79	0,68	0,68	0,64	0,65	0,65	0,65
Areia fina	0,47	0,46	0,47	0,45	0,47	0,47	0,46	0,44	0,48	0,52	0,46	0,48
Lama	0,75	0,73	0,71	0,79	0,71	0,71	0,63	0,62	0,59	0,64	0,65	0,65
MO	0,71	0,77	0,68	0,75	0,73	0,73	0,58	0,49	0,55	0,51	0,49	0,50
CaCO₃	0,28	0,19	0,27	0,37	0,22	0,22	0,16	0,14	0,16	0,11	0,09	0,12

	T5 - Depressão de Abrolhos						T6 - Plataforma interna de Abrolhos					
	La	Ce	Nd	Dy	Er	Yb	La	Ce	Nd	Dy	Er	Yb
Fe	0,83	0,80	0,79	0,81	0,82	0,81	0,56	0,56	0,58	0,58	0,56	0,58
Mn	0,82	0,83	0,83	0,83	0,82	0,82	0,56	0,58	0,59	0,59	0,59	0,58
Areia fina	0,41	0,39	0,43	0,41	0,41	0,40	0,36	0,38	0,37	0,37	0,33	0,34
Lama	0,83	0,84	0,83	0,68	0,83	0,81	0,64	0,65	0,66	0,66	0,66	0,66
MO	0,86	0,85	0,85	0,66	0,86	0,84	0,48	0,49	0,53	0,53	0,53	0,53
CaCO₃	-0,23	-0,21	-0,25	-0,19	-0,17	-0,16	0,19	0,23	0,24	0,27	0,21	0,18

De todos os fatores analisados, apenas a areia fina e o CaCO₃ apresentaram correlação moderada e baixa, respectivamente, com ETR em todos os testemunhos. A correlação dos ETR com CaCO₃ é negativa para o T05. As maiores correlações estão entre Fe e Mn no T05, sendo que esses elementos estão ainda fortemente correlacionados com os ETR para o T02 (especialmente o Mn) e o T03 (especialmente o Fe). O Mn possui correlação moderada com o T03 e T06, neste último o Fe também está moderadamente correlacionado. A lama e a matéria orgânica estão fortemente correlacionadas com os ETR no T05, em menor escala no T02 e moderadamente correlacionada no T03 e T05. Apenas o T06 não apresenta uma variável, entre as analisadas neste estudo, fortemente correlacionada com a ocorrência dos ETR no sedimento da plataforma interna de Abrolhos.

4.3.7 Razão C:N

Para melhor interpretação dos resultados deste capítulo foram realizadas análises do carbono orgânico e o nitrogênio total nos testemunhos, que fornecem dados sobre a fonte do sedimento a partir da origem da matéria orgânica, se marinha, terrestre ou de transição entre terrestre e marinha. Os resultados da razão C:N, expressos na figura 4.16, mostram que os testemunhos da PCRD possuem matéria orgânica na faixa de transição entre terrestre e marinha ao longo e todo o perfil. É possível observar variações nas amostras mais superficiais do testemunho T02, sugerindo maior influência terrígena. No T03, a norte desembocadura, as amostras de topo possuem maior influência marinha e as mais profundas, entre 340 cm e 160 cm, maior influência terrígena.



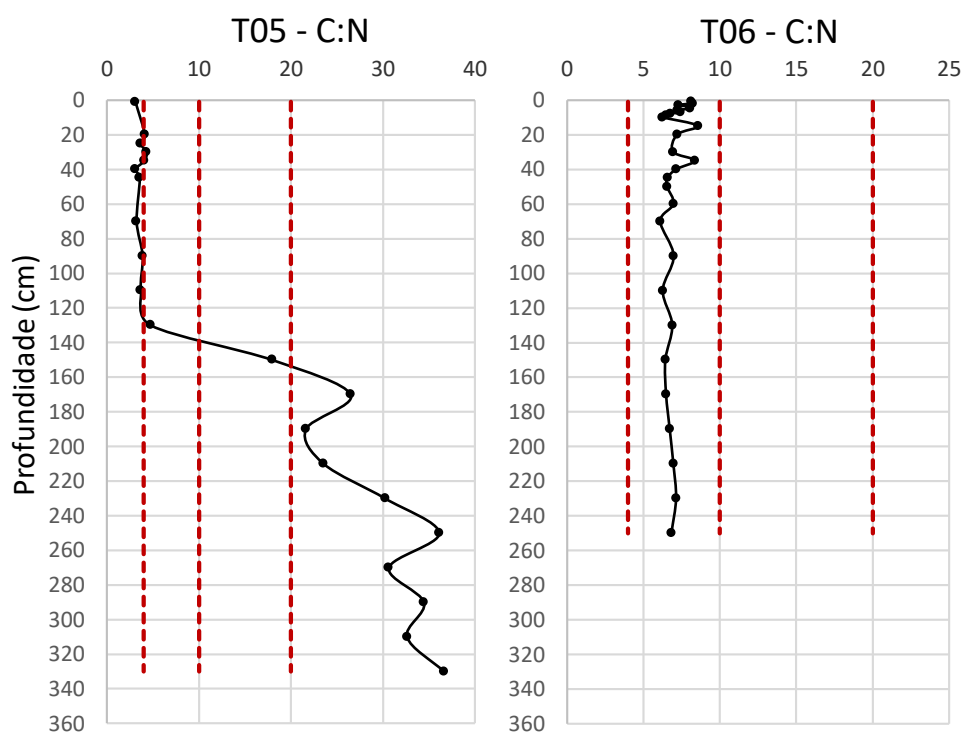


Figura 4.16: Razão C:N nos perfis sedimentares na plataforma ao sul do Rio Doce (T02), plataforma ao norte do Rio Doce (T03), na depressão da plataforma de Abrolhos (T05) e na plataforma interna de Abrolhos (T06). Valores entre 4 e 10 são de origem marinha, de 10 a 20 são amostras de transição e acima de 20 de origem terrestre.

Já na PCA, o T05 tem maior influência marinha até 140 cm, passando por uma fase de transição e por fim a proveniência é de origem terrestre, com valores da razão C:N acima de 20 de 340 cm a 180 cm. O T06 possui matéria orgânica de origem marinha de acordo com a classificação da razão C:N.

4.4. DISCUSSÃO

4.4.1 Enriquecimento, fracionamento e anomalias de ocorrência dos ETR na PCRd e PCA

A PCRd caracteriza-se por apresentar concentrações anômalas de ETR no sedimento com valores que chegam a 3 vezes os valores de referência propostos para o folhelho (PAAS, tabela 4.2). Entre os testemunhos, o T02, localizado ao sul do Rio Doce, apresenta as maiores concentrações de ETR deste estudo, com

valores totais de La que chegam a 85 mg/kg, 212 mg/kg de Ce e 77 mg/kg de Nd nas camadas superficiais (tabela 4.3). Para os ETRP as concentrações são duas vezes superiores ao PAAS de 30 cm até o topo do T02. Já nas camadas inferiores, abaixo de 30 cm os valores de ETR ficam próximos ao folhelho, assim como no T03, onde o Ce é sempre o mais enriquecido, com níveis de até 125,5 mg/kg a 5 cm. Uma das explicações para esta riqueza de ETRL na PCRD, em especial o Ce, La e Nd, é dada pela presença da monazita-Ce nesta plataforma (Nascimento et al., 2011). Esses ETRL foram escolhidos para representar os ETR juntamente com o Gd, Dy, Er e Yb (ETRP), estes últimos compõem o zircão e a xenotima, duas fontes comuns de ETRP (Teixeira e Botelho, 1999). A monazita ocorre em pláceres em praias e nas plataformas de estudo juntamente com minerais acessórios como à ilmenita, o rutilo, a zirconita e a sílica livre (Cavalcanti, 2011).

O Σ ETR na PCRD está acima dos notificados para sedimentos marinhos (tabela 4.7). Na Bacia de Campos, por exemplo, Sousa (2017) verifica valores 4 vezes inferiores de Σ ETR. Neste estudo, o Σ ETR é de 457 para o T02 e 313 para o T03. Esse acumulado é também duas vezes superior a sedimentos da plataforma continental da China, país com maior riqueza e exploração de terras raras no mundo (Zhou et al, 2010). Arz et al. (1999) apontam que os fatores mais importantes que controlam o sinal (aporte) terrígeno nas plataformas continentais são a magnitude da entrada fluvial como consequência da evolução do clima no continente, das mudanças eustáticas, além das características do ambiente deposicional.

A geologia continental adjacente às plataformas continentais de estudo compreende o Grupo Araçuaí e Grupo Ribeira mais ao sul (Almeida, 2017; Almeida et al., 1993; Alkmin et al. 1993; Fuck et al., 1993; Brito Neves et al., 1999). As rochas metamórficas do Orógeno Araçuaí são fonte de terras raras nestas regiões (Nascimento et al., 2011). Machado e Gauthier (1996) mostram que o granitoide do grupo Ribeira que margeia o Grupo barreiras na porção continental é fonte tanto de monazita quanto de zircão para as praias do estado do Espírito Santo. O aporte natural dos ETR nas plataformas deste estudo é um produto do intemperismo das rochas graníticas e gnaisses continentais, que

formam solos provavelmente enriquecidos nesses elementos, assim como ocorre para outros metais (Rodrigues, 2017). Além da erosão do grupo barreiras inserido na geologia costeira da região que é rica em minerais como a monazita-Ce e o zircão (Machado e Gauthier, 1996; Silva et al., 2004).

O fracionamento entre leves e pesados (La/Yb_{PAAS}) neste estudo se assemelha ao encontrado por Roeser (2008) e Sousa (2017) na plataforma continental de Cabo Frio e na bacia de Campos, respectivamente, com valores entre 0,9 e 1,4, comparados a 0,9 e 1,8 do na PCRD e o T06, o que indica suprimento similar de sedimento para a plataforma leste do Brasil. Isso pode ser explicado pela origem em comum do sedimento ligada ao Grupo Ribeira e Araçuaí (Dardenne e Schobbenhaus, 2001) e a ocorrência de monazita, especialmente para a região costeira do Rio de Janeiro, Espírito Santo e extremo sul da Bahia (Cavalcanti, 2011).

De acordo com Leonardos (1974) a monazita nas praias brasileiras tem sua origem nessas rochas graníticas-gnáissicas presentes na região continental sudeste do país, onde o intemperismo e erosão reconcentraram este mineral nas formações terciárias do grupo barreiras. Dados ainda não publicados indicam que cerca de 30% do conteúdo de minerais pesados do sedimento superficial da PCRD é monazita (~80%) e zircão (~20%), além disso, 48% é ilmenita, também fonte de terras raras, o que confirma a importância desses minerais no incremento de ETR nessa região.

Considerando o comportamento dos ETR normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (figura 4.5) o T02 e T03 apresentam padrão muito semelhante de distribuição, com Eu possuindo as maiores concentrações em relação as demais e com aumento também nas concentrações de Ce e Tb, sendo que o T02 apresenta concentrações maiores que o T03 para as amostras superficiais. No T05 os ETR apresentam comportamento diferente dos demais testemunhos, com flutuação menor também em Eu e diferenciação entre estratos terrígenos (maior concentração) e carbonático (menor concentração) (figura 4.6). O T06 evidencia um comportamento de ETR menos variável que os testemunhos da PCRD, com aumento também de Eu e Tb e um relativo enriquecimento de ETRL sobre os ETRP. Os ETR normalizados no T06 possuem

concentrações mais baixas, assim como as camadas mais antigas da PCRD. O padrão de comportamento dos ETR_{PAAS} entre os testemunhos da PCRD indica que o sedimento é oriundo da mesma fonte. O comportamento dos ETR normalizados no T06 indica uma fonte similar a PCRD, mas com menor incremento atual de ETR, o que confirma que há influência de outra fonte através do input do Rio Doce para a PCRD.

O maior enriquecimento de ETR em plataformas continentais normalmente está ligado a maior taxa de intemperismo e erosão, porém, o fato da PCRD ser mais enriquecida que a PCA e em comparação com outros estudos (Souza, 2017; Roeser, 2008; Rimskaya–Korsakova e Dubinin, 2011) sugere que a PCRD está sob influência de uma importante fonte adicional de ETR. Esse fato fica evidente quando comparamos o sedimento terrígeno da base do T05 (ponto controle), na depressão de Abrolhos, que possui concentrações mais baixas de ETR que a PCRD.

A região do Quadrilátero Ferrífero (QF), como visto no capítulo anterior, apresenta forte influência sobre a PCRD e deve ser considerada como uma potencial fonte de ETR. Essa abordagem exige cautela, visto que a assinatura encontrada na plataforma adjacente é um registro de tudo que é trazido pela drenagem do Rio Doce ao longo do seu curso. Porém, revisando as bibliografias sobre ETR no QF, verificam-se características particulares nas formações ferríferas bandadas (FFB). Essas formações possuem como principal grupo o Itabirito e alguns autores mostram anomalias positivas de Eu para essas rochas (Klein e Ladeira, 2000; Neri et al., 2013; Selmi et al., 2009). Pires et al. (2014) e Alkmin et al. (2015) observam valores de Eu/Eu^* de 3 a 4 para o Itabirito explorado na bacia do Rio Doce. Esses autores ressaltam ainda o enriquecimento de ETRP nessas rochas, que também é observado na PCRD (figura 4.10). É interessante notar que esse enriquecimento ocorre também em estratos inferiores (120 cm no T02 e 160 cm e 330 cm no T03), o que sugere maior intemperismo e erosão das rochas-fonte por processos climáticos e maior drenagem do rio. O aumento do incremento e FE nos primeiros centímetros do T02 corrobora a influência atual da mineração nesses ambientes. De acordo com

Vieira e Lins (1997), alguns dos grandes produtores de terras raras no mundo obtém os metais como subproduto da mineração de ferro.

Na fase detrítica carreadora de ETR, o mais comum é não haver anomalia, a não ser que seja herdada da fonte (alguns minerais possuem essa anomalia). Neste trabalho são observadas fortes anomalias positivas de Eu/Eu^* na PCRD, com valores que alcançam 4,9 e 3,06 em T02 e T03, respectivamente. Geralmente os oceanos herdam as anomalias negativas das rochas crustais superiores que são esgotadas em Eu durante o processo de fusão parcial intracrustal (Abdalla, 2012). Por isso, anomalias positivas de Eu são geralmente um fator particular herdado de rochas fonte específicas, tendo em vista que este sinal fica registrado desde o processo magmático até a sua deposição. As anomalias positivas de Eu observadas no sedimento da Bacia de Campos, por exemplo, não ultrapassam 1,3 (Sousa, 2017), assim como para o sedimento marinho do Golfo da Galícia, na Espanha (~ 1, Prego et al., 2012) e da margem continental do Oregon e da Califórnia, EUA (~ 2, Abbott et al., 2015). As anomalias de Eu são também explicadas pela retenção preferencial por feldspatos como plagioclases e feldspatos potássicos (Campodonico et al., 2016). Picouet et al. (2002) verificaram fortes anomalias de Eu no rio Níger, na África, associadas a rochas graníticas presente na bacia de drenagem que possuíam essa característica. O mesmo processo pode estar ocorrendo nas bacias dos rios adjacentes as plataformas continentais de estudo.

Em relação às anomalias de Ce/Ce^* , o T02 possui anomalia positiva que chega a 1,5 entre 200 cm e 140 cm e o T03 apresenta valores semelhantes nas amostras de base, em 220 cm e 160 cm. O T05 apresenta anomalias negativas nas camadas superficiais e valores constantes próximos a 1 ao longo do perfil. O T06 também possui valores constantes e próximos a 1, não caracterizando anomalias significativas. De acordo com Formoso et al (1989) anomalias positivas de Ce podem estar ligadas a alterações lateríticas, intemperismo de ocorrência comum nas plataformas de estudo que podem exercer influência sobre a geoquímica do sedimento para T02, T03 e, em menor escala, no T06, sendo que variações um pouco mais significativas são observadas apenas na PCRD.

A partir da avaliação de proveniência feita pela relação $La/Yb \times Eu/Sm$, verifica-se pelo fracionamento diferenciado dos demais testemunhos que na base do T05 provavelmente atuava sobre a PCA externa alguma fonte de ETR distinta das que atuaram no processo evolutivo nas plataformas mais internas do Rio Doce e de Abrolhos. As superfícies cársticas encontradas nesta região podem ser uma fonte potencial (D'Agostini et al., 2015). Os ETR podem estar geneticamente associados com rochas calcárias, que podem apresentar enriquecimento, em especial de ETRP (Loureiro, 1994). Como observado nesta região, há o enriquecimento de ETRP nas camadas terrígenas e fracionamento dos pesados sobre os leves, visto que os valores La/Yb chegam a 0,2. De todo modo, como há o aumento no conteúdo de ETR, considera-se também a influência do sedimento drenado antigamente para esta região pelos rios Caravelas e Doce (D'Agostini, 2017), e a erosão do grupo barreiras pela drenagem continental antiga registrada nesta plataforma. Sugere-se, ainda, que existe um incremento mais recente de ETR de fonte similar aos demais testemunhos nas amostras mais superficiais do T05 devido ao aumento de Eu/Eu^* (figuras 4.6 e 4.9).

As variações no conteúdo de ETR observadas ao longo dos perfis dos testemunhos podem indicar eventos climáticos que propiciaram o input e remobilização de material intemperizado nas plataformas continentais ao longo da sua evolução. Sugere-se maior input atual do Rio Doce no ponto ao sul da desembocadura (T02) devido ao enriquecimento moderado de ETRP observado nas amostras superficiais, que inclusive sobrepõe à influência da monazita ($FE < ETRL$). Há também maior incremento de terras raras nos trechos entre 160 cm e 120 cm e entre 110 cm e 30 cm, tendo em vista o maior FE para terras raras leves e pesados. Essa contribuição é confirmada com a análise da razão C:N que, apesar de se manter na zona de transição em todas as amostras da PCRD, tem valores maiores para a superfície do T02 e T03, e duas variações consecutivas entre a base e 160 cm no T03 (figura 4.5). Apesar dos ETRL serem normalmente mais abundantes que os ETRP na natureza, neste trabalho observa-se uma riqueza particular dos ETRP, o que não exclui a influência

significativa das fontes de ETRL ao longo do processo de sedimentação nas plataformas.

Para se entender a dinâmica sedimentar em plataformas continentais é necessário investigar o comportamento do aporte fluvial, bem como o comportamento das ondas e correntes derivadas da ação do vento (Oliveira, 2018). De acordo com Oliveira e Quaresma (2017) o volume de sedimento aportado pelo Rio Doce na plataforma adjacente está diretamente relacionado a eventos hidrológicos extremos que ocorrem e que podem explicar a variabilidade nos registros geoquímicos encontradas nesta pesquisa. A vazão do rio, por exemplo, é marcada por eventos de enchente. Um exemplo recente foi a cheia histórica ocorrida em dezembro de 2013, que gerou grande acumulação e levou sedimento até regiões mais profundas da plataforma (Oliveira e Quaresma, 2017). Esses processos podem ocorrer também num acumulado a longo prazo, juntamente com sucessivos processos de remobilização e enriquecimento das camadas sedimentares. Sendo assim, atribui-se as variações observadas no incremento de ETR, por exemplo entre os estratos de 160 cm e 120 cm na PCRD, a eventos climáticos de maior escala, como maior precipitação e consequente maior intemperismo das rochas fonte. As variações mais antigas no incremento observadas em 330 cm e 230 cm no testemunho de maior recuperação e menor taxa de sedimentação ao norte do Rio Doce (T03) podem estar relacionadas a variação do nível do mar e as diferenças de aporte sedimentar associadas a estes períodos, como visto a partir do predomínio de aporte de lama terrígena (figura 3.2) que pode estar associado ao desenvolvimento de ambiente estuarino (Silva, 2017).

No geral o T06 possui flutuações não muito expressivas no conteúdo de ETR no perfil sedimentar e o T05 possui flutuação abrupta com a transição de ambiente terrestre para marinho a partir de 160 cm, com redução significativa do teor de ETR na superfície. O mesmo comportamento é observado para as razões C:N nesses testemunhos, onde a matéria orgânica é de origem marinha no T06 e no topo de T05, e há transição para paleoambiente terrígeno confirmada com o aumento significativo (C:N > 20) desta razão de 140 cm até a base do T05. Os testemunhos de Abrolhos apresentam concentrações médias mais próximas ao

folhelho, exceto para a fração carbonática do T05, que possui forte depleção em terras raras.

No T06 destaca-se momentos de menor incremento provavelmente relacionados ao menor intemperismo continental talvez associados a eventos de seca e menor drenagem continental em 220 cm e 70 cm. Como neste ponto a taxa de acumulação é maior (0,81 cm/ano, Patchineelam e Smoak, 1999) os períodos não correspondem ao observado na PCRD e a magnitude do aporte do rio também é muito diferente entre as regiões o que confere, portanto, uma assinatura geoquímica diferente.

A PCRD apresenta aumento significativo no teor de Ce entre 180 cm e 100 cm nas colunas sedimentares, o que sugere maior erosão ou redistribuição de material rico em monazita-Ce. O T3, com maior recuperação sedimentar, ainda mostra dois momentos de incremento de Ce em 340 cm, 230 cm e 160 cm. Esses incrementos podem ser oriundos da redistribuição de pláceres por correntes e ondas na plataforma durante sua formação, promovendo variações dos teores de ETR diferentes para os pontos estudados de acordo com as forçantes de maior atuação.

Outros eventos marcados no aporte sedimentar da PCRD ocorreram nos últimos anos com o aumento das atividades antrópicas ao redor da bacia e na região costeira (Bastos et al., 2015). Atribui-se o maior incremento nas camadas superficiais na PCRD a alteração ambiental pelas atividades antrópicas. Apesar do maior aporte atual do rio ocorrer ao sul da desembocadura, Oliveira e Quaresma (2017) mencionam que ondas de sul e sudeste originadas de sistemas transientes são as principais forçantes responsáveis pela ressuspensão e transporte do sedimento para o norte da PCRD, promovendo o relativo enriquecimento observado. O incremento superficial na plataforma interna de Abrolhos (T06) também está provavelmente ligado ao uso e ocupação do solo na região continental adjacente (Sousa et al., 2014).

4.4.2 Fases carreadoras dos ETR

Na natureza, os elementos terras raras são transferidos ao sedimento e incorporados em argilominerías, carbonatos e óxidos de Fe e Mn a partir do intemperismo das rochas e dos minerais primários (Hu et al., 2006 e Laveuf e Cornu, 2009). Cerca de metade dos ETR neste estudo estão na fração móvel, que está associada a essas fases. Nesta pesquisa as maiores correlações são observadas entre os ETR e Fe e Mn. Planavsky et al. (2010) explicam que a depleção em ETR leves desenvolve-se em corpos de água ricos em oxigênio devido à remoção preferencial destes em relação aos ETR pesados pelos oxidróxidos de Mn-Fe e outras superfícies dada a reatividade diferencial das partículas de ETR. Byrne & Kim (1990) mencionam a adsorção preferencial dos óxidos de Fe e Mn com os terras raras de menor número atômico (leves) devido a maior estabilidade dos mesmos em relação aos ETRs pesados. Neste estudo, devido a grande fração reativa dos ETRP, estima-se que uma fração considerável destes esteja associada os óxidos de Fe e Mn. De acordo com Rimskaya–Korsakova e Dubinin (2011), os ETR encontram-se fortemente associados à oxihidróxidos de Fe e Mn na Bacia Oceânica brasileira, e esses óxidos estão fracamente ligados e são facilmente removidos do sedimento.

A monazita nas praias do Espírito Santo possui duas frações: uma, com grãos irregulares de amarelo escuro a translúcidos, que podem ser atribuídos à ocorrência de quartzo e silicatos agregados; e outra, com grãos bem mais escuros, contendo óxidos de ferro associados a outros minerais (Coelho et al., 2005). Rankin e Childs (1973) observaram que os óxido de Fe e Mn em alguns solos da Nova Zelândia frequentemente concentram todos os ETR e, em particular, o cério. Não só o sedimento trazido pela bacia do Rio Doce está associado aos óxidos de Fe e Mn, mas também os ETR presentes no grupo barreiras. A PCA também está relacionada ao conteúdo de Fe, Mn e teor de finos e a fração reativa é igualmente representativa no teor de ETR.

O enriquecimento de Eu observado também pode ser originado em sedimentos que contém oxihidróxidos de Fe e Mn (Johannesson e Zhou, 1999). Em relação aos impactos causados pela mineração, a composição mineralógica dos rejeitos do beneficiamento do minério de ferro é essencialmente sílica (quartzo), óxidos de ferro (hematita FeO e magnetita Fe₂O₃) e argilominerais. O

metal predominante é Fe, com cerca de 50%, seguido de Mn (um associado do Ferro nas formações ferríferas) com aproximadamente 20% presentes na forma de óxidos (Segura et al., 2017), o que pode estar ligado ao incremento de ETR recente na PCRD.

Os teores de terras raras variaram positivamente em relação ao teor de finos. O mesmo é observado por Fangjian et al. (2011) na plataforma continental leste da China. Na realidade este é um comportamento previsível para ambientes de plataforma, visto que os ETRs estão diretamente adsorvidos a estas frações (Henderson, 1984). As argilas estão especialmente associadas a este enriquecimento (Aagaard, 1974). Os lantanídeos se acumulam por adsorção aos argilominerais sob condições de pH neutro a alcalino, como o marinho (Liu et al., 2016).

Apesar de também ser uma fase carreadora de ETR, neste trabalho a fraca correlação deste do CaCO_3 com os ETR faz com que esse não seja determinante na ocorrência e distribuição de terras raras nas plataformas continentais de estudo.

4.4.3 Caráter econômico dos ETR

Os limites da fronteira da exploração mineral tem se expandido cada vez mais. Em alguns continentes, como na Ásia, África, América do Norte e Oceania, exploração de terras raras na plataforma continental já é uma realidade há tempos. De acordo com Vieira e Lins (1997) o Brasil possui reservas de minérios de terras-raras, em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico. Presente em quantidade significativa no sedimento marinho estudado, os ETR possuem diversas aplicações na indústria, como exemplo: fabricação de televisores LCD, espelhos, vidros óticos, lentes, telas de celulares e outros produtos da indústria. No Brasil, que possui uma das maiores plataformas continentais do mundo, diversas empresas têm se interessado por esses recursos, fato esse comprovado pelo aumento significativo de áreas oneradas nos últimos anos (Cavalcanti, 2011).

A distribuição percentual dos setores industriais que consomem terras-raras são: catalisadores para petróleo (36%), metalurgia (31%), vidro/cerâmica (30%) e outros usos (3%) (Vieira e Lins, 1997). De acordo com um estudo das reservas de ETRs no Brasil proposto por Lima (2012) o país possui cerca de 31 mil toneladas destes elementos já descobertas. Essas reservas estão especialmente concentradas no litoral do Espírito Santo, agregadas a monazita. Além da monazita as argilas portadoras de terras-raras adsorvidos sob forma iônica também são fontes importantes na costa brasileira. As argilas oriundas de solos lateríticos (Aagaard, 1974; Henderson, 1984) possuem grandes concentrações de óxidos de ferro, assim como o grupo barreiras (Melo et al., 2002). Como mencionado anteriormente, a monazita ocorre em minerais acessórios como à ilmenita (FeTiO_3 , utilizada como abrasivo), o rutilo (TiO_2 , utilizado em soldas elétricas e pigmento branco), a zirconita e a sílica livre (ZrSiO_4 e SiO_2 , utilizadas na indústria cerâmica) e a cassiterita (SnO_2 , fonte de estanho).

Depósitos de ETR nos Estados da Bahia e do Espírito Santo são explorados há décadas nas areias pretas litorâneas para extração de monazita, ilmenita/rutilo e zirconita. A partir desses minerais são extraídos óxidos de terras raras, óxidos de tório e dióxido de titânio (Torezan e Vanuzzi, 1997). As jazidas de Cumuruxatiba, Guaratibas, Prado, Guarapari, Buena e São João da Barra situam-se na zona de espraiamento (teores > 30%), ao longo de cordões litorâneos regressivos (teores \cong 10%) e de dunas eólicas (teores < 10%). As reservas de minerais pesados alcançam cerca de 2,9 Mt (Cavalcanti, 2011).

Dada sua importância comercial, no Brasil existe uma Subcomissão para elaboração do Projeto de lei do marco regulatório da mineração e da exploração de Terras Raras. Para eles, o desafio é ampliar e fortalecer a articulação federativa nas ações de geologia, mineração e transformação mineral através do tripé SGM/DNPM/CPRM. Um primeiro passo, essencial nessa direção, consiste em ampliar o conhecimento do território brasileiro emerso e imerso. Hoje se conhece apenas em torno de 30% do território nacional (CCTSTTR, 2013).

A indústria do petróleo possui particular interesse na exploração de ETR. De acordo com Linnen et al. (2014), os ETRL são usados no processo de

craqueamento para o refinamento do petróleo, para transformar moléculas pesadas em combustível. Eles são também utilizados na catálise do combustível nos automóveis. Atualmente, o mercado de ETR brasileiro é muito pequeno (da ordem de 1.200 toneladas), praticamente concentrado na demanda da indústria de petróleo e gás.

Segundo Cavalcanti (2011), a exploração de recursos minerais marinhos é uma alternativa para um país como o Brasil que possui uma zona econômica exclusiva (ZEE) de 3.6 milhões de km² e já tem na indústria do petróleo e gás um exemplo de exploração dos recursos minerais energético. Entre os recursos minerais com lavra operacional, a Plataforma Continental brasileira tem potencial para exploração de granulados siliciclásticos, granulados carbonáticos, pláceres (ilmenita, zircão, monazita e rutilo), sais de potássio, enxofre e fosforita.

Seja qual for a sua finalidade, para explorar o leito marinho precauções devem ser tomadas, pois resulta em modificações temporárias ou permanentes do ambiente. O oceano é um sistema complexo partilhado por recursos vivos e não-vivos e uma mudança pode causar uma tendência irreversível no meio. A extração mineral pode trazer benefícios para sociedade, mas também causar impacto ao meio ambiente. O desafio desta exploração será conciliar o conflito entre benefícios sociais e impactos ambientais da mineração marinha.

4.5 CONCLUSÕES

A ocorrência e distribuição dos ETRs nas plataformas continentais do Rio Doce e de Abrolhos evidenciam ambientes enriquecidos (PCRD) e processos sedimentares dominantes ligados a episódios de maior intemperismo e erosão continental atribuídos a eventos climáticos e oscilação do nível do mar. As fontes do sedimento na região de estudo estão associadas as rochas granito-gnáissicas e as rochas sedimentares do Grupo Barreiras, ambas enriquecidas em monazita-Ce, zircão e ilmenita, importantes fontes de ETR. A região do Quadrilátero Ferrífero funciona como uma fonte constate no registro dos ETR para a PCRD, sendo que o enriquecimento atual é atribuído a interferência humana através da

mineração. Um incremento natural de ETR ocorre na porção média dos testemunhos da PCRD e é atribuído a maior drenagem continental por eventos de cheia do Rio Doce, maior erosão costeira e posterior remobilização por ação de correntes e ondas do sedimento enriquecido. As variações observadas no conteúdo de ETR na plataforma interna de Abrolhos também são atribuídas a processos climáticos mais recentes que propiciam o intemperismo da região continental adjacente, além do incremento atual relacionado a urbanização e agricultura nos últimos anos. Já o incremento no teor dos ETR na base do T03 e do T05 são atribuídos ao período de nível do mar mais baixo e maior drenagem continental para essas regiões. O T05, na Depressão de Abrolhos, apesar de apresentar incremento de ETR no sedimento terrígeno associado a drenagem continental antiga, indica fonte diferente de sedimento a partir do fracionamento dos ETR diferenciado dos demais testemunhos. Uma hipótese é que as superfícies cársticas afogadas com o aumento do nível do mar funcionassem como uma fonte adicional de ETR nesse ponto. As principais fases carreadoras desses elementos nos sedimentos estudados são os óxidos de Fe, Mn, o fração de finos (argilominerais) e matéria orgânica. A fração móvel dos ETR (fracamente adsorvidos) presentes em quantidades significativas nos testemunhos subsidia a correlação esta correlação com essas fases e demonstra sedimento mais intemperizado. O caráter econômico dos terras raras tornam as pesquisas acerca de sua ocorrência e distribuição ainda mais importantes, tendo em vista a necessidade do desenvolvimento humano, que deve estar ligado a planos de gerenciamento e monitoramento ambiental para um crescimento sustentável.

CAPÍTULO 5 – Geoquímica deposicional do Cr, Ni, Zn e Pb nas Plataformas Continentais do Rio Doce e de Abrolhos

5.1 INTRODUÇÃO

Os compartimentos sedimentares são úteis na avaliação ambiental devido aos registros históricos do enriquecimento químico que possuem. Este enriquecimento evidencia variações nos processos de deposição, auxiliando no entendimento da formação dos ambientes receptores. A presença de metais no sedimento é atribuída a processos naturais, como intemperismo de rochas e erosão do solo, e como subprodutos de atividades antrópicas (Rodrigues e Junior, 2009). Grande parte das pesquisas geoquímicas tem foco na contaminação antrópica, porém em algumas regiões pode haver um importante enriquecimento litogênico. Os processos de enriquecimento naturais são mais assimiláveis pelos ecossistemas, pois normalmente ocorrem de forma gradual, mas a interferência antrópica sobre essas fontes enriquecidas pode contribuir no incremento mais rápido das espécies químicas (Capello et al., 2015).

Os metais podem entrar no ambiente aquático na forma dissolvida ou por meio de complexos orgânicos e inorgânicos (Choi et al., 2011). Uma vez adsorvidos pelas partículas em suspensão, os metais tendem a se depositar e acumular nos estratos sedimentares formando uma assinatura geoquímica particular. As plataformas continentais são especialmente importantes nessas investigações, pois funcionam como reservatório final de material continental e marinho e registram variações geoquímicas em função dos processos de deposição ao longo de sua formação (Paixão et al., 2015).

Um dos principais problemas ambientais é o quanto o ecossistema pode ser afetado pela contaminação por um dado metal. Muitas vezes o enriquecimento, seja ele natural ou antrópico, pode gerar preocupação mesmo que o metal altamente concentrado não esteja na fase biodisponível. A interação entre o compartimento sedimentar e a coluna d'água pode tornar esses metais biodisponíveis e este processo nas plataformas continentais pode ocorrer a partir

da remobilização por meio de correntes marinhas, biotubação ou por dragagem e alterações para fins econômicos (Franklin et al., 2015).

A relação entre as alterações naturais e as proporcionadas pela ação antrópica no conteúdo químico é uma questão que envolve implicações importantes nas áreas da geologia, toxicologia e biologia, entre outros campos do conhecimento. Isto é especialmente importante, quando interpretações geoquímicas de elementos tóxicos são requeridas (Birch, 2016). Com o objetivo de estabelecer melhor a diferença entre as fontes são utilizados o Fator de Enriquecimento (FE) e o Índice de Geoacumulação (Igeo) (Choi et al., 2011; Sutherland, 2000).

O estabelecimento de valores de background geoquímico como medida relativa para distinguir concentrações naturais de um elemento e a influência das atividades antrópicas representa um dos assuntos mais importantes das ciências ambientais recentes (Galuszka, 2007). Os testemunhos sedimentares são ferramentas eficazes para este fim, pois suas amostras basais muitas vezes compreendem períodos antes da era industrial. O uso inadequado de valores de referência pode levar a interpretação errada de dados geoquímicos (Franklin et al., 2015).

Os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático e estão classificados em duas categorias: os transicionais, que são essenciais ao metabolismo dos seres vivos, como Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, etc; e os não essenciais, que incluem, entre outros, o As e Pb (Kennish 2001). Uma vez introduzidos no ambiente marinho eles podem causar efeitos adversos ao ecossistema, especialmente aos organismos bentônicos (Mearns et al., 2009).

O cromo (Cr), o níquel (Ni), o zinco (Zn) e chumbo (Pb) estão entre os elementos mais potencialmente tóxicos aos organismos, sendo suas concentrações no sedimento controladas pela legislação CONAMA 454/12. Esta lei brasileira preconiza as concentrações de médio (Nível 1) a alto (Nível 2) potencial tóxico. Valores de referência globais (NOAA - SQuiRTs) também são utilizados para comparação entre os ambientes sedimentares, que são

entendidos como Nível Limite de Efeito (TEL) e Nível Provável de Efeito (PEL) nocivo ao ecossistema (tabela 5.1). Dentre as características destes metais destaca-se a capacidade de bioacumulação e magnificação nas cadeias tróficas (Clark, 2001). Dessa forma, torna-se importante a avaliação e monitoramento contínuo de suas fontes, transporte e destino.

Tabela 5.1: Valores de referência para Cr, Ni, Zn e Pb (mg/kg) no sedimento marinho propostos pela Legislação CONAMA 454/12 e pela National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA) para os sedimentos a nível global.

		Cromo (mg/kg)	Níquel (mg/kg)	Zinco (mg/kg)	Chumbo (mg/kg)
CONAMA 454/2012	Nível 1	81	20,9	150	46,7
	Nível 2	370	51,6	410	218
NOAA	TEL	52,3	15,9	124	30,24
	PEL	160	42,8	271	112

O cromo, além de estar associado a rejeitos industriais e urbanos, ocorre também de forma natural como o mineral cromita (FeCr_2O_4), comum em rochas ultramáficas (Bertolo et al., 2009). Apesar de ser um elemento essencial para os organismos, o cromo possui efeitos crônicos quando presente em concentrações acima do necessário para o metabolismo, prejudicando órgãos e levando ao desenvolvimento de carcinomas. Trindade (2012) salienta que a fabricação de tinta, corantes, explosivos, produção de cerâmica e papel são importantes fontes de cromo para o meio ambiente.

Também considerado um micronutriente essencial para a vida, o níquel ocorre de forma natural em minerais de nicolita (NiAs), gersdorfita $[(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}_2]$, millertia (NiS), entre outros (Lee, 1996). Bastante utilizado na preservação de peças metálicas e na agricultura como defensivo, o níquel é ainda proveniente da queima de combustíveis fósseis. Os resíduos de níquel contaminam sedimentos, onde estes são associados a silicatos e óxidos detríticos, e sua solubilidade associa-se a condições de pH baixo (Ure e Berrow, 1982). Da mesma forma que o cromo, o níquel quando bioacumulado nos organismos

possui propriedades carcinogênicas e provoca o estresse oxidativo (Simões, 2007).

O zinco é um elemento traço essencial em todos os sistemas vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas (Koljonen et al., 1992). Porém, assim como o Cr e o Ni, a exposição crônica a altas concentrações de zinco é responsável, entre outros danos, pela ocorrência de câncer (Winter, 1998). Na natureza, o Zinco tem como principais minerais a esfalerita (ZnS), smithsonita (ZnCO₃), hemimorfita (silicato básico hidratado de Zn) e franklinita (espinélio de Zn e Fe – ZnFe₂O₄). Em rochas sedimentares, sua distribuição é controlada pela abundância de silicatos ferromagnesianos, magnetita e argilominerais (Wedepohl, 1978). Entre as unidades litológicas, os argilitos marinhos, folhelhos e filitos são os que apresentam maiores concentrações de Zn. As principais fontes antrópicas estão relacionadas com indústrias metalúrgicas, elétricas, galvanizadoras, mineradoras e práticas agrícolas (Trindade, 2012).

O chumbo não é considerado um elemento essencial na nutrição, e sua concentração na natureza é normalmente muito baixa. Ainda assim, sua presença no meio ambiente é um risco para o ecossistema (Who 1995). Para o Pb, as principais fontes naturais são as emissões vulcânicas e o intemperismo geoquímico de rochas ígneas e metamórficas. Embora os processos naturais sejam significantes, os processos antropogênicos são predominantes, sendo os mais comuns ligados a mineração, metalurgia, ao uso de fertilizantes agrícolas e, principalmente, a emissão de combustíveis fósseis (Silva, 2001). Uma vez absorvido por seres vivos, o elemento se acumula e causa danos a diversas funções metabólicas (Koljonen et al., 1992). Na natureza, o chumbo é extraído principalmente da galena (PbS) e, secundariamente, da cerussita (PbCO₃) e anglesita (PbSO₄) (Silva, 2001). Em rochas sedimentares, a distribuição do Pb é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspato, micas e sulfetos), plagioclásios, silicatos ferromagnesianos e argilominerais (Trindade, 2012).

As principais vias de entrada de Cr, Ni, Zn e Pb nos oceanos são o fluxo dos rios, a deposição atmosférica e as atividades antropogênicas. O aporte fluvial de metais no ambiente marinho depende das características da bacia de drenagem e das atividades urbanas nas suas adjacências (Niencheski *et al.* 2008). A bacia hidrográfica do Rio Doce, localizada no sudeste do Brasil, como mencionado anteriormente, produz influência direta na plataforma continental adjacente (PCRD) e transfere para o sedimento costeiro o histórico de atividades como urbanização, agricultura e, principalmente, mineração (Santolin *et al.*, 2015). Por outro lado, a plataforma continental de Abrolhos (PCA) possui regime sedimentar fortemente influenciado pela produção biológica e, portanto, fornece um panorama geoquímico diferente, além de funcionar como ponto controle através do testemunho na região da depressão da plataforma. Os testemunhos sedimentares deste estudo constituem ferramentas importantes na reconstrução histórica do registro do aporte sedimentar nesses ambientes. O acesso ao conteúdo natural e antrópico de metais é possível quando se utiliza um valor de background confiável para realizar a normalização das concentrações por um metal de referência, como o alumínio (Ramiro Pastorinho *et al.* 2012). Os testemunhos desta pesquisa permitem, portanto, estimar de forma mais precisa a origem do metal no sedimento visto que a recuperação atinge estratos anteriores à ocupação humana. Portanto, o objetivo deste capítulo é determinar os tipos de fontes e padrões de sedimentação através da assinatura geoquímica de metais pesados em um importante trecho da plataforma continental leste do Brasil.

5.2 RESULTADOS

5.2.1 Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb - Fração total

Os dados de distribuição vertical dos metais pesados totais no testemunho ao sul da PCRD (T02) mostram teores muito elevados para todos os metais nos primeiros 15 cm de sedimento (figura 5.1). Os níveis chegam a 640 mg/kg para o Cr, 315 mg/kg para o Ni, 470 mg/kg para o Zn e 216 mg/kg

para o Pb. Após este estrato, as concentrações reduzem significativamente, com variações no incremento marcadas entre 140 cm, 120 cm e 60 cm.

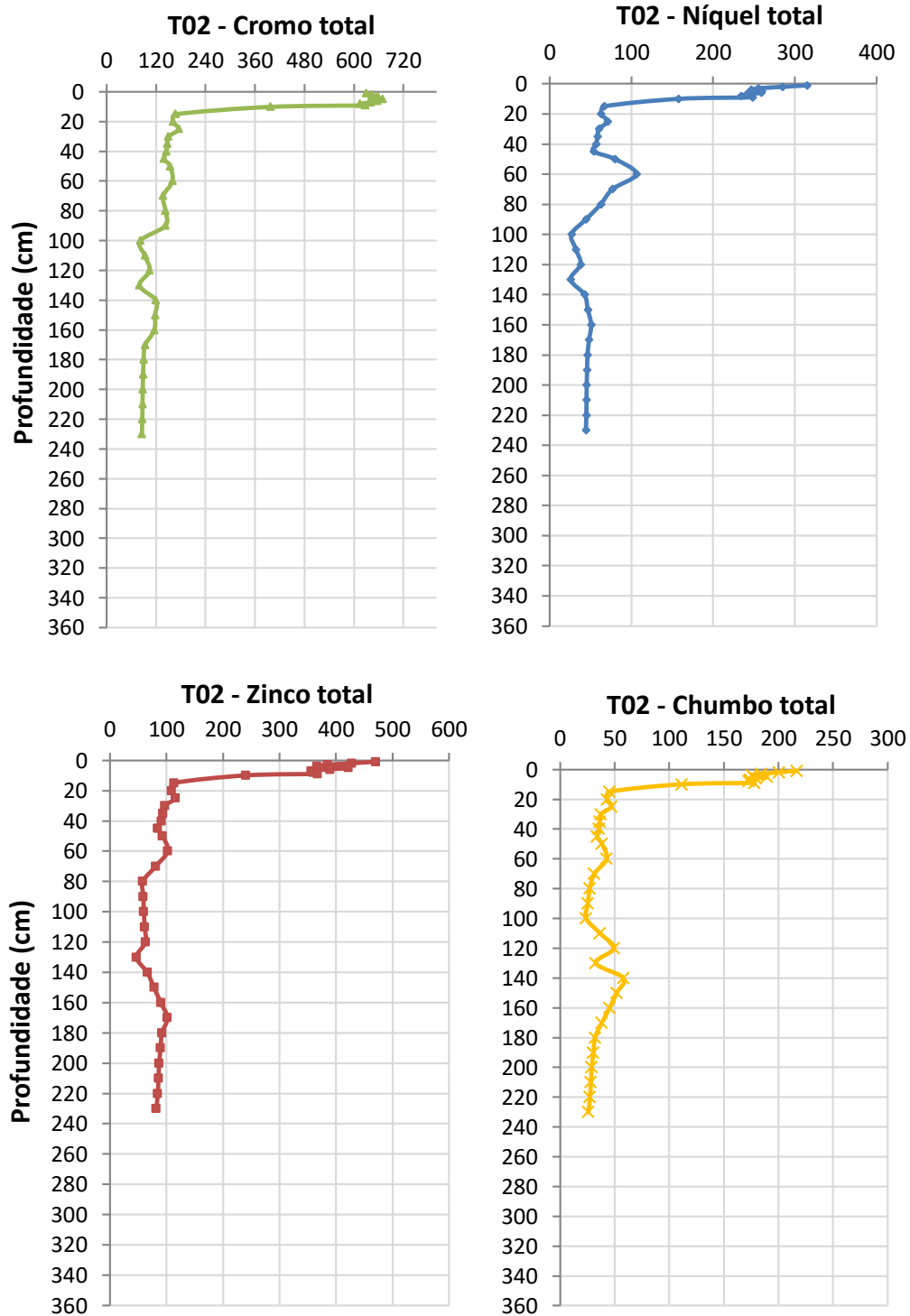


Figura 5.1: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).

A figura 5.2 traz maior detalhamento das amostras subsuperficiais do T02. Um enriquecimento significativo de Ni é notado entre 100 cm e 60 cm no T02. Variações semelhantes nas concentrações dos quatro metais são observadas entre 180 cm e 100 cm, com diminuição nos níveis a 130 cm e 100 cm. As concentrações médias dos metais, exceto para a superfície, foram de cerca de 120 mg/kg para o Cr, 50 mg/kg para o Ni, 80 mg/kg para o Zn e 40 mg/kg para o Pb.

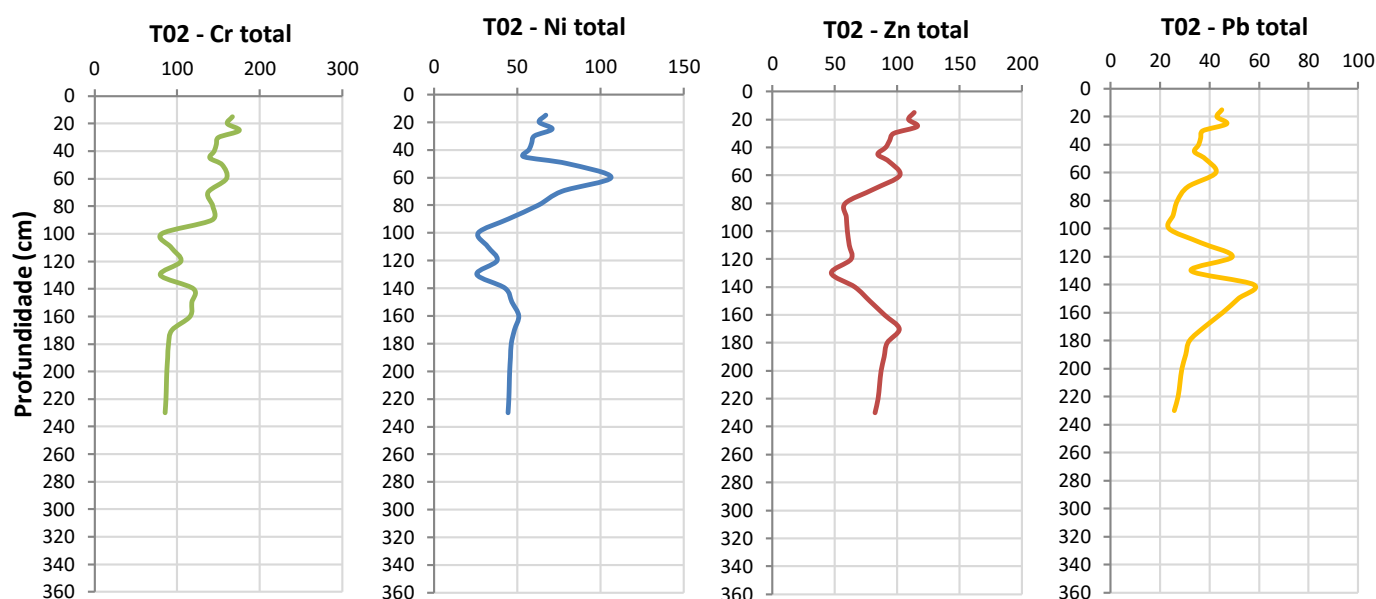


Figura 5.2: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais nas camadas subsuperficiais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).

A distribuição vertical dos metais pesados totais analisados no T03, ao norte do Rio Doce, mostra certa semelhança com o perfil do testemunho ao sul, porém com diferença nas profundidades entre as camadas. As concentrações na superfície são mais altas, em seguida observa-se diminuição no conteúdo dos metais seguida de um aumento até a base. Esse testemunho possui um metro a mais de recuperação do que o T02 (figura 5.3).

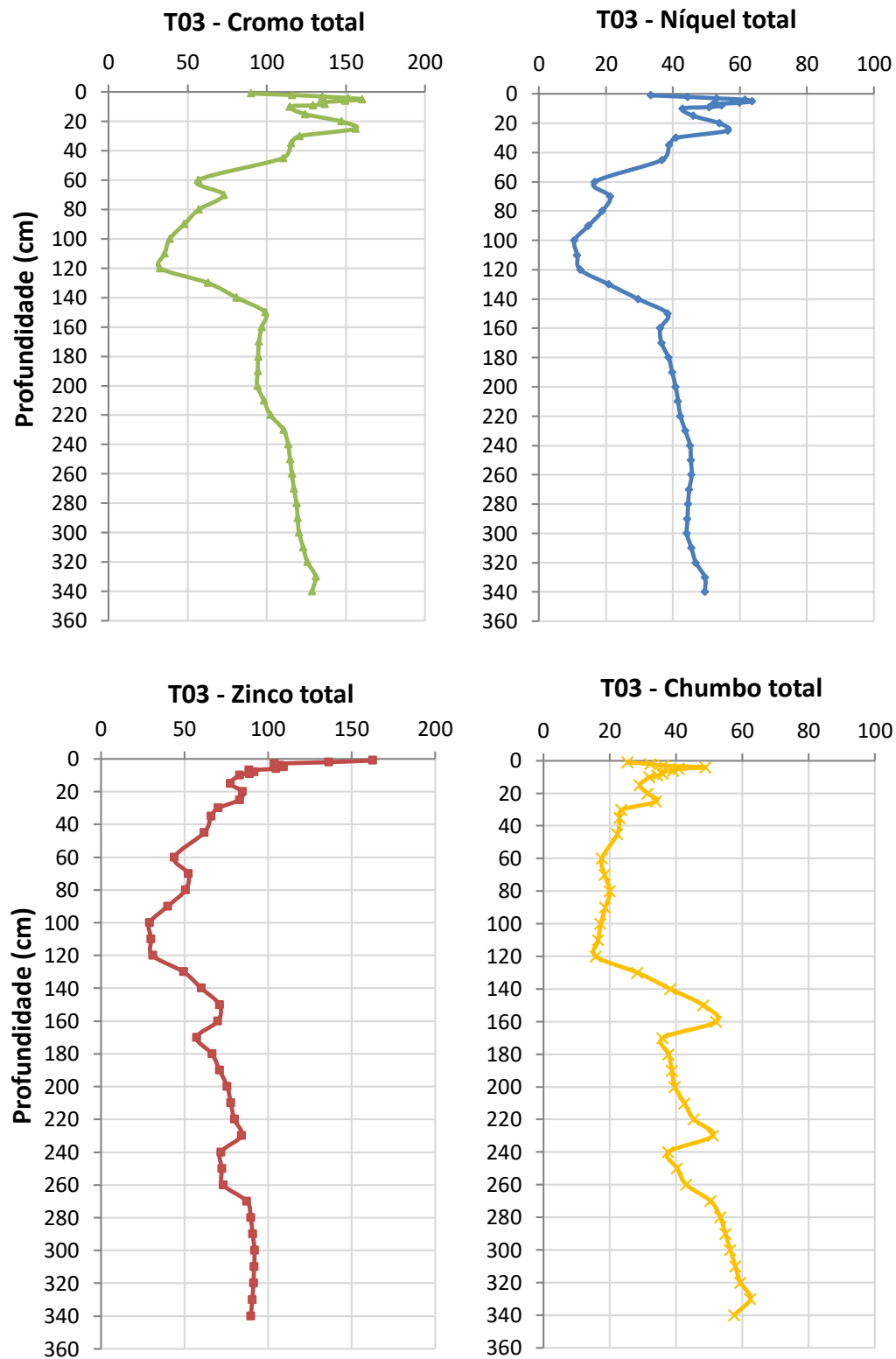


Figura 5.3: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental ao norte do Rio Doce.

As concentrações totais máximas no T03 são de 160 mg/kg para o Cr, 63 mg/kg para o Ni, 162 mg/kg para o Zn e 48 mg/kg para o Pb. Apenas o Pb não apresenta concentrações maiores na superfície. Todos os metais apresentam tendência de incremento em direção à base. As menores concentrações ocorrem entre 120 cm e 100 cm e diminuições nos valores também são observadas em 240 cm e 170 cm. As concentrações médias estão em torno de 100 mg/kg, 40 mg/kg, 75 mg/kg e 40 mg/kg para Cr, Ni, Zn e Pb, respectivamente.

Na figura 5.4 observa-se a distribuição vertical do Cr, Ni, Zn e Pb totais para o testemunho feito na depressão da Plataforma Continental de Abrolhos. As variações observadas neste perfil estão presentes dos estratos mais profundos, da base até 170 cm, onde os maiores níveis dos metais são observados. As concentrações médias mais altas são de 160 mg/kg para o Cr, 30 mg/kg para o Zn, 150 mg/kg para o Ni e 40 mg/kg para o Pb. Há um período de transição entre 140 cm e 170 cm, onde se encontram as maiores variações entre as concentrações e acima destes estratos as concentrações médias totais são de 30 mg/kg, 10 mg/kg, 25 mg/kg e 10 mg/kg respectivamente para o Cr, Ni, Zn e Pb em direção a superfície. Para todos os metais há um pequeno aumento nos teores a 260 cm.

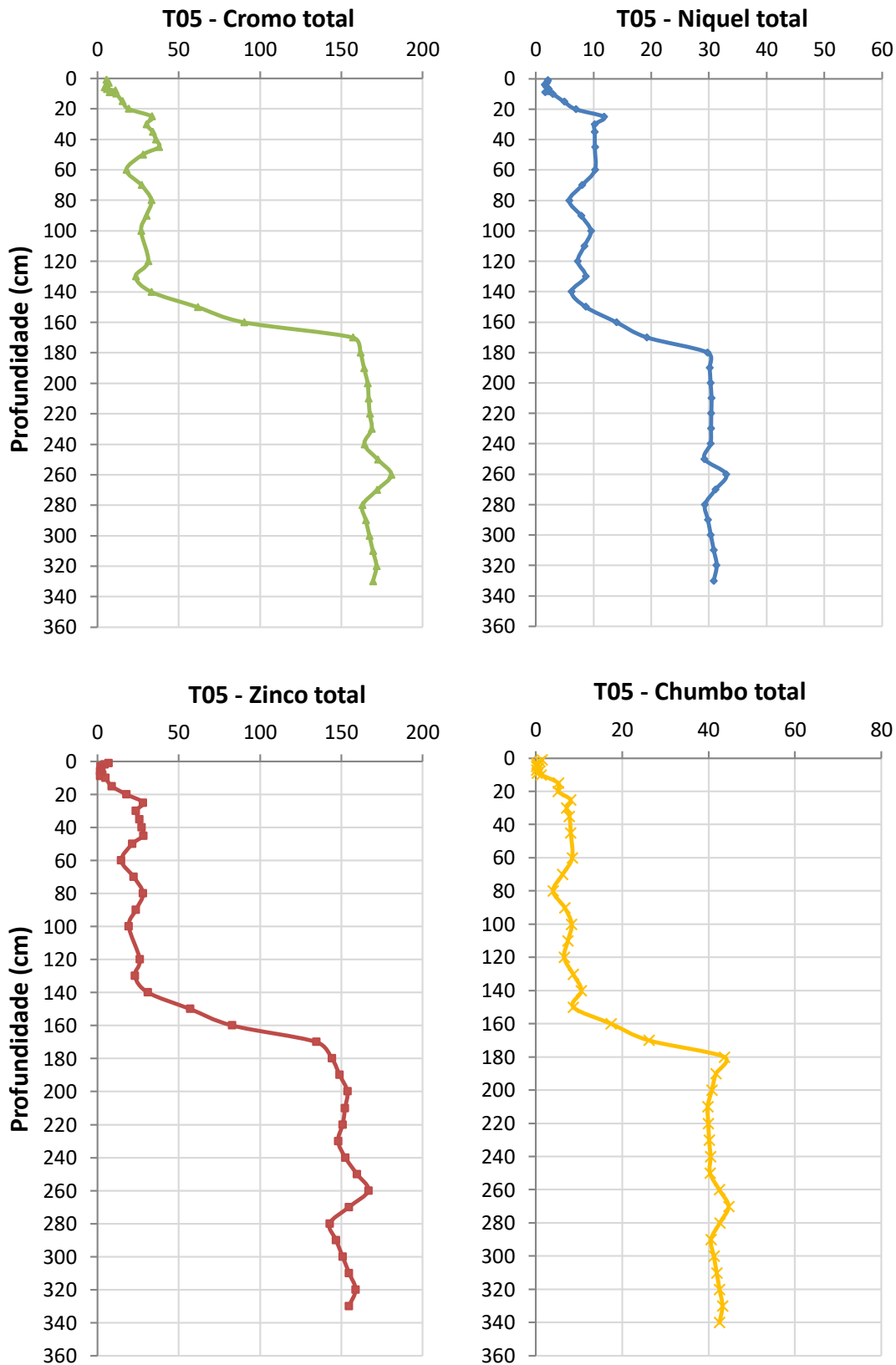
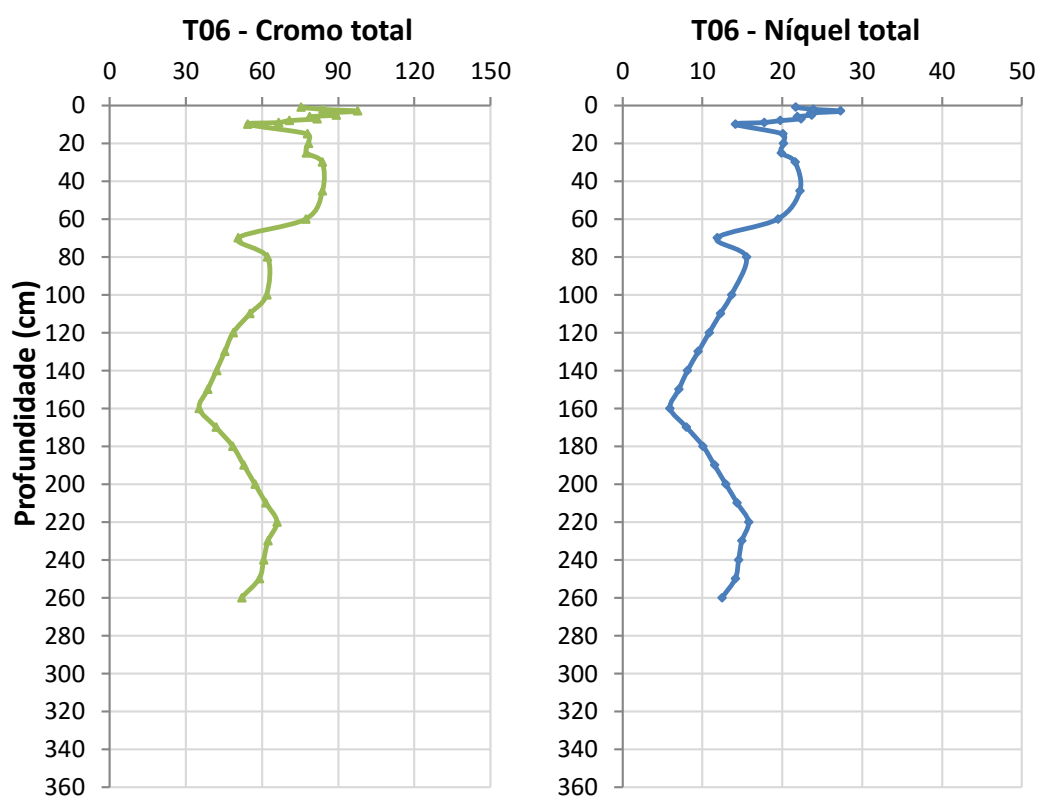


Figura 5.4: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da depressão da plataforma continental de Abrolhos.

O T06, presente na plataforma continental interna de Abrolhos possui variações relativas ao longo do perfil. Apesar de variarem, os teores dos metais totais neste testemunho não são muito altos, e as maiores concentrações estão na superfície e são de 97 mg/kg para o Cr, 27 mg/kg para o Ni, 70 mg/kg para o Zn e 30 mg/kg para o Pb (figura 5.5). São observados três oscilações no conteúdo de metais onde os maiores decréscimos no incremento ocorrem em 160 cm, 70 cm e 15 cm.



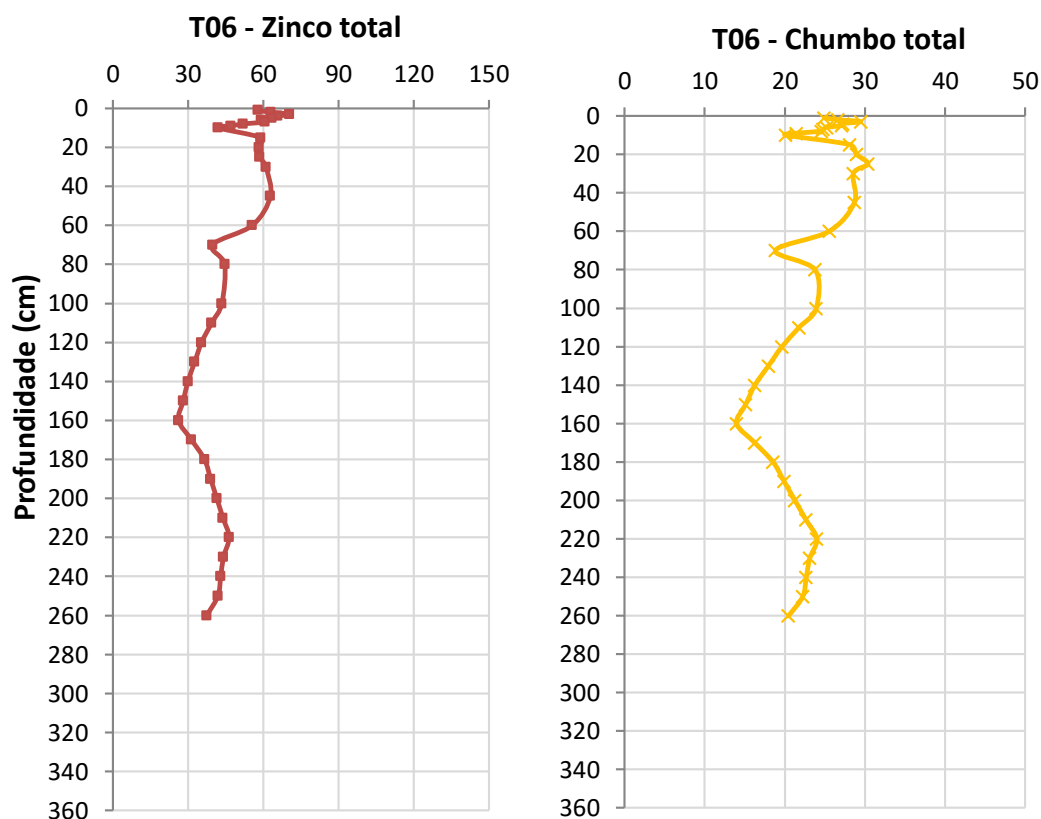


Figura 5.5: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais no testemunho da plataforma continental interna de Abrolhos.

5.2.2 Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb na fração móvel

Em relação à fração móvel (ou lixiviável) dos metais pesquisados tem-se valores significativamente altos dos elementos extraídos por ataque com ácido fraco (HCl). Em média 50% dos metais presentes no sedimento estão presentes na fração móvel, como se observa na figura 5.6. O comportamento dos metais presentes nesta fração é coerente com o conteúdo total destes.

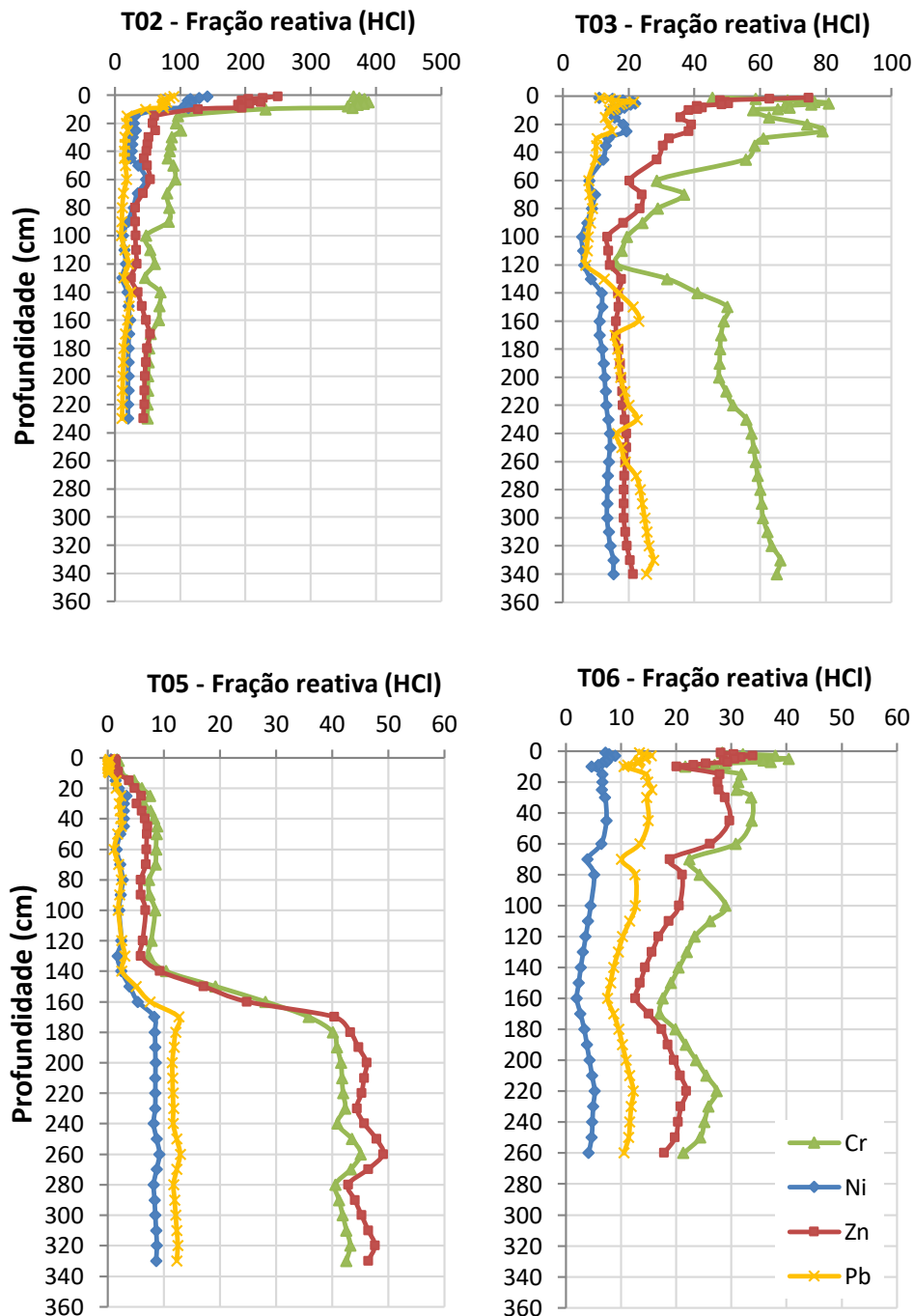


Figura 5.6: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb reativos (extração por HCl) nos quatro testemunhos de estudo.

A figura 5.7 detalha a distribuição dos metais na fração extraída por HCl nas amostras abaixo de 20 cm. Observa-se aumento no incremento entre 90 cm e 50 cm e diminuição em 45 cm, 100 cm e 130 cm. Há tendência de aumento das concentrações com a profundidade para Pb e Zn.

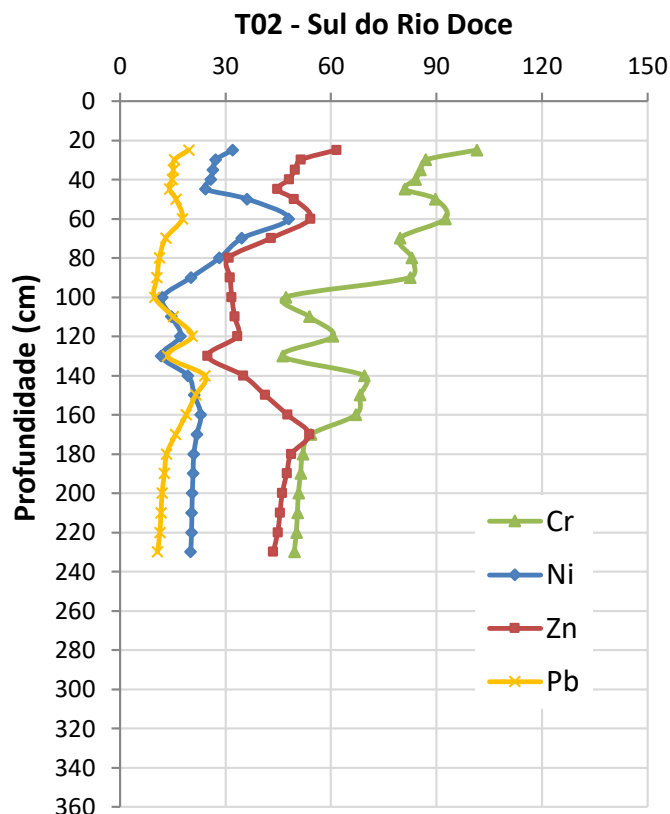


Figura 5.7: Distribuição vertical de Cr, Ni, Zn e Pb totais nas camadas subsuperficiais no testemunho da plataforma continental ao sul do Rio Doce (T02).

5.2.3 Correlação de Spearman

Com o objetivo de observar possíveis correlações entre os parâmetros estudados, os quais não apresentaram uma distribuição normal, foi utilizado o coeficiente de correlação de Spearman entre as variáveis geoquímicas presentes na tabela a seguir, sendo elas o alumínio (Al), o manganês (Mn), o ferro (Fe), a matéria orgânica (M.O.), o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o teor de lama. Os valores foram normalizados e as variáveis em **negrito** não possuem correlação.

No T02 (tabela 5.2) os metais pesados apresentaram alta correlação positiva com os demais metais analisados (Al, Mn e Fe). A correlação, apesar de positiva é um pouco mais baixa para a matéria orgânica e para a lama. Os metais não estão correlacionados com CaCO_3 e apenas o Cr apresenta fraca correlação

com esta variável. Especificamente entre os metais relacionados, o Cr e o Ni possuem menor afinidade com o Al, e o Zn e Pb com o Mn.

Tabela 5.2: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao sul do Rio Doce (T02). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.

T02	Cr	Ni	Zn	Pb
Al	0,76	0,78	0,84	0,94
Mn	0,94	0,88	0,70	0,72
Fe	0,96	0,89	0,84	0,84
M.O.	0,68	0,65	0,61	0,63
CaCO ₃	0,34	0,29	0,12	0,13
Lama	0,68	0,66	0,68	0,68

Para o T03 (tabela 5.3) a correlação entre os metais pesados e o Mn é menor que no ponto ao sul e inclusive não há correlação entre Pb e Mn. De uma forma geral o Al e Fe estão mais correlacionado aos metais analisados neste testemunho. O Pb é o elemento que apresenta as menores correlações, sendo as mais altas com o Al e Fe. Todos os metais apresentam correlação um pouco mais baixa com a M.O. e nenhuma correlação com o CaCO₃.

Tabela 5.3: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao norte do Rio Doce (T03). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.

T03	Cr	Ni	Zn	Pb
Al	0,73	0,71	0,79	0,87
Mn	0,67	0,56	0,61	-0,10
Fe	0,79	0,81	0,79	0,86
M.O.	0,43	0,49	0,46	0,68
CaCO ₃	0,10	0,02	0,06	-0,5
Lama	0,37	0,41	0,36	0,65

Na tabela 5.4 temos as correlações entre as variáveis geoquímicas no T05. Observa-se forte correlação entre todos os metais. Os metais neste testemunho apresentam forte correlação negativa com o CaCO₃ e menor correlação com com a lama e a matéria orgânica do que com Al, Fe e Mn.

Tabela 5.4: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho ao da depressão de Abrolhos (T05). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.

T05	Cr	Ni	Zn	Pb
Al	0,95	0,95	0,95	0,94
Mn	0,96	0,95	0,96	0,96
Fe	0,94	0,93	0,95	0,96
M.O.	0,75	0,77	0,74	0,75
CaCO ₃	-0,92	-0,90	-0,91	-0,91
Lama	0,73	0,73	0,72	0,68

No testemunho da plataforma interna de Abrolhos, como observado na tabela 5.5, os metais apresentam menor correlação com M.O., CaCO₃ e lama, porém as correlações são positivas para todas as variáveis. As maiores correlações ocorrem entre os metais analisados, Al, Fe e Mn.

Tabela 5.5: Correlação de Spearman ($p < 0,05$) entre as variáveis geoquímicas no testemunho na plataforma interna de Abrolhos (T06). Os números em negrito não apresentam semelhança significativa.

T06	Cr	Ni	Zn	Pb
Al	0,91	0,87	0,89	0,89
Mn	0,91	0,95	0,93	0,81
Fe	0,98	0,98	0,98	0,93
M.O.	0,60	0,63	0,62	0,63
CaCO ₃	0,61	0,64	0,64	0,53
Lama	0,68	0,69	0,68	0,72

5.2.4 Fator de Enriquecimento e Índice de Geoacumulação

O fator de enriquecimento (FE) e índice de geoacumulação (Igeo) representados pelos gráficos a seguir apresentam baixo enriquecimento para todo os dois perfis da PCRD (FE= 1-3). Os maiores valores de FE chegam a 2 e não estão restritos a amostras superficiais. O Cr e Ni apresentam comportamento relativamente similar para o T02, já para o Pb o FE chega a 2 entre 140 cm e 130 cm. O Zn mostra menor enriquecimento ao longo do perfil

(figura 5.8). No T03 as variações no FE acompanham relativamente o incremento dos metais, mas o valor também não passa de 2 ao longo da coluna sedimentar.

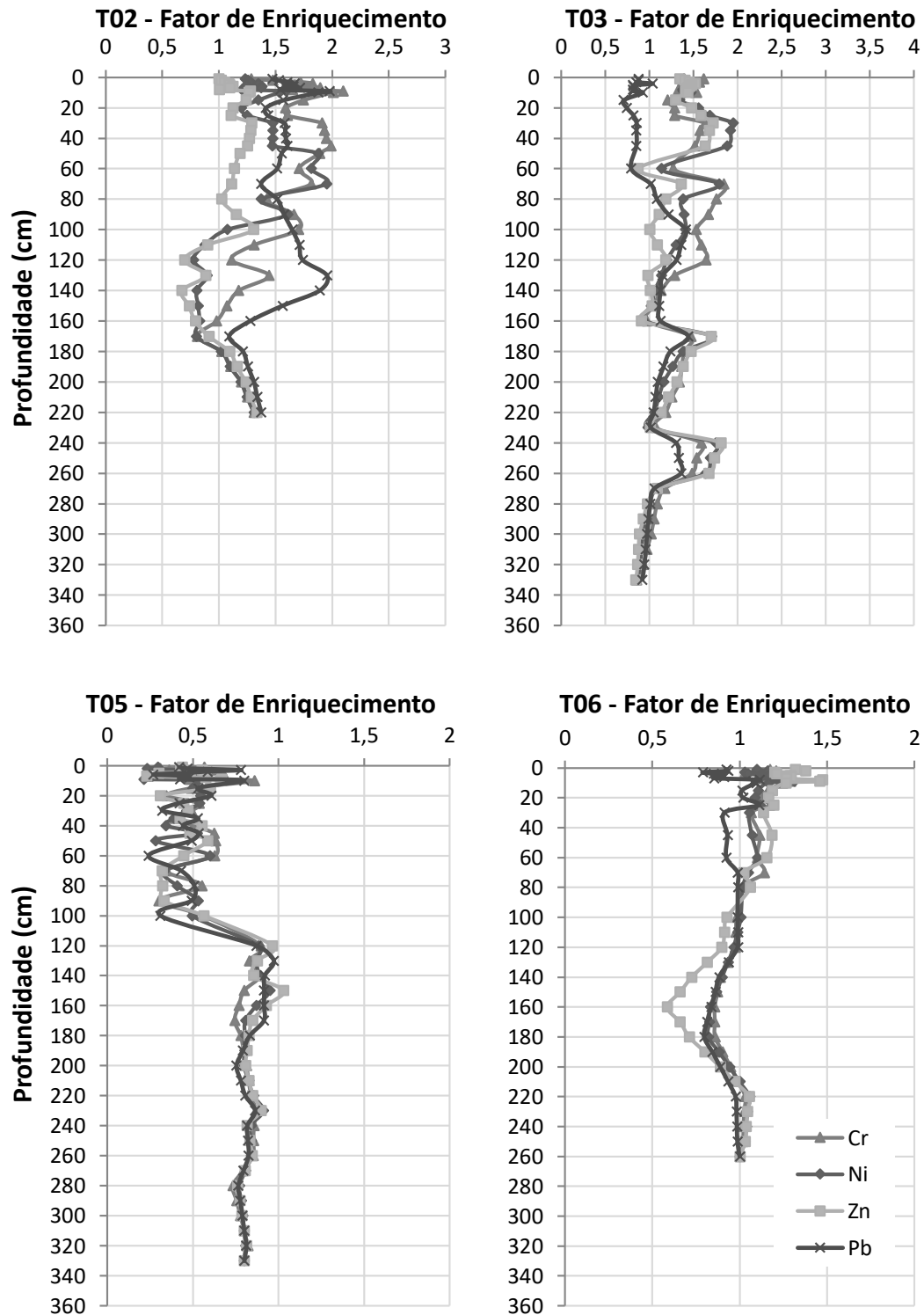
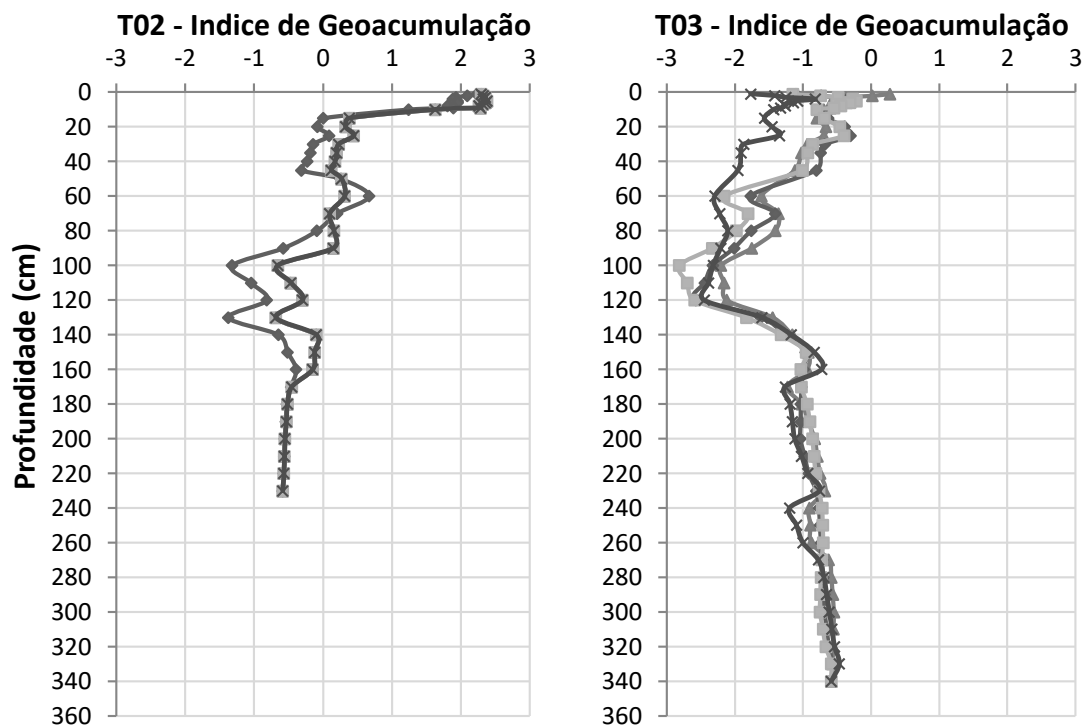


Figura 5.8: Fator de enriquecimento (FE) do Cr, Ni, Zn e Pb nos quatro testemunhos de estudo.

Nos testemunhos da PCA os valores de FE estão sempre abaixo ou iguais a 1, exceto por um leve aumento no FE nas camadas superficiais do T06 (FE = 1,5). As variações no FE acompanham o conteúdo dos elementos no perfil. Os valores estão em torno de 1 para a base do T05 e para o T06, com algumas amostras próximas ou menores a zero em T06 e na superfície do T05.

Para confirmar se existe ou não contaminação por metais na região de estudo a figura 5.9 traz os valores do Índice de Geoacumulação (Igeo). Apenas as camadas superficiais do T02 apresentam valores positivos (Igeo >2). Todas os outros valores de Igeo são iguais ou menores a 0.



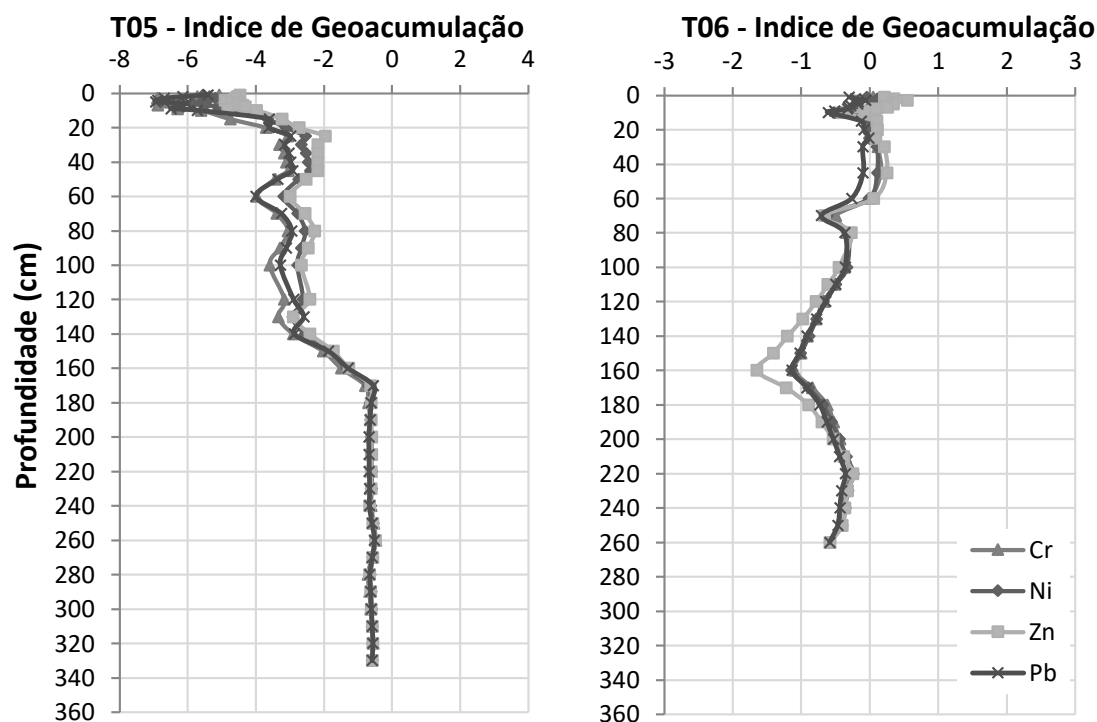


Figura 5.9: Índice de geoacumulação (Igeo) do Cr, Ni, Zn e Pb nos quatro testemunhos de estudo.

5.3 DISCUSSÃO

5.3.1 Enriquecimento de Cr, Ni, Zn e Pb nas plataformas continentais de estudo

Como base comparativa, são utilizados neste trabalho valores de referência dos metais em sedimentos marinhos estabelecidos pela National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA) (Buchman, 1999) e pela CONAMA 454/12. A primeira reúne dados de diferentes levantamentos ecotoxicológicos no mundo e a segunda refere-se à legislação brasileira que preconiza a qualidade do material a ser dragado. É importante ressaltar que diferentes métodos de extração geram recuperações dos elementos também diferentes, o que exige cautela ao se comparar, por exemplo, os resultados deste trabalho com o que preconiza a legislação no Brasil. De todo modo, um comparativo com entre os valores de referência pode ser feito por meio da extração total e parcial realizadas nesta pesquisa.

De acordo com esses valores de referência o ponto na plataforma de estudo ao sul do Rio Doce possui teores de Cr e Ni acima do Nível 2 da CONAMA

454/12 (Nível 2: 370 mg/kg Cr; 51 mg/kg de Ni; 410 mg/kg de Zn e 218 mg/kg de Pb) nos primeiros 20 cm de sedimento extraídos com HCl (Figura 5.7). O Cr_{HCl} e Ni_{HCl} estão acima do nível 1 de 90 cm até o topo do T02 (Nível 1: 81 mg/kg Cr; 20,9 mg/kg de Ni; 150 mg/kg de Zn e 46,7 mg/kg de Pb). Para as camadas acima de 20 cm os valores de Cr e Ni fracamente adsorvidos ultrapassam ainda o nível 2 da CONAMA 454/12, chegando a 375 mg/kg de Cr e 141 mg/kg de Ni. Ou seja, mesmo a extração com ácido mais fraco o teor de metais está acima do permitido por lei neste ponto. Tendo em vista que os valores estipulados pelo NOAA são mais baixos que os permitidos no Brasil, as concentrações de metais móveis no T02 se encontram em níveis ainda menos tolerados a nível global. Considerando o conteúdo total de metais, estes se encontram acima do nível 1 de 30 cm até o topo para Zn e Pb, e para Cr e Ni em todas as amostras do T02. Cr e Ni totais estão acima do nível 2 nos primeiros 20 cm do sedimento ao sul do Rio Doce e chegam a 670 mg/kg de Cr e 315 mg/kg de Ni. O T03, por sua vez, não apresenta valores de metais extraídos parcialmente acima do permitido pela CONAMA 454/12. Apenas o Cr_{HCl} e Ni_{HCl} possuem teores equivalentes ao nível 1 nos primeiros 40 cm do sedimento. Já considerando os valores do NOAA, esses metais estão um pouco acima da TEL nessas camadas do T03. Em relação ao conteúdo total dos metais no T03 os valores são superiores ao nível 1 da CONAMA 454/12, exceto para o sedimento entre 140 cm e 50 cm. O Zn também só ocorre mais concentrado nas camadas superficiais deste testemunho.

Levando em consideração o FE e o Igeo, esta tendência de enriquecimento, mesmo que fraco a partir da classificação, é confirmada pelo FE = 2. Em termos de contaminação, a contribuição antrópica apenas é confirmada nos primeiros 15 cm do T02 por meio do Igeo=2 (sedimento moderadamente contaminado), que funciona como uma medida quantitativa de poluição causada por metais pesados (Moreira e Boaventura 2003). Isso mostra que atualmente existe maior influência do input do rio ao sul, mas o FE indica que ocorre processos de remobilização e dispersão do sedimento também para o norte, como proposto por Quaresma et al. (2015), Oliveira et al. (2015) e Oliveira e Quaresma (2017). A PCRD está sob influência de tudo que é trazido pela

drenagem atual de uma bacia impactada (Bastos et al., 2015, Santolin et al., 2015; Silva et al., 2017).

Diversos pesquisadores (Fitchko e Hutchinson 1975, Kemp *et al.* 1976, Bubb e Lester 1991, Cundy *et al.* 2003, Baptista Neto *et al.* 2005, Frignani *et al.* 2005) vem destacando a poluição por metais pesados em ambiente aquáticos, realizando medidas de concentração e fatores associados. O desafio é garantir a prosperidade econômica frente ao desafio de manter as características ambientais preservadas. Sabe-se, por exemplo, que a bacia do Rio Doce é fortemente afetada pelas intensas atividades de mineração que a margeiam (Bundschuh et al., 2012; Cagnin et al., 2017). Essa realidade ficou evidente com o desastre do rompimento da barragem de Mariana, provando em curta-escala os efeitos já causados em longo prazo. No caso dos metais analisados, Hatje et al. (2017) verificam os maiores FE no sedimento para Fe e Ni, e no MPS para As, Cr, Zn e Pb após o rompimento da barragem. Relatórios disponibilizados pelos órgãos ambientais (ICMbio) acusam a presença dos quatro elementos na lama de rejeitos, com notório enriquecimento dos seus teores na região costeira atingida pela lama.

Sabe-se que esses metais ocorrem como subprodutos dos processos de mineração, especialmente quando as rochas exploradas são enriquecidas nestes. Por exemplo, Capello et al. (2016) observaram altas concentrações de As, Cr e Pb na região marinha adjacente a antigas áreas de mineração de Fe na costa italiana. O mesmo pode ser atribuído a PCRD, onde segundo Santolin et al. (2015), 100% do Cr e 21% do Zn e do Pb presentes no sedimento ao longo da bacia do Rio Doce estão acima do permitido. Segundo esses autores, esta contaminação se dá, principalmente, pelos resíduos da mineração e pela intensa urbanização. As rochas exploradas no Quadrilátero Ferrífero são ricas em Cr, Ni, Zn e Pb (Dardenne e Schobbenhaus, 2001). O Cr, por exemplo, ocorre como depósitos de cromita e ouro associados às sequências vulcano-sedimentares de tipo greenstone belt no QF (Dardenne e Schobbenhaus, 2001) e pode explicar o maior incremento desse metal no sedimento da PCRD em relação aos demais. Mesmo com outras fontes associadas, as rochas exploradas na bacia

hidrográfica do Rio Doce fornece importante contribuição no conteúdo químico da plataforma adjacente.

A realidade encontrada para a PCRD é também observada para outras plataformas alimentadas por rios ao redor do mundo (Angelidis e Aloupi, 2000; Crecelius et al., 1991; Xu et al., 2014, Xu et al., 2015; Xu et al., 2018; Usero et al., 2008). Nesta pesquisa as concentrações estão acima das propostas por Freire et al. (2004) e Lacerda e Marins, (2006) para trechos da plataforma continental do Ceará e do Rio de Janeiro. Ambos propõem concentrações máximas de cerca de 60 mg/kg para o Cr, 16 mg/kg para o Ni, 75 mg/kg para o Zn e 22 mg/kg de Pb no sedimento. Já Jesus et al. (2004) verificaram concentrações máximas no sedimento da baía de Vitória mais elevadas, assim como na superfície do T02, com valores de 280 mg/kg de Cr, 245 mg/kg de Ni, 812 mg/kg de Zn e 292 mg/kg de Pb. Levantamentos históricos feitos no mar Adriático mostram níveis máximos de Cr e Ni de 42,9 mg/kg e 28 mg/kg, respectivamente (Traven et al., 2015). Tanner et al. (2000) também verificam concentrações próximas a estas na plataforma de Hong Kong, com 30 mg/kg para o Cr, 14 mg/kg para o Ni, 67 mg/kg para o Zn e 32 mg/kg para o Pb. Exceto para o T06, nos outros pontos algumas amostras chegam a níveis muito superiores a estes. Franco (2013) verificou concentrações de Pb de até 15 mg/kg também na plataforma do Rio Doce a partir de extração parcial. Neste estudo, a extração de Pb por HCl chega a 6 vezes esse valor nas camadas superficiais do T02, isso se deve em parte pela diferença entre o método de extração e também por indicar o acúmulo de diferentes fontes, incluindo o grupo barreiras. O background do conteúdo reativo de Pb na PCRD se assemelha ao encontrado pela referida autora.

Estudos realizados por Sousa et al. (2012) e Paixão et al. (2015) na plataforma continental da Bahia evidenciam a geoquímica desses ambientes. O segundo, mais abrangente, reflete as concentrações de metais encontradas no sedimento marinho superficial mais ao norte da PCA, na região de Itacaré. Nesses locais os níveis máximos encontrados para os metais foram de 50 mg/kg de Cr, 21 mg/kg de Ni e 123 mg/kg de Zn e 36 mg/kg de Pb, onde Zn e Pb estão

acima dos propostos para o T06. Já Sousa et al. (2012), ao pesquisar o enriquecimento químico no estuário do Rio Caravelas nos últimos 70 anos, verificou valores de 62 mg/kg, 15 mg/kg, 48 mg/kg e 16 mg/kg para o Cr, Ni, Zn e Pb, respectivamente, sendo concentrações semelhantes as encontradas para T06, o que confirma a influência importante deste rio nesta região. A PCA no geral não está contaminada por metais pesados, mas é possível verificar o incremento destes nas amostras superficiais do T06 ($FE = 1,5$). Sousa et al. (2012) propõe que esta realidade está ligada ao aumento da urbanização e agricultura na região costeira adjacente a este ponto nos últimos anos, como visto nos capítulos anteriores.

Uma abordagem comparativa interessante pode ser feita com o trabalho de Monteiro (2015), onde se avaliou a hidrogeoquímica do Cr, Ni, Zn, Pb e também do As, no sistema estuarino do Piraque-Açu e Piraquê-mim (SEPAPM), ao sul da Plataforma Continental do Rio Doce, sob influência litogênica semelhante a este estudo. A autora verifica que esses elementos estão enriquecidos por fontes naturais devido à influência do clima e da geologia local, como o Grupo Barreiras, mas também se verifica aporte atrópico para Ni, Zn e Pb ao longo da bacia de drenagem, provavelmente ocasionados pelo runoff urbano e agrícola. As concentrações médias observadas por Monteiro (2015) estão na ordem de 20 mg/kg de Cr, 8 mg/kg de Ni, 25 mg/kg de Zn e 5 mg/kg de Pb, ou seja, estão abaixo das verificadas pela extração parcial nesse trabalho provavelmente por compreender apenas a fase particulada do material. A autora cita que o transporte de elementos maiores e traço para a região costeira adjacente é máximo no período de maior pluviosidade e há influência das correntes de maré na remobilização e enriquecimento nos períodos de seca. O mesmo ocorre em plataformas alimentadas por rios, como a PCRD e T06, e pode explicar as flutuações geoquímicas encontradas.

As fontes naturais do Cr, Ni, Zn e Pb estão associadas a todo o contexto geológico das bacias hidrográficas e região continental adjacente às plataformas de estudo. Apesar de ser difícil acessar todas as fontes presentes na região continental adjacente, um exemplo sobre a influência geológica na região foi

dados em um sistema estuarino presente ao sul do Rio Doce (SEPAPM), onde as rochas-fonte incluem o GB e rochas ígneas e metamórficas também encontradas na área do presente estudo (Dardenne e Schobbenhaus, 2001). Rodrigues (2017) verificou a ocorrência de Cr, Ni, Zn e Pb por extração parcial (HNO_3) e pseudototal ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$) associados ao Grupo Barreiras (GB) e a rochas metamórficas e ígneas que compõe o cristalino da região e descobriu que o Mn, Zn, e Ni se concentram mais abundantemente em rochas ígneas e metamórficas. Os maiores teores pseudototais e parciais de Mn se encontram nos gnaisses, Zn nos granitos e Ni nos noritos. No entanto, os elementos Al, Fe, Cr, As e Pb são mais abundantes no material consolidado, constituído por concreções ferruginosas da sequência de topo (BS) do Grupo Barreiras. Os valores máximos variaram minimamente entre os métodos de extração, onde a pseudo total atingiu 2268 mg/kg de Cr (BS), 963,86 mg/kg de Zn nos granitos, 1055 mg/kg de Ni nos noritos e 42,63 mg/kg de Pb no BS. Ressalta-se o forte enriquecimento do Cr na rocha sedimentar do GB e de Ni em rochas máficas (noritos). Portanto, é provável que a ocorrência de Cr e, em menor escala, de Ni, estejam associados também a essas fontes distribuídas na geologia costeira das plataformas de estudo.

As plataformas de estudo possuem background geoquímico natural relativamente elevado para os metais em questão. De acordo com Wedepohl (1995) os valores de referência da crosta continental superior é de 35 mg/kg de Cr, 18,6 mg/kg de Ni, 52 mg/kg de Zn e 117 mg/kg de Pb. Nesta pesquisa, os valores propostos para o T02 foram de 85 mg/kg para o Cr, 44 mg/kg para o Ni, 82 mg/kg para o Zn e 25 para o Pb. No T03 os valores são de 128 mg/kg para o Cr, 49 mg/kg para o Ni, 89 mg/kg para o Zn e 57 mg/kg para o Pb. Dos quatro metais analisados, apenas o Pb não é naturalmente enriquecido. Observa-se que, por mais que o testemunho ao sul apresente contaminação, o ponto ao norte possui valores de referência mais elevados. O sedimento terrígeno da base do T05 apresenta background geoquímico também elevado para Cr, Ni e Zn, com valores de 169 mg/kg, 30 mg/kg e 154 mg/kg, respectivamente. Apenas o T06 não apresenta concentrações elevadas nas amostras da base, talvez pela maior contribuição biotétrica pouco enriquecida. Baptista-Neto et al. (2005)

também verificaram background natural elevado para a Zn e Pb na baía de Guarabara (RJ), provavelmente originado de rochas-fonte enriquecidas. O mesmo não foi visto por de Paula Filho et al. (2015) no estuário do Rio Parnaíba (NE), indicando que as fontes naturais locais são pouco enriquecidas.

A tendência de aumento no incremento de metais com o aumento da profundidade no T03, de maior recuperação sedimentar, pode indicar reposicionamento pretérito da desembocadura do rio e maior deposição detrítica nessa região (Rosseti et al., 2015) ou ambiente estuarino enriquecido em período de nível do mar mais baixo (Silva, 2017). As diminuições nos teores dos metais entre 130 cm e 100 cm no T02 e 140 cm e 80 cm no T03 provavelmente ocorreram pelo menor intemperismo das rochas-fonte continentais.

O background observado para o T05 se dá pelo ambiente ser caracterizado como uma paleolaguna que recebia prioritariamente material terrígeno altamente intemperizado drenado do continente, que na época de nível de mar mais baixo recebia pouca influência marinha (Vicalvi et al., 1978; D'Agostini, 2017). Em contrapartida, as amostras superficiais muito biodetríticas são pouco enriquecidas em metais, assim como no T06. O T05 reflete o quanto o incremento continental pode estar naturalmente enriquecido. Esses valores estão acima (Cr~150 mg/kg e Ni~30 mg/kg) ou equivalem (Zn~150 mg/kg e Pb~40 mg/kg) ao nível 1 da CONAMA 454/12. Fica evidente, portanto, que o estabelecimento de valores de referência confiáveis é primordial para a abordagem correta da geoquímica de ambientes deposicionais (Rodrigues e Junior, 2009).

5.3.2 Fases carreadoras de Cr, Ni, Zn e Pb no sedimento

O comportamento de metais no sedimento pode ser explicado por fases carreadoras destes elementos nesta matriz. Neste trabalho os metais pesados analisados nos testemunhos da PCRD e na PCA estão associados, principalmente, a outros metais acessórios, como o Al, Mn e Fe. A granulometria e o teor de matéria orgânica estão menos relacionadas a ocorrência do Cr, Ni, Zn e Pb, com correlação moderada. No caso do T05, o conteúdo de finos (lama) e matéria orgânica está mais relacionados com a ocorrência desses metais no

sedimento. Santolin et al. (2015) propõe que o Cr, Zn e Pb no sedimento do Rio Doce estão associados aos óxidos de Fe e Mn na bacia do Rio Doce. Sousa et al. (2012) propõe que no sedimento do Rio Caravelas, além desses, o Al também está correlacionado a ocorrência dos metais pesados no sedimento. Assim como no presente trabalho, Lima et al. (2006) também verifica forte correlação entre Cr, Ni e Zn com Al, Fe e Mn no sedimento da plataforma continental da Amazônia.

De acordo com Jesus et al. (2004) Essa relação existe devido a adsorção desses metais a esses óxidos, que funcionam como suportes geoquímicos de ligação. Através de pesquisa realizada no sedimento do estuário da Baía de Vitória, esses autores indicam pouca correlação entre os metais e a matéria orgânica, assim como nessa pesquisa. Perin et al. (1997) citam que a matéria orgânica possui importância secundária na retenção/complexação de metais em sedimento muito salino em comparação a óxidos de Fe e Mn e sulfetos. Esses óxidos são responsáveis pela biodisponibilidade dos metais por meio da troca na interface sedimento/água (Jesus et al., 2004).

A análise de correlação é importante, pois ajuda a explicar o padrão geoquímico encontrado. No trabalho conduzido por Costa et al. (2015) em estuários do Espírito Santo é verificado, assim como neste estudo, que o Cr, Ni Zn e Pb não estão fortemente correlacionados a matéria orgânica e a lama, como comumente se espera. Da mesma forma, os autores percebem uma relação maior entre os próprios metais que vai além das características do sedimento e isso muitas vezes está relacionado à fonte deles. Neste caso, uma fonte em comum com esta pesquisa é o Grupo Barreiras. Como já mencionado, essa rocha sedimentar é muito enriquecida em espécies químicas, e estas incluem o Cr, Ni, Zn e Pb. Como sugerido por Costa et al. (2015), e confirmado por Monteiro (2015) e Rodrigues (2017), essa é uma das principais fontes de metais no estuário do Piraque Açu e Piraquê mirim, localizado próximo a PCRD. Os metais são provenientes dos oxihidróxidos de Fe/Mn presentes no Grupo Barreiras. Esses óxidos também são carreadores dos metais pesados no sedimento na bacia do Rio Doce e de Abrolhos, assim como o Al. Sendo assim, fica claro que

essas fases são fundamentais na ocorrência desses metais em ambas as plataformas.

5.3.3 Riscos ambientais do Cr, Ni, Zn e Pb no ambiente marinho

Tendo em vista que em média 50% do Cr, Ni, Zn e Pb encontrados no sedimento dos testemunhos está na fração reativa (figura 5.6) uma abordagem dos riscos ambientais associados é feita devido a maior mobilidade e consequente maior biodisponibilidade desses elementos (Silva et al., 2017; Jesus et al., 2004). Essa condição é uma realidade para as camadas superficiais, onde ocorre troca química com a água e onde há o contato direto com comunidades bentônicas (Warwick, 1986; Gray et al., 1990). Essa troca ocorre por meio de mudanças nas condições de pH, oxigênio dissolvido, potencial redox e aumento da concentração de ligantes orgânicos na fração dissolvida (Silva et al., 2017; Tayab, 1991). Porém, estratos mais profundos do sedimento podem ser remobilizados por ação de ondas e correntes (Quaresma et al., 2017) e por atividades antrópicas, uma vez que os ambientes costeiros são foco de empreendimentos portuários e exploração de recursos como óleo e gás (Duraismy e Latha, 2011; Neff et al., 1987).

Wang et al. (2016) verificaram o risco ambiental da contaminação do sedimento em manguezais da China e encontraram que a maior taxa de bioacumulação em diferentes organismos foi na ordem de Zn>As>Cr>Pb, onde as concentrações médias foram de 75 mg/kg de Cr, 140 mg/kg de Zn, 45 mg/kg e 25 mg/kg de As. Danos oxidativos e processos degenerativos nos tecidos foram observados em mexilhões presentes em sedimento contaminado no Paquistão, com bioacumulação na ordem de Zn>Pb>Cr>Ni (Khan et al., 2018). Em pesquisa realizada na costa atlântica da Espanha alimentada por seis rios são observados sedimentos severamente contaminados em Zn (até 650 mg/kg) e concentrações máximas de 197 mg/kg de Pb, 28 mg/kg de Ni e 74 mg/kg de Cr. Essa contaminação gera alteração na comunidade bentônica local, com diminuição da diversidade e maior bioconcentração dos metais, especialmente do Zn, nas áreas mais contaminadas (Usero et al., 2008). O potencial tóxico desses metais em sedimento marinho contaminado foi também avaliado por

Ozseker et al. (2014) no Mar Negro, por Larrose et al (2010) na França, por Bird et al. (2011) na Inglaterra, por Tayab et al. (2003) no Canadá, Jakimska et al. (2011), entre tantos outros exemplos ao redor do mundo, incluindo o Brasil (Abuchacra et al., 2015; Amado et a., 2006; Barbieri, 2009; Baptista-Neto et al., 1999; Herris e Santos, 2000; Torres et al., 2002, etc.)

Uma vez que a capacidade de assimilação dos metais essenciais, como Cr, Ni e Zn, é atingida eles passam a se acumular nos tecidos e causar efeitos deletérios nos organismos (Langston, 2017). Pesquisas com microalgas mostram forte inibição da respiração (Jasso-Chávez et al., 2010) e inibição do crescimento quando expostas a elevadas concentrações de cromo (Nonno e Magalhães, 2016) e zinco (Bautista-Chamizo et al., 2016). O mesmo é observado tanto na taxa de crescimento quanto de reprodução de peixes e copépodes marinhos (Hutchinson et al., 1994). DeForest e Schlekat (2013) compararam os efeitos tóxicos do Ni em 17 diferentes espécies marinhas e propõe maior sensibilidade dos equinodermas aos efeitos tóxicos letais. O níquel provoca também danos oxidativos mais severos em peixes marinhos do que de água doce devido a mecanismos fisiológicos específicos (Blewett e Leonard, 2017). Fichet et al. (1998) mostram os impactos provocados pelos metais pesados biodisponibilizados pela dragagem de sedimentos portuários em larvas de zooplâncton, bivalves e equinodermas, que levam a má formação destas. Rial et al. (2016) também indicam inibição do desenvolvimento das larvas de ouriço expostas ao Pb. Zagatto e Bertolleti (2008) ressalta a importância de se entender os impactos dos metais pesados nas fases iniciais de desenvolvimento dos organismos, pois uma vez que efeitos tóxicos são notados nesta etapa todo o ciclo reprodutivo e perpetuação das espécies é afetado. Além dos danos ao ecossistema, o consumo humano de organismos contaminados por metais torna-se ainda um grave problema de saúde pública (Naser, 2013).

Ressalta-se, portanto, a necessidade do controle e monitoramento de atividades que possam remobilizar o sedimento da PCRD, uma vez que os metais reativos estão acima do permitido pela legislação brasileira no T02 e pelo proposto pela NOAA para T02 e T03. Na plataforma de Abrolhos esse controle

deve ser ainda maior mesmo com menor incremento de metais, uma vez que se trata de uma área de preservação marinha de grande importância para o equilíbrio biológico no Atlântico Sul (Leão et al., 1999).

5.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo é feita uma avaliação geoquímica dos metais pesados de interesse ambiental Cr, Ni, Zn e Pb nas frações residuais (extração total) e móveis (HCl). Foi verificado sedimento moderadamente contaminado na PCRD por meio da utilização de valores de referência (backgrounds) obtidos pelas amostras isentas de contaminação da base dos testemunhos. O background geoquímico mostra enriquecimento natural em ambas as plataformas de estudo, exceto para o sedimento misto da plataforma interna de Abrolhos. As amostras superficiais do T02 possuem concentrações reativas (HCl) superiores ao nível 2 da CONAMA 454/12 e tanto o T02 quanto o T03 apresentam valores superiores ou iguais ao nível 1 em camadas mais profundas do sedimento. O Cr e Ni são os metais mais enriquecidos na PCRD, com valores totais que chegam a 670 mg/kg de Cr e 315 mg/kg de Ni. Esse fator pode ser explicado pela ocorrência desses metais, em especial o cromo, nas rochas exploradas para mineração na bacia do Rio Doce, além do GB, que também é enriquecido nesse metal. O Ni está associado a presença de rochas máficas nas adjacências. A contaminação por outras fontes antrópicas como urbanização e agricultura também devem ser consideradas nesta região. O T02 apresenta maiores concentrações superficiais de Cr, Ni, Zn e Pb, porém o T03, com maior recuperação sedimentar, possui valores mais elevados de background, o que pode indicar reposicionamento pretérito da desembocadura do Rio Doce para o norte ou desenvolvimento de ambiente estuarino com o nível do mar mais baixo, como sugerido em outras pesquisas na região. Os elementos de Al, Fe e Mn estão fortemente correlacionados ao Cr, Ni, Zn e Pb, o que provavelmente indica a ligação com óxidos metálicos. Esses óxidos estão presentes, por exemplo, no grupo barreiras, que promove o enriquecimento químico observado nas plataformas. Essas fases carreadoras estão relacionadas ao conteúdo reativo (fração móvel) significativo encontrado para os metais neste trabalho, com valores que representam cerca de 50% do conteúdo total. Esse fator também está ligado aos

riscos ambientais associados a esses metais, que são mais bioacessíveis nessa fração. O Cr, Ni, Zn e Pb foram escolhidos nesta pesquisa devido ao caráter tóxico que possuem quando em concentrações elevadas. Apesar de essenciais ao metabolismo, quando a capacidade de assimilação desses micronutrientes é atingida esses metais passam a acumular nos tecidos e causar danos ao ecossistema e, conseqüentemente, a saúde humana.

CAPÍTULO 6 – Conclusão final

A análise geoquímica de testemunhos sedimentares auxilia na compreensão dos processos de formação de ambientes deposicionais como as plataformas continentais. Considerando os resultados obtidos neste trabalho, observa-se um comportamento similar entre os elementos químicos analisados nos estratos sedimentares (As, ETR, Cr, Ni, Zn e Pb).

O arsênio, especificamente, possui ocorrência particular, com forte enriquecimento e contaminação confirmados, respectivamente, pelo FE e Igeo da superfície até camadas mais profundas (~ 100 cm) na PCRD. Um fraco enriquecimento também ocorre para os ETR e para Cr, Ni, Zn e Pb na PCRD, porém apenas é confirmada contaminação moderada desses metais pesados para o material depositado recentemente na plataforma continental ao sul do Rio Doce. Sendo assim, em termos de impactos ambientais, o As mais fortemente geocumulado em camadas mais antigas proporciona maior risco ambiental na PCRD. A plataforma continental de Abrolhos, por outro lado, não possui enriquecimento químico ou contaminação significativa do sedimento, exceto para os depósitos mais recentes (~30 cm) da plataforma interna, que passou a receber material detrítico sob influência antrópica somente nas últimas décadas. O fato dos elementos químicos analisados ocorrerem em quantidade significativa na fração lixiviável (cerca de 50%) faz com que a biodisponibilidade seja facilitada com a remobilização do sedimento, oferecendo maior risco ao ecossistema. Portanto, essas plataformas continentais devem receber especial atenção no controle e monitoramento ambiental.

Nesta pesquisa fica evidente que o input do Rio Doce produz a assinatura geoquímica observada na plataforma continental adjacente. O alto incremento de As até camadas mais profundas é atribuído a interferência humana nas rochas-fonte na bacia do rio. Considera-se aqui que a alta taxa de sedimentação, especialmente no prorroto ao sul da desembocadura, gerou essa assinatura a

partir do processo de exploração mineral (~350 anos). Essa relação da mineração com o As é muito significativa, pois este metalóide geralmente não ocorre em níveis tão altos quanto os observados na PCRD. Este impacto é confirmado pelo incremento de ETR e dos demais metais pesados, especialmente o Cr.

Em relação as assinaturas geoquímicas observadas e os aspectos da formação dos ambientes, observa-se o enriquecimento dos elementos no testemunho de maior recuperação sedimentar ao norte do Rio Doce, que é atribuído a maior alcance e input da drenagem continental com o nível do mar mais baixo, e também ao reposicionamento da desembocadura do rio para o norte, depositando mais material nessa região. Isso é também observado para Zn e Ni com a tendência de aumento nas camadas profundas de T02, o que pode ser uma continuidade da realidade do T03. Esse período de nível do mar mais baixo é também observado para as camadas profundas do testemunho da depressão de Abrolhos, onde há o incremento significativo abaixo de 170 cm de todos os elementos analisados devido a maior drenagem continental para essa região. Acima dessas camadas, as variações observadas tanto no incremento quanto na depleção dos elementos nos testemunhos das plataformas estudadas são atribuídas a eventos climáticos, como período de chuvas e secas intensas, que promovem maior ou menor intemperismo e input detrítico na plataforma.

Um dos principais resultados desta tese são os dados de background obtidos tanto para a fração total quanto parcial dos elementos, que mostra que ambas as plataformas são naturalmente enriquecidas quimicamente. Esse incremento é dado tanto pelas rochas ígneas e metamórficas predominantes no continente adjacente (e os latossolos originado delas), quanto pelas rochas sedimentares terciárias do Grupo Barreiras, que se apresenta como uma das principais fontes de metais e As para as plataformas continentais.

6.1 Considerações finais

Sugere-se que esta abordagem geoquímica feita na plataforma continental leste brasileira seja complementada com análises do comportamento diagenético dos metais e do As no sedimento associada a extração em outras frações minerais, na fração dissolvida e a aspectos físico-químicos da coluna sedimentar. Dessa forma, será possível acessar com maior precisão a relação das características geoquímicas com a evolução das plataformas continentais estudadas.

CAPÍTULO 7 – Referências Bibliográficas

Aagaard, P. (1974). Rare earth elements adsorption on clay minerals. Bulletin du Groupe français des argiles, 26(2), 193-199.

Abbott, A. N., Haley, B. A., McManus, J., & Reimers, C. E. (2015). The sedimentary flux of dissolved rare earth elements to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 154, 186-200.

Abdalla, N. R. Rare Earth Elements as a Paleo-Ocean Redox Proxy within the Union Springs Member of the Marcellus Formation. Pennsylvania, 2012. 41 f. Thesis (Bachelor of Science) - Department of Geosciences, College of Earth and Mineral Sciences, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 2012.

Abuchacra, P. F. F., Aguiar, V. M. C., Abuchacra, R. C., Neto, J. B., & Oliveira, A. S. (2015). Assessment of bioavailability and potential toxicity of Cu, Zn and Pb, a case study in Jurujuba Sound, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine pollution bulletin*, 100(1), 414-425.

Albino, J., Girardi, G., Nascimento, K. A. Erosão e progradação do litoral do Espírito Santo. In: MUEHE, D. (Org.). *Erosão e Progradação do Litoral do Brasil*. Brasília: Ministério de Meio Ambiente, 1: 226-264. 2006

Albino, J., Suguio, K. (2010). Sedimentation processes and beach morphodynamics active at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 82, 1031–1044.

Alkmim, A. R., Sampaio, G. M. S., Dantas, J. C. M., Abreu, A. T. D., & Nalini Jr, H. A. (2015). Geochemical fingerprint of siliceous, amphibolitic and magnetitic itabirite types of the region of Serra Azul–Quadrilátero Ferrífero, MG. *Revista Escola de Minas*, 68(1), 37-42.

Alkmim, F. F., Brito Neves, B. D., Alves, J. C. (1993). Arcabouço tectônico do Cráton do São Francisco-uma revisão. *O Cráton do São Francisco*, 1, 45-62.

Alonso-Hernández, C.M., Gómez-Batista, M., Díaz-Asencio, M., Estévez-Alvares, J., Padilla-Alvares, R. (2012). Total arsenic in marine organisms from Cienfuegos bay (Cuba). *Food Chem.* 130, 973–976.

Álvarez-Ayuso, E., Abad-Valle, P., Murciego, A., Villar-Alonso, P. (2016). Arsenic distribution in soils and rye plants of a cropland located in an abandoned mining area. *Sci. Total Environ.* 542, 238–246.

Amado, L. L., Robaldo, R. B., Geracitano, L., Monserrat, J. M., & Bianchini, A. (2006). Biomarkers of exposure and effect in the Brazilian flounder *Paralichthys orbignyanus* (Teleostei: Paralichthyidae) from the Patos Lagoon estuary (Southern Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 52(2), 207-213.

Amado-Filho, G.M., Moura, R.L., Bastos, A.C., Salgado, L.T., Sumida, P.Y., Guth, A.Z., Francini-Filho, R.B., Pereira-Filho, G.H., Abrantes, D.P., Brasileiro, P.S., Bahia, R.G., Leal, R.N., Kaufman, L., Kleypas, J.A., Farina, M., Thompson, F.L. (2012). Rhodolith beds are major CaCO₃ bio-factories in the tropical south West Atlantic. *PLoS One* 7, e35171.

Andrade, R.P., Mello, J.W.V., Windmüller, C.C., Silva, J.B.B., Figueiredo, R.B. (2012). Evaluation of arsenic availability in sulfidic materials from gold mining areas in Brazil. *Water Air Soil Pollut.* 223, 4679–4686.

Andrews, J. E., Greenaway, A. M., & Dennis, P. F. (1998). Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(5), 743-756.

Angelidis, M. O. and M. Aloupi. 2000. Geochemical study of coastal sediments influenced by river-transported pollution: Southern Evoikos Gulf, Greece. *Marine Pollution Bulletin* 40 1:77–82.

Angusamy, N., Loveson, V. J., & Rajamanickam, G. V. (2004). Zircon and ilmenite from the beach placers of southern coast of Tamil Nadu, east coast of India.

Anjos, V.E., Machado, E.C., Grassi, M.T. (2012). Biogeochemical behavior of arsenic Species at Paranaguá estuarine complex, Southern Brazil. *Aquat. Geochem.* 18, 407–420.

Arai, M.A. (2006). Grande elevação eustática do mioceno e sua influência na origem do Grupo Barreiras. 6. *Geologia USP. Série Científica*, São Paulo, pp. 1–6.

Arz, H. W., Pätzold, J., Wefer, G. (1999). Climatic changes during the last deglaciation recorded in sediment cores from the northeastern Brazilian Continental Margin. *Geo-Marine Letters*, 19(3), 209-218.

Attar, K.M., El-Faert, M.Z., Rawdah, N., Tawabini, B.S. (1992). Levels of arsenic in fish from the Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 94–97.

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., & Jouanneau, J. M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132(3), 413-426.

Balashov, Y. A., & Girin, Y. P. (1969). On reserve of mobile rare earth elements in sedimentary rocks. *Geochemistry International USSR*, 6(4), 649.

Baptista Neto JA, Crapez M, McAlister JJ e Vilela CG. 2005. Concentration e Bioavaliabilidade de Heavy Metals in Sediments from Niterói Harbour (Guanabara Bay/S.E. Brazil). *J Coastal Res* 21: 811–817.

Baptista Neto, J. A., B. J. Smith, and J. J. McAlister. 1999. Sedimentological evidence of human impact on a nearshore environment: Jurujuba Sound, Rio de Janeiro State, Brazil. *Applied Geography Elsevier*. 19 2:153–177.

Barbieri, E. (2009). Concentration of heavy metals in tissues of green turtles (*Chelonia mydas*) sampled in the Cananéia estuary, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 57(3), 243-248.

Basílio, M. S., Friese, K., de Lena, J. C., Nalini, H. A., & Roeser, H. M. P. (2005). Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. *Química Nova*, 28(5), 822.

Bastos, A.C., Quaresma, V.S., Marangoni, M.B., D'Agostini, D.P., Bourguignon, S.N., Cetto, P.H., Silva, A.E., Amado-Filho, G.M., Moura, R.L., Collins, M. (2015). Shelf morphology as an indicator of sedimentary regimes: a synthesis from a mixed siliciclastic and carbonate shelf on the eastern Brazilian margin. *American Earth Sciences*.]→*J. S. Am. Earth Sci.* 63, 125–136.

Bautista-Chamizo, E., De Orte, M. R., DelValls, T. Á., & Riba, I. (2016). Simulating CO₂ leakages from CCS to determine Zn toxicity using the marine microalgae *Pleurochrysis roscoffensis*. *Chemosphere*, 144, 955-965.

Berner, R. A. (1981). A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Research*, 51(2).

Bertolo, R. A., Marcolan, L. N. O., & Bourotte, C. L. M. (2009). Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 9(2), 47-62.

Bhattacharya, P., Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., Panullah, G. (2007). Arsenic in the environment: biology and chemistry. *Sci. Total Environ.* 379, 109–120.

Bigarella, J. J. (1975). The Barreiras group in northeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 47(Suplemento).

Biondi, C. M., Nascimento, C. W. A., Neta, A. D. B. F., Ribeiro, M. R. (2011). Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35(3).

Birch, G. F. (2017). Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments—A critical review. *Science of the Total Environment*, 580, 813-831.

Bisceglia, K.J., Rader, K.J., Carbonaro, R.C., Farley, K.J., Mahony, J.D., Di Toro, D.M. (2005). Iron(II)- catalyzed oxidation of arsenic (III) in a sediment column. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9217–9222.

Blewett, T. A., & Leonard, E. M. (2017). Mechanisms of nickel toxicity to fish and invertebrates in marine and estuarine waters. *Environmental pollution*, 223, 311-322.

Blockley, S. P., Bourne, A. J., Brauer, A., Davies, S. M., Hardiman, M., Harding, P. R., ... & Rasmussen, S. O. (2014). Tephrochronology and the extended intimate (integration of ice-core, marine and terrestrial records) event stratigraphy 8–128 ka b2k. *Quaternary Science Reviews*, 106, 88-100.

Bone, S.E., Gonnee, M.E., Charette, M.A. (2006). Geochemical cycling of arsenic in a coastal aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3273–3278.

Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Matschullat, J., (2003). Geochemical distribution of arsenic in waters, sediments and weathered gold mineralized rocks from Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Geol.* 44, 39–52.

Brito Neves, B. B. D., Campos Neto, M. D. C., Fuck, R. A. (1999). From Rodinia to Western Gondwana: an approach to the Brasiliano-Pan African Cycle and orogenic collage. *Episodes-Newsletter of the International Union of Geological Sciences*, 22(3), 155-166.

Bubb JM e Lester JN. 1991. The impact of heavy metals on lowland rivers e the implications for man e the environment. *Sci Total Environ* 100: 207-233.

Buchman, M. F. (1999). NOAA screening quick reference tables.

Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R. (2012). One Century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Sci. Total Environ.* 429, 2–35.

Byrne, R. H., Kim, K. H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10), 2645-2656.

Cagnin, R. C., Quaresma, V. S., Chaillou, G., Franco, T., & Bastos, A. C. (2017). Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. *Science of the Total Environment*, 607, 304-316.

Capello, M., Cutroneo, L., Consani, S., Dinelli, E., Vagge, G., & Carbone, C. (2016). Marine sediment contamination and dynamics at the mouth of a contaminated torrent: the case of the Gromolo Torrent (Sestri Levante, north-western Italy). *Marine pollution bulletin*, 109(1), 128-141.

Cavalcanti, V. M. M. (2011). Plataforma continental: a última fronteira da mineração brasileira. Brasília: DNPM.

Chaillou, G., Schäfer, J., Anschutz, P., Lavaux, G., Blanc, G. (2003). The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2993–3003.

Chaillou, G., Schäfer, J., Blanc, G., Anschutz, P. (2008). Mobility of Mo, U, As, and Sb within modern turbidities. *Mar. Geol.* 254, 171–179.

Chester, R. (1993). *Marine Geochemistry*. Chapman & Hall, London. Chester, R., 2009. *Marine Geochemistry*. John Wiley & Sons.

Chester, R. (2000). *Marine Geochemistry*. 2nd ed. Blackwell, Oxford, U.K.

Choi, Ki, Kim, Suk, Hong, Gi, Chon, Hyo, 2011. Distributions of heavy metals in the sediments of South Korean harbors. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-12.

Clark, J. T., Wright, E., & Herdrich, D. J. (1997). Interactions within and beyond the Samoan archipelago: Evidence from basaltic rock geochemistry. Prehistoric long-distance interaction in Oceania: an interdisciplinary approach, 68-84.

Clark, R.B. 2001. *Marine Pollution*. 5th ed., Oxford University Press.

Coelho, F. S., Couceiro, P. R. C., Lopes, A. L., Fabris, J. D (2005) Óxidos de ferro e monazita de areias de praias do Espírito Santo. *Quim. Nova.* 28, 233-237.

CONAMA 454 (2012). National Environment Council. General Guidelines for Evaluation of the Material to be Dredged in Brazilian Waters.

Costa Júnior, M. P. (2008). Interações morfo-pedogenéticas nos sedimentos do Grupo Barreiras e nos leques aluviais pleistocênicos no litoral norte do estado da Bahia—município de Conde (Doctoral dissertation, Doctorate Thesis, Universidade Federal da Bahia, Salvador).

Costa, A.T., Nalini Jr., H.A., Castro, P.T.A., Lena, J.C., Friese, P.M.K., (2016). Sediment contamination in floodplains and alluvial terraces as an historical record of gold exploitation in the Carmo River basin, Southeast Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 34, 245–256.

Costa, E. S., Grilo, C. F., Wolff, G. A., Thompson, A., Figueira, R. C. L., & Neto, R. R. (2015). Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. *Marine pollution bulletin*, 92(1-2), 259-268.

Costas, M., Prego, R., Filgueiras, A.V., Bendicho, M. (2011). Land–ocean contributions of arsenic through a river–estuary–ria system (SW Europe) under the influence of arsenopyrite deposits in the fluvial watershed. *Sci. Total Environ.* 412, 304–314.

Crecelius, E. A., Trefry, J. H., Steinhauer, M. S., & Boehm, P. D. (1991). Trace metals in sediments from the inner continental shelf of the western Beaufort Sea. *Environmental Geology and Water Sciences*, 18(1), 71-79.

Cundy AB, Croudace IW, Thomson J e Lewis JT. 1997. Reliability of salt marshes as “geochemical recorders” of pollution input: a case study from contrasting estuaries in Southern England. *Environ Sci Technol* 77: 778-784.

D’Agostini, D. P. (2017). A Plataforma Continental De Abrolhos: contexto paleoambiental, sismoestratigrafia e domínios sedimentares. Tese de doutorado, UFES.

- D'Agostini, D.P., Bastos, A.C., Dos Reis, A.T. (2015). The modern mixed carbonate–siliciclastic Abrolhos shelf: implications for a mixed depositional model. *J. Sediment. Res.* 85, 124–139.
- Dardenne, M. A. e Schobbenhaus, C. (2001). *Metalogênese do Brasil*. UNB; CPRM.
- Das, B. K., Al-Mikhlaifi, A. S., & Kaur, P. (2006). Geochemistry of Mansar Lake sediments, Jammu, India: Implication for source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Journal of Asian Earth Sciences*, 26(6), 649-668.
- De Baar, H. J., Bacon, M. P., Brewer, P. G., & Bruland, K. W. (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9), 1943-1959.
- de Paula Filho, F. J., Marins, R. V., de Lacerda, L. D., Aguiar, J. E., Peres, T. F. (2015). Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine pollution bulletin*, 91(2), 424-428.
- DeForest, D. K., & Schlekot, C. E. (2013). Species sensitivity distribution evaluation for chronic nickel toxicity to marine organisms. *Integrated environmental assessment and management*, 9(4), 580-589.
- Delgado, J., Nieto, J.M., Boski, T. (2010). Analysis of the spatial variation of heavy elements in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 88, 71–83.
- Deschamps, E., Ciminelli, V.S.T., Lange, F.T., Matschullat, J., Raue, B., Schmidt, H. (2002). Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil the case of arsenic. *Journal of Soils and Sediment* 2, 216–222.
- Du, X., & Graedel, T. E. (2013). Uncovering the end uses of the rare earth elements. *Science of the Total Environment*, 461, 781-784.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N.,

- Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 5, 193–259.
- Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phungn, N.K. (2013). From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12, 335–353.
- Duraisamy, A., & Latha, S. (2011). Impact of pollution on marine environment-A case study of coastal Chennai. *Indian Journal of Science and Technology*, 4(3), 259-262.
- Dutra, C. V., Formoso, M. L. L. (2011). Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasiliensis*, 9(2).
- Dyer, K. R., & Huntley, D. A. (1999). The origin, classification and modelling of sand banks and ridges. *Continental Shelf Research*, 19(10), 1285-1330.
- Elderfield, H. (1988). The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 325(1583), 105-126.
- Fangjian, X., Anchun, L., Tiegang, L., Kehui, X. U., Shiyue, C. H. E. N., Longwei, Q. I. U., & Yingchang, C. A. O. (2011). Rare earth element geochemistry in the inner shelf of the East China Sea and its implication to sediment provenances. *Journal of Rare Earths*, 29(7), 702-709.
- Fattorini, D., Alonso-Hernandez, C.M., Diaz-Asencio, M., Munoz-Caravaca, A., Pannacciulli, F.G., Tangherlini, M., Regoli, F. (2004). Chemical speciation of arsenic in different marine organisms: importance in monitoring studies. *Mar. Environ. Res.* 58, 845–850.
- Ferreira, H., Leite, M.G.P. (2015). A life cycle assessment study of iron ore mining. *J. Clean. Prod.* 108, 1081–1091.
- Fichet, D., Radenac, G., & Miramand, P. (1998). Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 36(7), 509-518.

- Fischer, G. (2014). Iron ore, economic geology and networks of experts between Wisconsin and the state of Minas Gerais, 1881-1914. *Hist. Cienc. Saude Manguinhos* 21, 247–262.
- Fitchko J e Hutchinson TC. 1975. A comparative study of Heavy metal concentrations in River Mouth Sediments around the Great Lakes. *J Great Lakes Res* 1: 46-78.
- Formoso, M.L.L., Melfi, A.J. & Kronberg, B.I. Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. In: Formoso, M.L.L.; Nardi, L.V.S., Hartmann, L.A., eds. *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM/DNPM/SBGq, 1989. p.109-120.
- Förstner, U. (1989). Contaminated sediments. *Lect. Notes Earth Sci.* 21, 157.
- Förstner, U., Ahlf, W., & Calmano, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28(8-9), 307-316.
- Franco, T. (2013) Utilização de proxies geoquímicos para análise dos padrões de sedimentação na Plataforma Continental interna adjacente a foz do Rio Doce (ES). Dissertação de mestrado, UFES.
- Franklin, R. L., Fávaro, D. I. T., & Damatto, S. R. (2016). Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, Sao Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and sedimentation rates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(1), 99-110.
- Freire, G. S. S., Gomes, D. F., Lima, S. F., Maia, L. P., & Lacerda, L. D. (2004). Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceará Coast, North-Eastern Brazil. In *Environmental geochemistry in tropical and subtropical environments* (pp. 365-377). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Freitas, C.M.D., Silva, M.A.D., Menezes, F.C.D. (2016). O desastre na barragem de mineração da Samarco: fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres. *Ciência e Cultura* 68, 25–30.

Frignani M, Bellucci LG, Favotto M e Albertazzi S. 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. *Environ Int* 31: 1011-1022.

Fuck R.A., Jardim de Sá E.F., Pimentel M.M., Dardenne M.A., Pedrosa-Soares A.C. (1993). As faixas de dobramentos marginais do Cráton do São Francisco: síntese dos conhecimentos. In: Dominguez J.M.L. e Misi A. (Eds.). *O Cráton do São Francisco*. Salvador, SBG/ SGM/CNPq, p. 165-181.

Fukue, M., Nakamura, T. A. K. A. A. K. I., Kato, Y. O. S. H. I. H. I. S. A., Yamasaki, S. H. O. I. C. H. I. (1999). Degree of pollution for marine sediments. *Engineering Geology*, 53(2), 131-137.

Gałuszka, A. (2007). A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental geology*, 52(5), 861-870.

García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Santos-Francés, F. (2010). Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (western Spain). *Sci. Total Environ.* 408, 4194–4201.

Garnaga, G., Wyse, E., Azemard, S., Stankevičius, A., De Mora, S. (2006). Arsenic in sediments from the southeastern Baltic Sea. *Environ. Pollut.* 144, 855–861.

Ghrefat, H.A., Abu-Rukah, Y., Rosen, M.A. (2011). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafraïn Dam, Jordan. *Environ. Monit. Assess.* 178, 95–109.

Godoy, J.M., Moreira, L., Wanderley, C., Simões, F.F., Mozeto, A.A. (1998). An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiat. Prot. Dosim.* 75, 111–115.

Gomez-Gonzalez, M.A., Voegelin, A., Garcia-Guinea, J., Bolea, E., Laborda, F., Garrido, F. (2016). Colloidal mobilization of arsenic from mining-affected soils by surface runoff. *Chemosphere* 144, 1123–1131.

- Gontijo, B., & Bittencourt, F. (2005). Arsenic: A historical review. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, 80(1), 91-95.
- Gray, J. S., Clarke, K. R., Warwick, R. M., & Hobbs, G. (1990). Detection of initial effects of pollution on marine benthos: an example from the Ekofisk and Eldfisk oilfields, North Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 285-299.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Robin, E., Bril, H., Tamura, N., Schäfer, J., Blanc, G. (2011). Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France). *Sci. Total Environ.* 409, 4986–4999.
- Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick Jr., W.H. (1997). The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* 23, 305–316.
- Harris, R. R., & Santos, M. C. F. (2000). Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea: Decapoda). *Marine Biology*, 137(4), 691-703.
- Hatje, V., Macedo, S.M., de Jesus, R.M., Cotrim, G., Garcia, K.S., de Queiroz, A.F., Ferreira, S.L.C. (2010). Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 2225–2232.
- Henderson, P. (Ed.). (2013). *Rare earth element geochemistry* (Vol. 2). Elsevier.
- Henderson, P. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In *Developments in geochemistry* (Vol. 2, pp. 1-32). Elsevier.
- Hu, H., & Zhang, W. (2006). Synthesis and properties of transition metals and rare-earth metals doped ZnS nanoparticles. *Optical materials*, 28(5), 536-550.
- Hutchinson, T. H., Williams, T. D., & Eales, G. J. (1994). Toxicity of cadmium, hexavalent chromium and copper to marine fish larvae (*Cyprinodon variegatus*) and copepods (*Tisbe battagliai*). *Marine Environmental Research*, 38(4), 275-290.

Huthnance, J. M. (1987). Effects of longshore shelf variations on barotropic continental shelf waves, slope currents and ocean modes. *Progress in oceanography*, 19(2), 177-220.

IBAMA – Brazilian Environmental National Institute (2016). <http://www.icmbio.gov.br/portal/component/content/article?id=8037>.

IBRAM – Brazilian Institute of Mineralogy. <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005836.pdf>. (accessed 15.11.2016) 2015.

Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K., & Namieśnik, J. (2011). Bioaccumulation of Metals in Tissues of Marine Animals, Part I: the Role and Impact of Heavy Metals on Organisms. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(5).

Jamieson, H.E. (2014). The legacy of arsenic contamination from mining and processing refractory gold ore at Giant Mine, Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Rev. Mineral. Geochem.* 79, 533–551.

Jasso-Chávez, R., Pacheco-Rosales, A., Lira-Silva, E., Gallardo-Pérez, J. C., García, N., & Moreno-Sánchez, R. (2010). Toxic effects of Cr (VI) and Cr (III) on energy metabolism of heterotrophic *Euglena gracilis*. *Aquatic Toxicology*, 100(4), 329-338.

Jayasumana, C., Gajanayake, R., Siribaddana, S. (2014). Importance of Arsenic and pesticides in epidemic chronic kidney disease in Sri Lanka. *BMC Nephrol.* 15, 124.

Jesus, H. C., Costa, E., Mendonça, A. S. F., Zandonade, E. (2004). Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27(3), 378-386.

Jiao, W., Chen, W., Chang, A.C., Page, A.L. (2012). Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. *Environ. Pollut.* 168, 44–53.

Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 153–165.

Jorjani, E., & Shahbazi, M. (2016). The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. *Arabian journal of chemistry*, 9, S1532-S1539.

Joshi, S.R., Shukla, B.S. (1991). An initio derivation of formulations for ^{210}Pb dating of sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 148, 73–79.

Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press. p. 413.

Kemp ALW, Thomas RL, Dell CI e Jaquet JM. 1976. Cultural impact on the geochemistry of the sediments in Lake Erie. *J Fish Res Board Can* 33: 440-462.

Kemp, A. L. W., Thomas, R. L., Dell, C. I., & Jaquet, J. M. (1976). Cultural impact on the geochemistry of sediments in Lake Erie. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 33(3), 440-462.

Kennish MJ. 2001. Practical handbook of marine science. 3th ed., CRC Press, 524p.

Keon, N.E., Swartz, C.H., Harvey, C., Hemond, H.F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2778–2784.

Khadijeh, R. E. S., Elias, S. B., Wood, A. K., & Reza, A. M. (2009). Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. *Journal of rare earths*, 27(6), 1066-1071.

Khan, M. I., Khisroon, M., Khan, A., Gulfam, N., Siraj, M., Zaidi, F., ... & Qadir, F. (2018). Bioaccumulation of Heavy Metals in Water, Sediments, and Tissues and Their Histopathological Effects on *Anodonta cygnea* (Linea, 1876) in Kabul River, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *BioMed Research International*, 2018.

Klein, C., & Ladeira, E. A. (2000). Geochemistry and petrology of some Proterozoic banded iron-formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, 95(2), 405-427.

Koljonen T. 1992. The Geochemical Atlas of Finland. 2ª ed. Till. Espoo. Geological Survey of Finland. 218p.

Lacerda, L. D., & Marins, R. V. (2006). Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20(1)..

Langmuir, D., Mahoney, J., MacDonald, A., Rowson, J., 1999. Predicting arsenic concentrations in the porewaters of buried uranium mill tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3379–3394.

Langston, W. J. (2017). Toxic effects of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems. In *Heavy metals in the marine environment* (pp. 101-120). CRC Press.

Lapido-Loureiro, F.E.V. Terras-raras no Brasil: Depósitos, recursos identificados, reservas. Série Estudos e Documentos 21, CETEM/CNPq, 189 p, 1994.

Larios, R., Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., 2012. Comparison of three sequential extraction procedures for fractionation of arsenic from highly polluted mining sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 402, 2909–2921.

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., & Maneux, E. (2010). Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, 25(12), 1912-1923.

Laveuf, C., & Cornu, S. (2009). A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154(1-2), 1-12.

Leão, Z. M. A. N. (1999). Abrolhos: O complexo recifal mais extenso do Oceano Atlântico Sul.

Leão, Z.M.A.N., Kikuchi, R.K.P., Testa, V. (2003). Corals and coral reefs of Brazil. In: Cortes, J. (Ed.), *Latin America Coral Reefs*. 1. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 9–52.

Lee, J. D. (1996). *Química inorgânica não tão concisa*. 4ª ed. São Paulo: Edgard Blicher Ltda, 452p.

Leonardos, O. H. (1974). Origin and provenance of fossil and recent monazite deposits in Brazil. *Economic Geology*, 69(7), 1126-1128.

Leoni, L., Sartori, F. (1996). Heavy metals and arsenic in sediments from the continental shelf of the Northern Tyrrhenian/Eastern Ligurian Seas. *Mar. Environ. Res.* 41, 73–98.

Libes SM. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry*, 2 nd ed., United States of America: Elsevier.

Lima, E. A. R. D., Siqueira, G. W., & Lima, W. N. D. (2006). Utilização dos critérios de avaliação ambiental de metais pesados nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais*, 1(1), 105-114.

Lima, G. S, Ribeiro, G. A, Gonçalves, W. (2005). Avaliação da efetividade de manejo das unidades de conservação de proteção integral em Minas Gerais. *Revista Árvore*, 29(4).

Linnen, R. L., Samson, I. M., Williams-Jones, A. E., & Chakhmouradian, A. R. (2014). Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. *Treatise on geochemistry*, 13, 543-568.

Linnen, R. L., Van Lichtenvelde, M., & Černý, P. (2012). Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280.

Lobato, L.M., Ribeiro-Rodrigues, L.C., Vieira, L.W.R. (2001). Brazil's premier gold province. Part II: geology, and genesis of gold deposits in the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero. *Mineral. Deposita* 36, 249–277.

Loring D. H., Rantala R. T. T. (1992) Manual for the geochemical analysis of marine sediment and suspended particulate matter. *Earth Sci. Rev.* 32, 235–283.

Loureiro, F. E. L. (1994). Terras raras no brasil: depósitos, recursos identificados, reservas.

Machado, N., Gauthier, G. (1996). Determination of $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages on zircon and monazite by laser-ablation ICPMS and application to a study of sedimentary provenance and metamorphism in southeastern Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(24), 5063-5073.

Mahiques, M. M., Tessler, M. G., Ciotti, A. M., da Silveira, I. C. A., e Sousa, S. H. D. M., Figueira, R. C. L., ... & Passos, R. F. (2004). Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*, 24(15), 1685-1697.

Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., G eret, F., Galgani, F., Battaglia-Brunet, F., Marmier, N., Rom eo, M. (2013). Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. *Chemosphere* 90, 2730–2736.

Matschullat, J. (1996). Heavy metal contamination of soils: reuse versus disposal. In: Reuther, R. (Ed.), *Geochemical Approaches to Environmental Engineering of Metals*. Springer, Berlin, pp. 81–88.

Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere: a review. *Sci. Total Environ.* 249 (297), 312.

Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.

McClintock, T.R., Chen, Yu, Bundschuh, J., Oliver, J.T., Navoni, J., Olmos, V., Lepori, E.V., Ahsan, H., Parvez, F. (2012). Arsenic exposure in Latin America: biomarkers, risk assessments and related health effects. *Sci. Total Environ.* 429, 76–91.

Mearns, A.J., Reish, D.J., Oshida, P.S., Buchman, M., Ginn, T., Donnelly, R., 2009. Effects of pollution on marine organisms. *Water Environ. Res.* 81, 2070–2125.

Mello, J., Roy, W., Talbott, J., Stucki, J. (2006). Mineralogy and arsenic mobility in arsenic-rich Brazilian soils and sediments. *J. Soils Sediments* 6, 9–19.

Melo, V. F., Novais, R. F., Schaefer, C. E. G. R., Fontes, M. P. F., & Singh, B. (2002). Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, 26(1).

Melo, V. F., Schaefer, C. E. G. R., Singh, B., Novais, R. F., & Fontes, M. P. F. (2002). Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista brasileira de ciência do solo*, 26(1).

Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., (2002). Distribuição de potássio, magnésio e outros metais em minerais de sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 26, 43–51.

Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical geology*, 114(3-4), 289-302.

Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5-6), 213-250.

Michel, P., Boutier, B., Herbland, A., Averty, B., Artigas, L.F., Auger, D., Chartier, E. (1997). Behaviour of arsenic on the continental shelf of the Gironde estuary: role of phytoplankton in vertical fluxes during spring bloom conditions. *Oceanologica. Acta* 21, 325–333.

Millward, G.E., Kitts, H.J., Ebdon, L., Allen, J.I., Morris, A.W. (1997). Arsenic in the Thames plume, UK. *Mar. Environ. Res.* 44, 51–67.

- Mirlean, N., Andrus, V.E., Baisch, P., Griep, G., Casartelli, M.R. (2003). Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 46, 1480–1484.
- Mirlean, N., Baisch, P., Travassos, M., Nassar, C. (2011). Calcareous algae bioclast contribution to sediment enrichment by arsenic on the Brazilian subtropical coast. *Geo-Mar. Lett.* 31, 65–73.
- Mirlean, N., Garcia, F., Baisch, P., Quintana, G.C., Agnes, F. (2013). Sandy beaches contamination by arsenic, a result of nearshore sediment diagenesis and transport (Brazilian coastline). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 135, 241–247.
- Mirlean, N., Medeanic, S., Garcia, F.A., Travassos, M.P., Baisch, P. (2012). Arsenic enrichment in shelf and coastal sediment of the Brazilian subtropics. *Cont. Shelf Res.* 35, 129–136.
- Monteiro, S. D. M. (2015). Hidrogeoquímica dos elementos maiores e traço no sistema estuarino Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (Aracruz-ES). Tese de Doutorado, UFES.
- Moreira, R. C. A., & Boaventura, G. R. (2003). Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do Lago Paranoá–DF. *Química Nova*, 26(6), 812-820.
- Moura, R.L., Secchin, N.A., Amado-Filho, G.M., Francini-Filho, R.B., Freitas, M.O., Minte-Vera, C.V., Teixeira, J.B., Thompson, F.L., Dutra, G.F., Sumida, P.Y.G., Guth, A.Z., Lopes, R.M., Bastos, A.C. (2013). Spatial patterns of benthic megahabitats and conservation planning in the Abrolhos Bank. *Cont. Shelf Res.* 70, 109–117.
- Mucci, A., Richard, L.-F., Lucotte, M., Guignard, C. (2000). The differential geochemical behaviour of arsenic and phosphorus in the water column and the sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aquat. Geochem.* 6, 293–324.

Mudroch, A., Clair, T.A. (1986). Transport of arsenic and mercury from gold mining activities through an aquatic system. *Sci. Total Environ.* 57, 205–216.

Nascimento Jr, D. R., Aguiar, V. A., Giannini, P. C. (2011). Minerais Pesados das areias praias de Guarapari (ES): distribuição, proveniência e fatores de risco à saúde. In XIII Congresso da ABEQUA, Búzios (Vol. 1).

Naser, H. A. (2013). Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: a review. *Marine pollution bulletin*, 72(1), 6-13.

Neff, J. M., Rabalais, N. N., & Boesch, D. F. (1987). Offshore oil and gas development activities potentially causing long-term environmental effects. Long-term environmental effects of offshore oil and gas development. London (UK): Elsevier. p, 149-173.

Neri, M. E. N. V., Rosière, C. A., & de Carvalho Lana, C. (2013). Supergrupo Minas na Serra de Bom Sucesso, extremo sudoeste do Quadrilátero Ferrífero-MG: petrografia, geoquímica e isótopos de U-Pb. *Geologia USP. Série Científica*, 13(2), 175-202.

Neves, P. C. P. (2003). Introdução à mineralogia prática. Editora da ULBRA.

Ng, J. C., Wang, J., & Shraim, A. (2003). A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52(9), 1353-1359.

Niencheski LF, Milani MR e Milani I. 2008. Metais traço: Água. In: *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 440p.

Nonno, C. A., Paiva Magalhães, D. (2016). Comparação da toxicidade de espécies metálicas do Cromo (III e VI), através de testes ecotoxicológicos com organismos aquáticos. *Revista BioUSU*, 2, 13-26.

Oliveira, K. S. S. (2018). Influência das condições de vento e do aporte fluvial na dinâmica sedimentar do trecho centro-norte da Plataforma Continental do Espírito Santo (PCES). Tese de doutorado, UFES.

- Oliveira, K. S. S., Quaresma, V. S. (2017). Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the Doce River. *Journal of South American Earth Sciences*, 78, 101-115.
- Ono, F.B., Tappero, R., Sparks, D., Guilherme, L.R.G. (2016). Investigation of arsenic species in tail-ings and windblown dust from a gold mining area. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 638–647.
- Ozseker, K., Eruz, C., Ciliz, S., & Mani, F. (2014). Assessment of heavy metal contribution and associated ecological risk in the coastal zone sediments of the Black Sea: Trabzon. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(10), 1477-1482.
- Paixão, J. F. D. (2015). Ocorrência de metais nos sedimentos marinhos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença-Bahia. *Geochimica Brasiliensis*, 28(2), 161.
- Patchineelam, S.R., Smoak, J.M. (1999). Sediment accumulation rates along the inner eastern Brazilian continental shelf. *Geo-Mar. Lett.* 19, 196–201.
- Perdue, E. M., & Koprivnjak, J. F. (2007). Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73(1-2), 65-72.
- Perin, G., Fabris, R., Manente, S., Wagener, A. R., Hamacher, C., & Scotto, S. (1997). 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*, 31(12), 3017-3028.
- Picouet, C., Dupré, B., Orange, D., Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption. *Chem. Geol.* 185, 93–124.
- Pierce, M.L., Moore, C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* 16, 1247–1253.
- Pinto, V.N. (1972). O ouro brasileiro e o comércio anglo-português. Companhia Editora Nacional, p. 114.

Pires, A. A., Figueiredo, R. C., Rosière, C. A., Dias, G. S., & Morais, F. P. (2014). Estudos Geoquímicos De Itabiritos Da Serra Do Sapo, Espinhaço Meridional, Minas Gerais. *Revista Geonomos*, 22(2).

Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., & Lyons, T. W. (2010). Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(22), 6387-6405.

Posada-Ayala, I.H., Murillo-Jiménez, J.M., Shumilin, E., Marmolejo-Rodríguez, A.J., Nava-Sánchez, E.H. (2016). Arsenic from gold mining in marine and stream sediments in Baja California Sur, Mexico. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–16.

Prego, R., Caetano, M., Bernárdez, P., Brito, P., Ospina-Alvarez, N., & Vale, C. (2012). Rare earth elements in coastal sediments of the northern Galician shelf: Influence of geological features. *Continental Shelf Research*, 35, 75-85.

Quaresma, V.S., Catabriga, G., Bourguignon, S.N., Godinho, E., Bastos, A.C. (2015). Modern sedi- mentary processes along the Doce river adjacent continental shelf Brazilian. *J. Geol.* 45, 635–644.

Ramiro Pastorinho M, Telfer TC, Nogueira AJA, Soares AMVM, Ranville JF (2012) An evaluation of trace metal distribution, enrichment factors and risk in sediments of a coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Environ Earth Sci* 67:2043–2052.

Rankin, P. C., & Childs, C. W. (1976). Rare-earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chemical geology*, 18(1), 55-64.

Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salmine, R. (2009). Arsenic distribution in the environment: the effects of scale. *Appl. Geochem.* 24, 1147–1167.

Rezende, P.S., Costa, L.M., Windmüller, C.C. (2015). Arsenic mobility in sediments from Paracat River Basin, MG, Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 68, 588–602.

- Ribeiro, I. P. (2001). Evolução da cobertura pedológica dos tabuleiros costeiros e a gênese dos horizontes coesos. Workshop Coesão em Solos dos Tabuleiros Costeiros, Aracaju: embrapa, 93-121.
- Rimskaya-Korsakova, M. N., & Dubinin, A. V. (2003). Rare earth elements in sulfides of submarine hydrothermal vents of the Atlantic Ocean. In *Doklady Earth Sciences C/C Of Doklady-Akademiia Nauk* . 389, 432-436.
- Rodrigues, A. S. L., Junior, H. A. N. (2009) Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Geociências*. 62(2): 155-165.
- Rodrigues, A.S.L., Malafaia, G., Costa, A.T. (2013). Evaluation of the mineral exploration influence on sediment composition in the Gualaxo do Norte River Basin (MG-Brazil) based on geochemical and stratigraphic data *Environ. Earth Sci.* 68, 965–972.
- Rodrigues, D. R. P. (2017) Metais dissolvidos no Sistema Estuarino Piraquê- Açú e Piraquê-Mirim e a composição geoquímica de rochas e solos da Bacia Hidrográfica adjacente, Aracruz-Es. Dissertação de mestrado, UFES.
- Rodrigues, D. R. P. (2011). Mapeamento geológico no distrito de santa cruz, Aracruz (ES) focando as relações de contato entre o grupo barreiras e complexo Paraíba do Sul. Monografia, UFES.
- Roeser, H.M., Roeser, P.A., 2010. O Quadrilátero Ferrífero - Mg, Brasil: Aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. *Geonomos* 18, 33–37.
- Roeser, P. A. (2008) Paleoreconstrução do aporte terrígeno ao longo do quaternário na Plataforma Continental Brasileira (Cabo Frio-RJ e Depressão do Albardão-RS) e suas implicações ambientais. Dissertação de Mestrado, UFF.
- Rollinson, H. R. (1993) Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific Technical, Harlow, United Kingdom, p. 343
- Rosental, S. (2005). Terras raras. CETEM/MCT. Usos e especificações - Parte 2. Rio de Janeiro, p. 817-840, 2008.

Rossetti, D.F., Polizel, S.P., Cohen, M.C.L., Pessenda, L.C.R. (2015). Late Pleistocene-Holocene evolution of the Doce River delta, southeastern Brazil: implications for the understanding of wave-influenced deltas. *Mar. Geol.* 367, 171–190.

Santolin, C. V., Ciminelli, V. S., Nascentes, C. C., & Windmöller, C. C. (2015). Distribution and environmental impact evaluation of metals in sediments from the Doce River Basin, Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 74(2), 1235-1248.

Segura, F.R., Nunes, E.A., Paniz, F.P., Paulelli, A.C.C., Rodrigues, G.B., Braga, G.U.B., Filho, W.R.P., Barbosa Jr., F., Cerchiaro, G., Silva, F.F., Batista, B.L., 2016. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ. Pollut.* 218, 813–825.

Selmi, M., Lagoeiro, L. E., & Endo, I. (2009). Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Rem: Revista Escola de Minas*, 62(1), 35-43.

Silva, A. E. (2017). Evolução sedimentar recente ao longo de uma plataforma continental com estilo contrastante de sedimentação. Tese de Doutorado, UFES.

Silva, C. A. R. E., Fonseca, E. M., Grotto, B. W., Souza, F. E. D., & Baptista Neto, J. A. (2017). Potentially mobile of heavy metals on the surface sediments in tropical hyper-saline and positive estuaries. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 89(4), 2597-2607.

Silva, C. G. (2000). Plácemes marinhos. *Brazilian Journal of Geophysics*, 18 (3), 327-336.

Silva, I. X., Moraes, R. P., Santos, R. P., Pompéia, S. L., & Martins, S. E. (1993). A degradação dos ecossistemas da Baixada Santista, São Paulo. *Anais do III Simpósio de ecossistemas da costa brasileira: subsídio a um gerenciamento ambiental*, 3, 129-140.

- Silva, M.A., Camozzato, E., Paes, V.J.C., Junqueira, P.A., Ramgrab, G.E. (2004). Folha SF.24 - Vitória. In: Schobbenhaus et al. (eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. CPRM, Brasília.
- Silva, O.P. (1995). A mineração em Minas Gerais: passado, presente e futuro. *Geonomos* 3, 77–86.
- Simões, E. C. (2007). Diagnóstico ambiental em manguezais dos complexos estuarinos da Baixada Santista Cananéia no tocante a metais e compostos organoclorados. Dissertação de mestrado - Instituto de Química de São Carlos.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 17, 517–568.
- Sousa, S. H. D. M., Amaral, P. G. C., Martins, V., Figueira, R. C. L., Siegle, E., Ferreira, P. A. L., ... & Santa-Cruz, J. (2012). Environmental evolution of the Caravelas Estuary (Northeastern Brazilian coast, 17 S, 39 W) based on multiple proxies in a sedimentary record of the last century. *Journal of Coastal Research*, 30(3), 474-486.
- Sousa, T. A. D. (2017). Elementos terras raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia de Santos-Brasil. Dissertação de mestrado, UFF.
- Souza, S.O., Correa, W.S.C., Fileti, R.B., Vale, C.C. (2014). Balanço Hídrico da Bacia Hidrográfica do Rio Caravelas (BA) como Subsídio ao Planejamento Agrícola. *Revista Brasileira de Geografia Física*. 7, 83–92.
- Su, N., Yang, S., Guo, Y., Yue, W., Wang, X., Yin, P., & Huang, X. (2017). Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(3), 935-955.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C. (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1465–1477.

Summerfield, M. A., & Hulton, N. J. (1994). Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 99(B7), 13871-13883.

Suñer, M.A., Devesa, V., Muñoz, O., Lopez, F., Montoro, R., Arias, A.M., et al. (1999). Total and inorganic arsenic in the fauna of the Guadalquivir estuary: environmental and human health implications. *Sci. Total Environ.* 242, 261–270.

Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental geology*, 39(6), 611-627.

Tanner, P. A., Leong, L. S., & Pan, S. M. (2000). Contamination of heavy metals in marine sediment cores from Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 40(9), 769-779.

Tayab, M. R. (1991). Environmental impact of heavy metal pollution in natural aquatic systems. Tese de Doutorado.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.

Teixeira, L. M., Botelho, N. F. (2017). Comportamento dos elementos terras raras pesadas em zircão, xenotima e torita de granitos e greisens da subprovincia estanífera Paranã, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 29(4), 549-556.

Torres, M. A., Testa, C. P., Gáspari, C., Masutti, M. B., Panitz, C. M. N., Curi-Pedrosa, R., ... & Wilhelm Filho, D. (2002). Oxidative stress in the mussel *Mytella guyanensis* from polluted mangroves on Santa Catarina Island, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9), 923-932.

Traven, L., Furlan, N., & Cenov, A. (2015). Historical trends (1998–2012) of nickel (Ni), copper (Cu) and chromium (Cr) concentrations in marine sediments at four locations in the Northern Adriatic Sea. *Marine pollution bulletin*, 98(1-2), 289-294.

Trindade, W. M., Horn, A. H., & Ribeiro, E. V. (2012). Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: geoquímica e classificação de risco ambiental. *Revista Geonomos*, 20(1).

Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems-A review. *Plant and soil*, 267(1-2), 191-206.

Ure, A. M, Berrow, M. L (1982) The elemental constituents of soils. In: Bowen HJM, Berrow MJ, Berrow ML, Cawse PA, Patterson DSP, Statham PJ, Ure AM (eds) *Environmental chemistry: a review of the literature published up to mid-1980*, vol 2. Royal Society of Chemistry, London, pp 94–204.

Usero, J., Morillo, J., & El Bakouri, H. (2008). A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain's Atlantic coast. *Marine pollution bulletin*, 56(12), 2027-2036.

Varejão, E.V., Bellato, C.R., Fontes, M.P., Mello, J.W. (2011). Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 172, 631–642.

Vicalvi, M. A., Costa, M. P. A., & Kowsmann, R. O. (1978). Depressão de Abrolhos: uma paleolaguna holocênica na plataforma continental leste brasileira. *Bol. Tec. Petrobrás*, 21(4), 279-286.

Veira, V. S., Menezes, R. G. D. (2015). *Geologia e recursos minerais do estado do Espírito Santo*. CPRM.

Vieira, J. M., Romero, R. E., Ferreira, T. O., & Júnior, A. (2012). Contribution of amorphous material in the genesis of cohesive horizons of Ultisols in Ceara Coastal Plains. *Revista Ciência Agronômica*, 43(4), 623-632.

Viera, E. V., Lins, F. A. F. (1997). Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão.

Vitre, R.D., Belzile, N., Tessier, A. (1991). Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1480–1485.

Wang, J., Du, H., Xu, Y., Chen, K., Liang, J., Ke, H., ... & Wang, W. (2016). *Environmental and Ecological Risk Assessment of Trace Metal Contamination in*

Mangrove Ecosystems: A Case from Zhangjiangkou Mangrove National Nature Reserve, China. BioMed research international, 2016.

Warwick, R. (1986). A new method for detecting pollution effects on marine macrobenthic communities. *Marine biology*, 92(4), 557-562.

Wedepohl K.H. (Ed.). 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, v. 2. 618p.

WHO - World Health Organization, 1989. Disponível em: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/>.

Winter M. 1998. Web-Elements. Disponível em: <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements>. Acessado em 10 nov 2017.

Wurl, J., Mendez-Rodriguez, L., Acosta-Vargas, B. (2014). Arsenic content in groundwater from the southern part of the San Antonio-El Triunfo mining district, Baja California Sur, Mexico. *J. Hydrol.* 518, 447–459.

Xu, F., Hu, B., Yuan, S., Zhao, Y., Dou, Y., Jiang, Z., Yin, X. (2018). Heavy metals in surface sediments of the continental shelf of the South Yellow Sea and East China Sea: Sources, distribution and contamination. *Catena*, 160, 194-200.

Xu, F., Tian, X., Yin, X., Yan, H., Yin, F., Liu, Z. (2015). Trace metals in the surface sediments of the eastern continental shelf of Hainan Island: Sources and contamination. *Marine pollution bulletin*, 99(1-2), 276-283.

Xu, Y., Sun, Q., Yi, L., Yin, X., Wang, A., Li, Y., Chen, J. (2014). The source of natural and anthropogenic heavy metals in the sediments of the Minjiang River Estuary (SE China): implications for historical pollution. *Science of the Total Environment*, 493, 729-736.

Zagatto, P. A., Bertoletti, E. *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008. 472 p.

Zhou, X., Li, A., Jiang, F., Meng, Q. (2010). A preliminary study on fingerprinting approach in marine sediment dynamics with the rare earth elements. *Acta Oceanologica Sinica*, 29(4), 62-77.