



Número: 422/2010
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

LUDIMILA BERNO

***SAZONALIDADE GEOQUÍMICA MULTI-ELEMENTAR EM DIFERENTES FRAÇÕES
GRANULOMÉTRICAS DE SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-
CUBATÃO (SP)***

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

CAMPINAS - SÃO PAULO

Agosto – 2010

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

Berno, Ludimila.
B457s Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações
granulométricas de sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP) /
Ludimila Berno -- Campinas, SP.: [s.n.], 2010.

Orientador: Wanilson Luiz Silva
**Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências.**

1. Sazonalidade. 2. Geoquímica. 3. Materiais granulados. 4. Sedimentos
estuarinos – Santos (SP). 5. Sedimentos estuarinos – Cubatão (SP). I. Silva,
Wanilson Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III.
Título.

Título em inglês. Multi-elemental geochemical seasonality in different grain-size fractions of
sediments at the Santos-Cubatão estuarine system (SP).

Keywords: - Seasonality;
- Geochemistry;

- Granular materials;
- Estuarine sediments – Santos (SP);
- Estuarine sediments – Cubatão (SP).

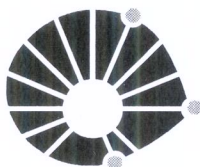
Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências.

Banca examinadora: - Wanilson Luiz Silva;
- Jefferson Mortatti;
- Ricardo Perobelli Borba.

Data da defesa: 31/08/2010

Programa de Pós-graduação em Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTORA: Ludimila Berno

**“Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações granulométricas
de sedimentos do sistema esturiano de Santos – Cubatão/SP”**

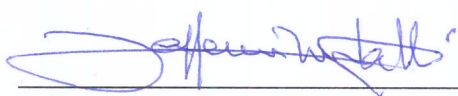
ORIENTADOR: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Aprovada em: 30 / 08 / 2010

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva  - Presidente

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba 

Prof. Dr. Jefferson Mortatti 

Campinas, 30 de agosto de 2010.

Aos meus pais e ao orientador Wanilson
pelos ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Wanilson Luiz Silva pela indispensável orientação e pelo apoio durante todo o período de elaboração, desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (processos nº 2004/00059-6 e 2008-11511-8) no qual este trabalho esteve integrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido na forma de bolsa de estudo.

Ao Instituto de Geociências (IG) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo suporte para a realização deste projeto.

Aos professores do IG – UNICAMP por compartilharem seus valiosos conhecimentos.

Aos professores doutores Wilson Machado e Ricardo Perobelli Borba pelas discussões e sugestões no exame de qualificação.

Aos professores doutores Jefferson Mortatti e Ricardo Perobelli Borba pelas discussões e sugestões durante a defesa desta dissertação.

Aos funcionários do IG-UNICAMP, em especial à Valdirene por ser sempre tão gentil e solícita.

A minha amiga Veridiana pela hospedagem em Campinas no período inicial deste trabalho e pelo convívio.

Aos colegas Érico, Sérgio, Carolina, Winston, Patrícia e Tehra pelo convívio acadêmico.

Aos meus pais pelo apoio, exemplo de vida, carinho e incentivo constante neste e em outros projetos.

A minha irmã Ludinéia pelo apoio e incentivo no período inicial deste trabalho.

Ao meu companheiro Rodrigo pelo apoio e carinho na etapa final da construção deste trabalho e em outros projetos.

“A ignorância gera confiança com mais frequência do que o conhecimento: são aqueles que sabem pouco, e não aqueles que sabem muito, que tão positivamente afirmam que esse ou aquele problema jamais será resolvido pela ciência.”

Charles Darwin, naturalista

BIOGRAFIA

LUDIMILA BERNO nasceu em Saltinho, interior de São Paulo, 180 km da capital. Em março de 2002 iniciou o Curso Superior de Tecnologia em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas, no campus de Limeira, graduando-se em dezembro de 2005. No primeiro ano deste curso foi bolsista trabalho no projeto de extensão universitária, com educação ambiental na formação de professores em escolas públicas no município de Limeira (SP). Trabalhou de 2002 a 2006 como agente de zoonoses no Centro de Controle de Zoonoses da Prefeitura Municipal de Piracicaba, sendo que em 2004 atuou no gerenciamento de resíduos sólidos deste município com aplicabilidade no Plano Diretor de Resíduos Sólidos na Secretaria de Meio Ambiente. Em fevereiro de 2006 iniciou suas atividades didáticas nos cursos técnicos de meio ambiente e de segurança do trabalho. Em 2009 iniciou seus trabalhos como consultora ambiental na área de licenciamento ambiental e de gerenciamento de áreas contaminadas. Em março de 2007 iniciou o curso de Mestrado em Geociências – área de Geologia e Recursos Naturais no Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Atualmente trabalha com gerenciamento de áreas contaminadas na Refinaria de Paulínia – PETROBRAS.

Principais publicações:

- Berno L., Luiz-Silva W. Geoquímica de elementos-traço em diferentes frações granulométricas em sedimentos de superfície do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba, PR. Geoquímica de Superfície, 2008. v. único. p. 1050.
- Berno L., Silva F.C. Utilização da caracterização do lixo domiciliar de Piracicaba-SP. In: International Conference on Engineering and Computer Education, 2007, Peruíbe, SP. As Novas Tecnologias para a Educação em Engenharia e Tecnologia, 2007.
- Berno L., Bacchini N., Soares J.E.A.T., Almeida G., Oliveira A.C., Oliveira Neto A.L. 2004. Avaliação da Toxicidade do sedimento do córrego do Enxofre, Piracicaba-SP, utilizando *Daphnia Similis*. In: ECOTOX 2004 - VIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, 2004, Florianópolis - SC. Caderno de Resumos, 2004. v. 8. p. 50-50.
- Andrade C.F., Queiroz C.H.S., Trevisane R.C G., Berno L. DENGUE NA UNICAMP. In: XII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2004, Campinas, SP. XII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2004.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	7
3.1 Área de estudo	7
3.2 Histórico de ocupação e de contaminação do sistema estuarino de Santos-Cubatão.....	10
3.3 Amostragem	11
3.4 Tratamento das amostras e estimativa da matéria orgânica	12
3.5 Determinações químicas	12
3.6 Tratamento dos dados.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
4.1 Textura e matéria orgânica dos sedimentos.....	15
4.2 Caracterização geoquímica dos sedimentos.....	17
4.3 Sazonalidade geoquímica e suas implicações	23
5. CONCLUSÃO	32
6. REFERÊNCIAS	33
ANEXOS (I, IIa, IIb, III)	43 a 50

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa simplificado do sistema estuarino de Santos-Cubatão e a localização dos sítios amostrados. Adaptado de Matos (2002). 9
- Figura 2. Granulometria obtida por difração de laser em sedimentos de inverno do presente estudo (amostras totais em triplicata; setembro/2005). A parte esquerda do gráfico exibe as proporções de areia e silte-argila das amostras em cada rio, enquanto à direita, um refinamento da textura é mostrado. Os termos descritivos são aqueles de Wentworth (1922).16
- Figura 3. Fatores de enriquecimento (média de três amostras) das concentrações dos elementos investigados no verão e inverno (textura integral): (a) rio Casqueiro, (b) rio Cascalho, (c) rio Cubatão, (d) rio Capivari e (e) rio Morrão.20
- Figura 4. Análise de componentes principais (PCA) de dados geoquímicos (incluindo LOI) de verão (N = 50) plotada segundo os fatores 1 e 2 (a); e a relação entre o fator 1 do PCA e o fatores de enriquecimento médio (b) e máximo (c) dos elementos nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão. A separação de elementos geogênicos e contaminantes é indicada, destacando (hachura) aqueles mais fortemente anômalos. O Hg, embora contaminante em (b) e (c), plota no campo geogênico em (a) – detalhes no texto.22
- Figura 5. Razões de concentrações verão/inverno normalizadas pelo Li em diferentes granulometrias de sedimentos do rio Morrão (< 177 μm , <63 μm e sedimento total). Fatores de enriquecimento (FE) para os sedimentos totais (amostragem de verão) também são mostrados. LOI = perda ao fogo em 550 °C.25
- Figura 6. Razões de concentrações verão/inverno normalizadas pelo Li em diferentes granulometrias (< 177 μm , <63 μm e sedimento total) de sedimentos dos rios (a) Casqueiro, (b) Cascalho, (c) Cubatão e (d) Capivari. Fatores de enriquecimento (FE) para os sedimentos totais também são mostrados. LOI = perda ao fogo em 550 °C.27
- Figura 7. Resumo do anuário de produção siderúrgica (aço) à montante da estação de amostragem no rio Morrão (IBS 2004, 2005 e 2006).29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Médias ($n = 3$) e desvios padrões (DP) de concentrações percentuais de matéria orgânica (perda ao fogo a 550 °C) em diferentes frações granulométricas de sedimentos dos rios estudados.	18
---	----



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

Sazonalidade geoquímica multi-elementar em diferentes frações granulométricas de sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)

Ludimila Berno

RESUMO

O sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP) está localizado em uma das áreas mais industrializadas da América Latina. Os estuários são ambientes de grande complexidade, onde ocorrem interrelações entre componentes geológicos, físicos, biológicos e químicos. O histórico de contaminação desse ambiente estuarino, decorrente de diferentes atividades antrópicas, pode resultar em altos níveis de contaminação, e os sedimentos podem representar uma fonte latente de elementos-traço para o ambiente aquático. Com o objetivo de investigar a variabilidade geoquímica sazonal de elementos-traço, os sedimentos de superfície dos principais rios deste sistema estuarino (Casqueiro, Cubatão, Cascalho, Morrão e Capivari) foram amostrados no inverno e no verão. Concentrações químicas multi-elementares em diferentes granulometrias ($<63\ \mu\text{m}$, $<177\ \mu\text{m}$ e total), obtidas por ICP-MS, e os níveis de matéria orgânica foram relacionados. As texturas dos sedimentos estudados apresentaram característica silto-argilosa (64 a 87%). Os maiores níveis de matéria orgânica foram encontrados nos sedimentos do rio Morrão (10,92 a 12,05%), porém não foi observada relação com a granulometria. Em geral, os metais e metalóides foram mais concentrados na textura silto-argilosa, mas isso não foi sistemático para todo o ambiente. Considerando fatores de enriquecimento, anomalias geoquímicas foram encontradas para os elementos Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Hg, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr especialmente no rio Morrão. Com exceção do rio Capivari, o Hg e o P foram os únicos elementos que se apresentaram anômalos nos demais rios investigados. Elementos como Al, As, Cs, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Ti e V apresentaram comportamento geogênico ao longo de todo o ambiente deste estudo. A sazonalidade geoquímica foi notificada claramente nos sedimentos do rio Morrão e parece não ocorrer para a maioria dos elementos tratados nos demais rios investigados. Em geral, foi observado um maior enriquecimento dos elementos contaminantes durante o verão, provocando uma diminuição relativa dos elementos geogênicos nesta estação. O contrário ocorreu durante o inverno. Este trabalho mostrou que o incremento nos níveis de contaminação favorece a flutuação sazonal das concentrações de elementos nos sedimentos. Possivelmente, a sazonalidade associada aos elementos contaminantes pode estar ligada ao fato de estes elementos ocuparem posições mais instáveis em fases minerais e não-minerais do ambiente sedimentar. Isso possibilita uma maior mobilização da carga de elementos contaminantes em função das variações das condições físicas e/ou químicas do meio (pH, Eh, salinidade), se comparada aos elementos geogênicos mais estáveis no ambiente.

Palavras-chave: sazonalidade geoquímica, granulometria, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP).



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

Multi-elemental geochemical seasonality in different grain-size fractions of sediments at the Santos-Cubatão estuarine system (SP)

Ludimila Berno

ABSTRACT

The Santos-Cubatão estuarine system (SP) is located in one of the most industrial areas in Latin America. Estuaries are environments of great complexity where there is an interrelation among geological, physical, biological, and chemical compounds. The contamination history at this environment is a result of different anthropic activities which can be high, and the sediments can represent a significant source of trace elements to aquatic environment. By investigating the seasonal geochemical range of trace elements, the surface sediments of the main rivers from this estuarine system (Casqueiro, Cubatão, Cascalho, Morrão, and Capivari) were sampled in the winter and summer. Multi-elemental chemical concentrations in different grain-size ($<63\ \mu\text{m}$, $<177\ \mu\text{m}$ and total), gotten by ICP-MS, and the organic matter level were related. The texture of the studied sediments presented silt-clay characteristics (64 to 87%). The highest levels of organic matter were found in the sediments of Morrão River (10.92 to 12.05%), however, no direct relation with the grain-size. In general, the metals and metalloids were more concentrated in the silt-clay texture, but it was not systematic to the entire estuary. Regarding enrichment factors, geochemical anomalies were found to the following elements Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Hg, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn, and Zr, mainly in Morrão River. The only elements that were presented anomalous in every river studied, except in Capivari River, were Hg and P. Elements as Al, As, Cs, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Ti, and V presented geogenic behavior all along the environment of this study. The geochemical seasonality was clearly seen in the sediments of Morrão River, but not conclusive to most elements in the other rivers. In general, it was observed a higher enrichment of contaminant elements during the summer, causing a relatively decrease of geogenic elements in that season. However, the opposite happened during the winter. This work shows that the increment in the contamination level contributes to the seasonal fluctuation of the element concentrations in the sediments (e.g. Morrão River). The seasonality associated to the contaminant elements can be regarded to the fact that these elements occupy more unstable positions in mineral and non-mineral phases of the sedimentary environment, leading to a great mobilization of contaminant elements load caused by the physical and/or chemical range of conditions of the environment (mainly, pH, Eh and salinity), when compared to the more stable geogenic elements in the environment.

Keywords: geochemical seasonality, grain-size, Santos-Cubatão estuarine system (SP).

1. INTRODUÇÃO

Os ambientes estuarinos estão sujeitos a transformações ocasionadas não só pela ocupação urbana, mas também pela contaminação causada pelas diversas atividades antrópicas. Esse fato coloca em risco o equilíbrio de importantes ecossistemas, como, por exemplo, os manguezais, ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestres e marinhos. Os manguezais são característicos de regiões tropicais e subtropicais. Influenciados pelas dinâmicas da maré e fluvial, a riqueza em nutrientes faz deles a base para o desenvolvimento e sobrevivência de inúmeras espécies de organismos (Schaeffer-Novelli 1995, Nizoli 2007). Neste contexto, encontra-se o sistema estuarino de Santos-Cubatão (Estado de São Paulo), o qual, devido à presença de um dos mais importantes complexos industriais da América Latina (Pólo Industrial de Cubatão), tem sido reconhecido como um ambiente contaminado por substâncias orgânicas e inorgânicas (Boldrini 1990, Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006, 2008). As indústrias instaladas nesse pólo são de natureza química, petroquímica, de fertilizantes e siderúrgica, tendo como consequência a contaminação por nutrientes, metais-traço, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e radionuclídeos (Braga *et al.* 2000, Silva *et al.* 2006, Machado *et al.* 2008, Luiz-Silva *et al.* 2008, Nizoli & Luiz-Silva 2009).

Os ambientes estuarinos são propícios à concentração de contaminantes (e.g. metais pesados) devido à elevada dinâmica de sedimentação que é influenciada diretamente pelo regime das marés, o qual provoca deposição e erosão de sedimentos. Neste cenário, a mistura das águas doces continentais e salinas marinhas promove o processo de floculação, característico de estuários, permitindo a deposição de sedimentos finos e, com eles, os metais e metalóides (Boldrini & Navas-Pereira 1987, Siqueira *et al.* 2004). Este processo é intensificado nos gradientes de salinidade, onde a interação entre as partículas floculadas ocorre mais frequentemente (Patchineelam *et al.* 1987). Como consequência da deposição dessas partículas nos sedimentos, os estuários atuam como barreira na sorção (absorção/adsorção) de elementos químicos para os oceanos.

O papel dos sedimentos em um cenário impactado tem merecido atenção devido à sua capacidade de concentrar os metais-traço presentes na coluna d'água. Além disso, os elementos químicos em concentrações anômalas nos sedimentos podem vir a ser biodisponíveis. Segundo Nordberg *et al.* (2004), a biodisponibilidade é o grau de absorção de uma substância por um organismo vivo comparado a um sistema padrão. Nesse sentido, o grau de toxicidade nos organismos bentônicos pode chegar aos seres humanos através do consumo desses últimos, (Harbison 1986, Lacerda & Marins 1997).

A distribuição entre as fases particulada e dissolvida é um dos mais importantes mecanismos no controle do transporte de poluentes em sedimentos estuarinos (Harbison 1986). A precipitação de elementos contaminantes (e.g. metais) nos sedimentos é influenciada pela distribuição de diversos parâmetros como a salinidade, o pH, o Eh (potencial redox), potencial iônico, presença de óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e argilominerais (Kennish 1995, Lacerda & Marins 1997, Licht 1998). Em função da variação do pH e do Eh, estes podem fazer com que os óxidos de Fe-Mn e argilominerais dos sedimentos fiquem aptos a sorção através de troca iônica (Licht 1998). Desse modo, o processo de oxidação nos sedimentos libera os metais, antes encontrados sob a forma de compostos estáveis (como sulfetos), tornando-os disponíveis para passar para a coluna d'água (Hypolito *et al.* 2005, Oliveira *et al.* 2007, Onofre *et al.* 2007).

Em uma avaliação ambiental também é importante considerar a produtividade de águas superficiais, aporte de materiais de origem continental para o estuário, assim como os índices de sedimentação e de distribuição granulométrica dos sedimentos (Meyers 1997, Hortellani *et al.* 2008). A alta produtividade e a manutenção do balanço ecológico do ambiente costeiro estão diretamente relacionadas com os nutrientes fornecidos por várias fontes, como as trocas flúvio-estuarinas e as precipitações pluviométricas (Siqueira *et al.* 2000). De maneira geral, as características dos compostos orgânicos depositados em sedimentos têm sido amplamente utilizadas na correlação de diversos processos relacionados aos índices de sedimentação e distribuição sedimentar (Meyers 1997).

Em geral, o tamanho das partículas e o grau de cristalinidade dos argilominerais são fatores que influenciam na sorção/retenção de contaminantes na superfície das

partículas dos sedimentos estuarinos (Dias & Lima 2004). Os metais contaminantes são associados aos finos grãos do sedimento, pois nessas partículas é alta a razão área de superfície/volume, o que aumenta a capacidade de sorção. Ademais, a ligação com os grãos finos, a sorção pelos hidróxidos de ferro e de manganês e a associação com matéria orgânica são mecanismos que favorecem a acumulação de metais nos sedimentos (Förstner 1982). Neste aspecto, as partículas orgânicas tendem a ser adsorvidas nas frações de argilas, formando complexos e produzindo o enriquecimento orgânico do sedimento (Vinatea & Andreatta 2006).

A matéria orgânica pode formar complexos organometálicos e quelatos solúveis com metais e metalóides, onde os elementos com baixo potencial iônico apresentam a mesma solubilidade que as dos cátions (Harbison 1986, Licht 1998). No equilíbrio, o íon sulfeto compete sucessivamente com qualquer outro ligante de íons metálicos, dissolvidos na água intersticial ou no sedimento (Carvalho 2001). Em sedimentos anóxicos, o sulfeto é a fase ligante predominante no controle da concentração de metais. No entanto, o controle da mobilidade ou retenção dos elementos-traço na interface sedimento-água se relaciona ao estado de oxidação do meio e aos diferentes teores de matéria orgânica e substâncias húmicas nos sedimentos (Degens *et al.* 1991). Nesse sentido, a matéria orgânica tem grande afinidade por cátions de metais e metalóides formando complexos, promovendo grande correspondência entre a quantidade de matéria orgânica no sedimento e os níveis de metais (Harbison 1986, Muniz *et al.* 2004, Moreira *et al.* 2006).

Investigações detalhadas envolvendo vários metais na fração silte-argila de sedimentos de superfície de vários rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão foram realizadas nos anos de 1997 e 1998 (Luiz-Silva *et al.* 2006). Neste estudo, verificou-se que as concentrações de metais e outros contaminantes dos sedimentos podem estar relacionadas a fatores sazonais, cujos teores multi-elementares podem oscilar ao longo do ano (Luiz-Silva *et al.* 2006). Estudos na área estuarina de Mai Po (Hong Kong) têm mostrado, por exemplo, que fatores sazonais (pH, Eh e salinidade) afetam a mobilidade de contaminantes metálicos na interface sedimento-água (Lau & Chu 1999, 2000). Outro exemplo é a Baía de Sepetiba, no Rio de Janeiro, onde se verificou que há variações temporais nas condições físico-químicas de águas intersticiais de sedimentos

costeiros, resultando no transporte do Mn do sedimento para água superficial (Gueiros *et al.* 2003). Não obstante, diferentes concentrações sazonais de metais em águas intersticiais de sedimentos costeiros no estuário de Scheldt, situado no Mar Norte, foram atribuídas às variações do potencial redox (Zwolsman *et al.* 1997). Neste sentido, o potencial redox é um importante fator controlador da retenção de muitos metais-traço nos sedimentos e, juntamente com o pH da água intersticial, pode alterar a concentração de metais dissolvidos e aumentar a sua disponibilidade nos organismos marinhos (Clark *et al.* 1998, Bahena-Manjarrez *et al.* 2002, Spencer 2002, Spencer *et al.* 2006).

Estudos relacionados à variabilidade sazonal de elementos contaminantes em sedimentos têm discutido a sorção destes constituintes em matrizes argilosas, assim como a relação das flutuações das concentrações dos metais às condições físico-químicas da água em contato com os sedimentos (Lau & Chu 2000, Otero *et al.* 2006). Por outro lado, a variabilidade sazonal das concentrações de metais-traço pode também estar associada às diferentes granulometrias dos sedimentos analisados, assim como aos conteúdos contrastantes de carbono orgânico nas amostras sob avaliação (Del Valls *et al.* 2002, Bahena-Manjarrez *et al.* 2002, Alagarsamy 2006).

As flutuações de salinidade são a principal característica dos estuários e podem ser outro fator importante no favorecimento da variabilidade geoquímica sazonal. No período de maior vazão dos rios que compõem este ambiente, o processo de mistura e diluição de sais contribui para o aumento de cargas iônicas nos sedimentos. Em contraste, no período de estiagem a concentração de sais contribui para a inversão da salinidade (Bahena-Manjarrez *et al.* 2002, Rosales-Hoz *et al.* 2003). Como verificado no estuário de Gironde (França), os metais em sedimento estão sujeitos à mobilização em água mais salina na estação quente e as variações sazonais destes constituintes químicos podem depender das condições hidrodinâmica dos fluxos de água doce para o estuário (Michel *et al.* 2000).

Aspectos importantes sobre a hidrodinâmica estuarina devem ser considerados no tocante à avaliação geoquímica sazonal. Estudos realizados no estuário Orwell, Inglaterra, constataram que as concentrações de metais eram geralmente maiores nos sedimentos durante o ciclo de maré alta (Mason & Wright 1999). Isso decorre do fato de

os metais em contato com o sedimento serem ressuspensos para a coluna d'água, devido ao aumento da carga iônica proveniente dos sais, concentrando maiores quantidades de cargas metálicas quando a influência marinha no estuário é maior (Griethuysen *et al.* 2005). Do mesmo modo, quando a atividade de onda diminui, metais como Fe, Mn, Cu e Zn presentes em materiais particulados observados nas regiões de Tamisa e Humber, Mar Norte, são localmente ressuspensos por causa da atividade da maré (Turner & Millward 2000).

No sistema estuarino de Santos-Cubatão alguns trabalhos relatam elevadas concentrações de metais nos sedimentos (Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006 e 2008, Nizoli 2007, Matamet 2007, Nizoli & Luiz-Silva 2009, Lima-Gonçalves 2009). Contudo, a maioria destes trabalhos fundamenta suas avaliações levando-se em conta a concentração total de metais, e poucos têm investigado a relação da concentração destes com diferentes épocas do ano. Luiz-Silva *et al.* (2006), por exemplo, mostraram haver variações sazonais nas concentrações de Cu, Cd, Hg, Mn e Pb nos sedimentos do rio Morrão, um dos mais contaminados do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Porém ainda há a necessidade de avaliar as possíveis interferências sazonais dos metais-traço nesse ambiente como um todo.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho avaliou a variabilidade geoquímica sazonal (inverno e verão) das concentrações multi-elementares em sedimentos de superfície do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

Alguns objetivos específicos foram estabelecidos para as análises sazonais:

- a) Avaliar o papel da matéria orgânica na fixação de metais no sedimento; e
- b) Relacionar a concentração de metais-traço em sedimento integral e nas frações granulométricas <177 e <63 μm .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

A definição dos setores avaliados no presente estudo partiu de uma revisão sobre o histórico da contaminação com metais-traço, baseada em relatórios de monitoramento do sistema estuarino de Santos-Cubatão publicados pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB 1981, 1989 e 2001) e pesquisas afins (e.g. Luiz-Silva *et al.* 2006), nos quais foram relacionados os contaminantes.

A área de estudo (Figura 1) encontra-se a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, no litoral do Estado de São Paulo. Está situada em uma planície litorânea envolvida pelas escarpas da Serra do Mar a norte, oeste e leste. O setor estuarino investigado é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar (localmente denominada Serra do Cubatão), a qual é geologicamente marcada por uma falha de expressão regional (falha de Cubatão) com direção NE, que põe em contato rochas de diferentes resistências à erosão, como rochas metassedimentares que incluem xistos, filitos, quartzitos e rochas cálcio-silicatadas no bloco norte, e um complexo gnáissico migmatítico ao sul. O relevo escarpado da região limita a faixa estuarina a um estreito segmento de terra que integra a Baixada Santista (Luiz-Silva *et al.* 2006).

O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é tropical úmido sem estação seca definida, com temperaturas médias variando de 18 °C próximo a Serra do mar, e 25 °C na costa. A precipitação anual varia de 2.500 a 4.000 mm (Klumpp *et al.* 1996). O índice de pluviosidade acumulada registrada em 90 dias antes de cada amostragem sedimentar realizada no presente estudo foi de 358 mm (junho a setembro de 2005) e 637 mm (dezembro de 2005 a fevereiro de 2006) (CPTEC/INPE 2009).

Segundo Oliveira (2005), a circulação atmosférica local é dominada pela brisa marítima e pelas massas de ar tropical atlântica e polar. A variação da maré não é muito grande na área do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Considerando o período de coleta de amostras deste estudo, em setembro de 2005, a menor maré

esteve em -0,2 m nos dias 16, 17 e 18. As maiores marés apresentaram altura de 1,5 m nos dias 04, 05, 06 do mesmo mês. Em fevereiro de 2006, as menores marés foram de -0,1 m nos dias 26, 27 e 28, e as maiores marés foram de 1,6 m nos dias 25, 26, 27 e 28 deste mês (DHN 2009). No Anexo I é mostrado um gráfico com os dados de índice pluviométrico e de amplitude das marés na área de estudo.

O sistema estuarino de Santos-Cubatão compreende aproximadamente 30 km² e cobre parte dos manguezais entre as cidades de Cubatão (situada à montante dos rios investigados) e Santos (à jusante). Uma das principais via de despejo de efluentes industriais é a região da bacia de evolução do canal de acesso da Cosipa, no largo do Caneu, sendo classificada como área mais crítica da Baixada Santista quanto à contaminação dos sedimentos (CETESB 2001).

A área deste estudo inclui setores (um sítio de coleta em cada rio) dos rios Casqueiro (sítio RA), Cascalho (sítio GI), Capivari (sítio GL), Cubatão (GA) e Morrão (GJ). Os rios Morrão e Cubatão sofrem influência direta de lançamentos de efluentes industriais, enquanto os rios Casqueiro e Cascalho são mais afetados pelo lançamento de efluentes domésticos. Já o rio Capivari está mais distante dos pontos de lançamento de efluentes industriais e domésticos.

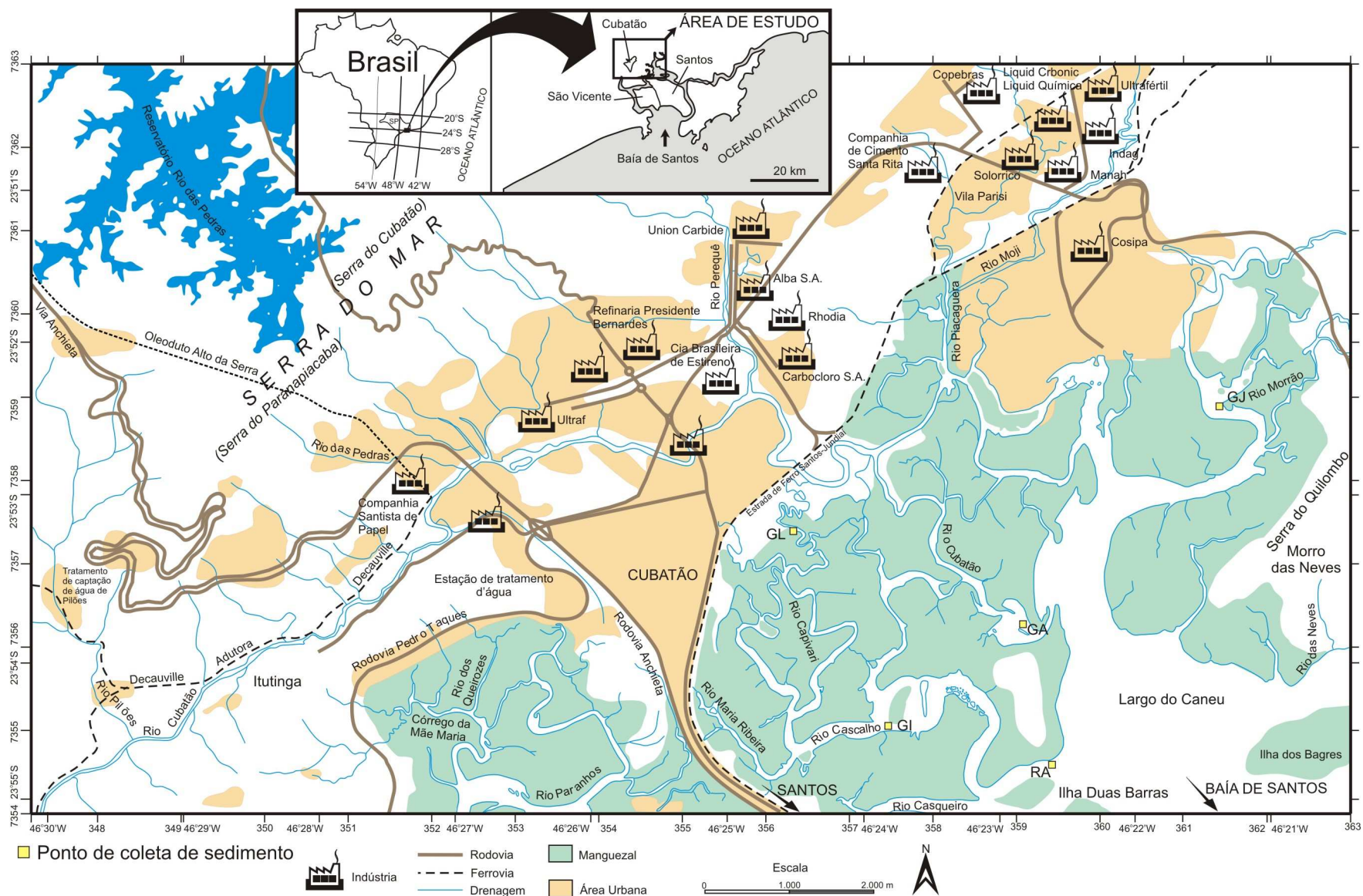


Figura 1. Mapa simplificado do sistema estuarino Santos-Cubatão e a localização dos sítios amostrados. Adaptado de Matos (2002).

3.2 Histórico de ocupação e de contaminação do sistema estuarino de Santos-Cubatão

A situação geoquímica do sistema estuarino de Santos-Cubatão tem sido documentada ao longo das três últimas décadas, traduzida em valores anômalos de concentração de elementos-traço na água, nos sedimentos e na biota (CETESB 1981, 1989, Boldrini & Navas-Pereira 1987, Luiz-Silva *et al.* 2002, 2006, 2008). Com a implantação nos anos de 1950 do mais importante complexo petroquímico da América Latina, o Pólo Industrial de Cubatão (Adams 1991), a área deste estuário foi impactada pela emissão descontrolada de sólidos, efluentes industriais e gases de indústrias químicas, petroquímicas, de fertilizantes e de uma grande siderúrgica. Na década de 1950, Cubatão dispunha como razões determinantes para a implantação de um pólo industrial a relativa abundância de água de boa qualidade provenientes das bacias hidrográficas do município, infra-estrutura de energia elétrica e contava com a proximidade de um porto de mar (Porto de Santos) para a exportação e importação de matéria prima (Couto 2003).

Com o desenvolvimento industrial, vieram os problemas ambientais na região. Em função das descargas de efluentes industriais, este sistema estuarino tem sido considerado um dos cenários costeiros mais seriamente contaminados do mundo. A inauguração de uma Indústria Química em 1955 foi o marco inicial da industrialização no pólo de Cubatão. Em 1963 foi instalada uma indústria siderúrgica que, após sua privatização em 1993, estima-se uma produção de aproximadamente 9,5 milhões de toneladas de aço/ano (Couto 2003), embora sua capacidade instalada de produção seja de 12 milhões de toneladas/ano de produtos siderúrgicos. Este setor industrial detém ainda um complexo ferroviário e um porto privado que movimentam o minério necessário à fabricação do aço e os produtos gerados (USIMINAS 2005).

Os anos de 1970 foram os anos da indústria de fertilizantes, com a primeira fábrica de grande porte instalada no início daquela década, com produção de amônia, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, fosfato mono e di-amônico. Considerando apenas a maior fábrica da região, sua produção total de componentes de fertilizantes e derivados chega a 2,08 milhões de toneladas/ano (FOSFERTIL 2005, Couto 2003).

Apesar dos impactos industriais na área do sistema estuarino de Santos-Cubatão atestados especialmente por CETESB (2001), apenas nos anos 2000 estudos sobre vários aspectos geoquímicos dos sedimentos e águas foram realizados com mais frequência, destacando-se trabalhos como os de Siqueira *et al.* (2004), Hortellani *et al.* (2005), Oliveira (2005), Luiz-Silva *et al.* (2002, 2006, 2008), Matamet (2007), Machado *et al.* (2008), Nizoli & Luiz-Silva (2009) e Sanders *et al.* (2010).

3.3 Amostragem

Foram coletadas amostras de sedimentos de superfície nos principais rios que compõem o cenário estuarino, envolvendo cinco sítios de amostragens distribuídos nos principais setores contaminados do estuário (conforme Luiz-Silva *et al.* 2006) – (Figura 1). As campanhas de amostragem foram realizadas em diferentes épocas do ano, durante o mês de setembro de 2005 (inverno), representando períodos mais secos, e no mês de fevereiro de 2006 (verão), representando períodos chuvosos. Em cada sítio de amostragem foi delimitada uma área de 4 x 4 m (geoposicionada com GPS e piquete), possibilitando amostragens o mais semelhante possível em ambas as campanhas de coletas.

A coleta foi realizada no período da manhã, durante a maré vazante. As amostras foram coletadas manualmente com pá plástica em pequenas porções (~10 porções aleatórias) que compunham uma amostra composta. Em cada sítio de coleta, pelos menos três amostras compostas foram coletadas. Procurou-se amostrar os sedimentos com até 3 cm de profundidade máxima, representando o sedimento ativo de corrente (mais recentemente depositado). Cada amostra coletada (~5 kg) foi armazenada em sacos plásticos devidamente identificados e fechados hermeticamente.

3.4 Tratamento das amostras e estimativa da matéria orgânica

No laboratório, as amostras de sedimento foram homogeneizadas, secadas por liofilização (secagem por sublimação) e quarteadas (três alíquotas). Uma alíquota (~100 g) foi pulverizada em moinho com bolas de ágata e as duas outras alíquotas foram peneiradas separadamente (peneiras de nylon com 177 e 63 μm de abertura) em sistema orbital Ro-Tap, após desagregação cuidadosa dos torrões (pistilo de borracha). Somente após o peneiramento, a fração 63 μm e a < 177 μm foram pulverizadas com o mesmo tipo de moinho acima. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Geoquímica do IG-UNICAMP.

Para a determinação da granulometria, em uma alíquota (fração integral) de aproximadamente 3 g foi adicionada solução 40 g L⁻¹ de hexametáfosfato de sódio, seguindo-se de uma agitação por 24 h para dispersão das partículas. A amostra foi peneirada a 500 μm (nenhum material ficou retido na peneira) e a parte inferior a este valor foi analisada quanto à distribuição granulométrica por difração de laser, utilizando o equipamento CILAS 1064 e a escala granulométrica de Udden-Wentworth, conforme método descrito em Nizoli (2007).

Para determinação do valor estimado de matéria orgânica, utilizou-se a metodologia (modificada) de perda por ignição (Sutherland 1998, Heiri *et al.* 2001, Van Griethuysen *et al.* 2006). Em um cadinho, previamente tarado, adicionou-se aproximadamente 1 g de amostra *in natura*, secando-a em estufa a 105 °C por aproximadamente 16 horas (até peso constante). Após nova pesagem, as amostras foram conduzidas à mufla, onde a matéria orgânica foi calcinada durante 5 horas em temperatura de 550 °C.

3.5 Determinações químicas

A determinação das concentrações totais dos elementos de interesse (Ag, Al, As, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) nos sedimentos de superfície foi realizada

no Laboratório *Acme Analytical Laboratories* em Vancouver, Canadá (exceto Hg), por meio de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS; Perkin Elmer Élan 6000). Para isso, uma alíquota de 0,25 g foi adicionada a um frasco de teflon, no qual foi acrescentado 10 mL de solução multi-ácida de H₂O-HF-HClO₄-HNO₃ (na proporção 2:2:1:1). Em seguida, as amostras foram aquecidas em uma chapa térmica até a secura. Foi adicionado 4 mL de HCl 50% ao resíduo seguido de aquecimento em forno de microondas. Após o resfriamento, a solução foi transferida para o tubo teste de polipropileno e avolumado até 10 mL com HCl 5%. Particularmente o Hg foi analisado nas amostras de sedimento na *School of Earth and Ocean Science*, Universidade de Victoria (Canadá), por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com forno RA-915, instrumento Ohio Lumex com correção de background por efeito Zeeman (AAS-Zeeman). Detalhes adicionais para o procedimento utilizado podem ser encontrados em Telmer *et al.* (2002, 2005).

Para o controle da qualidade analítica, foram utilizados: um material de referência certificado produzido pelo *Canada Centre for Mineral and Energy Technology* (CANMET LKSD-3); um material de referência do laboratório *Acme Analytical Laboratories* (STD DST6); um material de referência certificado SRM 2709 (San Joaquin Soil, NIST – particularmente para as análises de Hg); além de replicatas e brancos. As diferenças percentuais relativas entre os valores certificados e os obtidos neste estudo para os materiais de referência, assim como as diferenças entre os valores de amostras replicatas, foram, em geral, inferiores a 15%.

3.6 Tratamento dos dados

A concentração dos elementos investigados neste estudo foi discutida em termo do fator de enriquecimento (FE), de acordo com a equação (adaptado de Grant 1986):

$$FE = (C_i/CR)_{\text{antropogênica}} / (C_i/CR)_{\text{background}}$$

Este fator quantifica a concentração do elemento de interesse (C_i) na amostra, em relação ao background geoquímico e a concentração antropogênica, cujas

heterogeneidades litogênicas (efeito das variações granulométricas e mineralógicas) são minimizadas com a introdução na equação do elemento normalizador ($CR = \text{concentração do elemento de referência}$). Dentre os normalizadores comumente empregados, o Li foi adotado neste trabalho por apresentar distribuição uniforme nas amostras analisadas e já ter sido testado em outros estudos realizados na área (Luiz-Silva *et al.* 2006, 2008). Para o background geoquímico (litogênico) multi-elementar da área, adotou-se aquele proposto por Luiz-Silva *et al.* (2008), o qual foi calculado a partir dos valores médios das concentrações dos elementos nos sedimentos integrais de camadas tão profundas quanto 200 e 220 cm do rio Morrão. Luiz-Silva *et al.* (2006) sugeriram uniformidade para o background geoquímico do sistema estuarino de Santos-Cubatão e, assim, a utilização dos sedimentos profundos do rio Morrão pode ser uma estimativa razoável. Proposta como esta tem sido bastante aplicada para a estimativa de valores de background em escalas regionais (Marins *et al.* 2004).

Outras ferramentas estatísticas utilizadas no presente estudo envolveram análise de variância (ANOVA, fator único) e análises de componentes principais (PCA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Textura e matéria orgânica dos sedimentos

Distribuições granulométricas dos sedimentos investigados são mostradas na Figura 2. Os resultados desta figura são médias de amostras em triplicata coletadas no inverno de 2005, cujos coeficientes de variação textural entre as amostras foram entre 0 e 12%. Os resultados mostram sedimentos silto-argiloso (64 a 87% em peso), com proporções de areia entre 36 e 13%, para os rios Cubatão, Cascalho e Casqueiro, enquanto o rio Capivari apresentou níveis significativos de areia (50%). Neste conjunto de rios dominou a granulometria no intervalo de silte-grosso a areia-fina (31 a 125 μm ; 20–26%). Estes sedimentos pobremente classificados indicam períodos com altos fluxos fluviais. Durante estes episódios, as partículas finas são transportadas em suspensão (incluindo re-suspensão), enquanto a fração mais grossa é transportada por arrasto (Luiz-Silva *et al.* 2008). Sedimentos essencialmente silto-argilosos (>99%) mais bem classificados, com acentuados níveis de argila (ca. 28%), foram encontrados no rio Morrão, contrastando com os demais rios investigados, sugerindo regime fluvial de baixa energia. Apesar disso, estudos mostraram que ao longo de perfis decimétricos no rio Morrão, embora haja uma predominância de sedimentos silto-argilosos, transições para camadas mais arenosas pouco espessas são frequentes, indicando regimes episódicos de alto fluxo fluvial neste ambiente (Luiz-Silva *et al.* 2008). Embora a Figura 2 esteja relacionada somente à granulometria obtida em sedimentos de inverno (setembro/2005), o mesmo perfil granulométrico deve se aplicar aos sedimentos coletados no verão (fevereiro/2006), pois se considera que o período entre as coletas não seja suficiente para alterar as características texturais dos sedimentos.

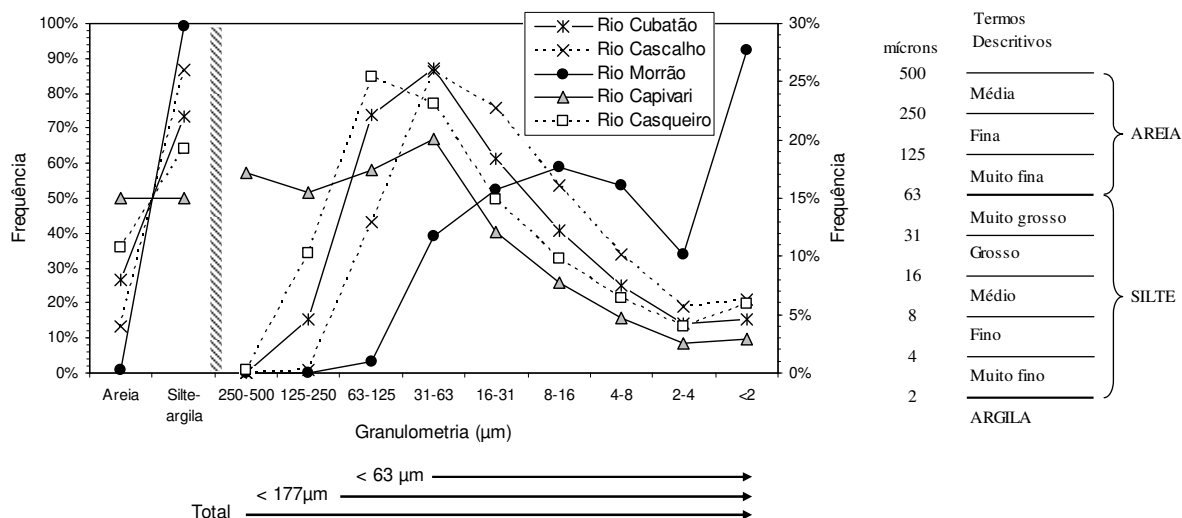


Figura 2. Granulometria obtida por difração de laser em sedimentos de inverno do presente estudo (amostras totais em triplicata; setembro/2005). A parte esquerda do gráfico exibe as proporções de areia e silte-argila das amostras em cada rio, enquanto à direita, um refinamento da textura é mostrado. Os termos descritivos são aqueles de Wentworth (1922).

As concentrações médias de matéria orgânica nas diferentes frações granulométricas (<63 μm , <177 μm e amostra integral) em sedimentos de superfície dos rios investigados são mostradas na Tabela 1. Em geral, os maiores níveis de matéria orgânica foram encontrados nos sedimentos do rio Morrão que apresentou também as menores variações deste componente (intervalo de 12,0–13,2% – amostra integral), quando comparadas aos rios Cascalho (7,4–12,3% – amostra integral), Casqueiro (5,0–9,4% – amostra integral), Cubatão (5,9–8,2% – amostra integral) e Capivari (3,9–3,5% – amostra integral). Apenas os sedimentos do rio Capivari (50% de areia e 50% de silte-argila) apresentaram uma relação sistemática entre a concentração de matéria orgânica e a textura da amostra, com o maior conteúdo orgânico na porção mais fina dos sedimentos. Nos demais rios investigados, esta relação não foi evidente. Isso sugere que a dinâmica do ambiente estuarino em meio à vegetação de mangue propicia a presença de matéria orgânica em diferentes estágios de fragmentação nos sedimentos. Luiz-Silva *et al.* (2008), que estudaram a relação entre o conteúdo de matéria orgânica e a textura dos sedimentos no rio Morrão, observaram correlação

positiva entre o conteúdo orgânico e a proporção de areia, e correlação negativa entre o conteúdo orgânico e a proporção de silte-argila. Estes autores sugeriram que partículas grossas de plantas contribuem para a composição de matéria orgânica nos sedimentos, uma situação esperada para uma área inter-maré próxima à vegetação de mangue. Glasby *et al.* (2004), que estudaram um estuário na Polônia, sugeriram que partículas grossas orgânicas podem representar agregados (flocos) compostos por argilominerais e matéria orgânica.

Na Tabela 1 verifica-se que as médias das concentrações de matéria orgânica nos meses investigados são levemente diferentes na maioria dos rios estudados. Com base em teste ANOVA, e considerando todas as frações granulométricas analisadas, os rios Casqueiro, Cubatão e Cascalho apresentaram concentrações médias do conteúdo orgânico mais elevado no verão (exceto na fração < 63 μm do rio Cubatão, com valores semelhantes entre inverno e verão). Ao contrário, os rios Morrão e Capivari apresentaram levemente maior concentração no inverno (exceto na fração < 177 μm do rio Morrão, cujos valores foram semelhantes entre inverno e verão).

4.2 Caracterização geoquímica dos sedimentos

Os Anexos IIa e IIb apresentam valores médios e desvios padrões das concentrações de 36 elementos e de perda ao fogo nas diferentes frações granulométricas e estações do ano estudadas. Os valores de concentração destes elementos nos folhelhos globais e os valores de background para a área de estudo (com base em Luiz-Silva *et al.* 2008) também são mostrados no Anexo IIa. A maioria dos elementos investigados (Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr) apresentou maiores concentrações nos sedimentos do rio Morrão (tanto no verão como no inverno). Este grupo de elementos apresentou coeficientes de variação (CV; apresentados no Anexo IIa,b) entre 31 e 164% (sedimentos totais). Em contraste, elementos como Al, As, Cs, Hg, K, Li, Mg, Na, Rb, S,

Ti e V apresentaram menores variações (CV entre 18 e 41%, exceto Hg, 61%; sedimentos totais), com os maiores valores de concentração especialmente nos sedimentos do rio Cascalho.

Tabela 1. Médias (amostras em triplicata) e desvios padrões (DP) de concentrações percentuais de matéria orgânica (perda ao fogo a 550 °C) em diferentes frações granulométricas de sedimentos dos rios estudados.

Rios	Setembro/2005 (inverno)						Fevereiro/2006 (verão)					
	<63µm		<177µm		Integral		<63µm		<177µm		Integral	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Casqueiro	7,60	0,64	4,98	0,64	6,60	0,56	8,50	0,12	6,70	1,07	9,40	0,52
Cubatão	7,78	0,05	5,87	0,06	7,33	0,31	7,90	0,18	7,43	0,06	8,23	0,06
Cascalho	9,43	0,38	7,77	0,35	7,37	0,32	11,57	0,46	11,78	0,34	12,30	0,10
Morrão	12,03	0,05	11,87	0,15	13,15	0,07	10,92	0,18	11,77	0,12	12,05	0,50
Capivari	9,97	0,38	7,03	0,57	3,95	0,10	8,63	0,67	5,22	1,17	3,53	0,31

Em geral, foi observada uma correlação positiva entre as maiores concentrações de elementos químicos e a granulometria mais fina dos sedimentos (<63 µm), particularmente nos rios Casqueiro, Capivari, Cubatão e, menos sistematicamente, nos rios Morrão (verão e inverno) e Cascalho (verão), como mostra o Anexo III. Possivelmente, os maiores níveis episódicos de matéria orgânica nos sedimentos totais (em detrimento dos finos) destes dois últimos rios (Tabela 1) pode exercer um controle maior na sorção de elementos do que a textura fina (influenciada por argilominerais), esta última rotineiramente destacada na literatura como indicada para avaliações ambientais (Truckenbrodt *et al.* 1995, Meyers 1997, Bendell-Young & Stecko 2000, Siqueira & Braga 2001, Santos *et al.* 2008).

Comparativamente à média dos folhelhos globais, os elementos mais fortemente anômalos na área de estudo, por ordem decrescente, foram P, Nb, Ta, Pb, U, Cd, Fe, S, Zn, Mn, Th, Sb, Y, Hf, Sr e Hg, com concentrações máximas superando os folhelhos

entre ~25 vezes (P) e ~1,7 vezes (Hg). Os demais elementos investigados no presente estudo mostraram concentrações próximas às dos folhelhos ($\pm 30\%$). Essa superioridade química é atribuída à contaminação resultante de efluentes industriais/urbanos historicamente lançados no ambiente (CETESB 2001). Assim, a avaliação dos elementos efetivamente anômalos foi feita por meio do fator de enriquecimento (FE) que leva em consideração o background geoquímico da própria área de estudo. No presente estudo, os valores de FE dos elementos investigados foram calculados na amostra de sedimento integral, utilizando os valores de background publicados por Luiz-Silva *et al.* (2008) – Figura 3. Seguindo a sugestão de Luiz-Silva *et al.* (2006), foram considerados anômalos os valores de FE > 2. Elementos com valores de FE anômalos foram encontrados especialmente no rio Morrão, destacando-se (por ordem decrescente) P, Nb, Cd, Sb, Ca, Pb, Sr, Mn, U, Ta, Zn, Fe, Cu, Bi, Hg, Y, Zr, Th, Cr, Ni, Hf e Be, com valores maiores no verão (FE entre 46 e 3 fatores) em detrimento ao inverno (38 a 2,6 fatores). Deste grupo de elementos fortemente anômalos no rio Morrão, Hg e P foram os únicos que se apresentaram anômalos nos demais rios investigados, com valores de FE entre 2,2 e 6,5 (exceto no rio Capivari). Merece destaque ainda anomalias menores e esporádicas de Sb, Ca, Sr, Zn e Cu em outros rios da área de estudo além do Morrão, com FE em geral < 3. Por outro lado, elementos como Al, As, Cs, Ga, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Sc, Ti, V foram os que apresentaram valores de FE > 2 em todos os rios investigados, exceto o K que alcançou FE = 3,3 no rio Capivari. Em resumo, com base no fator de enriquecimento, o rio Morrão é o mais contaminado, com anomalias multi-elementares, enquanto o rio Capivari apresenta seus sedimentos, em geral, com baixos níveis de enriquecimento dos elementos tratados no presente estudo. Rios como o Cascalho, Casqueiro e Cubatão mostraram valores de FE elevados especialmente com relação ao Hg e P (ocasionalmente Sb, Ca, Sr, Zn e Cu). Esse cenário de contaminação havia sido encontrado por Luiz-Silva *et al.* (2006) que estudaram a geoquímica deste ambiente estuarino (anos de 1997-1998) com base em extrações multi-elementares com água régia (amostras de sedimentos totais).

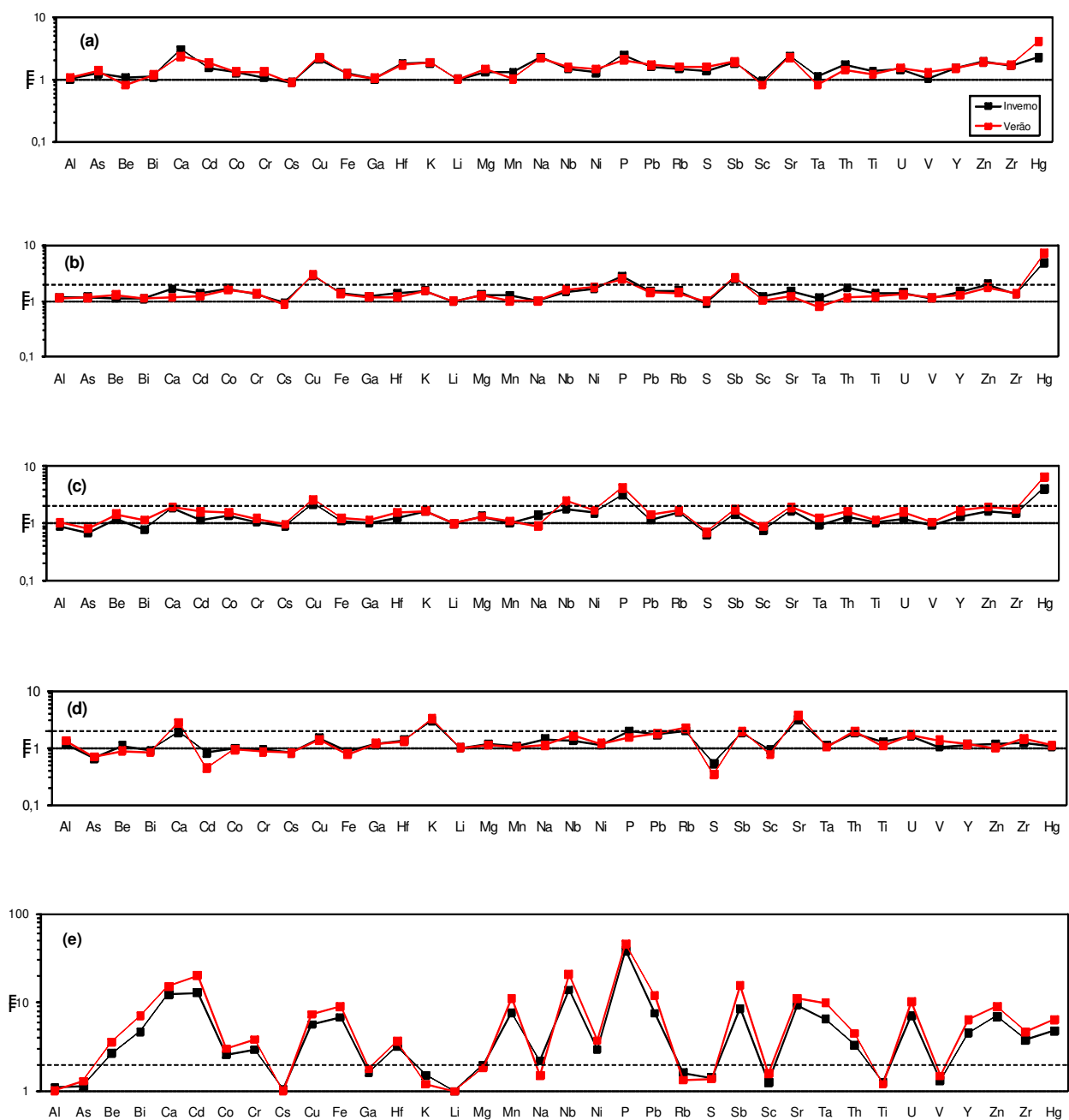


Figura 3. Fatores de enriquecimento (média de três amostras) das concentrações dos elementos investigados no verão e inverno (textura integral): (a) rio Casqueiro, (b) rio Cascalho, (c) rio Cubatão, (d) rio Capivari e (e) rio Morrão.

O grau de associação entre os elementos investigados neste estudo foi avaliado com base na análise de componentes principais (PCA; Figura 4a), considerando conjuntamente todos os resultados geoquímicos da amostragem de verão (frações <63 μm , <177 μm e amostra total) – a amostragem de inverno mostrou o mesmo comportamento e por isso não foi apresentada. Essa ferramenta estatística resume os principais padrões de variação geoquímica (afinidades e correlações), agrupando os elementos conforme as fontes (Luiz-Silva *et al.* 2008). Trata-se de uma ferramenta adotada em diversos campos do conhecimento, por ser um método simples e não-paramétrico de extração de informações relevantes de conjuntos de dados complexos (Shlens 2009). O PCA reduz a complexidade dos dados brutos a uma dimensão menor, revelando estruturas e padrões, levando-se em conta o grau de correlação entre os dados (neste estudo, as correlações entre as concentrações apresentadas no Anexo III). No PCA foram extraídos os dois primeiros fatores que explicaram 90,95% da variância total. O primeiro fator respondeu por 65,82% dessa variação, e o segundo, 25,13%.

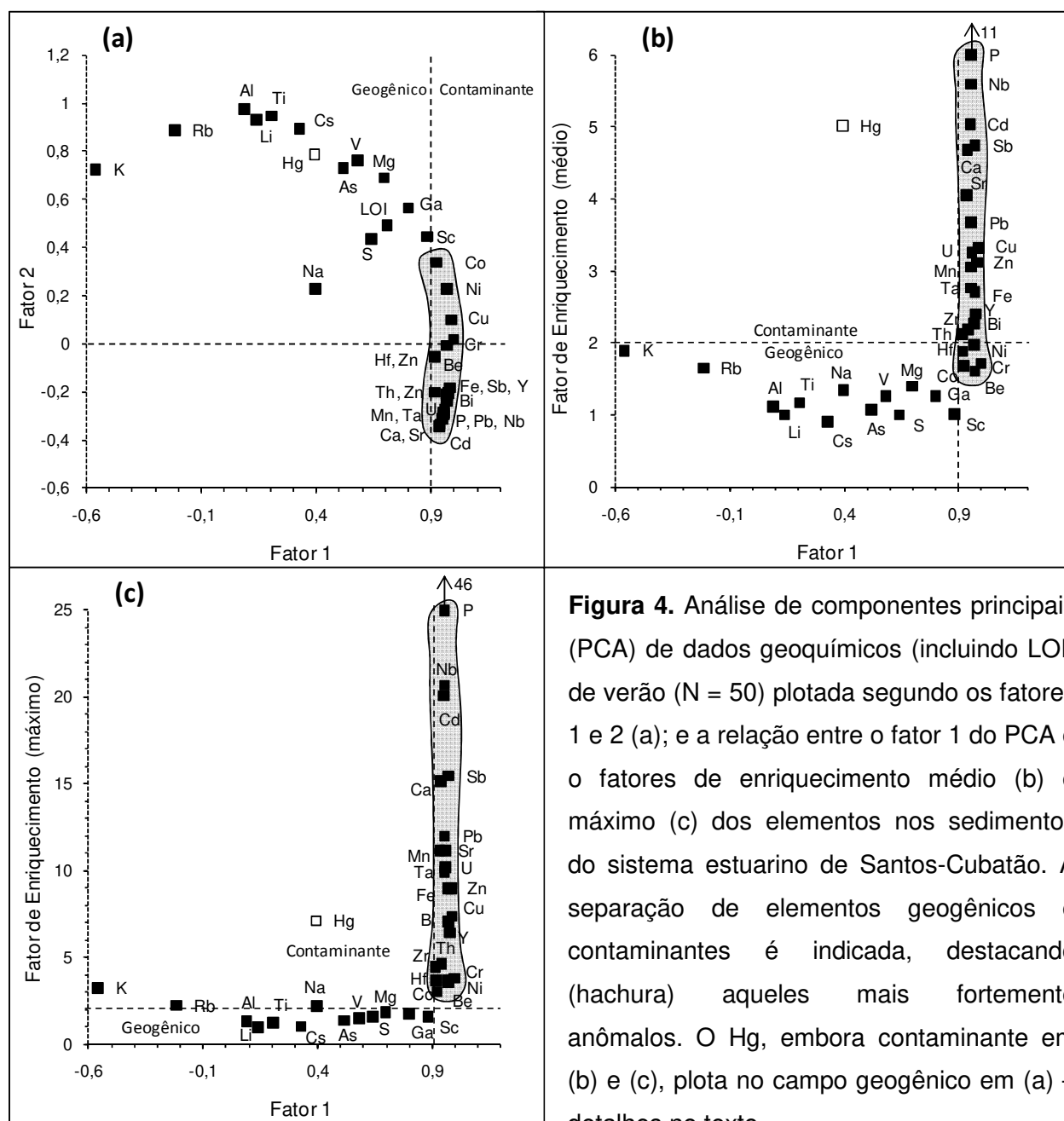


Figura 4. Análise de componentes principais (PCA) de dados geoquímicos (incluindo LOI) de verão (N = 50) plotada segundo os fatores 1 e 2 (a); e a relação entre o fator 1 do PCA e o fatores de enriquecimento médio (b) e máximo (c) dos elementos nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão. A separação de elementos geogênicos e contaminantes é indicada, destacando (hachura) aqueles mais fortemente anômalos. O Hg, embora contaminante em (b) e (c), plota no campo geogênico em (a) – detalhes no texto.

Como pode ser observado na Figura 4a, um conjunto de elementos em comum (Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr) apresentou o fator 1 > 0,9 e o fator 2 com carga entre 0,4 e -0,4. Esses elementos correspondem àqueles mais fortemente anômalos na área de estudo, com FE médio entre ~2 e 11 (Figura 2b) e FE máximos >2 até 46 (Figura 2c). Conforme já destacado anteriormente, o rio Morrão é o principal responsável pelas anomalias geoquímicas, respondendo pela maioria dos valores máximos (elementos contaminantes) mostrados

na Figura 4c. Vale destacar que se as amostras do rio Morrão forem excluídas do PCA, as amostras dos demais rios investigados não revelam os agrupamentos mostrados na Figura 4. Tal fato corrobora a influência deste rio nos padrões de variação geoquímica (afinidades) encontrados.

De acordo com Luiz-Silva *et al.* (2008), as fontes antrópicas do grupo de elementos contaminantes identificados na Figura 4 são especialmente as indústrias de fertilizantes e siderúrgica. Um caso peculiar mostrado na Figura 4 é o do Hg que, embora contaminante em praticamente todos os rios investigados (exceto o rio Capivari), conforme discutido acima, não plotou em associação com os demais elementos mais fortemente anômalos na área de estudo (Figura 4). Isso pode ser consequência de sua fonte distinta de contaminação (indústria de soda cáustica), conforme documentado por Luiz-Silva *et al.* (2006). A Figura 4 também mostra que elementos com os menores fatores de enriquecimento da área de estudo (origem mais geogênica; Al, As, Cs, Ga, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Sc, Ti, V) apresentaram PCA com cargas $<0,9$ para o fator 1 e $>0,2$ para o fator 2. O Hg parece mais associado com este grupo de elementos, possivelmente influenciado por sua frequente associação com matéria orgânica (Anexo III) representada pelo LOI nas Figuras 4a e b.

4.3 Sazonalidade geoquímica e suas implicações

Sazonalidades geoquímicas em sedimentos estuarinos podem estar ligadas a diferentes fatores, que vão daqueles associados ao ambiente sedimentar, até aqueles relacionados com taxa de produção industrial que pode ocasionar diferentes níveis de lançamento de metais e metalóides no estuário. Problemas com a representatividade das amostras e possíveis diferenças texturais nas matrizes utilizadas para as comparações são outros fatores complicadores que podem levar a equívoco de interpretação quanto à presença ou ausência de sazonalidade geoquímica. O problema da representatividade das amostras foi minimizado no presente estudo, ao se coletar amostras compostas e em triplicata, cujos resultados analíticos apresentaram desvios padrões baixos (Anexos IIa, IIb), geralmente com coeficiente de variação $< 20\%$. O

problema textural também foi minimizado, ao se investigar as concentrações multi-elementares em diferentes granulometrias de uma mesma amostra.

Como apresentado acima, o rio Morrão foi o que apresentou as maiores anomalias geoquímicas dentre todos os rios amostrados no presente estudo. Esse rio é também aquele que apresenta fontes de contaminação conhecidas e situadas à montante dos locais de amostragem, tais como indústria de fertilizantes e siderurgia (Luiz-Silva *et al.* 2008). Como resultado, pode ser um ambiente propício para uma avaliação sistemática da sazonalidade geoquímica nos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Para essa avaliação, razões verão/inverno de concentrações (normalizadas pelo Li) de todas as frações granulométricas investigadas são mostradas na Figura 5. A normalização é indicada para minimizar o efeito da variação da granulometria (Machado *et al.* 2008). Nesta figura, as razões >1 indicam concentrações maiores no verão, ao passo que as razões <1 indicam concentrações maiores no inverno, e a tendência de maiores valores de concentração nos sedimentos de verão parece evidente. Na Figura 5, pode ser notado que a matéria orgânica (LOI) mostrou razão verão/inverno ~ 1 , e isso é importante ao considerar as matrizes sedimentares sob comparação relativamente homogêneas neste aspecto. A evidência pró-verão das razões mostradas na Figura 5 é particularmente marcante para o grupo de elementos contaminantes, caracterizados por valores de FE significativos (Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Hg, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr). Não obstante, os elementos com comportamento mais geogênico já discutidos neste estudo mostraram, em geral, tendência de maior concentração nos sedimentos de inverno (Al, Cs, K, Mg, Na, Rb, S, Ti), exceto As, V, Ga e Sc que apresentaram levemente maiores concentrações no verão. Isso é consequência do efeito diluição provocado pela carga de elementos contaminantes nos sedimentos que deve ser, de fato, quem varia sazonalmente. Esse efeito diluidor foi também observado na mesma área por Machado *et al.* (2008).

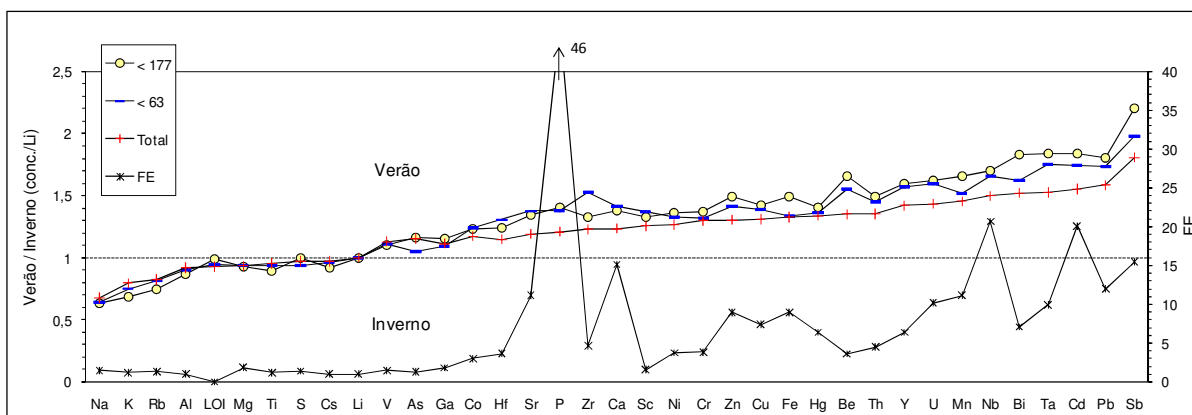


Figura 5. Razões de concentrações verão/inverno normalizadas pelo Li em diferentes granulometrias de sedimentos do rio Morrão (< 177 μm , <63 μm e sedimento total). Fatores de enriquecimento (FE) para os sedimentos totais (amostragem de verão) também são mostrados. LOI = perda ao fogo em 550 $^{\circ}\text{C}$.

Os resultados geoquímicos nos sedimentos dos rios Casqueiro, Cascalho, Capivari e Cubatão apresentaram diferenças estatisticamente não relevantes (teste ANOVA) para a maioria dos elementos investigados no presente estudo, com concentrações, em geral, muito próximas entre verão e inverno. Este fato também foi documentado por Luiz-Silva *et al.* (2006). Na Figura 6, o comportamento sazonal de alguns elementos com histórico de origem geogênica (Al, Mg e As) ou antrópica (Fe, Cu, Pb, Zn e Hg) na área de estudo é mostrado nos sedimentos de verão e inverno dos rios Casqueiro, Cascalho, Capivari e Cubatão (a matéria orgânica também é mostrada para comparação). Esta figura possui as mesmas especificações já apresentadas para a Figura 5 e pode ser observado que os elementos químicos (exceto Hg) mostram razões próximas a 1 (não sazonalidade), coerentes com baixos fatores de enriquecimento. O Hg, em particular, apresentou forte enriquecimento sazonal pró-verão nos sedimentos dos rios Casqueiro, Cascalho e Cubatão, quase sempre acompanhado por incremento nos níveis de matéria orgânica (Figuras 6a–c). Porém, a sazonalidade geoquímica se mostra ausente no rio Capivari para todos os elementos plotados na Figura 6d, rio este caracterizado por baixos níveis de enriquecimento de elementos químicos (Figura 6d). Assim, a observação notificada no rio Morrão de que o incremento nos níveis de contaminação dos elementos favorece a presença de

sazonalidade geoquímica (Figura 5) pode valer para o sistema estuarino de Santos-Cubatão como um todo, contanto que ocorram níveis significativos de contaminação (este parece ser o caso do Hg). Nesse sentido, a sazonalidade associada aos elementos contaminantes pode estar ligada ao fato de estes elementos ocuparem posições mais instáveis em fases minerais e não-minerais do ambiente sedimentar (e.g. adsorção em argilominerais, óxido-hidróxido, matéria orgânica). Contudo, a mobilização dos contaminantes na interface sedimento-água é influenciada pelas alterações das condições físicas e/ou químicas do meio, se comparada aos elementos geogênicos mais estáveis no ambiente (e.g. alojados em estrutura cristalina de argilominerais, óxidos-hidróxido e sulfetos mais estáveis).

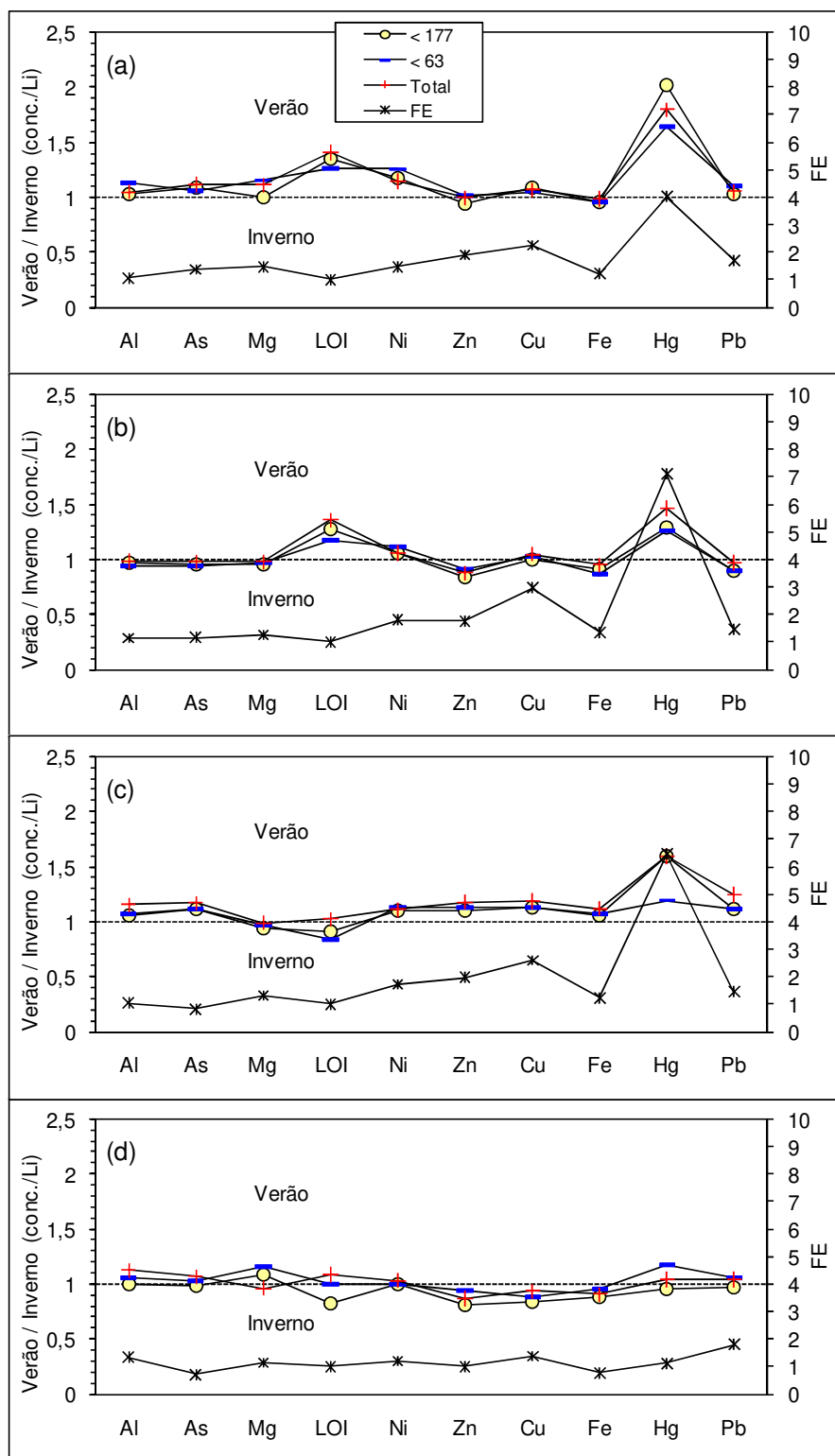


Figura 6. Razões de concentrações verão/inverno normalizadas pelo Li em diferentes granulometrias (<177 μm , <63 μm e sedimento total) de sedimentos dos rios (a) Casqueiro, (b)

Cascalho, (c) Cubatão e (d) Capivari. Fatores de enriquecimento (FE) para os sedimentos totais também são mostrados. LOI = perda ao fogo em 550 °C.

Um dos fatores que deve ser testado como possível influente na sazonalidade geoquímica notificada é o fluxo de produção industrial na área que pode resultar em diferentes taxas de lançamento de efluentes metálicos para o estuário. Influência dessa natureza tem sido documentada no estuário de Mandovi na Índia (Alagarsamy 2006), por exemplo, mas não parece ser o caso no presente estudo. Particularmente no rio Morrão, uma das principais indústrias responsáveis pelos níveis anômalos de metais nos seus sedimentos é a siderurgia que contribui com elementos como Bi, Cd, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb e Zn para o ambiente, conforme documentado por Luiz-Silva *et al.* (2008). De acordo com o anuário estatístico da siderurgia (IBS 2004, 2005, 2006), a produção industrial total de aço da siderurgia à montante no sítio de amostragem deste estudo no rio Morrão foi relativamente estável no período que antecedeu a amostragem de sedimentos (e.g. anos de 2004 a 2006), com valores anuais entre 4,497 e 4,689 milhões de toneladas, com a flutuação mensal detalhada na Figura 7. Nessa figura, verifica-se que nos meses que antecederam a amostragem de sedimentos no rio Morrão, a produção acumulada de aço foi levemente maior no inverno (julho-setembro/2005 = $1,177 \times 10^6$ t) em relação ao verão (janeiro-março/2006 = $1,127 \times 10^6$ t). Assim, há uma relação inversa entre os níveis de produção industrial (maior no inverno) e os níveis de metais nos sedimentos do rio Morrão (mais acentuados no verão), descartando a dependência entre variação geoquímica sazonal e produção industrial.

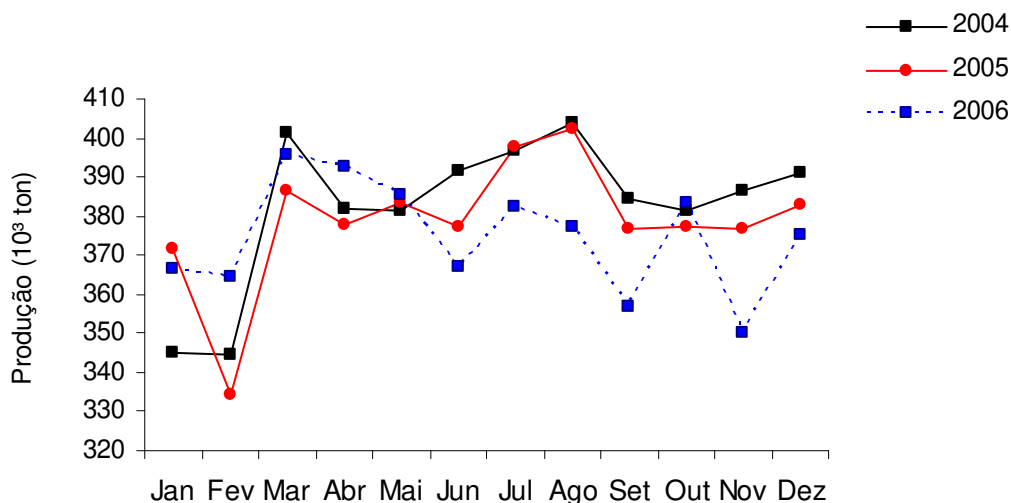


Figura 7. Resumo do anuário de produção siderúrgica (aço) à montante da estação de amostragem no rio Morrão (IBS 2004, 2005 e 2006).

Por outro lado, as concentrações anômalas de elementos químicos nos sedimentos da área de estudo podem ser sazonalmente controladas por alterações físico-químicas (pH, Eh e salinidade) da água em contato com os sedimentos. Embora estes parâmetros não tenham sido levantados no presente estudo, Nizoli & Luiz-Silva (2009) avaliaram a variação de pH na água de poro de perfis sedimentares do rio Morrão e não encontraram sazonalidade clara, com valores médios de $7,1 \pm 0,1$ (verão/2006) e $7,0 \pm 0,22$ (inverno/2005). Entretanto, Lima-Gonçalves (2009), também analisando água de poro do mesmo ambiente em 2007, verificou que as amostras de sedimentos de inverno apresentaram-se levemente ácidas ($\text{pH} = 6,73 \pm 0,21$) em relação ao verão ($7,91 \pm 0,10$). Essa tendência também foi observada por Matamet (2007) na água de poro do rio Cubatão (2005-2006), com os menores valores de pH predominantemente no inverno (6,04 a 7,66) em comparação ao verão (6,79 a 7,65). Todos estes estudos também apontaram condição redox na água de poro mais redutora no verão, como revelam os dados de Nizoli & Luiz-Silva (2009; verão/155 a 161 mV e inverno/183 a 198 mV) e Matamet (2007; verão/-383 a -34 mV e inverno/-86 a 19 mV).

Uma combinação de condições mais redutoras e de menor acidez (maior pH) no verão em relação ao inverno pode resultar em maior presença dos metais no sedimento na estação úmida. A dinâmica de pH pode influenciar a solubilização do metal (quanto

maior a acidez, maior a solubilidade) do sedimento para a coluna de água, enquanto o Eh pode afetar diretamente a distribuição de metais nos sedimentos através da alteração do estado de oxidação do metal e, indiretamente, através da alteração do estado de oxidação dos íons que formam complexos (Clark *et al.* 1998). No rio Morrão, Lima-Gonçalves (2009) mostrou que os picos dos níveis de ferro na água intersticial são, de fato, bem superiores no inverno (44 a 5484 $\mu\text{g L}^{-1}$) em relação ao verão (11,7 a 59,6 $\mu\text{g L}^{-1}$). Este autor também apresentou situação parecida com o Mn (picos de 1832 $\mu\text{g L}^{-1}$ no inverno versus 1030 $\mu\text{g L}^{-1}$ no verão). Neste contexto, nos sedimentos, especialmente a partir da sub-superfície, as condições redutoras favorecem à redissolução de muitos íons, que então passam a fazer parte da água intersticial. Os sedimentos, nesse caso, funcionam como reservatório de espécies que são dissolvidas na coluna d'água (Baumgarten *et al.* 2001, Koelmans *et al.* 2005). Isso sugere a possibilidade de migração de metais dos sedimentos do rio Morrão para a coluna d'água, promovendo mudanças sazonais nos níveis de elementos químicos na interface destes dois compartimentos do ambiente aquático. Zwolsman *et al.* (1997), embora tenha estudado uma região de clima temperado, sugerem que a natureza mais anóxica do rio Scheldt na França durante o verão leva à formação de sulfito metálico dentro da coluna de água, dando origem a concentrações de metais-traço menos dissolvidos. Nesse sentido, a variação sazonal de elementos anômalos naquela área está associada aos processos redox que ocorrem nos sedimentos superficiais e a sorção dos elementos em partículas suspensas na coluna d'água (Turner & Millward 2000, Lemes *et al.* 2003, Jesus *et al.* 2004).

Outro fator que pode influenciar a sazonalidade geoquímica de metais em estuários é a salinidade, parâmetro este condicionado ao movimento das marés (Lau & Chu 1999, 2000). Estudo recente no estuário do rio Morrão mostrou valores oscilantes de condutividade elétrica (1,3 a 45 mS/cm) nas águas de superfície (águas circulantes), oscilações estas fortemente dependentes da profundidade da água e do movimento das marés (Boden 2010). Em adição, Lima-Gonçalves (2009) verificou que os níveis de sais dissolvidos nas águas intersticiais deste rio podem variar significativamente, como reflexos contrastantes entre marés de sizígia (média de $15,0 \pm 0,9 \text{ ‰}$) e de quadratura (média de $24,8 \pm 1,1 \text{ ‰}$). No presente estudo, verificou-se que a amplitude média das

marés nos três meses que antecederam às amostragens foi maior no verão (dezembro/2005 a fevereiro/2006), se comparada ao inverno (junho/2005 a agosto/2006), mostrando uma maior influência marinha na estação úmida (Anexo I). Em geral, a relação de retenção/complexação de metais em sedimentos aumenta com a salinidade. O material particulado estável com íons metálicos sorvidos em águas de menor força iônica (menos salinas) é floculado ao encontrar uma água de maior força iônica (mais salina), arrastando para fundo os sedimentos suspensos e os metais associados (Aguiar & Braga 2007). Boden (2010) também revelou valores oscilantes de pH (6,32 a 8,18) e óxido-redução (167 a 370 mV) em perfis de águas circulantes ao longo de um ciclo de maré. Esses dados mostram que a associação entre pH, Eh e salinidade deve ser complexa temporalmente neste ambiente, e, embora estudos adicionais devam ser realizados, as mudanças físico-químicas nas águas estuarinas ao longo do ano podem ser um potencial fator controlador das variações geoquímicas sazonais identificadas no presente trabalho.

5. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o sistema estuarino de Santos-Cubatão apresenta sedimentos com característica silto-argilosa (64 a 87%), exceto o rio Capivari que apresentou níveis mais acentuados de areia (50%). Os maiores níveis de matéria orgânica foram encontrados nos sedimentos do rio Morrão (10,92 a 12,05%). A relação entre o maior conteúdo orgânico e a textura silto-argilosa ($<63\mu\text{m}$) nos sedimentos foi sistemática apenas para o rio Capivari. Comparativamente ao background geoquímico geogênico da área, anomalias geoquímicas (fatores de enriquecimento > 2) foram encontradas no rio Morrão para os elementos Be, Bi, Ca, Co, Cu, Cd, Cr, Fe, Hf, Hg, Mn, Ni, Nb, P, Pb, Sb, Sr, Ta, Th, U, Y, Zn e Zr, com valores maiores no verão (fatores de enriquecimento entre 46 e 3 fatores) em comparação aos valores de inverno (38 a 2,6 fatores). Destes elementos, apenas Hg e P apresentaram-se anômalos nos demais rios investigados (exceto no rio Capivari, aparentemente não impacto por atividades antrópicas). Já as menores variações dentre os elementos estudados ocorreram com respeito ao Al, As, Cs, K, Li, Mg, Na, Rb, S, Ti e V (elementos com características geogênicas). A presença de sazonalidade geoquímica nos sedimentos dos rios não foi conclusiva para a maioria dos elementos investigados, exceto para o rio Morrão, cujas concentrações dos elementos contaminantes foram superiores no verão. Tais resultados sugerem que quanto maior é a concentração de elementos anômalos (contaminação) mais visível é a variabilidade geoquímica sazonal. Esse fato pode ser decorrente da instabilidade dos elementos contaminantes no ambiente. Uma combinação de variação de fatores físico-químicos (pH, Eh, salinidade) pode ser a principal causa da variabilidade geoquímica sazonal identificada. Embora estudos adicionais devam ser realizados, a transferência de maior carga de metais dos sedimentos para a coluna d'água durante o inverno é esperada, especialmente nos setores mais contaminados do sistema estuarino de Santos-Cubatão.

6. REFERÊNCIAS

- Adams P. 1991. *Odious debts: loose lending, corruption and the third world's environmental Legacy*. Earthscan, Toronto, 256 p.
- Aguiar V.M.C., Braga E.S. 2007. Seasonal and tidal variability of phosphorus along a salinity gradient in the heavily polluted estuarine system of Santos/São Vicente – São Paulo, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, **54**: 464-488.
- Alagarsamy R. 2006. Distribution and seasonal variation of trace metals in surface sediments of the Mandovi estuary, west coast of India. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **67**: 333-339.
- Bahena-Manjarrez J.L., Rosales-Hoz E.L., Carranza-Edwards A. 2002. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Environ. Geology*, **42**: 575-582.
- Baumgarten M.G.Z., Niencheski L.F.H & Veeck L. 2001. Nutrientes na Coluna da Água e na Água Intersticial de Sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS–Brasil). *Atlântica*, **23**: 101-116.
- Bendell-Young L.I., Stecko J.R.P. 2000. Contrasting the geochemistry of suspended particulate matter and deposited sediments within an estuary. *Appl. Geochem.*, **15**: 753-775.
- Boden, A.B.S. 2010. *Geoquímica de sedimentos de fundo e parâmetros físico-químicos da bacia do Rio Morrão, região do estuário de Cubatão: implicações sobre contaminação industrial*. Trabalho de Conclusão de Curso, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 87 p.
- Boldrini C.V. 1990. Mercúrio na Baixada Santista. In: Hacon S., Lacerda L.D., Pfeiffer W.C. & Carvalho D. (eds), *Seminário Nacional sobre riscos e consequência do uso de mercúrio*, FINEP/CNPQ/UFRJ, Rio de Janeiro, p: 161-195.

- Boldrini C.V., Navas-Pereira D. 1987. Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente: bioacumulação. *Ambiente*, **1**: 118-127.
- Carvalho M.F.B. 2001. *O modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 221p.
- CETESB. 1981. *Metais pesados na Baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 82 p.
- CETESB. 1989. *Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do rio Cubatão (SP)*. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 28 p.
- CETESB. 2001. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo*. Relatório, 141 p.
- Clark M.W., McConchie D., Lewis D.W., Saenger P. 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicenna* dominated mangrove sediment: a geochemical model. *Chem. Geology*, **149**: 147-171.
- Couto J.M. 2003. *Entre estatais e transnacionais: O pólo industrial de Cubatão*. Tese de Doutorado, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, 232 p.
- CPTEC/INPE. Portal da Tecnologia da Informação. Disponível em: <<http://bancodedados.cptec.inpe.br>>. Acesso em 10 Dez. 2009.
- Degens E.T., Kempre S., Richey J.E. 1991. Biogeochemistry of major world rivers. Scope-42. Brisbane: Wiley-Interscience. 356.
- DelValls T.A.A., Forja J.M, Gomez-Parra A. 2002. Seasonality of contamination, toxicity, and quality values in sediments from littoral ecosystems in the Gulf of Cadiz (SW Spain). *Chemosphere*, **46**: 1033–1043.

- Dias J.C., Lima W.N. 2004. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. *Revista Científica da UFPA*: <http://www.ufpa.br/revistaic> Vol 4.
- DNH. Diretoria de hidrografia e navegação. Centro de Hidrografia da Marinha. Banco nacional de dados oceanográficos. **Tábuas das Marés**. Disponível em: <<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>>. Acesso em 10 Mar. 2009.
- Förstner U. 1982. Accumulative phases for heavy metals in limbic sediments. *Hydrobiology*, **91**: 269 – 284.
- FOSFERTIL. **Relatório anual 2005**. Disponível em: <<http://www.fosfertil.com.br/>>. Acesso em: 05 Fev. 2009.
- Glasby G.P., Szefer P., Geldon J., Warzocha J. 2004. Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. *Total Environ.*, **330**: 249-269.
- Grant J.A., 1986, The isocon diagrama simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, **81**: 1976-1982.
- Griethuysen C.V., Luitwieler M., Joziassse J., Koelmans A.A. 2005. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environ. Pollut.*, **137**: 281-294.
- Gueiros B.B., Machado W., Lisboa Filho S.D., Lacerda L.D. 2003. Manganese behavior at the sediment-water interface in a mangrove dominated area in Sepetiba Bay, SE Brazil. *J. Coastal Res.*, **19**: 550-559.
- Harbison P. 1986. Mangrove muds, a sink and a surce for trace metals. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**: 246-250.
- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimn.*, **25**: 101-110.

- Hortellani M.A., Sarkis J.E.S., Abessa D.M.S, Sousa E.C.P. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Quim. Nova*, **31**: 10-19.
- Hortellani M.A., Sarkis J.E.S., Bonetti J.C. 2005. Evaluation of Mercury Contamination in Sediments from Santos - São Vicente Estuarine System, São Paulo State, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **16**: 1140-1149.
- Hypolito R., Ferrer L.M., Cremonese S.N. 2005. Comportamento de espécies de mercúrio no sistema sedimento-água do mangue no município de Cubatão, São Paulo. *Águas Subterrâneas*, **19**: 15-24.
- IBS. 2004. Produção brasileira de aço bruto. Instituto Brasileiro de Siderurgia. *Anuário Estatístico*, 11 p.
- IBS. 2005. Produção brasileira de aço bruto. Instituto Brasileiro de Siderurgia. *Anuário Estatístico*, 11 p.
- IBS. 2006. Produção brasileira de aço bruto. Instituto Brasileiro de Siderurgia. *Anuário Estatístico*, 11 p.
- Jesus H.C., Costa E.A., Mendonça A.S.F., Zandonade E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Quim. Nova*, **27**: 378-386.
- Kennish M. 1995. Pollution in estuaries and coastal marine waters. In: Coastal hazards. *J Coastal Res. Spec Issue*, **12**: 27-49
- Klumpp A., Domingos B.M., Klumpp G. 1996. Assessment of the vegetation risk by fluoride emissions from fertiliser industries at Cubatão, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **192**: 219-228.
- Koelmans A.A., Griethuysen C.V., Luitwieler M., Joiasse J. 2005. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environ. Pollut.* **137**: 281-294.

- Lacerda A.D., Marins R.V. 1997. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining. *J. Geochem. Exploration*, **58**: 223-229.
- Lau S.S.S., Chu L.M. 1999. Water quality degradation at the Mai Po Marshes Nature Reserve (Hong Kong) with reference to nutrient enrichment. *Hydrobiologia*, **403**: 195-203.
- Lau S.S.S., Chu L.M. 2000. The significance of temporal variability in sediment quality for contamination assessment in a coastal wetland. *Water Res.*, **34**: 387-394.
- Lemes M.J.L., Filho P.M.F., Pires M.A.F. 2003. Influencia da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrografias dos rios Mogi Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento publico. *Quim. Nova*, **26**: 13-20.
- Licht O.A.B. 1998. *Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, 236 p.
- Lima-Gonçalves W.F. 2009. *Sazonalidade Gequímica em águas intersticiais, superficiais e sedimentos estuarinos de Cubatão (SP), impactadas por atividades industriais*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 40 p.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C. 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do Estuário de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **25**: 753-756.
- Luiz-Silva W., Machado W., Matos R.H.R. 2008. Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**: 1490-1500.
- Luiz-Silva W., Matos R.H.R., Kristosch G.C., Machado W. 2006. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). *Quim. Nova*, **2**: 256-263.

- Machado W., Luiz-Silva W., Sanders C.J., Patchineelam S.R. 2008. Coupled anthropogenic anomalies of radionuclides and major elements in estuarine sediments. *J. Environ. Radioactivity*, **99**: 1329-1334.
- Marins R.V., Paula Filho F.J., Maia S.R.R., Lacerda L.D., Marques W.S. 2004. Distribuição de Mercúrio Total como indicador de poluição urbana e industrial na Costa Brasileira *Quim. Nova*, **5**: 763-770.
- Mason C.F., Wright P. 1999. Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. *The Science of the Total Environ.* **226**: 139-156.
- Matamet F.R.M. 2007. *Biodisponibilidade de mercúrio e outros metais-traço em sedimentos do rio Cubatão, Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 50 p.
- Matos R.H.R. 2002. *Abundância e ecologia alimentar de ciconiiformes (aves) em manguezais de Santos-Cubatão (SP): monitoramento de metais pesados nas áreas de forrageamento*. Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista.
- Meyers P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organ. Geochem.*, **27**: 213-250.
- Michel P., Boutier B., Chiffolleau J.F. 2000. Net Fluxes of Dissolved Arsenic, Cadmium, Copper, Zinc, Nitrogen and Phosphorus from the Gironde Estuary (France): Seasonal Variations and Trends. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **51**: 451-462.
- Moreira S.M., Lima I., Ribeiro R., Guilhermino L. 2006. Effects of estuarine sediment contamination on feeding and on key physiological functions of the polychaete *Hediste diversicolor*: Laboratory and in situ assays. *Aquat. Toxicol.*, **78**: 186-201.

- Muniz P., Venturini N., Gómez-Erache M. 2004. Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal áreas of the Rio de la Plata stuary (Montevideo, Uruguai). *Braz. J.Biol.*, **64**: 103-116.
- Nizoli E., Luiz-Silva W. 2009. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. *Quim. Nova*, **32**: 365-372.
- Nizoli E.C. 2007. *Contribuição dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle da biodisponibilidade de metais em sedimentos do rio Morrão, sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 48 p.
- Oliveira M.L.J. 2005. *Comportamento geoquímico do mercúrio (Hg) em solos de manguezais do Estado de São Paulo*. Dissertação de mestrado. ESALQ. Universidade de São Paulo, 70 p.
- Oliveira M.L.J., Vidal-Torrado P., Otero X.L., Ferreira J.R. 2007. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. *Quim. Nova*, **3**: 519-524.
- Onofre C.R.E., Celino J.J., Weste R.M.N., Queiroz A.F.S. 2007. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, **7**: 1519-5228.
- Otero X.L., Ferreira T.O., Vidal-Torrado P., Macías F. 2006. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *App. Geochem.*, **21**: 2171-2186.
- Patchineelam S.R., Bezerra H.C., Souza S.R.A., Pires V.S., Azevedo F.V. 1987. Composição química de sedimentos superficiais de manguezais da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. *Geochim. Brasil.*, **1(2)**: 177-186.

- Rosales-Hoz E.L., Bahena-Manjarrez J.L., Carranza-Edwards E.A. 2003. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **58**: 117-126.
- Sanders L.M., Sanders C.J., Luiz-Silva W., Machado, W., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. 2010. Anthropogenic source assessment of ^{226}Ra and ^{210}Pb in a sediment core from the Cubatão River estuary (SE Brazil). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* DOI 10.1007/s10967-010-0813-0.
- Santos J.S., Santos M.L.P., Oliveira E. 2008. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. *Quim. Nova*, **31**: 1107-1111.
- Schaeffer-Novelli Y. 1995. Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar. São Paulo, *Caribbean Ecological Research*.
- Shlens J. 2009. A Tutorial on Principal Component Analysis. Disponível em: < <http://www.sn1.salk.edu/~shlens/pca.pdf>>. Acessado em 25 fev 2010.
- Silva P.S.C., Mazzilli B.P., Favaro D.I.T. 2006. Distribution of radionuclides and elements in Cubatão River sediments. *J. Radioanalytical and Nuclear Chem.*, **269**: 767-771.
- Siqueira G.W. & Braga, E.S. 2001. Estudo dos teores de Hg na fração fina do sedimento: uma visão ambiental com aplicação de normalizantes geoquímicos para as regiões estuarinas de Santos/São Vicente e baía de Santos. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica do Mercosul, Curitiba (PR).
- Siqueira G.W., Lima W.N., Mendes A.S., Aprile F.M., Braga E.S, Mahiques M.M. 2004. Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Rev. Geochim. Brasil.*, **18**: 54-63.

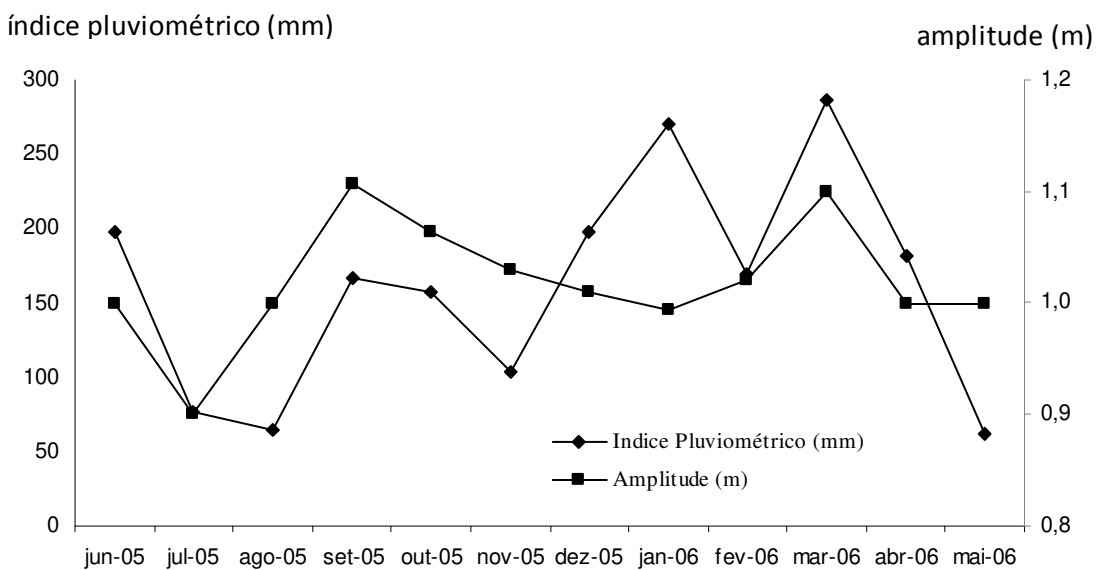
- Spencer K.L. 2002. Spatial variability of metals in the inter-tidal sediments of the Medway Estuary, Kent, UK. *Mar. Pollut. Bull.*, **44**: 933–944.
- Spencer K.L., Macleod C.L., Tuckett A.E., Johnson S.M. 2006. Source and distribution of trace metals in the Medway and Swale Estuaries, Kent, UK. *Mar. Pollut. Bull.*, **52**: 226–231.
- Sutherland R. 1998. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. *Hydrobiologia*, **389**: 153-167.
- Telmer K.H., DesJardins, M.J., Ferguson, P., 2005. Mercury cycling in lake sediments and porewaters on modern to Holocene times scales. In: O'Driscoll, N.J., Rencz, A.N., Lean, D.R.S. (Eds.), *Mercury Cycling in a Wetland Dominated Ecosystem: A Multidisciplinary Study*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, FL, pp. 69–114.
- Telmer K., Pass H., Cook S. 2002. Combining dissolved, suspended and bed load stream geochemistry to explore for volcanic massive sulfide deposits; Big Salmon Complex, northern British Columbia, *J. Geochem. Exploration*, **75**: 107-121.
- Truckenbrodt D., Einax J., Fresenius J. 1995. Sampling representativity and homogeneity of river sediments. *Anal Chem.* 437-352.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust: *Geological Society of America Bulletin*, **72**: 175-191.
- Turner A., Millward G.E. 2000. Particle Dynamics and Trace Metal Reactivity in Estuarine Plumes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **50**: 761-774.
- USIMINAS. *Relatório anual 2005*. Disponível em: <<http://www.usiminas.com.br>>. Acesso em: 05 Fev. 2009.
- Van Griethuysen C., Lange H.J., Van den Heuij M., Bies S.C., Gillissen F., Koelmans A.A. 2006. Temporal dynamics of AVS and SEM in sediment of shallow freshwater floodplain lakes. *Appl. Geochem.*, **21**: 632–642.

- Vinatea L., Malpartida J., Andreatta E.R. 2006. Caracterização do pH, carbono orgânico e potencial redox de solos de viveiros de cultivo semi-intensivo do camarão marinho *Litopenaeus vannamei*. *B. Inst. Pesca*, São Paulo, **32(1)**: 25-30.
- Wentworth C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geology*, **30**: 377-392.
- Zwolsman J.J.G., Van Ecu B.T.M., Weijden C.H.V.D. 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **8**: 1635-1652.

ANEXOS

ANEXO I

Média do índice pluviométrico (símbolo losangular) do período de junho/2005 a maio/2006 (CPTEC/INPE 2009) e da amplitude das marés (símbolo quadrado) no período de amostragem do estuário de Santos-Cubatão (DHN 2009).



Anexo IIa - Concentrações multi-elementares (média, desvio padrão, coeficiente de variação, N = 3) em diferentes frações granulométricas (<63 µm <177 µm e total) de sedimentos de rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Amostras coletadas no verão de 2006. Concentração em mg kg⁻¹ quando não informada. Valores de concentração média dos folhelhos globais (Turekian & Wedepohl, 1961) e background da área de estudo (Luiz-Silva *et al.*, 2008) também são mostrados.

VERÃO		Al (%)	As	Be	Bi	Ca (%)	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe (%)	Ga	Hf	Hg (µg kg ⁻¹)	K (%)	Li	Mg (%)	Mn	Na (%)
Rio Casqueiro/RA1-63	\bar{X}	5,95	8,73	1,67	0,22	0,54	0,12	7,30	50,67	4,03	19,28	2,89	14,18	2,80	281,5	1,80	38,90	0,76	379,0	1,19
	α	0,17	0,29	0,58	0,02	0,01	0,01	0,20	0,58	0,15	0,77	0,05	0,50	0,12	13,0	0,03	1,32	0,01	1,7	0,03
	CV	0,03	0,03	0,35	0,08	0,01	0,05	0,03	0,01	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,0	0,01	0,03	0,02	0,0	0,02
RA1-177	\bar{X}	3,96	6,58	1,10	0,16	0,31	0,10	5,64	33,00	2,88	15,31	2,03	9,80	1,77	257,8	1,28	29,96	0,55	239,2	0,73
	α	0,96	1,45	0,55	0,04	0,04	0,01	1,30	9,08	0,62	4,06	0,45	2,40	0,11	110,6	0,14	5,10	0,09	41,1	0,08
	CV	0,24	0,22	0,50	0,23	0,13	0,14	0,23	0,28	0,22	0,26	0,22	0,25	0,06	0,43	0,11	0,17	0,16	0,2	0,11
RA1-Total	\bar{X}	3,94	7,40	0,75	0,17	0,36	0,14	5,73	36,75	2,80	15,59	2,11	9,39	1,75	266,3	1,18	30,00	0,58	242,0	1,02
	α	0,31	1,37	0,29	0,02	0,02	0,02	0,34	5,56	0,22	1,14	0,20	0,78	0,08	34,9	0,06	1,77	0,03	15,4	0,07
	CV	0,08	0,19	0,38	0,10	0,06	0,13	0,06	0,15	0,08	0,07	0,09	0,08	0,04	0,13	0,05	0,06	0,06	0,1	0,07
Rio Cascalho/GI1-63	\bar{X}	8,00	11,57	2,00	0,29	0,33	0,15	13,63	72,33	5,33	39,82	4,46	21,05	2,51	907,8	1,92	58,63	0,94	467,7	0,81
	α	0,43	0,76	0,00	0,02	0,02	0,00	0,95	1,15	0,32	1,61	0,21	0,85	0,14	71,7	0,06	1,11	0,04	79,5	0,07
	CV	0,05	0,07	-	0,05	0,05	-	0,07	0,02	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05	0,08	0,03	0,02	0,04	0,2	0,08
GI1-177	\bar{X}	8,11	11,50	2,00	0,30	0,35	0,15	13,70	71,67	5,30	38,16	4,39	20,29	2,42	848,0	1,87	56,13	0,94	462,3	0,83
	α	0,30	0,72	0,00	0,01	0,02	0,01	0,70	1,53	0,17	0,83	0,10	0,53	0,05	42,1	0,05	1,07	0,02	65,4	0,00
	CV	0,04	0,06	-	0,02	0,04	0,08	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05	0,03	0,02	0,02	0,1	0,00
GI1-Total	\bar{X}	8,23	12,17	2,33	0,32	0,35	0,18	13,73	73,67	5,40	40,17	4,55	20,86	2,40	921,3	1,88	58,80	0,96	469,3	0,92
	α	0,23	0,25	0,58	0,01	0,01	0,04	0,78	1,53	0,10	0,98	0,14	0,44	0,05	74,0	0,02	3,13	0,02	60,6	0,01
	CV	0,03	0,02	0,25	0,03	0,02	0,23	0,06	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,08	0,01	0,05	0,02	0,1	0,01
Rio Capivari GL1-63	\bar{X}	6,14	7,57	1,33	0,25	0,52	0,10	7,83	50,00	4,73	21,04	2,96	15,85	3,91	239,0	1,87	51,97	0,85	443,0	0,96
	α	0,19	1,04	0,58	0,02	0,01	0,02	0,23	5,00	0,70	1,52	0,15	1,14	0,71	29,3	0,07	11,37	0,09	54,1	0,26
	CV	0,03	0,14	0,43	0,09	0,02	0,17	0,03	0,10	0,15	0,07	0,05	0,07	0,18	0,12	0,04	0,22	0,11	0,1	0,28
GL1-177	\bar{X}	4,63	5,37	1,00	0,18	0,39	0,07	6,00	34,67	3,57	14,89	2,12	11,98	2,46	136,3	1,47	43,43	0,67	385,7	0,54
	α	0,36	0,38	0,00	0,02	0,03	0,01	1,04	3,06	0,38	2,10	0,21	0,83	0,18	30,7	0,06	4,56	0,06	18,7	0,07
	CV	0,08	0,07	-	0,10	0,07	0,17	0,17	0,09	0,11	0,14	0,10	0,07	0,08	0,22	0,04	0,11	0,09	0,0	0,14
GL1-Total	\bar{X}	4,05	3,10	0,67	0,10	0,34	0,03	3,33	19,33	2,13	7,82	1,10	8,92	1,11	60,6	1,71	24,70	0,36	200,3	0,42
	α	0,28	0,30	0,29	0,01	0,08	0,01	0,42	1,53	0,06	0,86	0,09	0,42	0,07	19,9	0,04	1,21	0,02	4,0	0,02
	CV	0,07	0,10	0,43	0,10	0,23	0,22	0,12	0,08	0,03	0,11	0,08	0,05	0,06	0,33	0,02	0,05	0,04	0,0	0,05
Rio Morrão/GJ1-63	\bar{X}	5,01	8,97	5,00	1,50	3,61	2,19	17,77	149,33	4,13	71,83	21,63	21,62	6,26	538,7	1,00	37,97	0,91	3691,7	0,94
	α	0,54	1,19	0,00	0,10	0,03	0,11	0,40	5,03	0,35	0,26	2,16	2,63	0,05	38,6	0,13	4,18	0,02	107,8	0,07
	CV	0,11	0,13	-	0,06	0,01	0,05	0,02	0,03	0,08	0,00	0,10	0,12	0,01	0,07	0,13	0,11	0,02	0,0	0,07
GJ1-177	\bar{X}	4,96	9,70	5,00	1,64	3,35	2,28	18,07	152,33	4,30	72,84	23,61	23,19	5,74	538,0	0,98	40,03	0,93	3885,0	0,92
	α	0,10	0,35	0,00	0,18	0,16	0,15	0,23	7,51	0,17	2,95	1,61	0,64	0,45	27,8	0,08	3,51	0,01	333,3	0,02
	CV	0,02	0,04	-	0,11	0,05	0,07	0,01	0,05	0,04	0,04	0,07	0,03	0,08	0,05	0,08	0,09	0,01	0,1	0,02
GJ1-Total	\bar{X}	4,94	9,17	4,33	1,37	3,00	1,94	17,20	138,33	4,20	66,97	20,36	21,12	4,98	557,0	1,00	39,47	0,94	3469,7	0,91
	α	0,15	1,44	0,58	0,25	0,17	0,26	0,92	14,50	0,17	5,95	3,67	3,03	0,25	37,0	0,06	2,87	0,05	457,9	0,09
	CV	0,03	0,16	0,13	0,19	0,06	0,13	0,05	0,10	0,04	0,09	0,18	0,14	0,05	0,07	0,06	0,07	0,05	0,1	0,10
Rio Cubatão/GA1-63	\bar{X}	6,26	7,73	2,00	0,27	0,46	0,18	10,48	57,50	5,18	29,50	3,64	18,37	3,55	602,8	1,83	49,95	0,82	435,3	0,72
	α	0,24	0,21	0,00	0,01	0,03	0,03	0,21	3,32	0,30	0,49	0,07	0,31	0,22	12,2	0,05	1,86	0,02	8,9	0,02
	CV	0,04	0,03	-	0,05	0,05	0,15	0,02	0,06	0,06	0,02	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,04	0,02	0,0	0,03
GA1-177	\bar{X}	5,90	6,73	2,00	0,24	0,39	0,18	9,93	51,25	4,80	27,33	3,28	16,35	2,72	578,0	1,68	46,03	0,78	403,5	0,67
	α	0,43	0,22	0,00	0,02	0,10	0,02	0,46	1,89	0,18	0,57	0,09	0,23	0,16	19,7	0,02	1,23	0,02	9,6	0,01
	CV	0,07	0,03	-	0,08	0,26	0,10	0,05	0,04	0,04	0,02	0,03	0,01	0,06	0,03	0,01	0,03	0,03	0,0	0,01
GA1-Total	\bar{X}	5,70	6,53	2,00	0,25	0,44	0,18	10,03	50,33	4,57	26,58	3,17	15,64	2,42	633,8	1,58	44,53	0,76	387,7	0,62
	α	0,25	0,23	0,00	0,04	0,03	0,03	0,35	1,15	0,21	0,39	0,06	0,65	0,21	20,3	0,03	2,29	0,02	4,5	0,00
	CV	0,04	0,04	-	0,16	0,07	0,18	0,04	0,02	0,05	0,01	0,02	0,04	0,09	0,03	0,02	0,05	0,02	0,0	0,01
Folhelhos	\bar{X}	8	13	3	-	2,21	0,3	19	90	5	45	4,72	19	2,8	400	2,66	66	1,5	850,0	0,96
Background	\bar{X}	10,02	14,6	2,5	0,4	0,41	0,2	11,80	75	8,6	18,78	4,69	24,6	2,81	123	1,73	81,2	1,06	645,0	1,26
	α	0,32	0,8	0,6	0,06	0,05	0,1	0,40	2	0,3	0,23	0,12	0,5	0,1	44	0,07	3,8	0,04	76,0	0,08
	CV	0,03	0,05	0,24	0,15	0,12	0,50	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,36	0,04	0,05	0,04	0,1	0,06

Anexo IIa - (continuação)

VERÃO		Nb	Ni	P (%)	Pb	Rb	S (%)	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti (%)	U	V	Y	Zn	Zr	PF (%)	
Rio Casqueiro/RA1-63	\bar{X}	12,65	19,90	0,08	24,84	87,20	0,90	0,44	7,57	2,37	127,67	0,70	15,77	0,42	4,37	67,33	15,70	81,73	89,1	8,50	
	α	0,10	0,66	0,00	0,83	2,52	0,05	0,02	0,23	0,06	2,08	0,00	1,66	0,00	0,25	1,53	0,26	3,85	6,7	0,12	
	CV	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00	0,11	0,01	0,06	0,02	0,02	0,05	0,1	0,01	
	RA1-177	\bar{X}	8,74	14,92	0,05	18,34	62,48	0,65	0,36	5,12	1,76	77,00	0,46	9,14	0,28	2,80	50,60	9,82	61,08	54,7	6,70
		α	1,60	4,01	0,01	2,75	11,12	0,13	0,09	1,29	0,33	10,22	0,09	0,84	0,04	0,41	13,24	1,66	12,01	3,8	1,07
		CV	0,18	0,27	0,24	0,15	0,18	0,20	0,26	0,25	0,19	0,13	0,19	0,09	0,15	0,15	0,26	0,17	0,20	0,1	0,16
	RA1-Total	\bar{X}	8,56	14,65	0,06	18,56	59,55	0,96	0,35	5,00	1,78	81,75	0,45	8,20	0,27	3,00	48,75	10,10	64,44	54,9	9,40
		α	0,33	1,20	0,00	0,91	3,81	0,10	0,02	0,37	0,10	4,19	0,06	0,29	0,01	0,28	8,10	0,50	3,64	6,2	0,52
		CV	0,04	0,08	0,06	0,05	0,06	0,10	0,06	0,07	0,05	0,05	0,13	0,04	0,04	0,09	0,17	0,05	0,06	0,1	0,06
	Rio Cascalho/GI1-63	\bar{X}	17,10	34,93	0,13	29,11	101,40	1,04	0,94	11,83	3,43	82,33	0,90	11,70	0,52	4,73	87,33	15,47	121,10	91,6	11,57
		α	0,75	1,90	0,01	1,00	3,45	0,02	0,09	0,61	0,06	2,08	0,00	0,85	0,02	0,15	4,16	0,57	11,44	3,8	0,46
		CV	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02	0,10	0,05	0,02	0,03	-	0,07	0,04	0,03	0,05	0,04	0,09	0,0	0,04
GI1-177		\bar{X}	16,40	34,33	0,12	28,89	101,33	1,08	0,92	11,90	3,30	84,00	0,83	12,37	0,50	4,73	85,33	15,97	111,00	88,0	11,78
		α	0,41	1,19	0,00	0,90	1,88	0,06	0,07	0,30	0,10	3,61	0,06	0,49	0,00	0,15	4,93	0,49	0,75	2,6	0,34
		CV	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,06	0,08	0,03	0,03	0,04	0,07	0,04	0,01	0,03	0,06	0,03	0,01	0,0	0,03
GI1-Total		\bar{X}	17,09	34,97	0,13	30,67	103,87	1,15	0,94	12,37	3,50	86,67	0,87	13,07	0,52	5,03	85,33	16,53	116,60	86,5	12,30
		α	0,37	1,65	0,01	0,63	2,95	0,05	0,05	0,15	0,10	2,08	0,06	1,26	0,02	0,38	1,53	0,72	4,78	1,4	0,10
		CV	0,02	0,05	0,08	0,02	0,03	0,04	0,05	0,01	0,03	0,02	0,07	0,10	0,03	0,08	0,02	0,04	0,04	0,0	0,01
Rio Capivari GL1-63		\bar{X}	14,61	23,83	0,09	26,79	101,30	0,60	0,54	8,73	3,07	126,67	0,83	22,80	0,47	6,57	72,67	17,30	77,40	113,3	8,63
		α	1,08	3,03	0,02	1,17	10,10	0,24	0,09	1,10	0,42	3,21	0,12	5,70	0,03	1,64	4,51	1,21	3,95	19,1	0,67
		CV	0,07	0,13	0,17	0,04	0,10	0,40	0,16	0,13	0,14	0,03	0,14	0,25	0,07	0,25	0,06	0,07	0,05	0,2	0,08
	GL1-177	\bar{X}	11,29	18,23	0,06	19,03	79,90	0,31	0,42	6,63	2,23	92,67	0,67	18,07	0,36	5,00	59,00	12,30	51,73	74,9	5,22
		α	0,58	2,19	0,01	1,39	5,11	0,08	0,03	0,58	0,15	6,03	0,06	2,63	0,02	0,61	3,46	0,92	7,26	8,7	1,17
		CV	0,05	0,12	0,15	0,07	0,06	0,27	0,08	0,09	0,07	0,07	0,09	0,15	0,05	0,12	0,06	0,07	0,14	0,1	0,22
	GL1-Total	\bar{X}	7,32	9,73	0,03	15,99	68,27	0,17	0,29	3,87	1,53	111,67	0,47	9,33	0,20	2,70	42,33	6,37	27,87	38,5	3,53
		α	0,43	1,43	0,00	1,47	2,14	0,06	0,02	0,15	0,15	15,31	0,06	1,05	0,01	0,30	1,53	0,47	2,60	1,5	0,31
		CV	0,06	0,15	0,10	0,09	0,03	0,33	0,06	0,04	0,10	0,14	0,12	0,11	0,03	0,11	0,04	0,07	0,09	0,0	0,09
	Rio Morrão/GJ1-63	\bar{X}	182,95	51,77	1,78	193,42	64,93	1,02	3,99	14,87	6,70	643,00	8,97	40,53	0,38	30,57	75,33	65,93	437,10	252,2	10,98
		α	9,23	0,40	0,05	25,37	10,01	0,08	0,31	0,35	0,10	27,07	0,35	1,07	0,04	1,10	5,51	2,66	22,95	37,3	0,15
		CV	0,05	0,01	0,03	0,13	0,15	0,08	0,08	0,02	0,01	0,04	0,04	0,03	0,10	0,04	0,07	0,04	0,05	0,1	0,01
GJ1-177		\bar{X}	173,89	53,50	1,76	189,40	65,10	1,07	4,35	14,03	6,87	605,33	8,93	39,67	0,36	30,27	78,00	65,33	451,90	213,0	11,77
		α	8,23	2,52	0,12	16,89	5,51	0,02	0,42	0,60	0,32	20,03	0,47	2,70	0,01	1,83	1,73	3,46	30,57	14,2	0,12
		CV	0,05	0,05	0,07	0,09	0,08	0,02	0,10	0,04	0,05	0,03	0,05	0,07	0,04	0,06	0,02	0,05	0,07	0,1	0,01
GJ1-Total		\bar{X}	148,31	48,70	1,61	170,90	65,40	1,07	3,66	12,70	6,10	533,33	7,20	34,13	0,35	26,07	74,00	56,00	399,87	197,9	12,05
		α	14,78	5,00	0,19	11,58	5,37	0,09	0,66	0,35	0,53	38,11	0,60	3,85	0,01	2,89	7,94	6,02	35,31	16,2	0,50
		CV	0,10	0,10	0,12	0,07	0,08	0,09	0,18	0,03	0,09	0,07	0,08	0,11	0,03	0,11	0,11	0,11	0,09	0,1	0,04
Rio Cubatão/GA1-63		\bar{X}	25,76	27,70	0,21	26,42	104,30	0,61	0,53	8,98	4,50	118,25	1,10	17,08	0,46	5,53	69,00	18,65	109,18	124,1	7,90
		α	0,52	0,65	0,01	0,72	3,89	0,01	0,01	0,61	0,80	3,59	0,08	1,13	0,01	0,15	1,63	0,86	2,23	3,6	0,18
		CV	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,07	0,18	0,03	0,07	0,07	0,03	0,03	0,02	0,05	0,02	0,0	0,02
	GA1-177	\bar{X}	21,58	25,78	0,17	23,32	97,80	0,61	0,48	8,45	3,60	106,75	0,95	15,30	0,40	4,83	62,00	17,45	99,85	97,0	7,43
		α	0,71	0,62	0,00	0,25	4,41	0,02	0,01	0,39	0,08	5,06	0,06	0,59	0,00	0,15	1,83	0,51	3,20	6,5	0,06
		CV	0,03	0,02	0,03	0,01	0,05	0,04	0,03	0,05	0,02	0,05	0,06	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,1	0,01
	GA1-Total	\bar{X}	20,15	25,30	0,17	23,17	93,50	0,63	0,47	8,10	3,60	104,00	1,03	14,03	0,38	4,63	59,33	16,57	98,63	85,9	7,43
		α	1,06	0,52	0,00	0,79	4,92	0,01	0,01	0,44	0,17	4,36	0,32	0,71	0,00	0,06	1,53	0,40	2,81	5,6	0,06
		CV	0,05	0,02	0,03	0,03	0,05	0,02	0,02	0,05	0,05	0,04	0,31	0,05	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,1	0,01
	Folhelhos	\bar{X}	11	68	0,07	20	140	0,24	1,5	13	6	300	0,80	12	0,46	3,7	130	26	95	160,0	-
	Background	\bar{X}	14,83	27,1	0,07	29,52	101,5	1,62	0,49	16,7	3,6	99	1,50	15,8	0,6	5,3	103	18,1	92	87,9	-
		α	0,34	0,6	0,01	3,66	2,9	0,23	0,05	0,7	0,3	5	0,10	0,4	0,02	0,4	2	0,6	5	1,9	-
CV		0,02	0,02	0,14	0,12	0,03	0,14	0,10	0,04	0,08	0,05	0,07	0,03	0,03	0,08	0,02	0,03	0,05	0,0	-	

Anexo IIb - Concentrações multi-elementares (média, desvio padrão, coeficiente de variação, N = 3) em diferentes frações granulométricas (<63 µm, <177 µm e total) de sedimentos de rios do sistema estuarino de Santos-Cubatão. Amostras coletadas no inverno de 2005. Concentração em mg kg⁻¹ quando não informada.

INVERNO		Al (%)	As	Be	Bi	Ca (%)	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe (%)	Ga	Hf	Hg (µg kg ⁻¹)	K (%)	Li	Mg (%)	Mn	Na (%)		
Rio Casqueiro/RA1-63	\bar{X}	5,95	9,37	1,67	0,23	0,67	0,18	8,00	44,67	4,23	20,80	3,41	14,42	3,37	194,0	1,77	44,07	0,75	507,7	1,46		
	α	0,24	0,64	0,58	0,01	0,01	0,02	0,30	2,52	0,35	1,21	0,10	0,74	0,24	13,5	0,10	3,18	0,03	2,5	0,19		
	CV	0,04	0,07	0,35	0,04	0,02	0,11	0,04	0,06	0,08	0,06	0,03	0,05	0,07	0,07	0,05	0,07	0,04	0,0	0,13		
	RA1-177	\bar{X}	3,87	6,07	1,00	0,16	0,42	0,12	5,73	28,33	2,97	14,13	2,14	9,52	1,94	128,3	1,28	30,07	0,55	318,3	0,91	
		α	0,31	0,64	0,00	0,01	0,04	0,03	0,40	1,53	0,25	1,29	0,17	0,79	0,14	23,2	0,11	2,37	0,01	15,5	0,17	
		CV	0,08	0,10	-	0,07	0,09	0,26	0,07	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,18	0,09	0,08	0,02	0,0	0,18	
	RA1-Total	\bar{X}	3,79	6,70	1,00	0,16	0,46	0,11	5,64	30,20	2,84	14,77	2,16	9,23	1,84	149,7	1,19	30,26	0,52	313,4	1,04	
		α	0,28	0,88	0,00	0,02	0,07	0,01	0,38	3,77	0,30	1,39	0,19	0,72	0,13	13,3	0,09	2,78	0,03	31,0	0,13	
		CV	0,07	0,13	-	0,15	0,14	0,10	0,07	0,12	0,11	0,09	0,09	0,08	0,07	0,09	0,07	0,09	0,06	0,1	0,12	
	Rio Cascalho/GI1-63	\bar{X}	8,12	11,85	2,17	0,35	0,45	0,22	12,75	69,50	5,93	37,07	4,90	21,14	2,99	688,0	1,95	56,12	0,93	562,2	0,86	
		α	0,47	0,73	0,41	0,06	0,04	0,05	0,15	2,17	0,31	1,51	0,19	0,76	0,37	17,3	0,07	3,17	0,05	39,1	0,09	
		CV	0,06	0,06	0,19	0,17	0,08	0,22	0,01	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,12	0,03	0,04	0,06	0,06	0,1	0,10	
		GI1-177	\bar{X}	7,05	10,17	2,00	0,28	0,42	0,15	11,27	60,00	5,00	32,29	4,08	18,04	2,60	552,0	1,65	47,17	0,82	495,3	0,82
			α	0,03	0,40	0,00	0,01	0,02	0,01	0,15	2,65	0,20	0,89	0,05	0,57	0,06	11,1	0,06	1,68	0,02	14,2	0,07
			CV	0,00	0,04	-	0,04	0,04	0,04	0,01	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,0	0,08
GI1-Total		\bar{X}	6,80	10,07	1,67	0,26	0,40	0,16	11,53	58,33	4,70	31,19	3,90	17,34	2,25	510,7	1,57	47,70	0,80	472,3	0,75	
		α	0,12	0,25	0,58	0,01	0,01	0,01	0,21	2,31	0,17	1,19	0,05	0,33	0,06	15,0	0,07	2,46	0,01	4,9	0,01	
		CV	0,02	0,02	0,35	0,02	0,01	0,06	0,02	0,04	0,04	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,01	0,0	0,01	
Rio Capivari GL1-63		\bar{X}	6,70	8,53	2,00	0,28	0,56	0,16	9,73	62,67	5,37	27,45	3,59	17,76	3,64	234,7	1,82	60,10	0,85	564,7	1,03	
		α	0,27	0,67	0,00	0,02	0,03	0,02	0,23	1,53	0,21	1,06	0,12	0,50	0,31	18,9	0,07	4,33	0,06	1,5	0,17	
		CV	0,04	0,08	-	0,05	0,05	0,09	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,09	0,08	0,04	0,07	0,07	0,0	0,17	
		GL1-177	\bar{X}	5,11	6,07	1,67	0,21	0,42	0,11	7,37	44,33	3,97	19,65	2,66	13,06	2,62	158,7	1,43	48,10	0,69	463,0	0,88
			α	0,22	0,31	0,58	0,01	0,03	0,02	0,35	3,21	0,15	1,46	0,11	0,35	0,14	15,3	0,05	1,47	0,02	23,1	0,09
			CV	0,04	0,05	0,35	0,05	0,07	0,14	0,05	0,07	0,04	0,07	0,04	0,03	0,05	0,10	0,04	0,03	0,03	0,0	0,10
	GL1-Total	\bar{X}	4,33	3,50	1,00	0,13	0,28	0,06	4,23	26,00	2,57	10,10	1,47	10,34	1,39	70,0	1,88	29,77	0,46	255,7	0,66	
		α	0,09	0,30	0,00	0,01	0,01	0,01	0,21	1,00	0,06	0,58	0,07	0,58	0,09	7,4	0,06	1,43	0,01	10,6	0,04	
		CV	0,02	0,09	-	0,08	0,04	0,17	0,05	0,04	0,02	0,06	0,05	0,06	0,06	0,11	0,03	0,05	0,01	0,0	0,06	
	Rio Morrão/GJ1-63	\bar{X}	5,78	8,83	3,33	0,96	2,65	1,30	14,80	117,33	4,43	53,69	16,74	20,44	4,97	408,8	1,39	39,33	1,00	2519,7	1,52	
		α	0,09	0,25	0,58	0,01	0,12	0,06	0,36	2,89	0,06	1,22	0,33	0,19	0,11	37,0	0,02	0,84	0,03	76,8	0,02	
		CV	0,04	0,07	0,35	0,04	0,02	0,11	0,04	0,06	0,08	0,06	0,03	0,05	0,07	0,07	0,05	0,07	0,04	0,0	0,13	
		GJ1-177	\bar{X}	5,71	8,27	3,00	0,89	2,42	1,23	14,63	110,33	4,63	50,88	15,72	19,99	4,60	380,7	1,41	39,80	1,00	2333,3	1,45
			α	0,06	0,06	0,00	0,02	0,02	0,04	0,32	2,52	0,12	0,25	0,19	0,23	0,07	26,3	0,02	0,52	0,01	29,4	0,03
			CV	0,01	0,01	-	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,07	0,02	0,01	0,01	0,0	0,02
GJ1-Total		\bar{X}	5,45	8,05	3,25	0,91	2,47	1,27	14,85	108,00	4,38	51,79	15,56	19,21	4,39	421,3	1,28	39,98	1,02	2418,0	1,36	
		α	0,12	1,10	0,50	0,05	0,08	0,05	0,37	6,88	0,13	2,37	1,10	1,08	0,16	43,1	0,09	1,11	0,04	70,8	0,21	
		CV	0,02	0,14	0,15	0,05	0,03	0,04	0,02	0,06	0,03	0,05	0,07	0,06	0,04	0,10	0,07	0,03	0,04	0,0	0,15	
Rio Cubatão/GA1-63		\bar{X}	5,88	7,00	2,00	0,23	0,51	0,16	9,63	52,00	4,93	26,29	3,43	16,43	3,14	507,5	1,85	50,20	0,85	435,7	1,16	
		α	0,27	0,26	0,00	0,01	0,02	0,02	0,32	2,00	0,15	1,00	0,09	0,23	0,21	69,8	0,05	1,83	0,02	13,8	0,05	
		CV	0,05	0,04	-	0,05	0,04	0,11	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,01	0,07	0,14	0,03	0,04	0,03	0,0	0,04	
		GA1-177	\bar{X}	5,35	5,78	2,00	0,19	0,44	0,13	8,98	45,00	4,50	23,33	2,97	14,49	2,64	346,7	1,66	44,10	0,80	384,0	0,89
			α	0,13	0,56	0,00	0,02	0,02	0,43	2,45	0,20	2,03	0,06	0,41	0,16	22,4	0,10	1,27	0,03	11,2	0,04	
			CV	0,02	0,10	-	0,09	0,04	0,18	0,05	0,05	0,04	0,09	0,02	0,03	0,06	0,06	0,06	0,03	0,03	0,0	0,05
	GA1-Total	\bar{X}	4,98	5,63	1,67	0,17	0,42	0,13	8,93	43,67	4,23	22,58	2,86	13,82	1,96	401,0	1,57	44,93	0,78	364,3	0,97	
		α	0,18	0,21	0,58	0,01	0,01	0,01	0,21	2,08	0,06	0,25	0,04	0,06	0,19	7,2	0,06	2,10	0,02	12,5	0,04	
		CV	0,04	0,04	0,35	0,07	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	0,10	0,0	0,04	0,05	0,02	0,0	0,04	

Anexo IIb - (continuação)

INVERNO		Nb	Ni	P (%)	Pb	Rb	S (%)	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti (%)	U	V	Y	Zn	Zr	PF (%)
Rio Casqueiro/RA1-63	\bar{X}	12,46	17,97	0,10	25,55	84,67	1,06	0,49	9,43	2,70	133,67	1,03	21,10	0,51	4,93	61,67	17,33	90,83	93,1	7,60
	α	0,33	0,55	0,01	1,35	3,79	0,08	0,03	0,21	0,10	4,16	0,06	1,28	0,01	0,12	1,53	0,21	4,45	8,0	0,64
	CV	0,03	0,03	0,10	0,05	0,04	0,08	0,06	0,02	0,04	0,03	0,06	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01	0,05	0,1	0,08
RA1-177	\bar{X}	7,79	12,70	0,06	17,98	61,23	0,71	0,32	6,13	1,77	88,00	0,63	11,30	0,32	2,87	39,00	10,57	65,03	54,4	4,98
	α	0,45	1,18	0,01	1,24	5,28	0,10	0,01	0,60	0,12	6,93	0,06	0,85	0,02	0,06	3,00	0,31	7,29	2,4	0,64
	CV	0,06	0,09	0,13	0,07	0,09	0,14	0,03	0,10	0,07	0,08	0,09	0,08	0,07	0,02	0,08	0,03	0,11	0,0	0,13
RA1-Total	\bar{X}	8,15	12,92	0,07	17,79	56,08	0,82	0,34	5,72	1,92	85,60	0,62	10,10	0,30	2,84	39,80	10,26	65,34	54,3	6,74
	α	1,22	0,94	0,01	1,91	3,66	0,08	0,04	0,85	0,40	3,85	0,11	1,73	0,03	0,44	4,32	0,87	6,16	7,9	0,57
	CV	0,15	0,07	0,11	0,11	0,07	0,09	0,11	0,15	0,21	0,04	0,18	0,17	0,10	0,15	0,11	0,08	0,09	0,1	0,08
Rio Cascalho/GI1-63	\bar{X}	15,20	29,88	0,16	30,93	105,57	1,04	0,92	14,38	3,52	101,33	1,10	21,68	0,59	5,40	84,33	19,52	126,43	94,2	9,43
	α	0,73	1,40	0,02	0,75	7,91	0,05	0,04	1,48	0,16	5,32	0,13	3,41	0,02	0,67	2,80	2,81	5,59	9,2	0,31
	CV	0,05	0,05	0,10	0,02	0,07	0,04	0,05	0,10	0,05	0,05	0,11	0,16	0,04	0,12	0,03	0,14	0,04	0,1	0,03
GI1-177	\bar{X}	13,56	27,23	0,13	27,10	94,40	0,88	0,78	12,30	3,00	92,67	1,07	17,60	0,50	4,57	73,33	17,50	112,07	79,4	7,79
	α	0,64	1,10	0,01	1,60	2,13	0,07	0,00	0,20	0,17	2,31	0,06	0,40	0,01	0,06	1,53	0,17	5,17	0,7	0,39
	CV	0,05	0,04	0,08	0,06	0,02	0,08	-	0,02	0,06	0,02	0,05	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,05	0,0	0,05
GI1-Total	\bar{X}	12,77	26,80	0,12	25,67	92,03	0,85	0,73	11,67	3,00	88,00	1,00	16,03	0,49	4,37	68,33	15,57	107,80	68,9	7,35
	α	0,48	0,79	0,01	0,34	4,70	0,06	0,03	0,49	0,17	2,65	0,00	0,12	0,01	0,15	3,79	0,45	3,57	3,8	0,34
	CV	0,04	0,03	0,06	0,01	0,05	0,07	0,03	0,04	0,06	0,03	-	0,01	0,02	0,03	0,06	0,03	0,03	0,1	0,05
Rio Capivari GL1-63	\bar{X}	13,80	27,47	0,15	29,49	101,80	0,85	0,62	11,70	3,67	141,67	1,17	28,10	0,56	7,90	72,33	19,73	95,83	112,1	9,97
	α	0,29	1,22	0,01	0,79	1,45	0,01	0,04	0,30	0,15	1,53	0,06	2,81	0,00	0,62	0,58	1,19	0,21	10,2	0,35
	CV	0,02	0,04	0,06	0,03	0,01	0,01	0,06	0,03	0,04	0,01	0,05	0,10	0,01	0,08	0,01	0,06	0,00	0,1	0,03
GL1-177	\bar{X}	10,75	20,10	0,10	21,70	78,30	0,57	0,45	8,70	2,83	105,00	0,93	20,23	0,47	5,53	57,00	14,53	71,40	78,1	7,03
	α	0,33	1,42	0,01	0,72	2,80	0,11	0,02	0,40	0,06	2,00	0,06	0,91	0,01	0,21	2,00	0,25	4,00	2,5	0,60
	CV	0,03	0,07	0,06	0,03	0,04	0,20	0,05	0,05	0,02	0,02	0,06	0,04	0,01	0,04	0,04	0,02	0,06	0,0	0,09
GL1-Total	\bar{X}	7,34	11,37	0,05	18,50	73,27	0,31	0,33	5,63	1,97	112,33	0,60	10,40	0,28	3,13	39,33	7,60	38,83	39,6	3,92
	α	0,30	0,64	0,00	0,49	3,40	0,02	0,02	0,31	0,21	5,03	0,00	0,72	0,00	0,15	3,21	0,53	2,84	2,1	0,13
	CV	0,04	0,06	0,03	0,03	0,05	0,07	0,07	0,05	0,11	0,04	-	0,07	0,02	0,05	0,08	0,07	0,07	0,1	0,03
Rio Morrão/GJ1-63	\bar{X}	114,24	40,43	1,34	115,73	82,87	1,13	2,09	11,23	5,30	484,33	5,30	29,00	0,43	19,87	70,33	43,60	319,47	171,0	12,03
	α	6,64	0,31	0,06	1,04	0,61	0,03	0,04	0,38	0,20	16,50	0,30	1,28	0,01	0,51	1,53	1,65	5,40	4,8	0,05
	CV	0,06	0,01	0,04	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,04	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,0	0,00
GJ1-177	\bar{X}	101,75	39,00	1,24	104,54	87,03	1,06	1,97	10,50	5,30	447,00	4,83	26,50	0,40	18,53	70,33	40,73	301,10	159,4	11,87
	α	0,79	0,44	0,03	1,81	0,91	0,01	0,06	0,20	0,17	2,65	0,06	0,20	0,00	0,32	0,58	0,06	1,01	6,7	0,15
	CV	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,0	0,01
GJ1-Total	\bar{X}	100,28	38,95	1,35	109,30	80,50	1,12	2,05	10,25	5,05	454,00	4,78	25,53	0,37	18,43	66,25	39,93	310,55	163,0	13,15
	α	5,24	2,14	0,09	7,08	3,30	0,05	0,09	0,34	0,26	14,09	0,17	0,83	0,02	0,92	3,59	1,36	2,39	12,7	0,07
	CV	0,05	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,07	0,05	0,05	0,03	0,01	0,1	0,01
Rio Cubatão/GA1-63	\bar{X}	19,76	24,57	0,17	23,88	104,13	0,71	0,46	8,47	3,63	110,00	0,93	16,30	0,43	4,77	62,33	17,47	97,60	114,1	9,43
	α	0,29	0,65	0,01	0,71	6,09	0,03	0,01	0,29	0,06	3,61	0,06	1,15	0,01	0,25	1,53	0,40	2,39	7,4	0,38
	CV	0,01	0,03	0,03	0,03	0,06	0,04	0,01	0,03	0,02	0,03	0,06	0,07	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,1	0,04
GA1-177	\bar{X}	15,82	22,53	0,13	20,09	95,93	0,55	0,40	7,68	3,20	95,00	0,83	13,80	0,37	3,88	54,50	15,33	87,13	89,9	7,77
	α	0,66	0,72	0,01	1,39	2,46	0,02	0,03	0,25	0,22	1,63	0,05	0,65	0,01	0,36	1,29	0,57	3,21	3,1	0,35
	CV	0,04	0,03	0,05	0,07	0,03	0,03	0,08	0,03	0,07	0,02	0,06	0,05	0,03	0,09	0,02	0,04	0,04	0,0	0,05
GA1-Total	\bar{X}	14,62	22,97	0,13	18,74	88,53	0,58	0,39	7,00	3,03	92,00	0,77	11,30	0,34	3,53	53,67	13,23	84,67	72,6	7,33
	α	0,51	0,15	0,00	0,29	1,87	0,05	0,03	0,46	0,25	3,46	0,06	1,37	0,00	0,15	0,58	0,50	1,93	7,7	0,31
	CV	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,08	0,07	0,07	0,08	0,04	0,08	0,12	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,1	0,04

Anexo III - Matrizes de correlação (N = 15) de elementos químicos e matéria orgânica (LOI) em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão em amostras coletadas no inverno de 2005 (a) e verão de 2006 (b). As correlações entre 1 e 0,5 e entre -1 e -0,5 são significantes em $p < 0,05$.

(a) Inverno

	Al	As	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Hf	Hg	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Tl	U	V	Y	Zn	Zr	LOI	
Al	1,00																																							
As	0,85	1,00																																						
Be	0,42	0,44	1,00																																					
Bi	0,18	0,33	0,92	1,00																																				
Ca	0,02	0,20	0,87	0,98	1,00																																			
Cd	0,06	0,22	0,88	0,99	1,00	1,00																																		
Co	0,62	0,66	0,93	0,84	0,75	0,78	1,00																																	
Cr	0,40	0,49	0,97	0,97	0,92	0,93	0,94	1,00																																
Cs	0,92	0,75	0,56	0,26	0,13	0,16	0,70	0,49	1,00																															
Cu	0,48	0,56	0,96	0,93	0,87	0,89	0,98	0,99	0,56	1,00																														
Fe	0,15	0,30	0,91	1,00	0,99	1,00	0,83	0,96	0,24	0,93	1,00																													
Ga	0,82	0,75	0,86	0,69	0,57	0,60	0,94	0,85	0,86	0,89	0,67	1,00																												
Hf	0,37	0,46	0,93	0,88	0,86	0,85	0,83	0,92	0,51	0,88	0,87	0,77	1,00																											
Hg	0,79	0,70	0,53	0,31	0,17	0,23	0,74	0,49	0,81	0,61	0,30	0,79	0,33	1,00																										
K	0,58	0,18	-0,14	-0,38	-0,45	-0,44	-0,09	-0,22	0,47	-0,20	-0,40	0,23	-0,14	0,28	1,00																									
Li	0,82	0,57	0,27	-0,06	-0,18	-0,16	0,38	0,18	0,90	0,23	-0,09	0,61	0,27	0,56	0,58	1,00																								
Mg	0,65	0,62	0,93	0,76	0,68	0,70	0,96	0,89	0,80	0,92	0,75	0,94	0,86	0,73	0,05	0,54	1,00																							
Mn	0,09	0,25	0,90	0,99	1,00	1,00	0,79	0,94	0,19	0,90	1,00	0,63	0,87	0,23	-0,42	-0,12	0,72	1,00																						
Mo	0,52	0,61	0,47	0,48	0,41	0,40	0,50	0,56	0,45	0,52	0,44	0,58	0,60	0,11	-0,01	0,45	0,47	0,45	1,00																					
Na	0,00	0,24	0,68	0,73	0,79	0,75	0,53	0,68	0,16	0,62	0,74	0,41	0,84	0,04	-0,31	-0,06	0,58	0,75	0,33	1,00																				
Nb	0,05	0,19	0,89	0,99	0,99	1,00	0,78	0,93	0,16	0,89	0,99	0,60	0,85	0,23	-0,42	-0,15	0,70	0,99	0,37	0,75	1,00																			
Ni	0,54	0,55	0,97	0,88	0,81	0,83	0,98	0,97	0,65	0,98	0,87	0,92	0,87	0,64	-0,11	0,37	0,96	0,85	0,53	0,57	0,83	1,00																		
P	0,05	0,19	0,89	0,99	0,99	1,00	0,78	0,93	0,15	0,89	0,99	0,60	0,85	0,23	-0,44	-0,16	0,70	1,00	0,38	0,74	1,00	0,83	1,00																	
Pb	0,10	0,26	0,90	1,00	0,99	1,00	0,80	0,94	0,19	0,90	1,00	0,63	0,87	0,24	-0,40	-0,12	0,71	1,00	0,45	0,74	0,99	0,85	1,00	1,00																
Rb	0,84	0,50	0,40	0,06	-0,06	-0,03	0,50	0,29	0,91	0,35	0,04	0,71	0,32	0,72	0,72	0,88	0,64	-0,01	0,21	-0,02	-0,01	0,47	-0,02	0,00	1,00															
S	0,48	0,80	0,69	0,71	0,66	0,66	0,77	0,75	0,50	0,77	0,70	0,70	0,78	0,45	-0,22	0,21	0,72	0,67	0,64	0,72	0,63	0,71	0,63	0,67	0,17	1,00														
Sb	0,25	0,39	0,92	0,99	0,96	0,98	0,87	0,98	0,31	0,95	0,99	0,73	0,86	0,38	-0,34	-0,02	0,78	0,98	0,51	0,68	0,97	0,90	0,97	0,98	0,10	0,73	1,00													
Sc	0,94	0,91	0,60	0,43	0,28	0,31	0,76	0,62	0,87	0,67	0,39	0,90	0,56	0,74	0,32	0,72	0,75	0,35	0,71	0,17	0,29	0,71	0,29	0,36	0,68	0,68	0,50	1,00												
Sn	0,40	0,39	0,98	0,91	0,87	0,88	0,92	0,97	0,56	0,95	0,91	0,85	0,93	0,50	-0,12	0,29	0,92	0,89	0,47	0,69	0,89	0,97	0,89	0,89	0,42	0,65	0,91	0,56	1,00											
Sr	0,02	0,17	0,87	0,98	1,00	0,99	0,74	0,91	0,12	0,86	0,98	0,57	0,86	0,15	-0,41	-0,17	0,66	0,99	0,43	0,77	0,99	0,80	0,99	0,99	-0,05	0,63	0,96	0,28	0,87	1,00										
Ta	0,09	0,24	0,90	0,99	1,00	1,00	0,79	0,94	0,18	0,90	1,00	0,63	0,87	0,23	-0,41	-0,12	0,71	1,00	0,44	0,75	1,00	0,85	1,00	1,00	0,00	0,66	0,98	0,34	0,90	0,99	1,00									
Th	0,54	0,56	0,83	0,76	0,70	0,70	0,76	0,84	0,60	0,79	0,73	0,80	0,92	0,29	0,02	0,47	0,80	0,73	0,84	0,65	0,69	0,81	0,69	0,73	0,40	0,73	0,76	0,72	0,83	0,72	0,73	1,00								
Tl	0,90	0,82	0,28	0,05	-0,08	-0,07	0,43	0,26	0,84	0,30	0,01	0,65	0,36	0,52	0,50	0,87	0,51	-0,03	0,66	0,06	-0,09	0,37	-0,09	-0,02	0,71	0,48	0,10	0,87	0,26	-0,08	-0,03	0,59	1,00							
U	0,13	0,26	0,91	0,99	0,98	0,98	0,80	0,95	0,24	0,90	0,99	0,66	0,90	0,21	-0,37	-0,04	0,74	0,99	0,52	0,75	0,98	0,86	0,98	0,99	0,05	0,66	0,97	0,39	0,92	0,99	0,99	0,80	0,04	1,00						
V	0,94	0,85	0,69	0,48	0,34	0,37	0,82	0,68	0,94	0,73	0,45	0,95	0,65	0,79	0,35	0,77	0,85	0,40	0,64	0,28	0,36	0,78	0,36	0,41	0,78	0,67	0,53	0,97	0,67	0,34	0,40	0,76	0,84	0,45	1,00					
Y	0,25	0,38	0,96	0,99	0,97	0,97	0,88	0,98	0,37	0,95	0,99	0,75	0,94	0,35	-0,31	0,06	0,83	0,98	0,51	0,77	0,97	0,92	0,97	0,98	0,17	0,74	0,98	0,49	0,95	0,96	0,98	0,82	0,15	0,98	0,56	1,00				
Zn	0,20	0,35	0,93	1,00	0,98	0,99	0,87	0,97	0,30	0,95	1,00	0,71	0,88	0,36	-0,38	-0,04	0,79	0,99	0,44	0,74	0,98	0,90	0,98	0,99	0,09	0,73	0,99	0,44	0,92	0,97	0,99	0,74	0,05	0,98	0,50	0,99	1,00			
Zr	0,31	0,37	0,96	0,91	0,90	0,89	0,86	0,94	0,49	0,91	0,91	0,78	0,98	0,39	-0,17	0,23	0,88	0,90	0,49	0,81	0,90	0,91	0,89	0,90	0,33	0,71	0,89	0,50	0,97	0,89	0,90	0,85	0,24	0,93	0,60	0,96	0,92	1,00		
LOI	0,43	0,50	0,95	0,86	0,82	0,83	0,90	0,93	0,61	0,92	0,85	0,83	0,93	0,52	-0,15	0,36	0,93	0,84	0,54	0,73	0,82	0,93	0,83	0,84	0,41	0,77	0,86	0,60	0,95	0,81	0,83	0,84	0,34	0,86	0,70	0,91	0,88	0,96	1,00	

Anexo III - (Continuação)

(b) Verão

50

	Al	As	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Hf	Hg	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Tl	U	V	Y	Zn	Zr	LOI
Al	1,00																																						
As	0,76	1,00																																					
Be	0,05	0,46	1,00																																				
Bi	-0,17	0,32	0,96	1,00																																			
Ca	-0,26	0,22	0,93	0,99	1,00																																		
Cd	-0,23	0,26	0,95	1,00	1,00	1,00																																	
Co	0,40	0,73	0,92	0,82	0,75	0,78	1,00																																
Cr	0,08	0,54	0,99	0,97	0,93	0,95	0,93	1,00																															
Cs	0,88	0,74	0,32	0,10	0,00	0,03	0,60	0,33	1,00																														
Cu	0,17	0,59	0,98	0,93	0,89	0,91	0,97	0,99	0,40	1,00																													
Fe	-0,15	0,34	0,97	1,00	0,99	1,00	0,83	0,97	0,11	0,94	1,00																												
Ga	0,61	0,79	0,81	0,66	0,58	0,61	0,95	0,82	0,79	0,87	0,67	1,00																											
Hf	-0,04	0,33	0,91	0,91	0,91	0,90	0,78	0,91	0,30	0,87	0,90	0,71	1,00																										
Hg	0,82	0,83	0,41	0,19	0,09	0,14	0,71	0,42	0,84	0,53	0,21	0,79	0,19	1,00																									
K	0,69	0,13	-0,59	-0,74	-0,77	-0,78	-0,34	-0,59	0,45	-0,53	-0,73	-0,06	-0,55	0,25	1,00																								
Li	0,93	0,70	0,09	-0,10	-0,20	-0,17	0,43	0,13	0,94	0,21	-0,09	0,64	0,09	0,77	0,60	1,00																							
Mg	0,69	0,85	0,67	0,51	0,43	0,45	0,86	0,70	0,88	0,74	0,52	0,94	0,64	0,78	0,04	0,77	1,00																						
Mn	-0,21	0,27	0,95	1,00	0,99	1,00	0,79	0,95	0,05	0,92	1,00	0,63	0,90	0,14	-0,76	-0,15	0,47	1,00																					
Mo	0,24	0,64	0,54	0,59	0,56	0,56	0,59	0,65	0,27	0,62	0,59	0,56	0,61	0,21	-0,28	0,28	0,62	0,58	1,00																				
Na	0,22	0,62	0,34	0,32	0,30	0,30	0,36	0,41	0,26	0,36	0,32	0,35	0,41	0,19	-0,14	0,15	0,50	0,30	0,65	1,00																			
Nb	-0,22	0,25	0,95	0,99	1,00	1,00	0,79	0,95	0,06	0,91	0,99	0,62	0,91	0,15	-0,76	-0,16	0,46	1,00	0,54	0,28	1,00																		
Ni	0,29	0,65	0,96	0,89	0,83	0,86	0,99	0,97	0,52	0,99	0,90	0,92	0,86	0,59	-0,43	0,34	0,82	0,87	0,64	0,36	0,86	1,00																	
P	-0,22	0,25	0,95	1,00	1,00	1,00	0,79	0,95	0,05	0,91	0,99	0,62	0,90	0,15	-0,76	-0,16	0,46	1,00	0,54	0,28	1,00	0,86	1,00																
Pb	-0,20	0,28	0,95	1,00	1,00	1,00	0,79	0,95	0,05	0,92	1,00	0,63	0,90	0,15	-0,75	-0,15	0,47	1,00	0,58	0,31	1,00	0,87	1,00	1,00															
Rb	0,85	0,37	-0,25	-0,46	-0,53	-0,51	0,04	-0,26	0,80	-0,18	-0,45	0,32	-0,20	0,55	0,87	0,87	0,45	-0,49	-0,12	-0,03	-0,48	-0,05	-0,49	-0,49	1,00														
S	0,47	0,91	0,60	0,51	0,44	0,48	0,76	0,67	0,50	0,70	0,53	0,71	0,45	0,69	-0,21	0,39	0,75	0,48	0,67	0,75	0,46	0,71	0,46	0,49	0,02	1,00													
Sb	-0,13	0,36	0,96	1,00	0,98	0,99	0,84	0,97	0,11	0,94	1,00	0,68	0,89	0,23	-0,72	-0,08	0,53	0,99	0,62	0,31	0,99	0,90	0,99	0,99	-0,45	0,54	1,00												
Sc	0,51	0,78	0,87	0,76	0,69	0,71	0,98	0,89	0,68	0,93	0,77	0,97	0,78	0,71	-0,21	0,54	0,91	0,72	0,67	0,40	0,72	0,96	0,72	0,73	0,16	0,75	0,78	1,00											
Sn	0,10	0,43	0,97	0,92	0,88	0,90	0,91	0,95	0,43	0,95	0,92	0,84	0,93	0,44	-0,51	0,19	0,71	0,90	0,48	0,27	0,91	0,95	0,91	0,90	-0,12	0,53	0,91	0,86	1,00										
Sr	-0,27	0,20	0,93	0,99	1,00	0,99	0,74	0,93	0,00	0,88	0,98	0,57	0,91	0,07	-0,76	-0,21	0,41	0,99	0,54	0,29	1,00	0,83	0,99	0,99	-0,52	0,42	0,98	0,68	0,88	1,00									
Ta	-0,22	0,25	0,95	1,00	1,00	1,00	0,78	0,95	0,05	0,91	0,99	0,62	0,91	0,14	-0,76	-0,16	0,46	1,00	0,55	0,28	1,00	0,86	1,00	1,00	-0,49	0,46	0,99	0,72	0,91	1,00	1,00								
Th	-0,17	0,21	0,91	0,94	0,95	0,94	0,73	0,90	0,15	0,85	0,94	0,63	0,97	0,07	-0,64	-0,04	0,53	0,95	0,60	0,30	0,95	0,83	0,94	0,94	-0,33	0,35	0,93	0,72	0,90	0,95	0,95	1,00							
Tl	0,93	0,77	0,16	-0,04	-0,13	-0,11	0,46	0,19	0,95	0,26	-0,03	0,68	0,19	0,75	0,57	0,96	0,82	-0,09	0,35	0,35	-0,09	0,38	-0,10	-0,08	0,83	0,49	-0,02	0,59	0,24	-0,14	-0,09	0,04	1,00						
U	-0,20	0,26	0,95	1,00	1,00	1,00	0,79	0,95	0,07	0,91	0,99	0,63	0,93	0,13	-0,74	-0,13	0,48	1,00	0,59	0,30	1,00	0,87	1,00	1,00	-0,47	0,46	0,99	0,73	0,91	0,99	1,00	0,96	-0,06	1,00					
V	0,81	0,91	0,55	0,40	0,30	0,33	0,79	0,60	0,86	0,66	0,41	0,91	0,49	0,80	0,21	0,82	0,95	0,35	0,65	0,45	0,34	0,74	0,33	0,36	0,51	0,73	0,43	0,88	0,57	0,29	0,34	0,39	0,87	0,36	1,00				
Y	-0,15	0,32	0,97	0,99	0,99	0,99	0,82	0,97	0,15	0,93	0,99	0,68	0,94	0,20	-0,71	-0,07	0,54	0,99	0,58	0,33	0,99	0,90	0,99	0,99	-0,41	0,50	0,99	0,77	0,94	0,99	0,99	0,96	0,00	1,00	0,41	1,00			
Zn	-0,11	0,37	0,98	1,00	0,98	0,99	0,86	0,98	0,16	0,96	1,00	0,71	0,91	0,26	-0,71	-0,05	0,56	0,99	0,58	0,34	0,99	0,92	0,99	0,99	-0,41	0,56	0,99	0,79	0,94	0,98	0,99	0,93	0,01	0,99	0,44	0,99	1,00		
Zr	-0,04	0,35	0,96	0,94	0,94	0,93	0,84	0,95	0,29	0,92	0,94	0,74	0,99	0,25	-0,59	0,06	0,63	0,94	0,57	0,36	0,95	0,90	0,94	0,94	-0,25	0,49	0,93	0,81	0,96	0,94	0,95	0,97	0,15	0,96	0,49	0,97	0,95	1,00	
LOI	0,55	0,93	0,66	0,57	0,48	0,52	0,84	0,73	0,62	0,77	0,58	0,82	0,54	0,75	-0,17	0,52	0,86	0,53	0,73	0,67	0,51	0,80	0,51	0,54	0,13	0,97	0,59	0,85	0,62	0,46	0,50	0,44	0,59	0,52	0,84	0,56	0,61	0,57	1,00