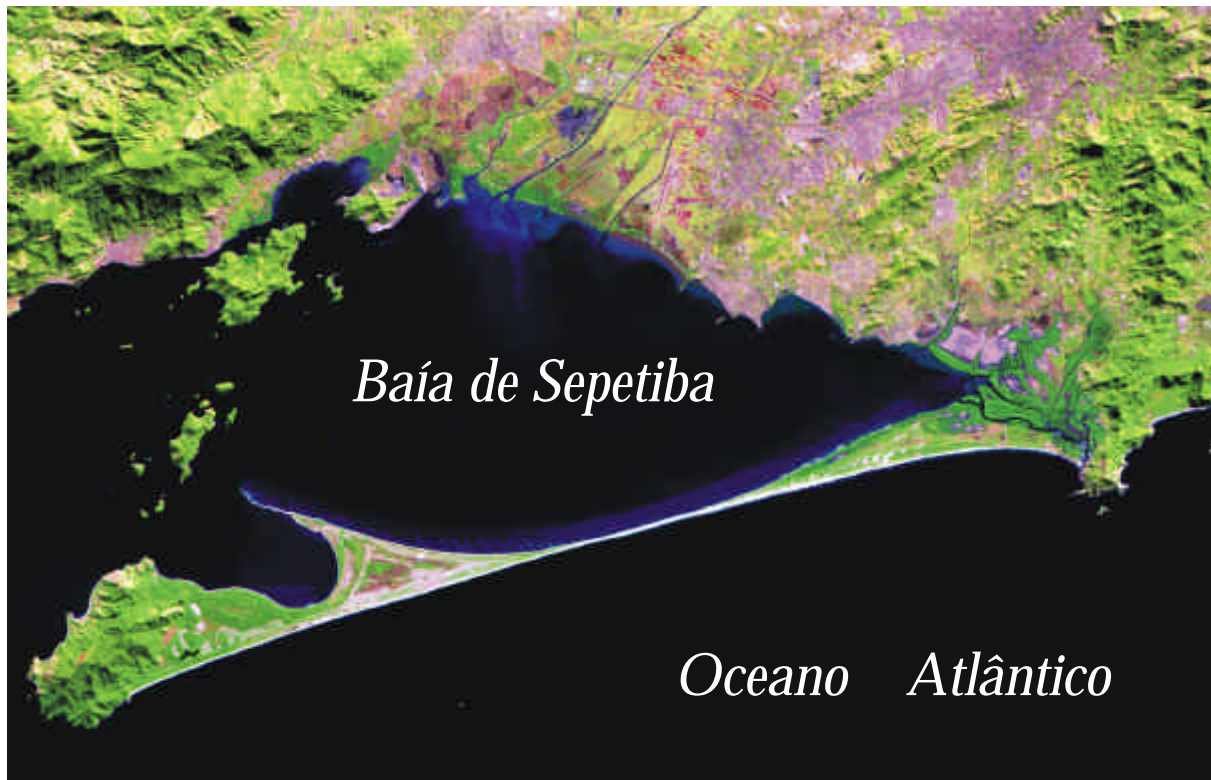


RELATÓRIO FINAL

ESTUDO DA MOBILIDADE E TOXICIDADE DOS METAIS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA



Responsável: **Dr. Julio Cesar Wasserman**

Setembro de 2002

RELATÓRIO FINAL

ESTUDO DA MOBILIDADE E TOXICIDADE DOS METAIS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA

Responsável: **Dr. Julio Cesar Wasserman**

1 INTRODUÇÃO

A determinação das concentrações totais de metais em sedimentos tem possibilitado a avaliação dos níveis de contaminação de diversos tipos de ambiente (e.g. LEITÃO-FILHO, 1995; WASSERMAN et al., 1997), inclusive permitindo a determinação da evolução desta contaminação com o tempo, a partir do estudo de testemunhos sedimentares (SILVA-FILHO et al., 1998; WASSERMAN et al., 2001). Contudo em estudos realizados desde os anos 70, alguns pesquisadores observaram que as concentrações totais de metais em sedimentos não são capazes de fornecer informações quanto ao risco que estes poluentes podem representar para os ecossistemas, e inclusive para o homem (DUURSMA, 1998; HACON et al., 1990; KEMP, 1976; KRAEPIEL et al., 1997; LACERDA and REZENDE, 1987; MARKERT, 1998). É necessário entender de que maneira os elementos reagem diante das variações físico-químicas do ambiente afim de determinar-se sua dinâmica.

A dinâmica de um metal pode ser definida como a sua propriedade se transferir de um sistema químico para o outro. O termo sistema químico aqui pode ser definido (teoricamente) como infinitesimal de compartimento (sedimento por exemplo) de características homogêneas. Assim, quando um elemento passa de sistema redutor para um sistema oxidante, ocorre transferência e a sua forma química é modificada, fazendo também modificar sua dinâmica. Na nova condição oxidante o metal pode sair de uma forma indisponível para os organismo e passar para uma forma disponível, constituindo-se em risco para o ambiente e eventualmente para o homem (para maiores detalhes sobre a geoquímica dos metais veja os trabalhos de revisão de BATLEY, 1978; FÖRSTNER, 1989; FÖRSTNER and WITTMANN, 1983; THORNTON, 1996) .

O problema da mobilidade é particularmente importante quando é necessário prever os efeitos de modificações físico-químicas causadas por intervenções antropogênicas. O caso do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (PDBG) é um exemplo onde segundo alguns autores, a redução na carga de matéria orgânica resultante de programas de saneamento pode fazer aumentar a mobilidade dos metais (BARROCAS, 1995; BARROCAS and WASSERMAN, 1998; WASSERMAN et al., 2000). Outro exemplo clássico é o caso das dragagens em áreas de portos (OTTMANN, 1985), onde em condições físico-químicas muito reductoras, os metais vão ficar imobilizados na forma de sulfetos e meta-sulfetos (BERTOLIN et al., 1997; KIM et al., 2000; PAQUETTE and HELZ, 1997). Contudo, os procedimentos de aeração intensa causados pelos procedimentos de dragagem podem remobilizar os metais, mesmo aqueles que contaminaram o local há muitos anos (SCHULTS et al., 1995; VALE et al., 1998).

A preocupação com a dinâmica dos metais levou pesquisadores a buscar métodos capazes de avaliar a forma química destes contaminantes em sedimentos, que ficaram conhecido como métodos seletivos de extração (JENNE and LUOMA, 1977; VAN VALIM and MORSE, 1982). Estes métodos seletivos eram capazes de determinar a forma que o elemento aparecia no meio ambiente e permitiam a determinação da mobilidade e da

biodisponibilidade. Para exemplificar, a extração com ácido clorídrico 0,1 N vem sendo muito utilizada para determinar as concentrações de metais considerados biodisponíveis para os organismos (FISZMAN et al., 1984).

Dada a necessidade de detalhar melhor a dinâmica dos metais em sedimentos foram desenvolvidos procedimentos que eram capazes de, não somente, determinar uma das formas do metal, mas de detalhar sua distribuição (ou partição) entre as várias fases químicas do sedimento. As extrações seqüenciais permitiram que a partir de uma amostra fossem feitas lixiviações sucessivas, com extratores de força crescente. A análise da concentração em cada um destes extratos resulta na medida da partição geoquímica dos metais entre as diversas fases. A primeira extração seqüencial desenvolvida foi de autoria de TESSIER et al. (1979) e definia 5 fases. Posteriormente MEGUELLATI et al. (1983) desenvolveria outro método apresentando resultados também satisfatórios. Seguiram diversos métodos que eram adequados a tipos de amostra variados e muitas vezes específicos de alguns metais (e.g. BARROCAS et al., 1995; BERTI et al., 1997; DAVIDSON et al., 1994; JENNE and LUOMA, 1977; PERIN et al., 1997; SLADEK and GUSTIN, 2000; WALLSCHLÄGER et al., 1995).

Embora as extrações seqüenciais tenham trazido significantes informações a respeito da dinâmica dos metais em vários tipos de ambientes, a significação de seus resultados vem sendo criticada duramente nos últimos anos (e.g. BIESTER and SCHOLZ, 1997; DAVIDSON et al., 1994). O mais forte argumento é que os reagentes utilizados nas extrações seqüenciais mimetizam de maneira muito precária os processos que ocorrem efetivamente no meio ambiente. Alguns autores preferem chamar estas extrações de procedimentos meramente operacionais (HOWE et al., 1999), definindo assim com mais precisão os resultados destas metodologias. Uma outra crítica importante aos procedimentos de extração seqüencial é a dificuldade e custos de realização método, que além disto apresenta resultados de difícil comparação com os materiais certificados de referência (CRMs) ainda não disponíveis.

2 O MODELO DE ATENUAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

Como visto até aqui, até hoje o problema da dinâmica dos metais vem sendo abordado unicamente através do desenvolvimento de procedimentos analíticos. Em recente trabalho, QUEIROZ (2000) e WASSERMAN and QUEIROZ (2002) desenvolveram um modelo de atenuação das concentrações de metais em sedimentos, que é capaz de avaliar a mobilidade de metais, e que foi aplicado à Enseada dos Tainheiros, Baía de Todos os Santos (BA). Embora a avaliação seja bastante aproximada, seus resultados se mostraram muito eficientes como estimativa preliminar e tem uma enorme vantagem em relação aos outros métodos que é a não necessidade de realização de procedimentos químicos complicados.

O modelo de atenuação é um conceito baseado na distribuição da concentração representada em mapa de isolinhas, definindo gradientes de diminuição das concentrações em função da distância das fontes (Figura 1). Nestes mapas são traçadas várias transversais às isolinhas que podem ser decompostas em eixos y (concentração) e x (distância) por uma equação de regressão linear (Figura 2). O fator de atenuação (a declividade da curva na equação de regressão) define a mobilidade de um elemento em um determinado ambiente. Os parâmetros ambientais que determinam a atenuação (ou a mobilidade) dos metais são as correntes na coluna d'água, a granulometria, a presença de carbono orgânico, presença de sulfetos e o potencial redox.

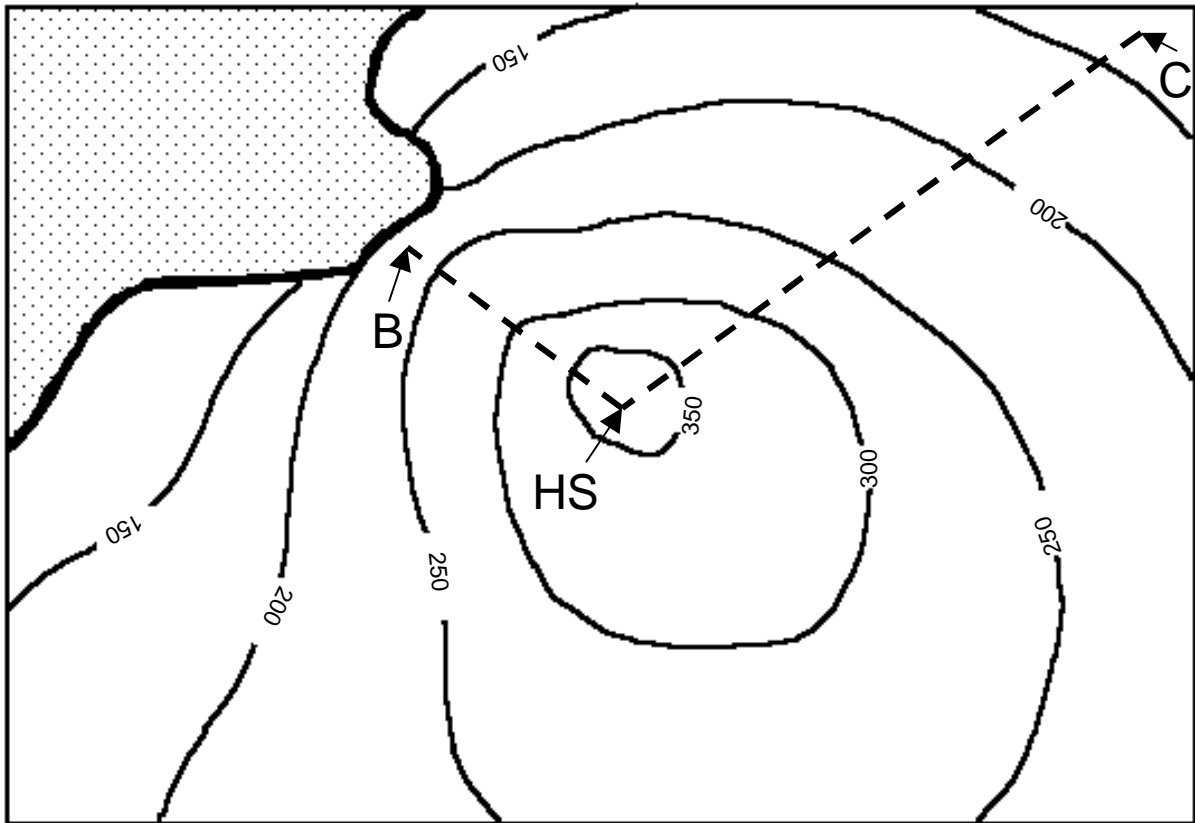


Figura 1: Mapa da distribuição das concentrações de um metal pesado. HS é o "ponto quente" onde a concentração é mais alta e as seções HS-B e HS-C cruzam transversalmente (90°) as linhas de concentração.

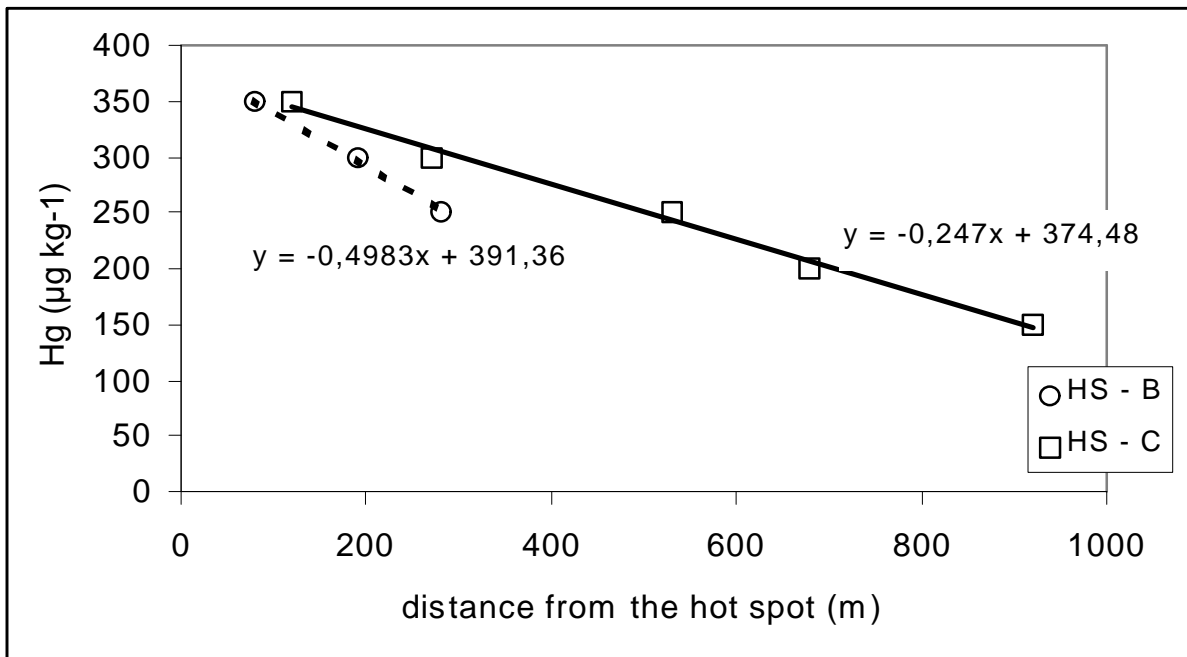


Figura 2: Decomposição em eixos cartesianos das transversais plotadas na Figura 1. São apresentadas ainda as equações de regressão linear de cada uma das transversais

Na Figura 3 é apresentado o mapa de isolinhas de atenuação resultante. A figura mostra que existem duas áreas onde os valores de atenuação são elevados (ao Norte e a Sul) onde existe baixa dispersão do mercúrio. Por outro lado, valores mais baixos aparecem em um eixo Leste-Oeste, indicando uma maior tendência de dispersão do metal. O modelo indica que enquanto existem barreiras geoquímicas a Norte e Sul do ponto quente, a maior tendência de transporte no eixo Leste-Oeste pode estar associada à hidrodinâmica das correntes de maré da enseada, que transferem o mercúrio para a saída do sistema. Outro fator que pode explicar a ausência de dispersão no eixo Norte-Sul são os potenciais redox muito negativos que podem estar imobilizando o mercúrio em complexos meta-sulfetos (HUERTA-DIAZ and MORSE, 1992; WALLSCHLÄGER et al., 1995).

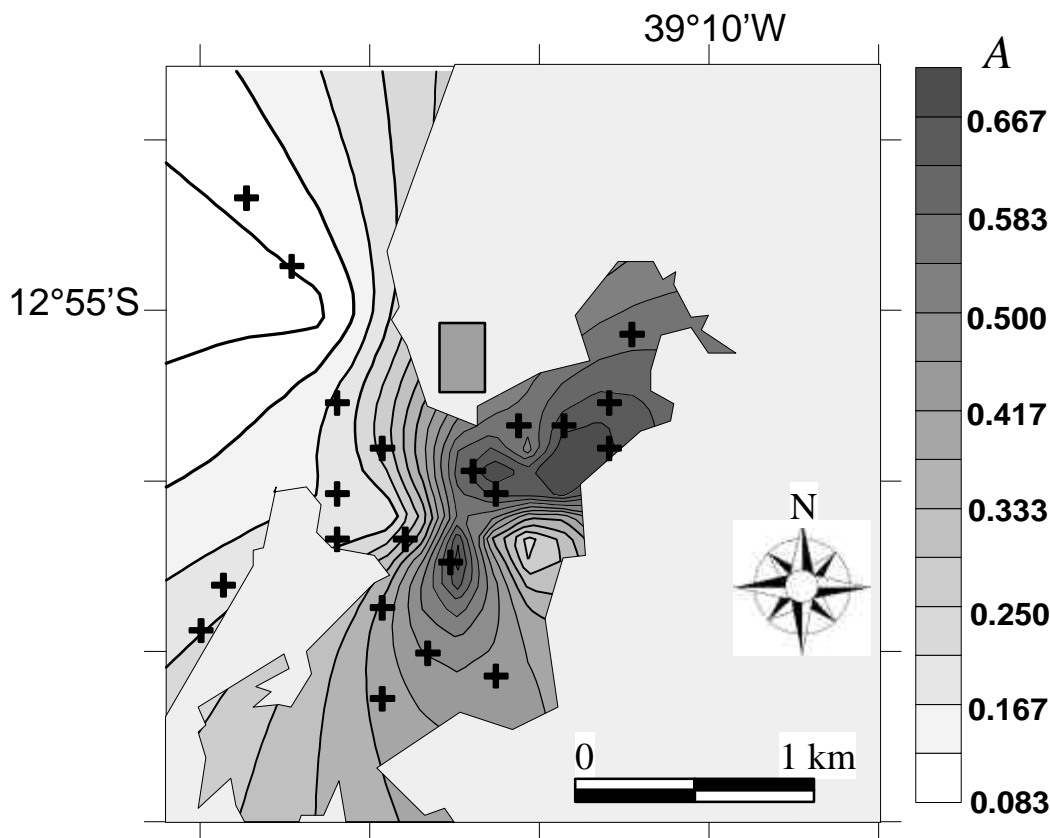


Figura 3: Mapa da atenuação das concentrações na Enseada dos Tainheiros (BA), segundo WASSERMAN and QUEIROZ (2002).

Deve ser sublinhado que o modelo não é capaz de determinar se o metal está imobilizado na forma de sulfetos ou associado a outros complexos. Em um outro sistema tropical costeiro, a Baía de Guanabara, a aplicação de extrações sequenciais mostrou que o mercúrio estava muito firmemente imobilizado em complexos orgânicos, apesar das elevadas concentrações de sulfetos em um ambiente redutor e banhado por águas marinhas (BARROCAS and WASSERMAN, 1998).

O modelo de atenuação das concentrações ainda foi aplicado a sedimentos da baía de Guanabara onde foi testado em presença de vários "pontos-quentes" e também para vários metais (MOUTELLA, 2001). Os resultados indicam que com o modelo é possível determinar as regiões de maior mobilidade dos metais, o que permite prever os padrões de dispersão destes poluentes.

As limitações do modelo estão relacionadas principalmente à densidade da malha amostral, que quando muito baixa, não permite uma descrição precisa da distribuição das concentrações dos metais. Em um modelo de baixa densidade amostral o mapa de interpolação feito no programa SURFER se distancia da distribuição real. Uma outra dificuldade do modelo, tal qual foi apresentado nas referências acima estava relacionada à falta de automatização nos cálculos e à baixa quantidade de valores de atenuação para construção do mapa de distribuição. Neste estudo, o problema a automatização dos cálculos foi resolvido pela aplicação de cálculos às coordenadas geográficas dos pontos de cruzamento das curvas com as transversais. Além disto a quantidade de valores de atenuação foi significativamente ampliada, através do cálculo da atenuação entre isolinhas e não mais para um grupo de isolinhas, da mais alta até mais baixa (para maiores detalhes, veja descrição da metodologia)

3 CRITÉRIOS PARA A QUALIDADE DE SEDIMENTOS (AVS/SEM)

No início dos anos 90, alguns autores preocupados com a questão da toxicidade dos metais em sedimentos começaram a relacionar a disponibilidade biológica destes poluentes à concentração de sulfetos (e.g. BRUMBAUGH et al., 1994; CARLSON et al., 1991; CASAS and CRECELIUS, 1994; LEONARD et al., 1993). Os sulfetos têm um papel importante na disponibilização biológica e mobilização, na medida em que complexos sulfeto-metálicos são precipitados muito estáveis e pouco reativos quimicamente (BERTOLIN et al., 1997; CRAIG and BARTLETT, 1978; HUERTA-DIAZ and MORSE, 1992; MORSE, 1994; MORSE and CORNWELL, 1987; REGNELL et al., 2001). Assim, alguns autores começaram a observar que quanto maior era a disponibilidade de sítios de sulfeto para o armadilhamento dos metais, menor era sua toxicidade (DI TORO et al., 1990). Através da aplicação de metodologia de extração dos sulfetos voláteis em meio ácido (AVS) e da quantificação dos metais simultaneamente extraídos (SEM), CARLSON et al. (1991) observaram que a presença dos sulfetos fazia com que os metais ficassem indisponibilizados, tornando o meio pouco tóxico para poliquetas (*Lumbricuslus variegatus*) e moluscos (*Heisoma* sp.). A relação entre sulfetos e metais para definir a toxicidade de um sedimento fez DI TORO et al. (1992) suspeitarem que a soma molar dos contaminantes presentes no sedimento quando menor que a concentração molar de sulfetos, indicaria baixa toxicidade. Estes mesmos autores sugerem a utilização desta relação para a definição dos Critérios para Qualidade de Sedimentos (Sediment Quality Criteria), posteriormente adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) no documento USEPA (1993). Em relatório sobre impacto de sedimentos contaminados nas águas superficiais dos Estados Unidos, ainda não publicado para o Congresso Americano, a EPA sugere o direcionamento das pesquisas no sentido de melhor entender o processo de toxicidade dos sedimentos em relação aos organismos.

4 OBJETIVOS

Neste trabalho pretende-se avaliar a mobilidade e a toxicidade dos metais em sedimentos da baía de Sepetiba pela aplicação de um modelo de atenuação e da análise de AVS/SEM. O modelo de atenuação será aplicado a partir de dados de concentração de metais obtidos em PELLEGATTI et al. (2001), e no relatório da FEEMA (1998). O modelo foi aplicado para os metais mercúrio (VEECK, 1999), arsênio, cromo, ferro e zinco (PELLEGATTI et al., 2001), cádmio, cobre, níquel, manganês e chumbo (FEEMA, 1998). A toxicidade foi determinada em 21 amostras de sedimento da baía de Sepetiba, através da determinação do AVS/SEM para os elementos cádmio, zinco, cobre, níquel, ferro, manganês, chumbo, cromo e arsênio.

5 METODOLOGIA

5.1 Modelo de Atenuação

A construção do modelo de atenuação segue os seguintes procedimentos: inicialmente é feita uma avaliação das concentrações de metais dos sedimentos do ambiente ("screening"). Neste estudo, os valores de concentração foram todos obtidos de dados já apresentados na literatura. Os dados de mercúrio foram obtidos de VEECK (1999) que analisou 28 amostras de sedimento superficial (Figura 4) para mercúrio total, pelo método de extração com dedo frio e análise por espectrometria de absorção atômica de vapor frio (MALM et al., 1989). As concentrações de arsênio, cromo, ferro e zinco foram obtidas do trabalho de PELLEGGATI et al. (2001), que coletou as mesmas 28 amostras das estações apresentadas na figura 4, mas as análises foram feitas por Análise de Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) de São Paulo. Este procedimento fornece a concentração total dos elementos e embora pouco sensível para alguns metais, é um método extremamente acurado. Os resultados de concentração de cádmio, cobre, níquel, manganês e chumbo foram obtidos de uma amostragem cujas estações estão descritas na figura 5 (FEEMA, 1998). Para estas amostras a concentração é a biodisponível (FIZSMAN et al., 1984), isto é extraída por ácido clorídrico 0,1 N e analisada por espectrofotometria de absorção atômica. Embora a extração parcial de metais realizada neste último trabalho não seja a mais adequada à aplicação do modelo de atenuação, os resultados de LEITÃO-FILHO (1995) não puderam ser disponibilizados para este trabalho.

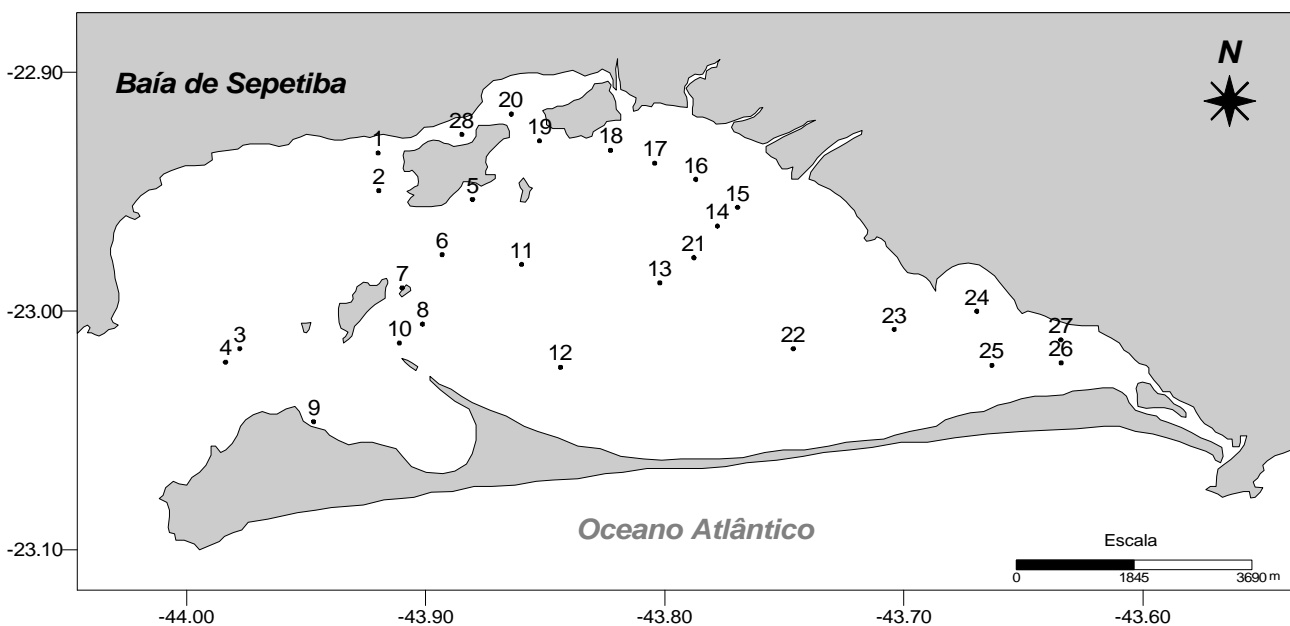


Figura 4: Estações de amostragem de VEECK (1999) utilizadas para análise de mercúrio e de PELLEGGATI et al. (2001) para análise de arsênio, cromo, ferro e zinco.

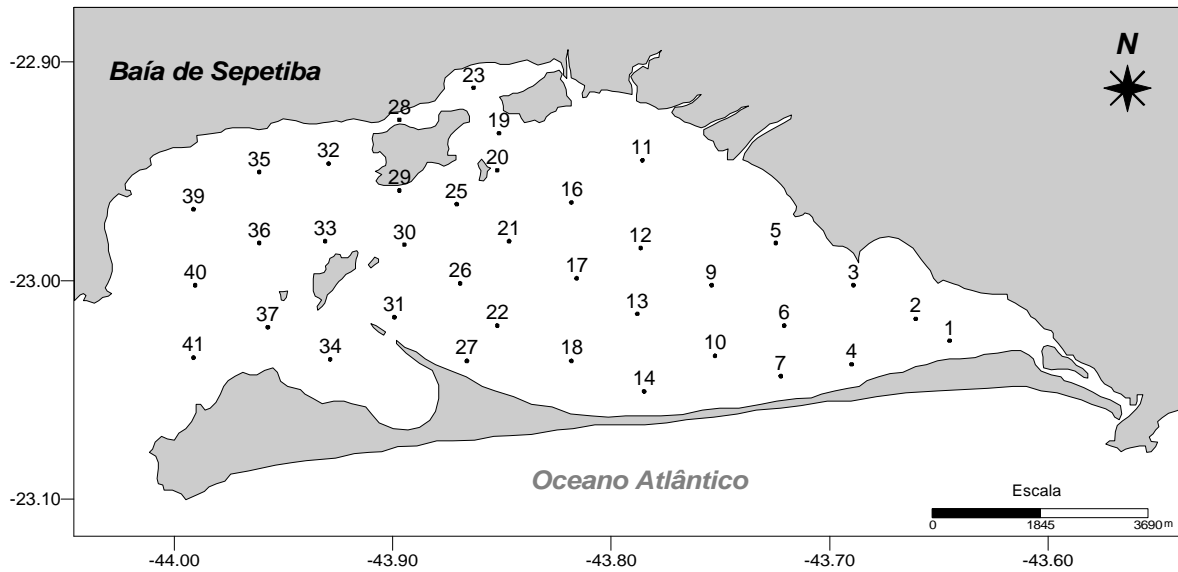


Figura 5: Estações de amostragem para cádmio, cobre, níquel, manganês e chumbo (FEEMA, 1998)

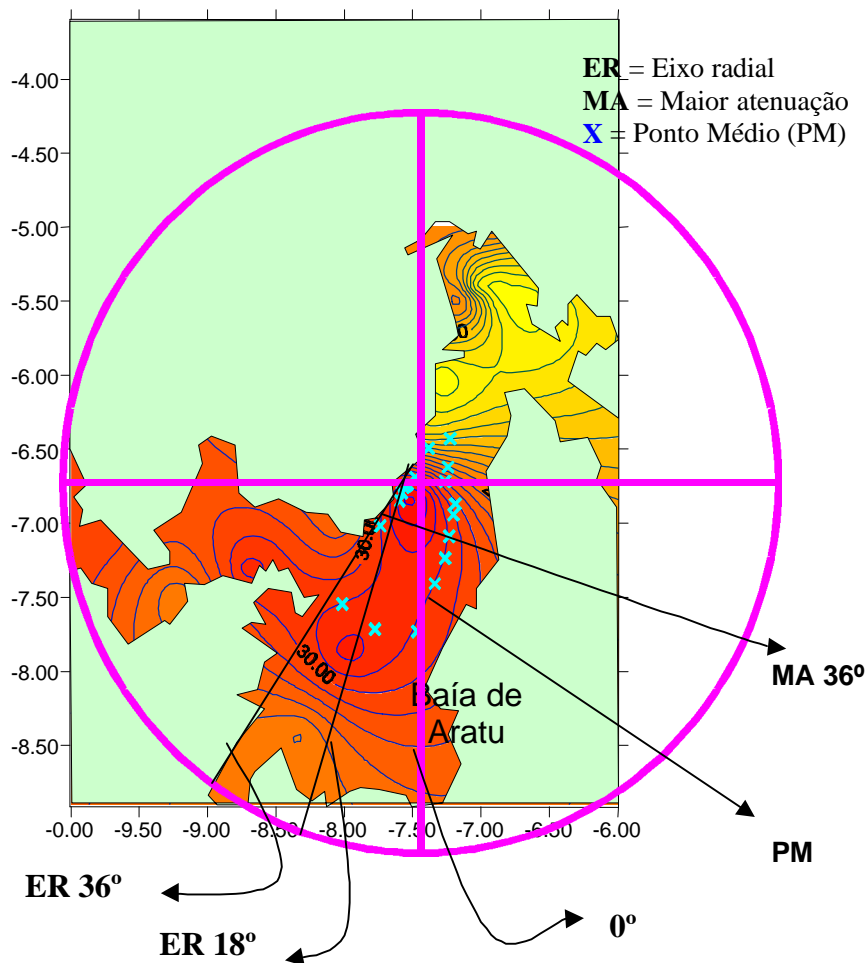


Figura 6: Determinação de radiais a partir de um "ponto quente" em um modelo de atenuação aplicado à baía de Todos os Santos. Neste exemplo a cada 18°. No presente estudo foram feitas 36 radiais, a cada 10°.

Após a construção dos mapas de isotores de metais, são selecionados "pontos quentes", ou seja, áreas de mais elevada concentração. A partir destes "pontos quentes", são traçadas radiais em todas as direções que são interrompidas nos locais onde as concentrações são mínimas (figura 6). Para este estudo, foram traçadas 36 radiais para cada ponto quente. Em seguida, as coordenadas dos pontos onde as radiais cortam as isolinhas foram registradas (no Programa Surfer). Um arquivo de três variáveis, sendo duas coordenadas geográficas e uma concentração para cada ponto foi construído e exportado para o programa Excel, onde as atenuações entre pontos consecutivos foram calculadas e plotadas na mediana da radial entre uma curva de concentração a a subsequente. Por este procedimento, a quantidade de pontos com valores de atenuação foi consideravelmente ampliada em relação aos trabalhos anteriores e conseqüentemente a precisão e acurácia dos mapas de atenuação foi também incrementada.

A atenuação da concentração de cada metal, que é definida pela equação a seguir

$$a = (y - b) x^{-1}$$

Onde y é a concentração e x é a distância foi simplificada para

$$A = -a \times 10^3$$

Onde A é o fator de atenuação, de maneira a evitar que os valores apresentassem sistematicamente um sinal negativo e muito inferior a 1.

5.2 AVS/SEM

As 21 amostras relacionadas na Tabela 1 e plotadas na Figura 5 foram coletadas para a análise do AVS/SEM. As amostras coletadas no mês de junho de 2002 foram trazida para o laboratório onde foram congeladas até a análise. As análises de AVS/SEM são feitas em amostras úmidas e por esta razão, paralelamente são feitas quantificações gravimétricas da concentração de água de cada amostra, de maneira a permitir a apresentação de um resultado em base seca. O procedimento de extração do AVS (sulfetos ácido-voláteis) é feito através do ataque da amostra com 20 mL de ácido clorídrico 6 N em recipiente fechado. O gás sulfídrico resultante da decomposição dos sulfetos ácido-voláteis, compostos principalmente por sulfetos amorfos, Mackinawita, Greigita e Pirrotita, é purgado com nitrogênio e reoxidado a sulfato em lavador de gases de hidróxido de sódio a 1 N (CORNWELL and MORSE, 1987). A solução de NaOH pode então ser analisada para sulfatos (STRICKLAND and PARSONS, 1972), dando a concentração de AVS. O extrato deixado no frasco de reação foi analisado para os metais cádmio, zinco, cobre, níquel, ferro, manganês, chumbo, cromo e arsênio por Espectrometria de emissão atômica acoplado a Plasma de Indução (ICP/AES).

Tabela 1: Relação das amostras analisadas para AVS/SEM (localização na Figura 6)

2	5	6	8	9	11
12	15	16	17	18	19
20	21	22	25	26	30
31	32	42			

As concentrações foram apresentadas em base de massa e molar. A partir das concentrações molares, foi feito o cálculo do $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$, sendo ΣSEM o somatório molar das concentrações de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, e que dá um fator de definição de qualidade do sedimento (SQC; DI TORO et al., 1992). Para valores acima de 1.0 o sedimento apresenta potencial de toxicidade e para valores abaixo de 1.0, o sedimento apresenta baixa toxicidade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Modelo de Atenuação das Concentrações

São apresentados inicialmente os mapas de distribuição das concentrações de metais nas amostras de sedimento de superfície (Figuras 7 a 16) e os resultados são comparados com o folhelho médio e com dados de referência da Finlândia na Tabela 2. Os resultados indicam que as concentrações da maior parte dos elementos estudados encontram-se dentro de patamares aceitáveis, à exceção do zinco e do cádmio. Particularmente o zinco (Figura 7) apresenta concentrações que segundo PELLEGATTI et al. (2001) ultrapassam em mais 100 vezes as concentrações consideradas naturais (WASSERMAN et al., 2001). Estudos anteriores (BARCELLOS, 1995; BARCELLOS et al., 1998) indicam fatores de contaminação até pouco mais de 50 vezes, demonstrando que existe um processo evolutivo da contaminação. Quanto ao cádmio (Figura 8), as concentrações também podem ser consideradas muito elevadas quando comparadas ao folhelho médio que é de apenas $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ (WEDEPOHL, 1995). A comparação com os dados de BARCELLOS et al. (1998) também indica uma forte coerência, já que estes autores também encontraram concentrações de até $7 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cd no sedimento.

Tabela 2: Comparação dos resultados obtidos nos vários estudos na Baía de Sepetiba, comparados com dados padrão.

Amostra	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Folhelho ¹	13,0	0,3	90,0	45,0	55000,0	850,0	70,0	22,0	100,0
Sedimento Finlândia ²	2,9	0,1	31,0	12,4	26000,0	546,0	13,9	8,3	46,0
Sepetiba Total ³	6,7		59,0		36400,0				965,0
Sepetiba (HCl 0,1 N) ⁴	7,3*	4,1	4,6	4,6	3267,8	288,1	3,1	14,0	613,7

¹ (WEDEPOHL, 1995)

² (LAHERMO et al., 1996)

³ (PELLEGATTI et al., 2001)

⁴ (FEEMA, 1998)

* O arsênio foi analisado em um pequeno conjunto de amostras (SP145 a 149 e SP156) por extração total na fração fina

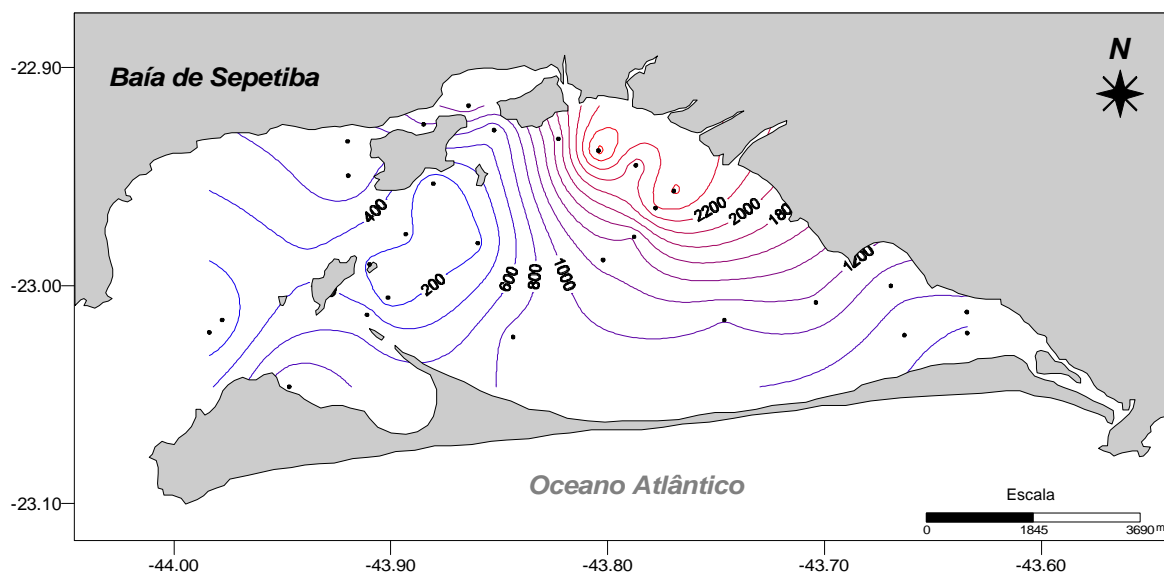


Figura 7: Variação da concentração de **zinco** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (PELLEGATTI et al., 2001).

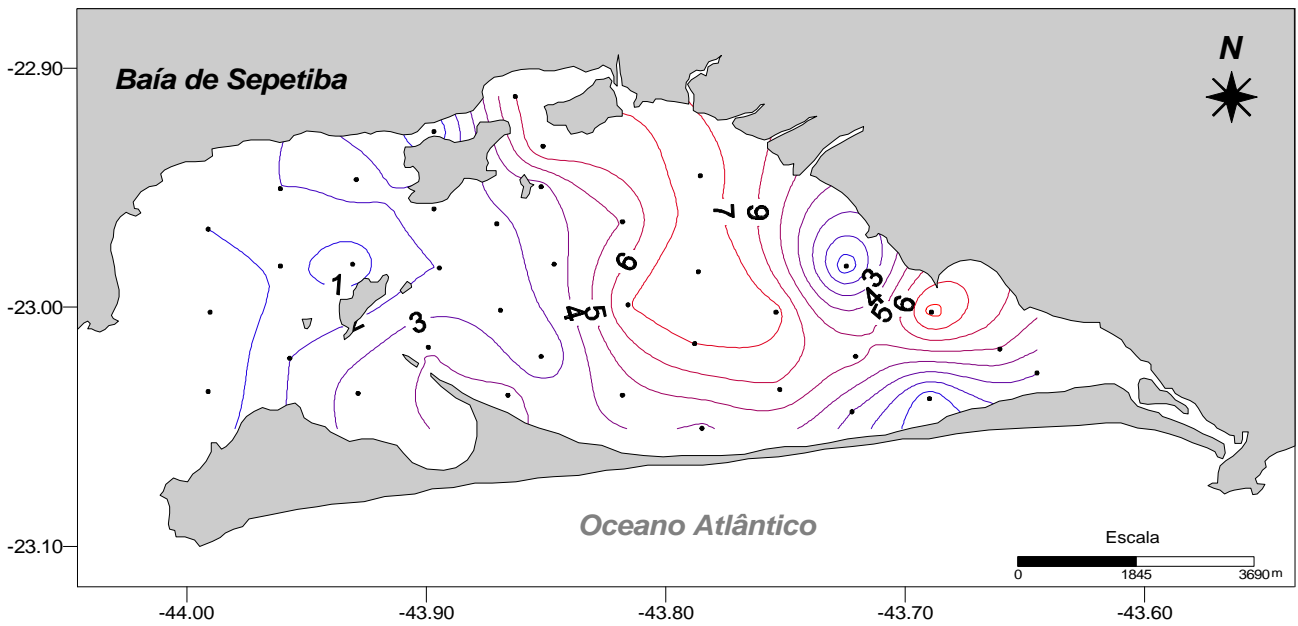


Figura 8: Variação da concentração de **cádmio** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

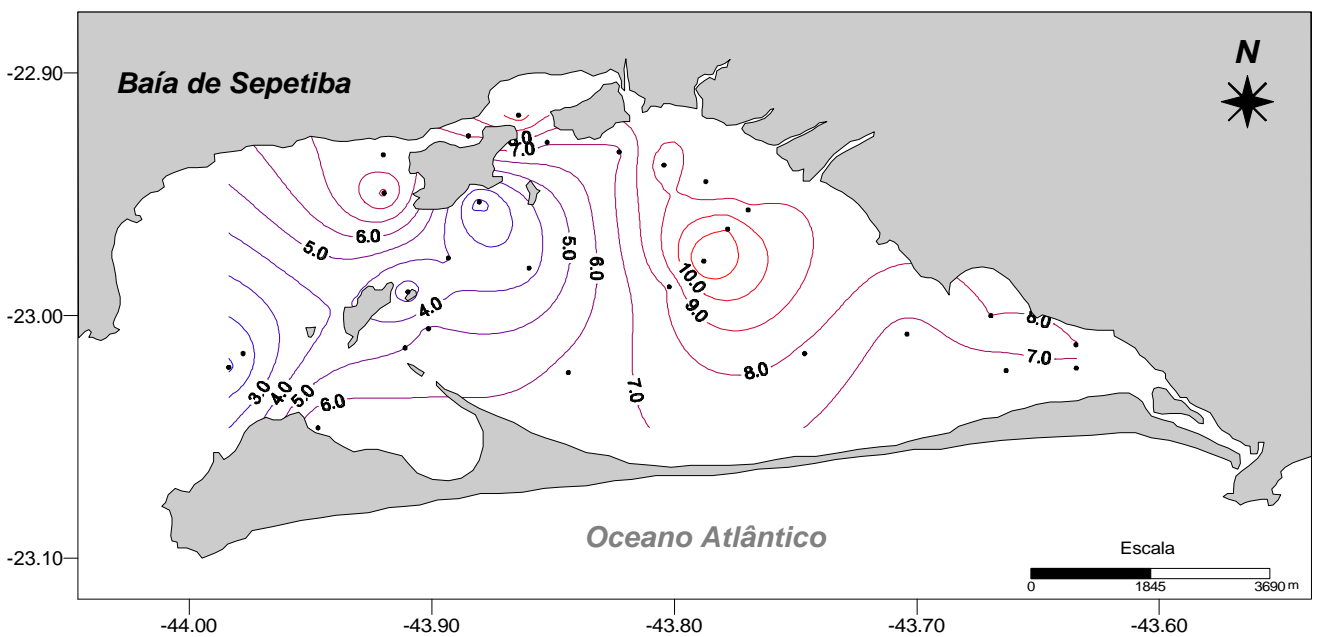


Figura 9: Variação da concentração de **arsênio** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (PELLEGATTI et al., 2001).

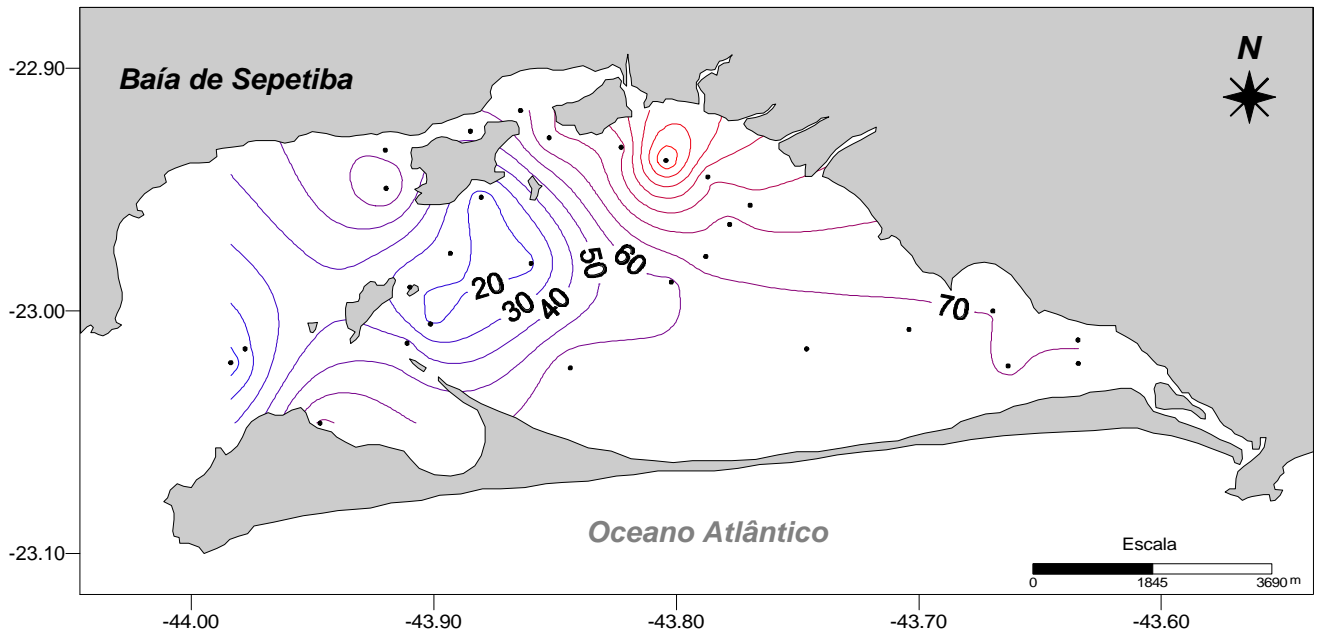


Figura 10: Variação da concentração de **cromo** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (PELLEGATTI et al., 2001).

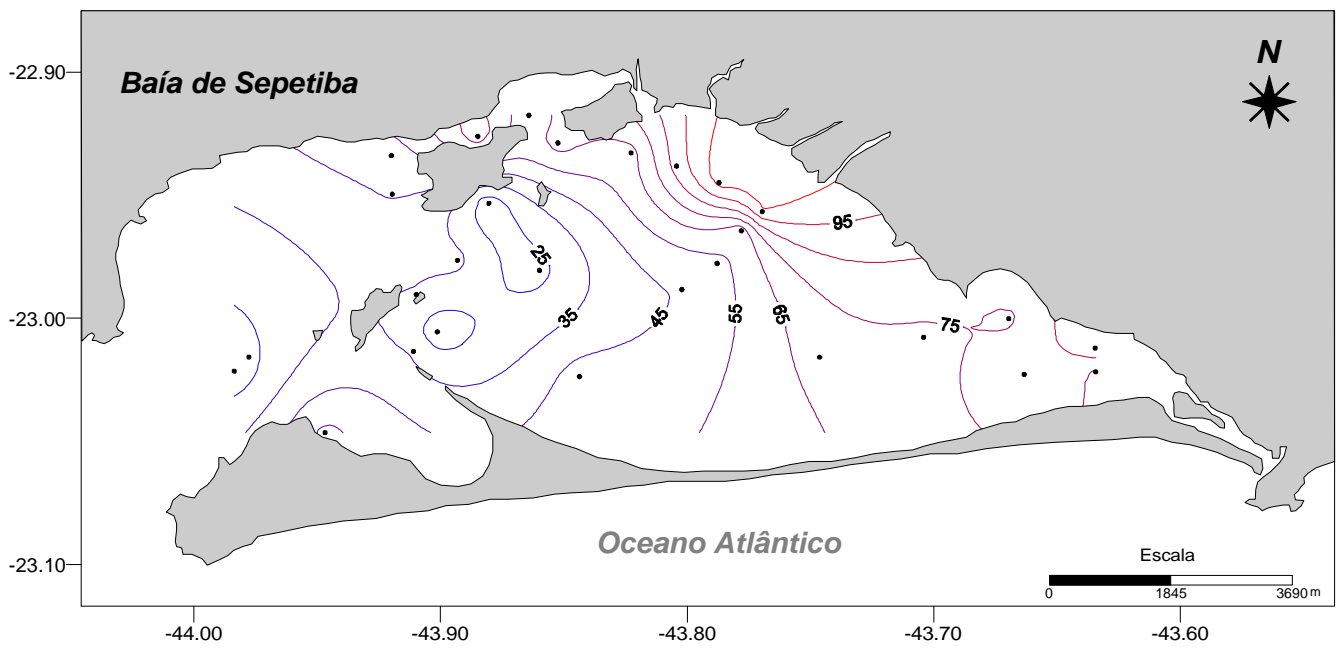


Figura 11: Variação da concentração de **mercúrio** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (VEECK, 1999)

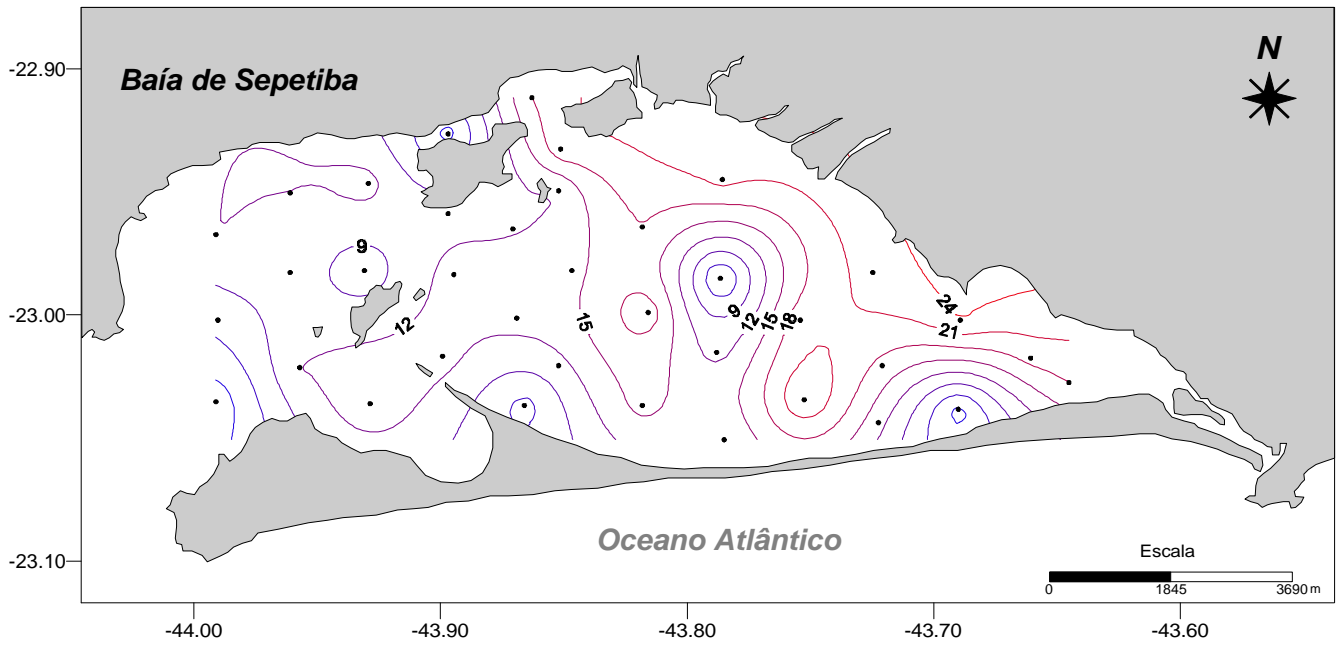


Figura 12: Variação da concentração de **chumbo** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

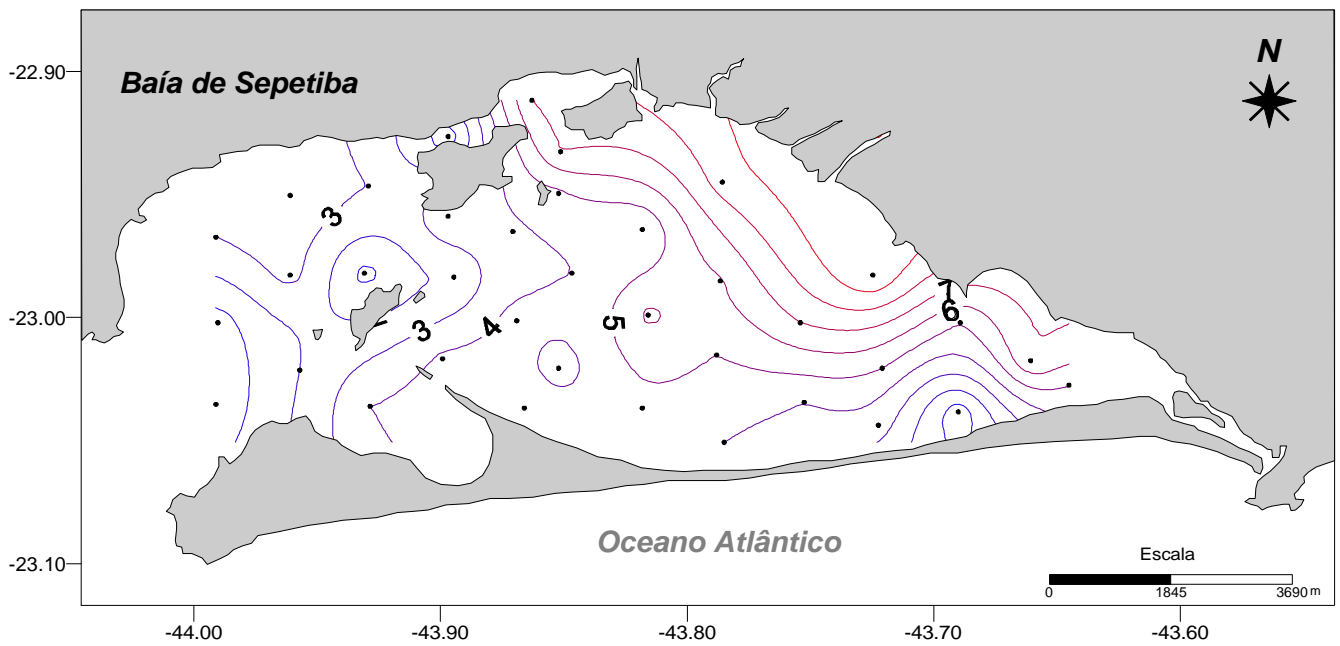


Figura 13: Variação da concentração de **cobre** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

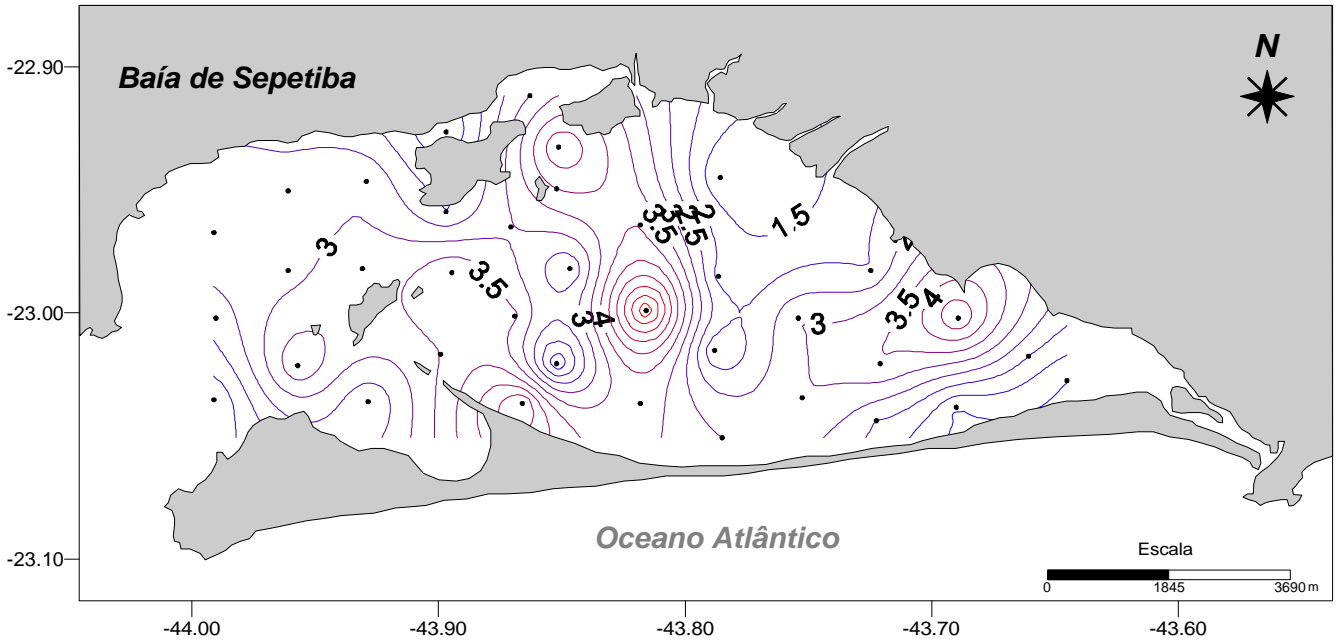


Figura 14: Variação da concentração de **níquel** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

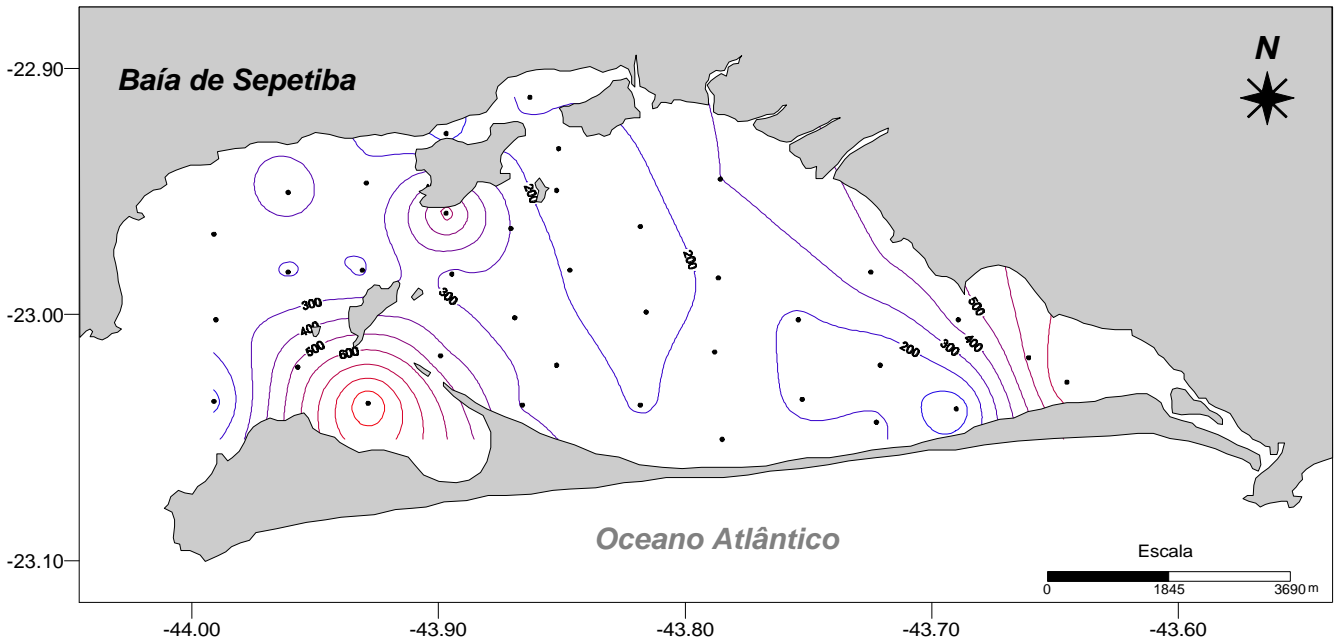


Figura 15: Variação da concentração de **manganês** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

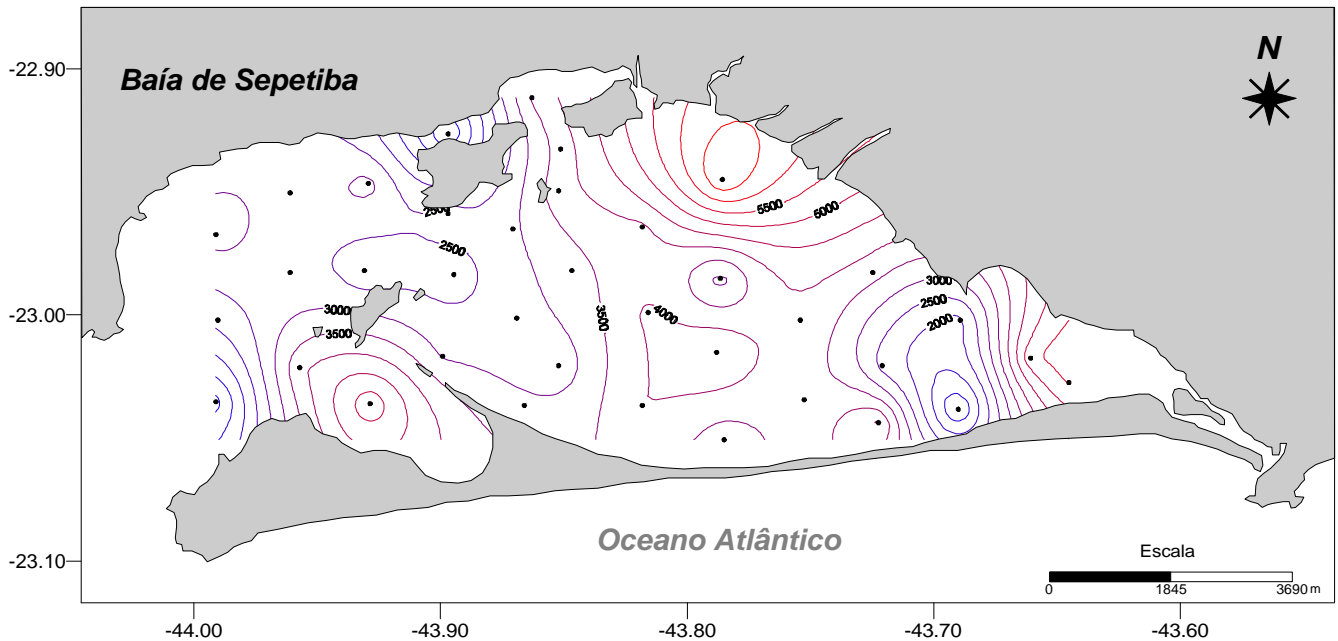


Figura 16: Variação da concentração de **ferro** em $\mu\text{g g}^{-1}$ (FEEMA, 1998).

Com relação à distribuição dos metais, observamos que com raras exceções, existe uma forte associação das concentrações nos sedimentos e suas prováveis fontes, situadas na parte Norte da Baía de Sepetiba. As exceções são o manganês e o níquel que provavelmente não devem sofrer nenhum processo de contaminação antropogênica, na medida em que suas concentrações são consideradas naturais. O níquel apresenta valores extremamente baixas, já que a concentração do folhelho médio é de $70 \mu\text{g g}^{-1}$ e a figura mostra concentrações não superiores a $4 \mu\text{g g}^{-1}$. É preciso sublinhar que as concentrações obtidas pela FEEMA (1998) são feitas por extração parcial e não contabilizam as espécies associadas a minerais.

É interessante notar que alguns metais apresentam vários "pontos quentes", como o cádmio com dois ou mesmo o níquel com quatro. Todos estes "pontos quentes" foram considerados para a construção dos modelos de atenuação.

Os mapas de distribuição da atenuação das concentrações são apresentados nas Figuras 17 a 26. A observação das figuras da atenuação permite identificar alguns padrões de distribuição. O da Figura 17, zinco é bastante característico e indica que existe uma barreira geoquímica em relação ao material que entra na baía oriundo das fontes poluidoras (particularmente a atualmente desativada Ingá Metais). Esta barreira que está posicionada a Leste da Ilha da Madeira deve redirecionar a contaminação para Oeste, onde observamos valores muito baixos de atenuação, significando distribuição homogênea de metais. Este comportamento foi explicado por (WASSERMAN et al., 1991b) e (LEITÃO-FILHO, 1995) como sendo causado pelo padrão de circulação da baía, que segundo (SIGNORINI, 1980) tende a gerar transporte no sentido horário. É interessante notar que o cromo e o mercúrio apresentam o mesmo tipo de comportamento. Embora pareça lógico que o transporte faça com que os metais sejam bem dispersos na região Nordeste da baía, a presença de condições extremamente redutoras, além de sedimentos muito finos e ricos em matéria orgânica (WASSERMAN et al., 2002), inversamente sugerem uma baixa mobilidade. Os resultados de QUEIROZ, (2000) e WASSERMAN and QUEIROZ (2002) para a Enseada dos Tainheiros, mencionados acima comprovam este comportamento.

A análise dos resultados de cádmio incrementa a discussão e mostra que aquilo que parecia uma barreira geoquímica para os metais em geral, não funciona para o este elemento, que é bem disperso desde a saída das fontes, até quase a restinga da Marambaia, outro

extremo da baía. Mais interessante ainda, as condições redutoras, os sedimentos finos e a elevada concentração de matéria orgânica da parte Leste da baía parecem estar retendo de maneira significativa o cádmio. As características geoquímicas do cádmio e do zinco *a priori* deveriam conferir comportamento muito semelhante, contudo a presença de uma barreira geoquímica para o zinco, logo em frente à saída das fontes, pode estar associada à presença de águas marinhas e altamente produtivas, cujo pH é relativamente elevado. Sendo o zinco muito pouco móvel em condições de pH elevado, conclui-se que ao encontrar um ambiente mais marinho este elemento tende a se imobilizar. Devida à presença das fontes (porção Norte) e às correntes reinantes (sentido horário), a água doce e rica em zinco deve margear a costa Nordeste da baía e lentamente se misturando à água salgada. Daí a forte dispersão e homogeneidade das concentrações. Quanto ao cádmio, este não apresenta tão elevada sensibilidade às mudanças de pH e vai poder se dispersar melhor na superfície da baía. A Leste, onde as condições são favoráveis à acumulação vai então ocorrer mais elevados valores de atenuação. Comportamento similar ao do Cd é observado para o chumbo e para o cobre.

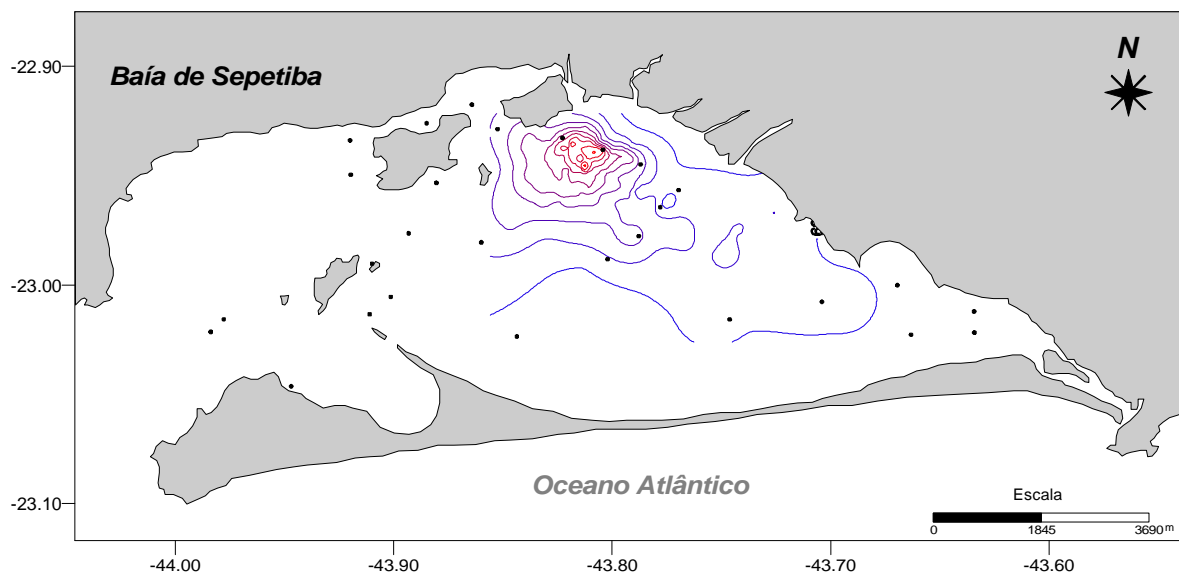


Figura 17: Variação da atenuação do **zinco**.

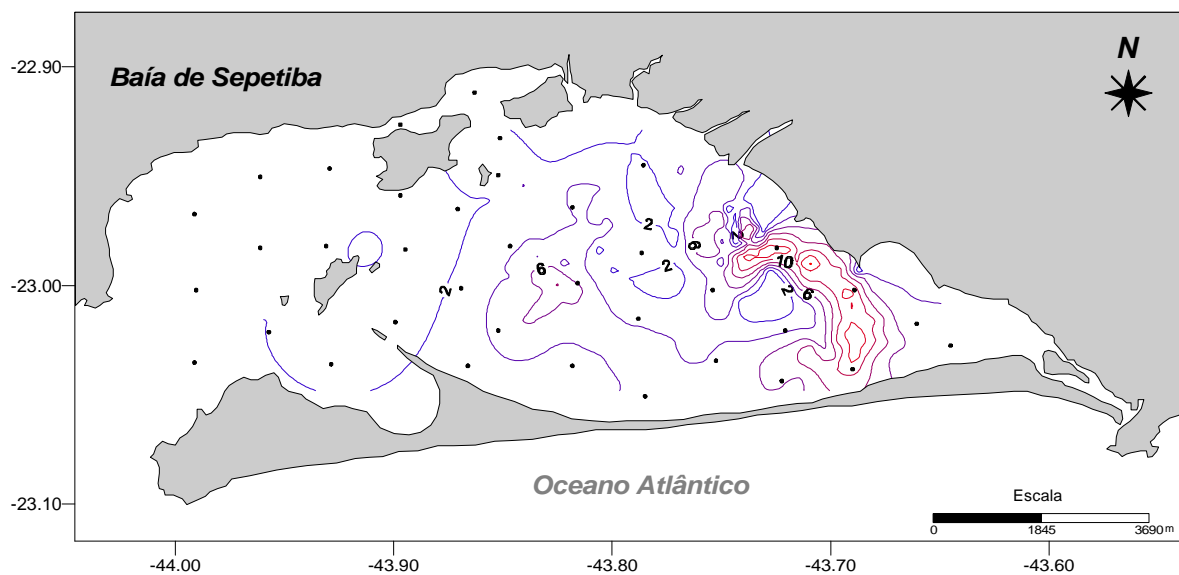
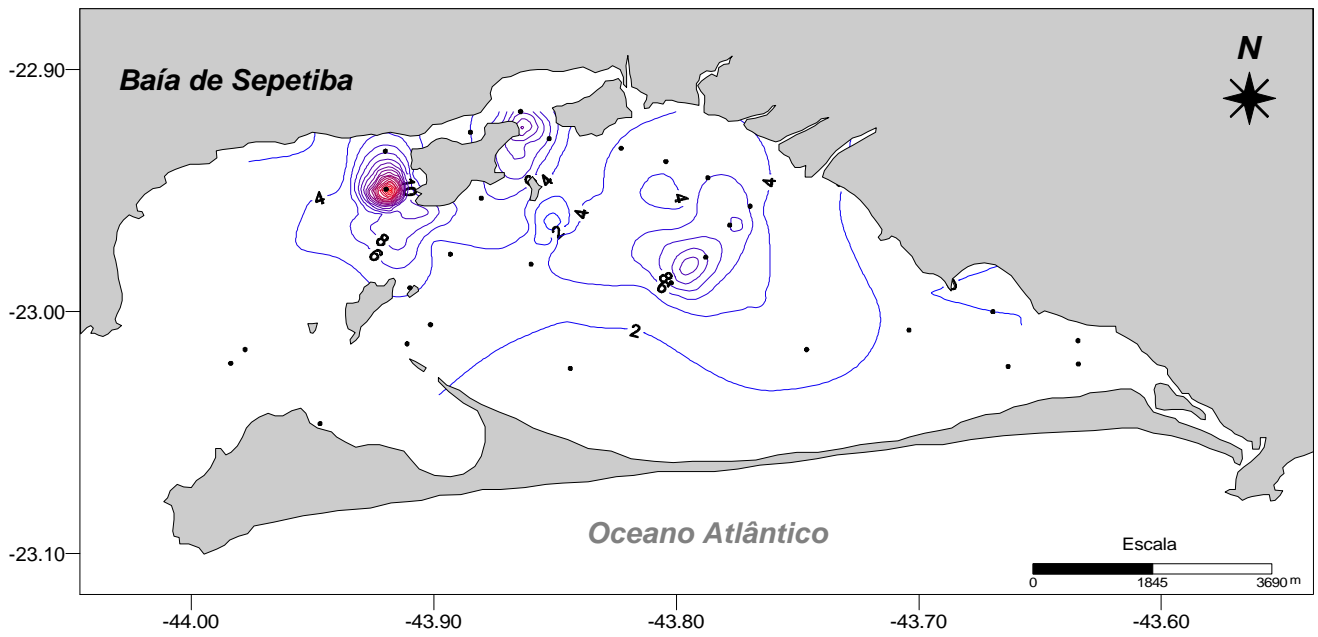
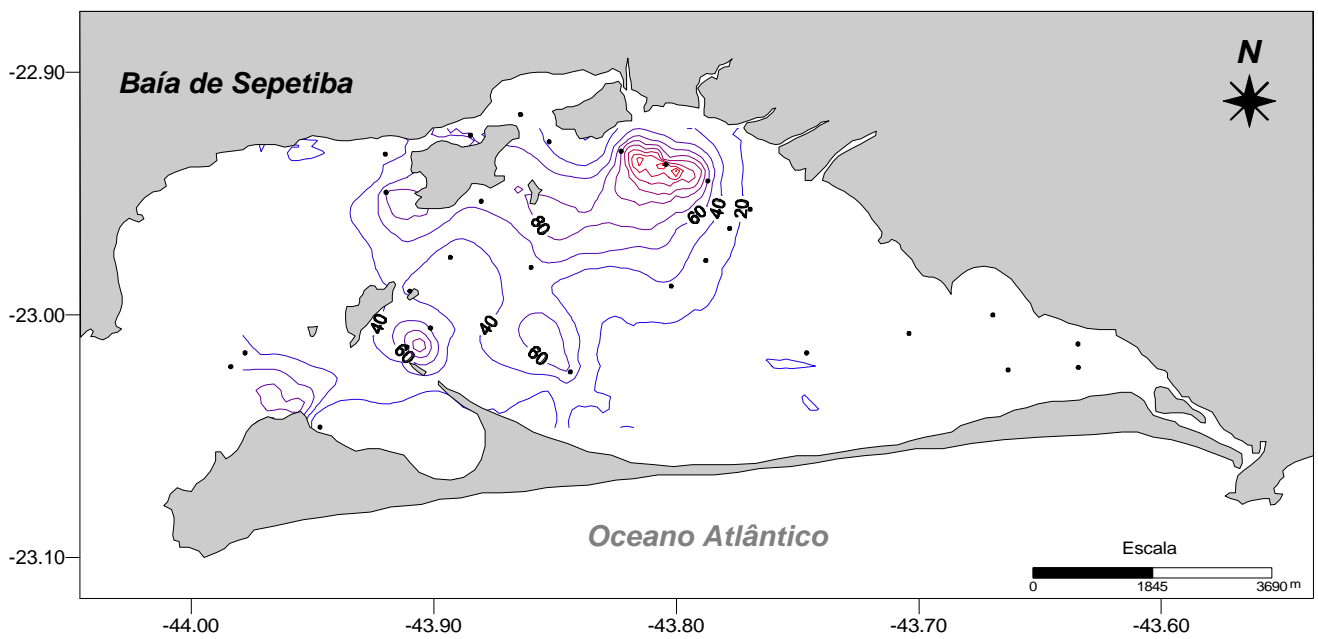
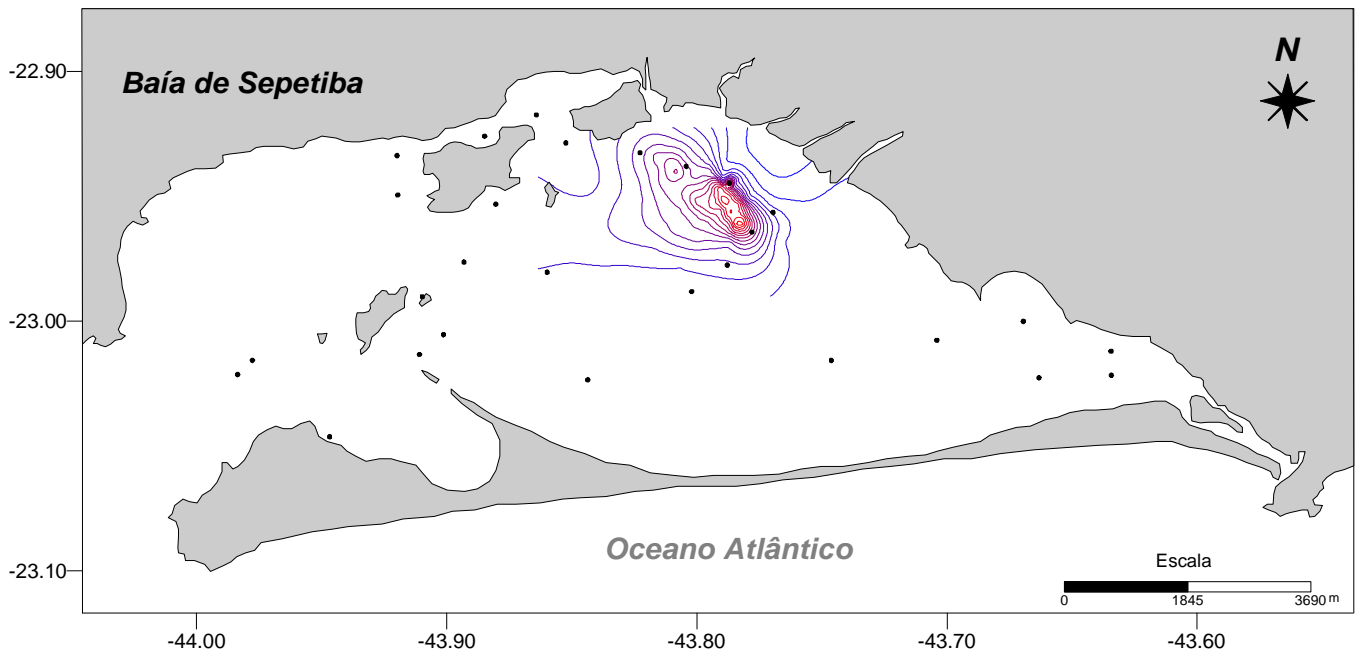
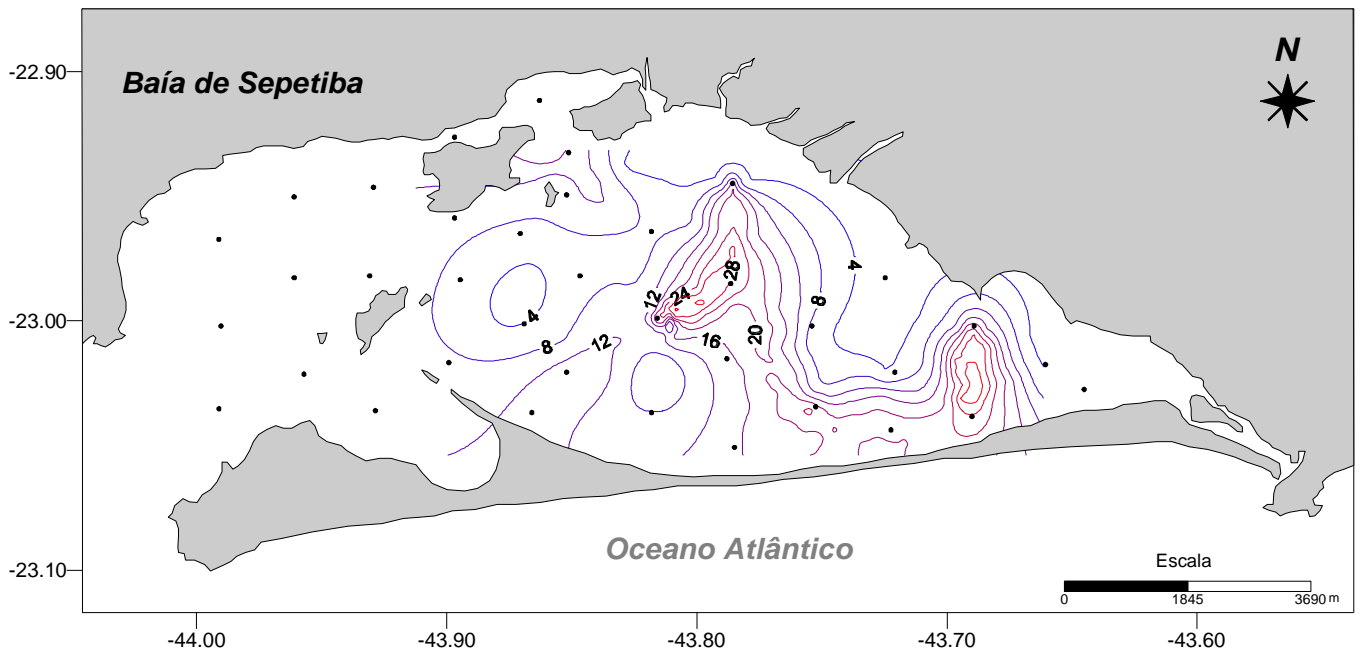
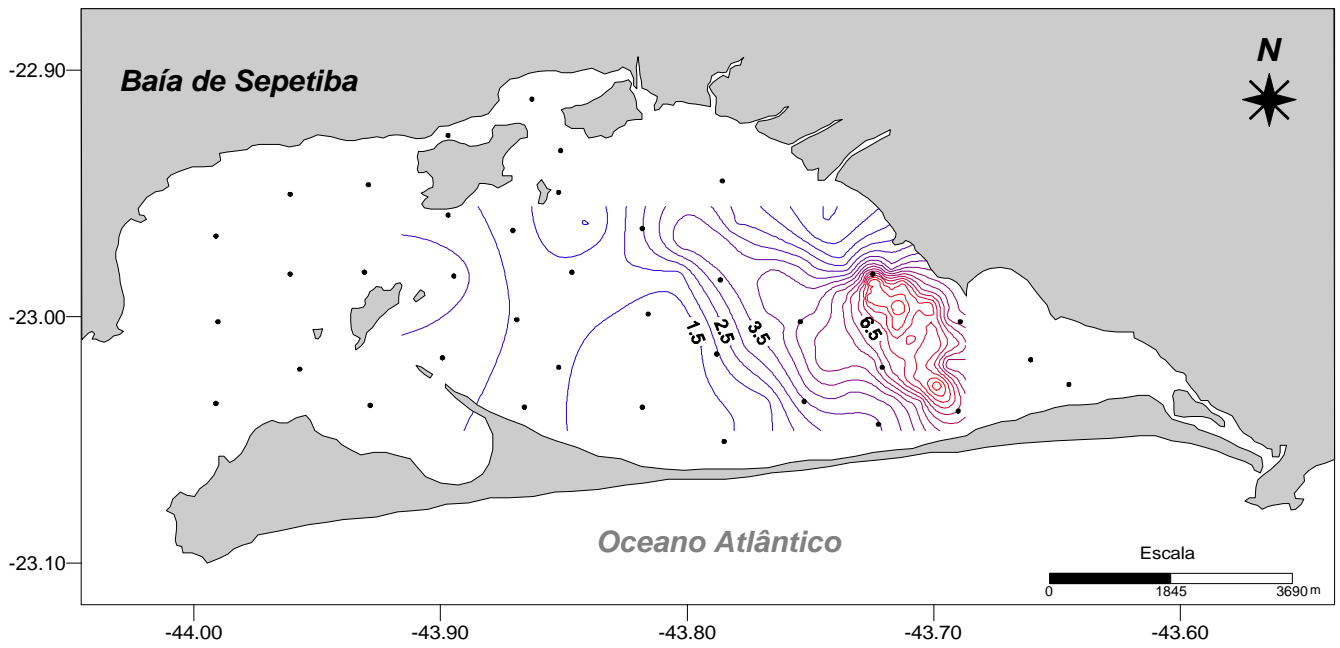
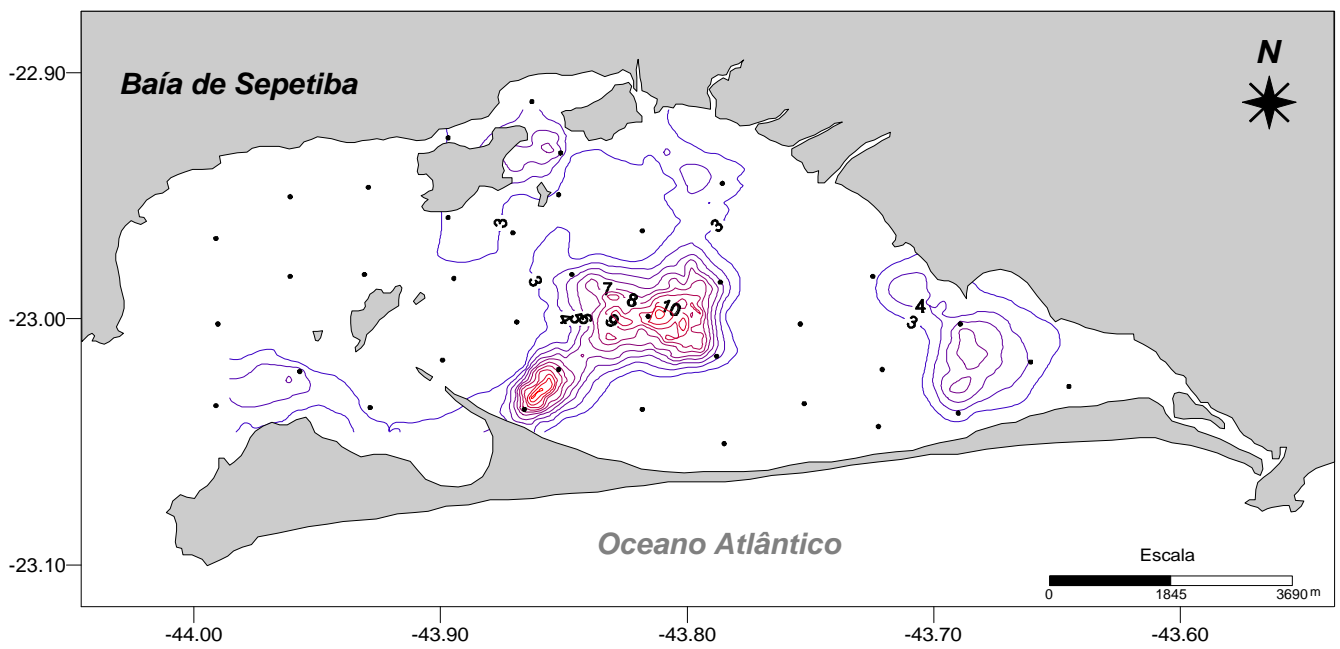


Figura 18: Variação da atenuação de **cádmio**.

Figura 19: Variação da atenuação de **arsênio**.Figura 20: Variação da atenuação do **cromo**.

Figura 21: Variação da atenuação de **mercúrio**.Figura 22: Variação da atenuação de **chumbo**.

Figura 23: Variação da atenuação de **cobre**.Figura 24: Variação da atenuação de **níquel**

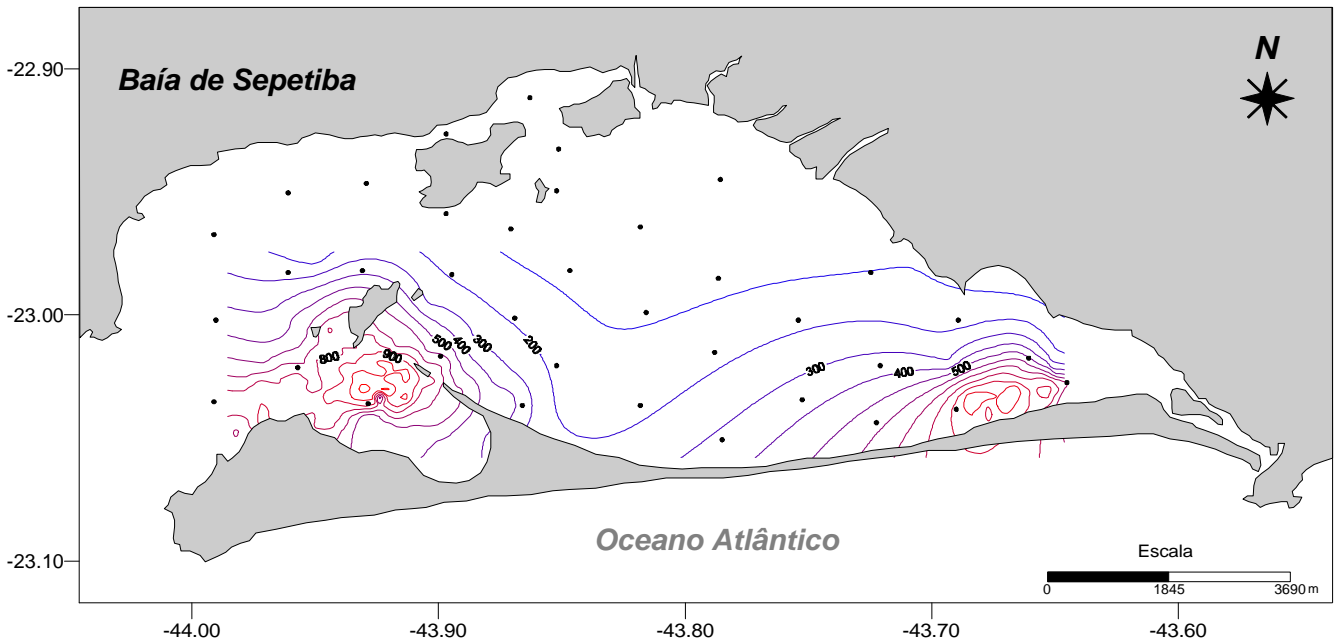


Figura 25: Variação da atenuação de **manganês**.

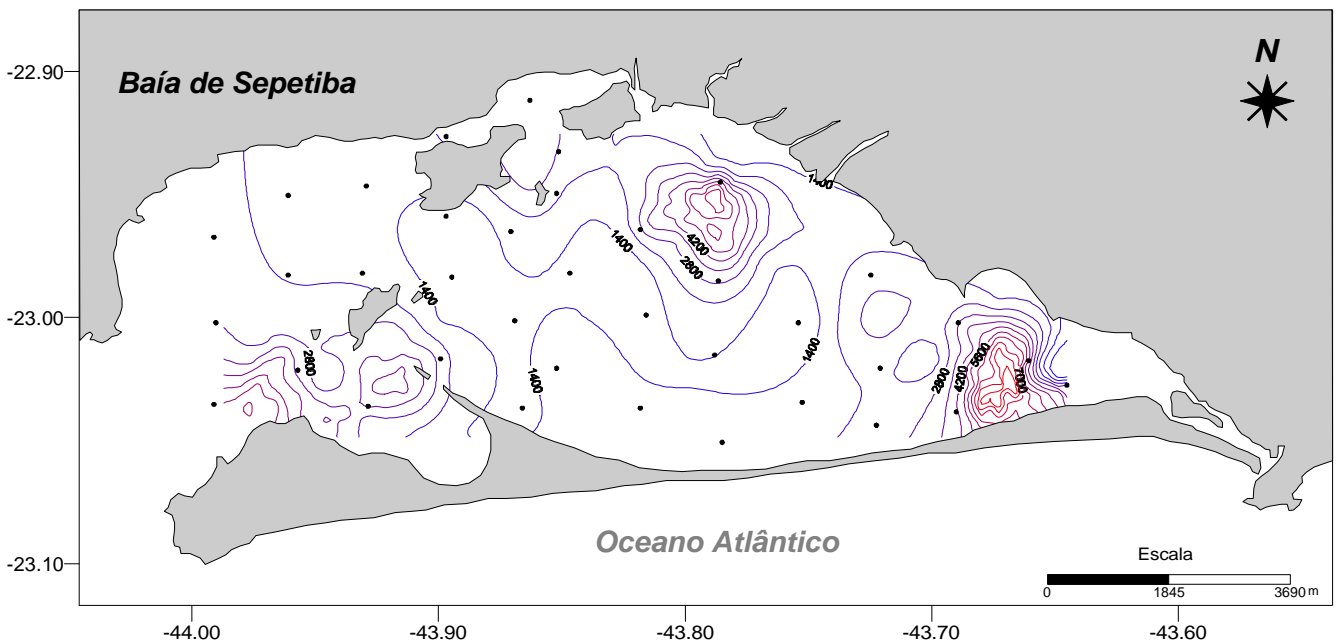


Figura 26: Variação da atenuação de **ferro**.

O arsênio apresenta um comportamento totalmente distinto dos outros elementos com uma distribuição muito homogênea e toda a baía à exceção das saídas do Canal de Itacuruçá onde relativamente elevadas atenuações são registradas. É interessante notar que embora existam algumas fontes industriais deste metal, as concentrações são relativamente baixas e não indicam contaminação antropogênica evidente. A homogeneidade na distribuição deste metal, que está associada a uma alta mobilidade neste sistema, talvez seja responsável pela ausência de estações com concentração elevadas como para o zinco, que tende a se acumular na saída dos rios. Este comportamento é dificilmente explicável pela geoquímica deste elemento que é reputado pouco móvel no ambiente (REIMANN and DE CARITAT, 1998). A

atenuação apresenta também um comportamento particular em ambas as saídas do canal; de Itacuruçá, onde as concentrações são ligeiramente mais altas que a média da região (até $9 \mu\text{g g}^{-1}$). A saída do ambiente restrito do canal, onde fontes poluente urbanas e pequenos estaleiros estão presentes, certamente é responsável pela rápida queda de concentrações.

Antes de discutir e interpretar os resultados do modelo para o níquel, é importante frisar que este elemento aparece em concentrações muito baixas na baía de Sepetiba, que deve ter origem natural. Os relativamente elevados valores de atenuação próximos à restinga de Marambaia, que também estão associados a picos de concentração indicam que o níquel apresenta baixa mobilidade no sistema, confirmando sua origem natural..

Quanto ao manganês e ao ferro, trata-se de dois elementos redox-sensíveis cuja mobilidade em ambientes oxidantes deve ser reduzida devida à formação de oxi-hidróxidos precipitados, sendo que em ambientes redutores tende a permanecer em solução. Os elevados valores de atenuação observados nas proximidades do canal da restinga da Marambaia no extremo Leste da baía indicam que nos períodos de maré alta ocorre entrada de água do mar rica em oxigênio, imobilizando estes metais. Este processo já foi indentificado por WASSERMAN et al. (2002) em estudo sobre a especiação do mercúrio na mesma região. O mesmo processo parece estar ocorrendo na saída da baía de Sepetiba, próximo à Ilha da Marambaia onde também este metais são mais imobilizados. Os aportes significativos de ferro através dos rios (Norte da baía), além dos próprios aportes do Porto de Sepetiba causam acumulação de ferro pouco móvel (provavelmente mineral) na mesma posição onde ocorre uma elevada atenuação de zinco.

É importante lembrar que os dados da FEEMA (1998) foram obtidos por extração da fração biodisponível (HCl 0,1 N), que não é a mais adequada à aplicação do modelo de atenuação.

6.2 AVS/SEM

Segundo DI TORO et al. (1992) é possível determinar o grau de toxicidade de um sedimento através da determinação da concentração de metais complexados a sulfetos. Quanto maior for a presença de complexos sulfeto metálicos, menos disponíveis estarão os metais e por conseqüência, menos tóxicos serão os sedimentos. Assim, este autor determinou que, tendo um produto de solubilidade (K_{ps}) mais baixo que os complexos de sulfeto de ferro, existiria uma tendência a que estes metais substituíssem o ferro. Assim, este autor estabelece que os sulfetos de Ni, Zn, Cd, Pb e Cu cujos K_{ps} são bem conhecido e muito inferiores ao do Fe, podem constituir elementos cujo somatório molar da fração disponível em relação à concentração de sulfetos voláteis indicaria a toxicidade do sedimento. Assim a equação $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ (molar) se for inferior a 1 indica baixa toxicidade, que significa dizer que todos os metais tóxicos estarão imobilizados em sulfetos. Por outro lado se o valor for superior a 1, existe possibilidade de toxicidade do sedimento. ANKLEY et al. (1996) em uma revisão sobre o assunto chamam a atenção para o fato de caso haja mais metais que sulfetos ($\Sigma\text{SEM}/\text{AVS} > 1$) os metais podem ainda estar ligados em outros complexos, como a matéria orgânica ou ainda adsorvidos a superfícies, relativamente indisponibilizados para os organismos. Neste sentido ele pode ser categórico para afirmar que quando a relação é inferior a 1, não existe toxicidade, contudo, quando é superior a 1 não pode afirmar categoricamente que o sedimento é tóxico.

Os resultados de concentração de sulfetos ácido-voláteis (AVS) são apresentados na Tabela 3 e as concentrações de metais simultaneamente extraídos (SEM) são apresentados na Tabela 4. Na tabela 5 são apresentadas para cada amostra as relações $\Sigma\text{SEM}/\text{AVS}$ (molar) para os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, que definem as toxicidades do sedimento. Além destes elementos, o mercúrio pode ainda ser incluso dentre os metais, pois também apresenta K_{ps}

muito baixo e relativamente bem conhecido. Contudo, não foi incluso neste trabalho, visto que as concentrações na baía de Sepetiba são baixas (VEECK, 1999) e não influenciam o balanço global do modelo.

Tabela 3: Concentração de sulfetos ácido-voláteis (AVS)

Amostras	Sulfeto ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostras	Sulfeto ($\mu\text{g g}^{-1}$)
2	1238,5	19	3128,6
5	7547,2	20	1354,8
6	4991,2	21	1461,8
8	4158,3	22	1010,6
9	3623,5	25	172,9
11	2576,1	26	807,1
12	1799,0	30	555,0
15	6349,2	31	784,1
16	429,6	34	34,4
17	778,1	42	1515,9
18	3737,7		

Tabela 4: Concentração de metais simultaneamente extraídos (SEM) no procedimento de AVS.

amostra	As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
2	13,2	1,1	5,3	3,8	3470,1	75,4	41,4	6,8	64,8
5	34,1	5,2	22,3	18,4	12822,2	203,3	459,2	28,9	852,7
6	35,1	2,7	9,4	8,1	3017,9	43,2	2,7	18,9	418,4
8	18,0	3,7	15,0	8,2	4385,0	64,5	2,2	16,5	650,6
9	27,8	1,9	11,1	5,6	1908,5	23,2	12,1	11,1	120,7
11	10,8	3,2	1,9	7,0	4111,9	63,3	3,2	20,3	424,3
12	15,5	1,5	3,1	3,6	1287,8	22,7	3,6	9,3	226,6
15	36,3	7,3	30,5	20,3	12738,7	210,4	49,3	33,4	1494,2
16	4,6	0,5	2,4	1,2	1280,5	15,4	7,7	2,2	99,3
17	4,0	0,3	13,4	1,3	1440,4	15,5	3,2	2,1	62,5
18	46,9	6,6	25,3	16,9	12196,6	196,9	1,9	31,9	1467,6
19	33,4	3,3	14,1	8,5	9798,2	130,0	29,7	18,6	512,5
20	17,6	1,3	8,8	3,5	5214,2	76,5	0,9	7,5	133,2
21	23,9	2,7	12,2	5,8	6286,2	74,3	55,8	12,2	472,6
22	16,7	1,6	14,7	4,2	10130,0	97,4	<0,2	6,8	195,8
25	4,6	<0,2	4,4	1,1	753,9	21,0	1,9	2,4	8,2
26	8,3	0,7	3,9	1,7	3071,5	43,7	0,4	3,3	62,9
30	18,0	2,4	9,6	3,9	5495,8	165,1	0,9	12,0	187,3
31	5,7	0,4	11,9	1,4	3308,4	39,6	26,7	2,5	41,0
34	2,2	0,2	2,3	0,4	990,4	16,6	0,8	0,8	9,6
42	22,5	2,5	11,0	6,4	7490,5	107,7	116,2	16,5	348,6

Tabela 5: Relação Σ SEM/AVS (molar) para os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

Amostras	Σ SEM/AVS (molar)	Amostras	Σ SEM/AVS (molar)
2	0,09	19	0,18
5	0,18	20	0,10
6	0,09	21	0,37
8	0,16	22	0,20
9	0,04	25	0,07
11	0,17	26	0,08
12	0,13	30	0,35
15	0,24	31	0,09
16	0,25	34	0,32
17	0,09	42	0,32
18	0,39		

Como observado em estudos anteriores na baía de Sepetiba (BARCELLOS, 1995; BARCELLOS et al., 1998; BARCELLOS et al., 1991; FEEMA, 1998; FISZMAN et al., 1984; LACERDA, 1983; LEITÃO-FILHO, 1995; PELLEGATTI, 2000; PELLEGATTI et al., 2001; RODRIGUES, 1990; WASSERMAN et al., 1996; WASSERMAN et al., 1991a; WASSERMAN et al., 1991b), as concentrações de zinco e de cádmio (Tabela 4) se apresentam extremamente elevadas quando comparadas aos padrões de referência (Tabela 2). As estações mais próximas à margem, ao Norte da baía apresentam valores particularmente elevados, inclusive a estação 15 que apresenta os valores mais elevados. A estação 18, no extremo oposto, próximo à restinga da Marambaia também apresentou concentrações elevadas de zinco e de cádmio. Deve-se chamar a atenção para o fato destas concentrações não corresponderem às concentrações totais, mas a concentrações parciais extraída com HCl 6 N.

Quanto aos valores de AVS apresentados na tabela 3, as concentrações se apresentam bastante elevadas, ultrapassando os 0,7 % na amostra 5 na costa Norte da baía. Além disto, naquelas estações onde as concentrações de zinco e cádmio são muito elevadas, também as concentrações de sulfetos são elevadas (0,3 % na estação 18 e 0,6 na estação 15). Os sulfetos voláteis, sendo quimicamente pouco estáveis, são resultantes de processos recentes de formação, também conhecidos como meta-sulfetos (KIM et al., 2000). Não são inclusos neste grupo os sulfetos mineralizados mais refratários como a pirita, que é de formação preferencialmente geológica. As concentrações elevadas de sulfetos voláteis nas amostras pressagiam uma baixa toxicidade devido aos metais pesados e no caso de Sepetiba devido ao zinco e ao cádmio.

Nenhum dos valores da relação Σ SEM/AVS apresentados na Tabela 5, ultrapassou a razão crítica de 1, sendo o maior valor determinado para a estação 18, onde atingiu 0,39. Segundo o conceito de AVS/SEM estabelecido por vários autores (e.g. ANKLEY et al., 1996), estes resultados indicam que se realizarmos bioensaios de quantificação da taxa de mortalidade, utilizando organismos componentes da meio-fauna com sedimentos da baía de Sepetiba, a mortalidade seria extremamente baixa (CASAS and CRECELIUS, 1994) e denotaria muito baixa toxicidade. É interessante notar que estações como a número 21 e 30, que apresentam relações Σ SEM/AVS relativamente altas, não apresentam concentrações de zinco e cádmio das mais elevadas, demonstrando serem sedimentos de menor capacidade de suporte. Podemos concluir assim que, uma pesada carga de metais em áreas de baixa concentração de sulfetos poderia fazer aumentar significativamente a toxicidade do sedimento.

7 CONCLUSÕES

Os dois modelos aplicados ao estudo da contaminação por metais pesados da baía de Sepetiba contribuem para um melhor entendimento dos processos de mobilidade e disponibilidade destes poluentes. No modelo de atenuação observamos alguns sistemas de mobilidade mais restrita para os metais pesados como a região central da baía ao largo da saída dos rios afluentes (ao Norte) que atua como barreira geoquímica para metais como o Zn, Cr, Hg e Fe. Para metais como o Cd, Pb, Cu e também o Fe, a costa Nordeste da baía teve maior poder de imobilização dos poluentes. Esta diferenciação entre os metais demonstra que a dinâmica de cada metal é distinta e o manejo da contaminação não deve considerar todos os metais, mas deve considerar o caso a caso. O despejo de sedimentos contaminados nas regiões citadas (Norte e Nordeste da baía), deve provocar sua imobilização, o que provocará mais e mais o aumento das concentrações (já que neste caso os metais não são transportados e conseqüentemente diluídos). O aumento das concentrações em determinados pontos onde a mobilidade é pequena deve ser feito com controle, na medida em que a mobilidade é determinada pelas características físico-químicas e por conseqüência, mudanças futuras nestas características podem provocar a liberação em massa dos contaminantes.

O modelo AVS/SEM, que determina a toxicidade de um sedimento devido a sua concentração em metais, permitiu distinguir áreas relativamente sensíveis devido à sua baixa concentração de sulfetos, localizadas nas proximidades da Ilha de Jaguanum (estações 16, 17, 25, 26, 31 e 34; Figura 6). Nestes locais, o despejo exagerado de sedimentos contaminados por metais poderá vir a aumentar a toxicidade. Por outro lado deve-se considerar que as características físico-químicas do ambiente nesta região não são favoráveis à acumulação de sulfeto e também não são favoráveis à acumulação imobilização de metais pesados (o que foi demonstrado pelo modelo de atenuação).

O presente estudo demonstra que as concentrações de zinco e cádmio na baía de Sepetiba são elevadas, mas devido às também elevadas concentrações de sulfetos, sua toxicidade ainda é baixa. Contudo, o acompanhamento da evolução físico-química dos sedimentos deve ser constante já que pequenas mudanças no potencial redox do sedimento podem oxidar os sulfetos a sulfatos e liberar os metais para absorção biológica, num processo irreversível.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ankley G. T., Di Toro D. M., Hansen D. J., and Berry W. J. (1996) Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**(12), 2056-2066.
- Barcellos C. (1995) Geodinâmica do Cd e Zn na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Ph.D. thesis in Geosciences, Universidade Federal Fluminense.
- Barcellos C., Lacerda L. D., and Ceradini S. (1998) Metal scavenging and cycling in a tropical coastal region. In *Environmental Geochemistry in the Tropics*, Vol. 72 (ed. J. C. Wasserman, E. V. Silva-Filho, and R. Villas-Boas), pp. 157-169. Springer-Verlag.
- Barcellos C., Rezende C. E., and Pfeiffer W. C. (1991) Zinc and cadmium production and pollution in a Brazilian coastal region. *Marine Pollution Bulletin* **22**(11), 558-561.
- Barrocas P. R., J.C. Wasserman. (1995) O mercúrio na Baía de Guanabara: Uma revisão histórica. *Geochimica Brasiliensis* **9**(2), 115-127.
- Barrocas P. R. G. and Wasserman J. C. (1998) Mercury behaviour in sediments from a subtropical coastal environment in SE Brazil. In *Environmental Geochemistry in the Tropics*, Vol. 72 (ed. J. C. Wasserman, E. V. Silva-Filho, and R. Villas-Boas), pp. 171-184. Springer-Verlag.

- Barrocas P. R. G., Wasserman J. C., Pivetta F., and Jennerjahn T. (1995) Geochemistry of mercury in sediments from a tropical estuary: Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 178-181.
- Batley G. E., Gardner, D. (1978) A study of copper, lead and cadmium speciation in some estuarine and marine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **7**, 59-70.
- Berti W. R., Cunningham S. D., and Jacobs L. W. (1997) Sequential chemical extraction of trace elements: Development and use in remediating contaminated soils. In *Les Colloques*, Vol. 85 (ed. R. Prost), pp. 121-131. INRA Editions.
- Bertolin A., Mazzocchin G. A., Rudello D., and Ugo P. (1997) Seasonal and depth variability of reduced sulphur species and metal ions in mud-flat pore-waters of the Venice Lagoon. *Marine Chemistry* **59**(1-2), 127-140.
- Biester H. and Scholz C. (1997) Determination of mercury binding forms in contaminated soils: Mercury pyrolysis versus sequential extractions. *Environmental Science & Technology* **31**, 233-239.
- Brumbaugh W. G., Ingersoll C. G., Kemble N. E., May T. W., and Zajicek J. L. (1994) Chemical characterization of sediments and pore water from the upper Clark Fork River and Milltown Reservoir, Montana. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**(12), 1971-1983.
- Carlson A. R., Phipps G. L., and Mattson V. R. (1991) The role of acid-volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **10**, 1309-1319.
- Casas A. M. and Crecelius E. A. (1994) Relationship between acid volatile sulfide and the toxicity of zinc, lead and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **11**(3), 529-536.
- Cornwell J. C. and Morse J. W. (1987) The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chemistry* **22**, 193-206.
- Craig P. J. and Bartlett P. D. (1978) The role of hydrogen sulphide in environmental transport of mercury. *Nature* **275**(5681), 635-637.
- Davidson C. M., Thomas R. P., McVey S. E., Perala R., D. L., and Ure A. M. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* **291**, 277-286.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Carlson A. R., and Ankley G. T. (1992) Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science & Technology* **26**, 96-101.
- Di Toro D. M., Mahony J. D., Hansen D. J., Scott K. J., Hicks M. B., Mayr S. M., and Redmond M. S. (1990) Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**, 1487-1502.
- Duursma E. K. (1998) Are tropical estuaries environmental sinks or sources? In *Environmental Geochemistry in the Tropics*, Vol. 72 (ed. J. C. Wasserman, E. V. Silva-Filho, and R. Villas-Boas), pp. 273-294. Springer-Verlag.
- FEEMA. (1998) Avaliação da qualidade da água da bacia da baía de Sepetiba, pp. CD-ROM. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente.
- Fizman M., Pfeiffer W. C., and Lacerda L. D. (1984) Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, RJ. *Environmental Technology Letters* **5**, 567-575.
- Förstner U. (1989) *Contaminated Sediments*. Springer-Verlag.
- Förstner U. and Wittmann G. T. W. (1983) *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag.
- Hacon S., Lacerda L. D., Pfeiffer W. C., and Carvalho D. (1990) Riscos e consequências do uso do mercúrio, pp. 313. FINEP, IBAMA, Ministério da Saúde e CNPq.

- Howe S. E., Davidson C. M., and McCartney M. (1999) Operational speciation of uranium in inter-tidal sediments from the vicinity of a phosphoric acid plant by means of the BCR sequential extraction procedure and ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**, 163-168.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2681-2702.
- Jenne E. A. and Luoma S. N. (1977) Forms of trace elements in soils, sediments and associated waters: an overview of their determination and biological availability. In *Biological Implications of Metals in the Environment* (ed. R. E. Wildung and H. Drucker), pp. 110-143. NTIS.
- Kemp A. L. W. (1976) Cultural impacts on the geochemistry of sediments in Lake Erie. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* **33**, 440-462.
- Kim C. S., Brown Jr. G. E., and Rytuba J. J. (2000) Characterization and speciation of mercury bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy. *The Science of the Total Environment* **261**(1-3), 157-168.
- Kraepiel A. M. L., Chiffoleau J.-F., Martin J.-M., and Morel F. M. M. (1997) Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(7), 1421-1436.
- Lacerda L. D. (1983) Aplicação da metodologia de abordagem pelos parâmetros críticos no estudo da poluição por metais pesados na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Ph.D., Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Lacerda L. D. and Rezende C. E. (1987) Metal geochemistry in mangrove sediments. *Simposio sobre Ecossistemas Costeiros da Costa Sul e Sudeste do Brasil*, 123-131.
- Lahermo P., Väänänen P., Tarvainen T., and Salminen R. (1996) *Geochemical Atlas of Finland, Part 3: Environmental Geochemistry, Stream Waters and Sediments*. Geological Survey of Finland.
- Leitão-Filho C. M. (1995) Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. M.Sc Dissertation in Geosciences, Universidade Federal Fluminense.
- Leonard E. N., Mattson V. R., Benoit D. A., Hoke R. A., and Ankley G. T. (1993) Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes. *Hydrobiologia* **271**, 84-95.
- Malm O., Pfeiffer W. C., Bastos W. R., and Souza C. M. M. (1989) Utilização do acessório de geração de vapor a frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. *Ciência e Cultura. Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science* **41**(1), 88-92.
- Markert B. (1998) Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In *Ecotoxicology* (ed. G. Schüürmann and B. Markert), pp. 166-222. John Wiley & Sons, Inc. and Spektrum Akademischer Verlag.
- Meguelliati N., Robbe D., Marchandise P., and Astruc M. (1983) A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments interpretation. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 1095-1097.
- Morse J. W. (1994) Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* **46**, 1-6.
- Morse J. W. and Cornwell J. C. (1987) Analysis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments. *Marine Chemistry* **22**, 55-69.
- Moutella A. C. (2001) Evolução da concentração em metais pesados da baía de Guanabara, RJ. Master of Sciences, Universidade Federal Fluminense.

- Ottmann F. (1985) Un problème controversé pour l'environnement marin, les dragages et leurs conséquences. *Bulletin de la Société des Sciences Naturelles de l'Ouest de la France* **7**, nouvelle série(4), 195-206.
- Paquette K. E. and Helz G. R. (1997) Inorganic speciation of mercury in sulfidic waters: The importance of zero-valent sulfur. *Environmental Science & Technology* **31**, 2148-2153.
- Pellegatti F. (2000) Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baía de Sepetiba (RJ) por ativação neutrônica. M.Sc., Universidade de São Paulo.
- Pellegatti F., Figueiredo A. M. G., and Wasserman J. C. (2001) Neutron activation analysis applied to the determination of heavy metals and other trace elements in sediments from Sepetiba bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newsletter* **25**(2), 163-171.
- Perin G., Fabris R., Manente S., Rebello-Wagener A., Hamacher C., and Scotto S. (1997) A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediment (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research* **31**(12), 3017-3028.
- Queiroz E. L. (2000) Dispersão e mobilidade do mercúrio (Hg) através modelo de atenuação da contaminação no quadrante leste da baía de todos os santos (BA - brasil). Doutorado em Geociências, Universidade Federal Fluminense.
- Regnell O., Hammar T., Helgée A., and Troedssom B. (2001) Effects of anoxia and sulfide on concentrations of total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **58**, 506-517.
- Reimann C. and de Caritat P. (1998) *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer-Verlag.
- Rodrigues P. P. G. W. (1990) Aporte de Metais Pesados para a Baía de Sepetiba e seu Comportamento na Região Estuarina. M.Sc Thesis in Geosciences, Universidade Federal Fluminense.
- Schults T., Korhonen P., and Virtanen M. (1995) A mercury model used for assessment of dredging impacts. *Water, Air and Soil Pollution* **80**, 1171-1180.
- Signorini S. R. (1980) A study of the circulation in bay of the Ilha Grande and Bay of Sepetiba. Part II. A assesment to the tidally and wind-driven circulation using a finite element numerical model. *Boletim do Instituto Oceanográfico* **29**(1), 57-68.
- Silva-Filho E. V., Wasserman J. C., and Lacerda L. D. (1998) History of metal inputs recorded on sediment cores from a remote environment. *Ciência e Cultura. Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science* **50**(5), 374-376.
- Sladek C. and Gustin M. S. (2000) Investigation of sequential extractions methods for determination of mercury species in sediments. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, contr. # 1103.
- Strickland J. D. H. and Parsons T. R. (1972) *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Fisheries Research Board of Canada.
- Tessier A., Campbell P. G. C., and Bison M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**(7), 844-851.
- Thornton I. (1996) Sources and Pathways of Arsenic in the Geochemical Environment: Health Implications. In *Environmental Geochemistry and Health*, Vol. 113 (ed. J. D. Appleton, R. Fuge, and G. J. H. McCall), pp. 153-161. Geological Society Special publication,.
- USEPA. (1993) Guidelines for deriving site-specific sediment quality criteria for the protection of benthic organisms, pp. 125. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology, Health and Ecological Criteria Division.
- Vale C., Ferreira A. M., Micaelo C., Caetano M., Pereira M. E., Madureira M. J., and Ramalhosa E. (1998) Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus estuary, Portugal). *Water Science Techniques* **37**(6/7), 25-31.

- Van Valim R. and Morse J. W. (1982) An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. *Marine Chemistry* **11**, 535-564.
- Veeck L. (1999) Distribuição da concentração de mercúrio nos sedimentos de superfície da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brasil. M.Sc., Universidade Federal Fluminense.
- Wallschläger D., Desai M. V. M., Spengler M., and Wilken R. D. (1995) Mercury in Contaminated sediments and floodplains of the river Elbe - Assessment of major species and mobilization behavior. *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 52-56.
- Wasserman J. C., Amouroux D., Wasserman M. A. M., and Donard O. F. X. (2002) Mercury speciation in sediments of a tropical coastal environment. *Environmental Technology* **23**(8), 899-910.
- Wasserman J. C., Figueiredo A. M. G., and Fávoro D. T. I. (1996) A Preliminary Study on a Mangrove Core Using Neutron Activation Technique. *International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Countries*, 431-434.
- Wasserman J. C., Figueiredo A. M. G., Pellegatti F., and Silva-Filho E. V. (2001) Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration* **72**(2), 129-146.
- Wasserman J. C., Freitas-Pinto A. P., and Amouroux D. (2000) Mercury Concentrations in Sediment Profiles of a Degraded Tropical Coastal Environment. *Environmental Technology* **21**, 297-305.
- Wasserman J. C. and Queiroz E. L. (2002) Attenuation model as an alternative for fractionation procedures for the evaluation of mercury mobility in sediments of the Tainheiros Cove, Bahia, Brazil. *Journal of Soils and Sediments* **in press**.
- Wasserman J. C., Silva-Filho E. V., Abrão J. J., Patchineelam S. R., and Bidarra M. (1991a) Carreadores geoquímicos de Cu, Fe, Mn e Zn na Baía de Sepetiba (RJ): trocas entre o material em suspensão e o sedimento. *III Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 374-376.
- Wasserman J. C., Silva-Filho E. V., Patchineelam S. R., and Bidarra M. (1991b) The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). *International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 531-534.
- Wasserman M. A. M., Latouche C., and Wasserman J. C. (1997) Metal distribution in a sub-tropical coastal lagoon: an statistical approach. In *Les Colloques*, Vol. 85 (ed. R. Prost), pp. contr. n° 76 (CD-ROM). INRA Editions.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(7), 1217-1232.