



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

NINIVE SOARES SILVA

**EFEITO DA URBANIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DA
LAGUNA DE CARAPEBUS - SERRA/ES**

VITÓRIA
2018

NINIVE SOARES SILVA

**EFEITO DA URBANIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DA
LAGUNA DE CARAPEBUS - SERRA/ES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Oceanografia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Teresa Maçãs Lima

Coorientador: Prof. Dr. Gilberto Fonseca Barroso

VITÓRIA

2018

EFEITO DA URBANIZAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DA LAGUNA DE CARAPEBUS - SERRA/ES

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ana Teresa Maçãs Lima – Orientadora
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

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

Prof.^a Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima
– Examinador Externo
Universidade Federal do Espírito Santo/UFES

Para meus sobrinhos João Pedro e Luma,
Minhas fontes de esperança em futuro melhor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, o maior cientista e criador de todas as coisas, por me capacitar e me sustentar por mais essa jornada.

Ao Marcos, pela parceria, cumplicidade e compreensão, por dividir comigo a vida, os sonhos e o fardo e por vezes carregá-lo sozinho quando eu já não tinha forças e ao Bagunça, meu “cãopanheiro”, por estar ao meu lado em todos os momentos.

À minha mãe e à Luanda, pelo apoio em todos os momentos, até nos mais difíceis, pelo encorajamento quando me sentia tentada a desistir e pela torcida incessante desde de sempre. Também aos meus sobrinhos João Pedro e Luma que mesmo sem saber por muitas vezes me aliviaram a tensão, me motivaram e me inspiraram.

Aos amigos que ganhei nesse período e me ajudaram a tornar o ambiente de trabalho mais agradável e os dias mais felizes, em especial ao Fernando e a Clarissa, por darem aquele apoio braçal e moral, e ao Eduardo e Fabian que contribuíram imensamente para o desenvolvimento dos experimentos realizados.

Ao professor Renato Neto que acreditou neste projeto e me permitiu desenvolvê-lo no Laboratório de Geoquímica Ambiental (LabGAm) da UFES.

Ao Dr. Rubens, Dr. Elson e Dr. Marcos Tadeu, que foram responsáveis pelo desenvolvimento de análises que contribuíram para o enriquecimento científico desta pesquisa e ao Dr. Fernando Jacques por disponibilizar dados fundamentais para caracterização da área de estudo e compreensão dos processos aos quais esta foi submetida.

Ao meu coorientador Gilberto pelo conhecimento dedicado à esta pesquisa e por proporcionar a coleta das amostras.

À minha orientadora Ana, por compartilhar comigo seu conhecimento e sua sabedoria, por se fazer disponível para me atender todas as vezes que precisei, agradeço pelas palavras de encorajamento e pelos bons conselhos.

Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro.

"Confie no Senhor de todo o seu coração e não se apoie na sua própria inteligência"

Provérbios 3:5

RESUMO

As ICOLLs são extremamente sensíveis à intervenção humana, especialmente em relação ao estresse associado ao incremento de nutrientes e contaminantes. Assim, metais e metaloides (medidos por ICP-MS e XRF), matéria orgânica, carbono orgânico total, razão C/N, nitrogênio total, enxofre total e fósforo foram determinados em um testemunho de sedimento da Laguna de Carapebus, Serra, ES, Brasil, com o objetivo de identificar influências antrópicas significativas associadas a evolução do uso da terra na bacia hidrográfica desta ICOLL urbanizada. Esta laguna sofreu uma transição na origem do sedimento depositado que motivou uma mudança em sua hidrodinâmica. Os resultados de razão C/N indicaram que num primeiro momento o sedimento depositado derivava especialmente de plâncton, em seguida a fonte principal passou a ser de plantas superiores, de forma condizente com o grande desmatamento ocorrido na bacia, por fim, a laguna tornou-se fortemente influenciada pela descarga de esgoto doméstico. Quanto a hidrodinâmica, o crescimento urbano desordenado na bacia motivou o fechamento mais frequente da barra da laguna, que atualmente é aberta de forma mecânica para evitar inundações em períodos chuvosos. Essa transição foi acompanhada por descargas de esgoto não tratado levando a um enriquecimento orgânico e metálico nos últimos anos. Os elementos que apresentaram incremento nos últimos anos foram Ag (máx. 1,44 mg.kg⁻¹), Cd (máx. 0,42 mg.kg⁻¹), Cr (máx. 60,78 mg.kg⁻¹), Cu (máx. 22,32 mg.kg⁻¹), Pb (máx. 3,73 mg.kg⁻¹), Se (máx. 12,93 mg.kg⁻¹) e Zn (máx. 41,24 mg.kg⁻¹). Sendo assim, este estudo alerta para mudanças químicas e físicas nas ICOLLs derivadas do desmatamento e urbanização.

Palavras-chaves: metais, testemunho de sedimento, contaminação do sedimento, matéria orgânica, esgoto, especiação do fósforo.

ABSTRACT

ICOLLS are extremely sensitive to human intervention especially in relation to stress associated with the enrichment of nutrients and contaminants. Thus, trace and major elements (measured by ICP-MS and XRF), organic matter, total organic carbon, C/N ratio, total nitrogen, total sulfur and phosphorus were determined on a sediment core from the Carapebus lagoon, Serra, ES, Brazil, aiming to identify significant anthropogenic influences associated with the evolution of land use in the hydrographic basin of this urbanized ICOLL. This lagoon has undergone a transition in the origin of deposited sediment that motivated a change in its hydrodynamics. The C/N ratio results indicated that the deposited sediment was mainly derived from plankton at a first moment, then the main source was plants of higher plants, consistent with the large deforestation that occurred in the basin, finally the lagoon became heavily influenced by the discharge of domestic sewage. As for hydrodynamics, the disordered urban growth in the basin motivated the more frequent closure of the lagoon bar, which is currently open mechanically to avoid flooding during rainy periods. That transition was accompanied by untreated sewage discharge leading to an organic and metal enrichment in recent years. Elements that showed an increment in recent years were Ag (max. 1.44 mg.kg⁻¹), Cd (max. 0.42 mg.kg⁻¹), Cr (max. 60.78 mg.kg⁻¹), Cu (max. 22.32 mg.kg⁻¹), Pb (max. 3.73 mg.kg⁻¹), Se (max. 12.93 mg.kg⁻¹) and Zn (max. 41.24 mg.kg⁻¹). Thus, this study alerts to chemical and physical changes in ICOLLS derived from deforestation and urbanization.

Key-words: metals, sediment core, sediment contamination, organic matter, wastewater, phosphorus speciation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de detecção e quantificação ($\mu\text{g/g}$) dos elementos analisados.....	28
Tabela 2 – Características físico-químicas medidas na água no momento da coleta ...	32
Tabela 3 – Coeficiente de correlação de Spearman com $p < 0,05$	33
Tabela 4 – Resultado da Análise de Componentes Principais aplicada aos dados geoquímicos obtidos na Laguna de Carapebus	34
Tabela 5 – ANOVA Univariada entre amostras da Unidade I e II ($p < 0,05$)	36
Tabela 6 – Frações de huntita, dolomita e magnesita em relação a calcita medidos por XRD.....	41
Tabela 7 – Frações de goethita, pirita e hematita em relação ao ferro metálico medidos por XRD	49
Tabela 8 – Fontes de metais.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica da bacia da Laguna de Carapebus	15
Figura 2 – Laguna de Carapebus e seu entorno	16
Figura 3 – Destaque na faixa de areia separando a Laguna de Carapebus do oceano Atlântico	17
Figura 4 – Evolução do uso da terra na bacia da Laguna de Carapebus.....	18
Figura 5 – Registro da conexão natural entre a Laguna de Carapebus e o oceano em 1978	19
Figura 6 – Registros da conexão artificial entre a Laguna de Carapebus e o oceano em 2003 e 2004	19
Figura 7 – Representação gráfica da ACP aplicada aos dados geoquímicos obtidos na Laguna de Carapebus.....	35
Figura 8 – Conchas de <i>Heleobia sp.</i> presentes na Unidade I	40
Figura 9 – Distribuição vertical da granulometria (a), teor de umidade (b), matéria orgânica (MO) (c) e teor de carbonato (d) na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus.....	41
Figura 10 – Distribuição vertical de Pb ²¹⁰ no sedimento da Laguna de Carapebus	42
Figura 11 – Distribuição vertical de COT, NT, ST em % da razão C/N na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus	44
Figura 12 – Distribuição vertical de PT (a), PI (b) e PO (c) em mg.g ⁻¹ na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus	46
Figura 13 – Distribuição vertical de Ca, K, Si e Ti medida por XRF em % na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus	47
Figura 14 – Distribuição vertical de metais e metaloide analisados por ICP-MS em mg.kg ⁻¹ na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus.....	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. METODOLOGIA	15
3.1 ÁREA DE ESTUDO	15
3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	20
3.3 ANÁLISE DE CLOROFILA A E FEOPIGMENTOS NA ÁGUA	21
3.4 TEOR DE UMIDADE	22
3.5 GRANULOMETRIA	23
3.6 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA	23
3.7 TEOR DE CARBONATO	24
3.8 FÓSFORO ORGÂNICO, INORGÂNICO E TOTAL	25
3.9 COT, NT e ST	26
3.10 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	26
3.11 DETERMINAÇÃO DE METAIS E As POR ICP-MS	27
3.12 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
3.13 DATAÇÃO	29
3.14 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA NO MOMENTO DA COLETA	31
4.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	32
4.3 CARACTERÍSTICAS SEDIMENTARES DA LAGUNA DE CARAPEBUS	37
4.4 COT, NT, ST e P	42
4.5 METAIS, METALOIDES E SEDIMENTAÇÃO	46
5. CONCLUSÃO	54
REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

As lagunas estão entre os ecossistemas mais produtivos da biosfera uma vez que promovem diferentes habitats que servem como área de berçário, alimentação e refúgio para numerosos organismos estuarinos, marinhos e terrestres (KENNISH; PAERL, 2010). Estes ambientes apresentam potencial para o desenvolvimento de portos, pesca comercial e esportiva, aquicultura e turismo, além de possuírem papel importante na proteção contra inundações (FRIEDMAN, 2010).

Particularmente, lagunas que são abertas para o oceano de forma intermitente recebem diversas conceituações. Kjerfve (1994), define lagunas como corpos d'água rasos, geralmente orientados paralelamente à costa, separados do oceano por uma barreira, mas conectados a este por pelo menos um canal; e as classifica de acordo com a geomorfologia em *choked* (estrangulada), *restricted* (restrita) e *leaky* (mal vedada, vazada ou aberta). Na primeira encontram-se as lagunas que possuem apenas um canal de conexão intermitente com o oceano, na segunda estão as que possuem mais de um canal e na terceira estão as que apresentam vários canais de conexão.

Um termo relativamente novo para este tipo de ambiente, desenvolvido na literatura australiana, é *Intermittently Closed and Open Lake or Lagoon* (ICOLL), que tem sido adotado para diferentes sistemas costeiros intermitentes e recebido reconhecimento na literatura internacional (ROY et al., 2001; DYE, 2005; JONES; WEST, 2005; HAINES et al., 2006). Esses ecossistemas também podem ser conceituados como *Temporarily Open/Closed Estuaries* (TOCEs) (WHITFIELD, 1992), termo originado na literatura sul africana, onde 71% dos estuários locais recebem essa classificação (WHITFIELD, 2000).

Naturalmente, a condição da barra de um estuário é conduzida pela competição entre forças erosivas e construtivas de rios e marés e também pela ação de ondas e correntes no transporte e deposição de areia na região de entrada (ALLANSON; BAIRD, 1999). Quando a vazão do rio se torna suficiente para exceder as perdas do sistema por infiltração e evaporação, o fluxo de água é elevado e se torna suficiente para provocar uma ruptura na barra formando um canal de ligação com o oceano (PERISSINOTTO et al., 2010).

A intermitência da barra desses ecossistemas influencia a hidrodinâmica geral da lagoa e conseqüentemente a deposição, ressuspensão e exportação de sedimentos (BIRCH et al., 2015). Esses ecossistemas sensíveis tornam-se cada vez mais vulneráveis devido ao aumento da pressão humana, em particular a urbanização (SETO et al., 2011). De fato, as ICOLLs são reconhecidas como o tipo de estuário mais sensível à intervenção humana (HRC, 2002; BOYD et al., 1992) e, portanto, sujeitas ao estresse associado ao incremento de nutrientes e contaminantes (DYE, 2005). As atividades antrópicas, como a descarga de esgoto, afetam o fluxo estuarino quantitativa e qualitativamente, alterando os padrões de abertura da barra e modificando as características físico-químicas desses ambientes (LAWRIE et al., 2010).

Dentre as substâncias poluentes que podem se depositar nas lagunas conectados aos sedimentos, encontram-se os metais, que são altamente associados a sedimentos finos e podem ser introduzidos como resultado de processos de intemperismo, erosão e transporte ou por atividades humanas (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996; NIENCHESKI et al., 1994). Alguns metais são reconhecidos como indicadores de poluição antrópica e podem ser utilizados em estudos de testemunhos de sedimentos como ferramenta confiável para identificar os efeitos de processos antrópicos e naturais em ambientes deposicionais. Birch et al. (2015), demonstraram que a densidade populacional é responsável por um significativo enriquecimento de metais em 38 estuários da Nova Zelândia. As fontes antrópicas destes elementos são diversas, por exemplo, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn estão associados ao esgoto doméstico (DÍEZ et al., 2017; FUJITA et al. 2014; QIAO et al., 2013), Ag, Cd, Cu, Pb, Se e Zn às indústrias de queima de carvão (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996; DÍEZ et al., 2017; QIAO et al., 2013; RANVILLE et al., 2010), Fe à siderurgia (SANTOS et al., 2017) e As, Cd e Pb aos fertilizantes e pesticidas (QIAO et al., 2013; ATAFAR et al., 2010; XIA et al., 2011).

Os metais se associam ao sedimento por troca iônica, adsorção, precipitação e complexação e não são permanentemente fixados a estes, de modo que mudanças nas condições químicas do ambiente como, por exemplo, a acidez, o potencial de oxirredução ou a concentração de orgânicos, podem causar a mobilização destes elementos da fase sólida para a líquida tornando-os biodisponíveis e provocando a contaminação da coluna d'água (YUAN et al., 2004; DÍEZ, 2016). Quando eles se tornam

biodisponíveis, os metais podem se acumular em tecidos vegetais e animais, trazendo danos a estes e a toda cadeia trófica, incluindo os seres humanos (BRYAN; LANGSTON, 1992; SAMECKA-CYMERMAN; KEMPERS, 2001).

A Laguna de Carapebus está localizada ao lado de um complexo industrial, que é uma fonte de material particulado rico em ferro e carbono elementar (SANTOS et al., 2017). A Formação Barreiras, fundo geológico desta lagoa, é um tipo particular de configuração existente principalmente ao longo da costa do Brasil, apresentando geralmente baixas concentrações de óxidos de ferro e carbono orgânico total, mas altas quantidades de quartzo na fração de areia e mineralogia de argila caulinítica (FADIGAS et al., 2010). Apesar da baixa concentração comum de óxidos de ferro, a fração grosseira pode apresentar algumas concreções ferruginosas, alterando esse padrão (DUARTE et al., 2000).

Além disso, no Brasil a quantidade de esgoto não tratado é alta (ANA, 2017), particularmente na área em estudo, que teve sua primeira estação de tratamento de esgoto construída em 2010. Nenhuma cronologia detalhada dos eventos de contaminação antes e depois do tratamento de águas residuais já foi realizada nesta área. Além disso, existem poucos estudos publicados sobre sedimentos de ICOLLs contaminados por águas residuais urbanas, apesar da necessidade em se compreender melhor o impacto da intervenção humana nos ciclos geoquímicos naturais para prever e controlar suas consequências (JACKSON, 2005). Deste modo, com o intuito de dar início ao preenchimento desta lacuna, neste trabalho foram estudados os teores dos elementos Ag, Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, U, V, Zn, além de K, Ca, Si e Ti e, ainda, matéria orgânica, carbono orgânico total, razão C/N, nitrogênio total, enxofre total e fósforo nos sedimentos da Laguna de Carapebus.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a partir da análise de um testemunho de sedimento o efeito da urbanização na distribuição de metais e outros nutrientes/poluentes da Laguna de Carapebus no município da Serra – ES.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Observar a variação das condições deposicionais da Laguna de Carapebus;
- Verificar a origem do material orgânico depositado, avaliando a contribuição antrópica;
- Avaliar a influência da qualidade geoquímica do material depositado na acumulação de metais.

3. METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A região em estudo compreende a Laguna de Carapebus, inserida na Área de Proteção Ambiental de Praia Mole, criada em 1994, localizada no município da Serra, Região Metropolitana da Grande Vitória – ES (Figura 1).

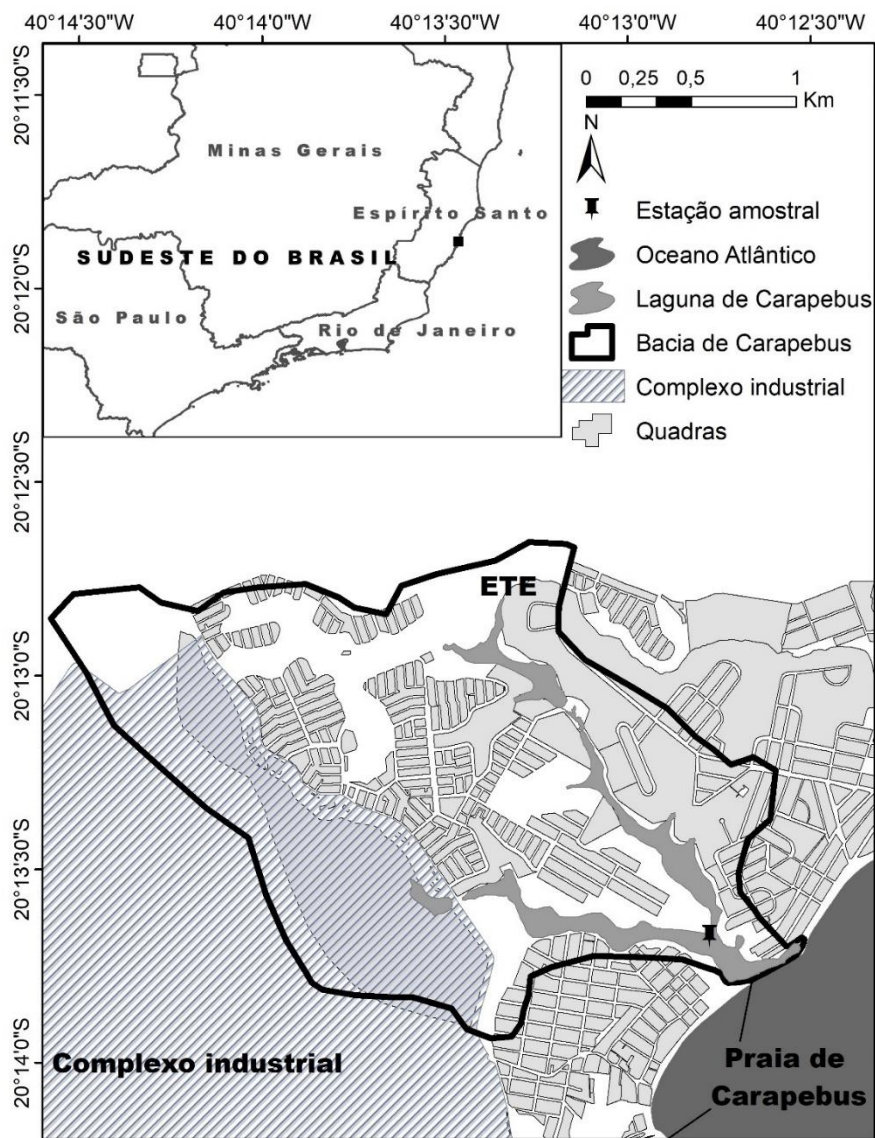


Figura 1 – Representação gráfica da bacia da Laguna de Carapebus

A laguna apresenta área de aproximadamente 0,4 km², é alimentada pelo lençol freático, pelas chuvas e por pequenos córregos e utilizada pela população no entorno para lazer e pesca artesanal. O corpo d'água se separa do oceano apenas por uma faixa de areia que em épocas de maior pluviosidade rompe-se formando um canal de comunicação com o mar, que pode durar alguns dias. Desse modo, o sistema enquadra-se como uma ICOLL (ROY et al., 2001) ou, ainda, como uma laguna estrangulada (KJERFVE; MAGILL, 1989). A Figura 2 permite observar o contorno da laguna e o seu entorno bastante urbanizado enquanto a Figura 3 destaca a faixa de areia que separa a laguna do oceano Atlântico.



Figura 2 – Laguna de Carapebus e seu entorno
Fonte: Globo Comunicação e Participações S.A (2017)



Figura 3 – Destaque na faixa de areia separando a Laguna de Carapebus do oceano

Fonte: Globo Comunicação e Participações S.A (2017)

A região apresenta clima tropical com duas estações bem definidas, uma chuvosa no verão e outra seca no inverno com temperatura média variando de 24,5°C a 27,7° (SOUZA et al., 2013). A laguna apresenta formato alongado e foi desenvolvida em vales fluviais de fundo chato, em forma de “U”, embutidos em sedimentos do Grupo Barreiras, sobre os quais se acumulam sedimentos fluviais, representados por argilas de áreas pantanosas (IEMA, 2011).

O entorno da Laguna de Carapebus sofreu fortes alterações nas últimas décadas e a Figura 4 ilustra a evolução ocorrida no uso da terra neste período. Pode-se observar que em 1970, a vegetação cobria a quase totalidade da bacia (94,7%), a ocupação urbana era pouco representativa, esparsa e localizada principalmente na parte norte, além disso, existiam algumas poucas estradas não pavimentadas. Entre os anos 80 e 90 este cenário mudou rápida e drasticamente, especialmente em decorrência da instalação de um complexo industrial no ano de 1976 o que motivou o crescimento da urbanização na região. Deste modo, em 1998 a população já ocupava cerca de 29% da bacia, chegando

a quase 40% em 2012. O desmatamento ocorrido no mesmo período (décadas de 80 e 90) também foi notável, havendo a retirada de mais de 40% da área vegetada. Entretanto, vale observar que após este período de grande desflorestamento, a área vegetada cresceu após os anos 2000 passando a representar cerca de 53% da bacia em 2008 e 51% em 2012.

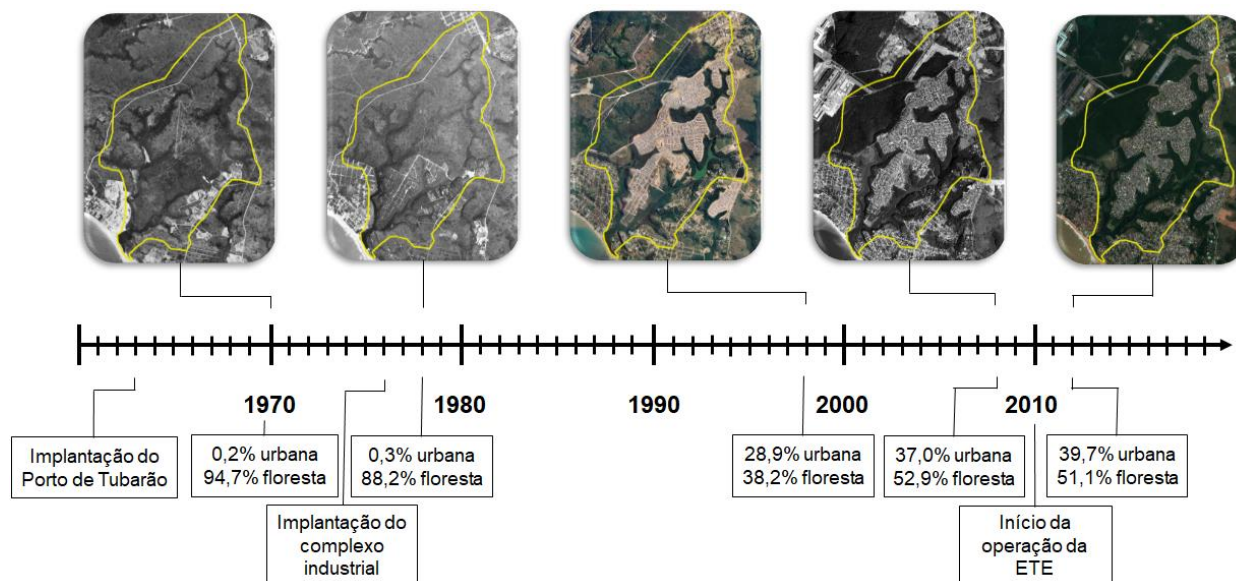


Figura 4 – Evolução do uso da terra na bacia da Laguna de Carapebus

O rápido crescimento populacional ocorrido no entorno da Laguna de Carapebus não foi proporcionalmente acompanhado por uma evolução na infraestrutura de saneamento. A primeira estação de tratamento de esgoto instalada na região iniciou suas operações no de 2010, e ainda hoje não atende a todos os bairros que circundam a laguna. Isto indica que parte dos efluentes gerados não recebem tratamento e destino final adequados e como consequência pode estar ocorrendo a contaminação do lençol freático e demais corpos hídricos da região.

Outra característica da bacia é a susceptibilidade à inundação em decorrência do relevo plano e a presença de lençol freático muito próximo ao nível de base que dificultam a drenagem das águas pluviais após as precipitações mais fortes (IEMA, 2011). Sendo assim, para evitar as inundações, é prática comum na região a remoção da barra

fisicamente, especialmente nos períodos chuvosos. Logo, nota-se que a urbanização trouxe consigo interferências dramáticas na hidrodinâmica da laguna, uma vez que no passado a abertura da barra da laguna ocorria apenas de forma natural, enquanto nas últimas décadas o canal de conexão entre a laguna e o oceano é formado artificialmente. A Figura 5 mostra um canal de ligação natural da laguna com oceano no ano de 1978 enquanto na Figura 6 pode se observar a abertura artificial da barra da laguna nos anos 2003 e 2004 registrados no Plano de Gerenciamento da APA.

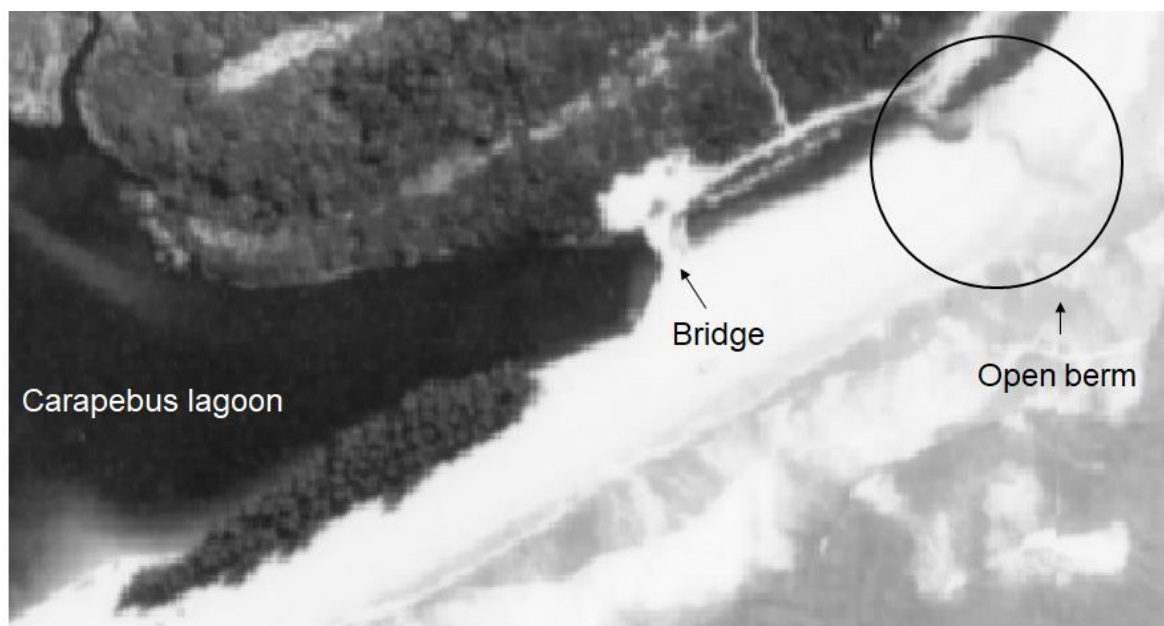


Figura 5 – Registro da conexão natural entre a Laguna de Carapebus e o oceano em 1978



2003



2004

Figura 6 – Registros da conexão artificial entre a Laguna de Carapebus e o oceano em 2003 e 2004

O rápido e desordenado crescimento da ocupação urbana e as mudanças geradas por este, como o desmatamento, a contaminação da laguna e as alterações na dinâmica da barra, provocam alterações na qualidade ambiental da laguna e conseqüentemente problemas ambientais e sócios econômicos (JAKES et al., 2013).

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Um testemunho de sedimento de 52 cm foi coletado em dezembro de 2016 na Laguna de Carapebus, após a confluência dos dois eixos (373270,3E/7762813,6N), por ser a provável região de maior deposição, utilizando amostrador do tipo testemunho de gravidade Uwitec de 120 cm de comprimento e 86 mm de diâmetro interno. O testemunho foi segmentado em fatias de 2 cm e armazenado em embalagem plástica a aproximadamente -18°C. As amostras foram separadas em três porções sendo uma armazenada na forma bruta para proceder o cálculo do teor de umidade e as demais liofilizadas. Destas, uma porção foi utilizada para análise granulométrica e do teor de matéria orgânica, enquanto a outra foi triturada com auxílio de gral e pistilo de ágata e utilizada para proceder as demais análises experimentais.

De forma complementar, no momento da coleta foram avaliados dados físico-químicos da coluna d'água obtidos por meio do medidor multiparâmetro HORIBA U-50 no fundo e subsuperfície e também por sonda CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*, modelo CastAway-CTD®, SonTek) de 30 em 30 cm ao longo da coluna d'água. Também foi realizada medição da penetração vertical da luz solar com auxílio do disco de Secchi. Por fim, coletou-se duas amostras de água superficial em frascos de 250 ml previamente higienizados. Logo após a coleta, em laboratório, 200 ml de cada amostra de água foram filtradas em membrana de fibra de vidro de 0,45 µm. Os filtros foram dobrados ao meio com auxílio de pinça metálica, de forma que o material filtrado estivesse voltado para dentro. Em seguida, foram acondicionados em papel alumínio e armazenados em um recipiente plástico de cor escura preenchido por sílica gel. O recipiente permaneceu em congelador a temperatura de 4° C até o momento da análise. Vale ressaltar que no momento da coleta a laguna não estava conectada ao oceano.

3.3 ANÁLISE DE CLOROFILA A E FEOPIGMENTOS NA ÁGUA

As membranas de fibra de vidro foram descongeladas por 30 min em temperatura ambiente e em seguida dispostos em tubos Falcon estéril devidamente encapado com papel alumínio e envolvido em fita crepe. Foram adicionados 10 ml de acetona 90% em cada tubo e procedida a mixagem com auxílio de mixador até que o filtro estivesse dissolvido. Estes procedimentos foram realizados na penumbra para evitar a fotodegradação da clorofila na amostra. Os tubos Falcon foram armazenados a temperatura de 4°C ao abrigo da luz por 24 horas. Após este período o material foi centrifugado por 9 min a 5000 rpm e depois por 6 min a 6000 rpm. O sobrenadante foi removido e injetado em cubetas (2,5 mL) que foram inseridas em espectrofotômetro calibrado com acetona 90%. Foram lidas as absorvâncias nos comprimentos de onde 630, 647, 665 e 750 nm. Após a leitura, procedeu-se a fase de acidificação adicionando às cubetas 3 gotas de HCl 1M para converter a clorofila em feopigmentos. Em seguida as amostras foram submetidas a leitura por espectrofotômetro novamente nos mesmos comprimentos de onda.

Os cálculos de clorofila a e feopigmentos foram realizados utilizando as equações propostas por Lorenzen (1967):

$$\text{Clorofila } a = \frac{[(U_{665} - U_{750}) - (A_{665} - A_{750})]vFK}{VL}$$

Onde:

Clorofila a = concentração de clorofila a em µg/L

U_{665} = absorvância do extrato no comprimento de onda 665 nm

U_{750} = absorvância do extrato no comprimento de onda 750 nm

A_{665} = absorvância do extrato após acidificação no comprimento de onda 665 nm

A_{750} = absorvância do extrato após acidificação no comprimento de onda 750 nm

v = volume de acetona utilizada na extração (mL)

F = fator para equiparar a redução em absorvância para a concentração inicial da clorofila a (2,43)

K = coeficiente de absorção da clorofila a para a acetona (11,0)

V = volume de água filtrada (L)

L = comprimento da cubeta (1 cm)

$$Feopigmentos = \frac{[(U_{665} - U_{750}) - (A_{665} - A_{750})]vFKR}{VL}$$

Onde:

$Feopigmentos$ = concentração de feopigmentos em $\mu\text{g/L}$

U_{665} = absorvância do extrato no comprimento de onda 665 nm

U_{750} = absorvância do extrato no comprimento de onda 750 nm

A_{665} = absorvância do extrato após acidificação no comprimento de onda 665 nm

A_{750} = absorvância do extrato após acidificação no comprimento de onda 750 nm

v = volume de acetona utilizada na extração (mL)

F = fator para equiparar a redução em absorvância para a concentração inicial da clorofila a (2,43)

K = coeficiente de absorção da clorofila a para a acetona (11,0)

R = razão máxima de $(U_{665} - U_{750}) / (A_{665} - A_{750})$ na ausência de feopigmentos (1,7)

V = volume de água filtrada (L)

L = comprimento da cubeta (1 cm)

3.4 TEOR DE UMIDADE

O teor de umidade associado aos sedimentos foi determinado por técnica gravimétrica na qual a massa de água é dada pela diferença de massa da amostra antes e depois do processo de secagem. Sendo assim, as amostras de sedimento bruto foram dispostas em cápsulas de massas conhecidas e tiveram suas massas adquiridas em balança analítica. Em seguida foram levadas a estufa à 60°C por 72 horas e depois deixadas em dessecador até que retornassem a temperatura ambiente para fossem obtidas

novamente suas massas. Assim o teor de umidade foi calculado pela seguinte expressão:

$$h = \frac{M_a}{M_s} = \frac{M_{cápsula+solo\ úmido} - M_{cápsula+solo\ seco}}{M_{cápsula+solo\ seco} - M_{cápsula}} \times 100$$

Onde:

M_a = massa de água;

M_s = massa de sedimento.

3.5 GRANULOMETRIA

Afim de eliminar a influência da matéria orgânica, esta foi removida por meio da adição de peróxido de hidrogênio conforme realizado por Costa et al (2015). O procedimento consistiu em dispor aproximadamente 5g de sedimento seco em béqueres de vidro previamente limpos, adicionar água destilada e peróxido de hidrogênio o suficiente para cobrir as amostras e então submetê-las a temperatura de 70° C por 7horas em chapa aquecedora. Durante este período, quando encerrava a efervescência o peróxido era novamente adicionado. Ao final do processo as amostras foram lavadas três vezes com água destilada para remoção do reagente.

Após estes procedimentos, as amostras livres de matéria orgânica foram novamente liofilizadas e pesadas em balança analítica. Em seguida foram peneiradas por via úmida em malha de 0,063 mm e cada fração foi novamente liofilizada e pesada. A fração menor que 0,063 é formada por siltes e argilas enquanto a fração maior é formada por areia (WENTWORTH, 1992).

3.6 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica é comumente determinado pelo método de perda por ignição que consiste em oxidar a matéria orgânica a dióxido de carbono e cinzas e o resultado é então obtido pelas diferenças das massas antes e depois do aquecimento (BALL, 1964; DEAN JR.,1974; GOLDIN, 1987; HEIRI et al.,2001). A eficiência do método sofre

influência da quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, da temperatura do forno e do tempo de exposição, sendo considerado razoável para um sedimento misto o aquecimento por 4 horas a 550° C (HEIRI et al., 2001).

No presente trabalho amostras com aproximadamente 1 g de sedimento seco foram dispostas em cadinhos de porcelana e levadas a mufla a 550° C por 4 horas, em seguida foram deixadas em dessecador até que atingissem temperatura ambiente e então foram obtidas suas massas em balança analítica. Para diminuir possíveis erros, antes da pesagem, os cadinhos foram calcinados a 550° C por 2 horas e em seguida dispostos em dessecador por 30 minutos.

O teor de matéria orgânica pôde então ser calculado utilizando-se a seguinte expressão:

$$MO(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

Onde:

M_1 = massa de sedimento seco antes do aquecimento;

M_2 = massa de sedimento após o aquecimento.

3.7 TEOR DE CARBONATO

Para determinação do teor de carbonato procedeu-se o método realizado por Costa et al (2015) dispondo aproximadamente 100 mg de sedimento seco em tubos Falcon de 15 mL, aos quais foram adicionados 2 ml de ácido clorídrico 10%. Após cessar a efervescência foram adicionadas 5 gotas de ácido clorídrico concentrado em cada amostra para a dissolução total do carbonato. Para lavagem do sedimento, os tubos foram completados com água Mili Q, levados a centrífuga por 10 min a 3200 rpm e o sobrenadante removido com auxílio de pipeta de Pasteur. Procedeu-se a lavagem três vezes permitindo que restasse apenas o sedimento livre de carbonatos que foi então seco em liofilizador e pesado em balança analítica. O teor de carbonato foi obtido pela seguinte expressão:

$$C(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

Onde:

M_1 = massa de sedimento seco antes da adição do ácido;

M_2 = massa de sedimento após a adição do ácido.

3.8 FÓSFORO ORGÂNICO, INORGÂNICO E TOTAL

As várias espécies de fósforo presentes no sedimento receberam considerável atenção nas décadas recentes e vários esquemas de extração foram desenvolvidos (WANG et al., 2013). As extrações sequenciais permitem a quantificação das frações de fósforo inorgânico (PI), orgânico (PO) e total (PT) (ASPILA et al., 1976) como também a separação nas frações apatita, não apatita e orgânica (WILLIAMS et al., 1976; BURRUS et al., 1990) ou ainda em diversas frações mais complexas (RUTTENBERG, 1992; JENSEN et al., 1998; KOCH et al., 2001).

Apesar das diversas metodologias desenvolvidas muitas se assemelham em alguns passos, como ocorre com as sequências propostas por Aspila et al., (1976), Burrus et al., (1990), Ruttenberg (1992) e Koch et al. (2001) nas quais utiliza-se ácido clorídrico para obtenção da fração inorgânica e o mesmo ácido mais calcinação para obtenção da fração total. Diante do exposto, o método adotado neste trabalho para quantificar PO, PI e PT foi adaptado das propostas dos autores supracitados.

Para a quantificação de PI foram dispostos aproximadamente 200 mg de amostra em tubos Falcon aos quais foram adicionados 15 mL de ácido clorídrico 1M e então deixados sob agitação constante por 16 horas. Após este período os tubos foram centrifugados por 5 minutos a 3200 rpm e as amostras filtradas em filtro qualitativo. Para quantificar PT aproximadamente 200 mg de amostra foram dispostos em tubos de ensaio e calcinados em mufla por 2 horas a 550° C permitindo que o fósforo orgânico fosse convertido em inorgânico. Em seguida adicionou-se 15 mL de ácido clorídrico 1M em cada amostra e estas foram deixadas sob agitação constante por 16 horas. Os tubos foram centrifugados por 5 minutos a 3200 rpm e as amostras filtradas em filtro qualitativo. Os extratos foram diluídos a 50 ml e analisados por espectrofotometria segundo o método EPA 365.3 (USEPA, 1978). A fração de PO foi obtida pela diferença entre o PT e PI.

3.9 COT, NT e ST

As concentrações de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST) foram determinadas utilizando entre 5 e 15 mg de sedimento previamente descarboxado, pesados em balança de alta precisão (1 µg) modelo MSE3.6P-000-DM da SARTORIUS. Esse sedimento foi pesado em cápsulas de estanho e inserido em analisador elementar (EA3000, EuroVector). Juntamente com as amostras foram inseridos dois brancos, três *by pass* e seis padrões de sulfanilamida com massas entre 0,55 e 1,55 mg para determinação da curva de calibração.

3.10 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A espectrometria de fluorescência de raios X (*X-Ray Fluorescence Spectrometry* - XRF) é uma técnica analítica multielementar que permite a caracterização de materiais quanto à composição química de forma rápida, e não destrutiva, capaz de determinar teores de elementos que são encontrados em concentrações de µg/g (GUIMARÃES et al., 2016). Entretanto, esta técnica fornece apenas informações geoquímicas semi-quantitativas e as medidas podem ser influenciadas pela umidade, porosidade e tamanho do grão de partícula presente no sedimento (HENNEKAM; LANGE, 2012; TJALLINGII et al., 2007).

A técnica consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre uma amostra, provocando transições eletrônicas e conseqüentemente a emissão de raios X característicos que são isolados e mensurados por seu comprimento de onda ou pela sua energia (JENKINS, 1978). O primeiro método é chamado de espectrometria de fluorescência de raios X por comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry* - WDXRF) e o segundo, espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry* - EDXRF).

Para a caracterização elementar das amostras de sedimento adotou-se a técnica EDXRF. Aproximadamente 1 g de cada amostra seca e triturada foram dispostas em cápsulas e inseridas em equipamento Shimadzu, modelo EDX – 720, em condições de irradiação de 200 s, atmosfera de ar, fonte de ródio (Rh) com voltagem aplicada de até

50 keV, detector semiconductor Si (Li) com resolução de 0 até 50 keV, colimador 10 mm, rotina quantitativa, curva analítica por matriz de correlação com regressão linear.

3.11 DETERMINAÇÃO DE METAIS E As POR ICP-MS

A análise em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* - ICP-MS) proporciona resultados quantitativos que permitem uma análise mais precisa de elementos traço cuja origem é principalmente antrópica e não confinada na estrutura mineral dos grãos de sedimento (DÍEZ et al., 2017).

As amostras de sedimento foram submetidas a extração parcial dos metais prata (Ag), alumínio (Al), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se), urânio (U), vanádio (V) e zinco (Zn) e do metaloide arsênio (As) conforme o método EPA 3051A.

Para isso, aproximadamente 0,25 g de sedimento seco foi colocado em tubos de Teflon® fechados e adicionados 10 ml de ácido nítrico destilado (sub-boiling distill acid marca BERGHOF, modelo BSB-939-IR), os quais foram aquecidos em forno microondas (Mars X-press CEM) a 185 °C, com tempo de rampa de 5,5 minutos e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em filtro de acetato de celulose Whatman™.

Cálculos de diluição mássica foram empregados para a quantificação das concentrações finais. Para tal, sub-alíquotas dos extratos das amostras foram preparadas diretamente nos *vials* e medições de massa são efetuadas para o cálculo. A preparação dos *vials* foi realizada através da diluição de uma alíquota do extrato final da digestão com adição de água ultrapura processada em equipamento PURELAB Ultra (modelo Ultra an MKZ, da marca Elga). Padrão interno multielementar (Internal Standard Mix – Bi, Ge, In, Li, Sc, Tb e Y, Agilent Technologies) foi utilizado para correções de possíveis flutuações nos sinais das medições dos elementos analisados. As curvas de calibração foram construídas na faixa de trabalho entre 0,5 - 300 ng/g, utilizando padrão multielementar

(ICP *multi-element standard solution XXI for MS*, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany).

A validação do método EPA 3051A, para as análises de metais e metaloide, foi realizada através de teste de exatidão com material certificado de referência (MCR) SS2 (*EnviroMAT Contaminated Soil*). Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório – média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata – devem ser comparados com os valores certificados do material de referência. Os limites de detecção e quantificação foram quantificados através da leitura de brancos padrões e seus desvios padrões (Tabela 1).

Tabela 1 – Limites de detecção e quantificação ($\mu\text{g/g}$) dos elementos analisados.

n=6	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)		Certified Reference Standard – EnviroMAT Contaminated Soil – SS2			
	LD	LQ	Valor obtido	Valor certificado	Recuperação	RSD
Elementos	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(%)	(%)
Ag	0,015	0,045	1,22	1,3	93,84	2,33
Al	0,207	0,684	11391,34	13265	85,87	3,86
Ba	0,097	0,321	200,78	215	93,39	3,3
Be	0,06	0,19	0,64	0,7	91,42	0,87
Cd	0,006	0,019	1,99	2	99,5	3,01
Co	0,075	0,249	12,56	12	104,66	0,95
Cr	0,003	0,009	31,18	34	91,71	8,48
Cu	0,156	0,514	173,84	191	91,02	3,9
Fe	0,065	0,216	19777,12	21046	93,97	4,51
Mg	0,158	0,521	10403,75	11065	94,02	0,87
Mn	0,044	0,147	441,61	457	96,63	5,29
Ni	0,171	0,565	52,25	54	96,76	7,17
Pb	0,03	0,1	104,68	126	83,07	4,25
Se	0,006	0,019	0,72	0,8	90,28	6,52

n=6	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ)		Certified Reference Standard – EnviroMAT Contaminated Soil – SS2			
	LD	LQ	Valor obtido	Valor certificado	Recuperação	RSD
Elementos	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(%)	(%)
U	0,045	0,15	1,18	1,3	90,77	1,25
V	0,096	0,318	32,96	34	96,94	5,3
Zn	0,02	0,067	456,85	467	97,83	3,45
As	0,025	0,083	74,98	75	99,97	8,5

3.12 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em parceria com o Laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFES, algumas amostras foram avaliadas por Difração de Raios X – XRD, utilizando difratômetro modelo Ultima IV (Rigaku, Japão), radiação (Cu-Ka) de 40 kV e 40 mA.

3.13 DATAÇÃO

Em parceria com o Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, o testemunho de sedimento foi submetido a determinação da taxa de sedimentação utilizando método geocronológico Pb²¹⁰. Foi medida a taxa de decaimento do Pb²¹⁰ por meio de seu pico fotoelétrico.

3.14 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram realizadas através do programa JMP 10.0.0 (SAS institute Inc.). Os resultados obtidos foram submetidos ao Teste de Normalidade de Shapiro-Wilk com nível de confiança menor que 0,05 e em função da não normalidade dos mesmos, com o objetivo de identificar correlações entre os parâmetros analisados, procedeu-se o cálculo do coeficiente de correlação de Spearman (ρ) dado pela seguinte equação:

$$\rho = 1 - \frac{\sum d_i^2}{n(n^2 - 1)}$$

Onde d_i é a diferença entre cada posto de valor correspondente das variáveis x e y e n é o número de observações.

Posteriormente os dados foram padronizados e submetidos a estatística multivariada por ACP - Análise de Componentes Principais (do inglês *Principal Component Analysis* - PCA) que consiste em promover uma transformação linear nos dados de modo que os dados resultantes desta transformação tenham suas componentes mais relevantes nas primeiras dimensões, em eixos denominados principais. Esta análise objetiva a construção de grupos de elementos que apresentem comportamento similar além de investigar as relações de dependência entre as variáveis.

De forma complementar foi realizada análise de variância do tipo ANOVA para avaliar as variações entre as amostras e modo a evidenciar a divisão estratigráfica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA NO MOMENTO DA COLETA

A profundidade da coluna d'água medida foi de 1,69 m e a leitura do disco de Secchi alcançou 1,30 m demonstrando que a luz penetra até o fundo. A concentração de oxigênio dissolvido apresentou declínio ao longo da coluna d'água, passando de 10,37 mg/L na subsuperfície a 4,2 mg/L no fundo. A temperatura, condutividade e a salinidade apresentaram valores mínimos na subsuperfície e máximos no fundo, sendo a temperatura mínima 29,2° C e a máxima 31,8° C, a condutividade mínima 30,1 mS/cm² e a máxima 51,7 mS/cm², a salinidade mínima 17,1 e a máxima 29,5. Essas informações são apresentadas na Tabela 2 e pode-se observar que, a despeito da pequena profundidade, a laguna estava estratificada. Nota-se ainda, que a laguna, mesmo estando fechada no momento da coleta, apresentava uma forte influência marinha decorrente da alta salinidade, sendo a mesma enquadrada no momento como salobra segundo a classificação da CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

Nascimento (2002) classificou a Laguna de Carapebus como um sistema oligomesotrófico com base em parâmetros físico-químicos (compostos nitrogenados e fósforo total), entretanto, os parâmetros biológicos medidos (coliformes totais e termotolerantes e clorofila a) indicaram a eutrofização da laguna. As análises realizadas na água no momento da amostragem (disco de Secchi e concentração de clorofila a) indicam um sistema eutrófico, contudo estes parâmetros não são suficientes para realizar esta classificação (CARLSON, 1997).

Tabela 2 – Características físico-químicas medidas na água no momento da coleta

Profundidade máx.	1.69 m	
Disco de Secchi	1.3 m	
Profundidade	Subsuperfície	1,25 m
Temperatura (°C)	25.7	28.9
Condutividade (mS/cm)	27.8	46.6
Turbidez (NTU)	8.8	8
pH	7.47	7.35
Oxigênio dissolvido (mg/L)	10.37	4.2
Sólidos totais dissolvidos (g/L)	17.2	28.4
Salinidade	17.1	30.1
	Clorofila a (µg/L)	Feopigmentos (µg/L)
	13,00	4,75
	Clorofila total (µg/L)	
	17,75	

*de acordo com a resolução CONAMA 357/2005 para que um corpo d'água seja classificado nas Classes 1, 2 e 3, as concentrações máximas de clorofila a permitidas são 10 µg/L, 30 µg/L e 60 µg/L, respectivamente.

4.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os coeficientes de correlação de Spearman obtidos para as variáveis quantitativas da caracterização geoquímica do sedimento podem ser observados na Tabela 3. Todos os resultados consideram o nível de significância $p < 0,05$. Os resultados obtidos pela Análise de Componentes Principais são apresentados na Tabela 4 e na Figura 7. Foram extraídas duas componentes principais que explicam 71,2% da variância total, PC1 explicou 59,8% e PC2 11,4%. Estes resultados serão utilizados para embasar a discussão que será realizada nos itens a seguir.

Tabela 3 – Coeficiente de correlação de Spearman com $p < 0,05$

	Ca	K	Si	Ti	Be	Mg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U	Sand	Fines	M.O.	Carbonate	IP	OP	TP	S	N	COT		
Ca	1																																	
K	0,43	1																																
Si	0,46	0,83	1																															
Ti	0,62	0,72	0,92	1																														
Be	-	-	-	-0,44	1																													
Mg	-	-0,68	-0,91	-0,84	0,41	1																												
Al	-	-0,58	-0,66	-0,65	0,40	0,63	1																											
V	-	-0,63	-0,67	-0,70	0,53	0,64	0,96	1																										
Cr	-	-0,51	-0,59	-0,67	0,42	0,52	0,88	0,90	1																									
Mn	-	-0,53	-0,58	-0,65	0,47	0,52	0,90	0,92	0,96	1																								
Fe	-0,39	-0,45	-0,55	-0,63	0,51	0,47	0,88	0,89	0,96	0,98	1																							
Co	-0,61	-	-0,40	-0,61	0,50	-	0,50	0,56	0,55	0,52	0,58	1																						
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,57	1																					
Cu	-0,57	-0,67	-0,83	-0,85	0,51	0,77	0,76	0,80	0,69	0,73	0,71	0,56	-	1																				
Zn	-0,61	-0,71	-0,85	-0,87	0,50	0,75	0,75	0,79	0,72	0,76	0,75	0,57	-	0,98	1																			
As	-	-	-0,56	-0,44	-	0,63	0,52	0,41	0,40	-	-	-	-	0,40	-	1																		
Se	-0,72	-	-0,49	-0,61	-	-	-	-	-	-	-	0,58	-	0,48	0,54	-	1																	
Ag	-0,52	-0,72	-0,78	-0,78	0,41	0,66	0,73	0,74	0,75	0,80	0,76	-	0,80	0,81	-	-	1																	
Cd	-0,60	-0,80	-0,85	-0,83	0,51	0,75	0,70	0,73	0,60	0,65	0,61	0,39	-	0,89	0,86	-	0,42	0,83	1															
Ba	-	-0,42	-0,60	-0,50	-	0,66	0,67	0,61	-	0,42	-	-	0,48	0,59	0,51	0,72	-	0,43	0,54	1														
Pb	-0,43	-0,69	-0,78	-0,85	-	0,71	0,68	0,77	0,67	0,68	0,63	0,56	-	0,81	0,81	0,47	-	0,72	0,75	0,60	1													
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1											
Sand	-	0,84	0,92	0,82	-0,40	-0,83	-0,64	-0,71	-0,54	-0,59	-0,53	-	-	-0,82	-0,83	-0,51	-	-0,77	-0,83	-0,63	-0,81	-	1											
Fines	-	-0,84	-0,92	-0,82	0,40	0,83	0,64	0,71	0,54	0,59	0,53	-	-	0,82	0,83	0,51	-	0,77	0,83	0,63	0,81	-	-1,00	1										
M.O.	-0,45	-0,84	-0,94	-0,87	-	0,83	0,57	0,63	0,52	0,54	0,48	-	-	0,79	0,81	0,49	0,49	0,78	0,79	0,51	0,78	-	-0,95	0,95	1									
Carbonate	-	-0,82	-0,88	-0,79	-	0,83	0,54	0,50	0,39	0,40	-	-	-	0,67	0,67	0,61	-	0,62	0,78	0,63	0,69	-	-0,79	0,79	0,78	1								
IP	-	-0,80	-0,74	-0,72	-	0,63	0,72	0,79	0,68	0,74	0,67	-	-	0,72	0,74	0,42	-	0,78	0,77	0,54	0,82	-	-0,87	0,87	0,79	0,68	1							
OP	-	0,47	-	-	-0,44	-	-0,40	-0,47	-	-0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,40	-0,40	-	0,52	-0,52	-0,39	-0,40	-0,67	1						
TP	-0,59	-0,44	-0,49	-0,58	-	0,47	0,67	0,70	0,65	0,64	0,62	0,51	-	0,72	0,69	-	-	0,60	0,61	0,40	0,64	-	-0,52	0,52	0,52	-	0,54	-	1					
S	-0,43	-0,81	-0,85	-0,81	-	0,71	0,63	0,69	0,63	0,69	0,62	-	-	0,76	0,80	0,46	0,46	0,85	0,76	0,47	0,81	-	-0,91	0,91	0,91	0,70	0,88	-0,43	0,58	1				
N	-0,52	-0,80	-0,88	-0,87	-	0,72	0,50	0,59	0,51	0,52	0,48	-	-	0,76	0,80	-	0,60	0,78	0,77	-	0,78	-	-0,89	0,89	0,95	0,70	0,77	-	0,52	0,92	1			
COT	-0,56	-0,84	-0,89	-0,88	-	0,74	0,51	0,60	0,53	0,54	0,49	-	-	0,76	0,81	-	0,63	0,78	0,76	-	0,81	-	-0,89	0,89	0,94	0,74	0,82	-	0,54	0,92	0,97	1		

* - valores não significativos

Tabela 4 – Resultado da Análise de Componentes Principais aplicada aos dados geoquímicos obtidos na Laguna de Carapebus

Variável	PC1	PC2	Variável	PC1	PC2
Finos	0,97	-0,10	Al	0,79	0,43
Areia	-0,97	0,10	V	0,84	0,44
Carbonato	0,80	-0,38	Cr	0,72	0,65
MO	0,94	-0,27	Mn	0,75	0,62
PI	0,89	0,05	Fe	0,71	0,68
PO	-0,42	0,24	Co	0,52	0,22
PT	0,70	0,27	Ni	0,31	-0,44
COT	0,95	-0,23	Cu	0,95	0,09
N	0,93	-0,30	Zn	0,96	0,15
S	0,94	-0,06	As	0,35	-0,45
Si	-0,94	0,10	Se	0,57	-0,43
Ca	-0,63	-0,26	Ag	0,70	-0,08
K	-0,75	0,29	Cd	0,94	-0,12
Ti	-0,94	-0,07	Ba	0,47	-0,29
Be	0,46	0,18	Pb	0,87	-0,30
Mg	0,85	-0,24	U	-0,25	0,58
<i>Eigenvalue</i>	19,13	3,63			
<i>Percent</i>	59,78	11,36			
<i>Cum Percent</i>	59,78	71,14			

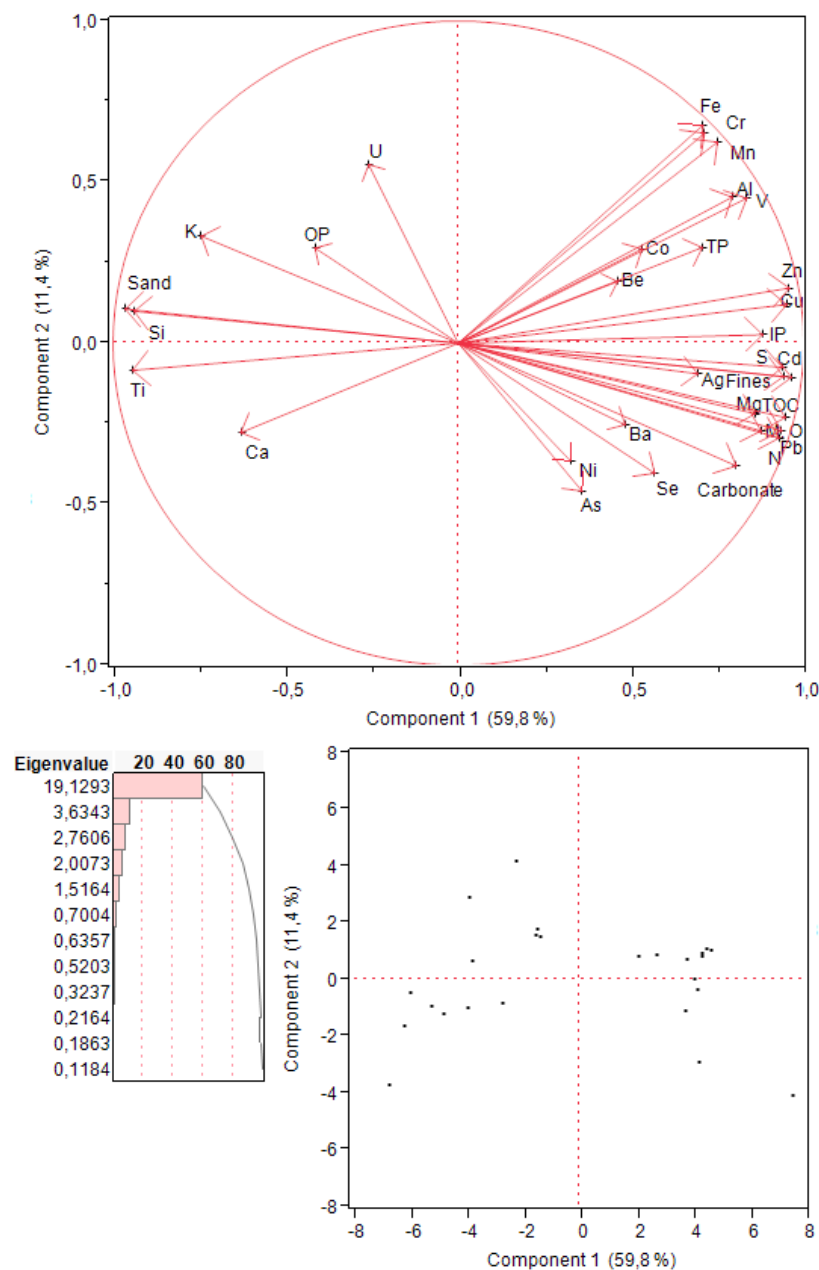


Figura 7 – Representação gráfica da ACP aplicada aos dados geoquímicos obtidos na Laguna de Carapebus

A análise granulométrica (areia e conteúdo fino), matéria orgânica, carbonato, Si e TOC apresentaram grande amplitude em suas concentrações e variações significativas (ANOVA Univariada, $p < 0,05$) apresentadas na Tabela 5, permitindo separar o testemunho em duas unidades estratigráficas: Unidade II de 0 a 26 cm e Unidade I de 26 a 52 cm (Figura 3). Estudos anteriores apoiam esta segregação estratigráfica com

base na composição geoquímica sedimentar (DÍEZ et al., 2017). Além disso, a Análise por Componentes Principais também mostra claramente a segregação entre as amostras das diferentes unidades (Figura 7). O sedimento da unidade I é composto principalmente de areia, alcançando um máximo de 97,04% próximo ao fundo do testemunho (42-44 cm). O sedimento da unidade II é principalmente fino, representando 92,41% da amostra superficial. Isso ilustra a grande diferença entre as Unidades I e II e levanta as seguintes questões: o que aconteceu em termos da deposição de sedimentos (seção 4.1), mudanças no uso da terra ou hidrodinâmica na Laguna de Carapebus que provocou claramente uma mudança na profundidade de 26 cm? Em seguida, exploraremos isso ainda mais.

Tabela 5 – ANOVA Univariada entre amostras da Unidade I e II ($p < 0,05$)

		Soma dos Quadrados	DF	Quadrado Médio	Z	Sig.
	Entre Grupos	28569,996	1	28569,996	259,063	,000
Finos	Nos grupos	2646,770	24	110,282		
	Total	31216,766	25			
	Entre Grupos	28569,996	1	28569,996	259,063	,000
Areia	Nos grupos	2646,770	24	110,282		
	Total	31216,766	25			
	Entre Grupos	1149,386	1	1149,386	32,484	,000
Carbonato	Nos grupos	849,194	24	35,383		
	Total	1998,580	25			
	Entre Grupos	2290,222	1	2290,222	104,366	,000
MO	Nos grupos	526,659	24	21,944		
	Total	2816,881	25			
	Entre Grupos	1253,087	1	1253,087	64,108	,000
Si	Nos grupos	469,118	24	19,547		
	Total	1722,205	25			

4.3 CARACTERÍSTICAS SEDIMENTARES DA LAGUNA DE CARAPEBUS

As unidades estratigráficas I e II mostram um claro diferencial em termos da distribuição quanto ao tamanho dos grãos (Figura 9a), de modo que o sedimento depositado mais recentemente é fino (Unidade II) enquanto o mais antigo é arenoso (Unidade I). Essa variação sugere a ocorrência de uma mudança na hidrodinâmica da lagoa, pois o sedimento grosseiro acumula onde a velocidade de corrente é mais alta, enquanto o sedimento mais fino se deposita onde a velocidade de corrente é próxima de zero (PHLEGER, 1981). Logo, na intersecção da Laguna de Carapebus, podemos formular a hipótese de que tanto a batimetria, as marés, as ondas, os gradientes de densidade e/ou vento (KJERFVE, 1994) possam alterar a deposição de sedimentos na lagoa. Kjerfve (1994) observou três tipos gerais de padrões de textura: (1) lama na região central e areia nas margens, comum em lagunas profundas, estranguladas e restritas onde a mudança de areia para lama geralmente segue um gradiente batimétrico íngreme produzindo uma transição textural bem marcada; (2) areia na região central e lama nas margens, comum em lagunas rasas, estranguladas ou restritas, onde o fornecimento de sedimentos finos é baixo e o leito está sujeito a ação vigorosa das ondas; (3) areia grossa na entrada do canal e lama na região entre maré e nas margens, comum em lagunas vazadas onde a corrente de maré e a ação das ondas reduzem em direção ao continente. Sendo assim, esperava-se encontrar a distribuição granulométrica do tipo 2 na Laguna de Carapebus devido às suas características morfológicas. No entanto, apenas a Unidade I mostra deposição de areia na área central. A Unidade II apresentou uma mudança clara no padrão de deposição, com acúmulo primordial de sedimentos finos nos últimos anos, provavelmente devido à maior disponibilidade destes.

A barra, importante característica física das ICOLLs, dita tanto a morfologia quanto a hidrodinâmica, e é resultado de um equilíbrio dinâmico entre fluxos e saídas de maré, transporte de areia litoral e eventos de inundações intermitentes (ELWANY et al., 2003; ROY et al., 2001). As variações nestas condições podem alterar a dinâmica de abertura da barra, por exemplo, uma consequência extrema do aumento no acúmulo de sedimentos na região de encontro entre lagoa e oceano é o eventual fechamento da ICOLL (ALLANSON; BAIRD, 2008). A Laguna de Carapebus apresentava uma intermitência natural no passado e, atualmente, a barra é aberta anualmente de forma

mecânica, conforme discutido no tópico 3.1. Apesar da prática comum de permitir o fluxo por meio da interferência antrópica, a coluna sedimentar da laguna indica a ocorrência de uma transição para principalmente fechada em períodos mais recentes.

De fato, o atual depósito de sedimento fino pode ser o resultado da erosão do solo devido ao desmatamento, destruição de zonas húmidas e remoção de gramíneas por gado (PERISSINOTTO, 2010). A bacia hidrográfica de Carapebus sofreu intenso desmatamento nas últimas décadas, especialmente entre 1978 e 1998, ao mesmo tempo apresentou aumento na urbanização (Figura 4). Além disso, a Praia de Carapebus apresentou um alargamento na proximidade da laguna, como visto no trabalho de Machado (2010), em decorrência da maior entrada de sedimentos biogênicos e/ou terrígenos. O aumento na faixa de areia entre a ICOLL e o oceano contribui para o isolamento da laguna. Portanto, a variação na distribuição granulométrica da coluna sedimentar, o intenso desmatamento e urbanização que possivelmente aumentaram a entrada de sedimentos terrígenos para a lagoa juntamente com o alargamento da Praia de Carapebus, sugerem que a laguna sofreu uma transição no regime hidrológico de mais aberta para mais fechada. Fenômeno semelhante foi observado na ICOLL Salinas (Califórnia, EUA) que apresentou variação no padrão de distribuição do tamanho das partículas de sedimento, com aumento na concentração de argila e silte nos últimos anos devido ao crescente fechamento da barra (WATSON et al., 2013).

Associado aos sedimentos finos foram encontrados altos teores de umidade e matéria orgânica (Figura 9b e c) especialmente na Unidade II cujo sedimento apresentou característica fluida. Nas camadas mais profundas e arenosas os teores de umidade e matéria orgânica apresentaram valores mais baixos. A alta umidade e conteúdo orgânico presente na Unidade II são frequentemente associados a fração fina (BIRCH, 2003) e revelam um material não consolidado. Neste estudo, as correlações do Spearman também demonstram correlação significativa entre o conteúdo orgânico e a fração fina (0,95 $p < 0,05$; Tabela 3). Este tipo de sedimento rico em material orgânico é observado em lagos tropicais com alta produtividade ou grande contribuição de matéria orgânica de origem alóctone (ESTEVES, 1998).

Essas características presentes no sedimento da Unidade II podem levar à ressuspensão do material depositado, fenômeno que ocorre quando a tensão de cisalhamento no fundo excede a tensão de cisalhamento crítica do leito (EVANS, 1994; VAN RIJN, 1993). Particularmente, em corpos d'água muito rasos a tensão de cisalhamento crítica é frequentemente excedida (EVANS, 1994) provocando ressuspensão do material do fundo. A ressuspensão é altamente dependente das propriedades do material depositado (HÅKANSON; JANSSON, 2002), ou seja, o sedimento mais recente ou não consolidado, bem como o material mais fino e mais úmido sofre ressuspensão com maior facilidade (BENGTSSON et al., 1990; BERNADELLO et al., 2006).

O teor de carbonato apresentou flutuações ao longo do testemunho do sedimento (Figura 9d), especialmente na Unidade I. As principais formas de carbonato identificadas foram calcita, dolomita, huntita e magnesita (Tabela 6). Destas, a mais marcante na Unidade I foi a calcita e na Unidade II huntita e dolomita. Em um sedimento mais antigo, com menos interferência antrópica, as variações no carbonato podem refletir processos de biomineralização (WEINER; DOVE, 2003), ou simplesmente as reações de equilíbrio abiótico do carbono entre a atmosfera e o oceano. Além disso, na Unidade I foram identificadas conchas de *Heleobia sp.* (Figura 8), um pequeno gastrópode (geralmente <7 mm de largura total) comum nos estuários brasileiros, particularmente onde a salinidade é alta na barra da laguna (FRANCESCO, ISLA, 2003). Assim sendo, as variações nas concentrações de carbonato na Unidade I, especialmente na forma de calcita, demonstram períodos de maior influência oceânica na laguna, ou seja, períodos de abertura da barra.



Figura 8 – Conchas de *Heleobia* sp. presentes na Unidade I

Na Unidade II o teor de carbonato sofreu um incremento em direção ao topo com uma concentração máxima igual a 34,98% na camada superficial. Para este aumento, a contribuição do oceano seria improvável, uma vez que, como discutido anteriormente, a laguna atualmente é mais frequentemente fechada e a presença de calcita é menos significativa comparada a outras formas de carbonato. Assim, esse aumento na concentração de carbonato pode ser devido à biomineralização ou ainda, devido à entrada de carbono elementar proveniente de atividades antrópicas, como por exemplo, a emissão atmosférica dada pelo complexo industrial vizinho a laguna, que emite material particulado rico em carbono elementar conforme demonstrado por Santos et al. (2017).

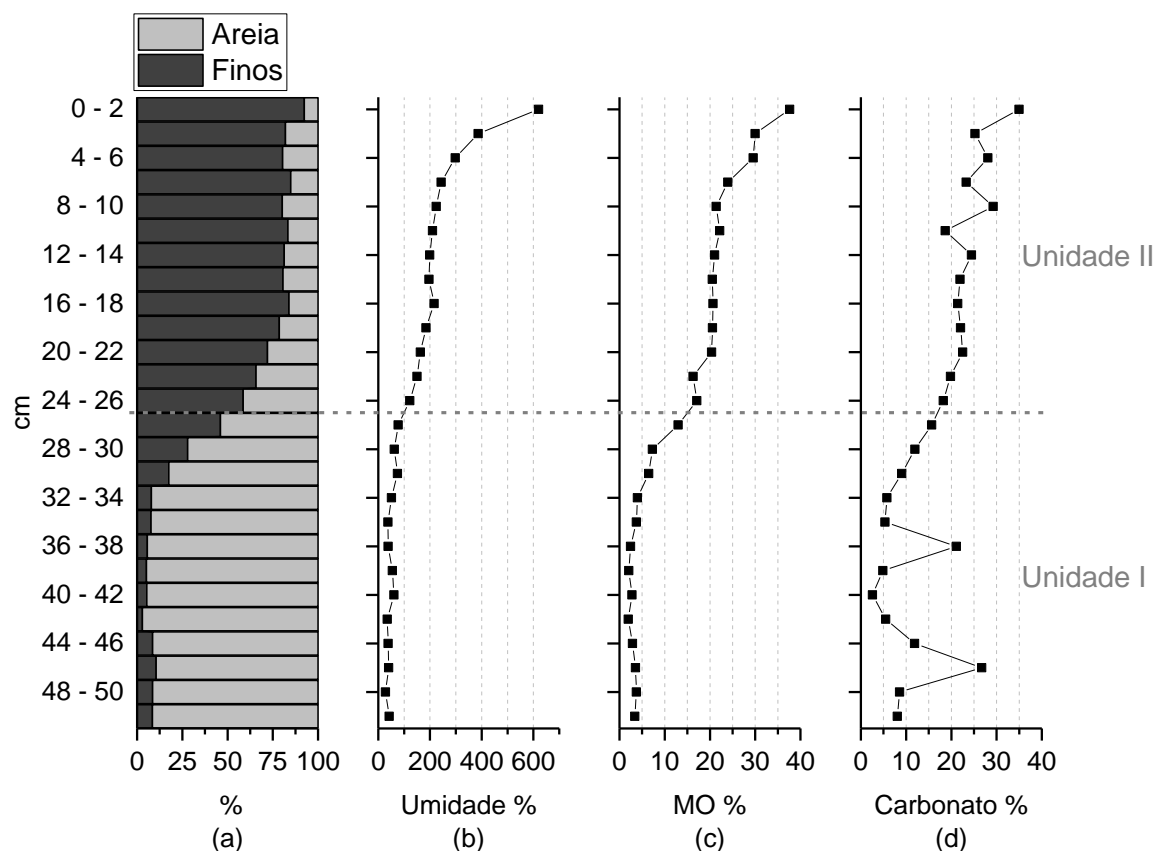


Figura 9 – Distribuição vertical da granulometria (a), teor de umidade (b), matéria orgânica (MO) (c) e teor de carbonato (d) na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus

Tabela 6 – Frações de huntita, dolomita e magnesita em relação a calcita medidos por XRD

Profundidade	Calcita %	Huntita %	Calcita %	Dolomita %	Calcita %	Magnesita %
0 – 2	8,1	91,9	8,6	91,4	38,6	61,4
2 – 4	52,3	47,7	55,7	44,3	61,5	38,5
4 – 6	15,4	84,6	18,6	81,4	21,8	78,2
24 – 26	13,8	86,2	10	90	29,7	70,3
26 – 28	6	94	15	85	33,8	66,2
28 – 30	77,5	22,5	87,7	12,3	77,2	22,8
46 – 48	71,5	28,5	73,9	26,1	75	25
48 – 50	62,8	37,2	25,3	74,7	92,1	7,9
50 – 52	5,7	94,3	0,9	99,1	28,8	71,2

O Pb^{210} não apresentou declínio linear e, portanto, não foi útil como ferramenta para a cronologia dos sedimentos (Figura 10). A datação pelo Pb^{210} depende da deposição constante desse isótopo, no entanto, a intermitência da barra provoca uma mudança na hidrodinâmica que causa ressuspensão do sedimento não consolidado. Observa-se que a prática da abertura da barra feita pelo homem vem aumentando nos últimos anos conforme discutido no item 3.1. Em geral, a mudança de hidrodinâmica da ICOLL pode prejudicar o método geocronológico, como também foi observado em estudos anteriores (HAGHANI et al., 2016; WATSON et al., 2013).

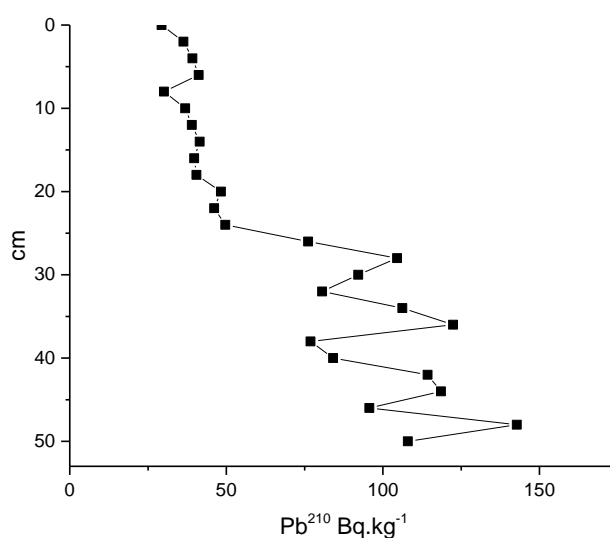


Figura 10 – Distribuição vertical de Pb^{210} no sedimento da Laguna de Carapebus

4.4 COT, NT, ST e P

Os perfis de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST) mostraram-se crescentes em direção à superfície (Figura 11), correlacionando-se intimamente com o conteúdo orgânico do sedimento (respectivamente: 0,94; 0,95 e 0,91; $p < 0,05$; Tabela 3). Nota-se que as concentrações destes elementos apresentam um aumento de duas vezes da Unidade I para a II (Figura 11). Assim sendo, levantamos a hipótese de que o carregamento de nutrientes mais recente na Unidade II pode se referir: (i) a crescente urbanização ocorrida na bacia hidrográfica de Carapebus, em particular a descarga de efluentes não tratados (VALIELA et al., 1992) e/ou (ii) ao desmatamento,

que aumenta a quantidade de material biogênico no escoamento superficial (KAUSHAL; BINFORD, 1999).

A razão molar entre carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total tem sido utilizada para identificar as diferentes fontes predominantes de matéria orgânica no sistema aquático (p.e. THORNTON, MCMANUS, 1994; ANDREWS et al., 1998; GRAHAM et al., 2001, LIU et al., 2006;). No presente trabalho, as razões C/N variaram entre 2,00 e 15,23 (Figura 11d). No fundo do testemunho, entre 36 e 52 cm, foram observados os menores valores de razão C/N sendo o máximo igual a 7,8 (44 – 46 cm). Valores de razão C/N até 7 estão associados à matéria orgânica de origem fitoplanctônica, zooplanctônica e bacterioplanctônica, enquanto valores maiores que 12 referem-se a fontes terrestres (LIU et al., 2006; AITKENHEAD; MCDOWELL, 2000; KUKAL, 1971; THORNTON; MCMANUS 1994; LEE; FUHRMAN, 1987). Portanto, os resultados sugerem que na parte inferior da Unidade I a origem do sedimento da laguna é planctônica enquanto na parte superior da Unidade I, entre 26 e 32 cm, a fonte predominante é terrestre com razões C/N entre 13,0 e 15,2. Este resultado demonstra o aumento na deposição de sedimento terrígeno e o aumento deste, por sua vez, pode ser associado ao fechamento mais frequente da laguna em períodos mais recentes. Mudanças semelhantes ocorreram na Laguna Salinas (Califórnia), onde a origem da matéria tornou-se terrestre ao mesmo tempo em que ocorreu o fechamento da conexão direta da lagoa com o oceano (WATSON et al., 2013). É importante observar que, entre 1978 e 1998 houve um desmatamento substancial na bacia da Laguna de Carapebus (50% de perda florestal, Figura 4), o que justifica o aporte da matéria orgânica de origem terrestre na laguna.

A transição entre as Unidades I e II é marcada por uma queda significativa na razão C/N, de 15 na Unidade I para 10 na Unidade II. Esta alteração sinaliza uma mudança na origem terrestre do sedimento para uma fonte autóctone distinta, que pode ter sido motivada pelo aumento nas atividades antrópicas. Em relação às fontes antrópicas, Thorton e McManus (1994) encontraram uma razão C/N de 12,57 para o efluente de esgoto na baía de Invergowrie (Escócia) enquanto Andrews et al. (1998) encontraram valores entre 11,34 e 13,20 em esgoto não tratado de Portmore, Jamaica. Desse modo, uma vez que o entorno da Laguna de Carapebus passou a ser atendida por uma Estação de Tratamento de Esgoto apenas em 2010 (Figura 4), e, ainda assim, não por completo,

aliado as razões C/N entre 11 e 13 encontradas na faixa de 2 a 18 cm do testemunho, consideramos que o sedimento da Unidade II é influenciado pela entrada de esgoto não tratado no corpo d'água.

Além disso, é improvável que a alteração nos valores de razão C/N seja resultado da alteração pós-deposicional da matéria orgânica sedimentar uma vez que a diagênese prolongada geralmente resulta na degradação preferencial de bioquímicos ricos em nitrogênio, como as proteínas em detrimento dos bioquímicos ricos em carbono, como as ligninas (p.e. EMBER et al., 1987; GONNEEA et al., 2004; ZHOU et al., 2006). Deste modo, a diagênese favorece a interpretação para a origem terrestre da matéria orgânica e seria esperado que o sedimento mais profundo, apresentasse os maiores valores de razão C/N, o que é o oposto do observado.

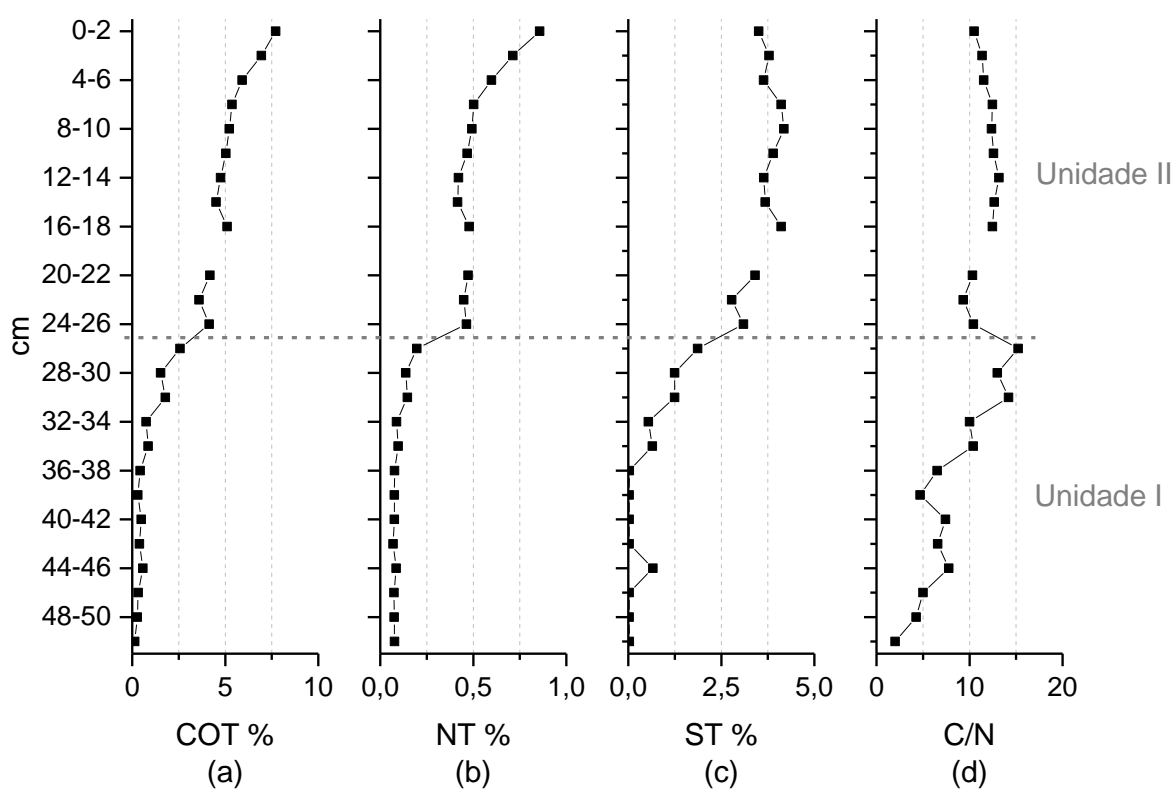


Figura 11 – Distribuição vertical de COT, NT, ST em % da razão C/N na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus

Apesar do perfil de fósforo total (PT) não apresentar uma diferença marcante entre as Unidades I e II o fósforo orgânico (PO) e o fósforo inorgânico (PI) alteram seus conteúdos entre as unidades (Figura 12),. O PT se distribuiu de maneira desigual ao longo do testemunho, mas parece associar-se mais com o PO na Unidade I e com o PI na Unidade II, que é observado pelos perfis (Figura 12b e c). Já o PI correlaciona-se bem com o conteúdo de MO, COT, NT e ST (respectivamente, 0,79; 0,82; 0,77; 0,88; $p < 0,05$; Tabela 3) e sua abundância na Unidade II é mais um indício de este sedimento é fortemente influenciado pelo esgoto. Medeiros et al. (2005), analisaram amostras de sedimentos marinhos, fluviais e lodo de esgoto e observaram que a fração de PO em relação ao PT no lodo de esgoto é menor do que a fração presente nas amostras de sedimento. De fato, estudos mostraram que o enriquecimento de PI em sistemas aquáticos de bacias urbanizadas se deve principalmente à descarga de esgoto (OWENS; WALLING, 2002; RUSSELL et al., 1998). Além disso, a presença de PO em sedimentos é o resultado da mineralização microbiana (WILLIAMS et al., 1980) e pode ser associado a fontes terrestres (RUTTENBERG; GOÑI, 1997). Assim, a diminuição do PO concomitante ao aumento do PI no sedimento mais recente é outro indício da influência da urbanização, especialmente pela descarga de esgoto bruto, no corpo d'água em estudo.

Também é importante ressaltar que a fração inorgânica do fósforo é mais facilmente mobilizada (MEDEIROS et al., 2005; WANG et al., 2005) e pode contribuir para a eutrofização dos ecossistemas aquáticos, um problema ambiental que pode estar ocorrendo no ecossistema em questão como visto no tópico 4.1.

A componente principal 1 (PC1) composta por MO, COT, NT, ST e PI explicou 59,78% dos resultados ($> 0,80$, Tabela 1), demonstrando que estes são os principais parâmetros que influenciam a distribuição dos demais elementos, além da granulometria. Assim sendo, a Unidade II mostra claramente uma influência antrópica, possivelmente derivada do lançamento de esgoto doméstico não tratado.

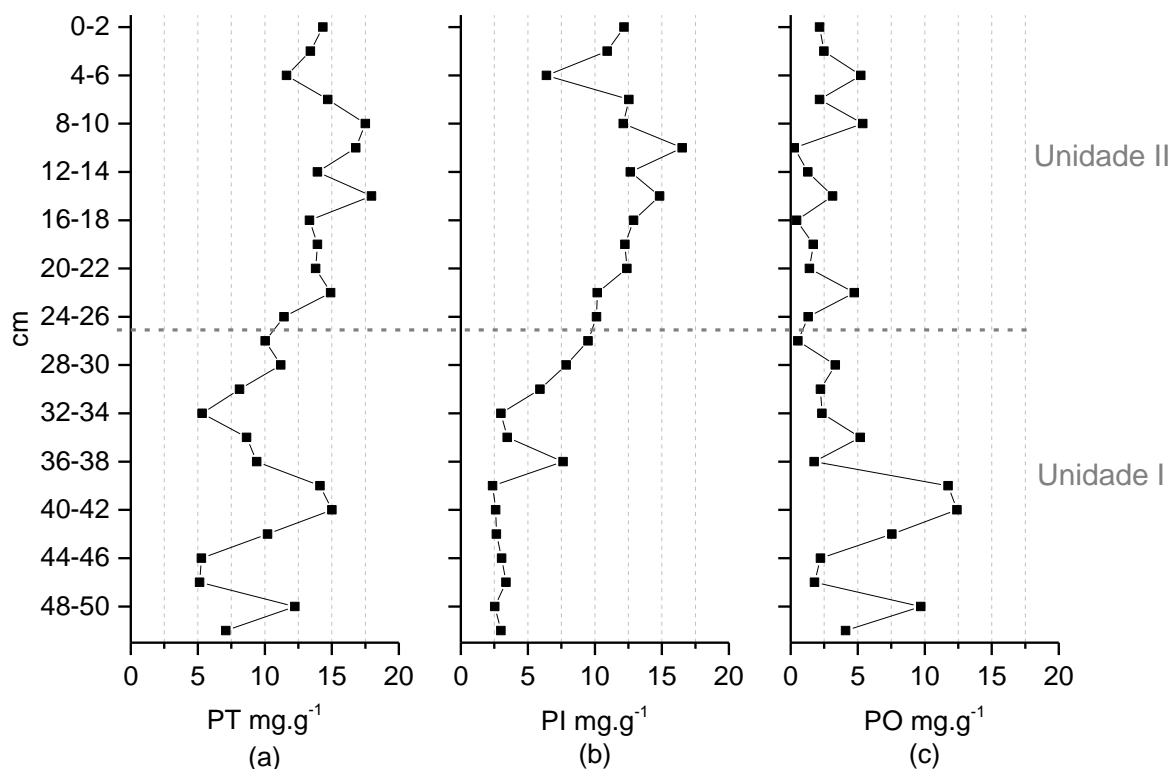


Figura 12 – Distribuição vertical de PT (a), PI (b) e PO (c) em mg.g⁻¹ na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus

4.5 METAIS, METALOIDES E SEDIMENTAÇÃO

Os metais Ca, K, Si e Ti geralmente apresentam origem litogênica (Tabela 8) e apresentaram uma diminuição acentuada na Unidade II em comparação com a Unidade I (Figura 13). Com exceção do Pb, Zn e Cu, nenhum outro metal traço apresentou uma diferença marcante entre as Unidades I e II (Figura 14). De forma geral, a análise por ACP demonstra a segregação entre as Unidades I e II (Figura 7), confirmando a divisão das unidades estratigráficas já verificadas pela análise por ANOVA (Tabela 5). Além de se correlacionarem entre si (Tabela 3), os metais Ca, K, Si e Ti obtiveram correlações negativas com MO e finos, mas se correlacionaram positivamente com a areia e PO, exceto o Ca que não apresentou associação com o tamanho da partícula (Tabela 3). Desta forma, Ca, K, Si e Ti parecem estar relacionados com os sedimentos ricos em

areia presente na Unidade I. Similarmente, Battiston et al. (1993) encontraram correlação entre K e minerais silicatados, como quartzo e recebem influência antrópica (LI et al., 2017; BATTISTON et al., 1993). Assim, estes metais caracterizam o sedimento da Unidade I como litogênico, especialmente dos 32 cm de profundidade até o fundo.

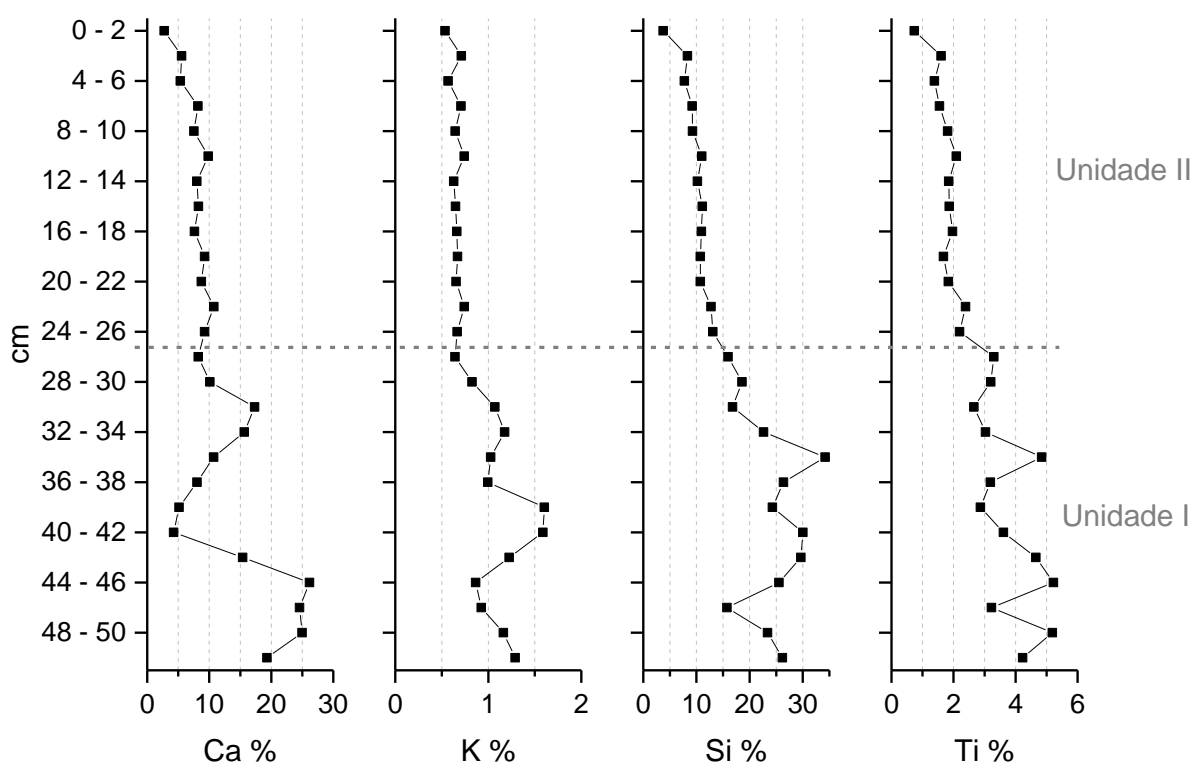


Figura 13 – Distribuição vertical de Ca, K, Si e Ti medida por XRF em % na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus

Al, Fe, Mn, Mg, V, Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn (Figura 14) mostraram tendência oposta ao Ca, K, Si e Ti (Figura 13), apresentando perfil crescente em direção à superfície com maiores concentrações próximo a superfície. Alguns metais apresentaram um incremento tão considerável que suas quase dobraram suas concentrações na Unidade II em relação a Unidade I (Ag 3,5, Cd 1,5, Cr 1,5, Cu 1,6, Pb 1,9, Se 1,6 e Zn 1,7). O aumento no conteúdo de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em sedimentos mais recentes é reconhecido como indicativo de urbanização e comumente associado à

descarga de esgoto (CHATTERJEE et al., 2007; DÍEZ et al., 2017; QIAO et al., 2013) e a cobertura de estradas com asfalto (HOROWITZ, 1995; Tabela 8). No Brasil, uma criança ingere, em média 56,9 µg por dia de Se por meio de alimentos comuns na dieta brasileira, como cereais, vegetais e castanhas (MAIHARA et al., 2004). Deste modo, é possível que o Se esteja presente em altas concentrações no esgoto doméstico o que justifica as altas concentrações do mesmo na Unidade II, crescente nos últimos anos (Figura 14). PI, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e matéria orgânica são parâmetros que indicam a presença esgoto doméstico e, de fato, estão todos correlacionados positivamente (Tabela 3). De fato, um dos principais fatores determinantes da separação estratigráfica parece estar relacionado a descarga de esgoto na laguna e, portanto, a urbanização (Tabela 4; Figura 7).

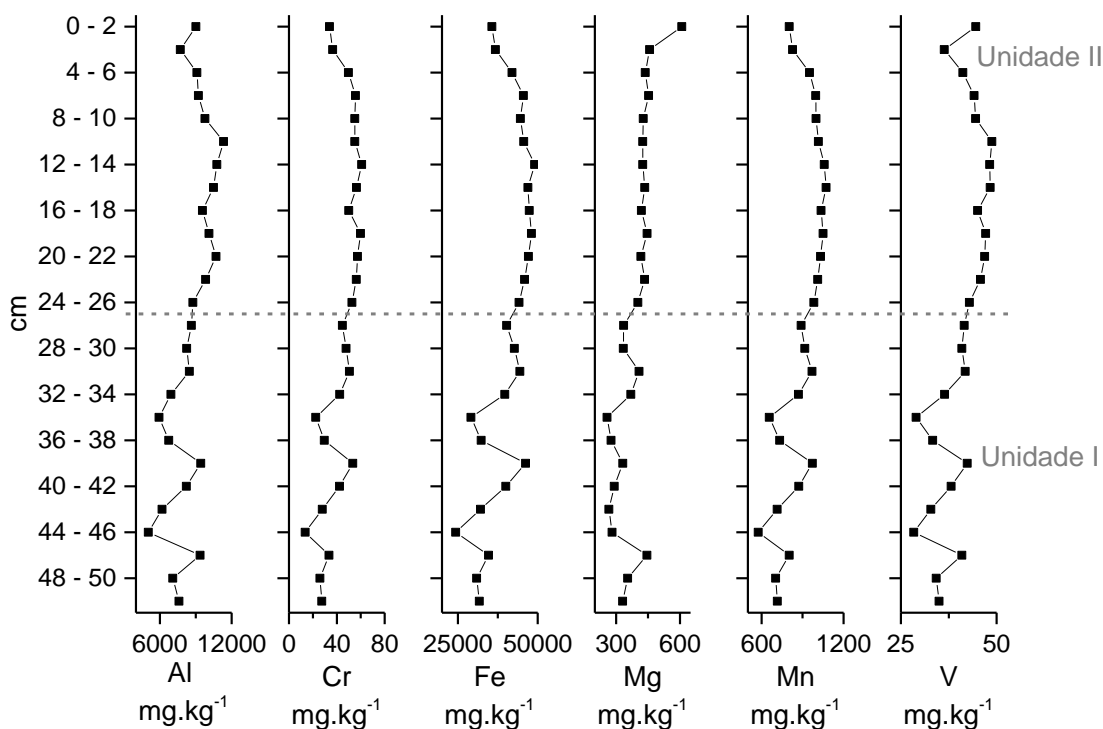
Particularmente, na Unidade II, Cr, Fe e Mn diminuíram novamente de 12 cm de profundidade em direção a superfície, enquanto Be, Al e V mostraram um leve aumento (Figura 14). A análise por XRD confirmou a presença de ferro metálico cristalino, hematita, goethita e pirita em todas as amostras analisadas (Tabela 7). A predominância de formas de goethita e hematita nessas amostras é notável, mas o ferro metálico aumenta no sedimento mais próximo da superfície. As razões de goethita/ferro metálico e hematita/ferro metálico mudam ao longo do testemunho do sedimento, sendo menor no sedimento mais superficial, demonstrando o incremento de ferro metálico em períodos mais recentes. A razão pirita/ferro metálico flutua ao longo do testemunho, com valores menores no fundo que passam a aumentar no meio e a reduzir novamente na superfície. Esta tendência de variação da pirita se aproxima da distribuição do enxofre na coluna sedimentar (Figura 11), o que indica que este está presente no sedimento principalmente na forma de pirita.

Tabela 7 – Frações de goethita, pirita e hematita em relação ao ferro metálico medidos por XRD

	Fe %	Goethita %	Fe %	Pirita %	Fe %	Hematita %
0 – 2	33,6	66,4	36,6	63,4	45,1	54,9
2 – 4	5,9	94,1	29,6	70,4	26,5	73,5
4 – 6	20,5	79,5	27	73	31,6	68,4
24 – 26	0,7	99,3	8	92	6,9	93,1
26 – 28	0,2	99,8	6,9	93,1	10	90
28 – 30	9,7	90,3	27,5	72,5	24,6	75,4
46 – 48	1,2	98,8	8,6	91,4	6,4	93,6
48 – 50	3,3	96,7	49,2	50,8	5,2	94,8
50 – 52	1,8	98,2	42,1	57,9	3,6	96,4

A região em estudo pertence ao Grupo Barreiras onde o ferro ocorre naturalmente (FADIGAS et al., 2010). Desse modo, o aumento na concentração de ferro nos sedimentos poderia ser atribuído a concreções ferruginosas, típicas dessa formação geológica. No entanto, o ferro metálico só é observado na Unidade II, sugerindo uma fonte antrópica recente. Desde 1976, uma siderúrgica e uma indústria de pelotização de minério localizam-se próximas à Laguna de Carapebus (Figura 4) e essas atividades são responsáveis pela emissão de material particulado rico em ferro metálico que podem estar alcançando a laguna por deposição atmosférica. Em 2010, a indústria de pelotização instalou um equipamento de controle de emissão atmosférica ao redor de parte do seu parque industrial (*Wind Fence*) para evitar a dispersão de partículas. Na coluna sedimentar da laguna foi observada uma redução não apenas no ferro metálico, mas também nas frações de goetita, hematita, pirita e enxofre a partir da profundidade de 12 cm em direção a superfície (Tabela 7; Figura 11), sugerindo efeito positivo na instalação da *Wind Fence*, uma vez que o material particulado emitido é composto prioritariamente por estas substâncias (SANTOS et al., 2017).

Os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são importantes sumidouros de metais no sedimento (FÖRSTNER; PATCHINEELAM, 1980). Nesse trabalho, Fe apresentou correlação positiva com Be, Mg, Al, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Cd e Pb enquanto Mn apresentou correlação positiva com Be, Mg, Al, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ag, Cd e Ba (Tabela 3). Como Fe e Mn apresentaram correlações positivas com grande parte dos metais acredita-se que estes estejam presentes no sedimento formando oxi-hidróxidos e atuando de fato como sumidouro de outros metais. Yuan et al. (2004), confirmaram a influência dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn na deposição Cd, Cr, Cu, Pb e V. No presente trabalho, além das correlações positivas, a PC2, responsável por 11,1% da variância total, apresentou cargas positivas para Al, Fe, Mn, Cr e V, confirmando a importância dos oxi-hidróxidos de Fe e Mn especialmente na distribuição dos elementos Al, Cr e V na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus.



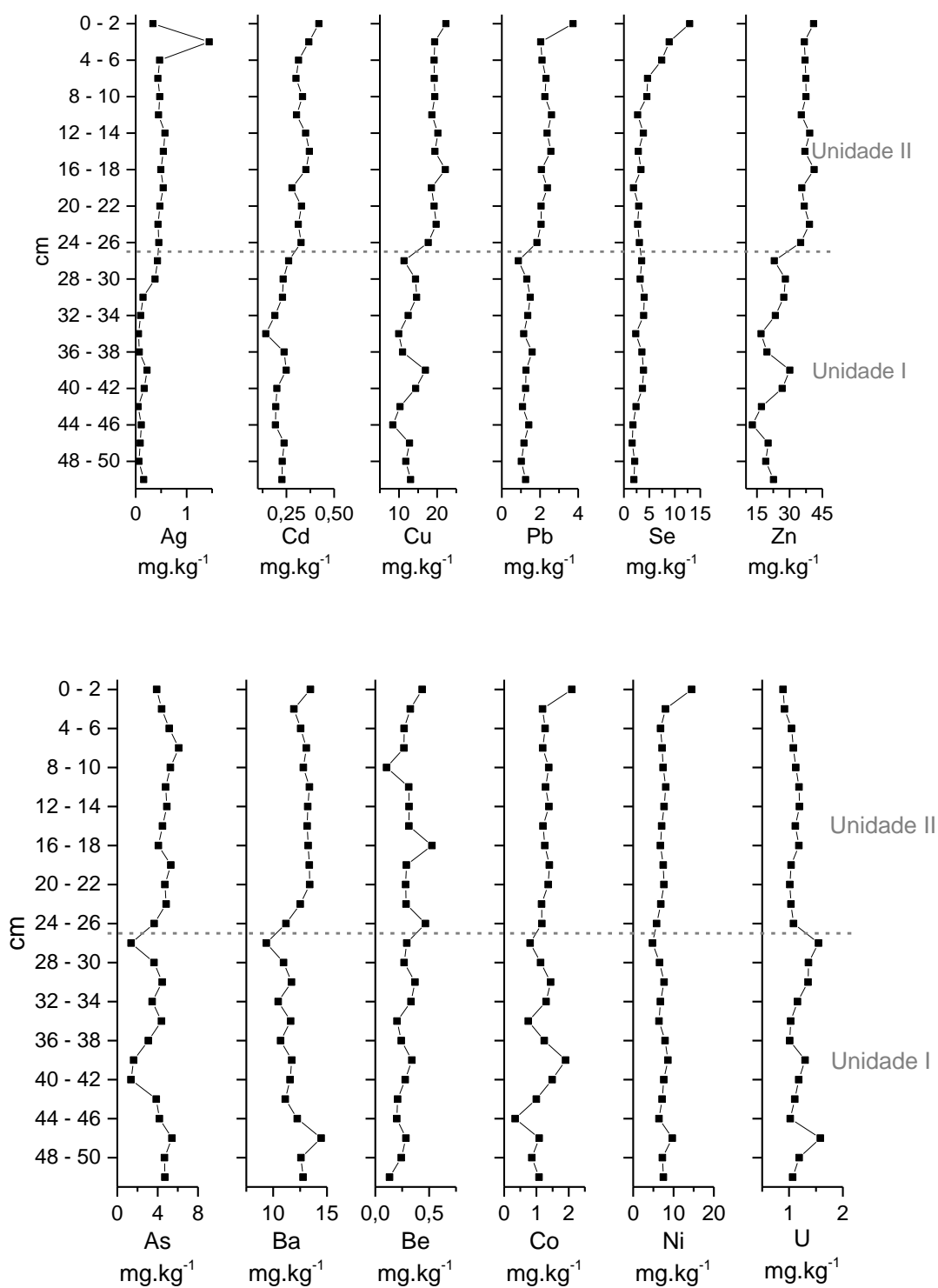


Figura 14 – Distribuição vertical de metais e metaloide analisados por ICP-MS em mg.kg^{-1} na coluna sedimentar da Laguna de Carapebus

A associação entre metais e sedimentos finos, particularmente a adsorção de metais em partículas de argila, é bem explorada na literatura (BURRUS et al., 1990; FÖRSTNER; PATCHINEELAM, 1980). Por outro lado, vários autores mostraram que o material orgânico biogênico desempenha um papel dominante na captura de metais e sua transferência para sedimentos de lagos (FOSTER; CHARLESWORTH, 1996). Além de uma grande quantidade de sedimentos finos, o sedimento da Unidade II também apresenta até 30% de MO (Figura 9), e uma alta correlação entre os finos e todos os metais, exceto Co, Ni, Se e U (Tabela 3). Portanto, a textura do sedimento e o teor de MO o tornam ideal para adsorção de metais (QIAO et al., 2013, BIRCH, 2003), explicando a quantidade relativamente alta de metais na Unidade II (Figura 14).

O carbonato é frequentemente associado ao sedimento arenoso (COSTA et al., 2015; HELALI et al., 2016), entretanto, no presente estudo, foi observada correlação positiva entre o carbonato e a fração fina do sedimento (0,73; $p < 0,05$; Tabela 3). Também é importante observar que não houve correlação entre o carbonato e o Ca, especialmente se olharmos para a distribuição destes na Unidade II (Figura 9; Figura 13). No entanto, o sedimento da Unidade I mostra um padrão semelhante na variação do carbonato e do Ca (Figura 9; Figura 13). De fato, os resultados do XRD mostraram que, na Unidade I, o carbonato está presente principalmente como calcita, enquanto na Unidade II, a huntita e a dolomita são as formas predominantes (Tabela 6). Este resultado explica a diminuição da concentração de Ca em detrimento do aumento da concentração de Mg nos períodos mais recentes (Figura 13; Figura 14). Este efeito também pode estar ligado a influência antrópica sofrida nos últimos anos, uma vez que o Ca presente no sedimento pode ser de origem marinha, de modo que quando a laguna estava em contato direto com o oceano (Unidade I) havia maior disponibilidade de Ca. Quando ocorreu o fechamento mais recorrente da laguna (Unidade II), o Ca teve sua disponibilidade reduzida o que provocou a formação preferencial de carbonatos ricos em Mg como huntita e dolomita (Tabela 6). O aumento de carbonato na Unidade II é possivelmente um dos contribuintes para o acúmulo de metais nos sedimentos, uma vez que este atua como um transportador de metal por meio da coprecipitação (FÖRSTNER; PATCHINEELAM, 1980). A ocorrência deste processo na lagoa é evidenciada devido à

correlação positiva do carbonato com vários elementos analisados, exceto Be, Fe, Co, Ni, Se e U (Tabela 3).

Tabela 8 – Fontes de metais

	Metais	Fontes	Referencias
Natural	Al, Ca, Fe, K, Mn, Si and Ti	Comumente litogênicos	BATTISTON et al., 1993; QIAO et al., 2016; LI et al., 2017
Urban	Cd, Co, Cr, Cu, Pb, and Zn	Esgoto doméstico	QIAO et al., 2013; FUJITA et al., 2014; DÍEZ et Al., 2016
	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Se	Lodo de esgoto	CHANG et al., 1984; CAPPON, 1991; HOSSAIN et al., 2009
	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn	Água drenada em estradas asfaltadas	NORRSTRÖM; JACK, 1998; TROMP et al., 2012
	Ca, Cd, Pb, Si e Zn	Materiais de construção	GROMAIRE et al., 2001; SANTOS et al., 2017
Industry	Ag, Cd, Cu, Pb, Se and Zn	Queima de carvão	FOSTER; CHARLESWORTH, 1996; RANVILLE et al., 2010; QIAO et al., 2013; DÍEZ et al., 2016
	Fe	Siderurgia	SANTOS et al., 2017
	Mn e Ni	Baterias	FUJITA et al., 2014
Agriculture	As, Cd e Pb	Fertilizantes e pesticidas	ATAFAR et al., 2010; XIA et al., 2011; QIAO et al., 2013

5. CONCLUSÃO

O estudo realizado na Laguna de Carapebus permitiu observar mudanças na hidrodinâmica e na origem do sedimento depositado. A análise granulométrica, o teor de carbonato e a razão C/N mostraram que ocorreram mudanças quanto a origem do sedimento depositado, sendo esta inicialmente natural, passando para terrestre (plantas superiores) e depois para uma origem autóctone induzida por esgoto. Esta última variação foi acompanhada por uma alteração na dinâmica da barra da ICOLL deixando de ser mais aberta para mais fechada. Essa mudança de hidrodinâmica foi motivada pela urbanização desordenada na bacia, uma vez que foi acompanhada o início da descarga de esgoto identificado pelo incremento e correlações nos parâmetros PI, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e MO. A mudança na dinâmica da barra favoreceu a deposição de contaminantes, evidenciada pelo claro aumento nas concentrações de MO, COT, PI e dos elementos Al, Fe, Mn, Mg, V, Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se e Zn. Por outro lado, os metais Ca, K, Si e Ti apresentaram concentrações decrescentes em direção à superfície, sendo os principais elementos presentes na Unidade I, comprovando o caráter litogênico do sedimento mais antigo.

O incremento de Fe observado no sedimento mais recente da laguna é decorrente de fonte antrópica, especialmente pela entrada de material particulado em suspensão proveniente do complexo industrial localizado nas proximidades do corpo d'água. Os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são importantes transportadores de elementos antrópicos para o sedimento e a redução da concentração de Fe, Mn e Cr na camada mais superficial pode ser devida à instalação de equipamentos de controle de poluição do ar (*Wind Fence*) ao redor do referido complexo industrial. Além disso, os finos e a MO, juntamente com os oxi-hidróxidos de Fe e Mn são os principais transportadores de contaminantes para a coluna sedimentar. Também contribui para o acúmulo de metais na coluna sedimentar através da coprecipitação o incremento de carbonato devido à proliferação de organismos sintetizadores desta substância ou ainda em decorrência da entrada de carbono elementar proveniente do complexo industrial.

A evolução geoquímica tanto dos elementos clásticos como dos contaminantes registrados no local do estudo exemplifica a necessidade de pesquisas para entender

melhor as consequências ambientais das atividades humanas em ambientes costeiros. Deste modo, este estudo contribui como justificativa e ferramenta para definir a gestão estratégica e a conservação dos ecossistemas aquáticos.

REFERÊNCIAS

- AITKENHEAD, J. A.; McDOWELL, W. H. Soil C: N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 14, n. 1, p. 127-138, 2000.
- ALLANSON, B.R., BAIRD, D. **Estuaries of South Africa**. Cambridge University Press, 2008.
- ANA - Agência Nacional de Águas. Atlas Esgotos. Disponível em: <<http://atlasesgotos.ana.gov.br/>>. Acesso em: 17 de out. 2017.
- ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, v. 101, n. 1200, p. 187-197, 1976.
- ATAFAR, Z.; MESDAGHINIA, A.; NOURI, J.; HOMAEI, M.; YUNESIAN, M.; AHMADIMOGHADDAM, M.; MAHVI, A. H. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, n. 1-4, p. 83, 2010.
- BATTISTON, G. A.; Gerbasi, R.; Degetto, S.; Sbrignadello, G. Heavy metal speciation in coastal sediments using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 48, n. 2, p. 217-221, 1993.
- BENGTSSON, L.; HELLSTRÖM, T.; RAKOCZI, L. Redistribution of sediments in three Swedish lakes. **Hydrobiologia**, v. 192, n. 2-3, p. 167-181, 1990.
- BERNARDELLO, M.; SECCO, T.; PELLIZZATO, F.; CHINELLATO, M.; SFRISO, A.; PAVONI, B. THE changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals. **Chemosphere**, v. 64, n. 8, p. 1334-1345, 2006.
- BIRCH, G. F. A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. **Hydrobiologia**, v. 492, n. 1-3, p. 5-13, 2003.
- BIRCH, G. F.; GUNNS, T. J.; OLMOS, M. Sediment-bound metals as indicators of anthropogenic change in estuarine environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 243-257, 2015.
- BOYD, R.; DALRYMPLE, R.; ZAITLIN, B. A. Classification of clastic coastal depositional environments. **Sedimentary Geology**, v. 80, n. 3-4, p. 139-150, 1992.
- BRYAN, G. W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, n. 2, p. 89-131, 1992.
- BURRUS, D.; THOMAS, R.L.; DOMINIK, B.; VERNET, J. P.; DOMINIK, J. Characteristics of suspended sediment in the Upper Rhone River, Switzerland, including the particulate forms of phosphorus. **Hydrological Processes**, v. 4, n. 1, p. 85-98, 1990.

- CAPPON, C. J. Sewage sludge as a source of environmental selenium. **Science of the Total Environment**, v. 100, p. 177-205, 1991.
- CHANG, A. C.; WARNEKE, J. E.; PAGE, A. L.; LUND, L. J. Accumulation of Heavy Metals in Sewage Sludge-Treated Soils 1. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n. 1, p. 87-91, 1984.
- CHATTERJEE, M.; SILVA FILHO, E. V.; SARKAR, S. K.; SELLA, S. M.; BHATTACHARYA, A.; SATPATHY, K. K.; PRASAD, M. V. R.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARYA, B.D. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 346-356, 2007.
- COSTA, E. S.; GRILO, C. F.; WOLFF, G. A.; THOMPSON, A.; FIGUEIRA, R. C. L.; NETO, R. R. Evaluation of metals and hydrocarbons in sediments from a tropical tidal flat estuary of Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1-2, p. 259-268, 2015.
- DÍEZ, E. G.; Corella, J.P.; Adatte, T.; Thevenon, F.; Loizeau, J. L. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 1-11, 2017.
- DYE, A. H. Meiobenthos in intermittently open/closed coastal lakes in New South Wales: spatial and temporal patterns in densities of major taxa. **Marine and Freshwater Research**, v. 56, n. 8, p. 1055-1067, 2005.
- ELWANY, M. H. S.; FLICK, R. E.; HAMILTON, M. M. Effect of a small southern California lagoon entrance on adjacent beaches. **Estuaries**, v. 26, n. 3, p. 700-708, 2003.
- EMBER, L. M.; WILLIAMS, D. F.; MORRIS, J. T. Processes that influence carbon isotope variations in salt marsh sediments. **Marine Ecology Progress Series**, p. 33-42, 1987.
- ESTEVEZ, F. de A. Fundamentos de limnologia. In: **Fundamentos de limnologia**. Interciência/Finep, 1988.
- EVANS, R. D. Empirical evidence of the importance of sediment resuspension in lakes. **Hydrobiologia**, v. 284, n. 1, p. 5-12, 1994.
- FÖRSTNER, U.; PATCHINEELAM, S. R. Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. p. 177-193, 1980.
- FOSTER, I. D. L.; CHARLESWORTH, S. M. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. **Hydrological Processes**, v. 10, n. 2, p. 227-261, 1996.
- FUJITA, M.; IDE, Y.; SATO, D.; KENCH, P. S.; KUWAHARA, Y.; YOKOKI, H.; KAYANNE, H. Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. **Chemosphere**, v. 95, p. 628-634, 2014.
- GONNEEA, M. E.; PAYTAN, A.; HERRERA-SILVEIRA, J. A. Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 61, n. 2, p. 211-227, 2004.

- GRAHAM, M. C.; EAVES, M. A.; FARMER, J. G.; DOBSON, J.; FALLICK, A. E. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 52, n. 3, p. 375-380, 2001.
- GROMAIRE, M. C.; GARNAUD, S.; SAAD, M.; CHEBBO, G. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 521-533, 2001.
- HAGHANI, S.; WESSELINGH, F. P.; ROSE, N. L. Rapid evolution of coastal lagoons in response to human interference under rapid sea level change: A south Caspian Sea case study. **Quaternary International**, v. 408, p. 93-112, 2016.
- HAINES, P. E.; TOMLINSON, R. B.; THOM, B. G. Morphometric assessment of intermittently open/closed coastal lagoons in New South Wales, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 67, n. 1-2, p. 321-332, 2006.
- HÅKANSON, L.; JANSSON, M. **Principles of lake sedimentology**. The Blackburn Press, New Jersey, 2002.
- HCR – Healthy Rivers Commission Staff. Independent Inquiry into Coastal Lakes: Final Report. Sydney, NSW: Australia, NSW Healthy Rivers Commission, 74p, 2002.
- HELALI, M.A.; OUESLATI, W.; ZAABOUB, N.; ADDED, A.; ALEYA, L. Bioavailability and assessment of heavy metal pollution in sediment cores off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis): How useful is a multiproxy approach?. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, n. 1, p. 215-226, 2016.
- HENNEKAM, R.; DE LANGE, G. X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high-resolution paleoenvironmental records. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 10, n. 12, p. 991-1003, 2012.
- HOROWITZ, A. J. **The use of suspended sediment and associated trace elements in water quality studies**. International Association of Hydrological Sciences, 1995.
- HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; NELSON, P. F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1-2, p. 442-446, 2009.
- JACKSON, J. A. **Glossary of geology**. Glossary of Geology, by JA Jackson. 2005 Approx. 900 p. 5th revised and enlarged ed. ISBN 3-540-27951-2. Berlin: Springer, 2005., p. 5th, 2005.
- JONES, M. V.; WEST, R. J. Spatial and temporal variability of seagrass fishes in intermittently closed and open coastal lakes in southeastern Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 64, n. 2-3, p. 277-288, 2005.
- KAUSHAL, S.; BINFORD, M. W. Relationship between C: N ratios of lake sediments, organic matter sources, and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. **Journal of Paleolimnology**, v. 22, n. 4, p. 439-442, 1999.
- KENNISH, M. J.; PAERL, H. W. (Ed.). **Coastal lagoons: critical habitats of environmental change**. CRC Press, 2010.

- KJERFVE, B. **Coastal lagoon processes**. Elsevier, 1994.
- KOCH, M. S.; BENZ, R. E.; RUDNICK, D. T. Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of northeastern Florida Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 52, n. 2, p. 279-291, 2001.
- KUKAL, Z. **Geology of recent sediments**. Academic press, 2013.
- LAWRIE, R. A.; STRETCH, D. D.; PERISSINOTTO, R. The effects of wastewater discharges on the functioning of a small temporarily open/closed estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, n. 2, p. 237-245, 2010.
- LI, K.; LIU, E.; ZHANG, E.; LI, Y.; SHEN, J.; LIU, X. Historical variations of atmospheric trace metal pollution in Southwest China: Reconstruction from a 150-year lacustrine sediment record in the Erhai Lake. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 172, p. 62-70, 2017.
- LIU, M.; HOU, L.J.; XU, S.Y.; OU, D.N.; YANG, Y.; YU, J.; WANG, Q. Organic carbon and nitrogen stable isotopes in the intertidal sediments from the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1625-1633, 2006.
- MACHADO, F. G. **Aspectos morfodinâmicos e vulnerabilidade erosiva da praia de Carapebus, Serra – Espírito Santo**. Monografia. 2010. 72 p. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES.
- MAIHARA, V. A.; GONZAGA, I. B.; SILVA, V. L.; FÁVARO, D. I. T.; VASCONCELLOS, M. B. A.; COZZOLINO, S. M. F. Daily dietary selenium intake of selected Brazilian population groups. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 259, n. 3, p. 465-468, 2004.
- MEDEIROS, J. J. G.; CID, B. P.; GÓMEZ, E. F. Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 4, p. 873-878, 2005.
- NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; SMITH, R. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 2, p. 96-102, 1994.
- NORRSTRÖM, A. C.; JACKS, G. Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. **Science of the Total Environment**, v. 218, n. 2-3, p. 161-174, 1998.
- OWENS, P. N.; WALLING, D. E. The phosphorus content of fluvial sediment in rural and industrialized river basins. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 685-701, 2002.
- PERISSINOTTO, R. **Temporarily open/closed estuaries in South Africa**. Nova Science Publishers, 2010.
- PHLEGER, F. B. A review of some general features of coastal lagoons. **UNESCO Technical Papers in Marine Science** (UNESCO). no. 33., 1981.
- QIAO, Y.; YANG, Y. ZHAO, J., TAO, R. XU, R. Influence of urbanization and industrialization on metal enrichment of sediment cores from Shantou Bay, South China. **Environmental Pollution**, v. 182, p. 28-36, 2013.

- RANVILLE, M. A.; CUTTER, G. A.; BUCK, C. S.; LANDING, W. M.; CUTTER, L. S.; RESING, J. A.; FLEGAL, A. R. Aeolian contamination of Se and Ag in the North Pacific from Asian fossil fuel combustion. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 5, p. 1587-1593, 2010.
- REDFIELD, A. C. The influence of organisms on the composition of seawater. **The Sea**, v. 2, p. 26-77, 1963.
- ROY, P. S.; WILLIAMS, R. J.; JONES, A. R.; YASSINI, I.; GIBBS, P. J.; COATES, B.; WEST, R. J.; SCANES, P. R.; HUDSON, J. P.; NICHOL, S. Structure and function of south-east Australian estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p. 351–384, 2001.
- RUSSELL, M. A.; WALLING, D.E.; WEBB, B.W.; BEARNE, R. The composition of nutrient fluxes from contrasting UK river basins. **Hydrological Processes**, v. 12, n. 9, p. 1461-1482, 1998.
- RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 37, n. 7, p. 1460-1482, 1992.
- RUTTENBERG, K. C.; GONI, M. A. Phosphorus distribution, C: N: P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**, v. 139, n. 1-4, p. 123-145, 1997.
- SOUZA, S. O.; SOUZA, G. T.; OLIVER, M. L.; ZAMPROGNO, G. C.; TEUBNER JUNIOR, F. J.; ALBINO, J. Distribuição Sazonal e Espacial do Potencial de Inundação do Litoral de Carapebus, Serra – ES. In: Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada, 2013, Vitória. **Anais... SBGFA**, Vitória, 2013.
- SAMECKA-CYMERMAN, A.; KEMPERS, A. J. Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. **Science of the Total Environment**, v. 281, n. 1-3, p. 87-98, 2001.
- SANTOS, J. M.; REIS Jr., N. C.; GALVÃO, E. S., SILVEIRA, A; GOULART, E. V.; LIMA, A. T. Source apportionment of settleable particles in a mining-impacted urban and industrialized region in Brazil. **Environmental Science Pollution**, 2017.
- SETO, K. C.; FRAGKIAS, M.; GÜNERALP, B.; REILLY, M. K. A meta-analysis of global urban land expansion. **PloS One**, v. 6, n. 8, p. e23777, 2011.
- THORNTON, S. F.; MCMANUS, J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 38, n. 3, p. 219-233, 1994.
- TJALLINGII, R.; RÖHL, U.; KÖLLING, M.; BICKERT, T. Influence of the water content on X-ray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 8, n. 2, 2007.
- TROMP, K.; Lima, A. T.; Barendregt, A.; Verhoeven, J. T. Retention of heavy metals and poly-aromatic hydrocarbons from road water in a constructed wetland and the effect

of de-icing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 290-298, 2012.

USEPA. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, 1978.

VALIELA, I.; FOREMAN, K.; LAMONTAGNE, M.; HERSH, D.; COSTA, J.; PECKOL, P.; DEMEO-ANDRESON, B.; D'AVANZO, C.; BABIONE, M.; SHAM, C. H.; BRAWLEY, J.; LAJTHA, K. Couplings of watersheds and coastal waters: sources and consequences of nutrient enrichment in Waquoit Bay, Massachusetts. **Estuaries**, v. 15, n. 4, p. 443-457, 1992.

VAN RIJN, L. C. et al. **Principles of sediment transport in rivers, estuaries and coastal seas**. Amsterdam: Aqua publications, 1993.

WANG, C.; ZHANG, Y; LI, H.; MORRISON, R. J. Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. **Limnology**, v. 14 (2), p. 147-157, 2013.

WATSON, E. B.; PATERNACK, G. B.; GRAY, A. B.; GOÑI, M.; WOOLFOLK, M. Particle size characterization of historic sediment deposition from a closed estuarine lagoon, Central California. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 126, p. 23-33, 2013.

WEINER, S.; DOVE, P. M. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 54, n. 1, p. 1-29, 2003.

WHITFIELD, A. K. A characterization of southern African estuarine systems. **Southern African Journal of Aquatic Science**, v. 18, n. 1-2, p. 89-103, 1992.

WILLIAMS, J. D. H.; SHEAR, H.; THOMAS, R. L. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 25, n. 1, p. 1-11, 1980.

XIA, P.; Meng, X.; Yin, P.; Cao, Z.; Wang, X. Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 1, p. 92-99, 2011.

YUAN, C. et al. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. **Environment International**, v. 30, n. 6, p. 769-783, 2004.

ZHOU, J.; WU, Y.; ZHANG, J.; KANG, Q.; LIU, Z. Carbon and nitrogen composition and stable isotope as potential indicators of source and fate of organic matter in the salt marsh of the Changjiang Estuary, China. **Chemosphere**, v. 65, n. 6, p. 310-317, 2006.