



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE BACHARELADO EM OCEANOGRAFIA**

LEONARDO PARENTE DA SILVA ALEM MARINHO

**DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO, MATÉRIA ORGÂNICA, E DENSIDADE EM
PERFIL DE SEDIMENTO COMO INDICADORES PALEOAMBIENTAIS DO
ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE – CE, NORDESTE DO BRASIL**

FORTALEZA

2017

LEONARDO PARENTE DA SILVA ALEM MARINHO

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO, MATÉRIA ORGÂNICA, E DENSIDADE EM PERFIL
DE SEDIMENTO COMO INDICADORES PALEOAMBIENTAIS DO ESTUÁRIO DO RIO
JAGUARIBE – CE, NORDESTE DO BRASIL

Monografia apresentada ao curso de bacharelado em Oceanografia da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a conclusão do curso e a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Drude Lacerda.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M29d Marinho, Leonardo Parente da Silva Alem.
DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO, MATÉRIA ORGÂNICA, E DENSIDADE EM PERFIL DE
SEDIMENTO COMO INDICADORES PALEOAMBIENTAIS DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE –
CE, NORDESTE DO BRASIL / Leonardo Parente da Silva Alem Marinho. – 2017.
52 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do
Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.
Coorientação: Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda.
1. Acúmulo de Mercúrio no sedimento estuarino. 2. Paleoclima da região Nordeste. I. Título.
CDD 551.46
-

LEONARDO PARENTE DA SILVA ALEM MARINHO

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO, MATÉRIA ORGÂNICA, E DENSIDADE EM PERFIL
DE SEDIMENTO COMO INDICADORES PALEOAMBIENTAIS DO ESTUÁRIO DO RIO
JAGUARIBE – CE, NORDESTE DO BRASIL

Monografia apresentada ao curso de bacharelado em Oceanografia da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a conclusão do curso e a obtenção do título de Bacharel.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Rozane Valente Marins (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Luiz Drude Lacerda
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Francisco Gleidson da Costa Gastão
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus.

À minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Luiz Drude Lacerda, pela excelente orientação em conjunto com a Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Ao participante da banca examinadora Dr. Francisco Gleidson da Costa Gastão por aceitar o convite, viabilizando a defesa do trabalho mesmo a poucos dias da apresentação.

Ao Prof. Dr. Bruno Turcq pela colaboração essencial ao trabalho, cedendo dados e imagens de sua autoria.

Aos membros do Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Norte Fluminense pelas análises feitas que contribuíram com este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Biogeoquímica Costeira do LABOMAR por me ensinarem grande parte do pouco que aprendi. A cada um de vocês, obrigado pelos ensinamentos e pela paciência.

Aos meus pais Jair e Juciara, e irmãos Gabriel e Camila que mesmo à distância me ofereceram todo o suporte para que este dia se tornasse possível.

Aos meus amigos Fernando, Kaique, Sandra, e Fernando, da minha cidade natal por fazerem a ponte para que eu chegasse em Fortaleza.

Aos meus amigos Rafaela, Peterson, Luís, e Dona Erizene e toda sua família por me abrigarem e me tornarem membro dela. Nunca os esquecerei.

Aos amigos Leandro, Jeziel, e Roger por dividirem seu tempo e suas vidas comigo durante os anos de convivência.

À Sabrina pelo carinho e por compreender a importância das noites perdidas.

Aos colegas da turma, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas, e pelo companheirismo durante o curso.

Aos funcionários do LABOMAR, porteiros e zeladores, pelas conversas prazerosas e prolongadas de todas as tardes.

Meu muitíssimo obrigado.

*“Sou argila, sedimento fino em suspensão.
Toda intempérie me carrega. Parte de mim é
erosão.”*

- Gabriel Marinho.

RESUMO

O testemunho CE1309 é um registro histórico das alterações ambientais que podem ter sido desencadeadas por alterações climáticas na região do estuário do Rio Jaguaribe – CE, cuja bacia se encontra na região semi-árida do Nordeste brasileiro. A partir da análise densidade, teor de matéria orgânica e Hg total dos sedimentos do testemunho, foi possível dividi-lo em 5 seções que provavelmente representam momentos distintos na história da sedimentação da região. A datação por radiocarbono revelou sedimentos antigos de cerca de 2 mil anos na base do perfil, e sedimentos recentes depositados desde a década de 1950 na superfície. A composição mineralógica dos argilominerais e composição isotópica do carbono orgânico de amostras de cada camada analisados em conjunto com os outros parâmetros permitiram inferir sobre as variações na hidrodinâmica fluvial que são consequência de alterações climáticas numa região sensível. As camadas mais basais – mais antigas – mostraram sofrer um domínio maior do mar em relação ao continente sobre a sedimentação. A partir das camadas intermediárias é possível observar um aumento da influência terrestre sobre a sedimentação no estuário. Na superfície do perfil, nos primeiros 04 cm, a influência das duas fontes é dividida meio a meio. A camada mais recente, a partir dos 70 cm até o topo, é marcada pela maior urbanização no entorno do estuário, aumentando a importância antrópica para a geoquímica e para a hidrodinâmica do estuário do Rio Jaguaribe.

Palavras-chave: Hg. Paleoclima. Testemunho.

ABSTRACT

CE1309 longcore is a record of environmental changes that may have been caused by climate changes on the estuary of Jaguaribe river – CE, NE Brazil. Measurements of density, organic matter, and total Hg in sediments of longcore CE1309 allowed to sort it into 5 sections that presumably represent different moments on the sediments deposition history in the estuary of Jaguaribe river-CE, Brazil. The dating by radiocarbon isotopes showed old sediments about thousands years ago in the base of the core and recent sediments from the 1950's above. Mineral composition of clay minerals and isotopic composition of organic matter obtained for samples from all the sections measured together with the other parameters also allowed us to deduce about river hidrodinamic variations, caused by climate changes in a sensible region like brazilian semi-arid. The older layers showed sediments dominated by the sea. From intermediary layers and above there is a higher influence oh continental sediments in the estuary. The top of the core showed two sources equally divided between both continent and sea. The most recent layer is characterized by a increase of the urbanization near from the estuary, raising the antropic effect on the geochemistry and hidrodinamic of the region.

Keywords: Hg. Paleoclimate. Longcore.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 3.1 | Figura 3.1 Localização dos pontos de coleta de testemunho. | 21 |
| Figura 3.2 | A) Imagem de satélite aproximada da área coberta por vegetação de manguezal onde foi coletado o testemunho CE1309. B) Procedimento de coleta com vibra corer e equipamentos que auxiliaram na remoção do testemunho intacto. | 22 |
| Figura 3.3 | Descrição do testemunho CE1309. | 25 |
| Figura 4.1 | A) Perfil de densidade do sedimento. As linhas horizontais em vermelho representam cada corte entre as camadas propostas, e os números em vermelho de 1 a 5 representam as camadas propriamente ditas. B) Perfil de teor matéria orgânica do testemunho CE1309. C) Perfil de concentração de Hg total no testemunho CE1309. A lacuna em branco entre 144cm e 166cm é resultado de perda de amostra..... | 31 |
| Figura 4.2 | A) Distribuição vertical da densidade do sedimento na seção 1. B) Perfil de MO na seção 1. C) Perfil de Hg total na seção 1. D) Razão Hg/MO | 37 |
| Figura 4.3 | A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 2. B) Perfil de matéria orgânica no sedimento da seção 2. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção2. D) Razão Hg/MO | 39 |
| Figura 4.4 | A) Distribuição vertical da densidade do sedimento na seção 3. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 3. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 3. D) Razão Hg/MO | 41 |
| Figura 4.5 | A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 4. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 4. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 4. D) Razão Hg/MO..... | 43 |
| Figura 4.6 | A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 5. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 5. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 5. D) Razão Hg/MO | 46 |
| Figura 4.7 | Modelo de evolução paleoambiental do estuário do rio Jaguaribe proposto por Bruno Turqc. Os números na porção superior esquerda de cada imagem referem-se às prováveis idades das paisagens. Para o desenvolvimento do modelo, outros testemunhos retirados em locais diferentes também foram utilizados. Deste modo, foi possível a remontagem da evolução da paisagem ao longo do Holoceno. | 47 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 4.1 Regressão linear entre idade e profundidade do sedimento. | 29 |
| Gráfico 4.2 Composição mineralógica das argilas do testemunho CE1309. | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 Descrição do sedimento no testemunho CE1309. | 23 |
| Tabela 3.2: Resumo dos resultados analíticos para Limite de detecção (LD) e Recuperação do material de referência. Os asteriscos em vermelho na bateria 9 sinalizam problemas analíticos durante o procedimento naquela profundidade, que resultou numa lacuna no perfil vertical de Hg total. | 28 |
| Tabela 4.1. Resultado da datação dos sedimentos por radiocarbono. | 29 |
| Tabela 4.2. Distribuição vertical da composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico. | 36 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Hg – Mercúrio

^{13}C – isótopo estável de carbono 13

^{15}N – isótopo estável de nitrogênio 15

μm – unidade de medida micrômetro. Equivale a ordem de 10^{-6} metros

Hg^0 – forma química elementar do mercúrio

Hg^+ - primeira forma química oxidada do mercúrio

Hg^{2+} - mercúrio reativo

F.D. – Fator de diluição

CV-AAS – Espectrometria de absorção atômica a vapor frio

® - Marca registrada

© - Direitos autorais de reprodução

ρ – coeficiente de Pearson, parâmetro de correlação linear entre duas variáveis

M.O. – Matéria orgânica

% – per mil

$\delta^{13}\text{C}$ – Delta C13. Notação da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

$\eta\text{g/g}$ – nanogramas por gramas. Concentração em massa de Hg por grama de sedimento

\pm - mais ou menos. Indica o desvio médio.

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 | OBJETIVOS GERAIS | 19 |
| 2.1 | Objetivos específicos | 19 |
| 3 | METODOLOGIA | 20 |
| 3.1 | Área de estudo | 20 |
| 3.2 | Coleta e descrição do testemunho | |
| 3.3 | CE1309 | 22 |
| 3.4 | Determinação da Densidade Aparente | 25 |
| 3.5 | Determinação do teor de Matéria Orgânica | 26 |
| | Análise de Hg total | 26 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 28 |
| 4.1 | Datação | 28 |
| 4.2 | Densidade | 29 |
| 4.3 | Matéria orgânica | 32 |
| 4.4 | Hg total | 32 |
| 4.5 | Argilominerais | 33 |
| 4.6 | Composição isotópica | 34 |
| 4.7 | Hidrodinâmica e Sedimentação | 36 |
| 4.7.1 | <i>Seção 1</i> | 36 |
| 4.7.2 | <i>Seção 2</i> | 37 |
| 4.7.3 | <i>Seção 3</i> | 39 |
| 4.7.4 | <i>Seção 4</i> | 41 |
| 4.7.5 | <i>Seção 5</i> | 43 |
| 4.8 | Paleoevolução Ambiental | 46 |
| 5 | CONCLUSÃO | 48 |
| | REFERÊNCIAS | 49 |

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que a região semi-árida do nordeste brasileiro é uma das regiões mais sensíveis às alterações climáticas globais (Lacerda et al., 2012). A irregularidade das condições climáticas e das características fisiográficas durante um ano e ao longo dos anos é consequência direta das condições pluviométricas. Em breve períodos de chuva intensa, a vazão dos rios é alimentada, enquanto períodos extremamente secos eliminam a perenidade dos rios.

Uma consequência direta das variações do fluxo fluvial é a mudança no padrão de sedimentação nos estuários, que estão sujeitos ao acúmulo de sedimentos trazidos pelos rios ou pela maré sob condições hidrodinâmicas específicas.

A densidade aparente do sedimento remete ao seu volume e peso, o que a torna uma boa indicadora da granulometria dos sedimentos presentes no estuário e da hidrodinâmica fluvial que é sensível às alterações climáticas. O aporte de sedimentos mais densos está relacionado a uma vazão fluvial suficientemente forte, agravada pela intensificação dos períodos chuvosos (Pereira et al., 2010). Por outro lado, a diminuição do fluxo fluvial para o oceano resulta na diminuição do tamanho do sedimento aportado ao estuário pode ser afetada por períodos de seca prolongados, ou até mesmo pela construção de barragens ao longo do curso do rio, como visto por Campos et al. (2000) e Molisani et al. (2006), e ambos os fenômenos podem ser observados na região semi-árida do Nordeste Brasileiro, mais precisamente na bacia do Rio Jaguaribe-CE.

Os estuários da costa Nordeste brasileira são dominados por manguezais, que são ecossistemas costeiros presentes apenas em latitudes tropicais e subtropicais. Porém, apesar da limitação geográfica, estima-se que uma contribuição significativa de 11% do carbono orgânico encontrado em sedimentos marinhos seja atribuída a estes ecossistemas. (Jennerjahn & Ittekkot, 2002)

Isótopos estáveis como carbono ^{13}C e nitrogênio ^{15}N têm sido utilizado nas últimas décadas como traçadores químicos da origem da matéria orgânica presente nos sedimentos de estuários (e.g. Ziemann et al., 1984; Rodelli et al., 1984; Lacerda et al., 1986; Rezende et al., 1990; Cifuentes et al., 1996; Trembley et al., 2007; Loh et al., 2008; Andrade et al., 2013), sendo assim possível mensurar a relevância dos ecossistemas marinho e terrestre sobre a sedimentação de matéria orgânica no ambiente estuarino. A hidrodinâmica fluvial é um dos controladores deste processo, já que o fluxo fluvial determina o tipo de sedimento que chega aos estuários, do modo que a fração fina ($<63\mu\text{m}$) do sedimento estuarino tem maior

potencial para acúmulo de carbono orgânico e metais-traço, como o Hg, enquanto sedimentos de maior granulometria como areia diminuem este potencial de adsorção (Almeida & Souza, 2008).

Geoquímica do Mercúrio

O mercúrio é um metal-traço e único metal líquido em temperatura ambiente (Morel et al., 1998), e pode ser encontrado naturalmente na crosta terrestre, na biota, na água e na atmosfera (Lacerda et al., 2007a), e em diversos estados de oxidação (Hg^0 , Hg^+ , Hg^{2+}) a depender das condições redox do meio (Hovart., 1996)

O Hg^0 é a forma elementar do mercúrio e é um líquido volátil a temperatura ambiente, enquanto Hg^+ e Hg^{2+} são as formas iônicas derivadas da oxidação do Hg^0 sob determinadas condições naturais. O Hg^+ é termodinamicamente estável, sendo encontrado na forma de Hg_2^{2+} em quase todos os ambientes (Jackson, 1998). O Hg^{2+} é bastante solúvel e por isso é muito encontrado em ambientes aquáticos (Canario, 2004).

Fontes naturais de mercúrio são decorrentes do intemperismo de rochas contendo minerais metálicos provenientes de eventos tectônicos, ressuspensão de partículas do solo pelos ventos, emissões vulcânicas, queimadas de florestas, emissões do solo e águas superficiais (Marins et al., 2004; Siqueira & Aprile, 2012).

As águas naturais são supersaturadas em mercúrio em relação ao ar, o que implica numa transferência de Hg^0 da superfície da água para a atmosfera. O Hg^0 transferido é resultado da redução do Hg^{2+} dissolvido principalmente através da fotorredução (Morel et al., 1998).

Na atmosfera, mais de 95% do mercúrio é encontrado sob a forma elementar Hg^0 segundo Morel et al. (1998), enquanto o restante é encontrado sob a forma oxidada. A oxidação do Hg^0 ocorre lentamente, sendo o ozônio o principal agente oxidante neste processo. Outros compostos como o HClO_2 , HSO_3^- , e OH também têm importância significativa. Parte do Hg^{2+} é novamente reduzido pela fotorredução ou por reações que envolvem o SO_3^- como agente redutor, e outra parte volta para a superfície via deposição úmida através da precipitação do Hg^{2+} dissolvido ou via deposição seca através da adsorção do Hg^{2+} por aerossóis ou partículas muito pequenas presentes na atmosfera (Morel et al., 1998).

Em ambientes aquáticos, o Hg interage fortemente com a matéria orgânica dissolvida, afetando sua especiação, solubilidade, mobilidade (Ravichandram, 2004), e com o material particulado em suspensão, podendo formar complexos inorgânicos que se depositam

no sedimento em condições favoráveis, ou podendo formar complexos orgânicos bastante estáveis que por sua vez podem ser incorporados pela biota e sofrer bioacumulação além de biomagnificação na teia trófica.

Segundo Lacerda & Fitzgerald (2001), o ciclo biogeoquímico do Hg em áreas inundáveis é afetado por fontes locais (descargas locais e maré), e por fontes distantes através do transporte atmosférico. Oliveira (2012) acrescenta que o mercúrio chega aos estuários por deposição atmosférica, ou pelos rios associado ao material particulado em suspensão ou dissolvido na coluna d'água de sistemas fluviais, e ainda por liberação direta de efluentes ou lixiviação dos solos (Siqueira & Aprile, 2012). O mercúrio dissolvido presente em águas estuarinas interage com a matéria particulada em suspensão e com os sedimentos finos. A adsorção do mercúrio tanto à superfície de partículas suficientemente finas que compõem o MPS quanto em óxidos de Fe e Mn, e a complexação com substâncias orgânicas e inorgânicas são os principais processos que representam esta interação (Canario, 2004). O acúmulo de Hg no sedimento de fundo depende da distribuição dos sedimentos fluviais tanto quanto de sua interação com o metal (Marins et al, 1998).

No estuário, o Hg está sujeito a inúmeros processos físicos, químicos e biológicos controlados pela hidrodinâmica estuarina. Em geral, a adsorção dos metais-traço no MPS é seguida pela floculação, sedimentação e deposição no sedimento. (Oliveira, 2012). Uma vez depositado nos sedimentos, estima-se que o tempo de residência do mercúrio seja da ordem de $2,4 \times 10^8$ anos (Butcher et al., 1992), o que possibilita sua leitura mesmo em sedimentos muito antigos de perfis sedimentares.

A espécie de mercúrio na fração sólida depende da condição redox do meio. Condições óxicas ou sub-óxicas favorecem a presença de complexos de Hg com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e com a matéria orgânica, enquanto em condições anóxicas é possível observar a predominância de sulfeto de mercúrio HgS ou o íon mercúrico Hg^{2+} adsorvido à superfície de sulfetos minerais (Canario, 2004). A forte afinidade do Hg^{2+} com sulfetos controla a química do mercúrio em águas anóxicas e em sedimentos mesmo em baixas concentrações de sulfeto total (Morel et al., 1998). A diminuição do potencial redox é acompanhada pela redução do sulfato à sulfeto permitindo a co-precipitação do Hg com sulfetos de ferro ou a reação com o íon sulfeto formando HgS (Canario, 2004).

2. OBJETIVOS GERAIS

Pretende-se realizar um estudo paleoambiental da região do estuário do Rio Jaguaribe e utilizar como indicadores ambientais as características físico-químicas dos sedimentos como teor de matéria orgânica e, principalmente, a densidade do sedimento que muito diz sobre a hidrodinâmica local, além da concentração de Hg total. Com esta pesquisa objetiva-se identificar a relevância das contribuições marinha e fluvial de sedimentos para o estuário do Rio Jaguaribe e assim construir ideias sobre as condições paleoambientais e paleoclimáticas da região com o auxílio da datação geocronológica do testemunho. Para tanto, pretende-se:

2.1 Objetivos específicos

- Medir a distribuição vertical da concentração de Hg do sedimento em um testemunho longo;
- Determinar a densidade do sedimento;
- Determinar o conteúdo de minerais de argila de algumas amostras;
- Quantificar o conteúdo de matéria orgânica, e sua composição isotópica;
- Relacionar os dados com a datação geocronológica do sedimento.

3. METODOLOGIA

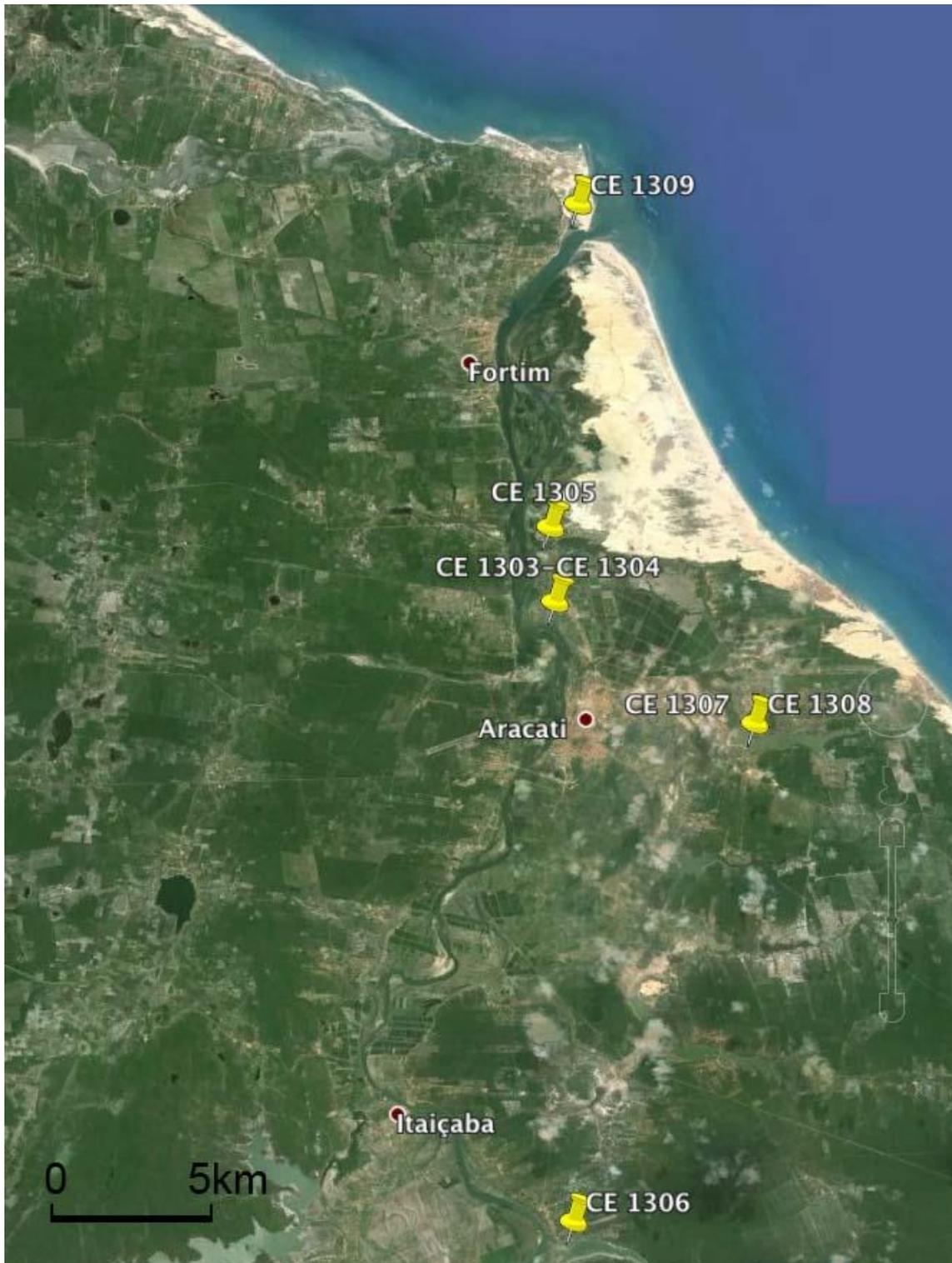
3.1 Área de estudo

A região semiárida do Brasil, na qual está inserido o estuário do rio Jaguaribe, é uma área sensível, das mais afetadas pelas mudanças climáticas globais. Sendo assim, mudanças nas condições climáticas podem influenciar o aporte continental ao mar aumentando-o em períodos de chuva mais intensa e diminuindo-o em períodos de maior aridez (Lacerda et al., 2012).

A descarga fluvial do Rio Jaguaribe varia de forma sazonal, como também varia ao longo dos anos (Campos et al., 2000). O regime pluviométrico do rio Jaguaribe depende tanto da climatologia anual como da sazonalidade, alternando entre estações seca e chuvosa. A intensidade de cada estação é influenciada pela posição da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT). Em anos onde ocorrem eventos anômalos como El Niño, a pluviosidade durante a estação chuvosa chega a 200 mm/mês, enquanto na estação seca chega a zero mm/mês (Lacerda et al., 2012; Lacerda et al., 2013).

A figura 3.1 mostra a localização dos perfis coletados para atender ao projeto intitulado "Impactos das mudanças climáticas sobre os ecossistemas do Nordeste Brasileiro: Estudos na Bacia do Jaguaribe e nos ambientes costeiros associados", coordenado pelo pesquisador Dr. Luiz Drude Lacerda. Entre eles, o perfil CE1309 que foi analisado neste trabalho.

Figura 3.1 Localização dos pontos de coleta de testemunho.



3.2 Coleta e descrição do testemunho CE1309

O testemunho longo CE1309 foi coletado em uma área de manguezal, próximo a um pequeno canal de maré adjacente à foz do rio Jaguaribe com o auxílio de *vibra corer*. O testemunho mediu 256 cm.

Figura 3.2 A) Imagem de satélite aproximada da área coberta por vegetação de manguezal onde foi coletado o testemunho CE1309. B) Procedimento de coleta com *vibra corer* e equipamentos que auxiliaram na remoção do testemunho intacto.



O testemunho foi descrito de acordo com a tabela 3.1.

Tabela 3.1 Descrição do sedimento no testemunho CE1309. Turcq, 2016.

| Profundidade (cm) | Descrição visual |
|--------------------------|---|
| 0-14 | Areia média a fina, argilosa, marrom. |
| 14-49 | Lama marrom com areia fina e macro-restos vegetais centimétricos. |
| 48-70 | Lama cinza-esverdeada com alguns macro-restos centimétricos. |
| 70-105 | Areia média cinza, com lentes mais argilosas no topo e areia um pouco mais grossa em direção à base. Os macro-restos centimétricos prosseguem até 94cm. Fragmentos de conchas visíveis. |
| 105-157 | Areia média a fina argilosa, cinza-esverdeada com fragmentos de conchas milimétricas e fragmentos vegetais milimétricos. |
| 157-163 | Areia média cinza com fragmentos de conchas |
| 163-172 | Areia média argilosa cinza-esverdeada, com laminais horizontais centimétricas mais ou menos argilosas |
| 172-185 | Lama cinza-esverdeada com uma lente de areia |
| 185-195 | Areia fina cinza |
| 195-223 | Areia fina argilosa cinza-esverdeada. Lentes de areia média em 222-223cm |
| 223-245 | Areia média a fina, argilosa, cinza-esverdeada com lentes mais argilosas e uma lente de areia média em 250cm |
| 245-252 | Areia grossa e seixos |
| 252-256 | Areia grossa argilosa |

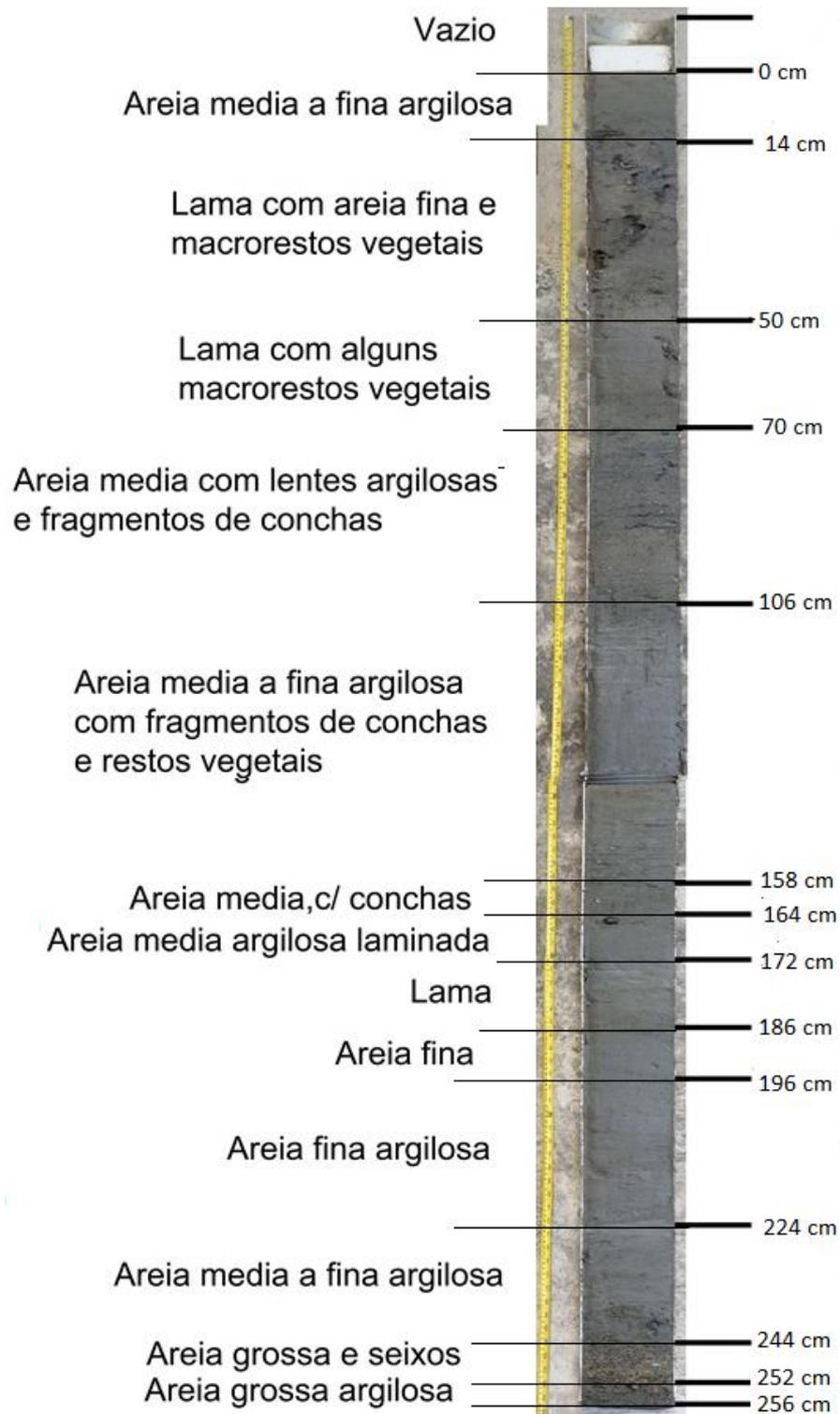
O testemunho foi dividido ao meio por um corte longitudinal. Amostras de uma das metades foram submetidas a análises de ^{14}C , Microscopia Eletrônica de Varredura, e Difractometria por Raios X. A outra metade seguiu para o Laboratório de Biogeoquímica Costeira, onde foi seccionada em discos de 2cm de espessura devidamente divididos para serem encaminhadas à diferentes análises. Algumas amostras foram enviadas ao Laboratório de Ciências Ambientais da Universidade Federal do Norte Fluminense para a análise da

composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico. Smith & Epstein (1970) estudaram a composição isotópica da determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{14}\text{C}$ de 104 espécies representando 60 famílias de plantas superiores e notaram uma tendência de modo que a possibilitar a distinção da fonte de carbono orgânico de origem vegetal ou até mesmo de macroalgas marinhas ou de água doce.

As amostras destinadas à análise de matéria orgânica e metais foram secas em estufa a $<60^\circ\text{C}$ para evitar a volatilização do Hg, pelo tempo necessário até sua secagem completa. Após secas, as amostras foram desintegradas em almofariz de porcelana e novamente armazenadas em sacos identificados.

O restante das amostras foi destinado à análises de densidade. As amostras foram, então, submetidas às análises dos parâmetros físico-químicos no Laboratório de Biogeoquímica Costeira, no LABOMAR.

Figura 3.3 Descrição do testemunho CE1309



3.3 Determinação da Densidade Aparente

A determinação da densidade aparente do sedimento seguiu semelhante ao método

do anel volumétrico (EMBRAPA, 1997).

Foram pesados em conjunto uma porção da amostra e um retângulo de volume conhecido. Em seguida, as amostras foram transferidas para uma lata de alumínio de peso conhecido e ambos foram pesados em conjunto. Em seguida, as amostras foram levadas à estufa a 105°C por 24 horas, e resfriadas para serem pesadas novamente. Então, a densidade aparente é dada por:

$$DensidadeAparente = \frac{massaAmostraSeca (g)}{volumeCilindro (cm^3)} \quad \text{Equação (1)}$$

A densidade é o parâmetro físico que melhor representa a granulometria do sedimento. A pouca quantidade de amostra de sedimento contida nos discos de apenas 2cm de espessura inviabiliza a análise granulométrica tradicional por peneiramento.

3.4 Determinação do teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica no sedimento foi obtido pelo método de combustão por via seca, considerado um método eficiente e facilmente aplicável devido a sua simplicidade e baixo custo. (Verlengia e Gargantini, 1968; Dean Jr, 1974). Foi adicionado 1g de cada amostra seca a cadinhos de porcelana previamente calcinados (450°C em mufla por >12 horas) e pesados em balança de precisão analítica. O peso do conjunto amostra+cadinho foi obtido. Em seguida, o conjunto foi novamente calcinado em mufla a 450°C desta vez por 16 horas. Em seguida, as amostras foram dispostas em dessecador, e após resfriadas, foram novamente pesadas. A determinação do teor de matéria orgânica foi dada por

$$\%MO = \frac{(mi-mf) \times 100}{mi} \quad \text{Equação (2)}$$

onde: %MO é o teor de matéria orgânica dado em porcentagem, *mi* é a massa inicial do conjunto cadinho+amostra em gramas; e *mf* é a massa final do cadinho+amostra após calcinados juntos.

3.5 Análise de Hg total

Para a análise da concentração em massa de Hg total, foi seguida a seguinte metodologia:

Preparação da amostra:

- I. Secagem dos discos de 2 cm na estufa a 60°C para evitar a volatilização do elemento;
- II. Desagregação do sedimento em almofariz de porcelana com auxílio de pistilo de porcelana;

Análise:

- III. Pesagem de 0,5 g da amostra e do padrão de referência Nist 1646a para sedimento estuarino em tubos de Teflon®;
- IV. Pré-digestão ácida da amostra com 10 ml HNO₃ 65% por 1 hora;
- V. Digestão da amostra no MARS Xpress Microwave da marca © CEM a 200°C por 15 min com rampa de elevação de temperatura de 15 min até atingir a temperatura máxima;
- VI. Preparação de solução de cloreto estanhoso (SnCl₂) para a redução do Hg²⁺ em Hg⁰ volátil e viabilização da leitura pelo equipamento;
- VII. Análise da concentração de Hg total em 5 ml da solução, inclusive dos brancos de análise, através CV-AAS (espectrofotometria de absorção atômica por vapor frio) no equipamento NIC RA-03 com RD-3 acoplado da marca Nippon Instruments Corporation configurada conforme Costa (2009). A concentração de Hg total foi calculada pela equação 3:

$$[Hg](\eta g/g) = \frac{MassaHg(\eta g) \times FD \times Vol.(ml)}{Aliquota(ml) \times Massa(g)} \quad \text{Equação (3)}$$

“Onde:

- Massa Hg: é referente à massa de mercúrio, em ng, relativo ao valor de absorbâncias da curva de calibração;
- F.D.: Fator de diluição, obtido a partir da quantidade total do extrato final (ml), dividido pela alíquota (ml) utilizada do extrato original;
- Vol: Volume total do extrato utilizado para fazer a abertura da amostra;
- Alíquota: Referente ao valor utilizado para a leitura.
- Massa: Massa total de amostra utilizada para realização da digestão.” (Costa, 2009)

As análises procederam em baterias de 5 ou 10 amostras por vez, pois a quantidade de tubos de Teflon® era um fator limitante. Em cada bateria eram utilizados 2 tubos para o branco, mais dois tubos para o material de referência, e 10 ou 20 tubos para as amostras, totalizando 14 ou 24 tubos. Todas as amostras, incluindo o branco e o material de referência, eram preparadas em duplicata, e lidas também em duplicata no aparelho.

A seguir, é mostrado o limite de detecção e a recuperação do material de referência para cada bateria de amostras.

Tabela 3.2: Resumo dos resultados analíticos para Limite de detecção (LD) e Recuperação do material de referência. Os asteriscos em vermelho na bateria 9 sinalizam problemas analíticos durante o procedimento naquela profundidade, que resultou numa lacuna no perfil vertical de Hg total.

| Bateria | Prof(cm) | LD | Recup% |
|--------------|----------------|-------------|-------------|
| 1 | 0-10 | 0,05 | 60,9 |
| 2 | 12-32 | 0,04 | 67,2 |
| 3 | 34-44 | 0,01 | 71,6 |
| 4 | 46-68 | 0,03 | 85,1 |
| 5 | 70-86 | 0,18 | 102,6 |
| 6 | 88-104 | 0,03 | 64,4 |
| 7 | 106-124 | 0,09 | 80,3 |
| 8 | 126-144 | 0,15 | 62,7 |
| 9* | 146-164 | * | * |
| 10 | 166-186 | 0,01 | 71 |
| 11 | 188-208 | 0,02 | 98,5 |
| 12 | 210-232 | 0,03 | 74 |
| Média | | 0,06 | 76,2 |

O limite de detecção do método variou de 0,01 a 0,18 ng.g⁻¹ e média de 0,06 ng.g⁻¹ enquanto que a recuperação do padrão de referência variou de 60,9 a 102,6 % com média de 76,2 %.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O testemunho 1309 é um registro histórico das alterações ambientais que por sua vez podem ser consequência das alterações climáticas da região do estuário do Rio Jaguaribe. O contraste entre diferentes camadas de sedimentos ao longo do perfil indica que a hidrodinâmica local foi alterada diversas vezes, de modo que cada uma destas alterações levou a deposição de materiais com características físico-químicas diferentes que vão se acomodando em camadas sedimentares que puderam ser identificadas a partir de análises de densidade, da matéria orgânica, e da concentração de Hg total no sedimento contido no perfil.

4.1 Datação

A datação do perfil CE1309, feita por radiocarbono, sugere que pelo menos uma camada intermediária do perfil de sedimento seja mais antigo que o sedimento da base do testemunho. A correlação linear (Gráfico 4.1) entre as profundidades e as idades

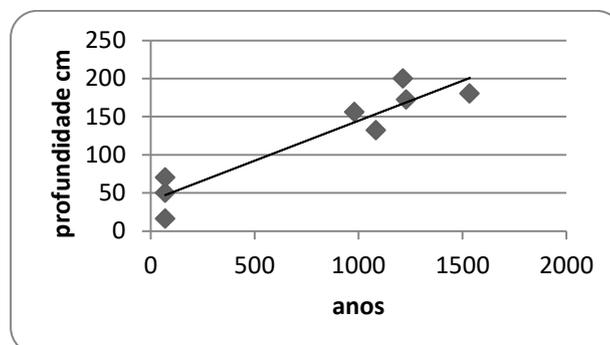
medidas é dada pelo coeficiente de Pearson $\rho = 0,674846498$. Pode ter ocorrido alguma anormalidade como interferência na análise da amostra de 110cm, que sinalizou 2240 anos enquanto a amostra mais basal (200cm) sinalizou 1215 anos. Sendo assim, a correlação entre as profundidades e as idades melhorou significativamente ($\rho = 0,941644587$) após excluir do cálculo a amostra de 110cm.

Tabela 4.1. Resultado da datação dos sedimentos por radiocarbono.

| Prof. | Idade (anos) |
|-------|--------------|
| 16 | 70 |
| 50 | 70 |
| 70 | 70 |
| 110 | 2240 |
| 132 | 1085 |
| 156 | 980 |
| 172 | 1230 |
| 180 | 1535 |
| 200 | 1215 |

A melhor informação extraída desta datação é relativa aos sedimentos mais recentes que começam a partir de 70cm de profundidade e foram depositados ao longo dos últimos 70 anos.

Gráfico 4.1 Regressão linear entre idade e profundidade do sedimento



4.2 Densidade

O testemunho CE1309 mostrou ser composto por materiais de diferentes densidades, o que pode estar diretamente relacionado com a granulometria do sedimento

distribuído verticalmente. Influências marinha e terrestre nos sedimentos do testemunho foram detectadas nas análises em decorrência de ter sido coletado numa região estuarina que compreende uma área de transição entre os dois ambientes, marinho e terrestre. A densidade do sedimento variou entre $0,80 \text{ g/cm}^3$ e $1,92 \text{ g/cm}^3$ ao longo do perfil. De modo geral, os menores valores de densidade correspondem a um sedimento formado por uma mistura de sedimentos finos desde argila até areia fina a média, enquanto os valores maiores correspondem a um sedimento mais grosso como areia média e grossa. A diferença dos grãos é visível na descrição do testemunho.

A distribuição vertical dos sedimentos com diferentes densidades permitiu a divisão do perfil em 5 (cinco) seções que provavelmente representam momentos distintos na hidrodinâmica local:

i) a seção 1 corresponde a camada mais antiga analisada do testemunho, entre 232 cm (última profundidade analisada) e 200 cm, onde a densidade variou de $0,92 \text{ g/cm}^3$ a $1,61 \text{ g/cm}^3$ caracterizando um ambiente de forte hidrodinâmica, porém com um pico muito negativo na densidade do sedimento em 224 cm;

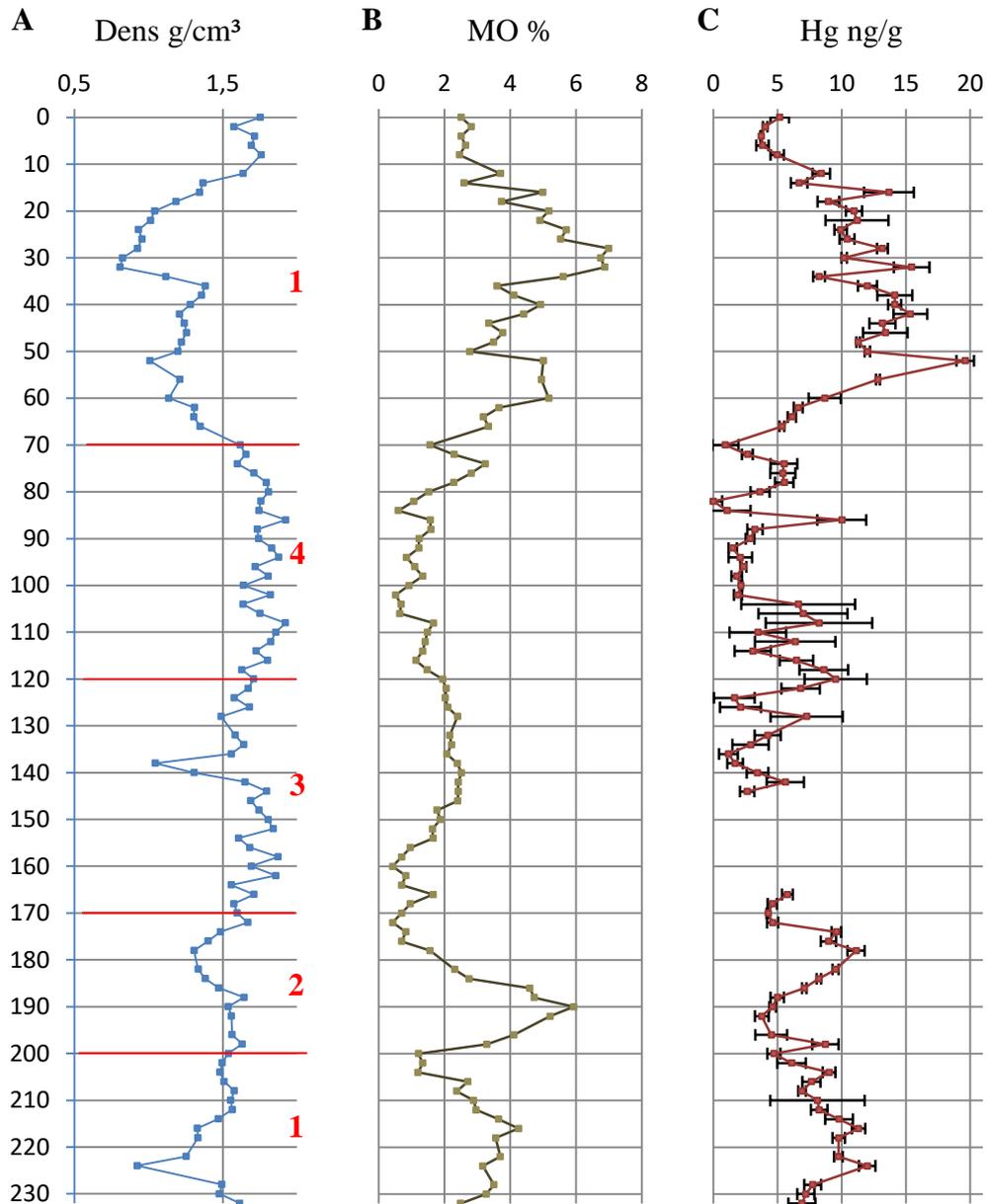
ii) a seção 2 compreende a camada entre 200 cm e 170 cm, onde a densidade variou de $1,31 \text{ g/cm}^3$ a $1,67 \text{ g/cm}^3$, mantendo-se na maior parte do tempo abaixo de $1,5 \text{ g/cm}^3$, caracterizando um ambiente de hidrodinâmica variada, com um longo período marcado por uma dinâmica mais fraca;

iii) a seção 3 tem como limites inferior e superior 170 cm e 120 cm, respectivamente, onde a densidade variou de $1,04 \text{ g/cm}^3$ a $1,87 \text{ g/cm}^3$, caracterizando um ambiente de hidrodinâmica intensa, com um momento breve caracterizado por deposição de material mais leve;

iv) a seção 4 compreende a camada entre as profundidades 120 cm e 70 cm, onde a densidade variou de $1,60 \text{ g/cm}^3$ a $1,92 \text{ g/cm}^3$ caracterizando um ambiente de hidrodinâmica bastante intensa que antecede um momento mais calmo na sedimentação local, e;

v) a seção 5 corresponde a camada mais recente do testemunho, a partir dos 70 cm de profundidade até a superfície do testemunho, onde a densidade variou de $0,81 \text{ g/cm}^3$ a $1,76 \text{ g/cm}^3$, caracterizando um ambiente de hidrodinâmica até então mais fraca, marcado pela deposição de sedimentos muito mais finos comparados ao restante do perfil.

Figura 4.1 A) Perfil de densidade do sedimento. As linhas horizontais em vermelho representam cada corte entre as camadas propostas, e os números em vermelho de 1 a 5 representam as camadas propriamente ditas. B) Perfil de teor matéria orgânica do testemunho CE1309. C) Perfil de concentração de Hg total no testemunho CE1309. A lacuna em branco entre 144cm e 166cm é resultado de perda de amostras.



4.3 Matéria Orgânica (MO)

A densidade do sedimento mostrou ser influenciada pelo teor de matéria orgânica de modo que os maiores teores de matéria orgânica estão relacionados aos sedimentos menos densos. Na primeira seção, a MO variou entre 1,21% a 4,26%. A diminuição da matéria orgânica no sedimento está associada ao aumento da sua densidade. Na segunda seção, a matéria orgânica variou entre 0,43% e 5,94%. A variação da MO não depende da densidade nesta seção, o pico de 5,94% pode estar associado a uma intensa produtividade primária. A entrada de sedimentos mais densos sugere maior fluxo fluvial que pode ter desencadeado a oxidação da MO abundante. Na terceira seção, a MO varia entre 0,43% e 2,52%. Os baixos teores de MO nesta seção estão associados a uma alta densidade do sedimento nesta camada. Na quarta seção, de forma análoga, a densidade variou entre valores baixos, de 0,52% a 3,24%. Destaca-se o pico isolado de matéria orgânica (3,24%) a 190 cm, associado a uma leve diminuição na densidade do sedimento, que ao longo da seção varia, como já visto, entre valores altos. Na quinta seção, é facilmente visível a relação inversa entre densidade e matéria orgânica. Esta última variou entre 1,56% e 6,99%, alternados entre momentos de maior e menor sedimentação de matéria orgânica. Os maiores valores de matéria orgânica estão associados aos sedimentos menos densos, da mesma forma que os menores teores de MO relacionam-se com os sedimentos mais densos.

Considerando o perfil por inteiro, o teor de matéria orgânica no sedimento variou entre 0,43% a 6,99% e, de modo geral, apresentou boa relação com o mercúrio embora em alguns trechos perceba-se que a concentração de Hg independe do teor de MO.

A boa relação entre Hg total e matéria orgânica no perfil se deve a afinidade química entre os dois. A matéria orgânica em suspensão ou em colóide retém metais-traço por adsorção (Oliveira, 2012) devido a sua grande superfície de contato e se deposita no sedimento por gravidade ou por estabilização de sua carga elétrica. Portanto, altos teores de MO geralmente explicam altas concentrações de Hg total (Oliveira et al., 2007). Exceções onde a variação de um não acompanha a variação do outro dentro do perfil podem indicar a indisponibilidade ou o excesso de Hg.

4.4 Mercúrio (Hg)

As concentrações de Hg no perfil variaram entre <0,06 e 19,6 $\eta\text{g/g}$, a primeira em 82 cm quando o sinal medido foi menor que o limite de detecção da curva de calibração naquela ocasião, e a segunda em 52 cm, na camada recente do testemunho.

A concentração de Hg no sedimento se mantém entre valores médios ($<0,06$ até $11,99 \text{ ng/g}$) desde o registro mais antigo analisado do perfil, em 232 cm ($6,90 \pm 1,050 \text{ ng/g}$), cm até os 70 cm de profundidade ($0,94 \pm 1,014 \text{ ng/g}$), quando a partir de então, a concentração do metal aumenta de maneira significativa alcançando $19,6 \pm 0,68 \text{ ng/g}$ em 52 cm de profundidade, provavelmente como resultado do aumento da ocupação humana no estuário, uma vez que a deposição de sedimento contendo Hg a partir de 70cm em direção à superfície se deu ao longo dos últimos 70 anos. Políticas voltadas a diminuição da poluição ambiental ocorrentes a partir da década de 1980 mostraram um efeito positivo no sentido de diminuir a emissão de poluentes como o Hg na natureza devido a supressão das fontes antrópicas do metal para a região de estudo, através da instalação de planta de tratamento e da adequação da disposição de resíduos sólidos urbanos (Lacerda, 2013). Muito embora os níveis de Hg recentes sejam maiores que os níveis mais antigos, é notável ainda na camada mais recente uma diminuição da concentração de Hg total a partir de 52cm até a superfície, onde a concentração de Hg sai de $19,6 \text{ ng/g}$ para $3,73 \text{ ng/g}$ em 6 cm de profundidade.

A interação entre metais-traço e sedimentos finos em região de estuário é conhecida. De modo geral, a concentração de metais-traço como o Hg está relacionada ao sedimento fino em suspensão.

Considerando todo o perfil, as variações dos níveis de Hg total se relacionam com as variações do perfil de densidade de forma simétrica. Com a diminuição da densidade observou-se um aumento nos níveis de Hg, e por outro lado, o aumento na densidade foi geralmente acompanhado de uma diminuição nos níveis de Hg na mesma profundidade ou em profundidades próximas. Este comportamento se deve à associação de metais-traço com materiais particulados em suspensão que, juntamente com a deposição atmosférica, constitui uma das principais vias de entrada destes metais na região estuarina (Oliveira, 2012). Ainda segundo Oliveira (2012), além da adsorção à partículas finas em suspensão, os metais-traço podem adsorver à superfície de colóides orgânicos ou inorgânicos por forças eletrostáticas, e após a adsorção, ocorre a floculação, sedimentação, e deposição no sedimento.

4.5 Argilominerais

A composição mineralógica das argilas contidas nas amostras do perfil fornecem pistas importantes sobre a origem do sedimento. A caulinita e a illita são minerais comuns em sedimentos e solos originados na Formação Barreiras (Berrêdo et al., 2008). Berrêdo et al (2008) observaram que, no manguezal do rio Marapanim-PA, a

esmectita e a caulinita variam inversamente entre si ao longo da profundidade do sedimento do manguezal, enquanto a illita mantém-se praticamente constante, sugerindo que a esmectita é formada a partir de alteração química da caulinita *in situ*.

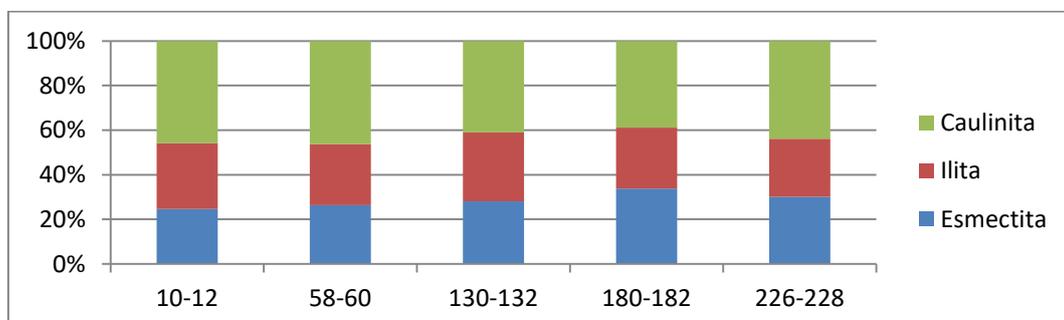
Relação similar entre caulinita e esmectita foi observada no testemunho do estuário do rio Jaguaribe-CE. Na base do testemunho (180 – 182 cm, e 226 – 228 cm), a proporção de esmectita é relativamente alta chegando a 34%, suprimindo a proporção de caulinita que passa de 44% para 39% enquanto a illita permanece entre 26-27%. Esta diminuição na quantidade de caulinita na base do perfil ocorre provavelmente devido a transformação e a neoformação da esmectita favorecidos por aportes fluviais intermitentes com baixas vazões e pelo suprimento de sílica proveniente da carapaça de diatomáceas, possível resultado de um excesso de produtividade primária marinha observada nas profundidades mais basais.

O aumento na quantidade de caulinita mais illita em 130-132 cm de profundidade desencadeia, obviamente, uma diminuição na esmectita provavelmente devido ao aumento do fluxo fluvial, aportando para o estuário os sedimentos transportados desde o intemperismo de rochas e solos da Formação Barreiras.

Na camada mais recente, representada pela superfície do testemunho, a proporção entre os argilominerais permanece praticamente constante, com 46% de caulinita, 28% de illita, e 26% de esmectita.

A proporção entre os três principais componentes mineralógicos dos argilominerais contidos em 5 amostras de diferentes profundidades do perfil CE1309 é mostrada abaixo no Gráfico 4.2.

Gráfico 4.2 Composição mineralógica das argilas do testemunho CE1309.



4.6 Composição isotópica da Matéria Orgânica

O manguezal, que segundo Behling et al. (2000) só aparece nesta região no início

do Holoceno, após a última deglaciação, é a principal responsável pelo fornecimento matéria orgânica de origem terrestre para a área de estudo.

Análise de composição isotópica da matéria orgânica é importante para definir sua origem. Rezende et al. (1990) determinaram que o $\delta^{13}\text{C}$ médio de espécies de mangue na Baía de Sepetiba, região sudeste do Brasil, é de $-26,77\text{‰}$, valor semelhante ao encontrado por outros autores como Lacerda et al. (1986) na mesma baía, Zieman et al. (1984) na Flórida, e Rodelli et al. (1984) na Malásia. No mesmo estudo, Rezende et al. (1990) atribuíram o valor menos negativo de $-20,5\text{‰}$ ao carbono orgânico de fonte marinha, basicamente de origem fitoplanctônica. No presente trabalho, serão adotados os valores determinados por Rezende et al. (1990) para aplicar os cálculos do modelo “*two end-members mixing*”.

O modelo “*two end-members mixing*”, segundo Lacerda et al. (1986), necessita que existam duas fontes com razões isotópicas distintas para ser aplicado. Estuários tropicais enquadram-se perfeitamente ao modelo, que fornece a contribuição relativa entre as duas fontes presentes: o manguezal, e; o mar. O modelo é aplicado segundo as equações:

$$\%Mangue = \frac{d^{13}C_{Amostra} - d^{13}C_{Marinho}}{d^{13}C_{Mangue} - d^{13}C_{Marinho}} \times 100 \quad \text{Equação (4)}$$

$$\%Marinha = 100 - \%Mangue \quad \text{Equação (5)}$$

onde $\%Mangue$ é o percentual de contribuição do mangue no $\delta^{13}\text{C}$ da amostra; $\delta^{13}\text{C}_{Amostra}$ é valor medido de $\delta^{13}\text{C}$ para a amostra; $\delta^{13}\text{C}_{Mangue}$ é o valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ atribuído ao mangue por Rezende et al. (1990); $\delta^{13}\text{C}_{Marinho}$ é o valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ marinho atribuído também atribuído por Rezende et al. (1990); e $\%Marinho$ é o percentual de contribuição do mar sobre o $\delta^{13}\text{C}$ da amostra.

Esta ferramenta, quando utilizada em conjunto com os demais produtos de análise deste estudo, forneceu informações mais precisas a respeito da origem da matéria orgânica presente no sedimento do testemunho CE1309, e por consequência, permitiu uma maior clareza na interpretação da evolução paleoambiental da área de estudo.

A quantificação do $\delta^{13}\text{C}$ das amostras é apresentada na Tabela 4.2. As razões variaram de $-20,5 \text{‰}$ a $118 - 120 \text{ cm}$ e abaixo de 194 cm , sugerindo uma contribuição eminentemente fitoplanctônica, e de valores muito próximos ao *end-member* manguezal das demais profundidades, particularmente acima de 68 cm . Nota-se um carbono mais pesado na superfície do sedimento, sugerindo um aumento da contribuição marinha mais recentemente, o que corrobora modelos propostos recentemente sobre o aumento da forçante marinha na região da plataforma continental e estuário do Rio Jaguaribe (Lacerda et al., 2013).

Tabela 4.2. Distribuição vertical da composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico. Percentual relativo entre as fontes de carbono orgânico também é mostrado.

| Profundidade (cm) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | %Mangue | %Mar |
|-------------------|---------------------------|---------|-------|
| 2-4 | -23,7 | 51 | 49 |
| 20-22 | -25,7 | 83 | 17 |
| 40-42 | -25,8 | 84,5 | 15,5 |
| 44-46 | -25,4 | 78 | 22 |
| 68-70 | -25,7 | 83 | 17 |
| 88-90 | -22,7 | 35 | 65 |
| 118-120 | -20,9 | 6 | 94 |
| 140-142 | -24,3 | 55 | 45 |
| 160-162 | -23,0 | 40 | 60 |
| 178-180 | -22,4 | 30 | 70 |
| 194-196 | -20,5 | 0 | 100 |
| 220-222 | -21,3 | 12,75 | 87,25 |

4.7 Hidrodinâmica e Sedimentação

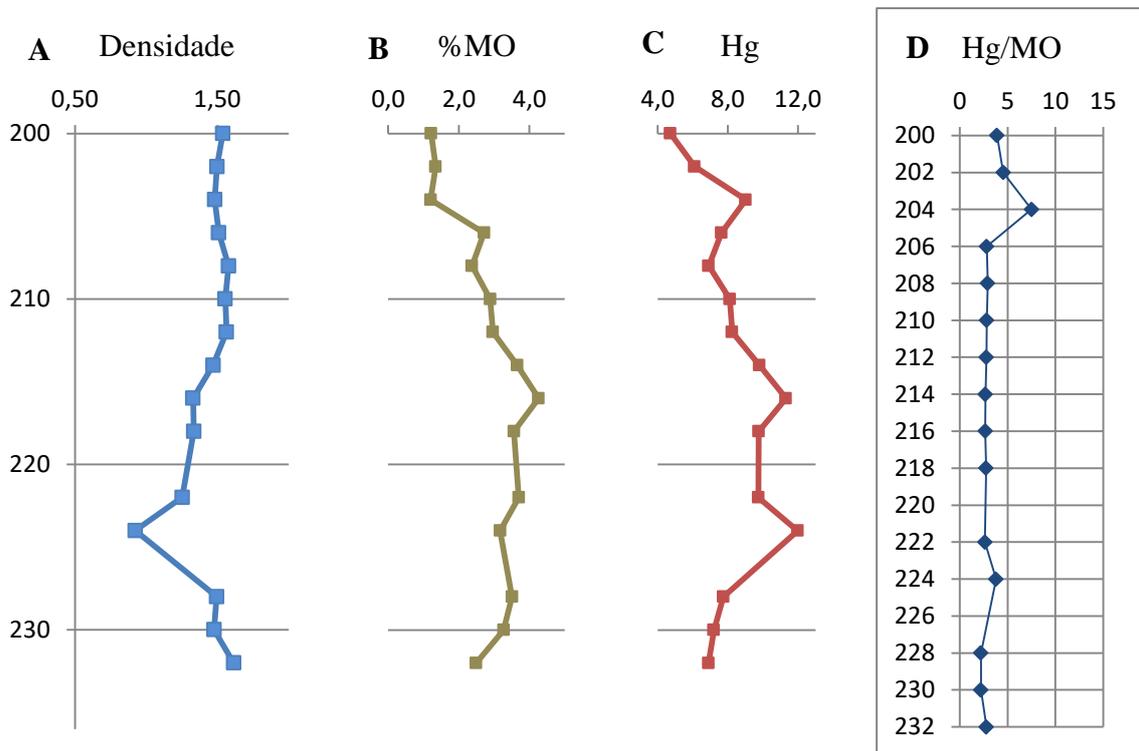
4.7.1 Seção 1

Num primeiro momento, no registro mais antigo do perfil entre as profundidades de 232 cm a 200 cm, a densidade do sedimento diminui significativamente enquanto o percentual de matéria orgânica aumenta, e a proporção de esmectita é elevada entre os minerais de argila. Nota-se que, de forma simétrica, uma variação em um causa uma variação na outra. Nesta primeira camada, a alteração na hidrodinâmica no rio é marcada por baixo aporte fluvial e o favorecimento da sedimentação de um material mais fino e, por consequência, mais rico em MO. O $\delta^{13}\text{C}$ nesta seção é de -21,3‰, indicando portanto que a matéria orgânica tem origem majoritariamente marinha com baixíssima contribuição terrestre, o que era esperado devido ao baixo fluxo do rio no ambiente estuarino que possibilitou uma

maior influencia marinha de cerca de 87,25% sobre o acúmulo de matéria orgânica no sedimento.

Nesta seção, a razão Hg/MO é constante em quase todas as profundidades com exceção de 224 cm, onde o nível de mercúrio aumenta ($11,99 \pm 0,63 \text{ ng/g}$) independente da matéria orgânica (3,17%). Nas demais profundidades, a concentração de Hg reflete a quantidade de MO presente no sedimento. De modo geral, o metal possui uma afinidade bem definida com a matéria orgânica e com sedimentos muito finos em suspensão devido à grande área superficial de ambos últimos. Portanto a alta concentração de Hg pode estar relacionada a uma diminuição significativa na densidade do sedimento ($0,922 \text{ g/cm}^3$) na mesma profundidade. Como consequência da diminuição no fluxo do rio o aporte sedimentar pode ter sido predominado por argila com granulometria fina favorecendo a adsorção do metal seguido de sua deposição.

Figura 4.2 A) Distribuição vertical da densidade do sedimento na seção 1. B) Perfil de MO na seção 1. C) Perfil de Hg total na seção 1. D) Razão Hg/MO.



4.7.2 Seção 2

Na segunda seção que compreende o corte entre as interfaces 170cm e 200cm, a densidade do sedimento é praticamente constante, com variações quase imperceptíveis -

exceto de 188 cm a 172 cm ($1,64 \text{ g/cm}^3$ e $1,66 \text{ g/cm}^3$, respectivamente) - que não se relacionam com as variações abruptas sofridas pela matéria orgânica. Para esta última, podem ser observados dois momentos distintos na sua sedimentação. Num primeiro momento, a contribuição terrestre na matéria orgânica sedimentada é ausente sendo o mar o responsável por quase 100% desta sedimentação em 196 cm de profundidade observada pelo $\delta^{13}\text{C}$ de $-20,5\%$, que corresponde a uma assinatura principalmente fitoplanctônica do carbono orgânico. O excesso de matéria orgânica de fonte marinha sugere uma intensa produtividade primária. Nesta etapa, a concentração de Hg sofre uma diminuição marcante independente da alta quantidade de matéria orgânica e da densidade do sedimento que não aumenta de maneira que justifique a queda nos níveis do metal. A baixa concentração de Hg indica que o fluxo fluvial extremamente baixo não é suficiente para aportar o metal até o estuário, que neste momento tem o mar como importante barreira física.

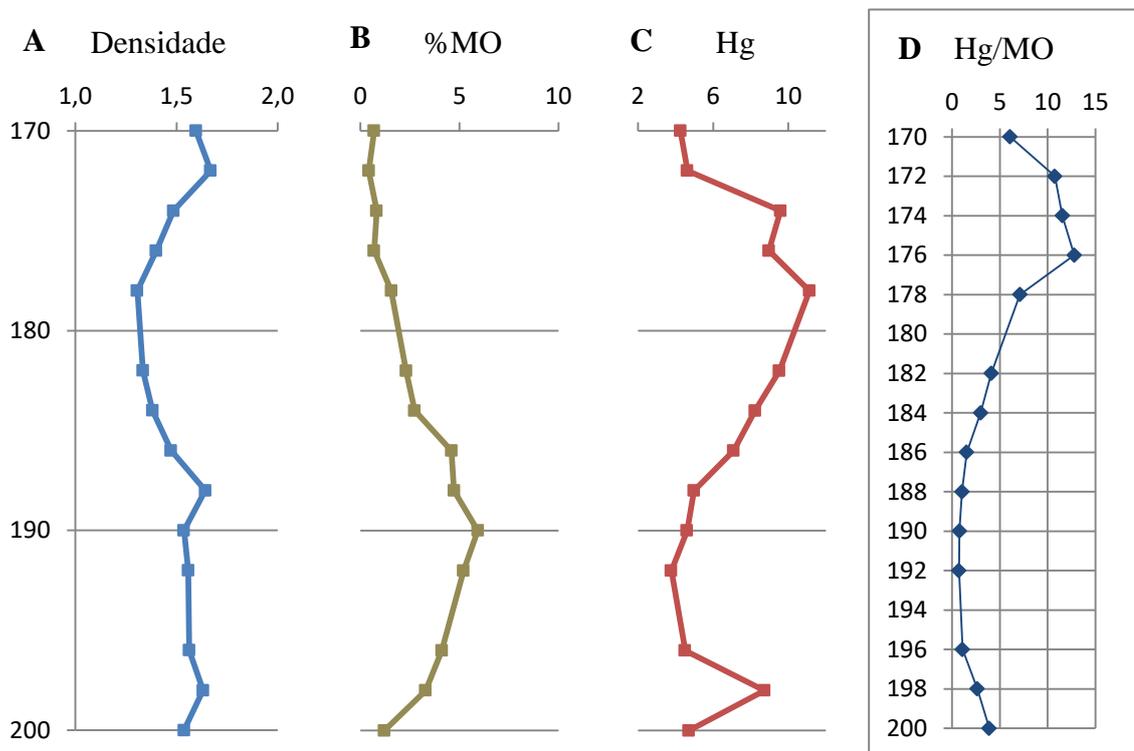
Um pequeno pico de densidade a 188cm de profundidade ($1,64 \text{ g/cm}^3$), logo após o máximo de matéria orgânica nesta seção (5,93% em 190 cm de profundidade), sugere um aumento momentâneo no aporte fluvial que desencadeia um posterior consumo desta matéria orgânica devido a entrada de oxigênio através da água continental, além do aporte de Hg que tem sua concentração aumentada a partir de então. Estes eventos sugerem que o fluxo fluvial é, provavelmente, o principal controlador da concentração de Hg total para o estuário do rio Jaguaribe.

Num segundo momento, há uma diminuição abrupta no teor de MO que chega a níveis próximos a zero chegando a 0,43% em 172 cm de profundidade, enquanto a densidade do sedimento também diminui de maneira mais significativa, até que volta a aumentar em 172 cm, chegando a $1,67 \text{ g/cm}^3$. Em contrapartida, a concentração de Hg aumenta, atingindo o máximo nesta seção ($11,12 \pm 0,67 \text{ ng/g}$ em 178 cm de profundidade). A diminuição da densidade, intimamente relacionada à mudança de um sedimento de granulometria mais grossa para predominantemente argila mais fina, favorece a sedimentação do metal e indica um aporte fluvial momentâneo de baixa energia. Porém, neste segundo momento, observa-se que a influência marinha, apesar de ainda muito alta, diminui sobre a sedimentação da matéria orgânica, o que possibilita a maior entrada de água continental no sistema, evidenciada pela densidade de $1,67 \text{ g/cm}^3$ em 172 cm de profundidade, carreando tanto o Hg quanto uma matéria orgânica de origem terrestre, basicamente composta por folhas de mangue em decomposição. Com o $\delta^{13}\text{C}$ de $22,4\%$ calcula-se que a contribuição do mangue sobre a MO em 180 cm é de cerca de

30%. Portanto apesar da forte influência marinha sobre o ambiente, nota-se que o fluxo fluvial tem sua contribuição aumentada no aporte de elementos de origem terrestres para o estuário.

Em direção à próxima seção, há uma aumento na densidade, juntamente com a manutenção do baixo teor de matéria orgânica e uma diminuição no nível de Hg, que é diluído pela entrada de um sedimento mais grosseiro no sistema.

Figura 4.3 A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 2. B) Perfil de matéria orgânica no sedimento da seção 2. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção2. D) Razão Hg/Mo



4.7.3 Seção 3

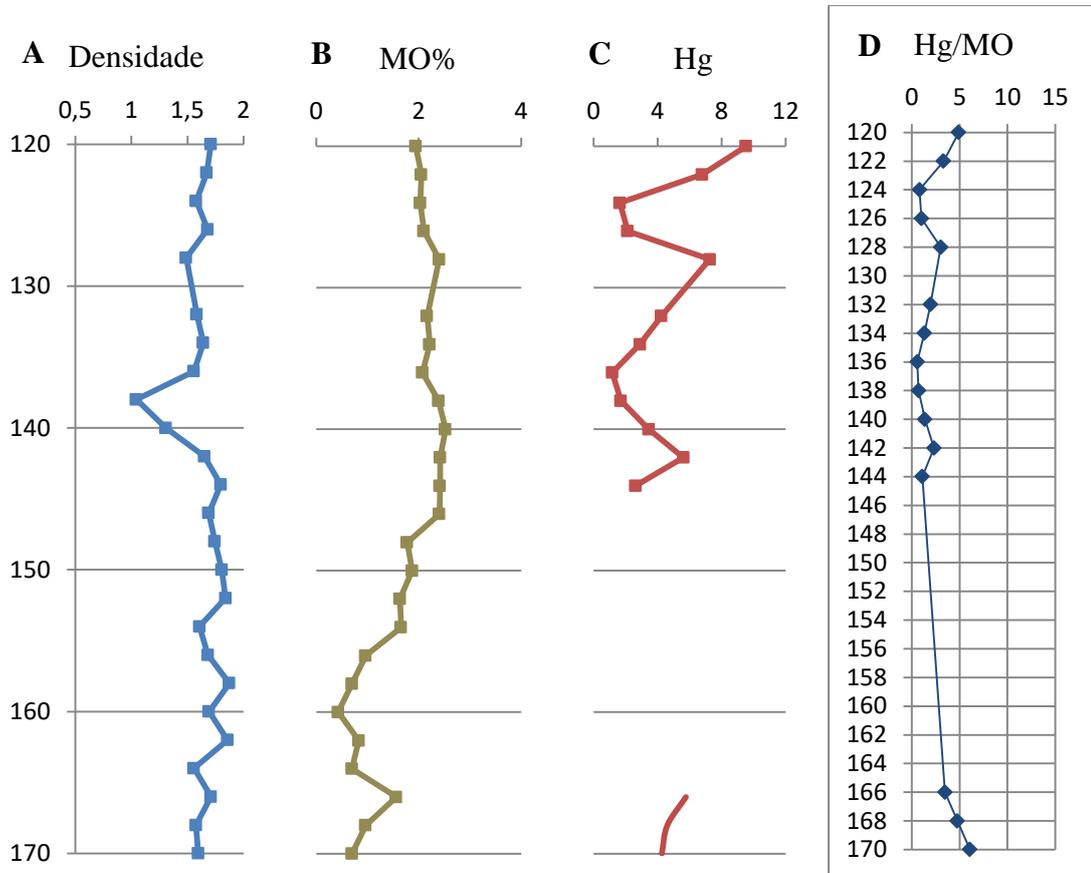
Uma lacuna nos resultados de Hg entre 144 cm e 166 cm apareceu devido a problemas analíticos. A seção 3 é marcada inicialmente pelo esperado comportamento inverso entre a densidade e o teor de matéria orgânica no sedimento. Apesar da difícil visualização, percebe-se também um aumento na concentração de Hg na base da camada ($4,6 \pm 0,41$ ng/g em 166 cm de profundidade), relativo ao aumento da MO (1,56% em 166cm de profundidade) e a diminuição da densidade (1,57 g/cm³ em 168 cm de profundidade). Durante este período, a sedimentação no estuário começa a ganhar uma importante contribuição fluvial, que não consegue se manter por muito tempo. Ocorre então uma importante inversão sobre a fonte da matéria orgânica

presente no sedimento. Em 160 cm, o mangue contribui com cerca de 40% da matéria orgânica, um aumento considerável em relação à camada anterior. Há, portanto um aumento no fluxo fluvial aportando sedimento de maior densidade e favorecendo o consumo da matéria orgânica. O material que sedimenta nesta profundidade é caracterizado por baixo teor de MO e alta densidade que variam entre 0,43% e 2,52%; e 1,04 g/cm³ a 1,87 g/cm³, respectivamente.

O aumento do fluxo fluvial neste período é evidente em 140 cm de profundidade, quando o $\delta^{13}\text{C}$ de 24,0‰ indica que o carbono orgânico tem 55% de assinatura isotópica proveniente da vegetação terrestre, incluindo o manguezal.

A partir de então, a MO permanece praticamente inalterada na faixa de 2%, enquanto leves oscilações na densidade do sedimento acompanham grandes oscilações na concentração de Hg, que oscila entre valores muito baixos ($1,18 \pm 72 \text{ ng/g}$), e valores relativamente altos ($9,52 \pm 2,4 \text{ ng/g}$).

Figura 4.4 A) Distribuição vertical da densidade do sedimento na seção 3. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 3. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 3. D) Razão Hg/MO



4.7.4 Seção 4

A camada entre 70 cm e 120 cm é marcada por picos de Hg quase sempre associados à matéria orgânica, e ainda pela transição entre um ambiente de domínio marinho para um novo ambiente onde a contribuição terrestre passa a ser dominante de forma gradativa.

Próximo a 120 cm, no limite inferior da camada, a alta concentração de Hg ($9,52 \pm 2,4\text{ng/g}$, em 120 cm de profundidade) converge com a relativamente baixa densidade do sedimento ($1,63 \text{ g/cm}^3$ em 118 cm de profundidade) e com o relativamente alto teor de matéria orgânica (1,94% em 120 cm de profundidade), condições ideais para a acumulação do metal. Na mesma faixa de profundidade, um breve e intenso domínio marinho sobre a sedimentação da matéria orgânica é observado pelo $\delta^{13}\text{C}$ de 20,9‰, restringindo a participação fluvial sobre esta sedimentação a apenas 6%.

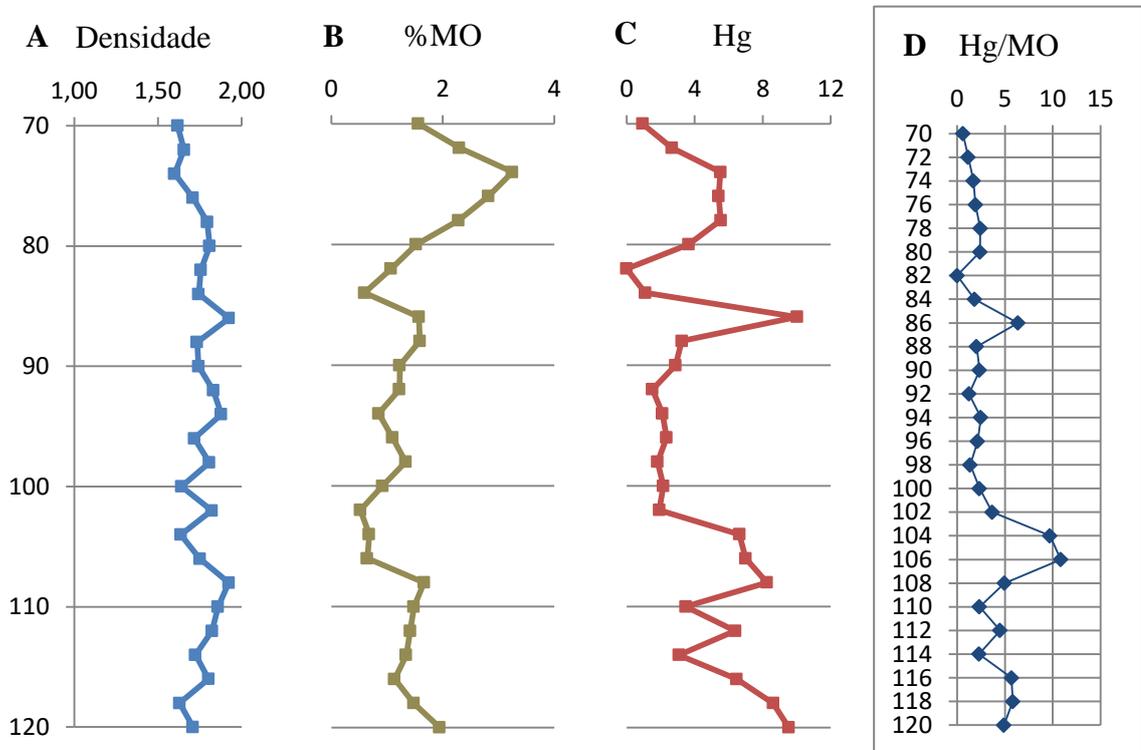
A concentração de Hg segue alta até que diminui a níveis muito baixos entre 102 cm e 88 cm, chegando a $1,51 \pm 0,32$ $\eta\text{g/g}$ em 92 cm de profundidade. Neste intervalo de profundidade, o perfil de densidade oscila ponto a ponto entre valores altos ($1,64$ g/cm^3 e $1,92$ g/cm^3) enquanto a matéria orgânica oscila entre valores baixos ($0,52\%$ e $1,59\%$), seguindo novamente a tendência simétrica entre os dois. A alta densidade dos sedimentos sugere uma maior vazão do rio que condiciona o transporte de grãos continentais maiores até a zona estuarina. A influência continental é evidenciada pela análise da composição isotópica da matéria orgânica nesta profundidade, que resultou num $\delta^{13}\text{C}$ de $-22,7\%$ em 88 cm, elevando a contribuição do manguezal como fornecedor de matéria orgânica para 35% .

Logo após o período de baixas concentrações, anota-se o maior valor de Hg de $10,01 \pm 1,9$ $\eta\text{g/g}$ em 86 cm de profundidade, seguido de concentrações muito baixas, menores que o limite de detecção do método em 82 cm, o único ponto onde a concentração do metal ficou abaixo do limite de detecção da curva de calibração.

A sequência da camada dá início a uma importante transição no estuário, que deixa de ser influenciado predominantemente pelo mar e passa a ser controlado pelo rio. Como evidência, $\delta^{13}\text{C}$ de $-25,7\%$ indica um domínio do mangue de cerca de 83% sobre a matéria orgânica depositada no limite superior da camada, em 70 cm.

A datação por radiocarbono indica que a camada seguinte foi formada recentemente nos últimos 70 anos.

Figura 4.5 A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 4. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 4. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 4. D) Razão Hg/MO



4.7.5 Seção 5

Segundo a datação realizada através de radioisótopos de carbono, esta seção foi formada recentemente, a partir de 1950. Os 70 cm de profundidade desta camada são totalmente distintos das camadas anteriores principalmente em relação ao acúmulo de Hg e de matéria orgânica durante os quase 70 anos que a formaram. Neste período, o estuário encontra-se sujeito a uma maior ocupação humana, que tem o potencial de modificar o ambiente.

A camada recente é marcada por um aumento significativo nos níveis de Hg total provavelmente devido ao aumento da urbanização no entorno do estuário, apesar do comportamento do metal em relação à densidade e matéria orgânica do sedimento continuar seguindo os padrões até então observados.

A partir dos 70 cm, as condições são ideais para a acumulação de Hg. A densidade muito baixa do sedimento (valores próximos a 1 g/cm³) e a grande quantidade de matéria orgânica (que chega a 6,99% em 28 cm) levam a concentração do metal a uma

crescente até que chega ao seu máximo de todo o perfil em 52 cm, com o valor de $19,6 \pm 0,68$ $\eta\text{g/g}$.

Políticas locais visando a diminuição da poluição ambiental surtiram efeito e levaram a uma real e visível sessão no aumento da concentração de Hg no estuário do Rio Jaguaribe (Lacerda et al, 2013).

Entre 50cm e 40cm há uma diminuição do nível de Hg seguida de uma manutenção a níveis intermediários (entre 12 $\eta\text{g/g}$ e 14,12 $\eta\text{g/g}$), comportamento similar ao da matéria orgânica. A densidade aumenta levemente antes de se manter praticamente constante entre 1,20 g/cm^3 e 1,28 g/cm^3 . Os três parâmetros se comportam de maneira muito parecida neste trecho, porém com a densidade de forma inversa. A sedimentação da matéria orgânica nesta profundidade é predominantemente terrestre, sugerindo um recuo da influência marinha. O $\delta\text{C}13$ de -25,4‰ e -25,8‰ em 46 cm e 42 cm, respectivamente, indicam um aumento gradativo na contribuição do mangue sobre a sedimentação da matéria orgânica de 78% para 84,5%. Este resultado confirma a inversão do domínio sobre a origem da matéria orgânica, outrora predominantemente marinha, e agora quase totalmente oriunda do manguezal.

Entre 40 cm e 20 cm, o teor de matéria orgânica no sedimento volta a aumentar momentaneamente, atingindo o valor máximo em todo o perfil (6,99% em 28 cm de profundidade), enquanto a densidade sofre uma diminuição atingindo seu valor mais baixo (0,81 g/cm^3 em 32 cm de profundidade). O aumento no teor de MO é acompanhada por um breve aumento na concentração de Hg ($15,45 \pm 1,39$ $\eta\text{g/g}$ em 32 cm de profundidade). Porém, a concentração de Hg tende a diminuir desde o pico em 52 cm de profundidade até a superfície do perfil. A partir de então, todos os eventos que levaram a um maior acúmulo de matéria orgânica no sedimento, desencadearam como consequência um aumento relativo na concentração do metal, efeito que pode ser observado no gráfico da razão entre os dois, que permanece praticamente constante desde os 52 cm até a superfície do perfil.

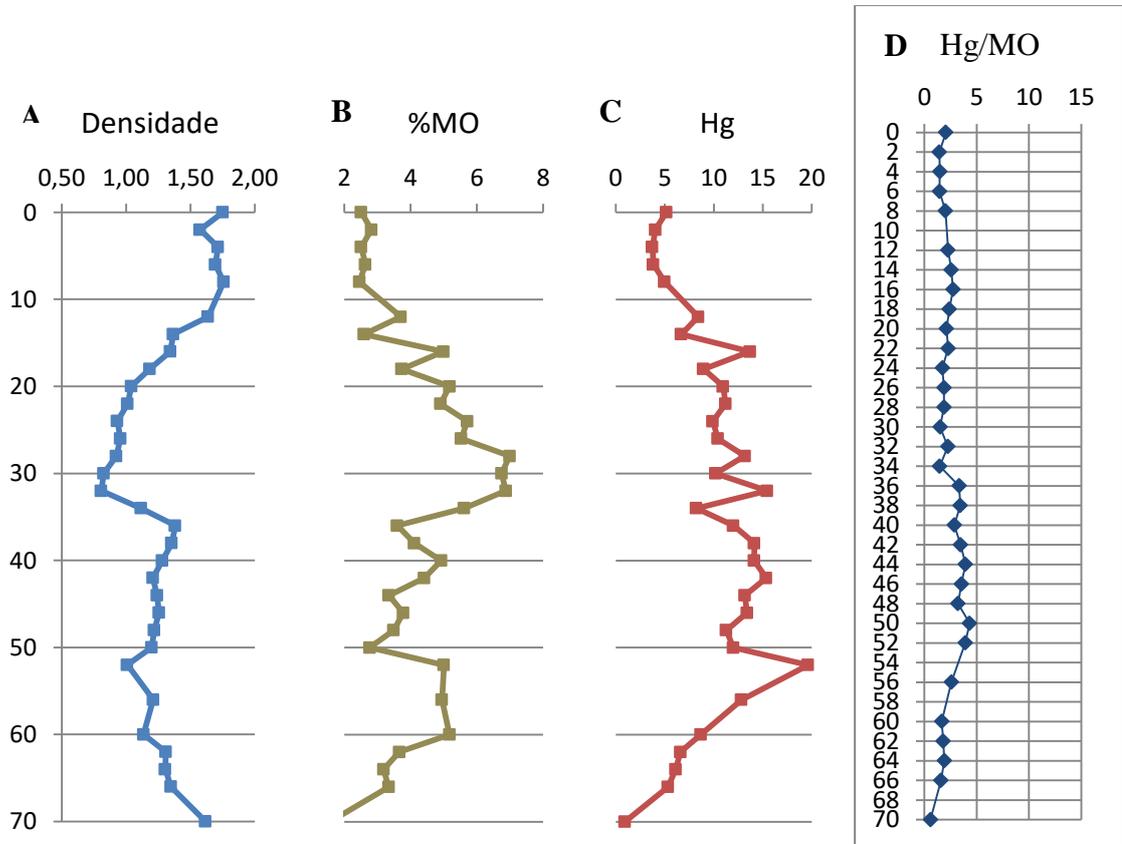
A baixa densidade do sedimento (0,81 g/cm^3) em 32cm pode ser resultado da construção de barragens no curso do rio, visando o aproveitamento dos recursos hídricos para o consumo humano, levando a uma alteração marcante no fluxo fluvial.

A carcinicultura, apesar de consolidada na região estuarina do rio Jaguaribe, não apresenta contribuições significativas no aporte de Hg para o estuário (Lacerda et al, 2013). Mesmo assim, o efeito antrópico pode ter tanta importância quanto o efeito climático sobre a hidrodinâmica e a sedimentação nesta camada mais recente.

A partir de 30 cm a densidade do sedimento volta a aumentar, sugerindo uma possível alteração climática. O aumento da densidade do sedimento leva também a uma menor deposição de matéria orgânica e de Hg. Apesar de o teor de matéria orgânica diminuir em direção à superfície, a influência do manguezal como sua fonte de origem continua acentuada. O manguezal contribui com cerca de 83% da matéria orgânica presente no sedimento em 22 cm de profundidade. No entanto, o domínio do manguezal sobre o fornecimento de matéria orgânica para o ambiente é perdido na superfície do perfil, quando aos 4 cm chega a apenas 51%, sugerindo que atualmente, a forçante marinha se faz mais presente e a matéria orgânica depositada no sedimento estuarino tem origem igualmente dividida entre o oceano e o manguezal.

Uma explicação para este fenômeno relacionado ao recente aumento da sedimentação de matéria orgânica de origem marinha em detrimento a sedimentação de matéria orgânica de origem terrestre é a teoria do “Paradoxo Ártico”, apresentada por Lacerda et al. (2012). Na referida teoria, Lacerda et al. (2012) sugerem que períodos secos mais prolongados alternados com períodos chuvosos cada vez menos intensos na atualidade resultam num bloqueio do fluxo fluvial pela maré, e num maior tempo de residência da água no estuário, aumentando também a mobilidade e reatividade de substâncias químicas, entre elas o mercúrio.

Figura 4.6 A) Perfil vertical da densidade do sedimento na seção 5. B) Perfil vertical da matéria orgânica na seção 5. C) Distribuição vertical da concentração de Hg total na seção 5. D) Razão Hg/MO



O período de 70 anos mostrou guardar inúmeros processos e eventos envolvendo a hidrodinâmica do estuário do Rio Jaguaribe, apesar de ser um intervalo de tempo relativamente curto.

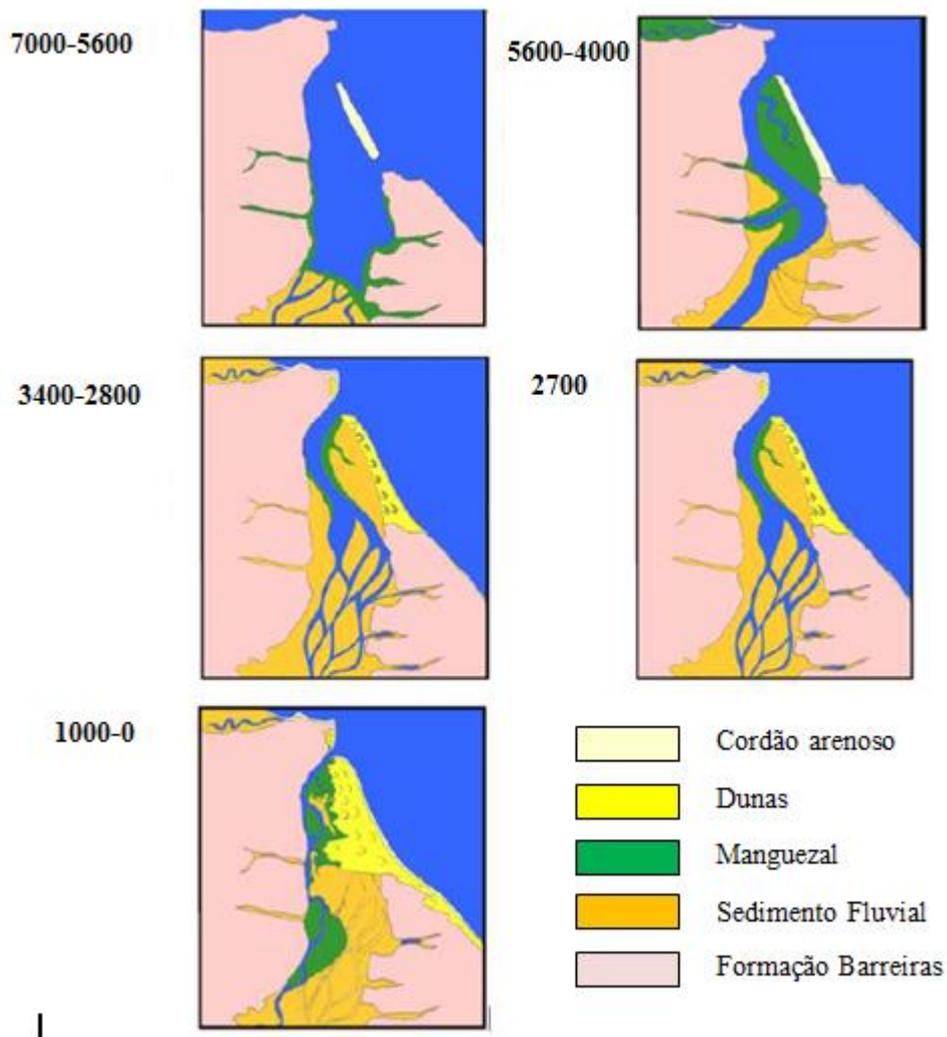
4.8 Evolução Paleambiental do Estuário do Rio Jaguaribe

O modelo de evolução paleambiental foi elaborado para o relatório final do projeto intitulado "Impactos das mudanças climáticas sobre os ecossistemas do Nordeste Brasileiro: Estudos na Bacia do Jaguaribe e nos ambientes costeiros associados", coordenado pelo pesquisador Luiz Drude Lacerda.

Para a interpretação do ambiente, foram utilizados vários testemunhos sedimentares longos, entre eles o testemunho CE1309. A análise conjunta com outros testemunhos retirados em locais estratégicos (Figura 3.1) possibilitou a remontagem do sistema estuarino da bacia do Jaguaribe nos últimos 7000 anos. As mudanças na paisagem são

marcantes e mostram, principalmente, o recuo da influência marinha sobre a sedimentação, além da significativa diminuição do fluxo fluvial após sua expansão em tempos remotos. A figura 4.10 mostra de forma esquemática as principais alterações ambientais desencadeadas por alterações climáticas na região.

Figura 4.7 Modelo de evolução paleoambiental do estuário do rio Jaguaribe proposto por Bruno Turcq. Os números na porção superior esquerda de cada imagem referem-se às prováveis idades das paisagens. Para o desenvolvimento do modelo, outros testemunhos retirados em locais diferentes também foram utilizados. Deste modo, foi possível a remontagem da evolução da paisagem ao longo do Holoceno.



Fonte: Turcq, B., 2016.

Há 7000 anos, a influência marinha era de tal magnitude que os sedimentos fluviais não chegavam à costa e ficavam restritos ao interior do continente. A alta salinidade da água marinha que adentrava a porção continental possibilitou o estabelecimento de

manguezais marginais. Neste período, o modelo concorda com os resultados do testemunho CE1309 para a matéria orgânica que, na base do testemunho, chega a ser inteiramente de origem marinha depositada no sedimento sob um contexto de domínio total da maré sobre o estuário.

Há 5000 anos, o fluxo fluvial aumenta de maneira a forçar um recuo da região de influência marinha. O estuário passa a ser dominado por sedimento típicos de manguezal barrados pelo cordão arenoso, favorecendo o adensamento de florestas de mangue na linha de costa. Mais uma vez as análises de composição isotópica do carbono orgânico mostram um início de contribuição terrestre mais significativa para a sedimentação local, basicamente proveniente do manguezal.

Segundo Vestena (2008), a quantidade de sedimento fluvial no ambiente é função do fluxo fluvial. O sedimento de origem fluvial começa a adentrar no estuário assoreando os manguezais, e há 3000 anos suprime quase que totalmente o sedimento de manguezal existente, restringindo-o a uma fina camada marginal ao canal principal do rio Jaguaribe nas proximidades de sua foz. É notável neste período o domínio fluvial sobre a sedimentação, onde uma rede de afluentes forma uma enorme área de inundação. Ainda neste período, o sedimento eólico começa a dominar toda a região leste adjacente ao estuário, a barlavento, dando origem a cada vez mais extensos campos de dunas.

Nos últimos 1000 anos o fluxo fluvial diminui abruptamente, reduzindo o sistema fluvial a um delgado canal principal com poucos afluentes. O surgimento de extensas faixas de manguezal no interior da porção continental indica que a salinidade no estuário é tamanha que justifique um aumento da influência marinha sobre o sistema. Mesmo com o denso manguezal fornecendo matéria orgânica constantemente, a origem do carbono orgânico na superfície do perfil (que representa os dias atuais) é 49% marinha.

Os dados do perfil CE1309 para os parâmetros estudados neste trabalho complementam e se completam com o modelo de evolução paleoambiental proposto.

5 CONCLUSÕES

Os indicadores geoquímicos utilizados foram capazes de refletir as mudanças paleoambientais ocorridas no estuário do Rio Jaguaribe e corroboram modelo recente proposto para a evolução paleoambiental do Estuário do rio Jaguaribe. As alterações na densidade do sedimento refletem as mudanças na hidrodinâmica do continuo continente-

oceano que parecem controlar a deposição da matéria orgânica. Porém, ocorreram claras alterações da origem desta matéria orgânica, com fontes terrestre, particularmente manguezais, e fontes marinha, se alternando ao longo do perfil, refletindo a hidrodinâmica estuarina do rio Jaguaribe, conhecidamente um estuário inverso onde as forçantes marinhas são significativas.

Em períodos mais recentes no Antropoceno, fica evidente a importância da ocupação antrópica da bacia, com aumento significativo das concentrações de Hg, que passam a refletir mudanças nos vetores antrópicos e não mais vetores naturais da bacia. Na porção mais superior do perfil, é possível que alterações devidas as mudanças climáticas já esteja afetando tanto a hidrodinâmica quanto a geoquímica do estuário do rio Jaguaribe.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. G.; SOUZA, C. M. M. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, 2012.

ANDRADE, C.L.N. de; CELINO, J.J.; GARCIA, K.S.; BARBOSA, R.M.; ESCOBAR, N.F.C. BIOGEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E METAIS EM UM MANGUEZAL NA ZONA ESTUARINA URBANA, BAHIA, BRASIL. **Revista Geonomos**, v. 2, n. 20, 2012.

BEHLING, H.; ARZ, H.W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in northeastern Brazil, inferences from marine core GeoB 3104-1. **Quaternary Science Reviews**, v. 19, n. 10, p. 981-994, 2000.

BERRÊDO, J.F.; COSTA, M.L. da; VILHENA, M.P.S.P; SANTOS, J.T. dos Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 1, p. 24-35, 2008.

BUTCHER, S.S., CHARLSON, R.J., ORIANI, G.H., WOLFE, G.V., Global Biogeochemical Cycles. **Academic Press, NY**, 377 pp, 1992.

CAMPOS, J. N. B.; STUDART, T.M.C.; LUNA, R.; FRANCO, S. Hydrological transformations in Jaguaribe River basin during 20th Century. **IN: Proceedings of the 20th Annual American Geophysical Union, Fort Collins Hydrology Days Publications**, v. 1, n. 1, 2000.

CANARIO, J.A.V. Mercúrio e monometilmercúrio na cala do norte do estuário do tejo: diagênese, trocas com a coluna de água e interações com o biota. 246 pp. **Dissertação**.

Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2004.

CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R.B.; SOLORZANO, L.; CARDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R.R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 43, n. 6, p. 781-800, 1996.

COSTA, B.G.B.. **Distribuição de Mercurio (Hg) em Sedimento, Água e Biota na Região de Influência dos Efluentes da Carcinicultura na Gamboa do Cumbe-Rio Jaguaribe-Ceará-Brasil.** 2009. Tese de Doutorado. <http://www.teses.ufc.br/>.

DEAN JR, W.E. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. **Journal of Sedimentary Research**, v. 44, n. 1, 1974.

EMBRAPA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS. **Manual de métodos de análise de solo.** Embrapa, 1997.

HORVAT, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples in regional and global mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. **W. Baeyens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev (Eds.), Kluwer, Dordrecht**, pp. 1-31, 1996.

JACKSON, T.A., Mercury in aquatic ecosystems In: Metal metabolism in aquatic environment; **W.J. Langstron, M.J. Bebianno (Eds); Chapman & Hall Lda. Publishers: London, UK**, pp 77-138, 1998.

JENNERJAHN, T.C., ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. **Naturwissenschaften**, 89: 23–30, 2002.

LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; MARTINELLI, L.A.; OVALLE, A.R.C.; MOZETO, A.A., NOGUEIRA, F.B., VICTORIA, R.L.; ARAGON, G.T.; CUNHA, C.T; SILVA, C.A.R. Composição isotópica de carbono em componentes de um ecossistema de manguezal na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Ciência e Cultura**, **38**. 1714-1717, 1986.

LACERDA, L. D.; FITZGERALD, W. F. Biogeochemistry of mercury in wetlands. **Wetlands Ecology and Management**, v. 9, n. 4, p. 291-293, 2001.

LACERDA, L.D.; SANTOS, A.F.; MARINS, R.V. Emissão de Mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, 30(2): 366 – 369, 2007a.

LACERDA, L.D.. Biogeoquímica de contaminantes no antropoceno. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, 2007b.

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; DIAS, F.J.S.; SOARES, T.M. O Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 456-463, 2012.

LACERDA, L.D.; DIAS, F.J.S.; MARINS, R.V.; SOARES, T.M.; GODOY, J.M.O.; GODOY, M.L.D.P. Pluriannual watershed discharges of Hg into a tropical semi-arid estuary of the

Jaguaribe River, NE Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 11, p. 1719-1731, 2013.

LOH, P.S., Reeves, A.D., Harvey, S.M., Overnell, J., Miller, A.E.J. The fate of terrestrial organic matter in two Scottish sea lochs. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 76: 566–579, 2008.

MARINS, R. V.; LACERDA, L.D.; PARAQUETTI, H.H.M.; PAIVA, E.C. Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, southeastern Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 61, n. 1, p. 57-64, 1998.

MARINS, R.V.; FILHO, F.J.P.; MAIA, S.R.R.; LACERDA, L.D.; MARQUES, W.S. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, v. 27, p. 763-770, 2004.

MOLISANI, Mauricio Mussi; CRUZ, André Luiz Viana; MAIA, Luís Parente. Estimativa da descarga fluvial para os estuários do Estado do Ceará, Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 39, n. 1-2, p. 53-60, 2006.

MOREL, F.M.M.; KRAEPIEL, A.M.L.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annual review of ecology and systematics**, v. 29, n. 1, p. 543-566, 1998.

OLIVEIRA, R.C.B. **Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio jaguaribe, Nordeste do Brasil**. 2012. Tese de Doutorado.

OLIVEIRA, L.C.; SERUDO, R.L.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS, A.; ROCHA, J.C.; NETO, F.S.C. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química nova**, p. 274-280, 2007.

PEREIRA, M.D; SIEGLE, E.; MIRANDA, L.B. de; SCHETTINI, C.A..F. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: Estuário de Caravelas (BA). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 3, p. 427-444, 2010.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 319-331, 2004.

REZENDE, C. E; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; SILVA, C.A.R.; MARTINELLI, L.A. Nature of POC transport in a mangrove ecosystem: a carbon stable isotopic study. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 30, n. 6, p. 641-645, 1990.

RODELLI, M. R.; GEARING, J.N.; MARSHALL, N.; SASEKUMAR, A. Stable isotope ratio as a tracer of mangrove carbon in Malaysian ecosystems. **Oecologia**, v. 61, n. 3, p. 326-333, 1984.

SIQUEIRA, G.W.; APRILE, F.M. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica – Brasil. **Acta Amazônica** vol.42(2): 259 – 268, 2012.

SMITH, B.N.; EPSTEIN, S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. **Plant physiology**, v. 47, n. 3, p. 380-384, 1971.

TREMBLAY, L.B.; DITTMAR, T.; MARSHALL, A.G.; COOPER, W.J., COOPER, W.T. Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy. **Marine Chemistry**, 105:15–29, 2007.

TURCQ, B. Impactos das mudanças climáticas sobre os ecossistemas do Nordeste Brasileiro: Estudos na Bacia do Jaguaribe e nos ambientes costeiros associados. **Relatório Técnico**. 2016.

VERLENGIA, F.; GARGANTINI, H. Determinação de matéria orgânica em solos – estudo comparativo de métodos. **Boletim científico do instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**. Vol 27. Campinas. 1968.

VESTENA, Leandro Redin. **Análise da relação entre a dinâmica de áreas saturadas eo transporte de sedimentos em uma bacia hidrográfica por meio de monitoramento e modelagem**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

ZIEMAN, J.C.; MACKO, S.A.; MILLS, A.L. Role of seagrass and mangroves in estuarine food webs: temporal and spatial changes in stable isotope composition and amino acid content during decomposition. *Bulletin of Marine Science*. 35, 380-392, 1984.