



## GEOQUÍMICA DOS METAIS TRAÇO NOS SEDIMENTOS DOS CÂNIOS DO TALUDE CONTINENTAL DO ESTADO DE SERGIPE E ALAGOAS

*José do Patrocínio Hora Alves<sup>1</sup>; Carlos Alexandre Borges Garcia<sup>2</sup>; Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho<sup>3</sup> & Maria Eulália Rocha Carneiro<sup>4</sup>.*

**ABSTRACT** – In this work, the geochemical analysis was used to determine the origin and to identify the main factors which govern the distribution of trace metals in the canyons sediments of the continental slope of Sergipe and south of Alagoas, Northeast of Brazil. The total concentrations presented the following variations: Al (3,92 – 4,47 %), Fe (2,95 - 3,54 %), Ba (761,8 – 987,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cd (0,24 – 0,59  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Co (6,31 – 9,47  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cr (33,59 – 56,30  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu (12,59 – 15,98  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Mn (300,2 – 572,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ni (21,92 – 28,43  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb (33,59 – 56,30  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), V (61,71 – 74,29  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e Zn (40,48 – 67,75  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). In general, a clear tendency of concentration variation with the depth was not observed. For most metals, no effect of seasonality was observed between the concentrations, except for Al and Mn, whose values were significantly different between dry and rainy periods. The superficial sediments of the Japaratuba canyon were significantly different from the surface sediments of the São Francisco canyon and showed distinct signatures for the trace elements. For the San Francisco canyon, the correlation matrix pointed to a continental origin for Ba, Co, Cu and Ni; an autochthonous process associated with the internal phytoplankton cycle for Cd, Cr and Pb, and an autogenic origin for Mn. While for the Japaratuba canyon an origin associated with detritus minerals, such as quartz and feldspar, was identified for Ba, Cu, Mn, Ni and Zn. It is also likely that some elements have been incorporated by physico-chemical processes and deposited along with the particulate material.

**Palavras-Chave** – Sedimento, cânion, talude continental Sergipe – Alagoas.

### 1 - INTRODUÇÃO

Os sedimentos são o principal compartimento de deposição e acúmulo de metais no oceano (Loring; Rantala, 1992). Os metais podem ser originários de fontes naturais (intemperismo da crosta terrestre e eventos hidrotermais), de fontes localizadas no continente (transporte atmosférico e o aporte fluvial) e de partículas formadas *in situ* por processos biológicos ou inorgânicos (Martin *et al.*, 1989; Palanques *et al.*, 1995; Douville *et al.*, 2002). As emissões de metais provenientes da queima de combustíveis fósseis têm longo alcance em função do

1) Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, e-mail: jphalves@uol.com.br

2) Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, e-mail: cgarcia@ufs.br

3) Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – SE, e-mail: larapalm15@gmail.com

4) Gerência de Avaliação e Monitoramento Ambiental, Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Melo, Rio de Janeiro-RJ, e-mail: eulaliacarneiro@petrobras.com.br



transporte atmosférico, sendo depositados em mar aberto. Mais de 80% de Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, As, Cr e Ni que entram no oceano são resultados da deposição atmosférica e mais da metade desse aporte vem de atividades antropogênicas (Libes, 2009).

A composição química do sedimento marinho reflete as suas fontes de origem, as diversas interações entre as fases particuladas e dissolvidas e as variações resultantes das reações diagenéticas que ocorrem na fase pós-deposicional (Hart, 1982; Calvert e Pedersen, 1993).

A maioria dos estudos de metais traço em sedimentos marinhos, tem se concentrado nas regiões costeiras e por isso, o conhecimento ainda é limitado, em relação às concentrações e distribuições desses elementos na plataforma continental remota e talude.

Os canhões submarinos são reconhecidos como rotas naturais de transferência preferencial de material particulado das zonas costeiras para o mar profundo (Canals et al., 2006; Palanques et al., 2006; de Stigter et al., 2007). Nesse trabalho a análise geoquímica foi usada para determinar a origem e identificar os principais fatores que governam a distribuição dos metais traço, nos sedimentos dos cânions São Francisco e Japaratuba, no talude continental de Sergipe e sul de Alagoas, Nordeste do Brasil.

## 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

A margem continental de Sergipe e Alagoas é caracterizada por uma plataforma relativamente estreita (18 - 42 km) e um talude íngreme e irregular cortado por dois grandes cânions submarino, o São Francisco e o Japaratuba. O talude começa a uma profundidade de 50 – 70 m e se estende até aproximadamente a isóbata de 3000 m, onde tem início o sopé continental (Fontes et al., 2017).

Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais, nas isóbatas de 50, 400, 700, 1000, 1300, 1900 e 3000m, em duas campanhas oceanográficas realizadas entre março a abril de 2013 (período chuvoso, SED3) e entre outubro a novembro de 2013 (período seco, SED4). A abertura das amostras foi realizada de acordo com o método USEPA 3052 (USEPA, 2013) e a quantificação de acordo com os métodos USEPA 3050B (USEPA, 1998a) e USEPA 3051A (USEPA, 1998b).

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios e o intervalo de concentração para os metais traço, nos sedimentos superficiais dos cânions do São Francisco e Japaratuba, coletados no período seco (SED3) e chuvoso (SED4). As concentrações dos metais apresentaram as seguintes variações: Al ( $3,92 - 4,47\%$ ), Fe ( $2,95 - 3,54\%$ ), Ba ( $761,8 - 987,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cd ( $0,24 - 0,59 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Co ( $6,31 - 9,47 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cr ( $33,59 - 56,30 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu ( $12,59 - 15,98 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Mn ( $300,2 - 572,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Ni ( $21,92 - 28,43 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb ( $33,59 - 56,30 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), V ( $61,71 - 74,29 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Zn ( $40,48 - 67,75 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).



<sup>1)</sup> e Li ( $22,66 - 26,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Em geral não foi observada, para a maioria dos metais, diferença significativa (método U Mann-Whitney,  $p=0,05$ ) entre as concentrações dos períodos seco e chuvoso, exceto para Al e Mn. Também não se observou, usando o teste de Kruskal – Wallis, uma tendência nítida de variação das concentrações dos metais com a profundidade.

Tabela 1 - Valores médios e intervalos de concentração para os metais traço nos sedimentos dos cânions São Francisco e Japaratuba, no talude continental de Sergipe e Sul de Alagoas.

Metal traço	Período seco (SED3)			Período chuvoso (SED4)		
	Média±desvio	Mínimo	Máximo	Média±desvio	Mínimo	Máximo
Al (%)	$4,13 \pm 0,16$	3,92	4,47	$4,02 \pm 0,15$	3,81	4,30
Fe (%)	$3,26 \pm 0,20$	2,95	3,54	$3,22 \pm 0,21$	2,93	3,57
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$847,0 \pm 70,4$	761,8	987,8	$837,4 \pm 78,2$	739,1	1001,2
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$0,40 \pm 0,10$	0,24	0,59	$0,39 \pm 0,10$	0,23	0,56
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$8,12 \pm 0,87$	6,31	9,47	$7,91 \pm 0,89$	6,01	9,29
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$45,51 \pm 7,03$	33,59	56,30	$44,63 \pm 7,04$	32,27	54,04
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$13,95 \pm 1,13$	12,59	15,98	$13,58 \pm 1,06$	12,10	15,36
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$444,6 \pm 116,8$	300,2	572,7	$472,8 \pm 124,2$	318,4	612,3
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$24,64 \pm 2,20$	21,92	28,43	$24,34 \pm 2,10$	21,38	27,40
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$45,50 \pm 7,02$	33,59	56,30	$44,70 \pm 7,29$	32,47	55,92
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$67,62 \pm 3,08$	61,71	74,29	$66,37 \pm 3,51$	59,73	73,99
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$54,63 \pm 10,07$	40,48	67,75	$53,56 \pm 9,62$	38,94	65,57
Li ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$24,78 \pm 1,16$	22,76	26,40	$24,39 \pm 1,29$	22,66	26,56

Os resultados da Análise de Componentes Principais (ACP), aplicada aos dados dos sedimentos dos cânions indicaram que as duas primeiras componentes principais juntas explicaram 99,7 % (PC1 75,4 %; PC2 24,3 %) da variância total. Os pesos de cada metal e a localização das amostras no plano de coordenadas formadas pelas componentes PC1 e PC2 estão apresentados na Figura 1. A primeira componente (PC1) está fortemente associada ao Mn (peso = 0,974) e a componente CP2 está fortemente associada ao Ba (peso = 0,972). Observa-se na Figura 1 que todas as amostras do cânion do São Francisco (C) estão fixadas no lado positivo do PC1, ou seja, diferenciam-se significativamente das amostras do cânion do Japaratuba (E), por apresentarem concentrações mais elevadas de Mn. A PC2 separou as amostras pela profundidade, evidenciando a redução das concentrações do Ba com o aumento da profundidade. Portanto, em relação ao conteúdo dos metais traço, os sedimentos superficiais do cânion do rio São Francisco são estatisticamente diferentes dos sedimentos superficiais do cânion do rio Japaratuba, e a diferença está associada prioritariamente ao conteúdo de Mn.

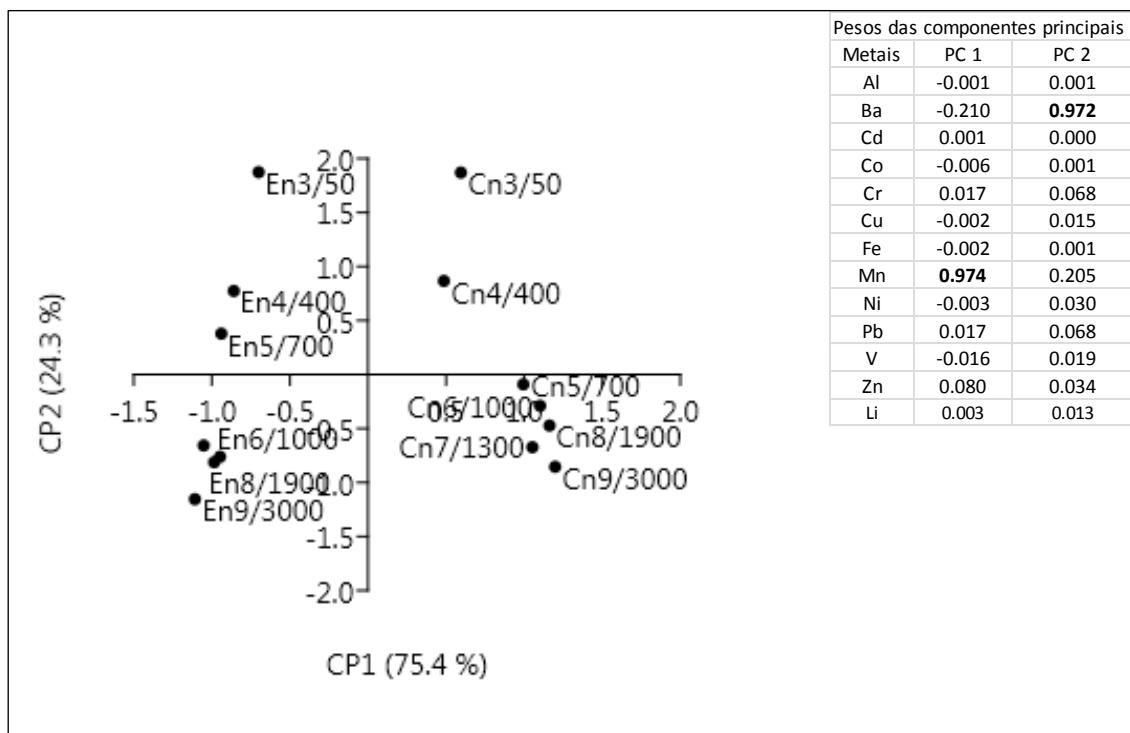


Figura 1 - Localização das amostras dos sedimentos dos cânions no plano formado pela CP1 e CP2 e pesos dos metais na composição de cada componente (Código: C= cânion São Francisco, E=cânion Japaratuba, n3-9(número da amostra)/profundidade em metro).

Para tentar entender a origem e o transporte dos metais traços foi construída uma matriz de correlação de Spearman (não mostrada) com as concentrações dos metais traço e os valores das frações granulométricas. Distintas assinaturas foram identificadas, provavelmente representando a variabilidade natural das rochas de origem e/ou os diferentes processos envolvidos na associação desses metais aos sedimentos.

Para os sedimentos do cânion do São Francisco observaram-se correlações significativas e elevadas entre o Ba e o Al, e com o silte ( $r^2 = 0,75 - 0,96$ ). O Ba, Co, Cu e Ni também mostraram correlações elevadas e significativas com o Li ( $r^2 = 0,79 - 0,86$ ), com o silte ( $r^2 = 0,86 - 0,96$ ) e entre eles ( $r^2 = 0,92 - 1,00$ ). As correlações com a fração fina (silte) e com o Al e Li sinalizam para uma origem continental desses elementos, associados aos aluminossilicatos (correlação com Al) e outros minerais da fração fina, tais como quartzo e micas (correlação com Li).

O Cd, Cr e Pb nos sedimentos do cânion do São Francisco, só mostraram correlações entre si ( $r^2 = 0,89 - 1,00$ ), sugerindo uma origem comum e um processo de deposição autóctone associado ao ciclo interno do fitoplâncton. Na zona costeira do Atlântico NE (Península Ibérica) o fitoplâncton foi a principal fonte autóctone de metais traço para os sedimentos (Prego et al.,



2013). Os metais traço dissolvidos no ambiente são adsorvidas às células superiores do fitoplâncton, atingindo uma concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) de 0,2 – 3,8 de Cd, 7 – 42 de Cu, 1,9 – 9,4 de Fe, 5 – 14 de Ni, 14 – 26 de Pb, 0,3 – 6 de V e 0,7 – 0,9 de Zn (Prego et al., 2013). Entretanto, apenas o Cd parece ter a mesma origem nos sedimentos do cânion do Japaratuba.

O Mn nos sedimentos do cânion do São Francisco, não exibe correlação com os outros elementos traço e nem com as frações granulométricas, e nesse caso a deposição autigênica tem sido a mais provável. Comportamento semelhante foi observado em sedimentos do cânion de Nazaré/Portugal (Oliveira et al., 2011) e em sedimentos do talude continental da Mauritânia/África (Nolting et al., 1999).

Nos sedimentos do cânion do Japaratuba, ocorreram correlações significativas entre Ba, Cu, Mn, Ni e Zn ( $r^2 = 0,78 - 1,00$ ), desses metais com o Li ( $r^2 = 0,79 - 0,93$ ), e nenhuma correlação com as frações finas, sugerindo uma origem associada a minerais detritais, tais como quartzo e feldspato. O Cr, Pb e V mostraram correlações significativas apenas com as frações finas, silte e/ou argila e nesse caso, o mais provável é que esses elementos tenham sido removidos da água do mar por processos físico-químico e incorporados ao material fino particulado depositando-se no sedimento de fundo junto com eles. O fato é que muitos constituintes introduzidos no mar estão fortemente associados ao transporte e deposição do material particulado (Puig et al., 1999).

O Fe e Zn nos sedimentos do cânion do São Francisco e Al e Fe nos sedimentos do Japaratuba não apresentaram correlações com os outros elementos traço e apontam para uma origem independente, possivelmente associada à erosão nas paredes dos próprios cânions.

As únicas correlações significativas com o carbonato foram registradas para o V nos sedimentos do cânion do São Francisco e para o Co nos sedimentos do cânion do Japaratuba apontando para uma origem biogênica.

## 4 - CONCLUSÕES

A análise de significância (Mann – Whitney) mostrou não haver efeito de sazonalidade para a maioria dos metais aqui estudados (Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e Li) com exceção de Al e Mn, cujas concentrações foram significativamente diferentes entre os períodos seco e chuvoso.

A Análise de Componentes Principais aplicada ao conjunto dos dados separou as amostras dos sedimentos do cânion do Japaratuba das amostras dos sedimentos do cânion do São Francisco. Portanto, em relação aos metais traço, os sedimentos superficiais do cânion do Japaratuba são significativamente diferentes dos sedimentos superficiais do cânion do São Francisco.

Distintas assinaturas foram identificadas para os elementos traço nos sedimentos superficiais dos cânions do Japaratuba e São Francisco. No cânion do São Francisco a matriz de correlação



apontou uma origem continental para Ba, Co, Cu e Ni; um processo autóctone associado ao ciclo interno do fitoplâncton para Cd, Cr e Pb, e uma origem autigênica para o Mn. No cânion do Japaratuba nenhuma correlação significativa com as frações finas foi observada para o Ba, Cu, Mn, Ni e Zn, sugerindo uma origem associada a minerais detritais tais como quartzo e feldspato. Enquanto Cr, Pb e V mostraram correlações significativas apenas com as frações finas, é provável nesse caso, que esses elementos tenham sido incorporados por processos físico-químicos ao material particulado e depositado junto com eles.

## BIBLIOGRAFIA

- CANALS, M. PUIG, P. DURRIEU DE MADRON, X.; HEUSSNER, S.; PALANQUES, A.; FABRES, J. (2006). *Flushing submarine canyons*. Nature, v.444, p.354–357.
- CALVERT, S.E., PEDERSEN, T.F. (1993). *Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record*. Marine Geology, v.113, p.67–88.
- FONTES, L.C.S.; KOWSMANN, R.O.; PUGA-BERNABÉU, A. (2017). *Geologia e geomorfologia da bacia de Sergipe-Alagoas*. São Cristóvão, Editora UFS, 256 p. (COLEÇÃO MARSEAL 1).
- DE STIGTER, H.C.; BOER, W.; DE JESUS MENDES, P.A.; JESUS, C.C.; THOMSEN, L.; VAN DEN BERGH, G.D.; VAN WEERING, T.C.E. (2007). *Recent sediment transport and deposition in the Nazaré canyon, Portuguese continental margin*. Marine Geology, v.246, p.144–164.
- DOUVILLE, E.; CHARLOU, J. L.; OELKERS, E. H.; BIENVENU, P.; JOVE COLON, C. F.; DONVAL, J. P.; FOUQUET, Y.; PRIEUR, D.; APPRIOU, P. (2002). *The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids*. Chemical Geology, v.184, p.37–48.
- HART, B. T. (1982). *Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review*. Hidrobiologia, v.91, p.299 – 313.
- LIBES S. M. (2009). Introduction to Marine Biogeochemistry, 2nd ed. Elsevier, Burlington, MA, p. 269, 274. In: Marsh, D. L. Trace Metals in Sediments on the Continental Margin of the Northwest Atlantic Ocean. Dissertação de Mestrado. Wright State University, 2013.
- LORING D. H., AND RANTALA R. T. T. (1992). *Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter*. Earth-Sci. Rev., v.32, p.235–283.
- MARTIN, J.M.; ELBAZ-POULICHE, F.; GUIEU, C.; LOYNE-PILOT, M.D.; HAN, G. (1989). *River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview*. Marine Chemistry, v.28, p.159–182.



NOLTING, R.F.; RAMKEMA, A.; EVERAARTS, J.M. (1999). *The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d' Arguin (Mauritania)*. Continental Shelf Research, v.19, p.665 – 691.

OLIVEIRA, A.; PALMA, C.; VALENÇA, M. (2011). *Heavy metal distribution in surface sediments from the continental shelf adjacent to Nazaré canyon*. Deep-Sea Research II, v.58, p.2420–2432.

PALANQUES, A.; DÍAZ, J.I.; FARRÁN, M. (1995). *Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): the role of sources, currents, pathway sand sinks*. Oceanol. Acta, v.18, p.469–477.

PREGO, R.; SANTOS-ECHEANDIA, J.; BERNÁRDEZ, P.; COBELO-GRACIA, A.; VARELA, M. (2013). *The metals in the NE Atlantic coastal zone of Finisterre (Iberian Peninsula): Terrestrial and marine sources and rates of sedimentation*. Journal of Marine Systems, v.126, p.69 – 81.

PUIG, P., PALANQUES, A., SANCHEZ-CABEZA, J.A., MASQUÉ, P. (1999). *Heavy metals in particulate matter and sediments in the southern Barcelona sedimentation system (North-western Mediterranean)*. Marine Chemistry, v.63, p.311-329.

USEPA. Method 3050B. 1998a. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>. Acesso em: mai. 2018.

USEPA. Method 3051A. 1998b. Disponível em: <http://www.epa.gov/SW-846/3051a.pdf>. Acesso em: mai. 2018.

USEPA. Method 3052. 2013. Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf>. Acesso em: mai. 2018.

## AGRADECIMENTOS

Ao Projeto MARSEAL, coordenado pelo CENPES/PETROBRAS em parceria com a Universidade Federal de Sergipe e com apoio financeiro da PETROBRAS.