

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

***DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DE  
FUNDO DE DRENAGEM NA ÁREA DOS CAMPOS PETROLÍFEROS  
DE CANTO DO AMARO E ALTO DA PEDRA, MOSSORÓ (RN)***

**ÉDILA DA SILVA PEREIRA**

**Recife – PE  
Janeiro de 2010**

**ÉDILA DA SILVA PEREIRA**

***DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS  
SUPERFICIAIS DE FUNDO DE DRENAGEM NA ÁREA DOS  
CAMPOS PETROLÍFEROS DE CANTO DO AMARO E ALTO DA  
PEDRA, MOSSORÓ (RN)***

Dissertação de Mestrado apresentada  
como requisito à obtenção do título de  
Mestre em Geociências, na Área de  
Concentração de Geologia Sedimentar  
e Ambiental, pela Universidade Federal  
de Pernambuco.

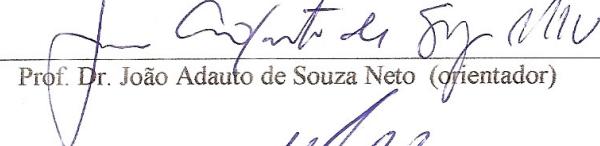
**Orientador: Prof. Dr. JOÃO ADAUTO DE SOUZA NETO**

Recife – PE  
JANEIRO, 2010

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE  
FUNDO DE DRENAGEM NA ÁREA DOS CAMPOS PETROLÍFEROS DE CANTO DO  
AMARO E ALTO DA PEDRA, MOSSORÓ (RN).

ÉDILA DA SILVA PEREIRA

Aprovada:

  
Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto (orientador) 29/01/2010

  
Prof. Dr. Marcelo Reis Rodrigues da Silva 29/01/2010

Prof. Dr. Germano Melo Júnior 29/01/2010

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P429d Pereira, Édila da Silva.

Distribuição de metais pesados em sedimentos de fundo de drenagem na área dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, Mossoró / Édila da Silva Pereira. – Recife: O Autor, 2010.  
viii, 67 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2010.  
Inclui Referências Bibliográficas e anexos.

1. Geociências. 2. Geoquímica Ambiental. 3. Elementos Químicos. 4. Sedimento de Fundo. 5. Campo Petrolífero. 6. Canto do Amaro e Alto da Pedra. I. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2011-094

## DEDICATÓRIA

Esta dissertação é dedicada ao meu companheiro, amigo, irmão e esposo Robson José Silva, que viveu comigo a ansiedade da construção da mesma assim como as dificuldades e os impulsos da desistência. Sempre me incentivou e acreditou no sonho da conclusão do mestrado. Fez-me acreditar que era capaz de chegar ao fim – Quantas vezes no impedido de 2 anos pensei em desistir, mas ele me fez acreditar que era possível e confiei, agora estou aqui ao fim de um longo trabalho. Acreditando que todos os sonhos são realizáveis.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela graça concedida; aos meus familiares, com apreço aos meus pais, que sempre me apoiaram e incentivaram; ao meu esposo, que participou desta construção ao meu lado; ao meu orientador, que com paciência e dedicação me instruiu; aos meus amigos, que estiveram junto comigo nesta jornada e aos órgãos que financiaram e tornaram possível este trabalho, como o Projeto *Monitoramento, Diagnóstico e Gestão Ambiental de Áreas de Risco através do Levantamento de Informações Territoriais Básicas, Temáticas e Sócio-Econômicas em Áreas Onshore da Bacia Potiguar* (MARISCO / REDE 5 – PETROMAR; Vigência: Outubro/2002 - Junho/2005; Financiado pela FINEP-CTPETRO-REDE 05 PETROMAR-Projeto 05.2 MARISCO; aprovado no Edital CTPetro/CNPq-FINEP 03/2001, Convênio FINEP-FUNPEC nº 1277/01), e também ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado (Processo nº 134.647/2007-6).

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante.”

Charles Chaplin

## RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de analisar e avaliar concentrações de diversos elementos químicos (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, e Zr) nos sedimentos de drenagem, na época seca e úmida, na região sob influência dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e de Alto da Pedra, próximos à Mossoró (RN).

Como resultados foram elaborados mapas e gráficos com a distribuição espacial das concentrações dos elementos químicos no sedimento investigado. Estas concentrações foram comparadas com as obtidas em sedimento de uma estação de amostragem representativa do *background* da área, situada sob o mesmo substrato geológico dos campos petrolíferos, mas sem influência da rede de drenagem investigada.

Os elementos químicos com provável fonte antropogênica são As, Ba, Co, Cu, Li, Na, Sb, Sc, V e Zr, pois apresentam valores relativamente elevados em porções restritas na área. Destes, o As, Co, Sb, Sc e V podem ser decorrentes da exploração do petróleo, já que os mesmos usualmente são elementos-traços constituintes deste. O As, Ba, Li e Na podem também ser oriundos das atividades das salinas, abundantes na área.

O B, Ca, La, K, Mn, Mo e Sr devem refletir uma influência geogênica, já que apresentam concentrações anômalas aleatoriamente distribuídas. Isto é reforçado pelo fato de que estes elementos químicos (exceto Mo) são comuns no ambiente marinho, onde se formaram os calcários, substrato dominante da área.

**Palavras Chaves:** Geoquímica ambiental, elementos químicos, sedimento de fundo, campo petrolífero, Canto do Amaro e Alto da Pedra.

## ABSTRACT

This study aimed to analyze and evaluate concentrations of several chemical elements (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, and Zr) in bottom sediments, sampled in dry and wet seasons, in the region under influence of the Canto do Amaro and Alto da Pedra oil fields, which are situated about 13 km eastern from Mossoró town, in the state of Rio Grande do Norte.

The results were used to elaborate maps and graphs showing the spatial distribution of the concentrations of the chemical elements analyzed in the sediment investigated. These concentrations were compared with those obtained in the sediment from a sample station considered representative of the background values for the area. This station is located under the same geological substrate with respect to the studied oil fields, but without the influence of the drainage network of these oil fields.

The results suggest that the chemical elements came from a probable anthropogenic source are As, Ba, Co, Cu, Li, Na, Sb, Sc, V and Zr, since they have relatively high concentrations in restricted portions of the area studied. Among these elements, As, Co, Sb, Sc and V may come from the oil exploitation, since they are usually trace elements in the oil composition. The As, Ba, Li and Na can also come from the salt production, which is a relatively abundant activity in the area.

The B, Ca, La, K, Mn, Mo and Sr should reflect a geogenic influence, since they have anomalous concentrations randomly distributed in the area. This is corroborated by the fact that these chemical elements (except Mo) are common in the marine environment, where has formed the limestone that is the dominant substrate of the area.

**Keywords:** environmental geochemistry, chemical elements, bottom sediment, oil field, Canto do Amaro and Alto da Pedra.

## SUMÁRIO

Capítulo 1 – Considerações Gerais.	1
1.1 Introdução.	1
1.2 Objetivos.	2
1.2.1 Objetivos Gerais.	2
1.2.2 Objetivos Específicos.	2
1.3 Justificativa.	3
1.4 Metodologia.	5
Capítulo 2 – Aspectos Fisiográficos da Área de Estudo.	10
2.1 Localização da Área Estudada.	10
2.2 Clima.	11
2.3 Solo.	13
2.4 Vegetação.	15
2.5 Hidrografia.	15
Capítulo 3 – Aspecto Geológico da Área Estudada.	17
3.1 Descrição Detalhada das Formações Geológicas da Bacia Potiguar que Afloram na área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra.	19
Capítulo 4 – Toxicologia de Alguns Metais Pesados.	24
4.1 Característica de Fonte, Mobilidade no Ambiente Superficial Terrestre e Toxidade dos Metais Tratados no Trabalho	24
Capítulo 5 – Distribuição dos Elementos Químicos no campo petrolífero de Canto do Amaro e Alto da Pedra.	29
5.1 Avaliação da Qualidade dos Resultados.	30
5.1.1 Avaliação dos Resultados Época Seca.	31
5.1.2 Avaliação dos Resultados Época Úmida.	31
5.2 Distribuição dos Elementos Químicos Época Seca.	32
5.2 Distribuição dos Elementos Químicos Época Úmida.	34
5.3 Comparação das Concentrações dos elementos Químicos em relação aos Valores Internacionais de Referência	35
Capítulo 6 – Análise de Correlação com os resultados dos Elementos Químicos.	37
6.1 Correlação dos Elementos Químicos na Época Seca.	38
6.2 Correlação dos Elementos Químicos na Época Úmida.	48
Capítulo 7 – Possíveis Origens dos Elementos Químicos que Apresentam Anomalias em suas concentrações na Área Estudada.	55
7.1 Relação com as duas Estações Sazonais	60
Capítulo 8 – Considerações Finais.	62
Referências Bibliográficas.	64

Anexo 1 – Tabelas das Estações de Amostragens para Época Seca e Úmida.

Anexo 2 – Gráficos: Comparação da Concentração dos Elementos Químicos com seus Valores de *Background* na área Estudada.

Anexo 3 – Mapas de distribuição das concentrações dos elementos químicos na área de estudo.

Anexo 4 – Tabelas de Avaliação de Resultados.

Anexo 5 – Tabela completa de comparação dos elementos Químicos Estudadas nas duas Épocas sazonais

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Mapa de Localização da Área Estudada nos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, Com Localização das Estações de Amostragens deste Estudo.	8
Figura 2 – Valores da Média Mensal da Precipitação Pluviométrica no Período de 1997 – 2002 (em mm).	12
Figura 3 – Diagrama com a Precipitação Pluviométrica mensal entre 2000 a 2003. Ano da Coleta das Amostras deste estudo.	12
Figura 4 – Mapa dos Tipos de Solos da Área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra.	14
Figura 5 – Mapa dos Tipos de Vegetação da Área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra	16
Figura 6 – Mapa Geológico Simplificado da Bacia Potiguar (Adaptado por Petta <i>et al</i> , 2007). Mostra a Localização dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra.	19
Figura 7 – Mapa Geológico Simplificado da Área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (Adaptado por Petta <i>et al</i> , 2007).	22
Figura 8 – Localização do Mapa Geológico Simplificado na Área de Estudo (sobreposição da Figura 1 na Figura 7).	23
Figura 9 – Gráficos para aqueles elementos que apresentam fortes correlações positiva e negativa (Época Seca).	39
Figura 10 – Gráficos para aqueles elementos que apresentam fortes correlações positiva e negativa (Época Seca).	50

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2 – Elementos Químicos com Concentração Significativa em Relação ao <i>Background</i> na Área por Estação de Amostragem. A letra	34
---	----

“u” após o número significa Época Úmida.

Tabela 3 – Comparação das Concentrações dos Elementos Químicos Estudados na Área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra em valores Internacionais de Referência TEL e PEL. 36

Tabela 4 – Matriz de Correlação (Coeficiente de Spearman) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Seca. Elementos em verdes Fortes correlações, em amarelo correlações moderadas. 46

Tabela 5 – Matriz de Correlação (Coeficiente de Pearson) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Seca. Elementos em verdes Fortes correlações, em amarelo correlações moderadas. 47

Tabela 6 – Matriz de Correlação (Coeficiente de Spearman) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Úmida. Em verde as correlações fortes e em amarelo as moderadas. 53

Tabela 7 – Matriz de Correlação (Coeficiente de Pearson) envolvendo todas as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Úmida. Em verde as correlações fortes e em amarelo as moderadas. 54

Tabela 8 – Concentrações dos elementos químicos investigados para o Background, e valores mínimo, máximo e média para as estações de amostragem da área, com Desvio Padrão (DP) e o Desvio Padrão em %, referente à Época Seca. As concentrações de todos os elementos estão em mg.Kg-1, exceto onde indicado. Os elementos em letra azul apresentaram valores de DP% considerados elevados (>100), enquanto os em letra laranja apresentam valores moderados de DP%. 57

Tabela 9 – Concentrações dos elementos químicos investigados para o Background, e valores mínimo, máximo e média para as estações de amostragem da área, com Desvio Padrão (DP) e o Desvio Padrão em %, referente à Época Úmida. As concentrações de todos os elementos estão em mg.Kg-1, exceto onde indicado. Os elementos em letra azul apresentaram valores de DP considerados elevados, enquanto os em letra laranja apresentam valores moderados de DP. 58

Tabela 10 – Comparação simplificada das concentrações dos elementos químicos estudados nas duas épocas sazonais (Tabela completa no Anexo 5) 61

## CAPÍTULO 1 – Considerações Gerais

### 1.1 – INTRODUÇÃO

Dentre as atividades antrópicas a exploração de petróleo e gás é uma fonte potencial de impactos ambientais. Além do risco de acidentes durante a operação de poços, prospecção e perfuração, esta atividade pode constituir-se em fonte significativa, não só de hidrocarbonetos e derivados de petróleo, como também de partículas em suspensão e outras substâncias químicas, particularmente metais pesados. Estes metais ocorrem como componentes de fluidos de perfuração e do próprio petróleo, onde se encontram com diferentes concentrações dependendo do tipo e origem do petróleo (Pozebon *et al.*, 2005).

Compreendendo tal risco, a Petrobrás, por exemplo, vem tentando monitorar e prevenir desastres que podem trazer enormes prejuízos para o ambiente. Dessa forma tem aumentado as medidas preventivas e a implantação de recursos técnicos avançados que visam impedir que desastres aconteçam. De modo geral essa tem sido a tendência das empresas petroleiras: impedir que ocorram desastres. Assim a Gestão Ambiental que por muito tempo foi esquecida, em nome do crescimento econômico, hoje tem se tornado de uma necessidade vital, uma vez que o homem tem visto a necessidade de preservar o ambiente em toda escala de crescimento social (passando do urbanismo até a industrialização) (Manahan, 2005).

A Petrobrás, nas duas últimas décadas, aumentou consideravelmente suas atividades exploratórias na Bacia Potiguar, no estado do Rio Grande do Norte, de onde se extraem cerca de 8% do petróleo brasileiro. Esta empresa também vem aumentando suas obras de infra-estrutura e de apoio logístico, principalmente no que diz respeito aos projetos de implantação de dutos de óleo e gás, nos campos de exploração, em particular na região de Mossoró, onde se concentram os dois principais campos petrolíferos produtores em terra, a saber: Canto do Amaro e Alto da Pedra (Teódulo, 2004).

Estes campos petrolíferos ficam em uma região de clima semi-árido, vegetação de caatinga hiperxerófila, e próximos da zona urbana da Cidade de Mossoró. O Campo Petrolífero de Canto do Amaro é o segundo em exploração no Brasil. Por tudo discutido acima, considera-se justificável um estudo mais detalhado a cerca da distribuição geoquímica de vários elementos químicos, incluindo os metais pesados, na área, diagnosticando assim o estado atual das concentrações destes, que é o objetivo desse trabalho.

## **1.2 – OBJETIVOS**

### **1.2.1 – Objetivos Gerais:**

Fazer o diagnóstico do estado atual e a avaliação geoquímica das concentrações de vários elementos químicos, incluindo os metais pesados, nos sedimentos de fundo de drenagem da área sob influência dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra.

### **1.2.2 – Objetivos Específicos:**

- Fazer o diagnóstico geoquímico ambiental da região sob influência dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, a partir da obtenção das concentrações atuais de vários elementos químicos, incluindo os metais pesados (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, e Zr) em sedimentos de fundo de drenagem da área sob influência destes campos petrolíferos;
- Avaliar as concentrações obtidas comparando-as com os valores de *background* estabelecidos para a região (área branco), estimados a partir da composição dos sedimentos de fundo de drenagem amostrados em área sem influência da exploração de petróleo e da drenagem que atravessa a mesma, e tendo o mesmo substrato geológico da área dos campos petrolíferos;

- Avaliar a dispersão dos elementos químicos, a partir da análise de mapas de distribuição espacial das concentrações dos elementos químicos investigados na área.

### **1.3– JUSTIFICATIVAS DETALHADAS DO ESTUDO**

A contaminação química (de origem orgânica ou inorgânica) tem sido um grande problema para a população atual com o crescimento das indústrias de uma maneira geral, e em especial da indústria petroquímica. O crescente avanço tecnológico que essas indústrias trazem, hoje essencial para as necessidades do homem moderno, porém outras consequências são trazidas - a contaminação (Freire *et al.*, 2000; Teódulo, 2004). Define-se contaminação como qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio (Aguiar *et al.*, 2004; Manahan, 2005).

Tais indústrias necessitam para se manter, de energia que vem, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, liberando assim diversas substâncias que se incorporam à atmosfera (tais como óxidos, compostos de nitrogênio e enxofre, radionuclídeos e vários metais, como V, Cr, Pb, Ni, Cd, Mn) e precipitam atingindo os cursos d'água e o solo, chegando assim aos sedimentos de fundo de rio (Manahan, 2005).

As indústrias petroquímicas têm contribuído com o acúmulo de metais pesados no ambiente, pois os poluentes derivados de petróleo e dos produtos usados na sua extração e industrialização, como o Ba derivado dos fluidos de perfuração (Carls *et al.*, 1995), podem ser detectados nos sedimentos de fundo da maioria de rios que fluem próximo aos campos de exploração petrolíferos. Dentre esses poluentes estão os hidrocarbonetos, que podem ser oxidados ou decompostos pela ação das bactérias, e os metais pesados como Ba, Cr, Pb, Zn, Ni, V, Cu, Cd, Mn (e.g. Carls *et al.*, 1995; Metwally *et al.*, 1997; Macías-Zamora *et al.*, 1999), que não podem ser degradados e consequentemente são incorporados aos sedimentos. Do ponto de vista toxicológico, estes elementos

químicos adicionados ao petróleo durante o processo de produção e refino são considerados nocivos ao homem em teores elevados, e alguns deles podem sofrer comprovadamente biomagnificação ao longo da cadeia trófica (Manahan, 2005).

A introdução de metais nos sistemas aquáticos também ocorre naturalmente através de processos geoquímicos resultantes do intemperismo, porém a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria (Yabe, 1998). Assim se faz necessário o controle da industrialização, uma vez que os metais que contribuem ao crescimento industrial causam sérios danos à vida animal e vegetal.

Os sedimentos são constituídos, além de minerais, por diferentes substratos geoquímicos, dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos-traço. Estes substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica. A característica fundamental desses materiais (substratos) é que são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas. São reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que tais materiais podem liberar contaminantes, como consequência de trocas ambientais ou das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido, ação de bactérias, entre outros) do sistema, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e trocas de transferência na cadeia trófica (Cornell, 1984; Fifild, 1995).

Os constituintes químicos do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, dando formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas, como a conversão de arsenopirita em óxidos de ferro, que consequentemente contém arsênio associado. Os metais não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo assim ser re-distribuídos à coluna d'água através de alterações do meio. Assim sendo, a determinação de metais traços em sedimentos nos permitem detectar o acréscimo de contaminação que a água está sujeita, bem como aos organismos bentônicos (Fifild, 1995; Manahan, 2005).

Especificamente no âmbito deste estudo, ressalta-se que apesar dos campos petrolíferos investigados possuírem uma notória proximidade com a área urbana da cidade de Mossoró, distando cerca de 13 km a NE. Não se conhece até o momento, dados para uma avaliação criteriosa da contaminação química que esta atividade petrolífera possa oferecer ao ambiente e à população local.

Assim os resultados a serem obtidos com este trabalho são de fundamental importância para a população da área estudada, por permitirem a avaliação dos riscos ambientais a esta oferecida, decorrente das atividades de exploração de petróleo. Além disso, os resultados apresentados por este estudo promovem um melhor entendimento do sistema geoquímico envolvido (solo), da mobilidade e da dispersão de elementos químicos que possam estar relacionados às atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural sob condições de clima semi-áridas.

#### **1.4– METODOLOGIA DE TRABALHO**

A metodologia de trabalho adotada consistiu nas etapas de campo e de laboratório (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> etapas) descritas abaixo. Salienta-se que estas etapas foram desenvolvidas no âmbito do Projeto Monitoramento, Diagnóstico e Gestão Ambiental de Áreas de Risco através do Levantamento de Informações Territoriais Básicas, Temáticas e Sócio-Econômicas em Áreas *Onshore* da Bacia Potiguar (MARISCO / REDE 5 – PETROMAR; FINEP-CTPETRO). Como parte integrante desta dissertação, tem-se a 3<sup>a</sup> etapa, que se refere ao tratamento e à interpretação dos dados geoquímicos obtidos através do referido projeto.

##### **1<sup>a</sup> Parte: Em Campo**

➔ Identificação em mapa das drenagens que atravessam a área a ser estudada. E sobre essa drenagem, determinar uma malha de estações onde foram coletadas amostras de sedimento de fundo (Figura 1).

➔ Escolha de uma área com as mesmas características geológicas da região estudada, porém sem influência da exploração de petróleo dos campos em foco neste trabalho e da rede de drenagem que atravessa a área destes campos, para prover a assinatura geoquímica do *background* da área de estudo. Nesta área foi locada, portanto a estação considerada de *background* para a área. As concentrações dos elementos químicos investigados foram comparadas com a assinatura deste *background* considerado.

➔ Determinar as épocas do ano ideais para coleta das amostras, observando o comportamento da precipitação pluviométrica anual na área estudada: duas etapas de amostragem foram realizadas, uma no fim do período de maior pluviosidade (maio/2003) e outra no período mais seco (dezembro/2003), para se avaliar as concentrações mínimas e máximas, respectivamente, dos elementos químicos no sedimento de fundo.

## 2<sup>a</sup> Parte: Em laboratório

Para este trabalho foram coletadas amostras em 55 estações no período úmido e amostras em 65 estações no período seco. Em algumas dessas estações não foi possível se coletar material nas duas épocas do trabalho, por conta principalmente do adensamento da vegetação na Época Úmida, por exemplo. Foram coletadas oito amostras em duplicatas no campo nas estações 08, 21 e 26 na Época Úmida, e nas estações 15, 41, 51, 56 e 67 na Época Seca. As amostras foram do tipo compostas, sendo que em cada estação de amostragem foram coletadas 4-5 alíquotas em uma área de aproximadamente 5 m<sup>2</sup>, no centro do canal de drenagem. Como primeira etapa dessa fase, estas amostras foram pesadas e depois peneiradas utilizando-se peneiras de *nylon* a úmido, para se obter a fração fina dos sedimentos (menor que 63 µm). Esta dimensão das partículas é geralmente aceita como a fração onde se acumulam altas concentrações de contaminantes, e é equivalente em tamanho ao material em suspensão e permanece mais tempo no sistema fluvial (Mantel & Sappington, 1994).

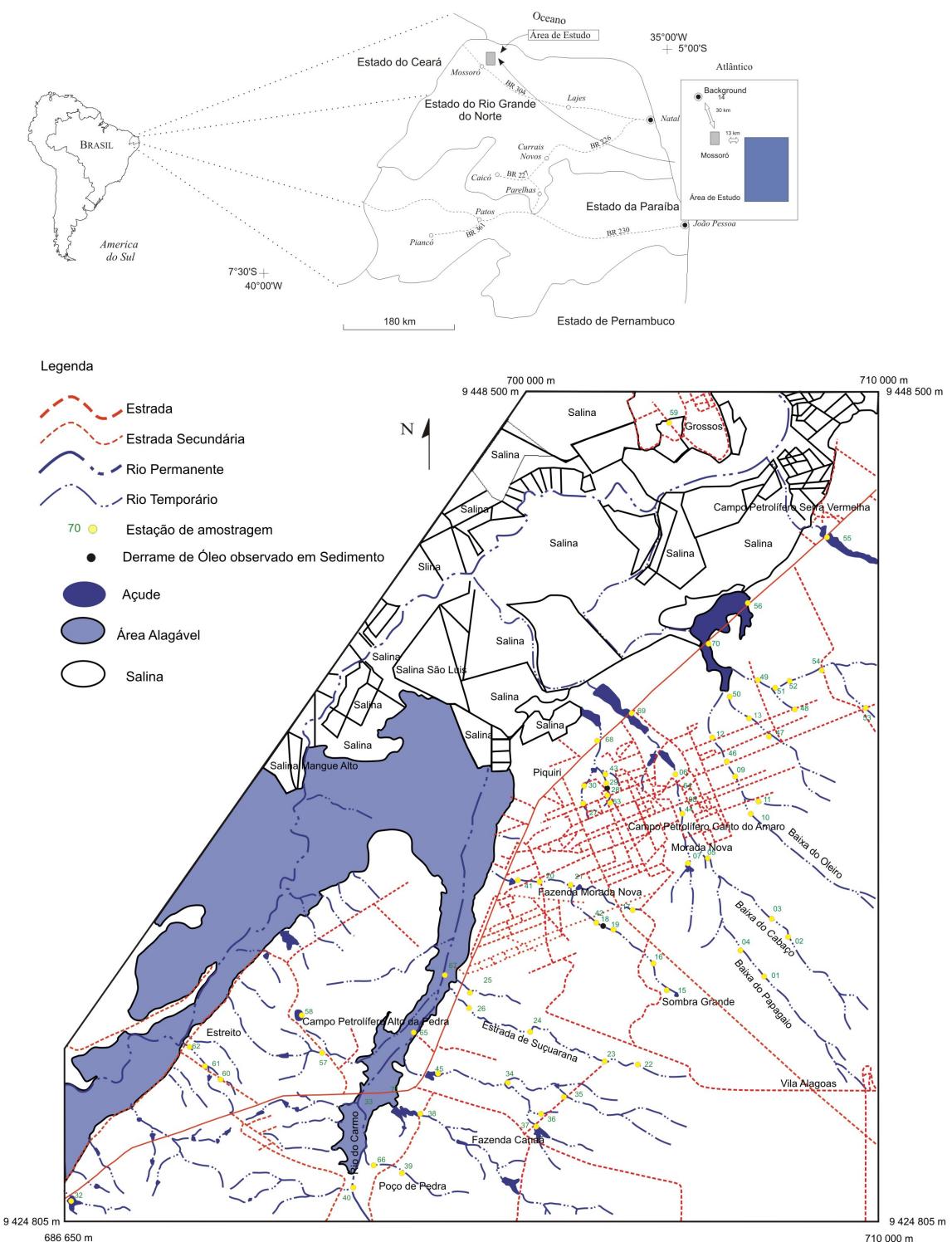
Das amostras coletadas, algumas não apresentaram quantidade suficiente de material fino após o peneiramento, sendo que, portanto foram

preparadas para análises amostras de 26 estações referentes à Época Úmida, e de 53 estações na Época Seca. Algumas dessas amostras foram separadas em duas alíquotas, fazendo-se assim três amostras em duplicatas de laboratório. Portanto tem-se para a Época Úmida 26 amostras, mais três duplicatas de campo e uma duplicata de laboratório. Para a Época Seca tem-se 53 amostras, mais cinco duplicatas de campo e duas duplicatas de laboratório.

O material fino obtido foi secado em estufa a 40 °C para evitar o risco de perda de alguns componentes geoquímicos de interesse, sendo posteriormente pesado para se calcular a porcentagem de sedimento fino em relação ao peso total da amostra, previamente registrado. Os procedimentos de preparação de amostras são aqueles descritos por (Mudroch & Azcue 1995; Kralik 1999).

Essa fração fina extraída da amostra foi dividida em três alíquotas.

Uma alíquota foi enviada para laboratório comercial da Lakefield-Geosol (Belo Horizonte) para análise geoquímica dos seguintes elementos químicos: Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, e Zr. Estas análises foram feitas digerindo-se as amostras com águia régia (HCl-HNO<sub>3</sub>, 3:1), e leituras feitas por espectrometria de plasma com emissão ótica acoplada (*ICP-AES*). Sabe-se que esta digestão química é considerada parcial, e que portanto alguns elementos químicos (e.g. Al, Sb, Sn, Ti, W e Zr) presentes em fases minerais do tipo resistatos, que não são completamente digeridas por esta digestão, não tem suas concentrações totais extraídas das amostras, mas apenas suas concentrações parciais.



**Figura 1.** Mapa de localização da área estudada nos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, com localização das estações de amostragem deste estudo (modificado de Barbosa *et al.*, 2007).

A outra alíquota do material foi aquecida em mufla a 360 °C para se estimar o teor de matéria orgânica contida na amostra, de acordo com a metodologia descrita por (Kralik, 1999).

A terceira alíquota do material foi centrifugada para se obter o teor da fração argila na amostra separando-se argila de silte, de acordo com a metodologia descrita por Mudroch & Azcue (1995). Estes dois últimos parâmetros são importantes, pois controlam a concentração dos elementos químicos (incluindo os metais pesados) no sedimento (Kralik, 1999).

### **3<sup>a</sup> Parte: Tratamento e interpretação dos dados geoquímicos**

Os resultados das análises geoquímicas referentes às Época Seca e Úmida foram colocados em mapas e diagramas de distribuição das concentrações de cada elemento químico (analisado em relação às várias estações de amostragem). A concentração referente ao *background* de cada um deles também foi colocada nos diagramas de distribuição.

Para interpretação e análise, foram considerados os elementos químicos que apresentaram concentrações acima daquelas do *background*. Para estes elementos químicos foram discutidas as prováveis fontes, sendo consideradas duas: a geogênica, para aqueles elementos químicos que apresentaram concentrações anormalmente elevadas em uma distribuição espacial aparentemente aleatória em relação às estações de amostragem sobre a influência direta das instalações dos campos petrolíferos investigados; e a antropogênica, para aqueles elementos químicos com concentrações anormalmente elevadas em uma distribuição espacial aparentemente controlada espacialmente pela influência direta dos campos petrolíferos.

Os mapas de distribuição das concentrações dos elementos químicos também permitem observar a dispersão espacial dos mesmos.

Foi também feita uma análise de correlação estatística envolvendo todos os elementos químicos investigados, gerando-se duas matrizes de correlação, uma para os resultados da Época Seca e outra para os da Época Úmida. Nestas matrizes, foram selecionados os coeficientes de Pearson (*r*) 95% de confiança (*p* < 0,05), igual ou superior a 0,8, em valor absoluto (ou seja,

positivo e negativo), por se considerar que representam fortes correlações mais significantes. Também foram feitos os coeficiente de correlação de Spearman, o qual é mais usado em geoquímica e assim analisado as diferenças para os dois métodos.

As correlações fortemente positivas foram interpretadas como uma assinatura da associação geoquímica da fonte dos elementos químicos envolvidos.

### → Escolha do Background

Neste trabalho optou-se por se estabelecer uma estação de amostragem que pudesse ter as concentrações dos elementos químicos consideradas como níveis naturais de referência para comparação com as concentrações de elementos químicos registradas na área dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra. Esta estação foi então considerada como background da área neste trabalho. Para escolha da localização desta estação optou-se por uma localização em uma porção sem influência das redes de drenagens que atravessam os campos petrolíferos investigados, e que estivesse situada sobre um mesmo substrato geológico em que está a área de estudo. Nesta estação considerada de background foi também amostrado o sedimento de fundo nas mesmas Épocas (Seca e Úmida) de amostragem da área. A estação de background (número 14; Figura 1) está localizada a cerca de 30 km a noroeste da cidade de Mossoró, em uma rede de drenagem sem influência dos campos petrolíferos estudados.

## CAPÍTULO 2: Aspectos Fisiográficos da Área de Estudo

### 2.1 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

A área de estudo compreende os campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, que distam cerca de 20 km do centro do município de Mossoró. Este município está localizado no noroeste do estado de Rio Grande

do Norte, a cerca de 260 km de Natal (Figura 1). As áreas que compreende os campos petrolíferos estudados possuem as seguintes coordenadas (Datum Córrego Alegre):

- 686.650 - 710.000 (W - E)
- 9.424.805 - 9.448.500 (S - N)

O acesso à área se dá pela BR-304 e as rodovias estaduais RN-103, RN-102 e RN-111 que cortam a área.

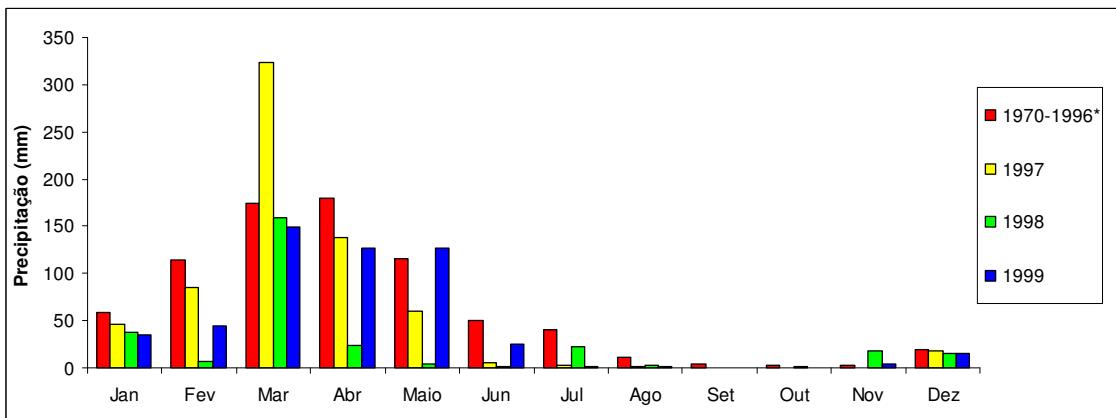
O Campo petrolífero de Canto do Amaro tem aproximadamente 250 km<sup>2</sup> de área, sendo identificadas cerca de 32 zonas portadoras de hidrocarbonetos em depósitos que variam de 450 a 1.000 metros de profundidade (Petta *et al.*, 2005). E o campo do Alto da Pedra tem uma área de 25 km<sup>2</sup>, sendo atravessado por rios sazonais e pelos rios Mossoró e Carmo, que são perenes (Barbosa *et al.*, 2007).

O campo petrolífero em apreço foi descoberto em novembro de 1985 com a perfuração do poço CM-1 RN (AnP, 2008). Os campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra estão localizados no município de Mossoró, cuja principal atividade econômica gira em torno do petróleo (Teódulo, 2004).

## 2. 2 – CLIMA

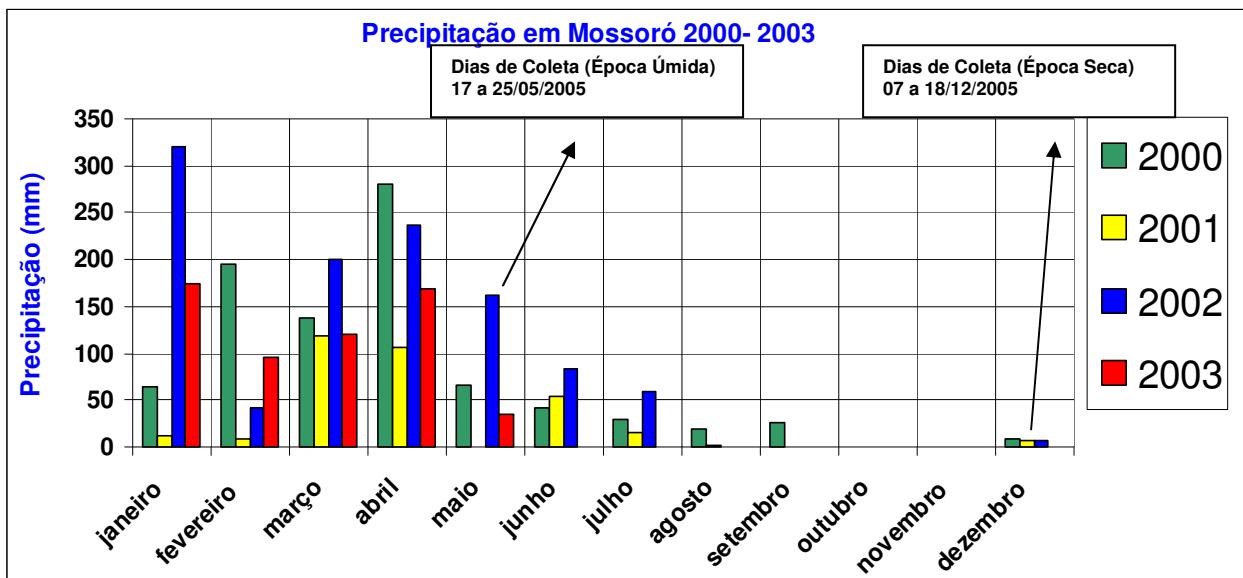
O clima do município de Mossoró, onde está localizada a área de estudo, é predominantemente semi-árido (tipo BSh da classificação de Köppen, 1948), seco e muito quente com estação chuvosa concentrada entre o verão e o outono, sendo que a estação seca abrange de 8 a 9 meses com um regime uniforme de chuvas. Entre janeiro e abril estão os meses dos maiores índices pluviométricos do ano. Em contra partida setembro e outubro são os meses de maior estiagem, meses mais secos. Dessa forma pode-se dizer que a precipitação é muito irregular durante o ano.

Este fato é exemplificado na Figura 2, que traz os valores históricos da precipitação para o período de 1970-1999, e pela Figura 3, a qual mostra a precipitação durante o período de coleta desse trabalho.



**Figura 2.** Valores da média mensal e mensal da precipitação pluviométrica no período de 1997- 1999 (em mm). \* Média de precipitação entre os anos de 1970-1996. Fonte: Estação Meteorológica Jerônimo Rosado (ESAM).

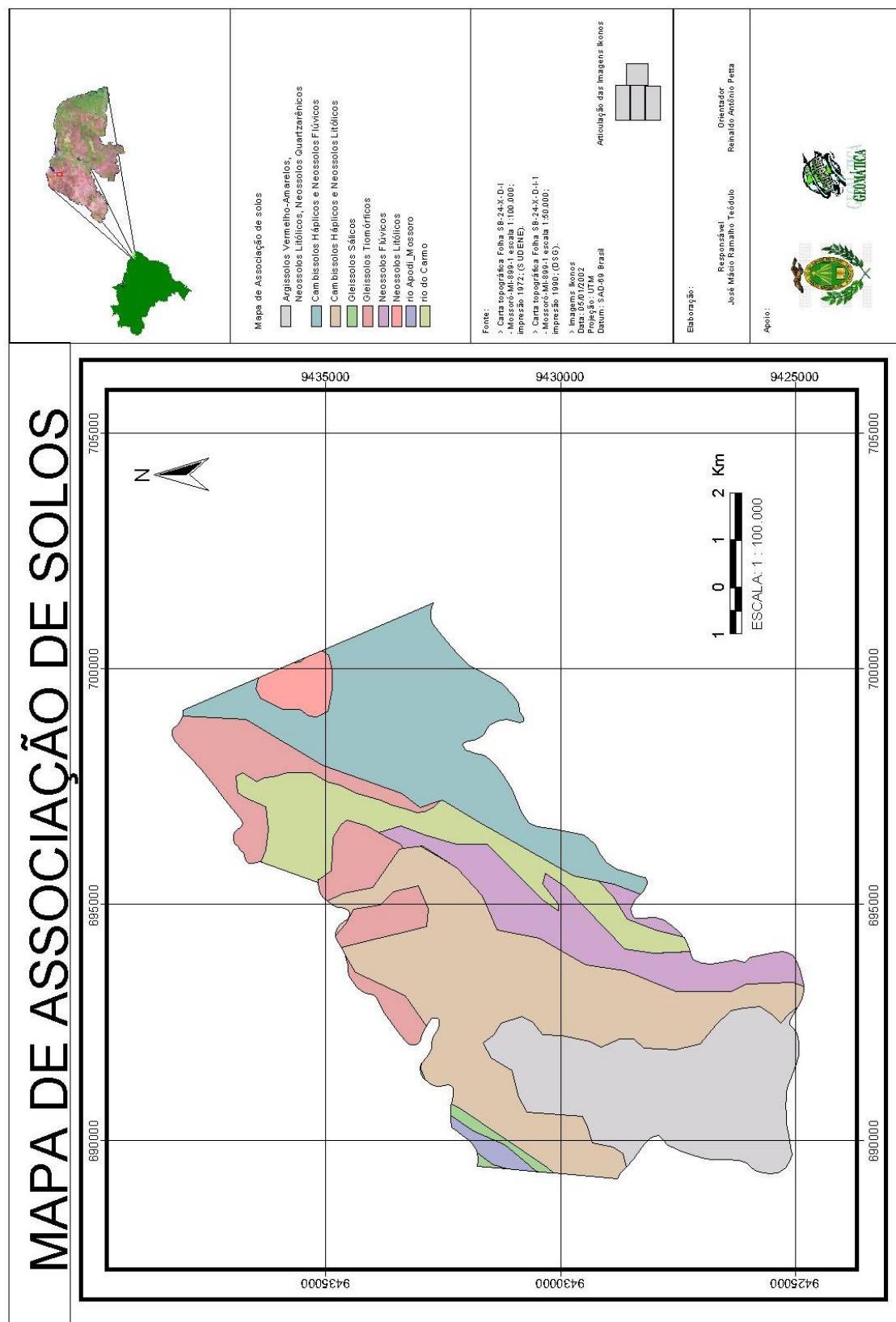
Os valores da umidade relativa do ar são maiores entre os meses de fevereiro e maio e menores entre junho e janeiro, acompanhando a curva de precipitação pluviométrica anual. Encontra-se na região os ventos predominantes do sentido nordeste, seguidos dos de sentido sudeste, com velocidades entre 7,2 a 21 km/h.



**Figura 3.** Diagrama com a precipitação pluviométrica mensal de 2000 a 2003, ano da coleta das amostras deste estudo. Dados fornecidos pela Estação climatológica da Escola Superior de Agronomia de Mossoró (ESAM).

## 2. 3 - SOLO

De acordo com a classificação da EMBRAPA-CNPS (1999) foram mapeados oito tipos de solo na área do campo petrolífero de Canto do Amaro e Alto da Pedra, sendo identificados como: Latossolo vermelho, Argissolo Vermelho Amarelo, Neossolo, Neossolo Litólico, Neossolo quartzarênico, Neossolo Flúvico, Gleissolo Tiomórficos e Cambissolos Háplicos (Figura 4). Pode-se dizer que tais solos são provenientes da associação dos relevos que expõem as rochas de idades plio-pleistocênicas e cretácicas, denominadas de formações Barreiras e Jandaíra (descritas em detalhe mais adiante).



**Figura 4.** Mapa dos tipos de solos da área dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (adaptado de Petta *et al.*, 2007).

## 2. 4 - VEGETAÇÃO

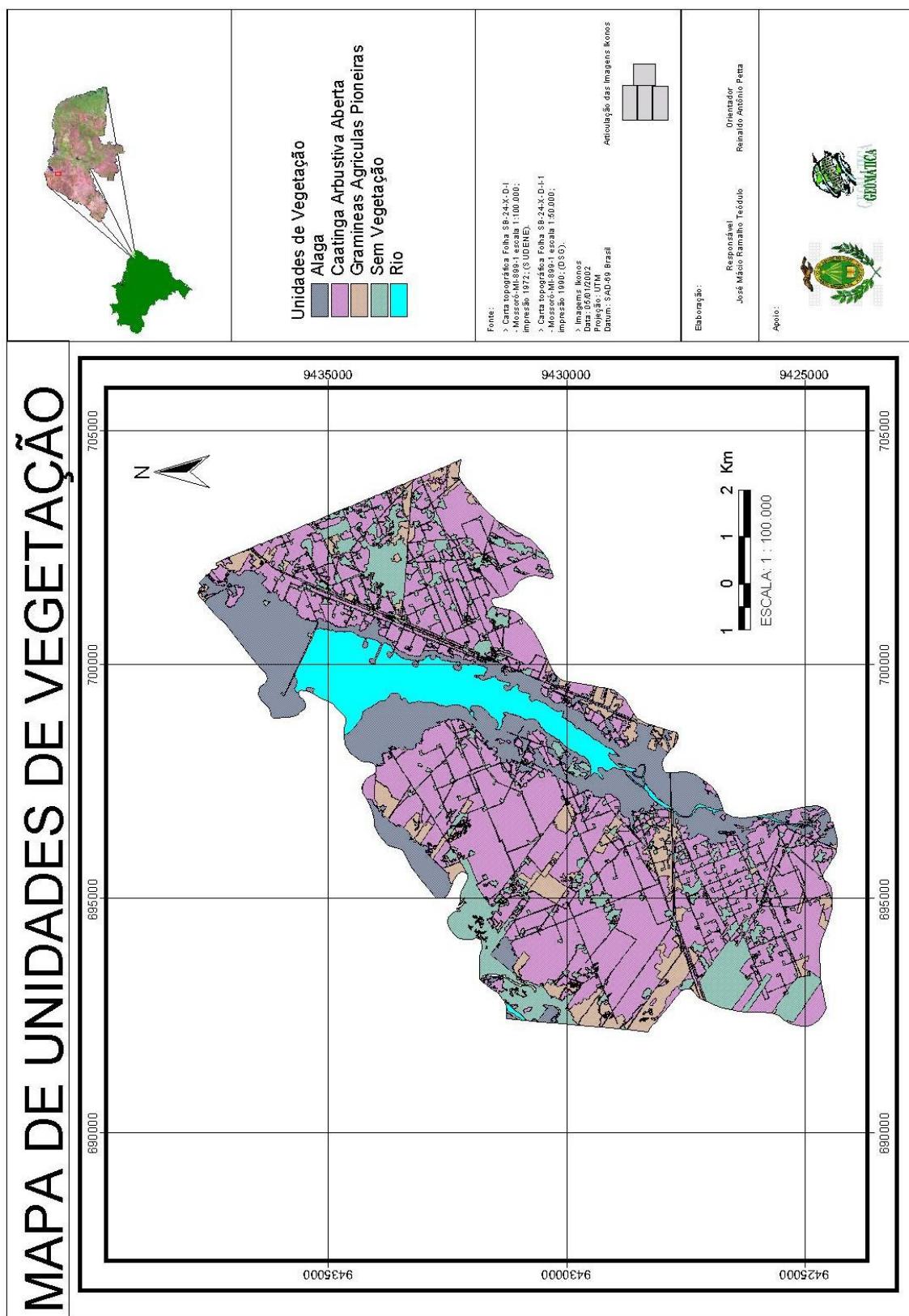
A vegetação predominante na área estudada é a Savana (caatinga), que é formada por plantas adaptadas para climas quentes e secos a climas semi-áridos ou tropicais, que sobrevivem com pouca água. Podem-se distinguir três tipos: Caatinga Arboreal, Caatinga fechada Arbustiva e Caatinga Aberta Arbustiva (Figura 6) (Teódulo, 2004).

## 2.5 - HIDROGRAFIA

O rio que atravessa a área de estudo é o Apodi-Mossoró, onde tem como principal efluente o rio do Carmo que é perene em seu baixo curso, e atravessa os campos petrolíferos estudados (Figura 1). Este rio atravessa os arenitos da Formação Açu (descrita em detalhe mais adiante), na porção imediatamente a sul da área estudada, e os calcários da Formação Jandaíra na porção envolvendo a área estudada.

O Rio Apodi-Mossoró possui um curso principal de 200 km, seguindo em direção a sua foz, no Oceano Atlântico. E tem uma vazão de 360 milhões de m<sup>3</sup>/ano, tendo seu escoamento iniciado em março, atingindo 74 milhões de m<sup>3</sup>, e apresentando volume máximo em abril de 140 milhões de m<sup>3</sup>. Em seguida diminui drasticamente nos meses seguintes chegando a anular nos meses de novembro a fevereiro. Este rio é caracterizando como temporário em seu alto e médio curso, sendo perene em seu baixo curso, graças a pequenas represas no município de Governador Dix-Sept Rosado, cerca de 50 km a sul de Mossoró.

A bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró tem aproximadamente 18.100 km<sup>2</sup>. Este rio cruza a cidade de Mossoró na direção SW-NE possuindo um aspecto sinuoso com diversas lagoas próximo às suas margens. Sua várzea tem largura variando de 500 a 1.000 metros, estreitando em direção ao centro da cidade de Mossoró. (Petta *et. al.*, 2007).



**Figura 5.** Mapa dos tipos de vegetação da área dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (adaptado de Petta *et al.*, 2007).

### CAPÍTULO 3: Aspectos Geológicos da Área Estudada

Os campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra estão inseridos na Bacia Potiguar. Esta bacia sedimentar tem uma área de 48.000 km<sup>2</sup> correspondendo à parte emersa, 21.500 km<sup>2</sup> à plataforma, e 26.500 km<sup>2</sup> ao talude. Esta bacia abrange o estado do Rio Grande do Norte e do Ceará e é limitada pelas coordenadas 35° e 38° de longitude oeste e 4°50' e 5°50' de latitude sul (Bertani *et al.*, 1990). A mesma possui significativa importância na economia regional, uma vez que é a primeira colocada em produção terrestre e a segunda maior produtora nacional de petróleo.

A Bacia Potiguar é do tipo interior de idade neocomiana (144 – 119 Ma) que comporta um sistema de *rifts* que ocorrem no nordeste Brasileiro. Trata-se de uma bacia marginal que resultou do esforço da formação do Oceano Atlântico, processos ocorridos no Mesozóico durante a ruptura do Gondwana. Ela pode ser dividida em quatro seqüências: Mega seqüência Mesozóica *Rift* (Formação Pendência), Grupo de seqüência transicional Mesozóica (formações Alagamar e Pescada), Grupo de seqüências de transgressão Flúvio-marinha (formações Açu, Ponta do Mel, Ubarama e Jandaíra) e grupo de seqüências Regressivas Flúvio-marinha (formações Guamaré, Tibau e Barreiras). Completando este último grupo está a seqüência de sedimentos Quaternários (Figura 8) (Bertani *et al.*, 1990). Essa divisão em quatro grupos é vista de forma diferente por Araripe e Feijó (1994), que divide o pacote sedimentar da Bacia Potiguar em três grandes grupos da base para o topo: o Areia Branca, o Apodi e o Agulha. Neste trabalho optou-se por utilizar o agrupamento proposto por estes últimos autores, uma vez que se trata de um estudo mais recente e muito aceito pela comunidade científica.

**O Grupo Areia Branca** é formado pelas formações Pendência e Pescada, de idade neocomianas (144 – 119 Ma) e constituído predominantemente por rochas clásticas, representa a fase *rift* da bacia. Tratam-se de sedimentos de ambiente fluvial, lacustre, deltáico e leques aluvionais. Ao final da fase *rift*, está a Formação Alagamar, de idade aptiana (119 -113 Ma), de características também fluviais, deltáico e lagunar, que se

depositou sobre uma discordância angular. Representa a fase de transição da bacia de um ambiente continental para um ambiente marinho de margem passiva. É constituída por calcarenitos, calcilutitos ostracoidais e folhelhos.

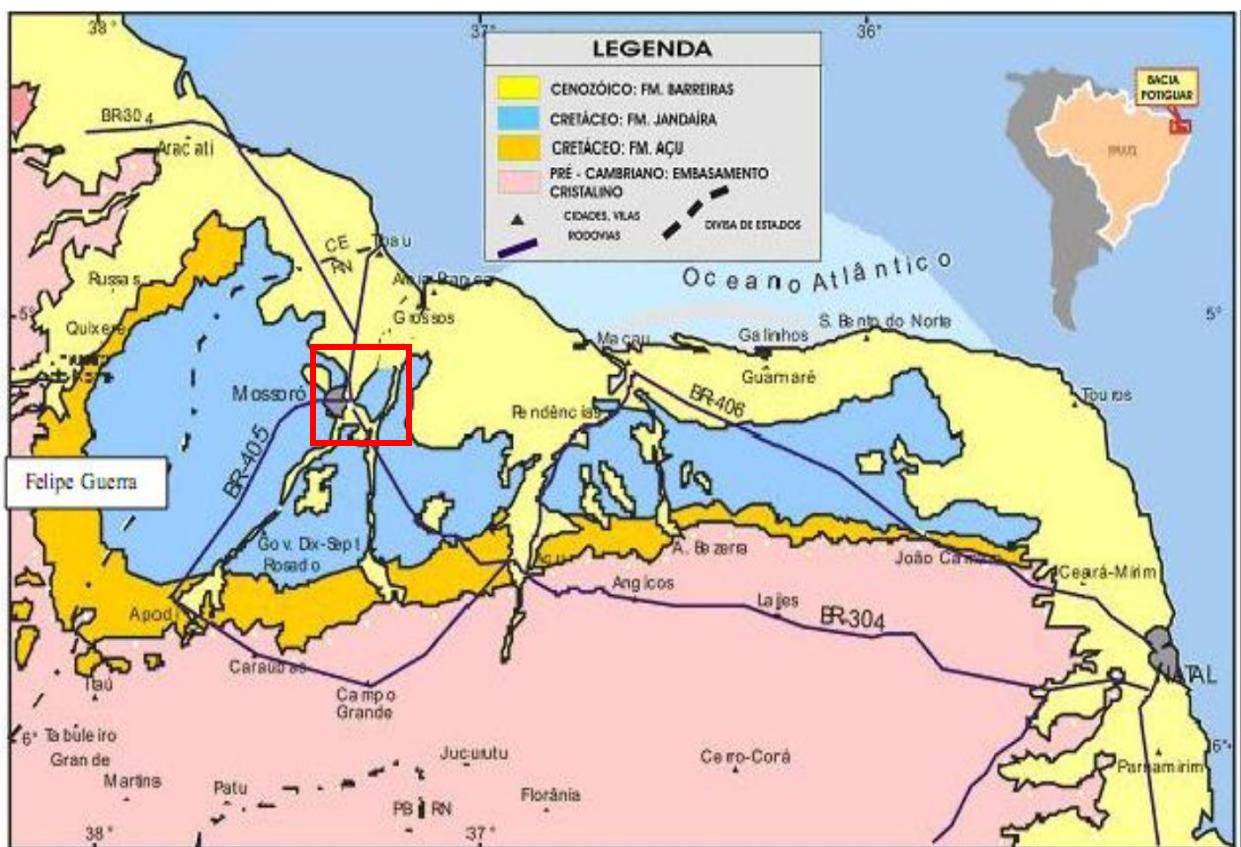
**O Grupo Apodi** é composto pelas formações Açu, Ponta do Mel, Quebradas e Jandaíra, de idade albaniana (113 – 97,5 Ma) a campaniana (84 - 74,5 Ma), que constituem uma seqüência transgressiva iniciada com sedimentos continentais clásticos, principalmente arenitos e pelitos, que gradam para sedimentos de plataforma rasa e carbonatos. A seqüência termina com os folhelhos e carbonatos da Formação Jandaíra, que afloram na porção *onshore* da Bacia Potiguar.

Na porção *offshore* da bacia, ocorre o **Grupo Agulha** onde se encontram as formações Ubarana, Guamaré e Tibau de idade campaniana a terciária (84 – 66,4 Ma), que correspondem à seqüência progradacional composta por sedimentos siliciclásticos, carbonatos, folhelhos e turbiditos (Soares, 2003).

Esta bacia tem limites ao sul, leste e oeste com rochas do embasamento cristalino, ao norte com o Oceano Atlântico (isóbata de 2.000 m) e ao noroeste com o alto de Fortaleza, que a separa da bacia do Ceará. A Bacia Potiguar desenvolveu-se sobre um substrato de rochas pré-cambrianas pertencentes à Província Borborema, cujos lineamentos estruturais apresentam direção principal NE-SW, além de um importante sistema de zonas de cisalhamento E-W e NE-SW (AnP, 2008).

Seu arcabouço estrutural é constituído basicamente de quatro feições morfo-estruturais, relacionadas com os grandes eventos tectônicos que afetaram a mesma: grabens e altos internos, relacionados às fases de estiramento crustal (*rift*), e plataformas rasas do embasamento e talude, relacionadas à fase de deriva continental. Na porção emersa da bacia os *grabens* apresentam direção geral NE-SW, sendo margeados por duas plataformas rasas denominadas de Aracati (a oeste) e Touros (a leste). Na porção submersa a direção predominante das feições estruturais é NW-SE, por

efeito de uma tectônica transtensional dextral em resposta ao processo de separação continental América do Sul-África (Matos, 1992 e Soares, 2003).



**Figura 6.** Mapa geológico simplificado da Bacia Potiguar (Adaptado de Petta et al., 2007). Mostra a localização dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (área marcada como quadrado em vermelho).

### 3.1 – DESCRIÇÃO DETALHADA DAS UNIDADES GEÓLOGICAS DA BACIA POTIGUAR QUE AFLORAM NA ÁREA DOS CAMPOS PETROLÍFEROS DE CANTO DO AMARO E ALTO DA PEDRA

Como já foi citado neste capítulo a Bacia Potiguar é formada pelas formações: Pendência, Pescada, Alagamar, Açu, Ponta de Mel, Quebradas, Jandaíra, Ubarama, Guamaré, Tibau e Barreiras. Sendo que na porção emersa desta bacia, região da mesma onde está inserida a área de estudo, aflora apenas três formações: Açu, Jandaíra e Barreiras, como pode ser visto na Figura 8 e complementado pela Figura 9 (o mapa geológico simplificado da

área de estudo), onde se observam as Formações acima citadas. Estas três formações estão descritas sucintamente abaixo:

- **Formação Açu**

A Formação Açu é constituída por sequências de arenitos muito finos a conglomeráticos, intercalados com folhelhos, siltitos e argilitos, os quais se sobrepõem discordantemente à Formação Alagamar e interdigitam-se lateralmente com os calcarenitos da Formação Ponta do Mel. Por outro lado, está sotoposta concordantemente pelas rochas carbonáticas da Formação Jandaíra (Araripe & Feijó, 1994).

- **Formação Jandaíra**

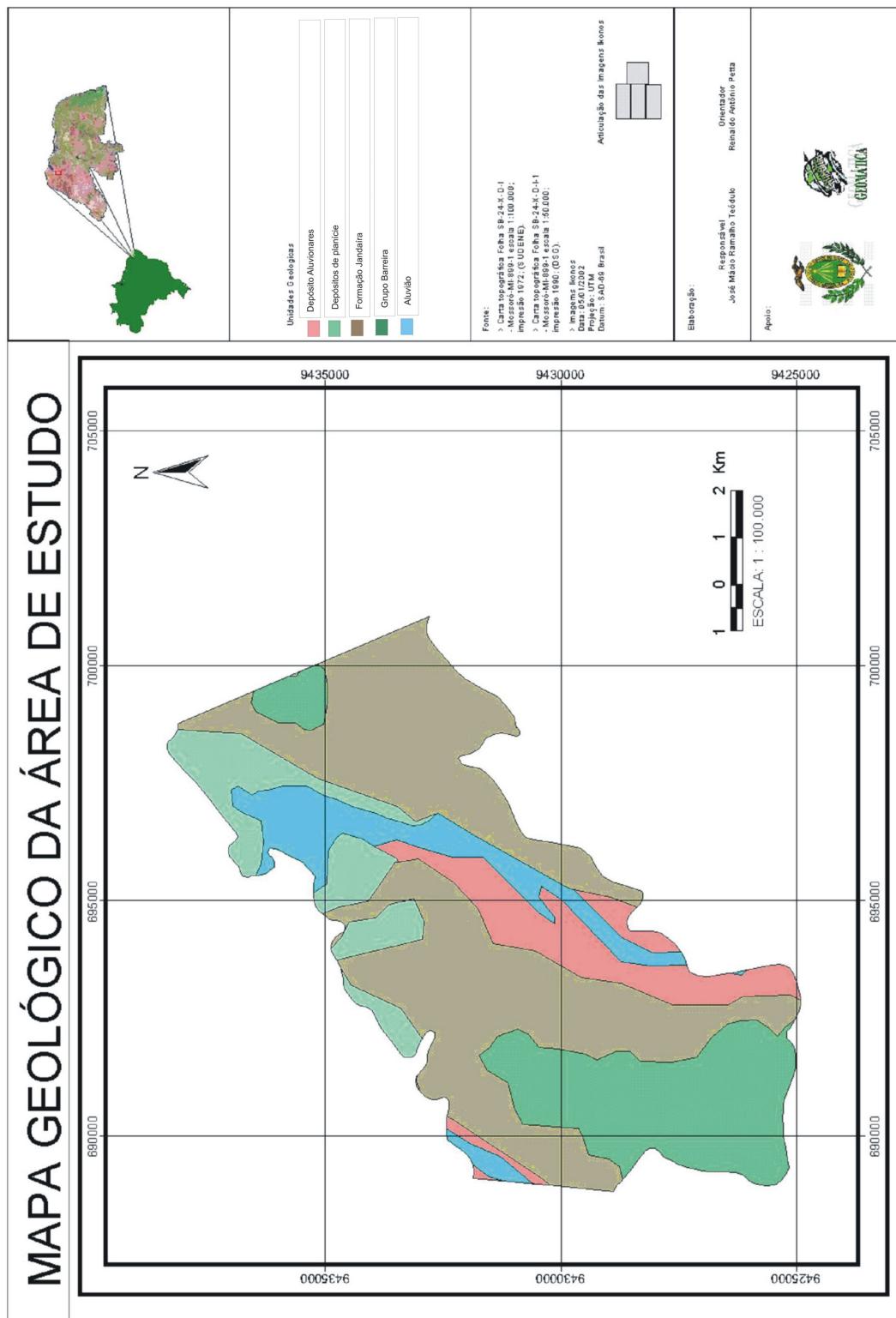
A Formação Jandaíra repousa concordantemente sobre os arenitos da Formação Açu (Sampaio & Scheller, 1968). Trata-se de uma seqüência carbonática que se interdigita lateralmente na parte inferior com os arenitos da Formação Ubarana (Araripe & Feijó, 1994). Está parcialmente recoberta na porção emersa da bacia por rochas da Formação Barreiras, enquanto na porção submersa encontra-se em contato com rochas carbonáticas e siliciclásticas das formações Ubarana, Tibau e Guamaré. É composta por pelitos e psefitos, com bioclásticos e intraclásticos, ocorrendo arenitos, folhelhos, margas e evaporitos intercalados. Estas rochas foram depositadas em ambiente de planície de maré rasa e mar aberto, entre o Turoniano e o Eocampiano (84 – 91 Ma). (Araripe & Feijó, 1994).

- **Formação Barreiras**

A Formação Barreiras constitui a unidade geológica de ocorrência mais expressiva da costa brasileira, aflorando desde o Estado do Rio de Janeiro até o Amapá. Trata-se de um depósito terciário que ocorre em uma faixa de direção geral NE-SW, interpondo-se entre domínios de rochas pré-cambrianas e sedimentos quartenários (Reis *et al.*, 1982). São depósitos formados essencialmente de sedimentos arenosos, com níveis de cascalho, intercalados

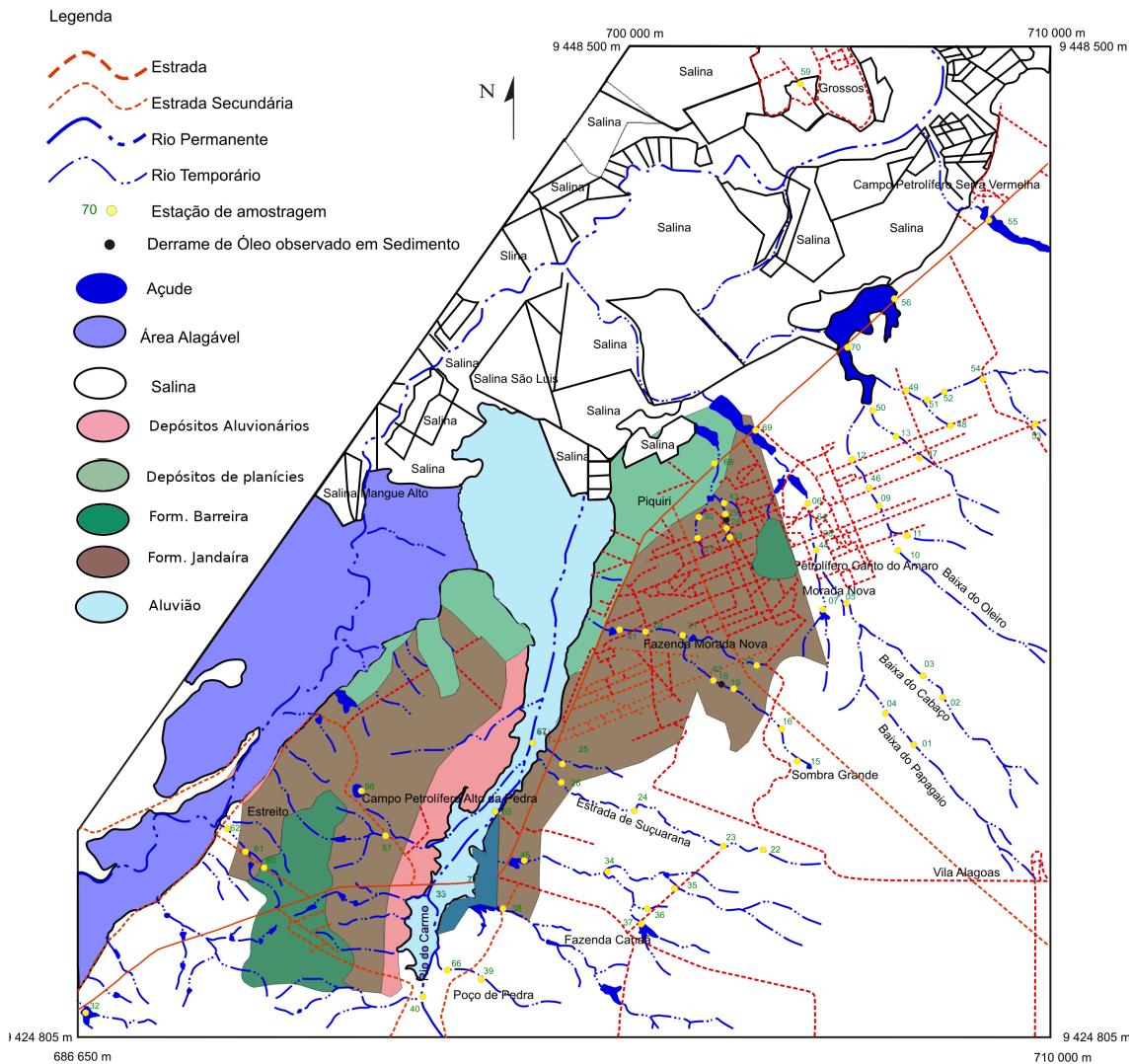
com sedimentos lamosos (silte e argila) com presença de óxido de ferro e cimento ferroargiloso (Reis *et al.*, 1982).

Os litotipos da Formação Barreiras são freqüentemente interpretados como sistemas deposicionais de leque aluvial e fluvial entrelaçado (e.g. Sousa, 2002; Morais *et al.*, 2005), em ambiente continental. Tais sistemas são bastante citados na literatura, e por vezes são considerados associados à presença de clima árido ou semi-árido que controlava as condições deposicionais.



**Figura 7.** Mapa geológico simplificado da área dos campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (adaptado de Petta *et al.*, 2007).

Para uma melhor visualização, a Figura 10 mostra a localização deste mapa geológico simplificado na área estudada.



**Figura 8.** Localização do mapa geológico simplificado na área de estudo (sobreposição da Figura 1 na Figura 9).

## CAPÍTULO 4: Toxicologia de Alguns Metais Pesados

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DE FONTE, MOBILIDADE NO AMBIENTE SUPERFICIAL TERRESTRE E TOXICIDADE DOS METAIS TRATADOS NO TRABALHO

Dentre todos os elementos químicos analisados (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, K, La, Li, Mg, Mo, Na, P, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zr), neste capítulo serão destacados alguns dos metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), considerados mais danosos do ponto de vista da contaminação ambiental de acordo com Manahan (2005). Salienta-se que todos os dados da literatura levantados abaixo foram obtidos em Pascalicchio (2000).

- **Cádmio**

**Associações:** Calcófilo associado ao Zn. Relação Zn/Cd 500 a 1 em rochas.

**Mobilidade:** Em ambientes mineralizado, relativamente imóvel, controlado por CdS, em ambiente não mineralizado. Relativamente móvel, concentração alta em águas doces quando comparada com rochas.

**Usos:** Utilizado em electroplateado por ser resistente a corrosão. Em soldadura, e fabricação de pilhas alcalinas. Em estabilizadores de cloretos de polivinil. Em lâmpadas fluorescentes e em semicondutores. Em fertilizantes que contem fosfato e superfosfatos, se tem reportado concentrações entre 9 e 36 ppm. Dessa forma é encontrado em resíduos de lixões e aterros sanitários.

**Função Biológica:** Não conhecida

**Toxicidade:** Muito tóxico. Acumula-se principalmente no fígado e rins. Inibe as funções das enzimas que contém o grupo sulfídrico (HS). Atravessa a barreira placentária e causa malformação. Interfere na reprodução. Causa danos vasculares nos testículos e conduz ao sarcoma testicular. Associado a enfermidade Itai-Itai (vale do rio Jintsu, Japão), caracterizada por danos nos rins e aspectos da síndrome de Fanconi em adultos. Osteomalacia, fraturas patológicas e dores ósseas. Associado a hipertensão em adultos.

- **Cromo**

**Associações:** Forte associação com Ni e Mg em rochas ultramáficas.

**Mobilidade:** Baixa

**Usos:** São usados como dicromatos, cromatos e sulfatos em curtumes, elaboração de tintas e decoração de porcelanas, entre outros. O acetato de cromo é usado como mordente (endurecedor) e emulsões fotográficas e para melhorar a sua estabilidade com a luz. Outros compostos são usados cromados.

**Função Biológica:** Essencial. Associado ao componente  $\beta$ -globulina proteína do plasma. Sua atividade biológica se associa a do  $\text{Cr}^{+3}$ . Funciona como fator da glucosa; relaciona com a insulina em seu papel biológico.

**Toxicidade:** Altamente tóxico como  $\text{Cr}^{+6}$ ; moderado como  $\text{Cr}^{+3}$ . Os compostos insolúveis são retidos nos pulmões por longos períodos podendo produzir câncer neste órgão.

- **Cobre**

**Associações:** Calcófilo. Associado ao Pb, Zn, Mo, Ag, Au, B, Se, Ni, Pt, As em depósitos sulfetados.

**Mobilidade:** Intermediária controlada pela absorção de óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e precipita em hidrólises em  $\text{pH} > 5,0$ .

**Usos:** Condutor de eletricidade. É usado em fios para circuitos, condutores, terminais entre outros. Em várias ligas metálicas: Bronzes, latões e outros. Formam vários compostos utilizados como fungicidas, inseticidas, algicidas; catalisadores, pigmentos em tinturas para barcos.

**Função Biológica:** É um dos mais importantes elementos-traço na nutrição de plantas. Essencial para todos os organismos. Ao menos 30 proteínas e enzimas contêm cobre. Entre as proteínas incluem: cérebro-cupreína, cerebroplasmina, ertrocuproteína, hemocupreína. Parece fazer relação entre a atividade celular e o cobre.

**Toxicidade:** Moderadamente tóxico aos mamíferos, muito tóxico as plantas; a maioria dos organismos o excreta. Em concentrações altas produz “catarro” gastrointestinal e se relaciona a hematocromatosis.

- **Ferro**

**Associações:** Siderófilo, Rochas ígneas maficas.

**Mobilidade:**  $\text{Fe}^{+2}$  moderada,  $\text{Fe}^{+3}$  muito baixa. Precipitam-se como Fe tóxicos em  $\text{pH} > 3$ , dentro de algumas condições apresenta suspensão coloidal de “Fe-óxidos hidratados” nos complexos orgânicos o ferro pode ser muito estável.

**Usos:** Como sais de sulfato férrico usa-se prioritariamente na produção de alumos e coagulantes em purificação de águas. O cloreto é um agente redutor e em preparação farmacêuticas. Outros compostos são usados em cerâmicas, semicondutores elétricos, catalisadores, entre outros. Fontes antropogênicas produzem resíduos em mineração, fundições e combustão de carvão.

**Função Biológica:** Essencial a todos os organismos. Necessário para síntese enzimática de clorofila em plantas; em animais é essencial como constituinte do sangue. O corpo contém entre 4 e 5g; a maioria está unido à proteína, na forma de compostos hemo (hemoglobina e mioglobina) ou no hemo (ferratina e transferina). As maiores concentrações estão no baço, fígado e coração.

**Toxicidade:** Ligeiramente tóxico, não se conhecem efeitos nocivos por água que contém ferro. Estas apenas possuem sabor desagradável e podem produzir precipitados.

- **Manganês**

**Associações:** Litófilo, Mg e Fe em silicatos e óxidos.

**Mobilidade:** Baixo a intermediário, exceto em ambiente redutor-ácido de pântanos e lamoso onde o Mn pode ser mobilizado com facilidade.

**Usos:** Nas indústrias de ferro e ligas de aço, como ferromanganeso, silício-manganeso e maganina. Seus compostos são usados como manufaturados de pilhas secas, pinturas, tintas, corantes fogos de artifício, fertilizantes, branqueadores e desinfetantes.

**Função Biológica:** Essencial a todos os organismos. A forma biologicamente ativa é  $\text{Mn}^{+2}$ . É um nutriente essencial para as plantas. Está amplamente distribuído nos tecidos e fluidos corporais. No plasma do sangue humano se encontra unido a  $\beta$ -globulina. A única proteína que contém o Mn é a piruvato carboxilasa. Ativas inúmeras enzimas. A deficiência em animais causa

anomalia no esqueleto. Os glóbulos vermelhos aumentam o nível de manganês em pacientes com artrite reumática.

**Toxidade:** Moderadamente tóxico, podendo afetar o sistema nervoso central. Em água causa mau sabor, deposita-se nos alimentos ao cozinhar, além de produzir manchas e descoloração de roupas. Dá lugar ao crescimento de alguns microorganismos. E já se apresentou como causa de envenenamento entre os mineiros.

- **Níquel**

**Associações:** Siderófilo, em menor grau calcófilo. Com Mg e Co em rochas ultramáficas e maficas; em depósitos de sulfuretos se encontra com o Co, Cu e Pt.

**Mobilidade:** Relativamente imóvel limitada por comprecipitação com limonita e hidrólise onde o pH > 6,5.

**Usos:** Em ligas com vários metais, geralmente resistente à corrosão (monel, 66% Ni-32% Cu). É utilizado em lâminas elétricas, no fabrico de moedas, fitas de instrumentos cirúrgicos e dental, nas baterias Ni-Cd, em caixas transmissão de esmaltes revestimento e como hidrogenação catalítica óleos e gorduras.

**Função Biológica:** Elemento-traço essencial (há ao menos uma metaloproteína que contém o Ni). Em enfermidades graves altera a concentração no plasma (aumenta o infarto do miocárdio), além de se encontrar em forma consistente em RNA de diferentes fontes.

**Toxidade:** Muito tóxico para as plantas, moderadamente tóxico aos mamíferos. As concentrações para produzir efeitos observáveis são muito maiores que as encontradas em águas.

- **Chumbo**

**Associações:** Calcófilo. Com Ag em depósitos de metais preciosos; Fe, Zn, Cu e Sb em outros depósitos de sulfetos.

**Mobilidade:** Relativamente baixa. Restrita pela tendência de adsorção em óxidos de Mn e Fe e insolúvel em matéria orgânica, formação de complexos orgânicos e aniónicos.

**Usos:** É utilizado em revestimentos tubo depósitos, quando requer flexibilidade e resistência à corrosão. Em solda. Como protetor de raios-X. Em baterias, em pigmentos para tintas, em vernizes e em artefatos eletrônicos.

**Função Biológica:** Não conhecida.

**Toxidade:** Muito tóxico às plantas. Veneno acumulativo para os mamíferos. Os tecidos e o sangue são compartimentos de uma troca rápida de chumbo enquanto o esqueleto faz essa troca lentamente. O chumbo causa transtornos na síntese de compostos hemo; inibe uma enzima que atua na síntese e porfirinas. Há relação entre a intoxicação com chumbo e a doença renal e do sistema nervoso. Provoca paralisia dos músculos dos olhos e músculos extensores das pernas e pés.

- **Zinco**

**Associações:** Calcófilo. Em base metálica e depósitos de metais preciosos com Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As e Se. Em alguns silicatos com Mg.

**Mobilidade:** Moderadamente alta limitada pela tendência de ser adsorvido por  $MnO_2$  e por matéria orgânica insolúvel. Em grandes quantidades pode ser tóxico.

**Usos:** Seus compostos são utilizados freqüentemente com o cloro e óxidos. O primeiro como preservativo de madeira, em peles secas, em fibras vulcanizadas, manufatura de papel, desodorantes, desinfetantes e em taxidermia. Os óxidos são usados como pigmento branco, em fotocopiadora, pinturas, vernizes e com cargas em cosméticos e fármacos.

**Função Biológica:** Essencial a todo organismo. O Zn é um nutriente essencial para quase todas as plantas. Por esta razão as algas em rios e lagos podem absorver uma grande parte de Zn dissolvido em água. Além disso, tem um efeito nutritivo. Apresentam-se em eritrócitos, leucócitos e plaquetas. Está envolvido na síntese de proteínas e RNA, tal como na produção e função de diversos hormônios.

**Toxidez:** Moderadamente tóxico; não apresenta efeitos tóxicos adversos, exceto as concentrações muito altas.

## **CAPÍTULO 5: Distribuição dos Elementos Químicos nos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra**

Neste capítulo serão tratados os resultados geoquímicos obtidos para as concentrações de trinta e três elementos químicos (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, e Zr), nas amostras de sedimento de fundo de drenagem dos campos petrolíferos investigados, observando assim as particularidades de cada elemento analisado, como este se encontra sua distribuição ao longo da malha de amostragem executada. Estes resultados serão comparados com o valor do *background* estabelecido para a área investigada. Segue no Anexo 1 as tabelas que mostram a concentração de cada elemento nas estações de amostragem – isso para o verão (Época Seca) e para o inverno (Época Úmida), respectivamente.

Para a Época Seca teve-se 53 estações de amostragem onde em seis estações destas foram feitas duplicatas. Cinco duplicatas de campo e duas duplicatas de laboratório já para Época Úmida tiveram apenas 26 estações, destas foram feitas três duplicatas de campo e uma de laboratório, devido à dificuldade de coleta nesta última época, como acesso e localização das estações amostradas na época anterior face à densidade da vegetação.

Segue, em Anexo 2, os gráficos da concentração de cada elemento com seu *background*, e no Anexo 3, os mapas que mostram como estes elementos se encontram distribuídos ao longo da malha de amostragem na área de estudo. Através destes mapas pode-se ter uma idéia do que possa estar contribuindo para que a concentração de determinado elemento químico esteja relativamente elevada em uma determinada estação, permitindo assim avaliação mais clara das fontes potenciais a partir da disposição espacial.

As faixas de valores de concentração dos elementos químicos (baixa, média, alta e muito alta) que se encontram nos mapas do Anexo 3, foram

determinados segundo o que propõe Soeiro *et al.* (2003). Estes autores definem estas faixas comparando o valor de cada concentração (C) com a média (X) e o desvio padrão (s) de toda população de dados de concentração, da seguinte forma: baixa para  $C \leq X - s$ ; média para  $X - s < C \leq X + s$ ; alta para  $X + s < C \leq X + 2s$ ; e muito alta para  $C > X + 2s$ .

## 5.1. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS

O Anexo 4 têm como base as amostras em duplicata para as situações de CAMPO e LABORATÓRIO (amostras compostas). As amostras em duplicatas tiveram como objetivo avaliar a qualidade dos resultados mostrados nestes trabalhos, em dois aspectos: heterogeneidade natural (variabilidade de amostragem mais variabilidade analítica) do sedimento de fundo amostrado - material (DUPLICATA DE CAMPO) e qualidade da metodologia analítica (variabilidade analítica apenas) utilizada (por exemplo, introdução de contaminantes na preparação das amostras, ou de reagentes – DUPLICATA DE LABORATÓRIO). Dessa forma, para cada conjunto de amostra, foram encontrados os valores médios e os de desvio padrão das concentrações dos elementos químicos e as diferenças percentuais relativas (desvio padrão relativo DP em %). As diferenças percentuais relativas consideradas satisfatórias para o controle de duplicatas analíticas são aquelas de até 30% (US EPA, 2001).

No Anexo 4 estão em azul aqueles elementos químicos cujo desvio padrão relativo apresentou-se insatisfatório para o controle das duplicatas analíticas ( $DP > 30\%$ ). É importante salientar que para este valor de  $DP < 30\%$ , considerado satisfatório para controle de duplicatas, tem-se que se considerar que para os elementos químicos (e.g. B, As, Sb) com concentrações baixas, a nível de ppm, tem pouca variação de concentração e que em termos absolutos representa valores consideráveis. Os elementos químicos Ag e Cd não aparecem nas tabelas, pois suas concentrações foram abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado e logo o DP não pode ser calculado. Outros elementos como o Sb ora aparece ora não, pelo mesmo motivo.

### 5.1.1. Avaliação dos resultados da Época Seca

No Anexo 4 (Época Seca) pode-se notar que dentre as 53 amostras foram feitas apenas duplicatas de amostras de 5 estações em campo e 2 em laboratório, as quais, mostram desvios padrões relativos de alguns elementos acima 30 %.

Em campo foram feitas duplicatas de amostras das estações listadas abaixo, sendo que os elementos químicos que apresentaram DP > 30% encontram-se entre parênteses em cada estação enumerada.

As estações foram: **15** (Na e Ti); **41** (não apresentou nenhum elemento químico com DP > 30%); **51** (B, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Sc, Sb, Sr e Ti); **56** (Be, Mo, Sc e Sb) e **67** (Mo). Estes elementos químicos (DP > 30%) são aqueles que podem se considerados como reflexo da heterogeneidade natural do material amostrado.

Já em laboratório, foram feitas duplicatas das amostras provenientes das estações **46** (La, Li, Mn, Mo, Na e Ti) e **66** (As, Be, Ni e Ti). Os elementos químicos entre parênteses foram os que apresentaram DP > 30%. Neste caso, pode-se dizer que a metodologia analítica usada mostrou-se insatisfatória para ter uma boa reprodução dos resultados destes elementos.

### 5.1.2. Avaliação dos resultados da Época Úmida

Ainda no Anexo 4 (Época Úmida) pode-se notar que os desvios padrões relativos de alguns elementos apresentaram-se acima 30 %.

Em campo foram feitas duplicatas de amostras das estações listadas abaixo, sendo que os elementos químicos que apresentaram DP > 30% encontram-se entre parênteses em cada estação enumerada.

As estações foram: **8** (B, Cu, Na e Sb); **21** (As, Ca, K, Li, Mg, Na, P, Sc, Sb, Ti e Zr) e **26** (As, Ba, Ca, K, La, Mn, Na, P, Sc, Sb, Sr e Ti). Estes elementos químicos (DP > 30%) são aqueles que podem se considerados como reflexo da heterogeneidade natural do material amostrado.

Em laboratório foi feita apenas uma duplicata da amostra proveniente da estação **13** (As, Ba, Be, Ca, K, Na, P, Ti e Y), os elementos químicos entre parênteses foram os que apresentaram DP > 30%. Neste caso, pode-se dizer

que a metodologia analítica usada mostrou-se insatisfatória para ter uma boa reprodução dos resultados destes elementos.

## 5.2. DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÉPOCA SECA

A partir da tabela do Anexo 1, foram construídos os 33 gráficos da concentração de cada elemento químico em estudo em comparação ao seu *background* (Anexo 2). De acordo com estes gráficos, verificou-se, de forma geral, uma grande variação na concentração dos elementos na Época Seca, que merece destaque por possuir alguns valores acima do *background*. As estações de amostragem que aparecem com concentração significativa (considerada neste trabalho como sendo 3 vezes o valor estabelecido para o *background* da área) estão na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1:** Elementos Químicos com Concentração significativa em relação ao Background da área por estação de amostragem (Época Seca). A letra “s” após o número da estação significa Época “Seca”.

<b>Elemento Químico investigado com seu <i>Background</i> na área de estudo</b>	<b>Estação de amostragem com concentração significativa</b>
As (3ppm)	18s (14ppm); 49s (54ppm); 52s (66ppm); 55s (13ppm); 56s (14ppm); 58s (15ppm); 59s (34ppm); 67s (69ppm); 68s (38ppm) e 70s (67ppm).
B (16ppm)	33s (72ppm); 55s (105ppm); 56s(112); 59s (192ppm); 67s (80ppm); 69s (88ppm) e 70s (188ppm).
Ba (86ppm)	28s (782ppm); 29s(653ppm); 30s (309ppm); 34s(523ppm); 36s(568ppm); 57s (274); 58s(288) e 68s (309ppm).
Ca (0,97%)	16s (10,00%); 17s (9,00%); 23s (5,90%); 38s (10,00%); 41s (6,00%); 66s (10,00%) e 69s (5,50%).
Li (14ppm)	56s (47ppm); 59s (53ppm) e 70s (50ppm).
Na (0,01ppm)	29s (0,12%); 32s (0,06%); 33s (9,00%); 34s (0,04%); 40s (0,04%); 43s (0,11%); 45s (0,08%); 52s (0,22%); 55s (6,50%); 56S (3,30%); 57s (0,04%); 58s (0,09%); 59s 5,20%); 60s (0,04%); 62s ( 0,25%); 65s (10,00%); 66s (0,07%); 67s (1,90%); 68s (2,30%); 69s (9,50%) e 70s (3,50%).
P (0,04%)	62s (0,14%).

Sc (1ppm)	6s (8ppm); 8s (8ppm); 18s (4ppm); 28s (5ppm); 29s (5ppm); 30s (5ppm); 33s (7ppm); 34s (6ppm); 38s (6ppm); 40s (10ppm); 41s (6ppm); 43s (5ppm); 45s (7ppm); 49s (9ppm); 50s (7ppm); 55s (6ppm); 57s (5ppm); 58s (5ppm); 59s (7ppm); 60s (5ppm); 66s (4ppm); 70s (9ppm) e 71s (10ppm).
Sb (5ppm)	70s (27ppm)
Sr (14ppm)	29s (44ppm); 33s (211ppm); 43s (59ppm); 55s (127ppm); 56s (121ppm); 58s (6ppm); 59s (187ppm); 62s (226ppm); 65s (59ppm); 66s (78ppm); 67s (52ppm); 68s (62ppm); 69s (168ppm) e 70s (79ppm).
Ti (0,01%)	33s (0,05%); 40s (0,09%); 55s (0,04%); 56s (0,05%); 59s (0,07%); 62s (0,04%); 65s (0,07%); 67s (0,08%); 70s (0,07%) e 71s (0,07%).
Y(19ppm)	15s (57ppm) e 58s (63ppm)

Todas estas estações de amostragem que aparecem na tabela acima estão com concentrações 3 vezes acima do valor de *background*. É bom salientar que para alguns elementos (por exemplo, As, Sb e V) a concentração considerada de *background* para a área mostra-se relativamente elevada, com relação aos valores de concentração mínima registrados para a maioria dos elementos químicos investigados na área.

Percebe-se ainda que as estações 49 (As, Cr, Fe, K, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, V, Zn, Zr), 59 (As, B, K, Li, Mg, Mo, Na, Sb, Sc e Sr) e 70 (As, B, K, Li, Mg, Na, Sb e Sc) são as que possuem maior número de elementos apresentando anomalias, ou seja, maior variação acima de seu *background*, como pode ser visualizado com mais detalhe nos mapas de distribuição dos elementos químicos (Anexo 3).

De acordo com esses mapas, as estações 49 e 70, que possuem um maior número de elementos químicos com concentrações elevadas, estão sobre rios perenes e próximos às rodovias.

## 5.2. DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÉPOCA ÚMIDA

**Tabela 2:** Elementos Químicos com Concentração significativa em relação ao Background da área por estação de amostragem (Época Úmida). A letra “u” após o número da estação significa Época “Úmida”.

Elemento Químico investigado e o valor de seu <i>background</i> na área de estudo (anexo 1)	Estação de amostragem com concentração significativa
Co (12ppm)	03u (39ppm).
Mg (0,38%)	25u (1,40%)
P (0,01%)	03u (0,07%); 05u (0,07%); 06u (0,04%); 08u (0,05%); 11u (0,03%); 13u (0,03%); 16u (0,04%); 17u (0,04%); 19u (0,03%); 21u (0,05%); 22u (0,04%); 24u (0,09%); 27u (0,06%) e 30 (0,03%).
Sr (20ppm)	28u (61ppm)
Ti (0,01%)	01u (0,03%); 05u (0,03%); 11u (0,03%) e 12u (0,03%).

Na Época Úmida, merecem destaque as estações 07 (Al, As, Fe, Sb, V e Zr); 12 (Al, Cr, Mo, V e Zr); 23 (As, B, Cu, K, Li, Mg, Sb), 25 (As, B, Ca, K, Li, Mg e Sr) e 28 (As, B, Ca, Cu, K, Li, Mg e Sr). As mesmas apresentam maior número de elementos químicos que possuem o valor de sua concentração acima do *background*.

É interessante perceber que as estações com maior número de elementos químicos que apresentam concentrações elevadas em relação ao seu valor de *background*, não são as mesmas para as Épocas Seca e Úmida. Porém As, Li e Sr, (Anexo 3, p. 2, 13 e 22 [18]) têm suas concentrações elevadas “coincidentemente” nas mesmas estações, indicando que eles se correlacionam nas duas épocas estudadas.

Conforme observado nos mapas do Anexo 3, de algumas estações não foram coletada amostras devido à mudança dificuldades apresentadas para cada Época (Seca e Úmida), fato que impossibilitou a comparação de pontos relevantes, como foi o caso do 49 e 70. A porção da área onde se encontram estas duas estações de amostragem é a que apresentou maior variação em relação ao seu *background*, todavia isso não foi observado na Época Úmida, já que para tais estações não foi possível se coletar amostras nesta época.

### **5.3. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS EM RELAÇÃO AOS VALORES INTERNACIONAIS DE REFERÊNCIA**

A gama de concentrações que poderiam potencialmente provocar efeitos biológicos adversos é definido pelo TEL (limite inferior) e PEL (limite superior). Dentro desta gama de concentrações, os efeitos biológicos adversos são possíveis, porém difíceis de prever a ocorrência, a natureza e a gravidade de tais efeitos. Os valores de referência TEL e PEL delineiam três intervalos de concentração para um elemento ou substância química:

- 1- Concentrações abaixo do valor TEL representam concentrações, que não são esperadas causar efeitos biológicos adversos;
- 2- Concentração igual ou superior TEL, mas abaixo do PEL representam uma gama de concentrações nas quais efeitos podem ocorrer ocasionalmente em organismos sensíveis, mas há apenas um risco pequeno;
- 3- Concentrações equivalentes e acima do valor PEL representam prováveis efeitos biológico adverso que ocorrem com freqüência (USEPA, 1992).

Diante do que se encontra listado na Tabela 3, apenas 4 elementos químicos diante de todos os investigados, despertam atenção. Neste caso, os valores máximos de As na Época Seca (S) e na Época Úmida (U), e do *background* da área investigada na Época Úmida (U) encontrados neste estudo são superiores aos valores de referência recomendados pelas normas internacionais TEL e PEL. Isto poderia representar então contaminação como se encontra no item (3) discutido no parágrafo anterior.

Ainda diante do que são mostrados na Tabela 3, os valores das concentrações máximas de Ni na Época Seca (S) e na Época Úmida (U) encontrado na área de estudo são superiores aos recomendados pelas normas internacionais. Os valores de *background* do Ni obtidos nas duas épocas mais elevado que o valor TEL, e quase chegando no máximo permitido por PEL, fato que mostra já para o *background* um risco pequeno.

Para o caso do Cr e do Pb, os valores máximos, assim como o background das duas épocas estudadas na área de estudos são maiores do que os valores TEL, mas não ultrapassam o PEL, o que poderia indicar um risco pequeno, mas que já merece atenção.

Pode-se citar também a resolução do CONAMA de 2004, a qual, mesmo não determinando uma faixa de comparação como os limites internacionais TEL e PEL, trata da concentração de alguns elementos químicos. E com base nesta resolução, as concentrações encontradas nas estações de amostragem podem representar riscos ambientais em um futuro próximo.

**Tabela 3:** Comparação das concentrações dos elementos químicos estudados na área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra com os valores internacionais de referência TEL e PEL.

	TEL	PEL	Máximo S	Mínimo S	Background S	Máximo U	Mínimo U	Background U
<b>Ag</b>			1	1	1	1	1	1
<b>As</b>	<b>5,9</b>	<b>17,0</b>	<b>69</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>63</b>	<b>2,5</b>	<b>31</b>
<b>Al (%)</b>			3	2	3,00	3,1	2,1	2,40
<b>B</b>			192	1	16	32	0,5	23
<b>Ba</b>			785	6	86	1024	12	452
<b>Be</b>			13	1	2	4,6	0,5	4
<b>Bi</b>			1	1	1	1	1	1
<b>Ca (%)</b>			10	0	0,97	9,26	0,06	3,60
<b>Cd</b>	0,598	3,530	1	1	1	1	1	1
<b>Co</b>			21	2	12	39	1,5	12
<b>Cr</b>	<b>37,3</b>	<b>90,0</b>	<b>88</b>	<b>19</b>	<b>52</b>	<b>78</b>	<b>28</b>	<b>57</b>
<b>Cu</b>	35,7	197	32	5	19	23	8	12
<b>Fe (%)</b>	15,5	5,6	5	1	3,30	4,5	2	2,90
<b>K (%)</b>			1	0	0,98	1,2	0,06	0,54
<b>La</b>			191	1	66	117	0,5	82
<b>Li</b>			53	1	14	28	3	13
<b>Mg (%)</b>			4	0	0,66	1,4	0,04	0,38
<b>Mn (%)</b>			0	0	0,08	0,28	0,01	0,04
<b>Mo</b>			9	1	3	3,8	0,5	3
<b>Na (%)</b>			10	0	0,01	0,11	0,005	0,02
<b>Ni</b>	<b>18,0</b>	<b>36,0</b>	<b>44</b>	<b>3</b>	<b>31</b>	<b>39</b>	<b>9</b>	<b>34</b>
<b>P (%)</b>			0	0	0,04	0,11	0,01	0,01
<b>Pb</b>	<b>35,0</b>	<b>91,3</b>	<b>54</b>	<b>17</b>	<b>41</b>	<b>54</b>	<b>30</b>	<b>39</b>
<b>Sc</b>			10	1	1	8,5	0,5	7
<b>Sb</b>			27	3	5	28	2,5	14
<b>Sn</b>			1	1	1	0,5	0,5	1
<b>Sr</b>			226	3	14	61	5,5	20
<b>Ti (%)</b>			0	0	0,01	0,03	0,005	0,01
<b>V</b>			116	18	53	84	21	72
<b>W</b>			1	1	1	0,5	0,5	1
<b>Y</b>			63	2	19	62	5	52

Zn	123,0	315,0	108	13	48	120	24	50
Zr			13	2	6	20	3,6	11

- Arch ET & C 2000, 39(1)20 - TEL and PEL are also known Canadian ISQGs and PELs

- Buchman, M. 2008. NOAA HAZMAT Report 99-1

S - Época Seca da área de Estudo

U - Época Úmida da área de Estudo

## CAPÍTULO 6: Análise de Correlação com os resultados dos Elementos Químicos

Para este tratamento foi feito uma matriz de correlação das concentrações dos diversos elementos químicos, tanto para a Época Seca, quanto para a Época Úmida. As Tabelas 4, 5, 6 e 7 apresentam o resultado de tal análise, a partir do qual é possível observar como os elementos se correlacionam, buscando assim as possíveis explicações para uma eventual associação química de ordem natural ou antropogênica.

Nas Tabelas 4, 5, 6 e 7, as quadrículas verdes representam os elementos químicos que mostraram forte correlação (coeficientes de Spearman (S) e Pearson, para ambos  $\geq 0,8$ ) e as quadrículas amarelas os de correlações consideradas boas (entre 0,6 e 0,8). Apenas as correlações fortes ( $\geq 0,8$ ) são consideradas nas discussões de associações geoquímicas e fontes de metais detalhadas abaixo.

Na obtenção da matriz de correlação, os valores abaixo do limite de detecção de cada elemento foram estabelecidos como sendo a metade deste limite.

Todas as matrizes de correlação foram feitas considerando-se o valor de significância  $p < 0,005$ , portanto as correlações discutidas abaixo são feitas levando-se em consideração este nível de significância.

Não foram observadas correlações significativas entre as concentrações dos elementos químicos e as de matéria orgânica, nem entre estas concentrações e o teor da fração fina de sedimento, para os resultados referentes às duas épocas de amostragem, exceto entre B e teor da fração fina (0,61), na Época Úmida apenas, que corresponde a uma correlação moderada.

A seguir, serão detalhadas as correlações encontradas nas duas épocas investigadas, com base nos coeficientes de Spearman. Além disso, foram calculadas as matrizes de correlação contendo os coeficientes de Pearson para efeito de comparação.

Observou-se que os coeficientes de Spearman e de Pearson são iguais, principalmente para os casos dos coeficientes mais significativos.

## 6.1 CORRELAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÉPOCA SECA

A Tabela 4 fornece o coeficiente de correlação (de Spearman) entre os elementos químicos na situação de Época Seca. Portanto, com base nessa análise, merecem destaque as correlações:

- K-Mg (0,86); Mg-Sr (0,81); K-Li (0,92) e Y-La (0,83): Estas correlações refletem associações geoquímicas comuns e típicas de ambiente marinho (Manahan, 2005), onde se formou os calcários (Formação Jandaíra) que compõem a maior parte do substrato geológico da área investigada. Também podem estar associadas às atividades das salinas.

- Ni-Co (0,91): Esta correlação é considerada associação geoquímica comum, possível de ocorrer no meio geológico natural.

- Ni-Cu (0,90) e Cu-Co (0,81): podem ser usuais em ambiente natural, pois são associações geoquímicas de elementos calcófilos, herdados provavelmente do meio geogênico. Entretanto, estas correlações podem eventualmente estar relacionadas à contribuição antropogênica (Manahan, 2005; Mullins, 1977), por exemplo, advindas de uma atividade humana que manuseie um material geogênico com tais associações entre elementos químicos.

- Ni-K (0,87): indica uma associação geoquímica não esperada no meio geogênico natural. Uma hipótese vislumbrada para explicar tal associação entre elementos químicos advoga que o K viria de argilominerais (e.g. Formação Barreiras, ou solo oriundo dos litotipos desta formação), que por sua vez promoveria a retenção de metais pesados, como o Ni. É necessário, portanto, um estudo mais detalhado sobre este aspecto, tocando

principalmente na composição química dos argilominerais constituintes dos sedimentos de fundo de drenagem da área.

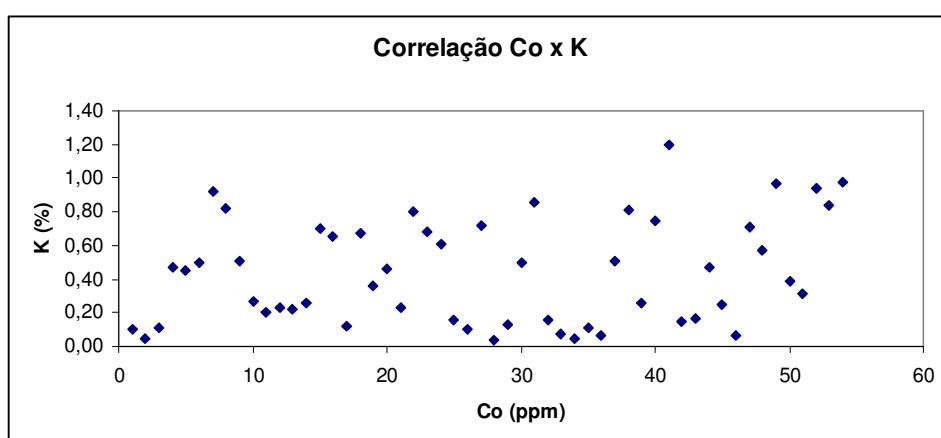
- Co-K (0,87); Cu-Li (0,80); Cu-K (0,85); Co-Y (0,85) e Ni-Y (0,80): Estas correlações não são habituais de ambiente geogênico, portanto poderia ser evidência de ambiente antropogênico advindas, por exemplo, do manuseio de um material geogênico como: as atividades das salinas, movimento de material para matéria prima da construção civil e atividade petrolífera (Mullins, 1977).

- Cu-K (0,81); - Co-Ni (0,85): podem ser usuais em ambiente natural, pois são associações geoquímicas de elementos calcófilos, herdados provavelmente do meio geogênico. Entretanto, estas correlações podem eventualmente estar relacionadas à contribuição antropogênica (Manahan, 2005; Mullins, 1977).

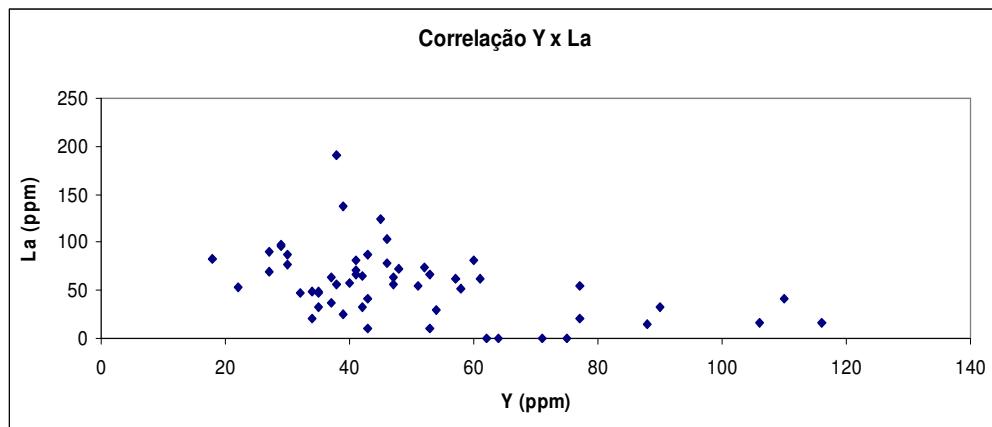
Para esta Época Seca foram observadas três correlações negativas moderadamente significantes:

- Zr-Sr (-0,62); Sr-V (-0,68) e Ca-Zr (-0,6): O Ca e Sr são de rochas calcárias (ambiente marinho) se contrapondo a Zr e V que são ricos nos sedimentos de origem detritica (Formação Barreiras): Correlação negativa indica que onde há calcário não tem arenitos e conglomerados da Formação Barreiras (Rollinson, 1993).

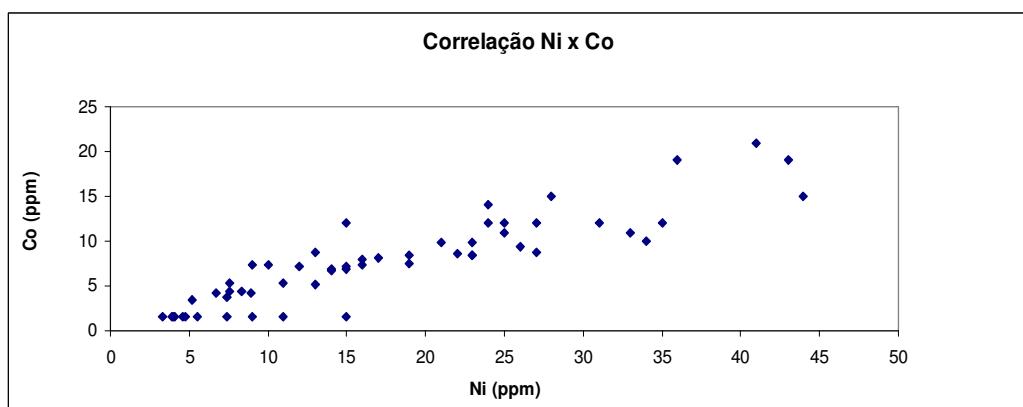
Nos gráficos da Figura 11, abaixo podem ser visualizadas as correlações fortemente positivas descritas para a Época Seca.



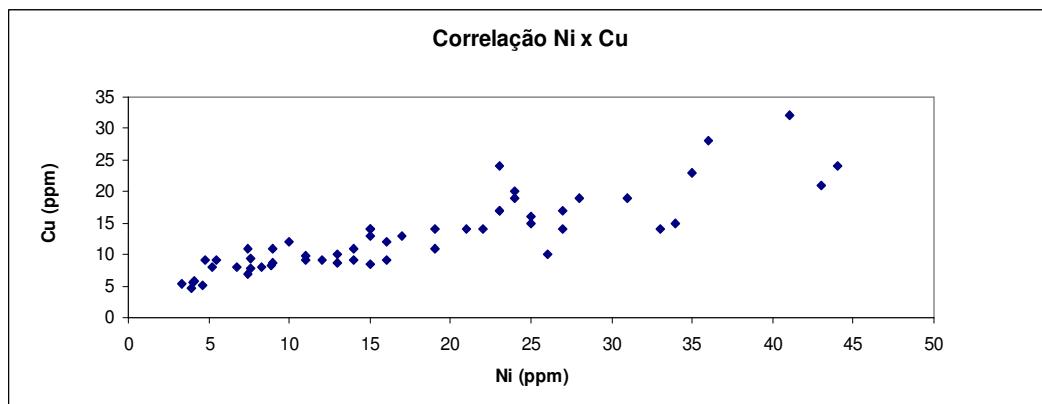
**Figura 9.** Gráficos para aqueles elementos que apresentaram fortes correlações (Época Seca).



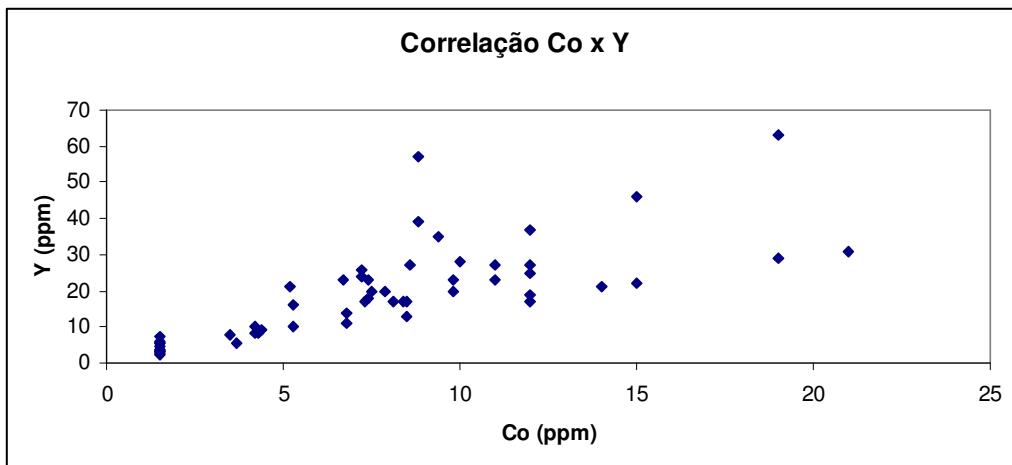
**Figura 9. Continuação**



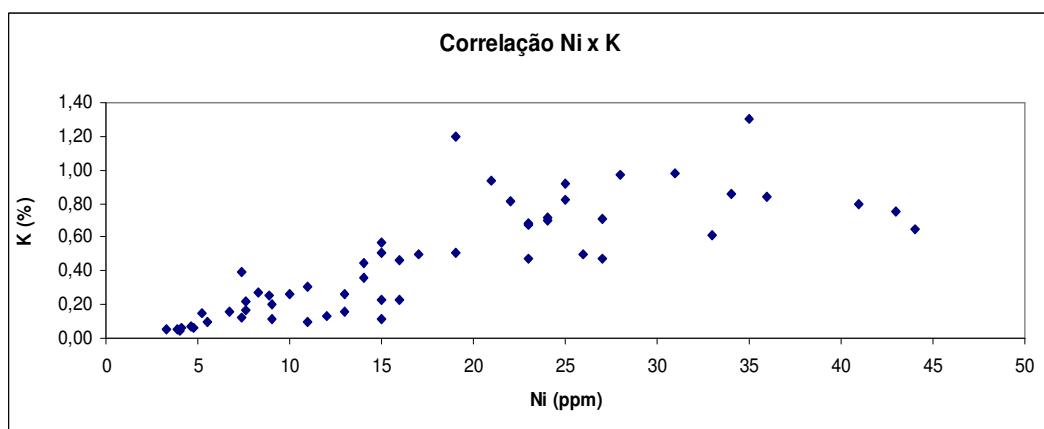
**Figura 9. Continuação**



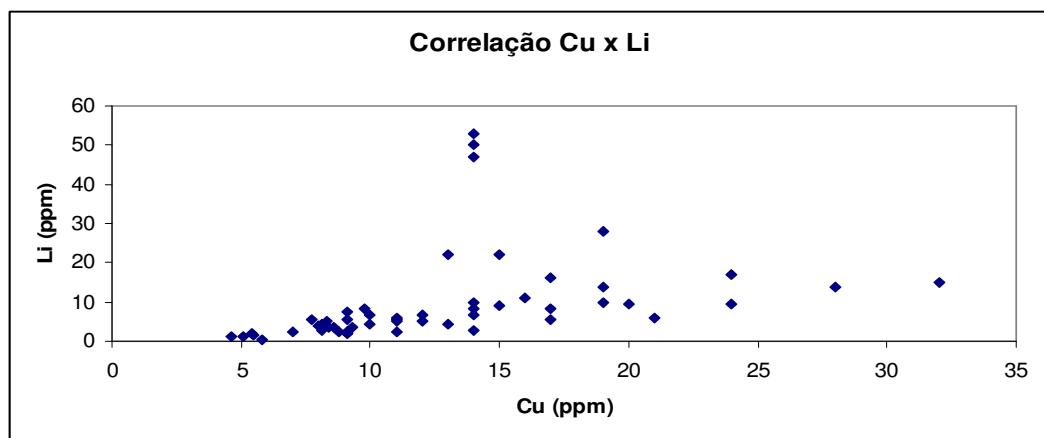
**Figura 9. Continuação**



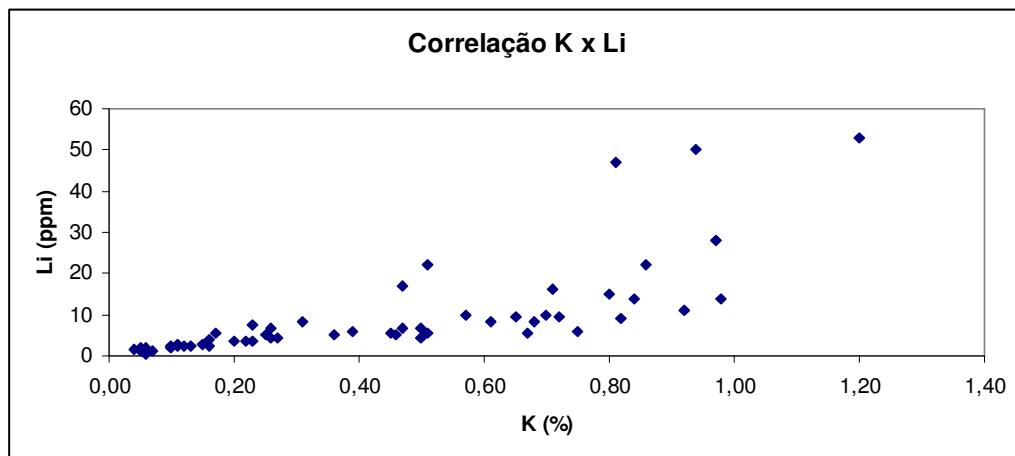
**Figura 9. Continuação**



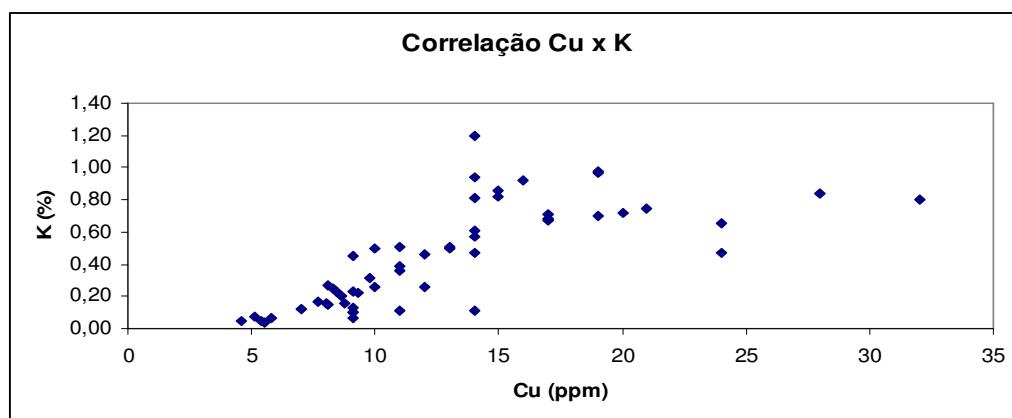
**Figura 9. Continuação**



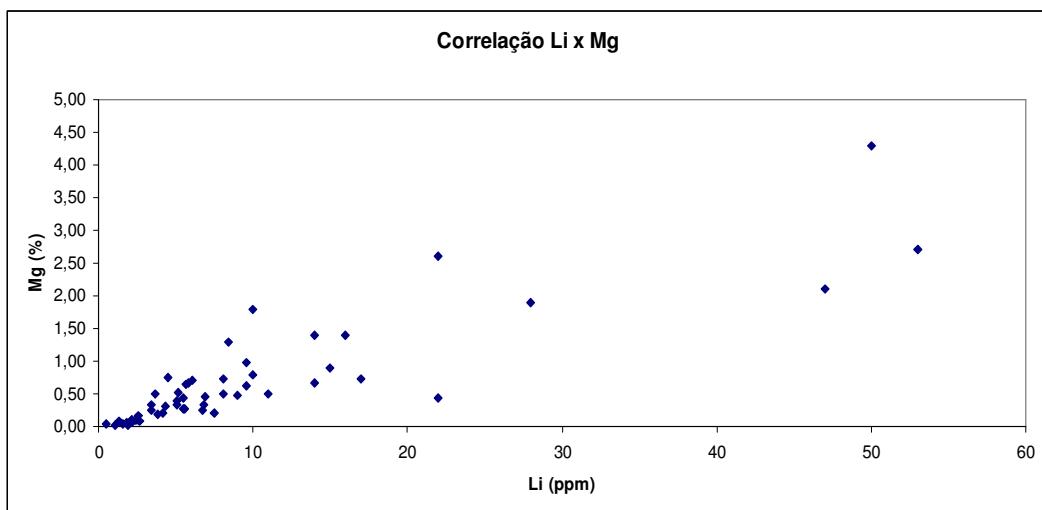
**Figura 9. Continuação**



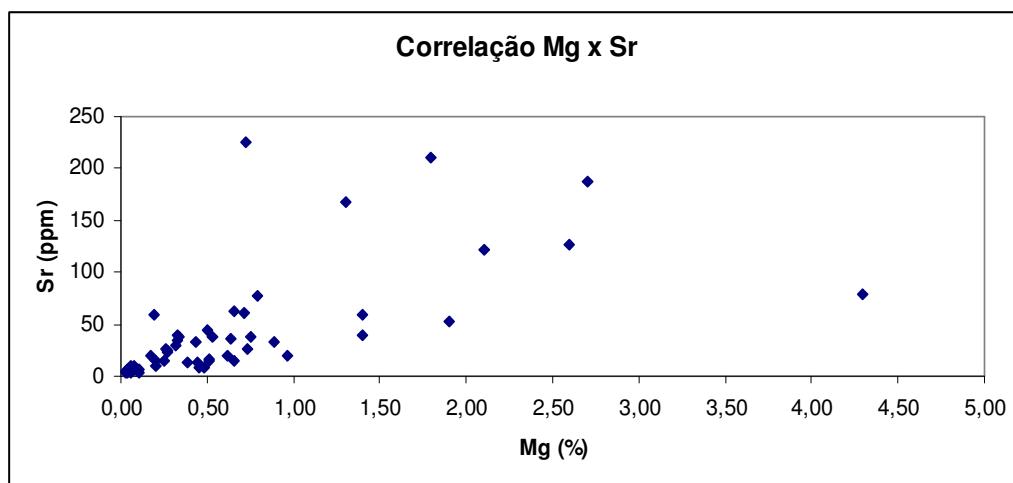
**Figura 9. Continuação**



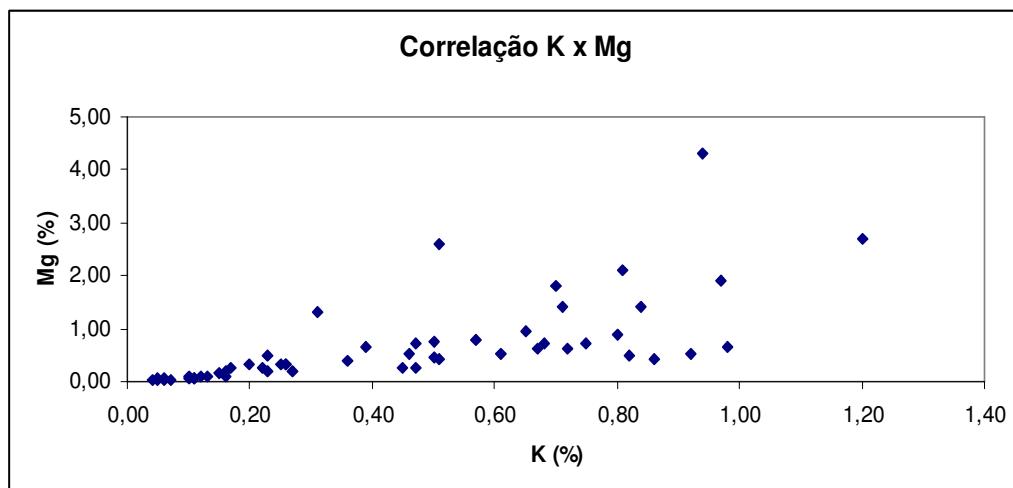
**Figura 9. Continuação**



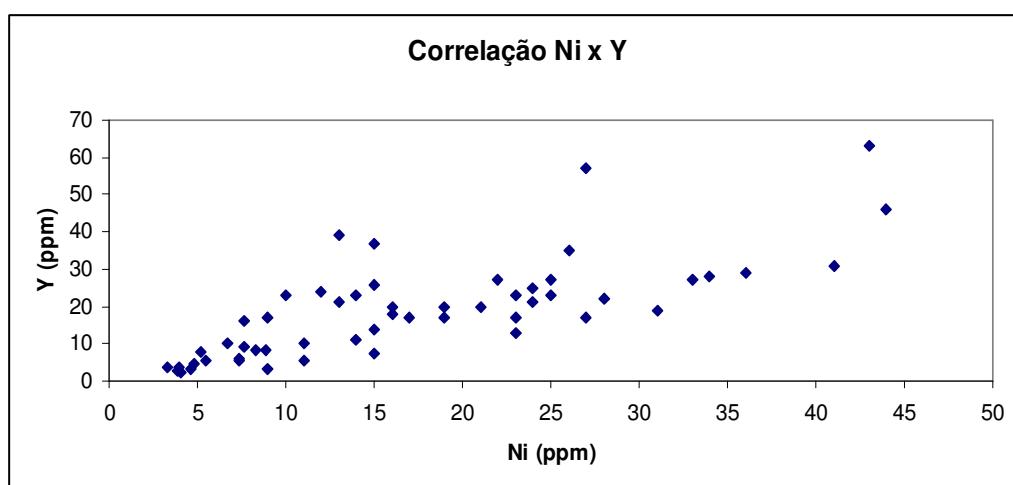
**Figura 9. Continuação**



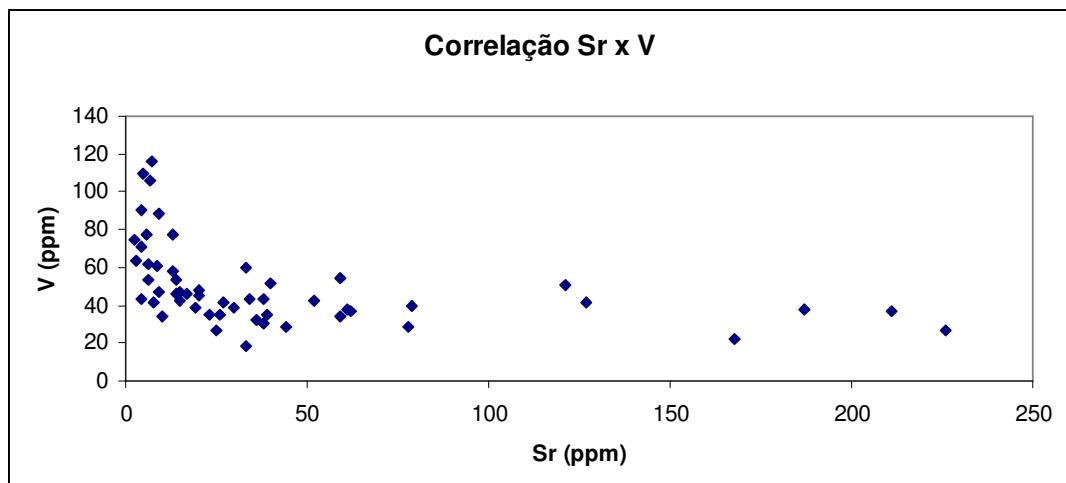
**Figura 9. Continuação**



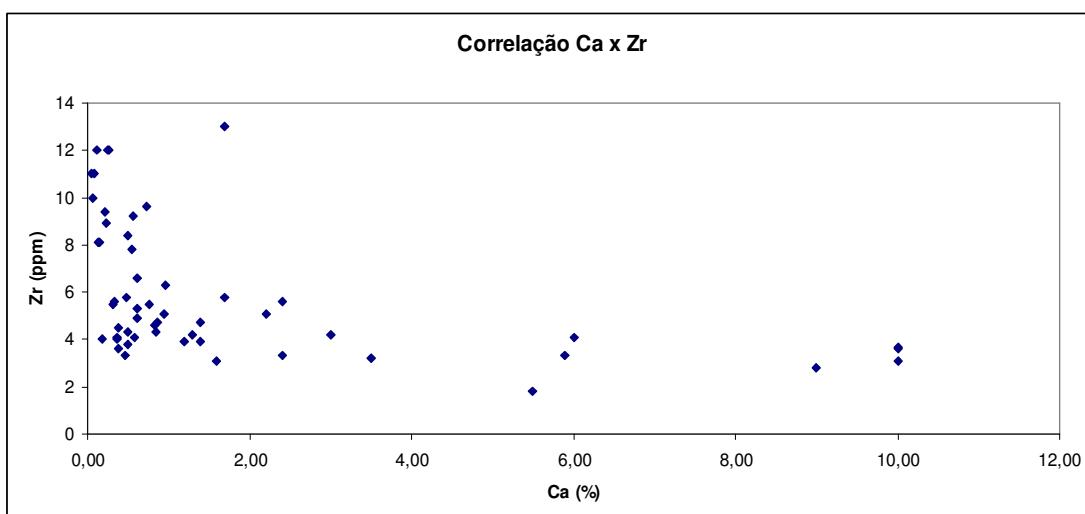
**Figura 9. Continuação**



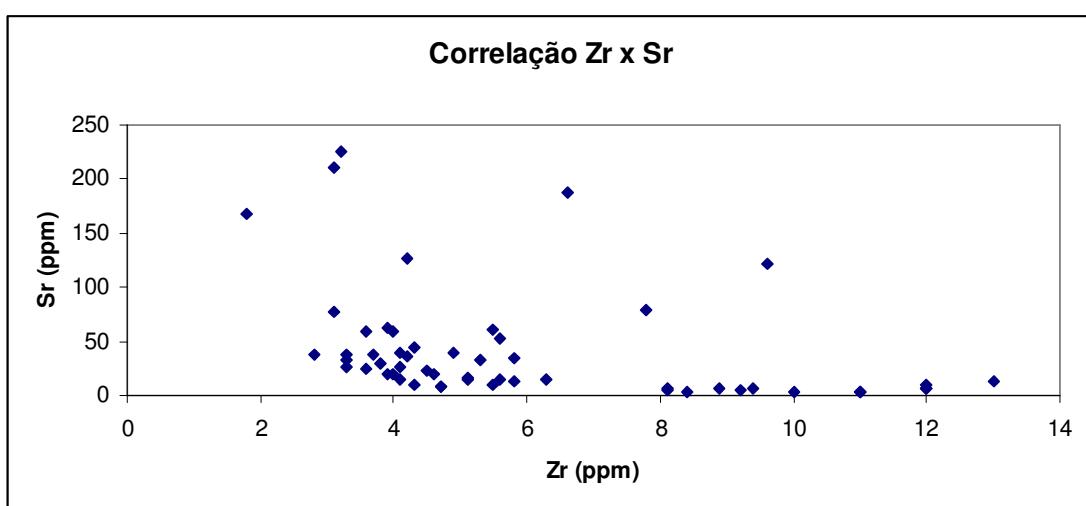
**Figura 9. Continuação**



**Figura 9. continuação**



**Figura 9. Continuação** (correlação negativa)



**Figura 9. Continuação** (Correlação negativa)

No gráfico entre Y-La (Figura 11 – segundo gráfico) observa-se algo interessante que merece destaque. Apesar de apresentar correlação positiva o La só aumenta de concentração até um valor limite e logo depois reduz bruscamente, revelando uma proporcionalidade não uniforme (distribuição dos pontos no gráfico se assemelha a uma correlação negativa) entre suas concentrações, já que o Y continua aumentando sua concentração sem relação com a do La.

**Tabela 4:** Matriz de Correlação (Coeficiente de Spearman) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Seca. Elementos em verdes Fortes correlações, em amarelo correlações moderadas.

	As	Al (%)	B	Ba	Be	Ca (%)	Co	Cr	Cu	Fe (%)	K (%)	La	Li	Mg (%)	Mn (%)	Mo	Na (%)	Ni	P (%)	Pb	Sc	Sb	Sr	Tl (%)	V	Y	Zn	Zr	M.O.%	%finos	
As	1,00																														
Al (%)	-0,14	1,00																													
B	0,59	-0,01	1,00																												
Ba	0,06	-0,04	0,02	1,00																											
Be	0,10	-0,03	0,01	0,36	1,00																										
Ca (%)	0,23	-0,28	0,45	0,17	0,49	1,00																									
Co	0,38	-0,01	0,54	0,45	0,57	0,52	1,00																								
Cr	0,01	0,56	0,31	-0,33	-0,24	-0,22	0,14	1,00																							
Cu	0,42	0,01	0,70	0,31	0,33	0,55	0,81	0,17	1,00																						
Fe (%)	0,07	0,47	0,32	0,02	-0,17	-0,21	0,16	0,68	0,19	1,00																					
K (%)	0,52	0,02	0,72	0,27	0,37	0,61	0,87	0,20	0,84	0,16	1,00																				
La	0,24	-0,25	0,37	0,38	0,85	0,75	0,78	-0,22	0,64	-0,17	0,67	1,00																			
Li	0,50	-0,01	0,78	0,21	0,21	0,61	0,78	0,19	0,80	0,19	0,92	0,62	1,00																		
Mg (%)	0,56	-0,20	0,77	0,34	0,18	0,62	0,76	0,00	0,76	0,07	0,87	0,65	0,89	1,00																	
Mn (%)	0,11	0,08	0,42	0,13	0,22	0,45	0,59	0,15	0,53	0,11	0,57	0,48	0,57	0,49	1,00																
Mo	0,06	0,25	0,23	-0,27	0,11	0,10	0,10	0,15	0,20	0,04	0,26	0,10	0,19	0,04	0,34	1,00															
Na (%)	-0,29	0,57	0,25	-0,05	0,23	0,46	-0,15	0,45	0,00	0,50	0,34	0,61	0,71	0,28	-0,10	1,00															
Ni	0,33	0,08	0,60	0,29	0,54	0,56	0,91	0,23	0,89	0,19	0,87	0,72	0,79	0,71	0,67	0,31	0,33	1,00													
P (%)	0,08	0,19	0,27	-0,08	-0,11	0,28	0,17	0,15	0,26	0,04	0,34	0,18	0,44	0,25	0,57	0,23	0,25	0,24	1,00												
Pb	0,18	0,33	0,23	0,37	0,30	0,27	0,48	0,18	0,38	0,40	0,51	0,37	0,50	0,32	0,31	0,16	0,16	0,42	0,34	1,00											
Sc	0,41	-0,45	0,25	0,15	0,10	0,10	0,36	0,00	0,38	0,07	0,34	0,22	0,31	0,34	-0,10	-0,07	0,32	0,29	-0,32	0,09	1,00										
Sb	0,60	-0,29	0,41	-0,09	-0,03	0,03	0,29	0,30	0,29	0,22	0,48	0,06	0,45	0,38	0,11	0,27	0,36	0,26	0,25	0,41	0,14	1,00									
Sr	0,43	-0,46	0,57	0,44	0,02	0,51	0,48	-0,32	0,48	-0,17	0,58	0,52	0,67	0,82	0,34	-0,09	0,77	0,37	0,26	0,15	0,29	0,16	1,00								
Tl (%)	0,33	0,06	0,46	-0,21	-0,57	-0,23	0,08	0,43	0,24	0,33	0,18	-0,20	0,32	0,30	0,19	0,15	0,44	0,13	0,33	-0,15	0,17	0,37	0,26	1,00							
V	-0,13	0,51	-0,14	-0,27	-0,13	-0,48	-0,24	0,65	-0,26	0,67	-0,30	-0,47	-0,32	-0,47	-0,23	0,06	-0,42	-0,20	-0,21	0,05	-0,05	0,07	-0,68	0,07	1,00						
Y	0,28	-0,05	0,38	0,35	0,68	0,55	0,85	0,06	0,61	0,14	0,67	0,84	0,63	0,56	0,18	0,31	0,14	0,51	0,31	0,13	0,34	-0,11	-0,14	1,00							
Zn	0,30	0,04	0,58	0,15	0,27	0,49	0,69	0,25	0,76	0,22	0,77	0,56	0,79	0,64	0,67	0,30	0,43	0,78	0,62	0,49	0,27	0,35	0,45	0,30	-0,20	0,67	1,00				
Zr	0,02	0,51	-0,05	-0,40	-0,23	-0,60	-0,29	0,59	-0,25	0,53	-0,26	-0,53	-0,31	-0,44	-0,26	0,36	-0,38	-0,18	-0,20	-0,03	-0,04	0,26	-0,62	0,28	0,78	-0,24	-0,21	1,00			
MO%	-0,01	0,11	-0,22	-0,09	0,03	-0,11	-0,08	0,06	-0,05	0,01	-0,08	-0,03	-0,22	0,17	0,26	-0,17	-0,03	0,41	0,10	0,03	0,10	-0,18	0,03	0,16	-0,05	0,22	0,10	1,00			
%finos	0,10	-0,16	0,10	0,27	0,34	0,14	0,33	-0,01	0,31	0,19	0,17	0,38	0,08	0,22	-0,08	-0,27	0,06	-0,25	0,01	0,23	-0,09	0,12	-0,18	0,10	0,37	0,06	-0,08	-0,21	1,00		

**Tabela 5:** Matriz de Correlação (Coeficiente de Pearson) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Seca. Elementos em verdes Fortes correlações, em amarelo correlações moderadas.

	As	Al (%)	B	Ba	Be	Ca (%)	Co	Cr	Cu	Fe (%)	K (%)	La	Li	Mg (%)	Mn (%)	Mo	Na	Ni	P (%)	Pb	Sc	Sb	Sr	Tl (%)	V	Y	Zn	Zr	M.O. (%)	Finos (%)	
As	1																														
Al (%)	-0,15	1																													
B	0,57	-0,01	1																												
Ba	0,06	-0,05	0,02	1																											
Be	0,08	-0,03	0,03	0,35	1																										
Ca (%)	0,22	-0,28	0,45	0,17	0,49	1																									
Co	0,36	0,00	0,55	0,45	0,58	0,51	1																								
Cr	0,00	0,55	0,33	-0,32	-0,19	-0,21	0,17	1																							
Cu	0,39	0,01	0,70	0,31	0,36	0,55	0,81	0,21	1																						
Fe (%)	0,05	0,47	0,34	0,02	-0,13	-0,19	0,18	0,69	0,22	1																					
K (%)	0,48	0,02	0,72	0,26	0,40	0,60	0,87	0,24	0,85	0,19	1																				
La	0,23	-0,25	0,36	0,38	0,65	0,74	0,77	-0,20	0,63	-0,16	0,66	1																			
Li	0,48	-0,01	0,79	0,19	0,24	0,60	0,78	0,22	0,80	0,22	0,92	0,61	1																		
Mg (%)	0,55	-0,20	0,78	0,33	0,18	0,61	0,76	0,02	0,76	0,08	0,86	0,64	0,89	1																	
Mn (%)	0,09	0,08	0,44	0,13	0,24	0,45	0,60	0,18	0,55	0,14	0,59	0,47	0,58	0,50	1																
Mo	0,04	0,26	0,25	-0,26	0,15	0,12	0,13	0,17	0,23	0,07	0,30	0,10	0,22	0,06	0,36	1															
Na	0,59	-0,29	0,56	0,25	-0,05	0,23	0,46	-0,15	0,44	0,00	0,48	0,34	0,60	0,71	0,27	-0,10	1														
Ni	0,31	0,09	0,61	0,29	0,55	0,56	0,91	0,26	0,90	0,22	0,87	0,72	0,79	0,71	0,68	0,33	0,32	1													
P (%)	0,06	0,19	0,29	-0,08	-0,06	0,29	0,19	0,17	0,29	0,07	0,36	0,19	0,45	0,26	0,59	0,26	0,24	0,27	1												
Pb	0,16	0,33	0,26	0,35	0,33	0,27	0,49	0,22	0,41	0,42	0,54	0,36	0,52	0,32	0,33	0,19	0,16	0,44	0,36	1											
Sc	0,41	-0,46	0,25	0,15	0,10	0,10	0,35	0,00	0,37	0,07	0,33	0,22	0,31	0,34	-0,10	-0,07	0,33	-0,31	0,09	1											
Sb	0,60	0,28	0,40	-0,10	-0,05	0,03	0,28	0,28	0,27	0,20	0,45	0,06	0,44	0,38	0,09	0,25	0,36	0,24	0,22	0,39	0,13	1									
Sr	0,42	-0,46	0,56	0,44	0,02	0,50	0,46	-0,32	0,47	-0,17	0,55	0,52	0,65	0,81	0,32	-0,09	0,77	0,36	0,24	0,14	0,29	0,16	1								
Ti (%)	0,32	0,07	0,47	-0,21	-0,54	-0,23	0,09	0,43	0,25	0,33	0,19	-0,20	0,33	0,30	0,20	0,15	0,43	0,14	0,33	-0,13	0,16	0,36	0,26	1							
V	-0,14	0,50	-0,13	-0,26	-0,10	-0,46	-0,22	0,65	-0,24	0,68	-0,27	-0,46	-0,29	-0,46	-0,20	0,08	-0,42	-0,17	-0,18	0,07	-0,05	-0,06	-0,68	0,08	1						
Y	0,27	-0,05	0,39	0,34	0,69	0,54	0,85	0,09	0,62	0,16	0,68	0,83	0,63	0,56	0,57	0,21	0,31	0,80	0,16	0,33	0,12	0,31	0,52	0,31	0,27	0,33	0,43	0,31	-0,18	0,68	1
Zn	0,28	0,04	0,59	0,15	0,29	0,49	0,70	0,28	0,77	0,24	0,78	0,55	0,79	0,63	0,67	0,32	0,42	0,78	0,63	0,51	0,27	0,33	0,43	0,31	0,27	0,33	0,43	0,31	-0,18	0,68	1
Zr	0,00	0,51	-0,03	-0,40	-0,20	-0,58	-0,27	0,60	-0,22	0,54	-0,22	-0,53	-0,27	-0,42	-0,23	0,37	-0,38	-0,15	-0,17	-0,01	-0,04	0,24	-0,62	0,29	0,78	-0,21	-0,18	0,1			
M.O. (%)	0,02	0,08	-0,20	-0,05	-0,02	-0,13	-0,10	0,01	-0,05	-0,10	-0,08	-0,07	-0,20	0,13	0,25	-0,12	-0,07	0,38	0,07	0,05	0,12	-0,14	0,04	0,12	-0,07	0,21	0,08	1			
Finos (%)	0,08	-0,17	-0,03	0,26	0,27	0,15	0,21	-0,13	0,17	0,05	0,06	0,33	0,00	0,17	-0,21	-0,28	0,04	0,11	-0,45	-0,03	0,29	-0,04	0,13	-0,25	-0,03	0,24	-0,05	-0,20	-0,21	1	

## 6.2 CORRELAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÉPOCA ÚMIDA

A Tabela 6 fornece o coeficiente de correlação entre os elementos químicos na situação de Época Úmida.

- Mg-K (0,93); Ca-La (0,82): Correlação que reflete associação geoquímica comum e típica de ambiente marinho, onde se formaram os calcários (Formação Jandaíra) que compõem a maior parte do substrato da área investigada. Trata-se também de litófilos o que dá para estes elementos ótimas correlações como foi observada.

- Co-Be (0,94) e Be-Ni (0,82): no ambiente geogênico não é esperada a associação geoquímica entre Be e Ni-Co, o que poderia indicar uma possível contribuição de ordem antropogênica para explicar estas correlações. Entretanto, Ni e Co são elementos siderófilos, que ocorrem naturalmente associados no ambiente geogênico. Isto pode significar um material natural com a associação Ni-Co, sendo manuseado em uma atividade antrópica juntamente com o Be.

- Cu-K (0,81); - Co-Ni (0,85): podem ser usuais em ambiente natural, pois são associações geoquímicas de elementos calcófilos, herdados provavelmente do meio geogênico. Entretanto, estas correlações podem eventualmente estar relacionadas à contribuição antropogênica (Manahan, 2005; Mullins, 1977).

- La-Zr (- 0,72); La-Ti (- 0,60); Ca-Zr (- 0,63) e Sr-V (- 0,68): O La, o Ca e o Sr são de rochas calcárias (ambiente marinho) se contrapondo a Zr, Ti e V que são ricos nos sedimentos de origem detritica (Formação Barreiras): Correlação negativa indica que onde há calcário não tem arenitos e conglomerados da Formação Barreiras (Rollinson, 1993).

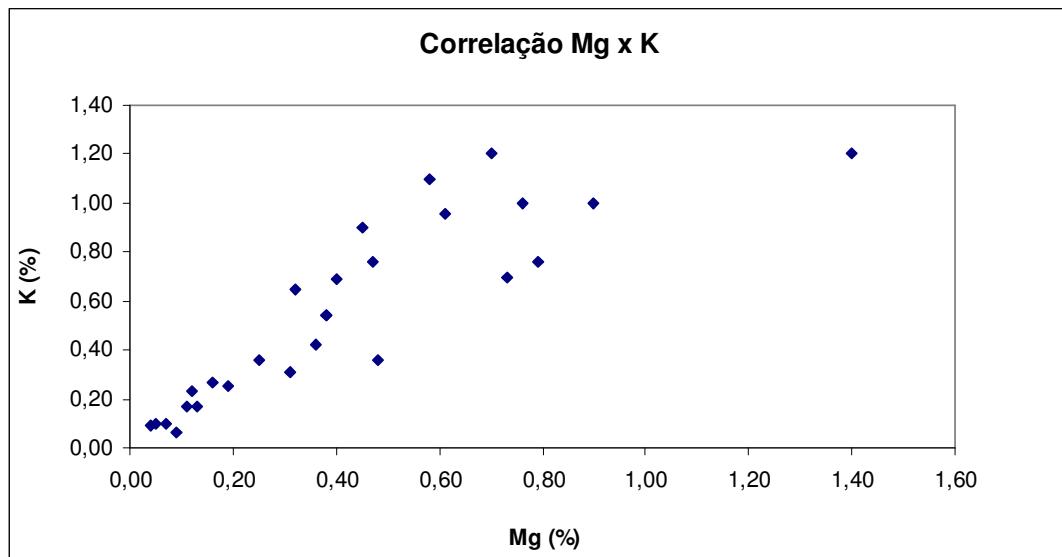
Em uma comparação dos resultados da análise de correlação envolvendo os resultados das Épocas Seca e Úmida, observa-se que existem elementos que têm forte correlação na Época Seca, como por exemplo Co-Cu (0,81), Co-K (0,87), Co-Ni (0,91), Co-Y (0,85), Cu-Li (0,80), K-Li (0,92), K-Ni (0,87), La-Y (0,83), Mg-Sr (0,81), Ni-Y (0,80) e Sr-V (-0,68) mas uma moderada correlação na Época Úmida: Co-Cu (0,67), Co-K (0,62), Co-Y (0,68), Cu-Li (0,66), K-Li (0,63), K-Ni (0,69), La-Y (0,66), Mg-Sr (0,77), Ni-Y (0,61) e Sr-V (-

0,68). Todavia estes aqui citados continuam, em termos gerais, com uma boa correlação. Os demais continuou com correlação forte como é o caso do K-Mg (0,86), K-Ni (0,87) e Cu-K (0,85), exceto o Zr-Sr (-0,62) para Época Seca e (-0,39) para Época Úmida.

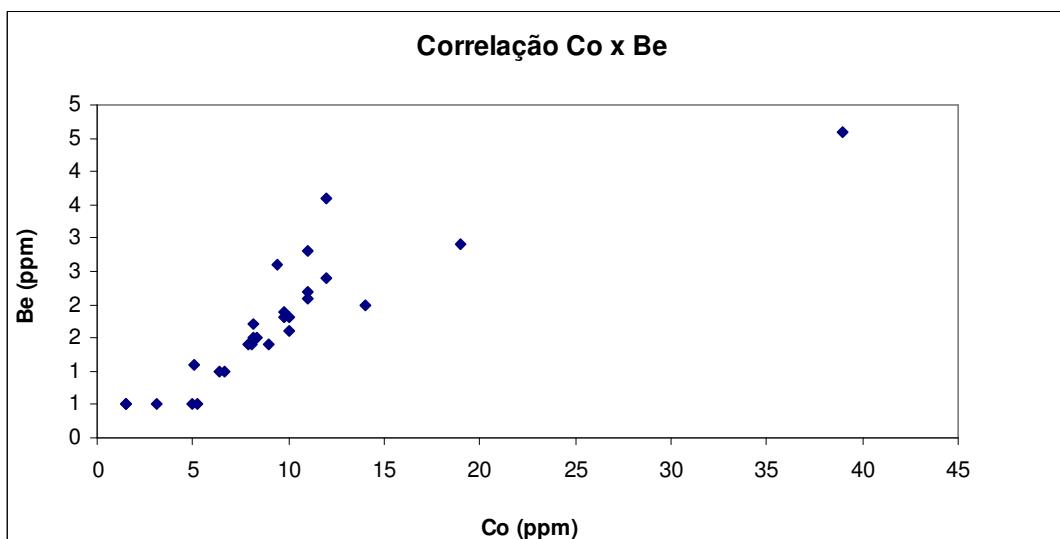
A mesma coisa acontece com o Ca-La (0,82) que têm forte correlação na Época Úmida e moderada na Época Seca (0,74). Os demais elementos Be-Co (0,94), Be-Ni (0,82), As-P (-0,68), K-Zr (-0,72) e Ca-Zr (-0,63) que possuem forte correlação positiva e moderada correlação negativa (respectivamente) passam na Época Seca a correlações fracas Be-Co (0,58), Be-Ni (0,55), As-P (0,06), K-Zr(-0,72) e Ca-Zr (-0,63).

Além disso, pode-se dizer que na comparação para as duas épocas sazonais investigadas, as correlações entre os elementos poderiam ser alteradas com o efeito da diluição/lixiviação seletiva de alguns elementos químicos, porém observamos que na Época Seca há um número maior de correlações positivas e que estas correlações tenderam a continuar na Época Úmida.

Estes valores de correlação podem também ser melhor visualizados nos gráficos de correlação na Figura 12 abaixo.



**Figura 10.** Gráficos para aqueles elementos que apresentaram correlação positiva e negativa (Época Úmida).



**Figura 10. Continuação**

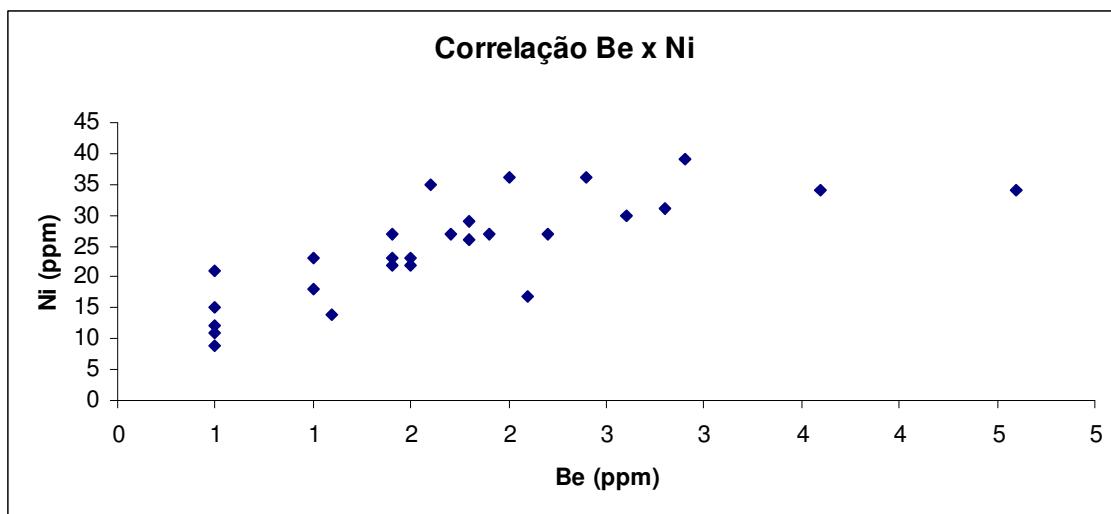


Figura 10: Continuação

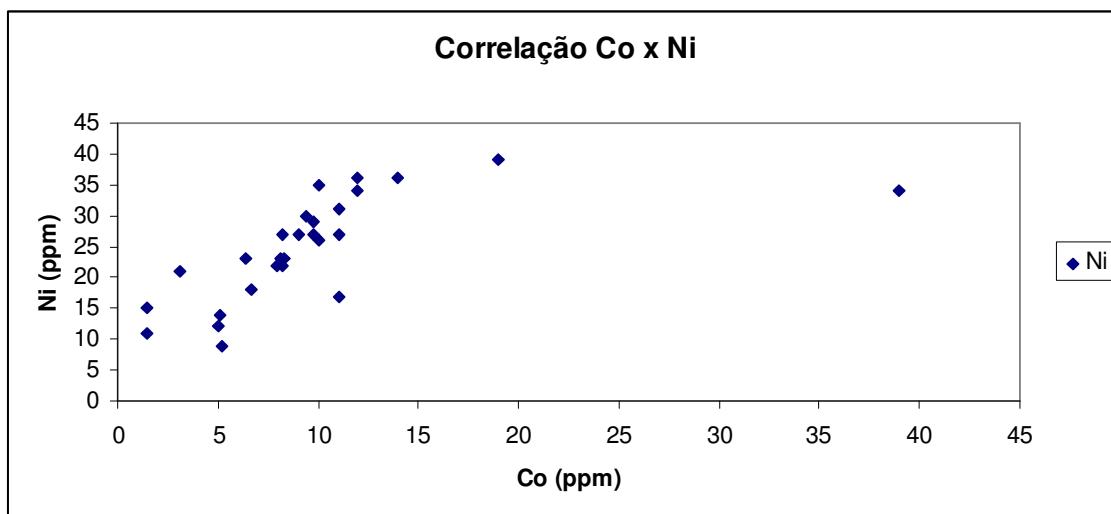


Figura 10. Continuação

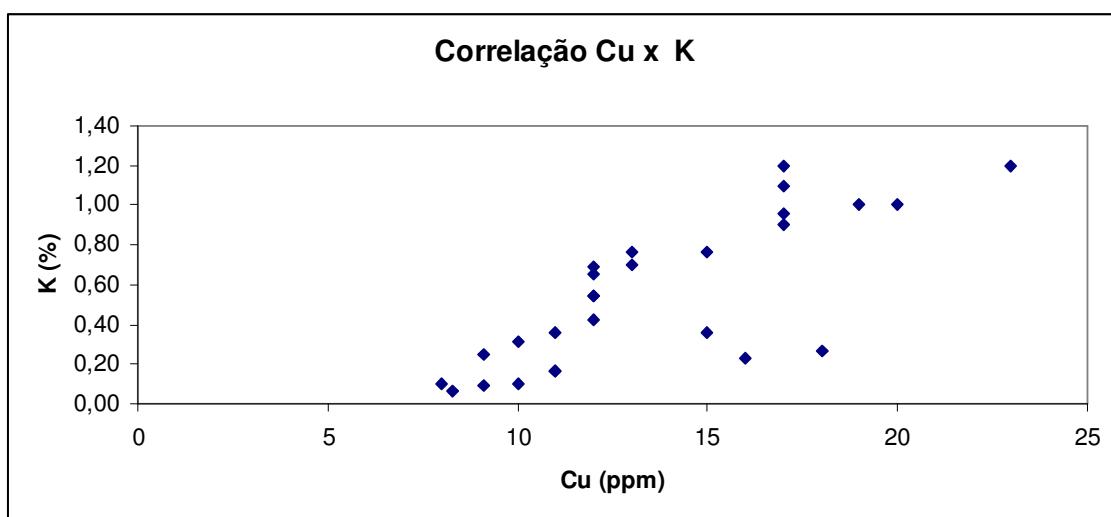


Figura 10. Continuação

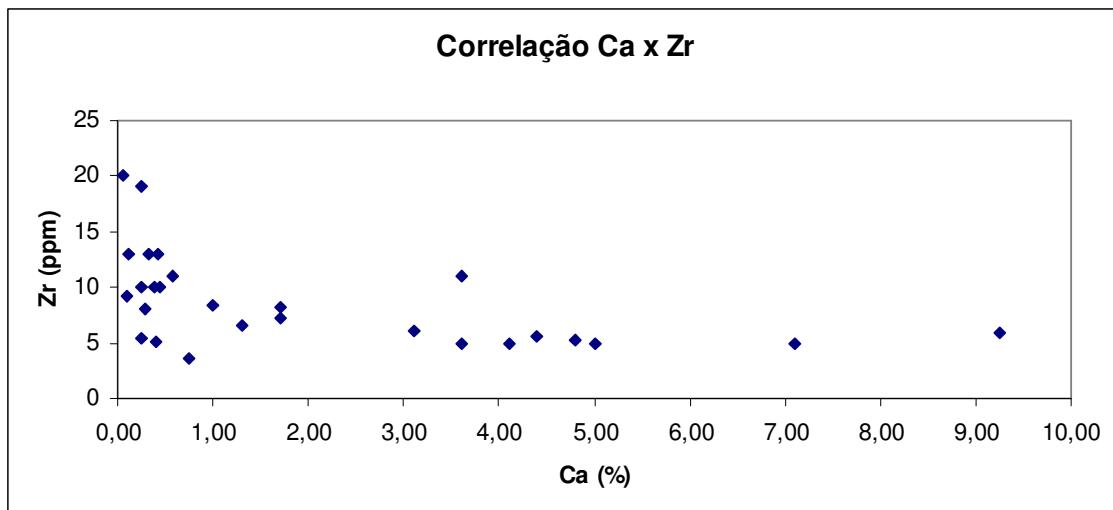


Figura 12. Continuação (Correlação negativa).

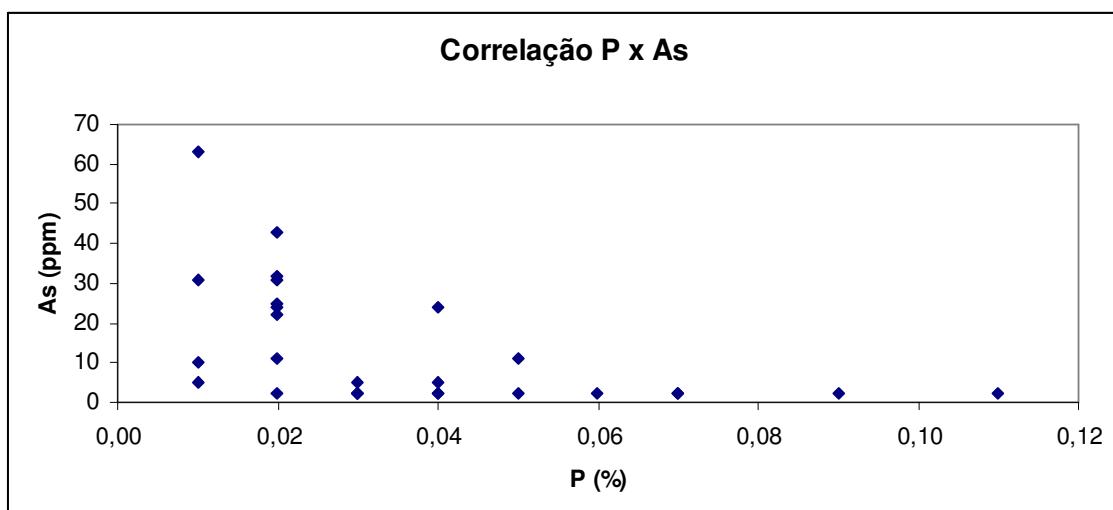


Figura 10. Continuação (Correlação negativa).

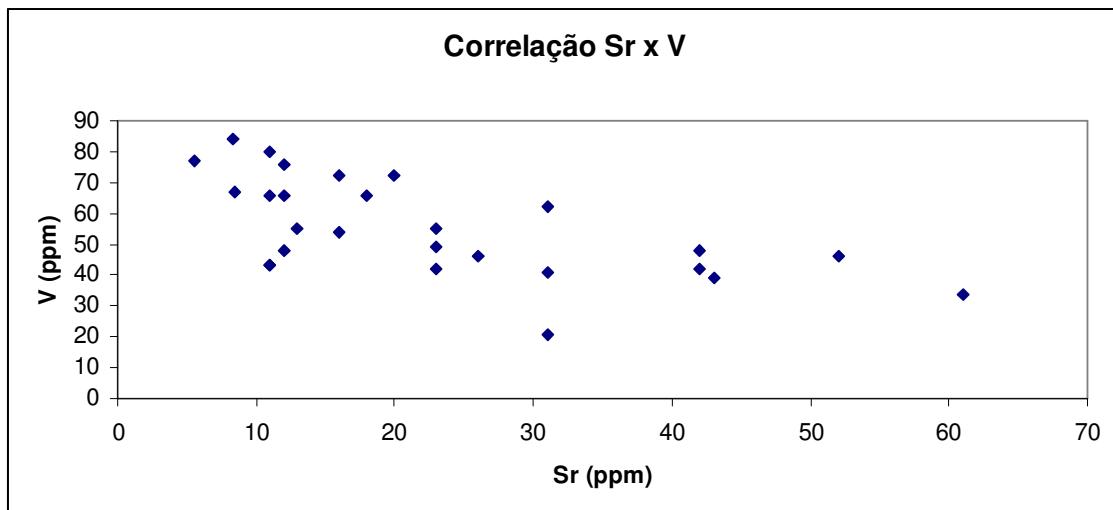


Figura 12. Continuação (Correlação negativa).

**Tabela 6:** Matriz de Correlação (Coeficiente de Spearman) envolvendo todos as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Úmida. Em verde as correlações fortes e em amarelo as moderadas.

	As	Al (%)	B	Ba	Be	Ca (%)	Co	Cr	Cu	Fe (%)	K (%)	La	Li	Mg (%)	Mn (%)	Mo	Na (%)	P (%)	Pb	Sc	Sb	Sr	Ti (%)	V	Y	Zn	Zr	MO%	%finos	
As	1																													
Al (%)	-0,04	1																												
B	<b>0,67</b>	-0,27	1																											
Ba	0,26	-0,13	0,46	1																										
Be	0,20	-0,31	0,46	<b>0,60</b>	1																									
Ca (%)	0,41	-0,54	<b>0,68</b>	0,24	0,55	1																								
Co	0,20	-0,27	0,44	<b>0,66</b>	<b>0,94</b>	0,49	1																							
Cr	0,08	0,46	0,16	-0,07	-0,13	-0,28	-0,06	1																						
Cu	0,20	-0,36	0,59	0,30	0,55	0,60	0,67	<b>0,11</b>	1																					
Fe (%)	0,14	0,22	0,21	0,34	-0,01	-0,36	0,14	<b>0,70</b>	0,26	1																				
K (%)	0,40	-0,32	<b>0,77</b>	0,45	0,53	0,76	0,62	-0,09	<b>0,81</b>	0,06	1																			
La	0,18	-0,56	0,46	0,33	<b>0,71</b>	<b>0,82</b>	<b>0,64</b>	-0,44	0,55	-0,45	<b>0,67</b>	1																		
Li	0,32	-0,11	<b>0,75</b>	0,34	0,36	0,50	0,41	0,32	0,66	0,32	<b>0,63</b>	0,28	1																	
Mg (%)	0,49	-0,31	<b>0,73</b>	0,52	0,50	<b>0,75</b>	0,58	-0,25	0,71	-0,01	<b>0,93</b>	0,67	0,53	1																
Min (%)	-0,07	-0,28	0,15	0,14	0,55	0,49	0,59	-0,05	<b>0,65</b>	0,04	0,49	0,47	0,33	0,41	1															
Mo	-0,23	0,34	-0,40	-0,09	-0,06	-0,43	-0,09	0,12	-0,26	0,03	-0,42	-0,07	-0,31	-0,37	-0,27	1														
Na (%)	<b>0,60</b>	-0,11	0,75	0,45	0,30	0,36	0,33	0,18	0,40	0,30	0,48	0,27	<b>0,72</b>	0,51	-0,02	-0,19	1													
Ni	0,24	-0,35	0,59	0,50	<b>0,82</b>	<b>0,60</b>	<b>0,85</b>	0,18	<b>0,78</b>	0,20	<b>0,69</b>	0,65	0,53	<b>0,60</b>	<b>0,63</b>	-0,21	0,40	1												
P (%)	-0,68	-0,13	-0,36	-0,34	0,08	0,00	0,03	-0,23	0,17	-0,28	-0,10	0,13	-0,17	-0,18	0,37	0,05	-0,45	-0,02	1											
Pb	0,17	0,27	0,20	0,12	0,19	-0,10	0,18	0,58	0,11	0,40	0,04	-0,13	0,35	-0,09	0,05	0,12	0,25	0,27	-0,21	1										
Sc	0,21	0,19	0,13	0,11	-0,22	-0,11	-0,29	0,50	-0,20	0,24	-0,14	-0,23	0,23	-0,19	-0,33	0,21	0,15	-0,07	-0,53	0,29	1									
Sb	0,58	0,17	0,39	0,27	0,27	0,05	0,18	0,15	0,00	0,15	0,09	0,14	0,07	0,17	-0,21	0,19	0,44	0,22	-0,32	0,22	0,06	1								
Sr	0,48	-0,37	<b>0,64</b>	0,47	0,36	<b>0,73</b>	0,33	-0,44	0,34	-0,24	0,62	0,55	0,46	<b>0,77</b>	0,22	-0,52	0,57	0,30	-0,15	-0,19	-0,25	0,17	1							
Ti (%)	0,00	0,43	-0,22	-0,31	-0,54	-0,48	-0,53	0,50	-0,34	0,28	-0,55	-0,60	-0,01	-0,53	-0,32	0,28	0,12	-0,42	-0,13	0,09	0,43	0,05	-0,33	1						
V	-0,04	0,26	-0,12	-0,12	-0,10	-0,55	-0,09	0,59	-0,18	0,57	-0,39	-0,49	-0,12	-0,50	-0,34	0,31	-0,09	-0,07	-0,18	0,30	0,33	0,13	<b>-0,68</b>	0,27	1					
Y	-0,23	-0,46	0,09	0,25	<b>0,76</b>	0,36	0,68	-0,23	0,37	-0,23	0,21	0,66	0,14	0,13	0,42	0,11	0,06	<b>0,61</b>	0,34	-0,10	-0,19	-0,02	0,05	-0,39	0,00	1				
Zn	-0,19	-0,49	0,25	0,03	0,55	0,44	0,52	0,09	<b>0,67</b>	0,04	0,37	0,53	0,25	0,22	<b>0,60</b>	-0,10	0,02	<b>0,70</b>	<b>0,56</b>	0,09	-0,31	-0,05	0,00	-0,30	0,04	0,64	1			
Zr	0,15	<b>0,62</b>	-0,10	0,06	-0,34	<b>-0,63</b>	<b>-0,30</b>	<b>0,70</b>	-0,38	<b>0,64</b>	-0,47	<b>-0,72</b>	0,00	-0,44	-0,41	0,26	0,16	-0,24	-0,50	0,39	0,48	0,20	-0,39	<b>0,67</b>	0,58	-0,46	-0,45	1		
MO%	-0,11	0,01	-0,23	0,03	-0,12	-0,20	-0,15	-0,04	-0,08	0,11	-0,26	-0,16	0,08	-0,13	-0,07	0,15	0,14	-0,19	0,07	0,10	0,04	0,20	-0,08	-0,04	-0,12	0,19	1			
%finos	0,25	-0,21	0,61	0,19	0,07	0,28	0,07	0,16	0,27	0,26	0,37	0,10	0,46	0,27	0,05	-0,25	0,36	0,14	-0,08	0,01	0,13	0,21	0,30	0,10	0,01	-0,08	0,11	-0,07	-0,44	1

**Tabela 7:** Matriz de Correlação (Coeficiente de Pearson) envolvendo todas as concentrações de elementos químicos, matéria orgânica (MO) e fração de silte+argila (%Finos) para a Época Úmida. Em verde as correlações fortes e em amarelo as moderadas.

	As	Al (%)	B	Ba	Be	Ca (%)	Co	Cr	Cu	Fe (%)	K (%)	La	Li	Mg (%)	Mn (%)	Mo	Na	Ni	P (%)	Pb	Sc	Sb	Sr	Tl (%)	V	Y	Zn	Zr	M.O. (%)	Finos (%)	
As	1																														
Al (%)	-0,04	1																													
B	0,67	-0,27	1																												
Ba	0,26	-0,13	0,46	1																											
Be	0,20	-0,31	0,46	0,60	1																										
Ca (%)	0,41	-0,54	0,68	0,24	0,55	1																									
Co	0,20	-0,27	0,44	0,66	0,94	0,49	1																								
Cr	0,08	0,46	0,16	-0,07	-0,13	-0,28	-0,06	1																							
Cu	0,20	-0,36	0,59	0,30	0,55	0,60	0,67	0,11	1																						
Fe (%)	0,14	0,22	0,21	0,34	-0,01	-0,36	0,14	0,70	0,26	1																					
K (%)	0,40	-0,32	0,77	0,45	0,53	0,76	0,62	-0,09	0,81	0,06	1																				
La	0,18	-0,56	0,46	0,33	0,71	0,82	0,64	-0,44	0,55	-0,45	0,67	1																			
Li	0,32	-0,11	0,75	0,34	0,36	0,50	0,41	0,32	0,66	0,32	0,63	0,28	1																		
Mg (%)	0,49	-0,31	0,73	0,52	0,50	0,75	0,58	-0,25	0,71	-0,01	0,93	0,67	0,53	1																	
Mn (%)	-0,07	-0,28	0,15	0,14	0,55	0,49	0,59	-0,05	0,65	0,04	0,49	0,47	0,33	0,41	1																
Mo	-0,23	0,34	-0,40	-0,09	-0,06	-0,43	-0,09	0,12	-0,26	0,03	-0,42	-0,07	-0,31	-0,37	-0,27	1															
Na	0,60	-0,11	0,75	0,45	0,30	0,36	0,33	0,18	0,40	0,30	0,48	0,27	0,72	0,51	-0,02	-0,19	1														
Ni	0,24	-0,35	0,59	0,50	0,82	0,60	0,85	0,18	0,78	0,20	0,69	0,65	0,53	0,60	0,63	0,1	-0,21	0,40	1												
P (%)	-0,68	-0,13	-0,36	-0,34	0,08	0,00	0,03	-0,23	0,17	-0,28	-0,10	0,13	-0,17	-0,18	-0,37	0,05	-0,45	-0,02	1												
Pb	0,17	0,27	0,20	0,12	0,19	-0,10	0,18	0,58	0,11	0,40	0,04	-0,13	0,35	-0,09	0,05	0,12	0,25	0,27	-0,21	1											
Sc	0,21	0,19	0,13	-0,11	-0,22	-0,11	-0,29	0,50	-0,20	0,24	-0,14	-0,23	0,23	-0,19	-0,33	0,21	0,15	-0,07	-0,53	0,29	1										
Sb	0,58	0,17	0,39	0,27	0,27	0,05	0,18	0,15	0,00	0,15	0,09	0,14	0,07	0,17	-0,21	0,19	0,44	0,22	-0,32	0,22	0,06	1									
Sr	0,48	-0,37	0,64	0,47	0,36	0,73	0,33	-0,44	0,34	-0,24	0,62	0,55	0,46	0,77	0,22	-0,52	0,57	0,30	-0,15	-0,19	-0,25	0,17	1								
Tl (%)	0,00	0,43	-0,22	-0,31	-0,54	-0,48	-0,53	0,50	-0,34	0,28	-0,55	-0,60	-0,01	-0,53	-0,32	0,28	0,12	-0,42	0,13	0,09	0,43	0,05	-0,33	1							
V	-0,04	0,26	-0,12	-0,12	-0,10	-0,55	-0,09	0,59	-0,18	0,57	-0,39	-0,49	-0,12	-0,50	-0,34	0,31	-0,09	-0,07	-0,18	0,30	0,33	0,13	-0,68	0,27	1						
Y	-0,23	-0,46	0,09	0,25	0,76	0,36	0,68	-0,23	0,37	-0,23	0,21	0,66	0,14	0,13	0,42	0,11	0,06	0,61	-0,10	-0,19	-0,02	0,05	-0,39	0,00	1						
Zn	-0,19	-0,49	0,25	0,03	0,55	0,44	0,52	0,09	0,67	0,04	0,37	0,53	0,25	0,22	0,60	-0,10	0,02	0,70	0,56	0,09	-0,31	-0,05	0,00	-0,30	0,04	0,64	1				
Zr	0,15	0,62	-0,10	0,06	-0,34	-0,63	-0,30	0,70	-0,38	0,64	-0,47	-0,72	0,00	-0,44	-0,41	0,26	0,16	-0,24	-0,50	0,39	0,48	0,20	-0,39	0,67	0,58	-0,46	-0,45	1			
M.O. (%)	-0,11	0,01	-0,23	0,03	-0,12	-0,20	-0,15	-0,04	-0,08	0,11	-0,26	-0,16	0,08	-0,13	-0,07	0,15	0,14	-0,19	0,07	0,10	0,04	-0,11	0,04	-0,20	-0,08	-0,12	0,19	1			
Finos (%)	0,25	-0,21	0,61	0,19	0,07	0,28	0,07	0,16	0,27	0,26	0,37	0,10	0,46	0,27	0,05	-0,25	0,36	0,14	-0,08	0,01	0,13	0,21	0,30	0,10	0,01	-0,08	0,11	-0,07	-0,44	1	

## **CAPÍTULO 7: Possíveis Origens dos Elementos Químicos que apresentam anomalias em suas concentrações na área estudada**

De acordo com os dados dos dois capítulos anteriores (5 e 6), pode-se dizer que as anomalias na concentração dos elementos químicos, em relação à sua área considerada “branco” (*background*: valores de concentração natural da área), se dá por influência do meio natural (geogênico: anomalias da concentração devido ao substrato geológico da área de estudo), e também possivelmente antropogênica, que podem ser decorrentes das atividades humanas existentes na área (e.g. transportes, exploração e produção de petróleo; Adeniyi & Afolabi, 2002).

Os elementos químicos B, Ca, La, K, Mn, Mo, e Sr possivelmente refletem uma assinatura geogênica (substrato geológico da área), uma vez que a distribuição de suas concentrações mais elevadas mostrou-se ser espacialmente aleatória em relação às áreas de influência dos campos petrolíferos (Anexo 3). Por outro lado, a análise de correlação indicou que alguns destes elementos, como B, La e Sr possuem correlação positiva significativa, indicando a associação geoquímica entre eles.

Os principais elementos químicos com provável fonte antropogênica advogados neste trabalho são As, Ba, Co, Cu, Li, Na, Sb, Sc, V e Zr uma vez que apresentaram uma distribuição com as maiores concentrações aparentemente relacionadas espacialmente às áreas sob influência dos campos petrolíferos estudados (Anexo 3). A análise de correlação indica que alguns destes elementos químicos como o As, Co, Ni, Sb e V. O Co e o Cu se comportam bem parecido fato que pode ser observado tanto nos gráficos (Anexo 2) como nos mapas (Anexo 3), onde as estações de maiores concentrações para esses elementos estão exatamente na porção sudoeste da área, próximo ao campo de Alto da Pedra.

O Ca (Anexo 3, p. 6 E.S e E.U [Época Seca e Época Úmida]) apesar de apresentar uma distribuição aleatória é possível verificar uma tendência de estações com concentrações elevadas próximo à Fazenda Morada Nova (porção central da área). Não é conhecido o porquê destas anomalias, porém

pode-se levar em consideração que a exploração de matéria prima (calcário, arenito, argilito e conglomerado) para a construção civil esteja mobilizando material e misturando o substrato fazendo com que haja uma concentração de Ca nesta porção de nossa área de estudos.

O Sr apesar de se colocar como geogênico, este elemento aparece com concentração relativamente elevada nas estações 69, 56, 55 e 59, referente à Época Seca (Anexo 3, p. 22). As três primeiras estações estão próximas à rodovia principal, que atravessa toda a área estudada e tem direção sudoeste-nordeste. Na Época Úmida (Anexo 3, p. 18), as estações 26, 25, 21, 30 e 28 que também estão na proximidade de tal rodovia, também apresentam concentrações relativamente anômalas de Sr. Logo, pode-se acreditar que as anomalias deva estar relacionada com o tráfego que ocorre nesta rodovia, ou influência do tráfego movimentando material do substrato calcário.

Com o B (Anexo 3, p. 3 E.S. e E.U.) acontece o mesmo, as estações 69, 70, 56, 55 (centro nordeste), 67 (centro sudoeste) e 59 (norte) são as estações onde o B aparece com concentração elevada, todas com exceção da 59 estão próxima à rodovia principal. Da mesma forma que acontece com o Sr estas anomalias podem estar associada com o tráfego na rodovia, ou em consequência deste ou até mesmo as atividades das salinas.

Na Tabela 8 e 9 é possível verificar que, de uma maneira geral, na área estudada há uma variação considerada elevada nas concentrações da maioria dos elementos químicos (destacados em caractere azul na Tabela 8), e moderada para outros elementos químicos (destacados em caractere laranja na Tabela 8). Nota-se também que a concentração considerada de *background* para a área mostra-se relativamente elevada, com relação aos valores de concentração mínima registrados para a maioria dos elementos químicos investigados na área.

O Ba é um dos elementos químicos com maior variação na concentração e DP (129 %). Como este elemento químico é utilizado no fluido de perfuração do petróleo, esse comportamento pode ser consequência dessa prática. Pode também ser do próprio substrato, já que seu *background* (como observado em gráfico do Anexo 2) já pode ser considerado elevado (em

relação aos valores de concentração mínima encontrados na área), e em se tratando de um elemento típico de ambiente marinho (Manahan, 2005; Coval, *et.al*, 2008), o mesmo pode ocorrer em concentrações relativamente anômalas em calcários, que constituem o substrato geológico predominante da área estudada, ver Anexo 3, p. 4 E.S e E.U (Época Seca e Época Úmida). A estação de maior concentração, na Época Úmida, aparece próximo ao riacho Estrada de Suçuarana (porção centro-sul da área), e na Época Seca, próximo à rodovia principal que atravessa a área de sudoeste para nordeste (especificamente na porção centro-oeste da área).

Ocorrem ainda duas estações com concentrações anômalas de Ba, situadas entre o riacho de Estrada de Suçuarana e a Fazenda Canaã, próximo ao Campo Petrolífero de Canto do Amaro, o que poderia indicar uma influência das atividades deste campo petrolífero.

Outro elemento que merece destaque é o La, por possuir um *background* que pode ser considerado já elevado e uma variação considerável em sua concentração nas amostras provenientes das estações investigadas na área. Entretanto, diferentemente do Ba, o La (Anexo 3, p. 12 [E.S e E.U]) apresenta-se com uma distribuição espacial aleatória, apesar de também ser encontrado com concentrações relativamente elevadas, na Época Seca, nas estações **58** (porção oeste – no Campo petrolífero de Alto da Pedra), **59** (ao norte) e **15** (Sombra Grande), e na Época Úmida, nas estações **18, 20 e 21** (porção central da área – Fazenda Morada Nova) e **15** (riacho Sombra Grande). Esta distribuição aleatória, somado ao fato da afinidade geoquímica entre o La e o substrato carbonático, sugere uma fonte geogênica para o La.

**Tabela 8:** Concentrações dos elementos químicos investigados para o Background, e valores mínimo, máximo e média para as estações de amostragem da área, com Desvio Padrão (DP) e o Desvio Padrão em %, referente à Época Seca. As concentrações de todos os elementos estão em mg.Kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado. Os elementos em letra azul apresentaram valores de DP% considerados elevados (>100), enquanto os em letra laranja apresentam valores moderados de DP%.

ELEMENTOS	BACKGROUD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	DP	DP%
Ag	0,5	0,50	0,50	0,50	0	0
As	2,5	2,50	69,00	9,88	17,12	170,85
Al (%)	3,00	1,60	3,00	2,34	0,27	11,66
B	16,00	0,50	192,00	24,03	42,48	175,70
Ba	86,00	5,90	785,00	149,41	162,62	107,98

<b>Be</b>	1,70	0,50	13,00	1,40	1,90	135,71
<b>Bi</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0	0
<b>Ca (%)</b>	0,97	0,05	10,00	1,78	2,68	149,37
<b>Cd</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0	0
<b>Co</b>	12,00	1,50	21,00	7,64	4,84	64,10
<b>Cr</b>	52,00	19,00	88,00	41,39	15,26	37,06
<b>Cu</b>	19,00	4,60	32,00	12,74	5,79	45,88
<b>Fe (%)</b>	3,30	1,40	5,40	2,80	0,84	30,02
<b>K (%)</b>	0,98	0,04	1,20	0,44	0,30	71,01
<b>La</b>	66,00	0,50	191,00	56,39	36,86	65,58
<b>Li</b>	14,00	0,50	53,00	9,52	11,56	122,52
<b>Mg (%)</b>	0,66	0,03	4,30	0,67	0,82	122,56
<b>Mn (%)</b>	0,08	0,01	0,17	0,04	0,03	73,88
<b>Mo</b>	3,00	0,50	9,30	1,24	1,59	131,98
<b>Na (%)</b>	0,01	0,01	10,00	0,99	2,48	244,48
<b>Ni</b>	31,00	3,30	44,00	17,26	10,64	62,59
<b>P (%)</b>	0,04	0,01	0,14	0,04	0,03	75,03
<b>Pb</b>	41,00	17,00	54,00	27,78	7,05	25,59
<b>Sc</b>	0,50	0,50	9,70	3,18	3,16	97,71
<b>Sb</b>	5,40	2,50	27,00	4,21	4,37	104,25
<b>Sn</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0	0
<b>Sr</b>	14,00	2,60	226,00	41,75	52,81	124,92
<b>Ti (%)</b>	0,01	0,01	0,09	0,02	0,02	126,56
<b>V</b>	53,00	18,00	116,00	49,59	21,89	44,21
<b>W</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0	0
<b>Y</b>	19,00	2,30	63,00	18,88	13,26	70,24
<b>Zn</b>	48,00	13,00	108,00	39,87	19,09	48,07
<b>Zr</b>	6,30	1,80	13,00	5,92	2,88	48,71

**Tabela 9:** Concentrações dos elementos químicos investigados para o Background, e valores mínimo, máximo e média para as estações de amostragem da área, com Desvio Padrão (DP) e o Desvio Padrão em %, referente à Época Úmida. As concentrações de todos os elementos estão em mg.Kg<sup>-1</sup>, exceto onde indicado. Os elementos em letra azul apresentaram valores de DP considerados elevados, enquanto os em letra laranja apresentam valores moderados de DP.

ELEMENTOS	BACKGROUD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	DP	DP%
<b>Ag</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0	0
<b>As</b>	31,00	2,50	63,00	13,78	15,60	118,94
<b>Al (%)</b>	2,40	2,10	3,10	2,42	0,22	9,14
<b>B</b>	23,00	0,50	32,00	16,19	8,73	54,82
<b>Ba</b>	452,00	12,00	1024,00	159,07	200,86	135,89
<b>Be</b>	3,60	0,50	4,60	1,73	0,93	56,18
<b>Bi</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,00
<b>Ca (%)</b>	3,60	0,06	9,26	2,05	2,46	123,62
<b>Cd</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,00
<b>Co</b>	12,00	1,50	39,00	9,71	7,07	73,43
<b>Cr</b>	57,00	28,00	78,00	49,37	12,02	24,48
<b>Cu</b>	12,00	8,00	23,00	13,61	3,95	28,91
<b>Fe (%)</b>	2,90	2,00	4,50	2,99	0,65	21,88

<b>K (%)</b>	0,54	0,06	1,20	0,55	0,38	68,24
<b>La</b>	82,00	0,50	117,00	53,39	27,28	52,17
<b>Li</b>	13,00	3,00	28,00	11,74	6,22	53,21
<b>Mg (%)</b>	0,38	0,04	1,40	0,42	0,33	77,96
<b>Mn (%)</b>	0,04	0,01	0,28	0,06	0,05	86,41
<b>Mo</b>	2,90	0,50	3,80	1,56	1,00	66,17
<b>Na (%)</b>	0,02	0,01	0,11	0,02	0,02	135,54
<b>Ni</b>	34,00	9,00	39,00	24,74	8,26	33,86
<b>P (%)</b>	0,01	0,01	0,11	0,04	0,03	67,62
<b>Pb</b>	39,00	30,00	54,00	36,93	5,07	13,75
<b>Sc</b>	7,10	0,50	8,50	4,10	2,74	68,73
<b>Sb</b>	14,00	2,50	28,00	5,74	6,31	116,41
<b>Sn</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,00
<b>Sr</b>	20,00	5,50	61,00	22,71	14,84	65,04
<b>Ti (%)</b>	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	76,11
<b>V</b>	72,00	21,00	84,00	55,33	15,76	28,81
<b>W</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,00
<b>Y</b>	52,00	5,00	62,00	24,17	12,86	55,67
<b>Zn</b>	50,00	24,00	120,00	51,74	21,18	40,88
<b>Zr</b>	11,00	3,60	20,00	8,69	4,23	49,24

Como pode ser observado nas Tabelas 8 e 9 a maioria dos elementos químicos analisados apresentam desvio padrão relativos (DP%) significativos > 30% (em laranja), e outros maiores que cem em azul, logo pode-se dizer que há uma grande variação nas concentrações dos elementos químicos em relação a média da população. Ainda nas tabelas pode-se perceber que o background da maioria dos elementos são altos comparados aos valores das concentrações mínimas encontradas na área.

Analizando os mapas de distribuição espacial das concentrações dos elementos químicos estudados (Anexo 3) é possível verificar que a maioria das estações de amostragem onde aparece o maior número de elementos químicos que apresentam concentrações relativamente anômalas em relação ao *background* estabelecido para a área, são justamente aqueles próximos às rodovias (ex, são eles: **49** (As, Cr, Fe, K, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, V, Zn, Zr), **59** (As, B, K, Li, Mg, Mo, Na, Sb, Sc e Sr) e **70** (As, B, K, Li, Mg, Na, Sb e Sc), no verão. Já no inverno têm-se as estações: **07** (Al, As, Fe, Sb, V e Zr); **12** (Al, Cr, Mo, V e Zr); **23** (As, B, Cu, K, Li, Mg, Sb), **25** (As, B, Ca, K, Li, Mg e Sr) e **28** (As, B, Ca, Cu, K, Li, Mg e Sr). Destas estações, apenas a 59 fica distante da rodovia em destaque, e situa-se exatamente em uma pequena extensão do

campo petrolífero. Com base na relação espacial entre as anomalias relatadas e a rodovia, é possível acreditar que a influência antropogênica (e.g. tráfego de materiais para as indústrias da região, atividades das salinas, ou as atividades da indústria da construção civil que mobiliza e mistura os substratos da área, a exploração de petróleo) tem oferecido risco ao ambiente. Sendo relacionado ao tráfego e movimento de produtos ao longo desta rodovia, é plausível se imaginar que este risco vem sendo criado de forma gradativa ao longo do tempo.

## 7.1 RELAÇÃO COM AS DUAS ESTAÇÕES SAZONAS

Quando se compara as duas épocas sazonais investigadas Tabela 10 e Anexo 5, as concentrações dos elementos químicos analisados esperam-se que sejam menores na Época Úmida devido o efeito da diluição/lixiviação seletiva de alguns elementos químicos. Porém neste estudo verifica-se que, de um modo geral, as concentrações relativamente mais elevadas justamente na Época Úmida (ver Anexo 5). Este fato poderia ser explicado levando-se em consideração que a água superficial, ao invés de diluir, está aumentando as concentrações dos elementos químicos, ou seja, a água pode está trazendo consigo mais destes elementos químicos. Alternativamente, pode haver um aumento do teor de fração argila na Época Úmida, o que provocaria uma maior retenção de elementos químicos e aumento relativo nas concentrações dos mesmos.

Diante da Tabela 10 pode-se notar que há um número maior de elemento que se comporta fora do esperado (concentrações relativamente maiores na Época Seca). Estes elementos encontram-se em negrito e pode-se ter uma visão melhor de todo o universo estudado, quando observado juntamente com o Anexo 5. Neste anexo é possível perceber que a fração (%) de material fino é maior na Época Úmida 76,92% das estações de amostragem. Isto poderia ser a causa da relativa maior retenção das concentrações dos elementos químicos na Época Úmida.

É bom salientar que para nível de comparação entre as duas épocas sazonais a Tabela 10 e o Anexo 5 foram formulados com os dados das estações que coincidiam nas duas épocas.

**Tabela 10:** Comparação simplificada das concentrações dos elementos químicos estudados nas duas épocas sazonais (Tabela completa no Anexo 5)

Elemento Químico	Estações de Amostragem	Concentração	
		Época Seca	Época Úmida
As	18	< 5	10
	19	14	< 5
	23	< 5	43
	28	< 5	32
	Background	< 5	31
Ba	05	125	34
	06	22	45
	08	21	63
	17	46	87
	18	201	426
	19	107	137
	23	81	108
	27	49	195
	28	80	113
	30	653	295
	Background	86	452
K	06	0,05	0,17
	15	0,98	0,36
	17	0,45	1,10
	28	0,27	1,00
	Background	0,98	0,54
La	06	< 10	43
	15	66	117
	28	32	70
Ni	06	3	18
P	15	0,04	0,11
	16	0,13	0,04
V	27	18	42
Y	06	6	27
	Background	19	52
Zn	05	26	91
	06	13	53
	15	48	120
	16	108	64
Fração Fina (Silte+Argila; em %)	06	3,65	46,13
	16	17,23	33,91
	27	2,54	17,43

## CAPÍTULO 8: Considerações Finais

De acordo com as análises geoquímicas e estudos realizados na área, verificou-se anomalias na concentração dos vários elementos químicos: As, B, Ba, Ca, Co, Cu, La, Li, K, Mn, Mo, Na, Sb, Sc, Sr, V e Zr nos sedimentos de fundo de drenagem investigados na área, para as condições de estação seca e úmida.

Foi observado também, que o *background* estabelecido para a área de estudo mostrou-se relativamente elevado para alguns elementos (As, B, Ba, Cr, La, Ni, Pb, V e Zn). Com estes dados revelam-se anomalias de caráter geogênico na área estudada, de conhecimento imprescindível quando se trata de avaliação de fonte de contaminantes.

Os elementos químicos B, Ca, La, K, Mn, Mo, e Sr certamente refletem uma influência geogênica, ou seja, influência do próprio substrato geológico da área, pois apresentam uma distribuição aleatória nos mapas (Anexo 3). Reforçando esta hipótese, existe o fato de que maioria destes elementos químicos (exceto Mo) pode ser de origem de ambiente marinho, de onde se formaram os calcários do substrato da área.

Por outro lado, a contaminação antropogênica atribuída no presente estudo foi caracterizada por aqueles elementos químicos que apresentaram em mapa (Anexo 3) uma distribuição com os valores relativamente elevados (em relação ao *background*) em uma determinada (mais restrita) porção da área. Foi o caso dos elementos químicos As, Ba, Co, Cu, Li, Na, Sb, Sc, V e Zr. Como a principal atividade industrial da área estudada são as salinas e a exploração e a produção de petróleo, esta pode ser a fonte de contaminação de, pelo menos alguns destes elementos, como o As, Co, Sb, Sc e V, que podem ocorrer como elementos-traços na constituição do próprio petróleo.

Além destes, o Ba pode estar associado à atividade de extração do petróleo, uma vez que este elemento é um dos principais constituintes da lama de perfuração nesta atividade.

Mas é importante acrescentar as atividades antrópicas de ocorrência subordinada na área como potenciais fontes destes elementos químicos, as quais são: as salinas, os pólos químicos, os transportes de produtos e matérias

primas que também podem estar contribuindo para tal contaminação. Isto é sugerido pelo fato de os mapas de distribuição mostrarem que as concentrações anômalas de alguns elementos químicos (As, Ba, Co, Cu, Li, Na, Sb, Sc, V e Zr) encontram-se, de maneira geral, próximo à rodovia principal que atravessa a área de estudo.

O As, Ba, Li e Na podem fazer parte da constituição da matéria prima das salinas, que são abundantes na área.

Entretanto, não se pode excluir o fato de que estes quatro elementos podem também ser constituinte do substrato dominante da área (calcário, e camadas de barita subordinadas nesta rocha).

Como informação relevante para o entendimento do impacto ambiental dos resultados obtidos com este trabalho, é o fato de que os elementos químicos (incluindo os metais pesados) fixados nos sedimentos de fundo ora investigados não ficarão permanentemente nestas condições. E isto dependerá de fatores climáticos (e.g. índice pluviométrico) e determinadas condições físico-químicas (e.g. pH, Eh, e salinidade) do sedimento de fundo e da água superficial da área, que podem provocar a contaminação destes elementos químicos no ambiente, por meio, por exemplo, de sua redistribuição do sedimento para a coluna d'água (Manahan, 2005). Logo, estas concentrações anômalas detectadas podem ser fontes atuais e/ou futura de contaminação da água que chega àquela principal cidade da área, Mossoró.

Observando o comportamento das concentrações nas épocas sazonais, observa-se uma situação diferente da esperada, uma vez que os maiores resultados são observados na Época Úmida, e não na Época Seca, revelando que a ação da chuva acaba transportando o material fino, concentrando-os na área de estudo.

Assim, faz-se necessário relacionar algumas medidas preventivas para evitar os processos de contaminação. Sabe-se que algumas delas já foram iniciadas e precisam ser aprimoradas, outras devem ser iniciadas. Contudo, podem ser citadas:

- Um programa de monitoramento da área realizado de forma regular feito tanto pela Petrobrás (já executado) quanto por órgão de fiscalização do governo. Esse programa deve ser criterioso e eficaz;
- Aprimoramento do conhecimento geoquímico dos elementos químicos em condição superficial de clima semi-árido, que é o caso da área estudada. Isso facilitará o entendimento dos processos e a cinética da dispersão destes elementos entre os compartimentos ambientais (sedimento, solo, água), auxiliando cada vez mais o controle dos riscos de contaminação;
- Elaboração de mapas de sensibilidade de contaminação, para permitir uma observação espacial mais fácil de possíveis impactos, comportamento dos elementos químicos ao longo do tempo e maior garantia da preservação.

## Referências Bibliográficas

- Adniyi, A.A.; Afolabi, J.A. 2002. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. *Environment International*, **28**:79–82.
- Aguiar, M.R.M.P.; Novaes, A.C.; Guarino, A.W.S. 2004. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Alumissilicatos. *Química Nova*, **25** (6b): 1145-1154.
- AnP. 2008. Canto do Amaro.  
[www.anp.gov.br/doc/petróleo/sumário\\_Canto\\_amaroPDF](http://www.anp.gov.br/doc/petróleo/sumário_Canto_amaroPDF) (acesso 13/11/2008 às 23 h e 30 min).
- Arch ET & C. 2000, - TEL and PEL are also known Canadian ISQGs and PELs 39 (1): 20.
- Araripe, P. De T. & Feijó, F. J. 1994. Bacia Potiguar. *Boletim Técnico da PETROBRÁS*, **8** (1): 127-141.
- Barbosa, C. T. P.; Souza Neto, J. A.; Silva Filho, C. A. 2007. “Arsenic and antimony distribution in the stream sediments of the Canto do Amaro and Alto da Pedra oil fields, northeastern Brazil”. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, **1** (1): 45-50.

- Bertani, R. T., Costa, I.G., Matos, R. M. D. 1990. Evolução Tectônica Sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: Raja Gabaglia, G. P. Milani, E. J. (eds.). *Origem e evolução de bacias sedimentares, Rio de Janeiro: PETROBRÁS*, 291-310.
- Buchman, M. F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-01, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- Carls, E. G., Dennis, B. F. And Scott A. C. 1995. Soil Contamination by Oil and Gas and Production Operations in Padre Island National Seashore, Texas, USA. *Journal of Environmental Management*, **45**: 273-286.
- CONAMA, 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em <http://www.mma.gov.br/conama>, (acesso 20/07/2008 às 18 h e 20 min).
- Cornell,D.W.; Miller G.J. 1984.Chemistry and Ecotoxicology of Pollution. New York, John Wiley. 123p.
- Corval, A; Valente S.C; Duarte, B.P; Famelli, N; Zanon, M. 2008. Dados Petrológicos Dos Diabásios Dos Setores Centro-Norte E Nordeste Do Enxame De Diques Da Serra Do Mar. *Geochimica Brasiliensis*, 22(3) 159-177.
- EMBRAPA-CNPS. 1999. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 412p.
- Freire, R. S; Kubota, L.T; Lauro, R.P; Duran, N.; Zamora, P.P., 2000.Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo Espécies organocloradas, *Química Nova*, **23** (4): 237- 246.
- Fifild, F.W.; Haines, P. J. 1995. Environmental Analytical Chemistry. London, Blackie Academic & Professional, 2º edição. 424p.
- Koppen, W. 1948. Climatología: Um estudo de los climas de la tierra de Pedro, R. Henrichs. México, Fundo de Cultura Econômica, 478p.
- Kralik, M.,1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry*, **14**: 807-816.
- Macías-Zamora, J. V.; Villaescusa-Celaya, J. A.; Muñoz-Barbosa, A.; Gold-Bouchot, G. 1999. Trace metals in sediment cores from the Campeche shelf, Gulf of Mexico. *Environmental Pollution* **104**: 69-77.
- Manahan, S. E. 2005. Environmental chemistry. 8<sup>th</sup>. ed. Boca Raton (FL): CRC Press, 783 p.

- Mantel E. J., Sappington E. J. 1994. Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions. *Environmental Geology*, **24**: 287-292.
- Matos, R.M.D. 1992. Deep seismic profiling, basin geometry and tectonic evolution of intracontinental rift basins in Brazil. U.S.A: Cornell University, 276p. (Ph.D. Dissertation).
- Metwally, M. E. S.; Al-Muzaini, S.; Jacob, P. G.; Bahloul, M.; Urushigawa, Y.; Sato, S.; Matsumura, A. 1997. Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait. *Environment International*, **23**: 115-121.
- Morais, R. M. O.; Mello, C. L.; Costa, F. O.; Santos, P. F. 2006. Fácies sedimentares e ambientes deposicionais associados aos depósitos da Formação Barreiras no Estado do Rio de Janeiro. *Geologia USP: Série Científica*, **6** (2): 19 – 30.
- Mudroch, A And Azcue, J.M. 1995. *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Lewis Publishers, Boca Raton. 219 p.
- Mullins, T. 1977. The chemistry of water pollution. In *Environmental Chemistry*. J.O. Bockris (ed.). Plenum. Press, New York. p. 331-400.
- Pascalicchio, A.E. 2000. Contaminação por metais pesados – Saúde pública e medicina ortomolecular – Livro originado da tese de doutorado da Faculdade de Saúde Pública da USP, 500p.
- Petta, R. A.; Meyer, M.; Lima, R.F.R. 2007. A GIS application for remote environmental surveillance in areas of petroleum exploration. *Anais XIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Florianópolis, Brasil, 21-26 abril 2007, INPE, p. 4381-4388.
- Petta, R.A; Castelani, R.; Filho, O. A. F; Meyer, M.; Duarte, C.R.; Silva N.L. 2005. Uso do Geoprocessamento (SR e SIG) em mapeamentos Ambientais de áreas de exploração de petróleo na Bacia Potiguar (RN), *Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*; IBP. 7 p.
- Pozebon, D., Lima, E.C., Maia, S.M., Fachel, J.M.G. 2005. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel* **84**: 53-61.
- Reis, A.P.; Castro, H.O.; Dalcomo, M.T.; Ferrari, A.L.; Melo, E.F.; Neves, L.F.L; Vaz, M.A.A.; Silva, V.P & Nassar, W.M. 1982. *Geologia das folhas Morro do Coco, Barra Sêca, Itabapoana, Travessão, São João da Barra, Campo, Muçurepe, Lagoa Feia e Farol de São Tomé - RJ*. In: SBG, *Anais. Congresso Brasileiro de Geologia*, 32, Salvador, Bahia. 1: 75-85.

- Rollison H.R.,1993 Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation, Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, 352p.
- Sampaio, A.V. & Scheller, H. 1968. Introdução à estratigrafia de Bacia potiguar. Rio de Janeiro, *Bol. Tec. PETROBRÁS*. 1 (1): 19-44.
- Soares, U.M. Rossetti, E. L. Cassab, R.C. T. 2003. Bacia Sedimentares Brasileiras - Bacia Potiguar, Fundação Paleontológica – *PHOENIX*. 5: 56p.
- Soeiro, C.R.M; Beltserkovets, L.R; Arias, V.G; Reis, A.R; Ambrosano, G.M.B., 2003. Variabilidade dos Dados em Estudos na área Odontológica. 48<sup>a</sup> Reunião da RBRAS e 10º SEAGRO. Universidade Federal de Lavras – MG. 7 a 11 de Julho. p. 751-756.
- Sousa, D.C. 2002 Litoestratigrafia e deformação cenozóica na região de Icapuí, Ceará, e implicações para a Estruturação de Campos de Petróleo na Borda Ocidental da Bacia Potiguar (NE do Brasil). 2002. 189 p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Geodinâmica e Geofísica – PPGG, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- Teódulo, J.M., 2004. Uso de Técnicas de Geoprocessamento e Sensoriamento Remoto no Levantamento e Integração de Dados Necessários à Gestão Ambiental dos Campos de Extração de óleos e Gás do Canto do Amaro e Alto da Pedra no Município de Mossoró – RN. Programa de Pós-graduação em Geociências. CCET. UFRN. Dissertação de Mestrado. 86 p.
- U.S. EPA (Environmental Protection Agency). 2001. Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analyses: technical manual, EPA-823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1992. Interim guidance on interpretation and implementation of aquatic life criteria and metals. Office of Science and Technology. Health and Ecological Criteria Division. Washington, District of Columbia. (As cited in ENSR 1996).
- Yabe, M.J; De Oliveira, E. 1998. Metais Pesados em Água Superficiais com Estratégia de Caracterização de Bacias Hidrográficas. *Química Nova*, 21 (5): 551 - 556.

# ANEXO 1

- Estações de amostragem e concentração (em  $\text{mg.Kg}^{-1}$ , exceto onde indicado) de elementos Químicos analisados (Para as Épocas Secas e Úmidas). MO matéria orgânica; FA fração argila; n.o não obtido, Backg. background.

- **Época Seca**

Elementos	05s	06s	08s	15s	16s	17s	18s	19s	23s	27s	28s	29s	30s	32s	33s	34s	35s	36s	37s
<b>Ag</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	
<b>As</b>	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	14	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	7	< 5	8	< 5	
<b>Al (%)</b>	2,50	2,00	2,40	3,00	2,50	2,10	2,00	2,20	2,80	2,10	2,50	2,10	2,10	2,30	2,00	2,30	2,50	2,30	2,60
<b>B</b>	12	< 10	< 10	16	12	12	< 10	14	10	11	< 10	< 10	< 10	72	18	< 10	13	11	
<b>Ba</b>	125	22	21	86	79	46	201	107	81	49	80	785	653	237	127	523	71	568	100
<b>Be</b>	< 1	< 1	< 1	2	2	1	1	2	2	2	< 1	2	5	2	< 1	5	< 1	2	< 1
<b>Bi</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Ca (%)</b>	0,25	0,14	0,09	0,97	0,94	>10,00	9,00	2,40	0,86	5,90	0,37	0,58	0,50	2,40	1,60	0,83	0,23	1,30	1,70
<b>Cd</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>Co</b>	< 3	< 3	< 3	12	9	7	8	11	12	8	4	7	12	7	14	15	< 3	9	7
<b>Cr</b>	46	41	38	52	47	34	28	45	42	31	57	25	21	22	47	33	58	34	43
<b>Cu</b>	9	5	11	19	14	9	13	16	15	11	8	9	8	12	19	24	7	17	11
<b>Fe (%)</b>	3,90	1,60	2,20	3,30	2,00	1,50	1,80	2,80	2,60	1,40	2,40	2,30	2,00	2,50	2,70	2,90	3,60	2,20	3,30
<b>K (%)</b>	0,10	0,05	0,11	0,98	0,47	0,45	0,50	0,92	0,82	0,51	0,27	0,20	0,23	0,26	0,70	0,65	0,12	0,67	0,36
<b>La</b>	15	< 10	10	66	103	90	77	63	71	83	32	49	97	87	64	124	21	48	52
<b>Li</b>	2	2	2	14	7	6	5	11	9	6	4	3	4	7	10	10	2	6	5
<b>Mg (%)</b>	0,06	0,03	0,06	0,66	0,25	0,27	0,75	0,51	0,48	0,43	0,20	0,33	0,50	0,34	1,80	0,97	0,11	0,64	0,39
<b>Mn (%)</b>	0,12	<0.01	0,01	0,08	0,07	0,05	0,04	0,06	0,07	0,06	0,06	0,02	0,05	0,03	0,12	0,03	0,02	0,02	0,05
<b>Mo</b>	2	< 1	1	3	2	1	< 1	< 1	2	2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	3
<b>Na (%)</b>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,03	<0.01	0,02	0,02	0,12	0,06	9,00	0,04	< 0,01	0,02	0,01
<b>Ni</b>	11	3	9	31	27	14	17	25	25	19	8	9	15	10	24	44	7	23	14
<b>P (%)</b>	0,04	0,01	0,01	0,04	0,13	0,09	0,02	0,05	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02	0,07	0,03	< 0,01	0,02	< 0,01	0,03
<b>Pb</b>	24	18	24	29	26	22	32	35	25	29	28	26	25	36	21	25	26	24	29
<b>Sc</b>	< 1	8	8	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	< 1	5	5	< 1	7	6	< 1	6	< 1

<b>Sb</b>	< 5	< 5	< 5	5	< 5	< 5	< 5	11	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	
<b>Sn</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
<b>Sr</b>	9	5	4	14	14	25	38	15	8	33	15	39	44	38	211	20	6	36	
<b>Ti (%)</b>	0,02	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	
<b>V</b>	88	71	43	53	46	27	30	47	41	18	42	35	29	43	37	45	77	32	
<b>W</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
<b>Y</b>	6	4	3	19	57	23	17	23	27	20	8	17	37	23	21	46	6	13	
<b>Zn</b>	26	13	20	48	108	49	30	57	51	40	33	30	30	40	49	39	19	28	
<b>Zr</b>	12	8	11	6	5	4	3	6	5	3	4	4	4	3	3	5	9	4	
<b>MO (%)</b>	7,33	3,32	4,17	7,90	4,49	2,22	5,53	2,38	2,55	5,95	2,93	2,49	5,35	5,50	4,10	1,69	2,00	1,34	
<b>FA (%)</b>	n.o.	3,65	4,36	n.o.	17,23	51,79	n.o.	6,27	7,47	2,54	46,21	18,47	17,93	85,93	23,13	36,73	27,25	49,55	4,11

Elementos	38s	39s	40s	41s	42s	43s	44s	45s	46s	47s	48s	49s	50s	51s	52s	53s	54s	55s
<b>Ag</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>As</b>	6	< 5	6	7	< 5	< 5	< 5	7	< 5	< 5	< 5	54	< 5	< 5	66	< 5	< 5	13
<b>Al (%)</b>	2,00	2,50	2,50	2,30	2,80	2,10	2,70	2,40	2,40	2,50	2,60	2,60	2,10	2,60	2,30	2,50	2,30	2,10
<b>B</b>	13	< 10	13	13	15	< 10	13	13	< 10	13	11	41	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	105
<b>Ba</b>	84	41	208	80	111	247	57	139	151	36	154	77	24	7	6	20	10	36
<b>Be</b>	2	1	< 1	2	2	1	< 1	2	< 1	1	3	2	1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>Bi</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Ca (%)</b>	> 10,00	0,84	0,62	6,00	2,20	0,36	0,22	1,40	0,12	0,56	1,40	1,70	0,49	0,05	0,15	0,32	0,06	3,00
<b>Cd</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>Co</b>	7	8	21	10	11	4	< 3	12	< 3	7	9	10	5	< 3	< 3	< 3	< 3	7
<b>Cr</b>	26	47	88	35	43	27	54	42	40	59	39	77	51	50	36	30	41	39
<b>Cu</b>	12	9	32	17	14	8	9	20	6	9	10	15	9	5	5	14	6	13
<b>Fe (%)</b>	2,10	2,60	4,20	2,40	2,90	2,70	5,00	3,00	2,30	4,80	3,10	3,90	3,60	2,40	2,20	2,20	3,10	2,70
<b>K (%)</b>	0,46	0,23	0,80	0,68	0,61	0,16	0,10	0,72	0,04	0,13	0,50	0,86	0,16	0,07	0,05	0,11	0,06	0,51
<b>La</b>	88	56	81	81	78	29	17	72	< 10	41	62	55	32	< 10	10	20	< 10	66
<b>Li</b>	5	8	15	8	8	4	2	10	2	3	7	22	2	1	1	3	< 1	22

<b>Mg (%)</b>	0,53	0,20	0,89	0,73	0,51	0,19	0,10	0,62	0,04	0,10	0,45	0,44	0,11	0,03	0,08	0,08	0,04	2,60
<b>Mn (%)</b>	0,02	0,04	0,06	0,04	0,06	0,02	< 0,01	0,03	0,01	0,03	0,09	0,05	0,03	0,01	0,01	0,06	0,01	0,07
<b>Mo</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	< 1	< 1	1	< 1	1	4	< 1	1	< 1	3	< 1	1
<b>Na (%)</b>	0,02	< 0,01	0,04	0,02	0,02	0,11	< 0,01	0,08	< 0,01	0,01	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	0,22	0,02	0,01	6,50
<b>Ni</b>	16	16	41	23	33	7	6	24	4	12	26	34	13	5	4	15	4	15
<b>P (%)</b>	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	0,02	0,04	0,04	0,01	0,02	0,03	0,08	0,03	0,04
<b>Pb</b>	21	25	34	28	31	23	26	36	20	25	33	54	27	22	19	17	18	24
<b>Sc</b>	6	< 1	10	6	< 1	5	< 1	7	< 1	< 1	< 1	9	7	< 1	< 1	< 1	< 1	6
<b>Sb</b>	< 5	< 5	5	5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	13	< 5	< 5	12	< 5	< 5	< 5
<b>Sn</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Sr</b>	38	9	33	27	17	59	7	20	6	5	9	13	4	3	6	10	3	127
<b>Ti (%)</b>	< 0,01	< 0,01	0,09	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
<b>V</b>	30	47	60	41	46	54	106	48	62	110	61	77	90	64	53	34	75	41
<b>W</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Y</b>	18	20	31	23	27	10	6	25	4	24	35	28	21	3	3	7	2	26
<b>Zn</b>	27	19	80	42	44	32	27	59	14	31	52	73	40	15	16	63	18	48
<b>Zr</b>	4	4	5	4	5	4	9	4	12	9	5	13	8	11	8	6	10	4
<b>MO%</b>	0,01	n.o	2,50	3,33	2,02	3,38	2,36	4,27	2,94	0,60	3,89	4,59	3,00	2,87	5,33	5,42	2,92	3,19
<b>%finos</b>	43,77	31,25	64,74	48,06	27,97	21,23	68,55	36,47	23,87	52,46	21,11	1,83	43,33	3,26	13,46	12,73	n.o	33,07

<b>Ca (%)</b>	0,73	0,50	0,77	0,62	0,19	0,38	3,50	0,48	0,26	0,38	>10,00	0,33	1,20	5,50	0,55	0,61	0,97
<b>Cd</b>	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
<b>Co</b>	9	9	19	9	4	5	8	4	< 3	12	7	15	4	5	10	19	12
<b>Cr</b>	53	24	22	44	19	30	37	36	64	50	27	70	25	21	49	73	52
<b>Cu</b>	14	10	21	14	8	8	24	8	9	17	14	19	11	10	14	28	19
<b>Fe (%)</b>	3,50	2,50	2,50	3,00	2,70	2,70	3,10	2,80	5,40	2,60	1,80	3,30	2,30	1,90	3,00	3,60	3,30
<b>K (%)</b>	0,81	0,26	0,75	1,20	0,15	0,17	0,47	0,25	0,06	0,71	0,57	0,97	0,39	0,31	0,94	0,84	0,98
<b>La</b>	54	138	191	56	25	48	69	41	17	49	96	65	37	53	57	74	66
<b>Li</b>	47	4	6	53	3	6	17	5	2	16	10	28	6	8	50	14	14
<b>Mg (%)</b>	2,10	0,32	0,71	2,70	0,17	0,27	0,72	0,33	0,08	1,40	0,79	1,90	0,66	1,30	4,30	1,40	0,66
<b>Mn (%)</b>	0,05	0,03	0,06	0,02	0,03	0,03	0,06	0,03	< 0,01	0,06	0,02	0,08	0,02	0,17	0,04	0,06	0,08
<b>Mo</b>	1	< 1	9	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	2	< 1	3
<b>Na (%)</b>	3,30	0,04	0,09	5,20	0,04	0,02	0,25	0,01	< 0,01	>10,00	0,07	1,90	2,30	9,50	3,50	1,00	< 0,01
<b>Ni</b>	22	13	43	19	5	8	23	9	5	27	15	28	7	11	21	36	31
<b>P (%)</b>	0,03	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,14	0,05	0,02	0,05	0,02	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04
<b>Pb</b>	36	32	26	31	32	34	39	24	23	24	21	31	47	17	27	28	41
<b>Sc</b>	1	5	5	7	5	< 1	1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	9	10	< 1	
<b>Sb</b>	9	< 5	< 5	11	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	13	9	< 5	27	< 5	5	
<b>Sn</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
<b>Sr</b>	121	30	61	187	19	23	226	34	7	59	78	52	62	168	79	40	14
<b>Ti (%)</b>	0,05	< 0,01	< 0,01	0,07	< 0,01	< 0,01	0,04	0,01	0,02	0,07	< 0,01	0,08	< 0,01	0,02	0,07	0,07	< 0,01
<b>V</b>	51	39	38	38	39	35	27	43	116	34	29	42	37	22	40	52	53
<b>W</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
<b>Y</b>	27	39	63	17	8	16	17	8	4	17	14	22	6	10	20	29	19
<b>Zn</b>	52	29	38	57	23	25	72	33	23	46	33	62	29	35	58	67	48
<b>Zr</b>	10	4	6	7	4	5	3	6	12	4	3	6	4	2	8	5	6
<b>MO%</b>	1,24	3,64	2,44	4,79	2,93	0,18	1,60	4,54	1,64	2,40	2,82	3,48	2,46	0,85	2,61	2,85	5,96
<b>%finos</b>	n.o	47,83	59,26	6,60	41,45	3,26	2,18	3,47	33,29	n.o	50,95	33,73	3,81	2,27	46,24	50,09	26,24

- Época Úmida

Elementos	01u	02u	03u	05u	06u	07u	08u	10u	11u	12u	13u	15u	16u	17u	18u	19u
Ag	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As	25	5	< 5	< 5	< 5	63	< 5	< 5	< 5	11	5	< 5	< 5	5	10	< 5
Al (%)	2,60	2,50	2,40	2,40	2,30	2,70	2,20	2,50	2,70	3,10	2,60	2,40	2,30	2,50	2,10	2,30
B	< 10	15	17	13	11	23	< 10	< 10	12	14	20	< 10	21	22	17	15
Ba	12	136	131	34	45	245	63	28	29	22	118	94	74	87	426	137
Be	< 1	1	5	1	1	2	< 1	< 1	< 1	< 1	2	3	2	2	3	2
Bi	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Ca (%)	0,57	0,12	0,45	0,24	0,28	0,33	0,24	0,10	0,25	0,06	1,00	0,74	5,00	1,70	3,10	1,30
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	< 3	5	39	6	7	10	5	5	3	< 3	14	11	8	10	19	10
Cr	51	48	61	62	49	58	33	43	66	78	63	33	52	57	38	62
Cu	8	9	18	16	11	12	11	8	10	9	23	15	12	17	13	17
Fe (%)	2,50	3,60	4,50	3,60	3,10	3,70	2,70	2,50	2,60	3,20	3,60	2,20	2,40	3,30	2,50	4,10
K (%)	0,06	0,25	0,27	0,23	0,17	0,69	0,17	0,10	0,10	0,09	1,20	0,36	0,65	1,10	0,70	0,90
La	17	15	34	36	43	33	30	21	18	< 10	60	117	75	56	82	56
Li	4	9	28	9	3	9	3	10	11	8	20	5	13	16	8	10
Mg (%)	0,09	0,19	0,16	0,12	0,11	0,40	0,13	0,05	0,07	0,04	0,70	0,25	0,32	0,58	0,73	0,45
Mn (%)	0,05	0,02	0,28	0,03	0,06	0,03	0,02	0,03	0,04	0,01	0,07	0,07	0,04	0,06	0,05	0,10
Mo	< 1	2	2	3	3	1	1	2	2	3	1	4	< 1	< 1	1	< 1
Na (%)	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,05	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,01
Ni	11	14	34	23	18	26	9	12	21	15	36	31	27	29	39	35
P (%)	0,02	0,01	0,07	0,07	0,04	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,11	0,04	0,04	0,01	0,03
Pb	34	37	41	34	31	40	35	33	43	54	43	37	38	37	35	35
Sc	6	7	4	6	1	1	< 1	7	7	9	1	< 1	4	7	6	6
Sb	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	28	< 5	< 5	< 5	10	< 5	8	< 5	< 5	< 5	< 5
Sn	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sr	16	11	12	8	8	16	12	11	11	6	18	11	23	13	26	12
Ti (%)	0,03	< 0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	< 0,01	0,02	0,03	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01
V	54	80	76	84	67	72	66	66	43	77	66	43	55	55	46	48

W	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Y	5	9	50	27	22	15	14	26	9	5	22	62	27	21	39	24
Zn	33	29	90	91	53	40	46	24	40	32	56	120	64	55	48	55
Zr	11	13	10	10	8	13	6	9	19	20	8	4	5	7	6	7
MO%	5,29	6,50	5,83	11,63	2,44	1,43	6,28	3,91	8,66	2,52	1,68	4,46	2,87	3,40	3,58	3,63
%finos	4,77	14,54	25,59	13,82	46,13	24,76	13,22	14,25	5,87	39,45	17,34	7,88	33,91	47,68	9,48	20,18

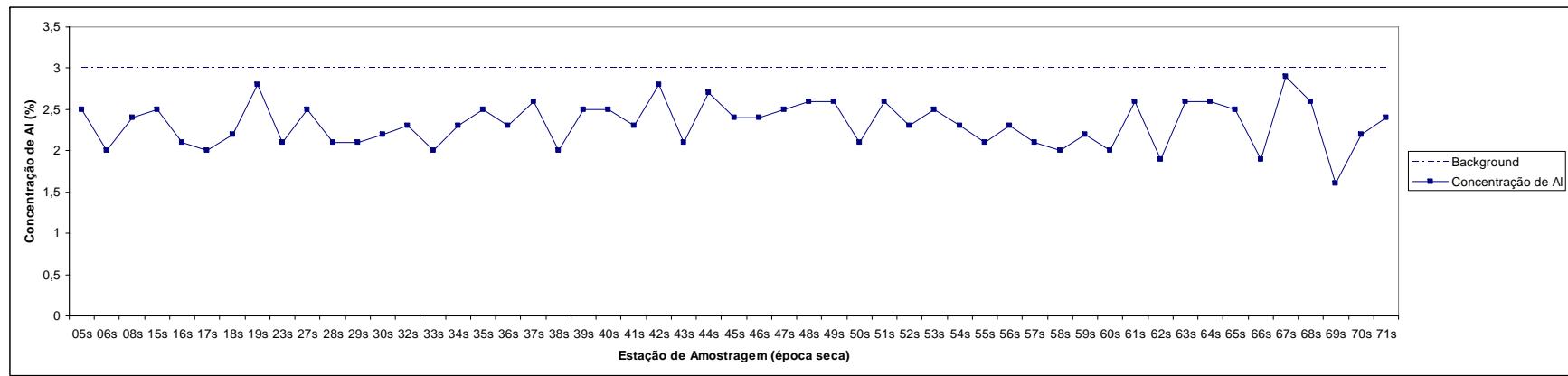
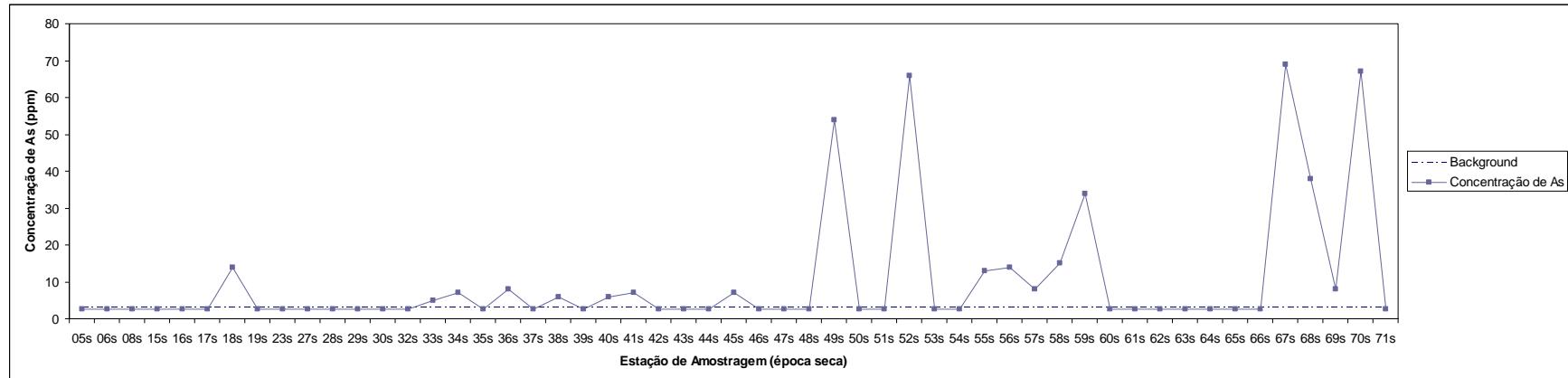
Elementos	20u	21u	22u	23u	24u	25u	26u	27u	28u	30u	14u/Backg.
Ag	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
As	22	11	24	43	< 5	31	24	< 5	32	< 5	31
Al (%)	2,30	2,10	2,10	2,40	2,60	2,30	2,50	2,50	2,20	2,40	2,40
B	19	26	18	27	14	32	18	10	31	17	23
Ba	97	85	71	108	69	105	1024	195	113	295	452
Be	2	3	2	2	2	1	2	2	1	1	4
Bi	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Ca (%)	4,40	4,80	4,10	1,70	3,60	7,10	0,42	0,41	9,26	0,38	3,60
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Co	11	9	10	12	8	8	8	11	9	8	12
Cr	47	42	41	53	32	43	50	28	42	44	57
Cu	17	12	15	20	13	17	11	10	19	12	12
Fe (%)	3,00	2,40	2,50	3,60	2,00	2,50	3,70	2,20	2,60	3,20	2,90
K (%)	0,96	0,54	0,76	1,00	0,76	1,20	0,36	0,31	1,00	0,42	0,54
La	84	80	70	62	75	77	37	59	70	52	82
Li	18	10	11	20	9	21	11	6	19	14	13
Mg (%)	0,61	0,38	0,47	0,90	0,79	1,40	0,48	0,31	0,76	0,36	0,38
Mn (%)	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04
Mo	3	< 1	< 1	< 1	2	1	2	2	< 1	< 1	3
Na (%)	0,02	0,01	0,01	0,11	< 0,01	0,02	0,03	< 0,01	0,02	0,02	0,02
Ni	27	30	27	36	22	23	23	17	27	22	34
P (%)	0,02	0,05	0,04	0,02	0,09	0,02	0,02	0,06	0,02	0,03	0,01
Pb	38	33	43	36	31	34	37	30	32	37	39
Sc	7	4	1	1	< 1	7	6	< 1	1	1	7

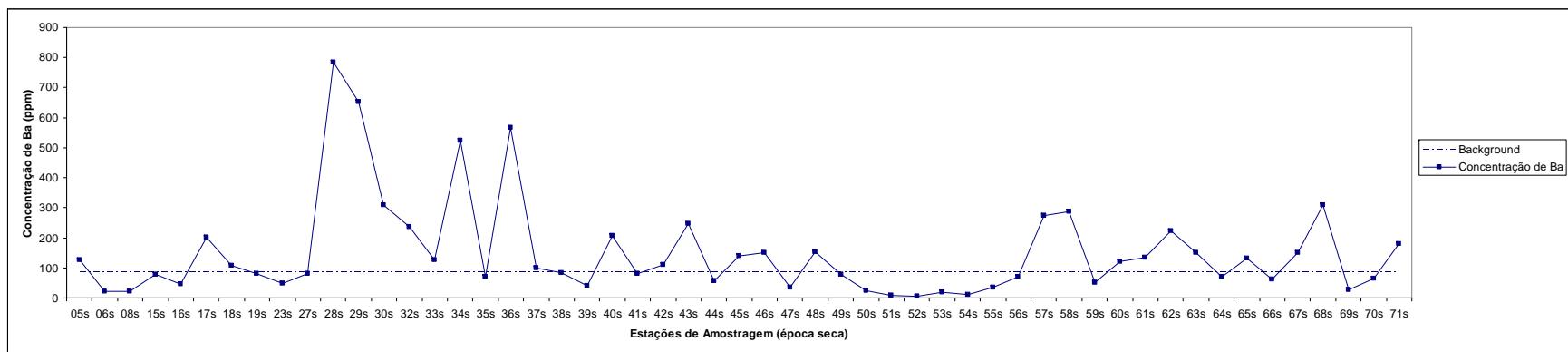
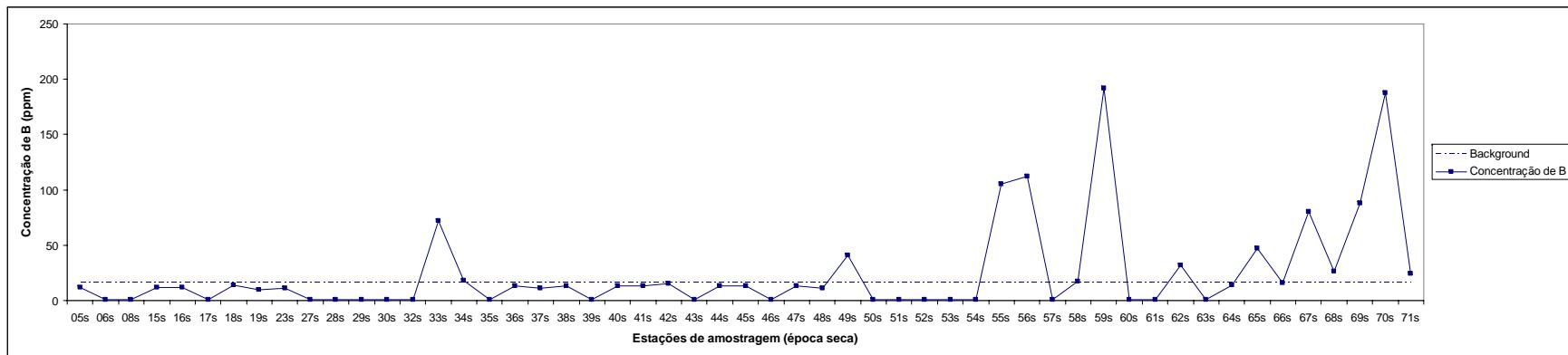
<b>Sb</b>	< 5	7	< 5	19	< 5	6	16	< 5	< 5	< 5	14
<b>Sn</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Sr</b>	23	42	31	31	31	43	52	23	61	42	20
<b>Ti (%)</b>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02	< 0,01	0,01	0,02	0,01
<b>V</b>	49	48	41	62	21	39	46	42	34	42	72
<b>W</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Y</b>	27	34	24	24	20	16	13	30	16	19	52
<b>Zn</b>	46	68	55	50	46	43	39	34	48	42	50
<b>Zr</b>	6	5	5	8	5	5	13	5	6	10	11
<b>MO%</b>	5,21	2,23	8,30	7,74	5,08	3,83	7,66	4,92	3,44	8,77	6,70
<b>%finos</b>	24,34	29,29	16,25	20,37	8,47	57,17	25,92	17,43	42,28	26,97	14,87

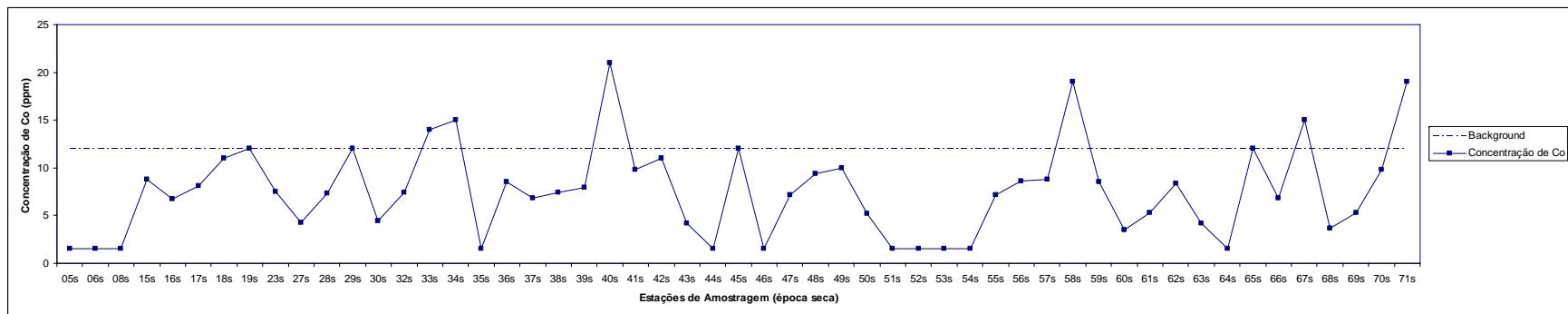
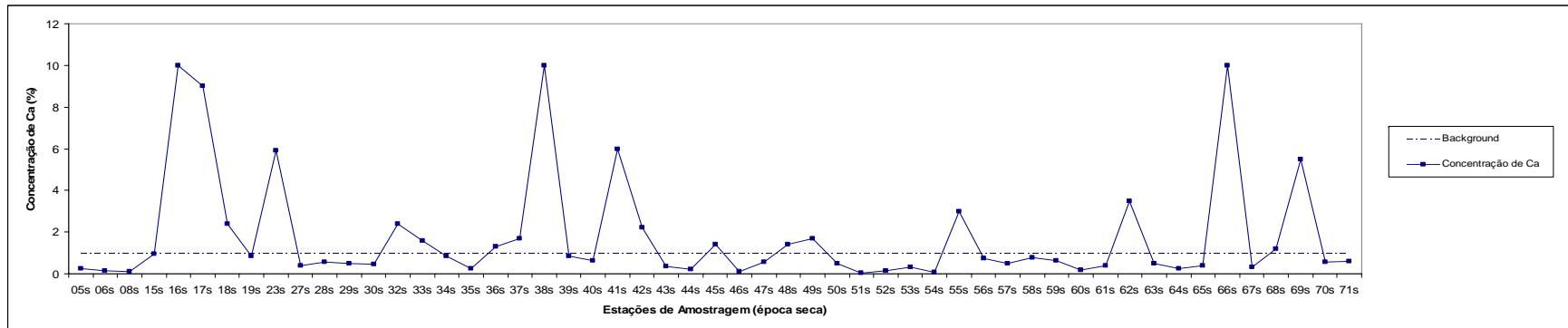
# Anexo 2

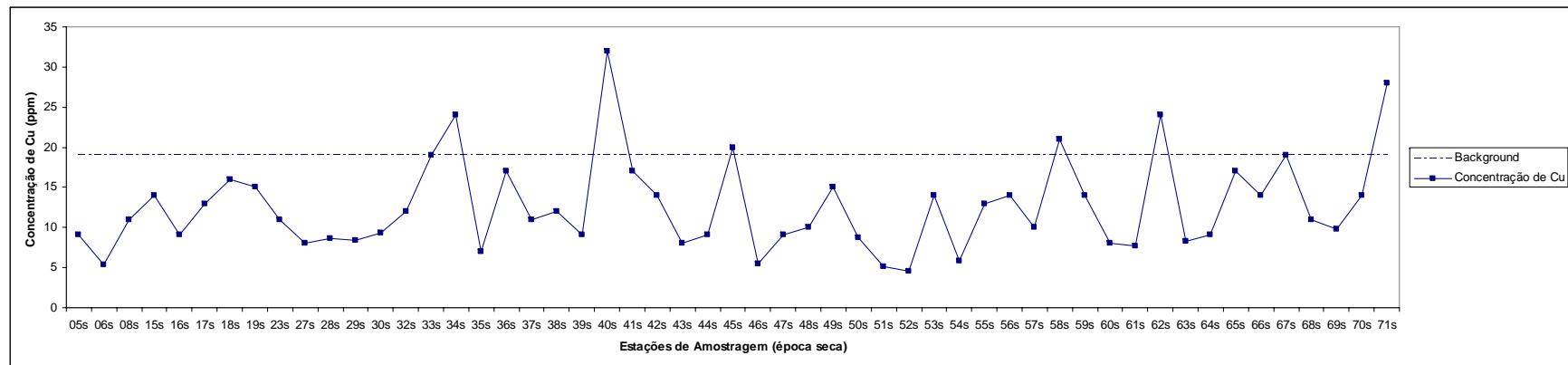
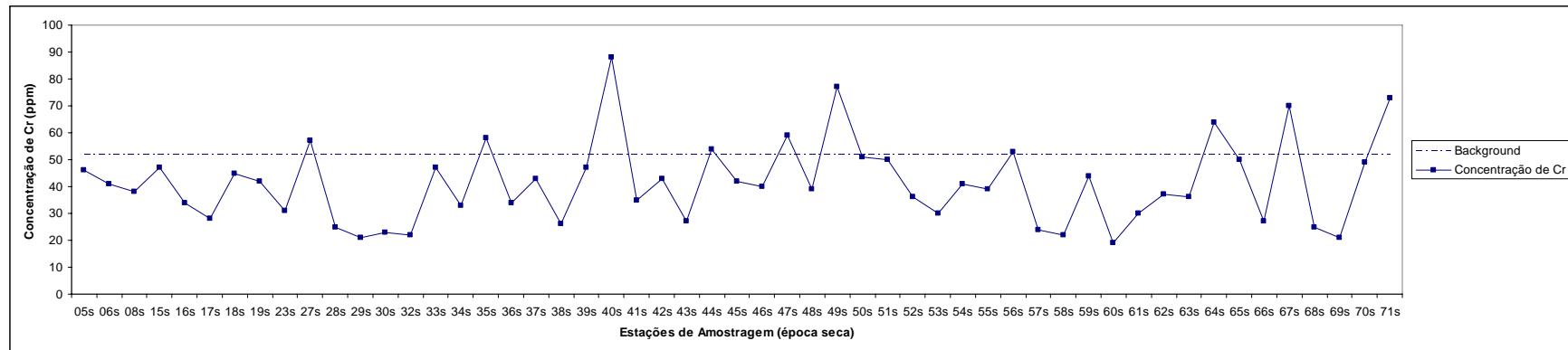
- **Gráficos das Concentrações de Cada Elemento Químico por Estação de Amostragem (Ag, Be, Bi, Cd, Sn e W não mostraram variação em sua concentração; Al mostrou concentração menor que seu background em todas as estações, logo não foram feitos gráficos para tais elementos químicos).**

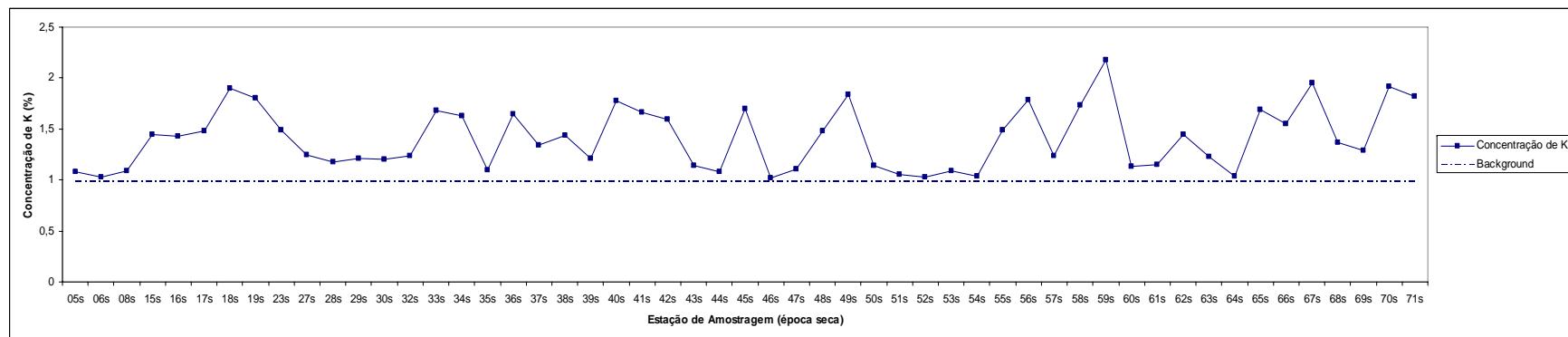
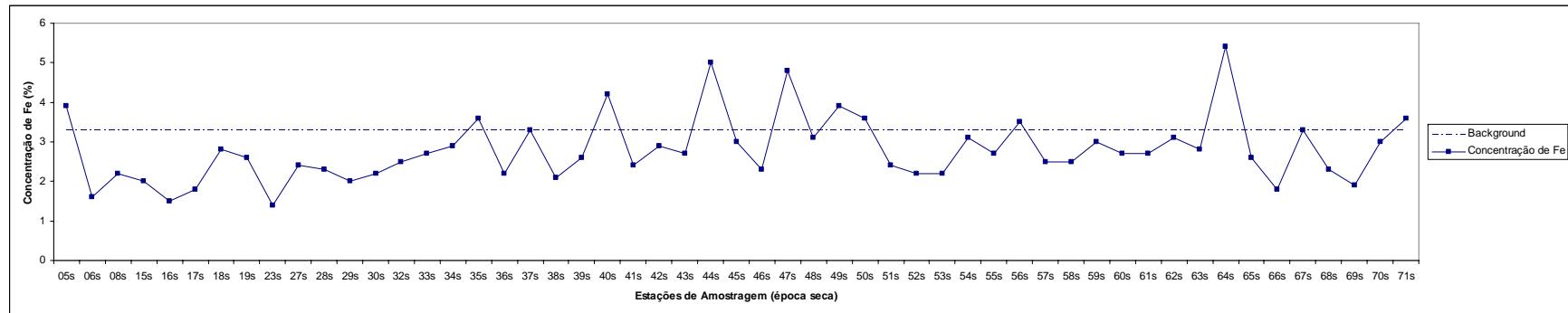
## Época Seca

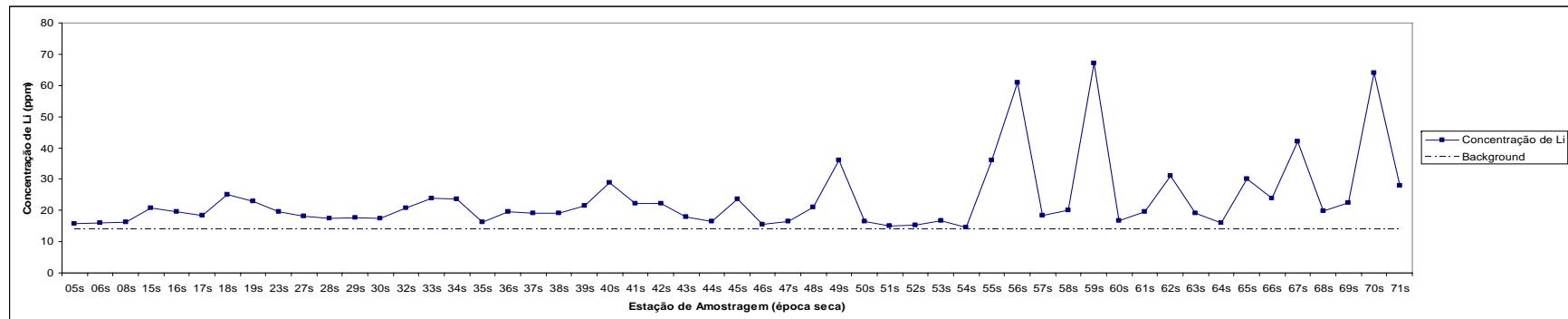
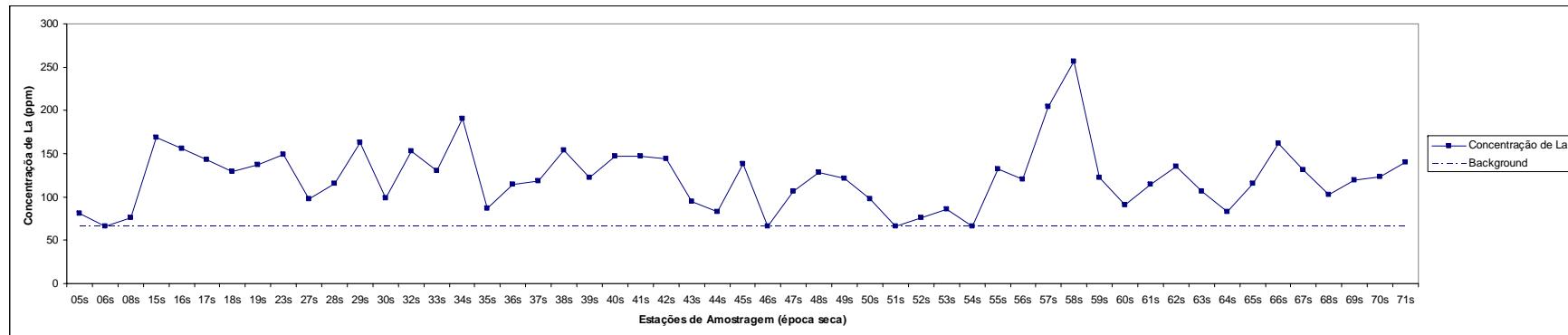


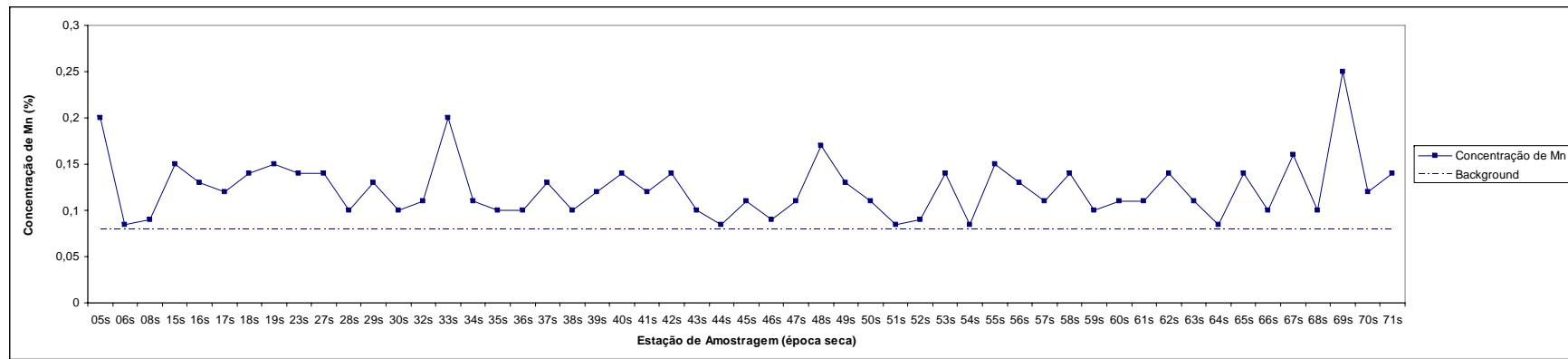
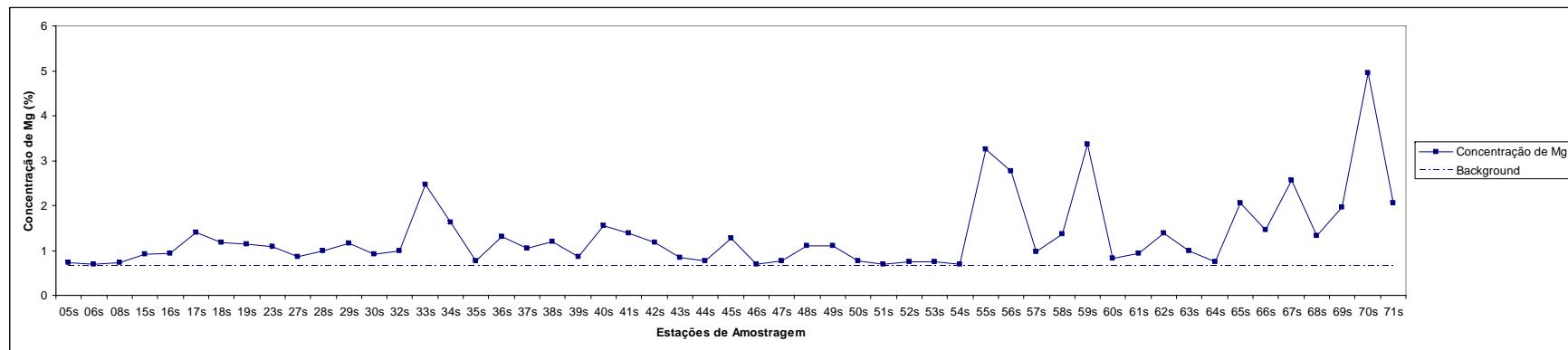


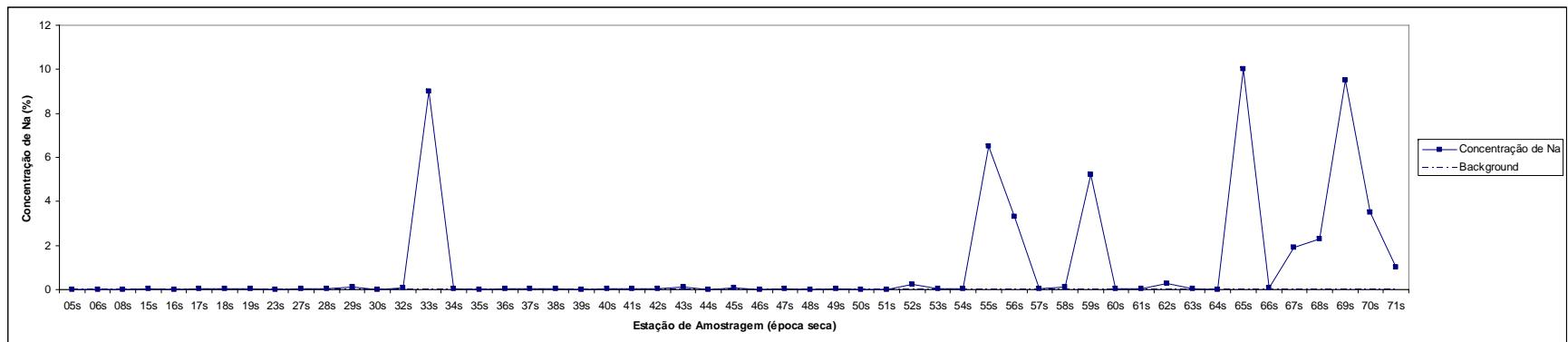
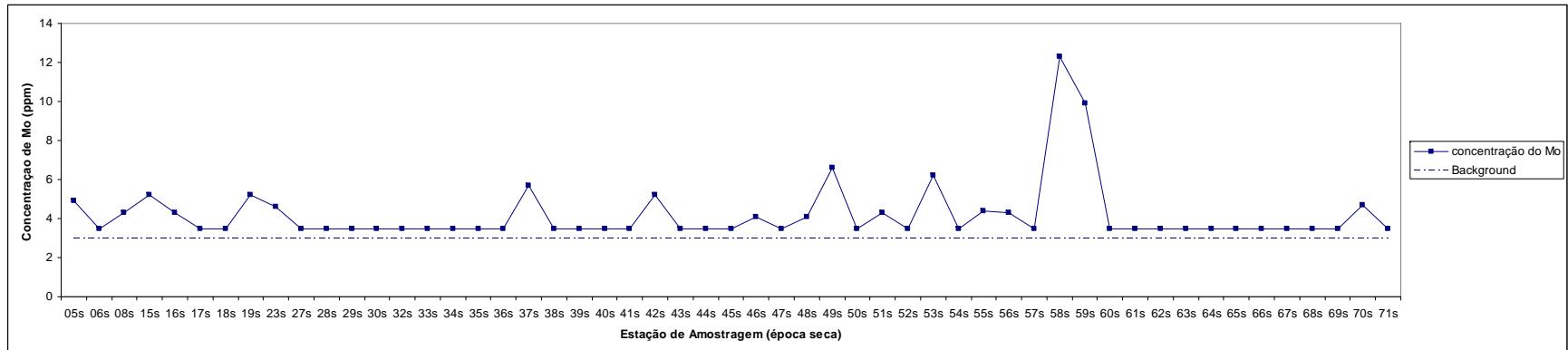


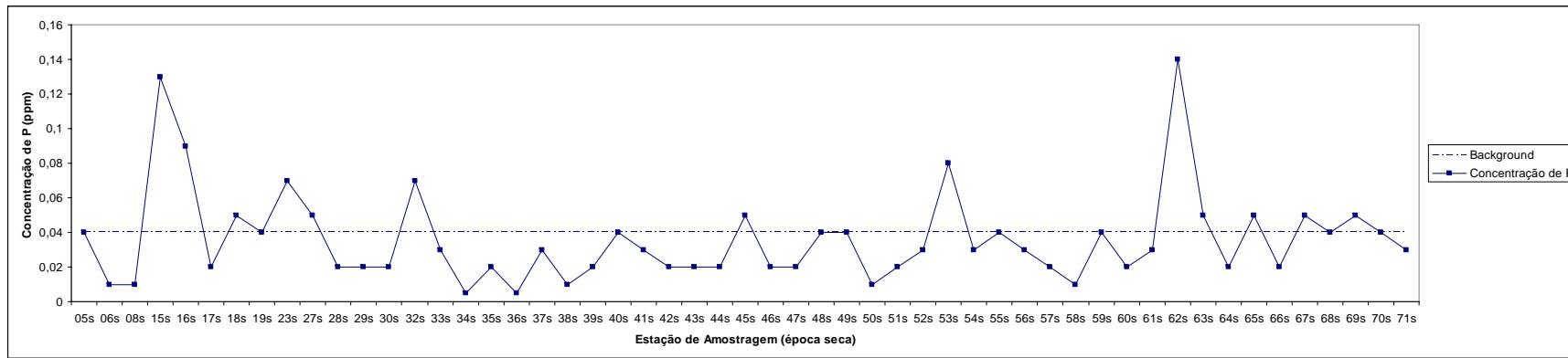
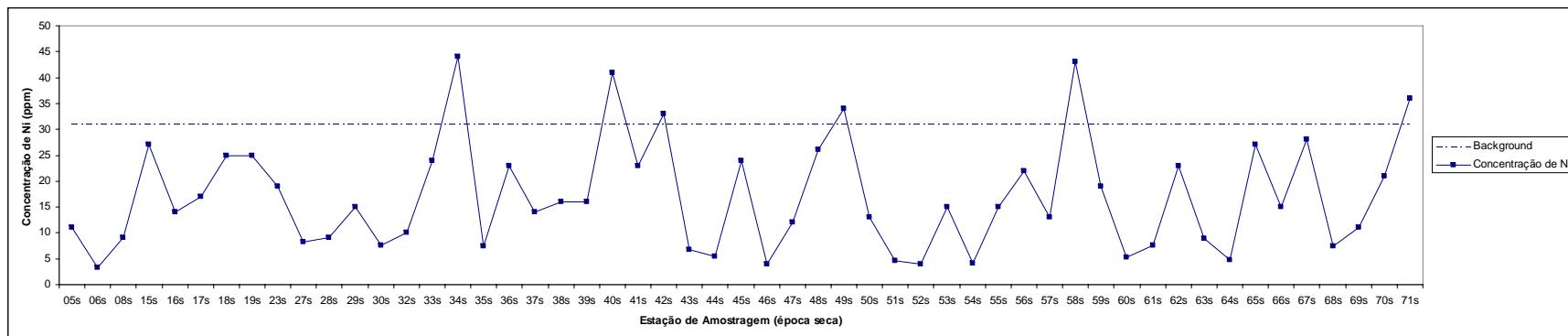


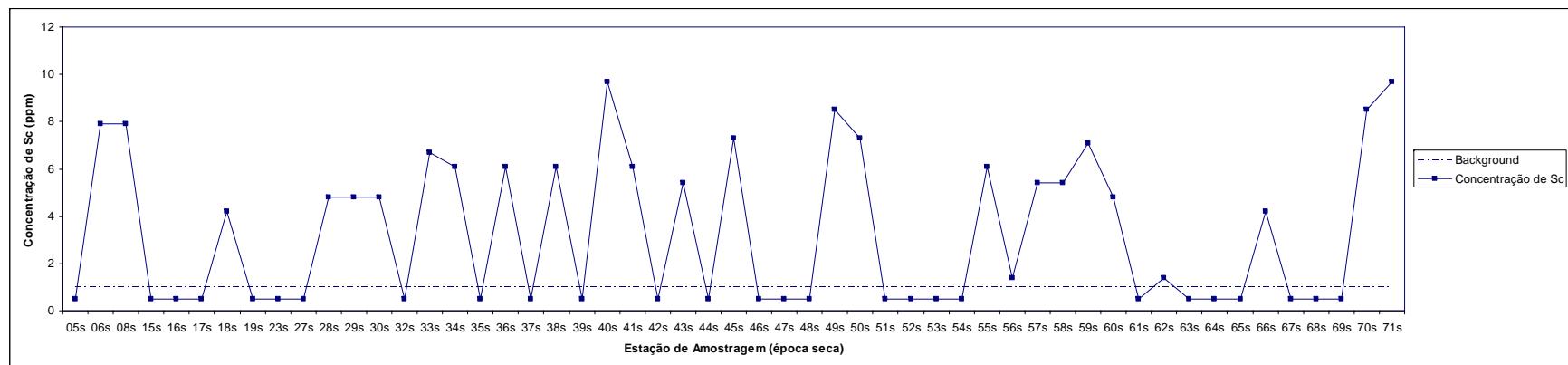
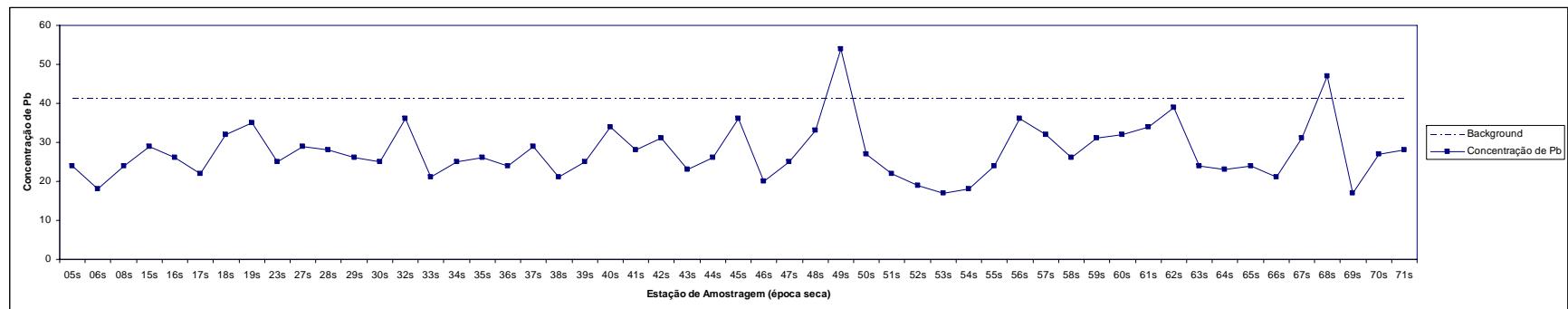


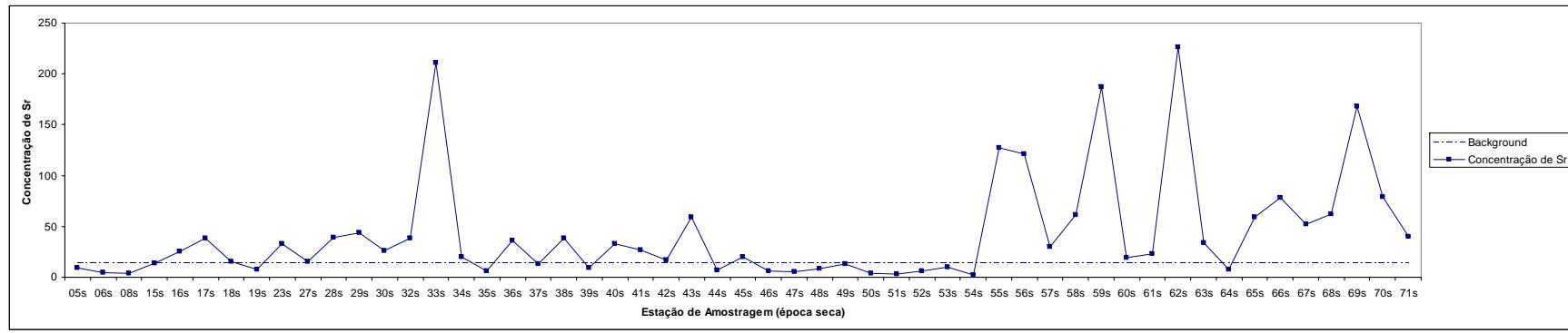
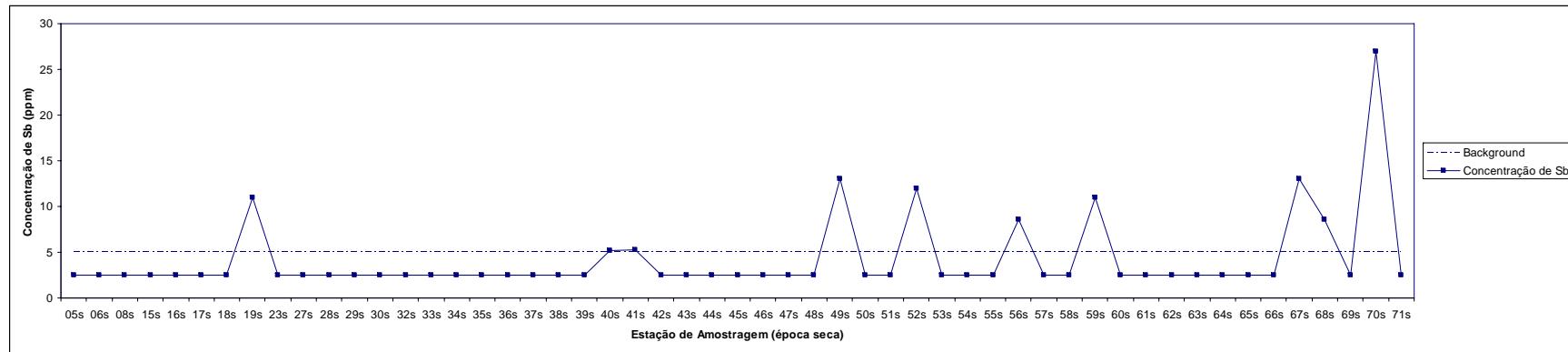


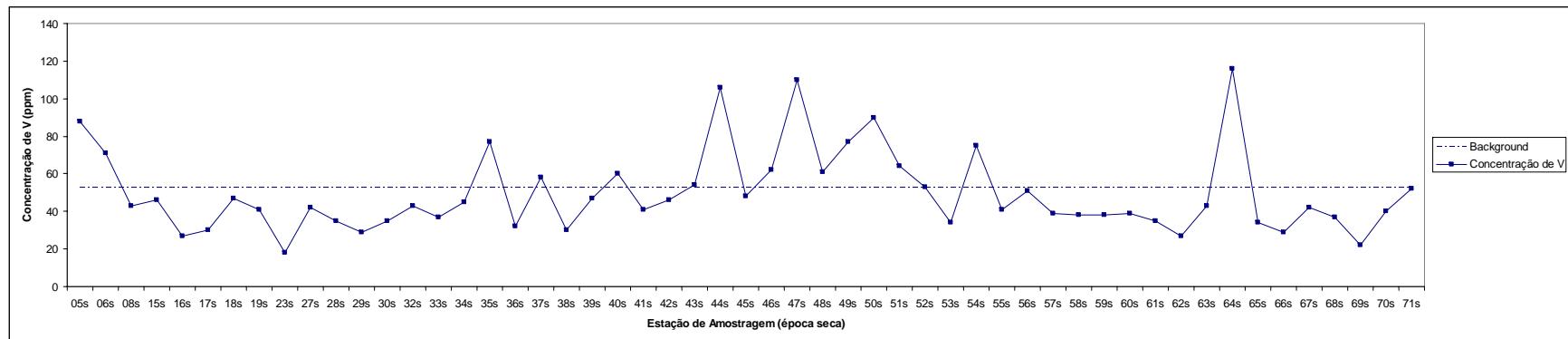
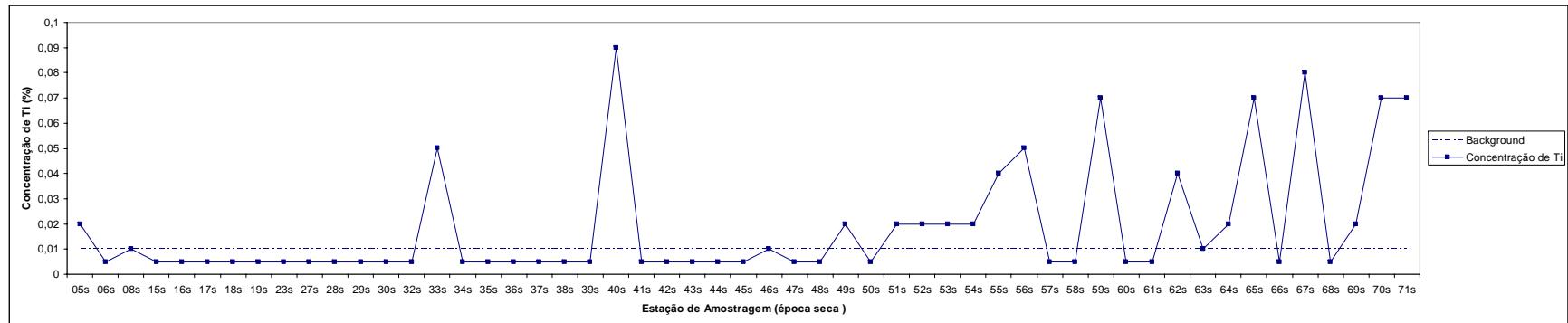


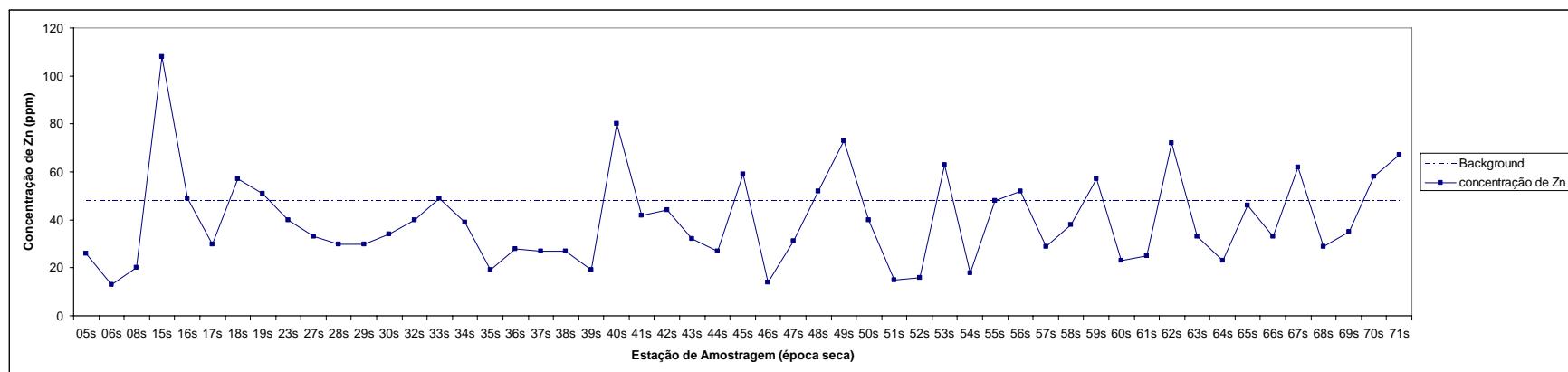
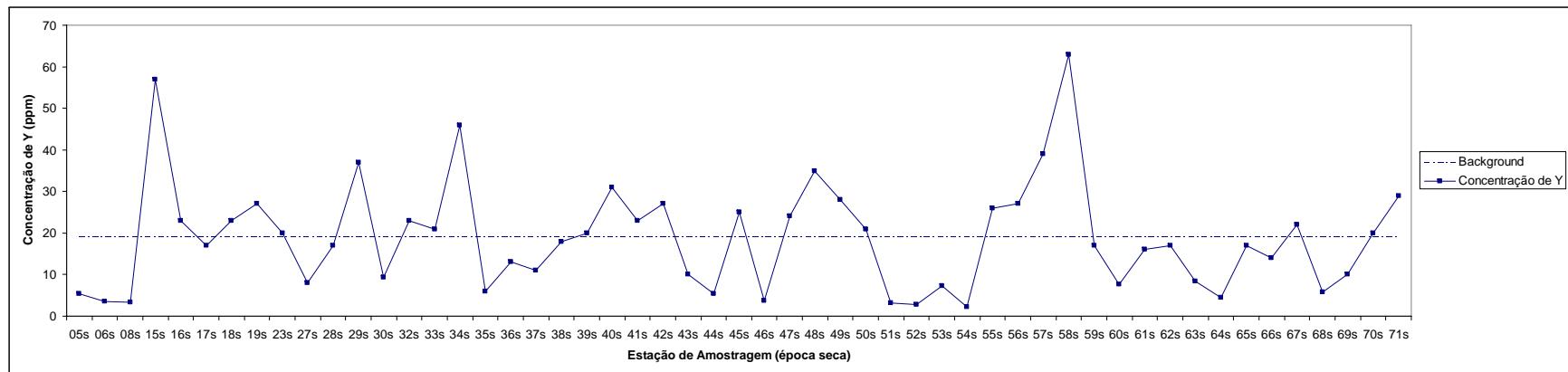


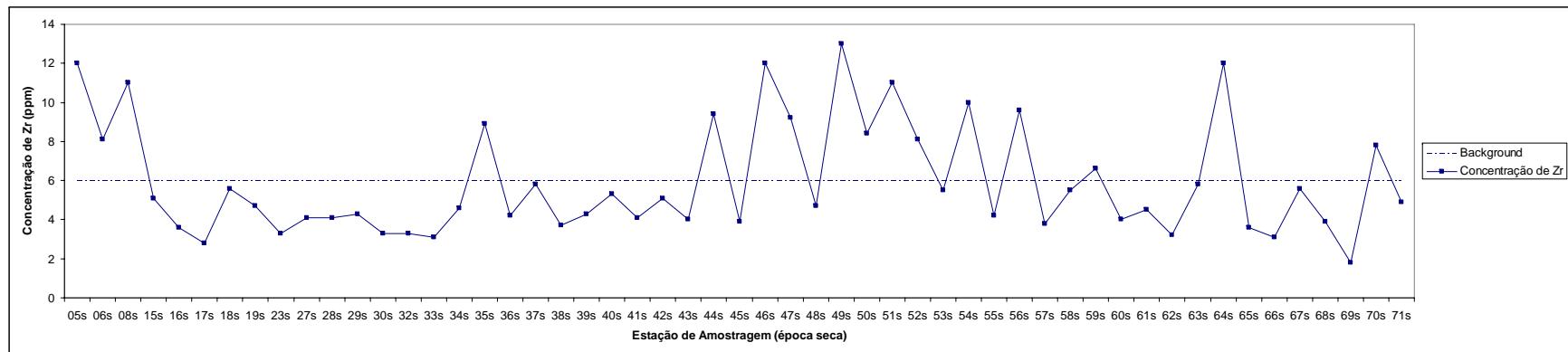




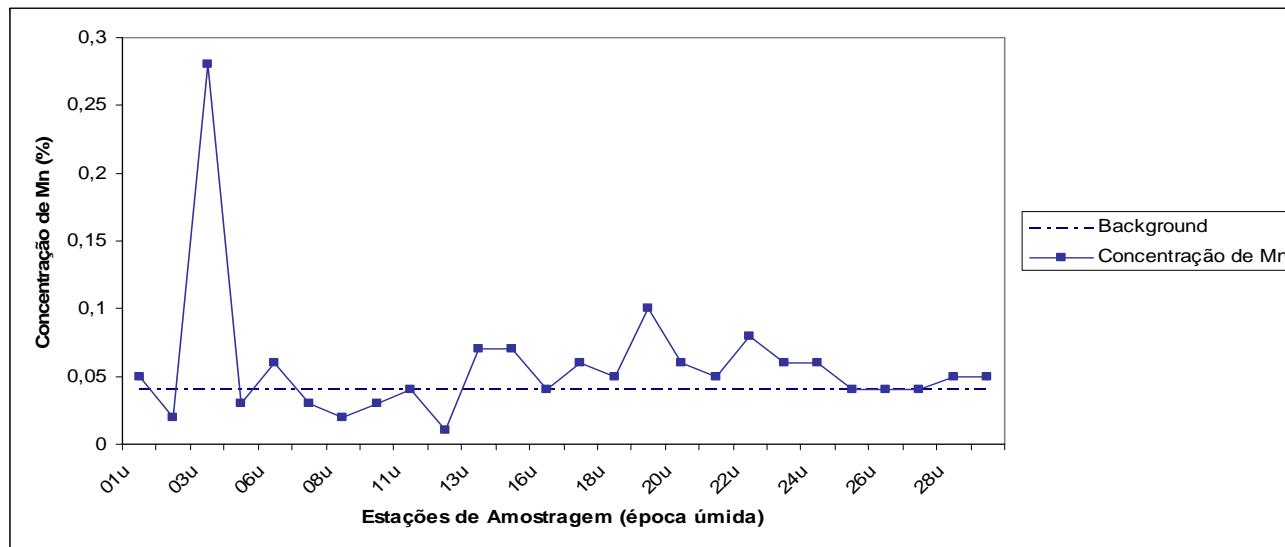
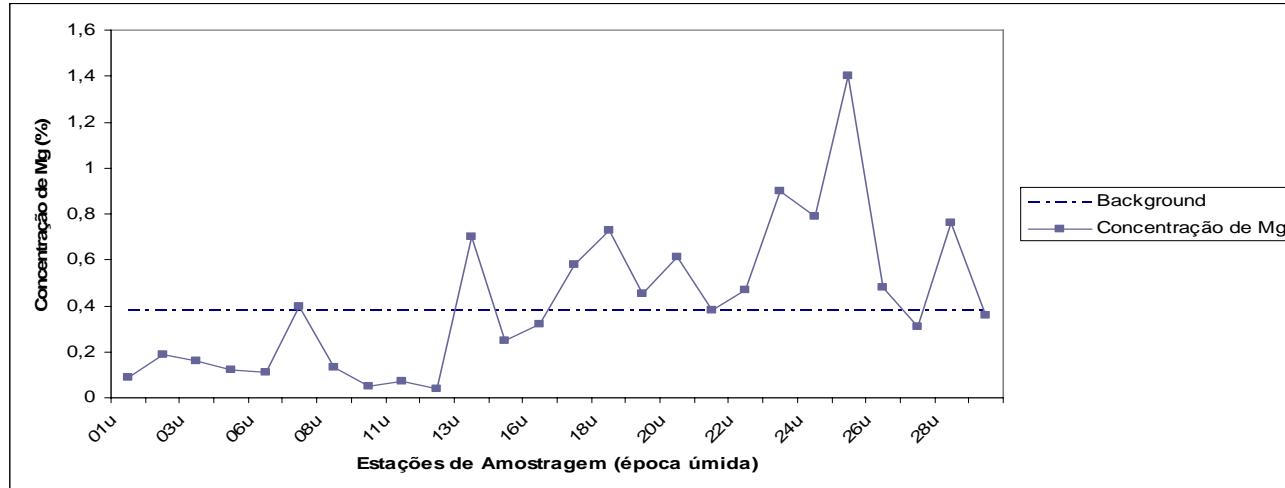


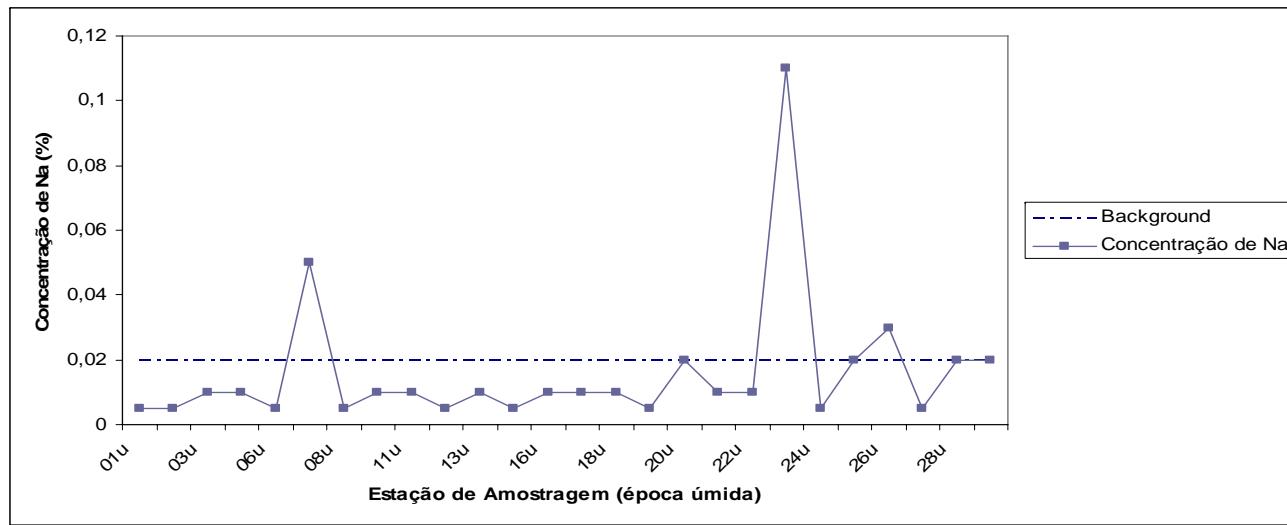
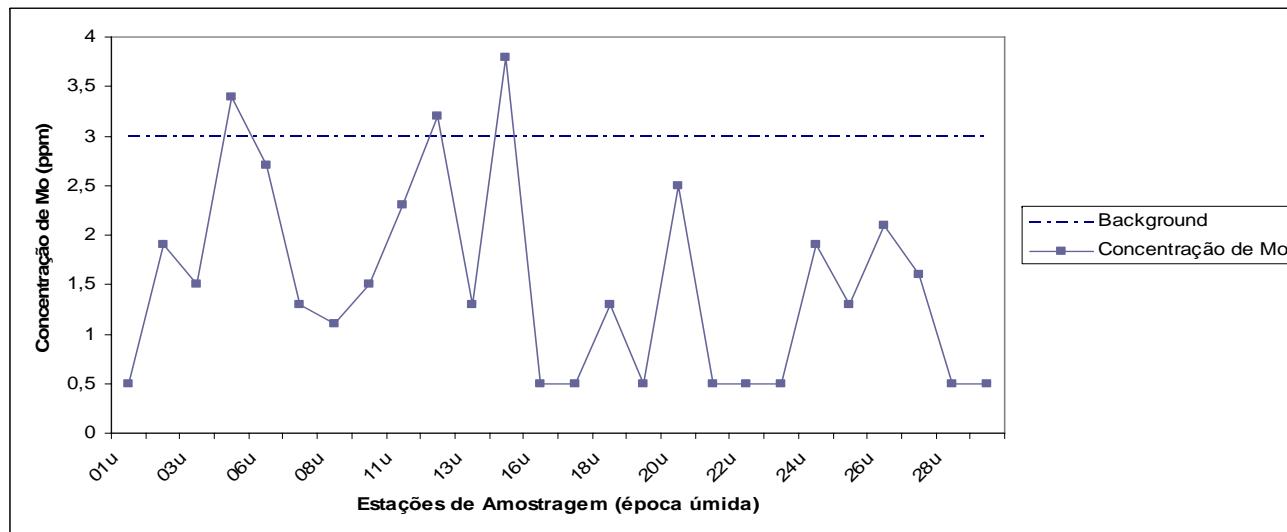


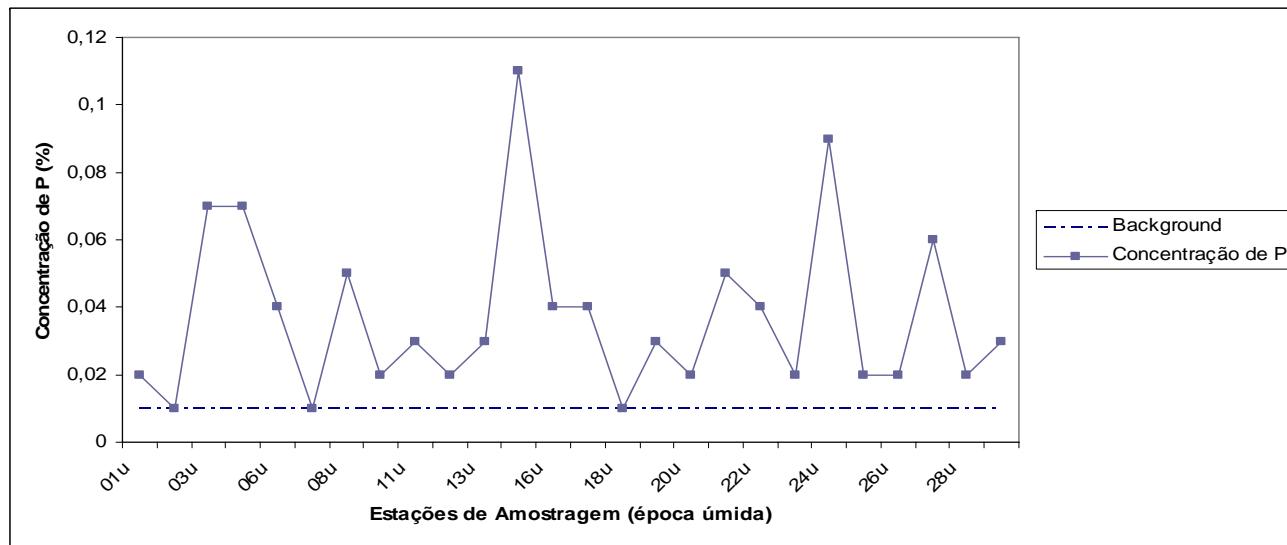
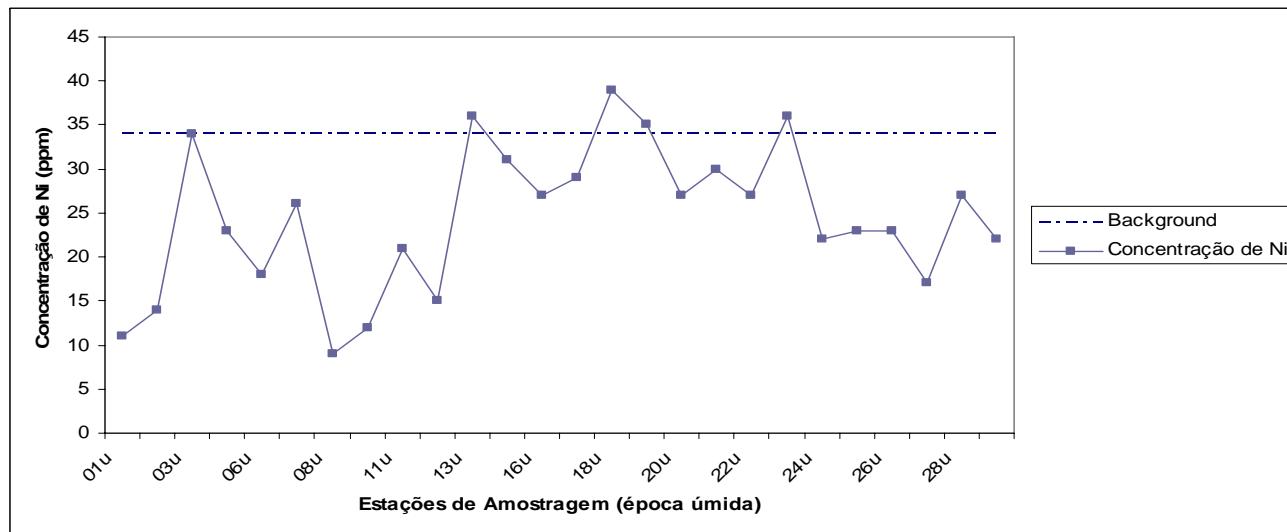


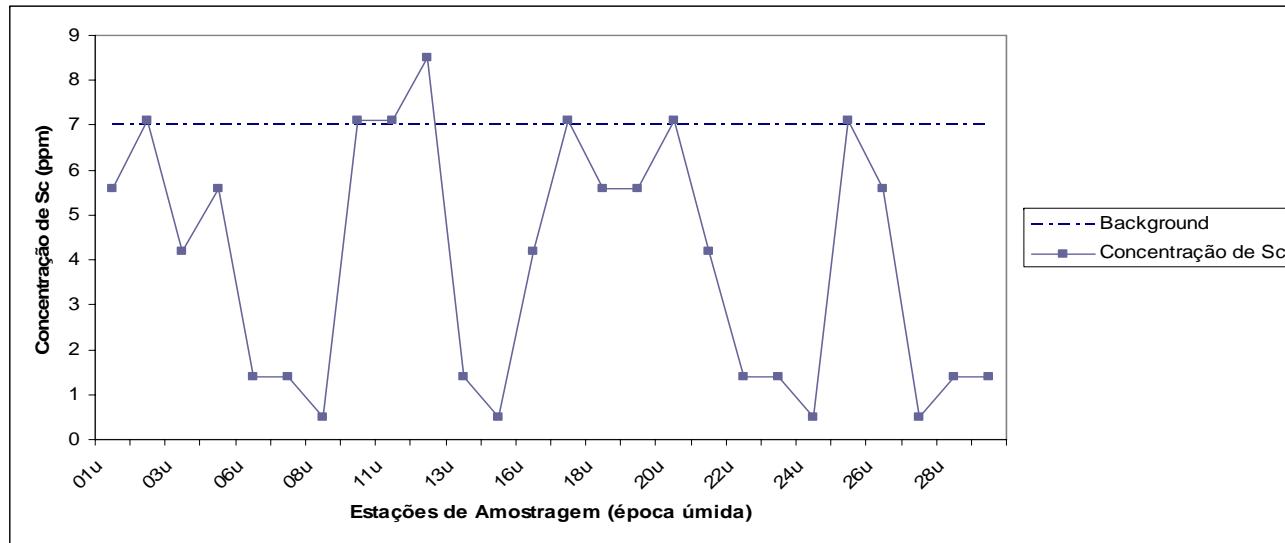
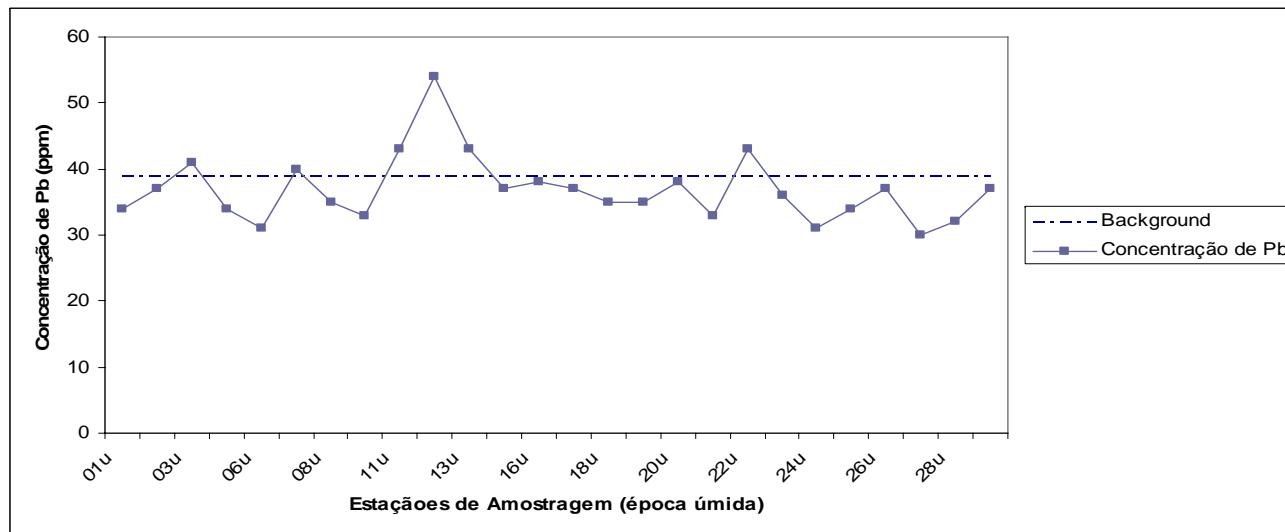


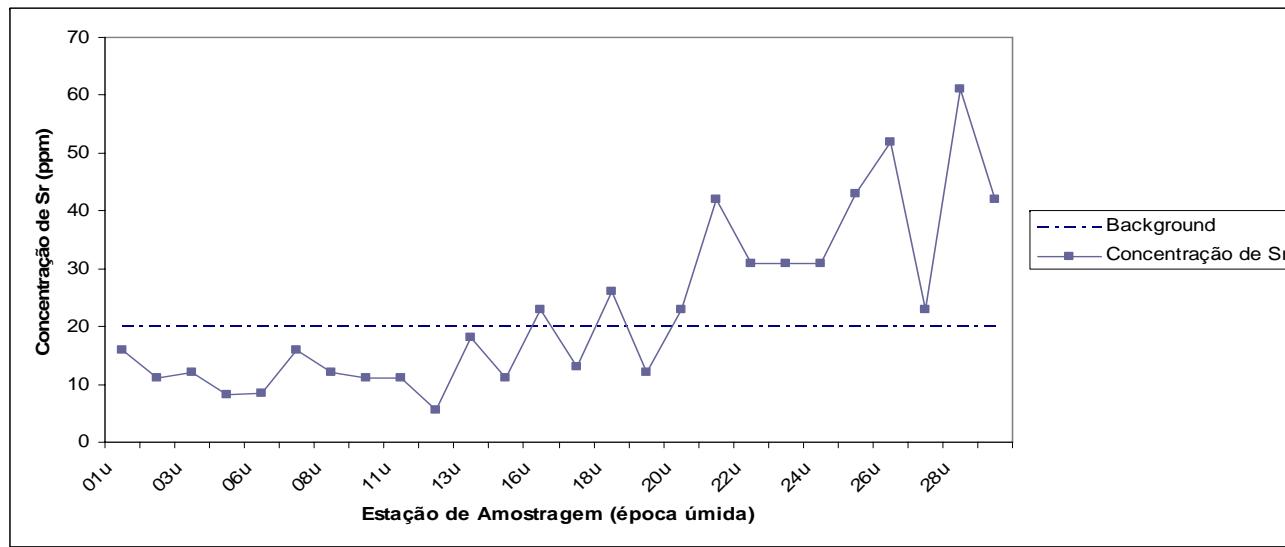
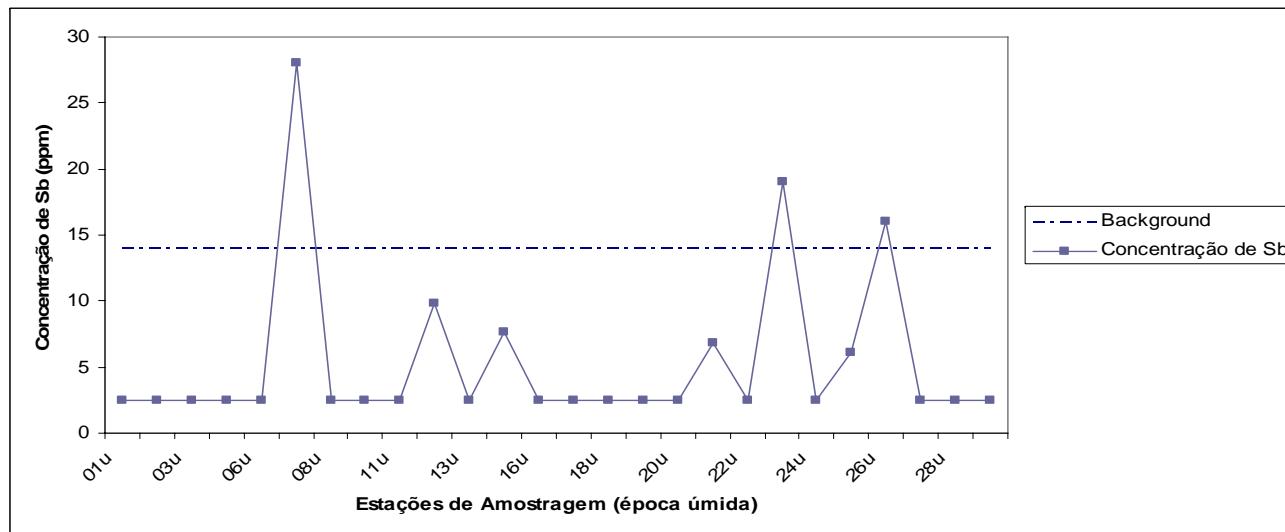
## Época Úmida

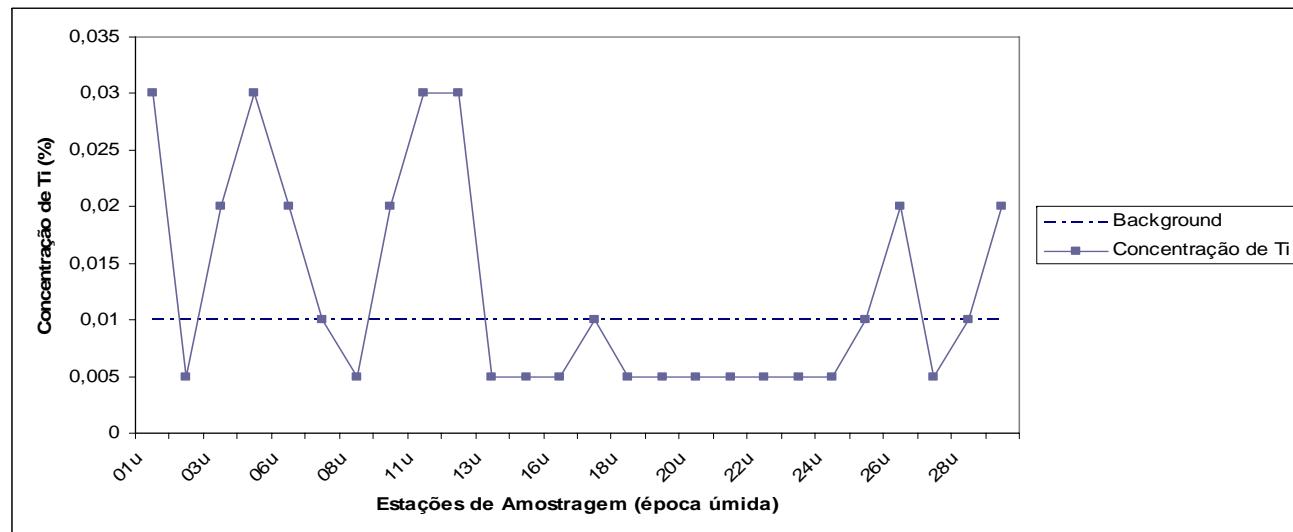


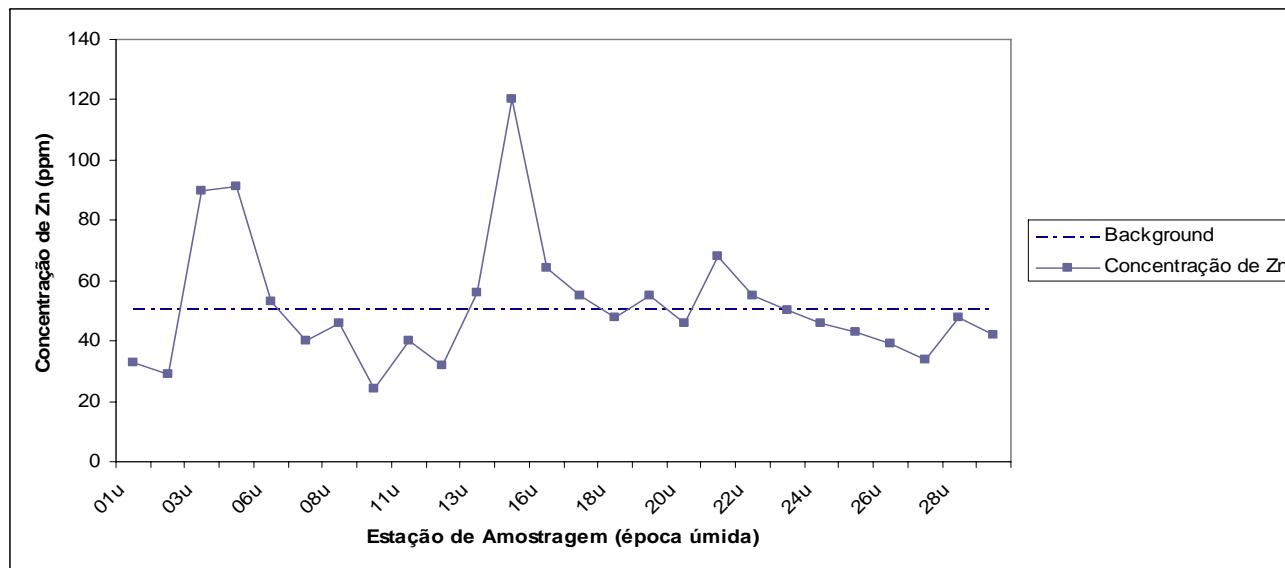
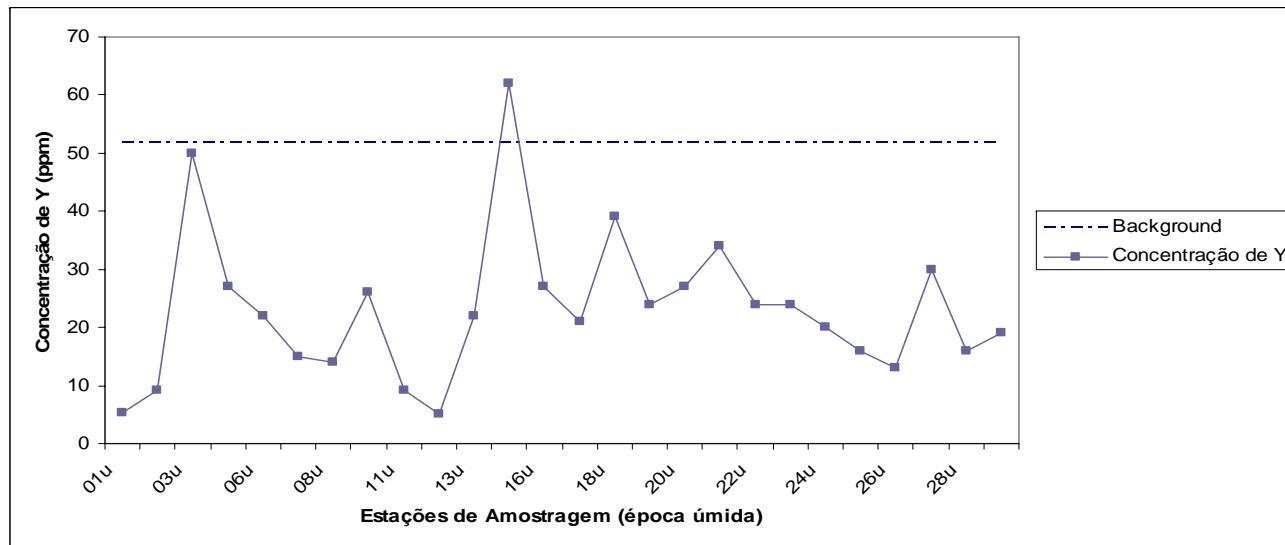


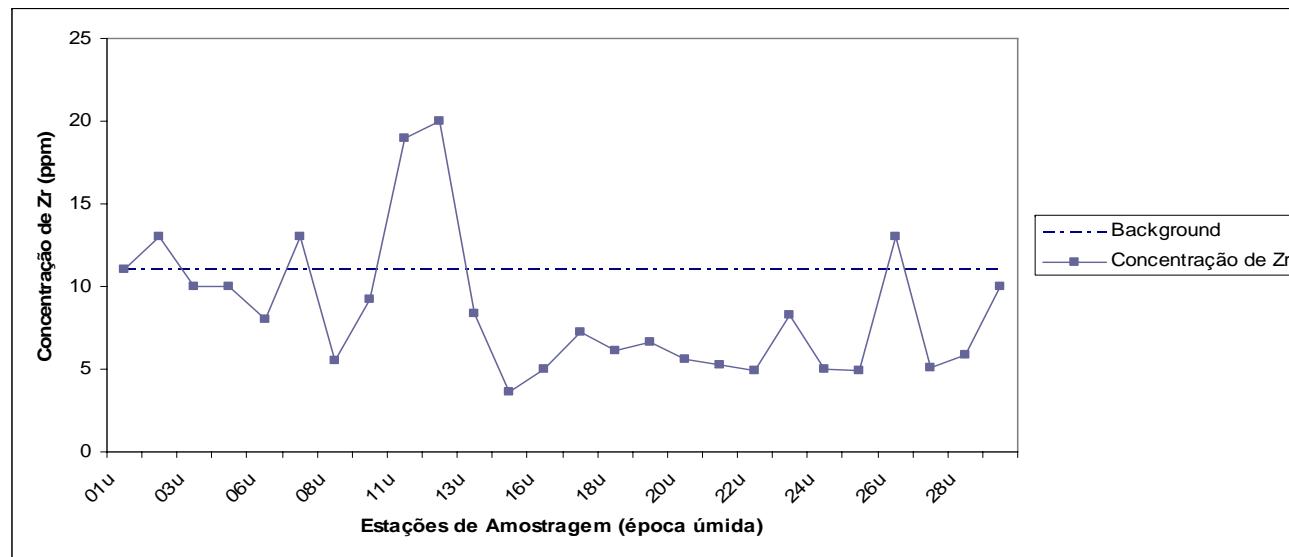












# ANEXO 3

- Mapas de Distribuição das Concentrações dos Elementos Químicos Investigados (exceto para Ag, Bi, Cd, P, Sn, Ti, W, Y que possuem concentrações menores que o valor de detecção do método) em Sedimento de Fundo de Drenagem na Área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra

- **Época Seca**

(Elementos químicos em ordem alfabética de seus respectivos símbolos)

⇒ Os elementos químicos: Ag, Bi, Cd, P, Sn, Ti, W, Y possuem concentrações menores que o valor de detecção do método e por isso não foi feito seus respectivos mapas.

- **Época Úmida**

(Elementos químicos em ordem alfabética de seus respectivos símbolos)

⇒ Além dos elementos químicos já citados anteriormente na nesta época também ficou impossibilitado de produzir mapas para os elementos químicos Mn, Na, Pb, Sc e Zn por possuírem background abaixo do background escolhido para a área.

# ANEXO 4

- Comparação dos resultados analíticos para elementos químicos em sedimento de fundo (Nas duas épocas estudada – Seca e Úmida) entre amostra principal e sua respectiva duplicata (campo e laboratório). Mostra média aritmética entre os valores da amostra e duplicata ( $X$  médio), desvio padrão ( $D_P$ ) e Desvio Padrão Relativo ( $D_P\%$ ) dos resultados. Dados em ppm, exceto onde indicado.

- Época Seca

Duplicata	51s - 510s				Duplicata	56s-560s				Duplicata	67s - 670s						
Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P (%)	Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P (%)	Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P (%)	D P (%)		
Al (%)	2,60	2,70	3	0,05	1,89	As	14	12	13	1,00	7,69	As	69	53	61	8,00	13,11
B	1	16	8	7,75	93,94	Al (%)	2,30	2,40	2	0,05	2,13	Al (%)	2,90	3,10	3	0,10	3,33
Ba	7	12	10	2,30	23,71	B	112	173	143	30,50	21,40	B	80	97	89	8,50	9,60
Ca (%)	0,05	0,06	0	0,01	9,09	Ba	70	39	55	15,50	28,44	Ba	151	142	147	4,50	3,07
Cr	50	66	58	8,00	13,79	Be	1	1	1	0,25	33,33	Co	15	16	16	0,50	3,23
Cu	5	7	6	0,75	12,82	Ca (%)	0,73	0,60	1	0,06	9,77	Cr	70	78	74	4,00	5,41
Fe (%)	2,40	3,00	3	0,30	11,11	Co	9	8	8	0,30	3,61	Cu	19	22	21	1,50	7,32
K (%)	0,07	0,11	0	0,02	22,22	Cr	53	48	51	2,50	4,95	Fe (%)	3,30	3,50	3	0,10	2,94
La	1	10	5	4,75	90,48	Cu	14	15	15	0,50	3,45	K (%)	0,97	1,10	1	0,06	6,28
Li	1	4	2	1,20	52,17	K (%)	0,81	0,66	1	0,07	10,20	La	65	69	67	2,00	2,99
Mg (%)	0,03	0,08	0	0,03	45,45	La	54	57	56	1,50	2,70	Li	28	34	31	3,00	9,68
Mn (%)	0,01	0,02	0	0,01	60,00	Li	47	27	37	10,00	27,03	Mg (%)	1,90	2,10	2	0,10	5
Mo	1	4	3	1,55	54,39	Mg (%)	2,10	2,90	3	0,40	16,00	Mo	1	2	1	0,55	52,38
Na (%)	0,01	0,08	0	0,04	88,24	Mn (%)	0,05	0,04	0	0,01	11,11	Na (%)	1,90	2,30	2	0,20	9,52
Ni	5	13	9	4,20	47,73	Mo	1	1	1	0,40	44,44	Ni	28	31	30	1,50	5,08
Pb	22	37	30	7,50	25,42	Na (%)	3,30	2,90	3	0,20	6,45	P (%)	0,05	0,06	0	0,01	9,09
Sc	1	7	4	3,30	86,84	Ni	22	18	20	2,00	10,00	Pb	31	37	34	3,00	8,82
Sb	3	11	7	4,25	62,96	Pb	36	30	33	3,00	9,09	Sb	13	23	18	5,00	27,78
Sr	3	7	5	1,95	38,61	Sc	1	7	4	2,95	67,82	Sr	52	54	53	1,00	1,89
Ti (%)	0,02	0,04	0	0,01	33,33	Sb	9	3	6	3,05	54,95	Ti (%)	0,08	0,09	0	0,01	5,88
V	64	69	67	2,50	3,76	Sr	121	108	115	6,50	5,68	V	42	44	43	1,00	2,33
						Ti (%)	0,05	0,04	0	0,01	11,11	Y	22	23	23	0,50	2,22
						V	51	53	52	1,00	1,92	Zn	62	65	64	1,50	2,36
						Y	27	26	27	0,50	1,89	Zr	6	7	6	0,60	9,68
						Zn	52	61	57	4,50	7,96						
						Zr	10	6	8	1,85	23,87						

Duplicata	66s - 660s					Duplicata	46s - 460 s				
Elementos	LABORATÓRIO		MÉDIA	D P	D P (%)	Elementos	LABORATÓRIO		MÉDIA	D P	D P (%)
As	3	7	5	2,25	47,37	Al (%)	2,40	2,90	3	0,25	9,43
Al (%)	1,90	2,00	2	0,05	2,56	Ca (%)	0,12	0,16	0	0,02	14,29
B	16	19	18	1,50	8,57	Cr	40	48	44	4,00	9,09
Ba	62	79	71	8,50	12,06	Cu	6	6	6	0,45	7,56
Be	1	1	1	0,30	37,50	Fe (%)	2,30	2,50	2	0,10	4,17
Co	7	9	8	1,25	15,53	K (%)	0,04	0,07	0	0,02	27,27
Cr	27	36	32	4,50	14,29	La	1	13	7	6,25	92,59
Cu	14	17	16	1,50	9,68	Li	2	3	2	0,70	30,43
Fe (%)	1,80	2,10	2	0,15	7,69	Mg (%)	0,04	0,07	0	0,02	27,27
K (%)	0,57	0,59	1	0,01	1,72	Mn (%)	0,01	0,02	0	0,01	33,33
Li	10	12	11	1,00	9,09	Mo	1	2	2	0,55	33,33
Mg (%)	0,79	0,83	1	0,02	2,47	Na (%)	0,01	0,13	0	0,06	92,59
Na (%)	0,07	0,05	0	0,01	16,67	Ni	4	7	5	1,45	26,61
Ni	15	28	22	6,50	30,23	Pb	20	28	24	4,00	16,67
Sc	4	5	5	0,30	6,67	Sr	6	10	8	1,65	21,02
Sr	78	77	78	0,50	0,65	Ti (%)	0,01	0,02	0	0,01	33,33
Ti (%)	0,01	0,02	0	0,01	60,00	Y	4	4	4	0,25	6,33
Zn	33	36	35	1,50	4,35	Zn	14	17	16	1,50	9,68
Zr	3	4	3	0,20	6,06	Zr	12	14	13	1,00	7,69

## • Época Úmida

Duplicata	08u - 800u				Duplicata	21u - 210u				Duplicata	26u - 260u						
Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P	D P (%)	Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P	D P (%)	Elementos	CAMPO		MÉDIA	D P	D P (%)
Al (%)	2,20	2,60	2	0,20	8,33	As	11	38	25	13,50	55,10	As	24	3	13	10,75	81,13
B	1	11	6	5,25	91,30	Al (%)	2,10	2,70	2	0,30	12,50	Al (%)	2,50	2,70	3	0,10	3,85
Ba	63	56	60	3,50	5,88	B	26	38	32	6,00	18,75	B	18	14	16	2,00	12,50
Ca (%)	0,24	0,21	0	0,02	6,67	Ba	85	113	99	14,00	14,14	Ba	1024	60	542	482,00	88,93
Co	5	5	5	0,05	0,97	Be	3	3	3	0,10	3,70	Ca (%)	0,42	2,10	1	0,84	66,67
Cr	33	55	44	11,00	25,00	Ca (%)	4,80	1,80	3	1,50	45,45	Co	8	9	9	0,45	5,14
Cu	11	21	16	5,00	31,25	Co	9	15	12	2,80	22,95	Cr	50	34	42	8,00	19,05
Fe (%)	2,70	2,90	3	0,10	3,57	Cr	42	63	53	10,50	20,00	Cu	11	13	12	1,00	8,33
K (%)	0,17	0,20	0	0,02	8,11	Cu	12	21	17	4,50	27,27	Fe (%)	3,70	2,20	3	0,75	25,42
Li	3	5	4	0,90	23,08	Fe (%)	2,40	3,70	3	0,65	21,31	K (%)	0,36	0,73	1	0,19	33,94
Mg (%)	0,13	0,17	0	0,02	13,33	K (%)	0,54	1,20	1	0,33	37,93	La	37	69	53	16,00	30,19
Mo	1	2	1	0,25	18,52	La	80	68	74	6,00	8,11	Li	11	10	10	0,60	5,77
Na (%)	0,01	0,05	0	0,02	81,82	Li	10	26	18	8,00	44,44	Mg (%)	0,48	0,49	0	0,00	1,03
Ni	9	11	10	1,00	10,00	Mg (%)	0,38	1,10	1	0,36	48,65	Mn (%)	0,04	0,09	0	0,03	38,46
P (%)	0,05	0,04	0	0,01	11,11	Mn (%)	0,05	0,06	0	0,01	9,09	Mo	2	2	2	0,10	5,00
Pb	35	54	45	9,50	21,35	Mo	1	1	1	0,00	0,00	Na (%)	0,03	0,01	0	0,01	71,43
Sb	3	5	4	1,30	34,21	Na (%)	0,01	0,11	0	0,05	83,33	Ni	23	21	22	1,00	4,55
Sr	12	11	12	0,50	4,35	Ni	30	38	34	4,00	11,76	P (%)	0,02	0,08	0	0,03	60,00
Ti (%)	0,01	0,01	0	0,00	0,00	P (%)	0,05	0,02	0	0,02	42,86	Pb	37	28	33	4,50	13,85
V	66	63	65	1,50	2,33	Pb	33	49	41	8,00	19,51	Sc	6	1	3	2,55	83,61
Y	14	13	14	0,50	3,70	Sc	4	10	7	2,85	40,43	Sb	16	3	9	6,75	72,97
Zn	46	50	48	2,00	4,17	Sb	7	13	10	3,10	31,31	Sr	52	12	32	20,00	62,50
Zr	6	6	6	0,40	6,78	Sr	42	35	39	3,50	9,09	Ti (%)	0,02	0,01	0	0,01	60,00
						Ti (%)	0,01	0,01	0	0,00	33,33	V	46	31	39	7,50	19,48
						V	48	70	59	11,00	18,64	Y	13	20	17	3,50	21,21
						Y	34	27	31	3,50	11,48	Zn	39	46	43	3,50	8,24
						Zn	68	65	67	1,50	2,26	Zr	13	5	9	4,05	45,25
						Zr	5	10	8	2,35	30,72						

Duplicata	13u - 130u				
Elementos	LABORATÓRIO	MÉDIA	D P	D P (%)	
As	5 25	15	10,00	66,67	
Al (%)	2,60 2,50	3	0,05	1,96	
B	20 26	23	3,00	13,04	
Ba	118 400	259	141,00	54,44	
Be	2 4	3	1,00	33,33	
Ca (%)	1,00 3,00	2	1,00	50,00	
Co	14 12	13	1,00	7,69	
Cr	63 64	64	0,50	0,79	
Cu	23 13	18	5,00	27,78	
Fe (%)	3,60 3,20	3	0,20	5,88	
K (%)	1,20 0,64	1	0,28	30,43	
La	60 82	71	11,00	15,49	
Li	20 14	17	3,00	17,65	
Mg (%)	0,70 0,45	1	0,13	21,74	
Mn (%)	0,07 0,05	0	0,01	16,67	
Mo	1 2	2	0,40	23,53	
Na (%)	0,01 0,02	0	0,01	33,33	
Ni	36 40	38	2,00	5,26	
P (%)	0,03 0,01	0	0,01	50,00	
Pb	43 40	42	1,50	3,61	
Sc	1 9	5	3,55	71,72	
Sr	18 22	20	2,00	10,00	
Ti (%)	0,01 0,01	0	0,00	33,33	
V	66 76	71	5,00	7,04	
Y	22 55	39	16,50	42,86	
Zn	56 55	56	0,50	0,90	
Zr	8 11	10	1,30	13,40	

# ANEXO 5

- Tabela completa de Comparação dos Elementos químicos Estudados nas duas Épocas Sazonais.

- Época Seca / Úmida

Elementos	05s	05u	06s	06u	08s	08u	15s	15u	16s	16u	17s	17u	18s	18u	19s	19u	23s	23u	27s	27u
Ag	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	
As	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	< 5	10	14	< 5	< 5	43	< 5	< 5	
Al (%)	2,50	2,40	2,00	2,30	2,40	2,20	3,00	2,40	2,50	2,30	2,10	2,50	2,00	2,10	2,20	2,30	2,80	2,40	2,10	2,50
B	12	13	< 10	11	< 10	< 10	16	< 10	12	21	12	22	< 10	17	14	15	10	27	11	10
Ba	125	34	22	45	21	63	86	94	79	74	46	87	201	426	107	137	81	108	49	195
Be	< 1	1	< 1	1	< 1	< 1	2	3	2	2	1	2	1	3	2	2	2	2	2	
Bi	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	
Ca (%)	0,25	0,24	0,14	0,28	0,09	0,24	0,97	0,74	0,94	5,00	>10,0	1,70	9,00	3,10	2,40	1,30	0,86	1,70	5,90	0,41
Cd	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	
Co	< 3	6	< 3	7	< 3	5	12	11	9	8	7	10	8	19	11	10	12	12	8	11
Cr	46	62	41	49	38	33	52	33	47	52	34	57	28	38	45	62	42	53	31	28
Cu	9	16	5	11	11	11	19	15	14	12	9	17	13	13	16	17	15	20	11	10
Fe (%)	3,90	3,60	1,60	3,10	2,20	2,70	3,30	2,20	2,00	2,40	1,50	3,30	1,80	2,50	2,80	4,10	2,60	3,60	1,40	2,20
K (%)	0,10	0,23	0,05	0,17	0,11	0,17	0,98	0,36	0,47	0,65	0,45	1,10	0,50	0,70	0,92	0,90	0,82	1,00	0,51	0,31
La	15	36	< 10	43	10	30	66	117	103	75	90	56	77	82	63	56	71	62	83	59
Li	2	9	2	3	2	3	14	5	7	13	6	16	5	8	11	10	9	20	6	6
Mg (%)	0,06	0,12	0,03	0,11	0,06	0,13	0,66	0,25	0,25	0,32	0,27	0,58	0,75	0,73	0,51	0,45	0,48	0,90	0,43	0,31
Mn (%)	0,12	0,03	<0,01	0,06	0,01	0,02	0,08	0,07	0,07	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,06	0,10	0,07	0,06	0,06	0,04
Mo	2	3	< 1	3	1	1	3	4	2	< 1	1	< 1	< 1	1	< 1	< 1	2	< 1	2	
Na (%)	<0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,03	0,11	<0,01	<0,01	
Ni	11	23	3	18	9	9	31	31	27	27	14	29	17	39	25	35	25	36	19	17
P (%)	0,04	0,07	0,01	0,04	0,01	0,05	0,04	0,11	0,13	0,04	0,09	0,04	0,02	0,01	0,05	0,03	0,04	0,02	0,07	0,06
Pb	24	34	18	31	24	35	29	37	26	38	22	37	32	35	35	35	25	36	29	30
Sc	< 1	6	8	1	8	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	7	< 1	6	4	6	< 1	1	< 1	
Sb	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	5	8	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	11	19	< 5	< 5

<b>Sn</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>Sr</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	5	<b>8</b>	4	<b>12</b>	14	<b>11</b>	14	<b>23</b>	25	<b>13</b>	38	<b>26</b>	15	<b>12</b>	8	<b>31</b>	33	<b>23</b>	
<b>Ti (%)</b>	0,02	<b>0,03</b>	<0.01	<b>0,02</b>	0,01	<b>0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01	<b>0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01	<b>&lt;0,01</b>	<0.01
<b>V</b>	<b>88</b>	<b>84</b>	71	<b>67</b>	43	<b>66</b>	53	<b>43</b>	46	<b>55</b>	27	<b>55</b>	30	<b>46</b>	47	<b>48</b>	41	<b>62</b>	18	<b>42</b>	
<b>W</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10	<b>&lt; 10</b>	< 10
<b>Y</b>	6	<b>27</b>	4	<b>22</b>	3	<b>14</b>	19	<b>62</b>	57	<b>27</b>	23	<b>21</b>	17	<b>39</b>	23	<b>24</b>	27	<b>24</b>	20	<b>30</b>	
<b>Zn</b>	26	<b>91</b>	13	<b>53</b>	20	<b>46</b>	48	<b>120</b>	108	<b>64</b>	49	<b>55</b>	30	<b>48</b>	57	<b>55</b>	51	<b>50</b>	40	<b>34</b>	
<b>Zr</b>	<b>12</b>	<b>10</b>	8	<b>8</b>	11	<b>6</b>	6	<b>4</b>	5	<b>5</b>	4	<b>7</b>	3	<b>6</b>	6	<b>7</b>	5	<b>8</b>	3	<b>5</b>	
<b>MO (%)</b>	7,33	<b>11,63</b>	3,32	<b>2,44</b>	4,17	<b>6,28</b>	7,90	<b>4,46</b>	4,49	<b>2,87</b>	2,22	<b>3,40</b>	5,53	<b>3,58</b>	2,38	<b>3,63</b>	2,55	<b>7,74</b>	5,95	<b>4,92</b>	
<b>FA (%)</b>	n.o.	<b>13,82</b>	3,65	<b>46,13</b>	4,36	<b>13,22</b>	n.o.	<b>7,88</b>	17,23	<b>33,91</b>	51,79	<b>47,68</b>	n.o.	<b>9,48</b>	6,27	<b>20,18</b>	7,47	<b>20,37</b>	2,54	<b>17,43</b>	



<b>Y</b>	8	<b>16</b>	37	<b>19</b>	19	<b>52</b>
<b>Zn</b>	33	<b>48</b>	30	<b>42</b>	48	<b>50</b>
<b>Zr</b>	4	<b>6</b>	4	<b>10</b>	6	<b>11</b>
<b>M.O. (%)</b>	2,93	<b>3,44</b>	5,35	<b>8,77</b>	5,96	<b>6,70</b>
<b>F.F. (%)</b>	46,21	<b>42,28</b>	17,93	<b>26,97</b>	26,24	<b>14,87</b>