

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS E ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS DA REGIÃO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA/IGUAPE, COM ÊNFASE À INFLUÊNCIA DO VALO GRANDE, PELO USO DA TÉCNICA DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Willy Vukan¹, Elisabete S. Braga², Déborah I.T. Fávaro¹

¹ Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN-CRPq, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP), Av. Professor Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, Brazil, willyvukan@yahoo.com.br, defavaro@ipen.br,

² Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (LABNUT-IOUSP), Praça do Oceanográfico, 191, CEP 05508-120, São Paulo, Brazil, edsbraga@usp.br

RESUMO

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape consiste em um local de canais lacustres localizados em uma reserva da biosfera e em sua porção norte está localizado o Valo Grande, um canal artificial construído para drenar a água do Rio Ribeira de Iguape para a o Mar Pequeno. Amostras de sedimentos dessa região foram coletadas em 2 períodos: fevereiro/2009 (verão) e agosto/2008 (inverno), num total de 11 pontos de amostragem em cada estação. Pela técnica de ativação neutrônica alguns metais e elementos traço foram determinados a saber, As, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Th, U e Zn e terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb) e por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), o mercúrio total. Ambas as metodologias analíticas foram validadas, em termos de precisão e exatidão, por meio da análise de materiais de referência com valores certificados para os elementos estudados. Os valores obtidos para As, Cr, Hg e Zn foram comparados com os valores orientadores PEL e TEL e também do CONAMA 344/2004. Os impactos antropogênicos foram avaliados a partir do cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) usando o Sc como elemento normalizador e os valores de UCC (*Upper Continental Crust*) como valores de referência. Os resultados obtidos, demonstraram que, de uma maneira geral, está ocorrendo poluição por origem antrópica principalmente para os elementos As, Ba, Br, Hf, Hg e Sb, que apresentaram valores de **FE > 1,5**.

Palavras chave: metais, elementos traço, sedimentos, ativação neutrônica, Cananéia/Iguape

1. INTRODUÇÃO

Os sedimentos de fundo desempenham um papel importante no esquema de poluição dos rios, por metais pesados. Eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Agem como carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles, e podem ser ressobilizados para a água por mudanças nas condições ambientais [1].

A fração silto-argilosa de sedimentos superficiais, dada a sua composição química e mineralógica e sua superfície específica, é a fração que contém os principais carreadores geoquímicos tanto de origem natural, quanto antrópica e, conseqüentemente, apresenta as maiores concentrações de metais [2].

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape consiste em um local de canais lacustres localizados em uma reserva da biosfera, protegidas pela Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO), que contém a maior bacia da costa Sul-Sudeste brasileira [3]. Apresenta diferenças em sua porção norte em relação ao sul, pois na primeira está localizado o Valo Grande, um canal artificial construído para drenar a água do Rio

Ribeira de Iguape para a o Mar Pequeno. Este Canal inicialmente possuía cerca de 3m de largura, hoje atinge mais de 300 m; é um canal de erosão por onde passa um grande volume de água da bacia do Rio Ribeira que drena região de intensa atividade agrícola e com significante atividade industrial [4].

O Rio Ribeira de Iguape atua como depósito de sedimentos contaminados, devido às atividades de mineração, no seu curso superior, de Ag, Zn e Pb. Essas atividades se iniciaram a partir do século XVII, com a mineração manual de Au e Pb e, em 1945, com a empresa de mineração de Pb – *Plumbum S/A*, cujas atividades foram finalizadas em 1995 com a exaustão de suas reservas, problemas tecnológicos e fatores econômicos [3]. O canal já passou por período de fechamento e, no mesmo ano, voltou a abrir.

Houve um incremento na drenagem de partículas enriquecidas de metais que provinham de rejeitos, lavagem de minérios e lixiviação do Rio Ribeira [5]. Alguns estudos realizados nessa área evidenciaram a presença de metais em sedimentos dos canais em teores elevados, assim como sobre a dinâmica sedimentar e feições sedimentares foram identificadas na superfície de fundo do sistema [6].

O aporte de água é responsável pela alteração das características físicas da água como salinidade e turbidez como também, pela alteração da qualidade química da água como as concentrações de nutrientes, micronutrientes e traços. Transporta uma quantidade de material em suspensão que se deposita ao longo do sistema modificando a condição redox do sedimento e alterando o fluxo de nutrientes e os processos da alça microbiana e vida bêntica relacionadas ao sedimento, interferindo também na fauna e flora locais, com efeitos na produtividade primária e nas características sócio-econômicas da população, sobretudo da cidade de Iguape cuja prática de pesca e as formas de renda vêm se alterando [4].

No Brasil, até o presente momento, foram feitos alguns estudos com sedimentos utilizando-se a técnica de NAA e outras técnicas relacionadas em Cananéia e Iguape. Estudos dos radioisótopos de ^{210}Pb e ^{137}Cs e níveis de chumbo, cobre e zinco foram determinados em sedimentos [7,8], onde os valores obtidos para cobre e zinco encontraram-se dentro dos níveis basais estabelecidos por SALOMONS & FORSTNER (1984) e MORAES (1997) [5,9]. Alguns autores realizaram estudos das influências antrópicas no Valo Grande e de metais e elementos traço no Estuário de Cananéia [3,10]. A caracterização multielementar em uma coluna sedimentar ao longo do Valo Grande e o estudo de metais traço (Zn, Cd e Pb) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape sob diferentes pressões antrópicas foram realizadas [11, 12].

O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, foi classificado segundo os valores-guias TEL e PEL estabelecidos pelo “*Canadian Council of Ministers of the Environment*” [13]. Outro critério utilizado foi a Resolução CONAMA 344/2004, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material dragado em águas jurisdicionais brasileiras [14]. Apesar desta resolução somente tratar das atividades de dragagem, os valores por este trabalho obtidos, foram comparados, para se ter uma noção e a relação de possíveis contaminações com os valores tabelados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente.

O presente estudo teve por objetivo a caracterização química de amostras de sedimento do complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape, pela técnica de análise por ativação neutrônica. Foram determinadas as concentrações totais dos seguintes elementos: maiores

(Ca, Fe, K e Na), traço (As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Hf, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn e elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb, Yb). O Hg total foi determinado por meio da técnica de CV AAS.

Para o semi-metal As e os metais Cr, Hg e Zn os valores de concentração obtidos foram comparados aos valores guias do *Environmental Canada* (TEL e PEL), somente a fim de informação, já que esses valores são para teores potencialmente disponíveis. Também foram estimados os impactos antropogênicos nos sedimentos, pela normalização com os valores UCC [15] por meio do cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) [16].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Local de Estudo

Os sedimentos foram coletados em duas campanhas, fevereiro (verão) e agosto (inverno), de 2009. A Figura 1 apresenta a localização dos pontos de coleta na região em estudo: Cananéia e Iguape. Foram tomadas alíquotas em triplicata de todos os pontos amostrados pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP). Onze pontos de amostragem foram selecionados, onde os pontos de 1 a 6 estão localizados em Cananéia e de 7 a 11 em Iguape, sendo que o último localiza-se no Valo Grande.

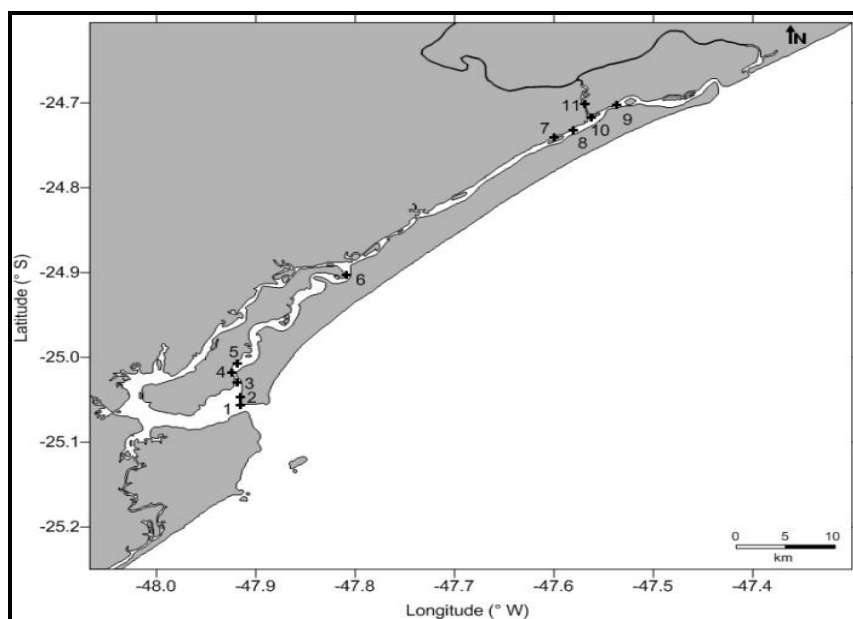


Figura 1. Localização dos pontos de coleta. [12]

2.2. Preparo das Amostras

As amostras foram coletadas e tratadas pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP). As amostras de sedimento superficial foram coletadas abaixo da coluna d'água nos pontos de trabalho, utilizando amostrador busca fundo do tipo *van Veen* de aço

inox. Após as coletas, o sedimento foi acondicionado em recipientes plásticos e posteriormente conservado sob a refrigeração de 4°C, até a chegada ao laboratório para armazenamento em freezer a -20°C. Em laboratório foram liofilizadas a -40°C até completa secagem. Depois de liofilizadas, as amostras foram maceradas, homogeneizadas e pesadas. Neste trabalho, foi utilizada a fração total do sedimento (<2 mm) na granulometria de 200 mesh (abertura de 0,074mm).

2.3. Determinação de Metais e Elementos Traço por INAA

Para uma maior precisão e exatidão da análise, foram feitos padrões sintéticos, compostos por dois ou mais elementos e divididos em grupos, de modo a evitar interferências espectrais e químicas entre os elementos. Foram pipetadas de 25 a 1000 µL das soluções-estoque da marca *SPEX CERTIPREP* em uma tira de papel de filtro *Whatman* nº40 e, posteriormente deixadas à temperatura ambiente, em uma capela, para secagem. Posteriormente, as tiras foram acondicionadas em invólucros de polietileno, previamente limpos em banho de ácido nítrico e água deionizada, selados e, limpos externamente com álcool etílico P.A.

Foram pesadas cerca de 150 mg das amostras (duplicata) e dos materiais de referência (MR) *Soil-7* (IAEA), BRS (NIST SRM 8704) e BEN (Basalt-IWG-GIT), em envelopes de polietileno, previamente limpos e selados. Após a pesagem, foram acondicionados em invólucros de alumínio e identificados. Posteriormente, amostras, materiais de referência e os padrões sintéticos foram colocados em cápsulas de alumínio e enviados para irradiação, por um período de oito horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \text{ a } 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP.

A primeira contagem foi realizada após um tempo de decaimento de sete dias, por uma hora para amostras e materiais de referência e vinte minutos para os padrões sintéticos. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ (tempo de meia vida) intermediária ^{76}As , ^{82}Br , ^{47}Ca , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{122}Sb , ^{153}Sm e ^{175}Yb foram determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os radioisótopos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{233}Pa , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{75}Se , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb , ^{65}Zn e ^{95}Zr foram determinados.

2.3.1. Validação da metodologia de INAA e CV AAS

Para verificação da precisão e exatidão do método de INAA, foram analisados os materiais de referência certificados *Soil-7* (IAEA), Buffalo River Sediment (NIST SRM 8704) e BEN (Basalt-IWG-GIT), que possuem valores certificados para quase todos os elementos analisados e utilizou-se o critério de *Z-score* [17]. Para o método de CV AAS foram apenas realizados os cálculos da média, desvio padrão, desvio padrão relativo e erro relativo, utilizando os materiais de referência SL-1 (*Trace Elements in Lake Sediment*, IAEA) e MESS-3 (*Marine Sediment*, NRCC - NRC).

2.4. Determinação de Mercúrio Total por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS)

Para a digestão das amostras, pesaram-se cerca de 0,5g de amostras de sedimentos e 1,0 g dos materiais de referência diretamente em frascos de Teflon da *Savilex*®, com capacidade de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 4 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ e 2 mL de $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{conc}}$, ambos da

Merck, e foram deixados reagir por algumas horas. No final do dia, adicionou-se 1 mL de H₂O₂ e deixou-se reagir durante toda a noite. No dia seguinte, os frascos foram colocados no bloco digestor da marca *TECNAL* e as amostras foram digeridas em sistema fechado, em temperatura de 90°C, por três horas. Após a digestão, os frascos foram deixados esfriar até atingir a temperatura ambiente e completado o volume com água *Milli-Q* até a marca de 50 mL. A quantificação do Hg foi feita no equipamento FIMS (*Flow Injection Mercury System*) da *Perkin Elmer*. Como controles de qualidade foram utilizados os materiais de referência SL-1 e MESS-3 como descritos anteriormente.

2.5. Cálculo do Fator de Enriquecimento (FE)

Para estimar os impactos antropogênicos em sedimentos, é comum calcular o fator de enriquecimento (FE) normalizado para concentrações acima do nível “*background*”, definido como a dupla razão normalizada para um elemento de referência, onde se avalia a extensão da poluição por metais [18]. No presente estudo, utilizou-se o Sc como elemento normalizador, um dos elementos mais usados para propósitos de normalização [19]. Os valores do Fator de Enriquecimento (FE) podem ser obtidos através da equação 1:

$$FE = \frac{(C_x / C_{ref})_{Amostra}}{(C_x / C_{ref})_{"Background"}}$$
(1)

Onde:

$(C_x / C_{ref})_{Amostra}$: relação entre o elemento na amostra de sedimentos e o elemento normalizador – Sc na amostra;

$(C_x / C_{ref})_{"Background"}$: relação entre o elemento na amostra de referencia e o elemento normalizador – Sc na referencia ou “*background*”.

No presente estudo, o FE foi calculado utilizando-se como valores de referência os valores do “*Upper Continental Crust*” (UCC) [15]. Se $0,5 < FE < 1,5$ a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo; valores acima de 1,5 indicam contribuições antropogênicas. Quanto maior o valor de FE, mais grave a contribuição antropogênica [16].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Validação da Metodologia de INAA: Cálculo do Z-Score (Z_i)

Para a verificação da precisão e exatidão do método de INAA, foi utilizado o método do Z-Score (Z_i) [17]. Somente foram calculados para os elementos que possuem valores de referência certificados. Valores de informação excluem-se dessa verificação. Os resultados podem ser verificados na Figura. 2.

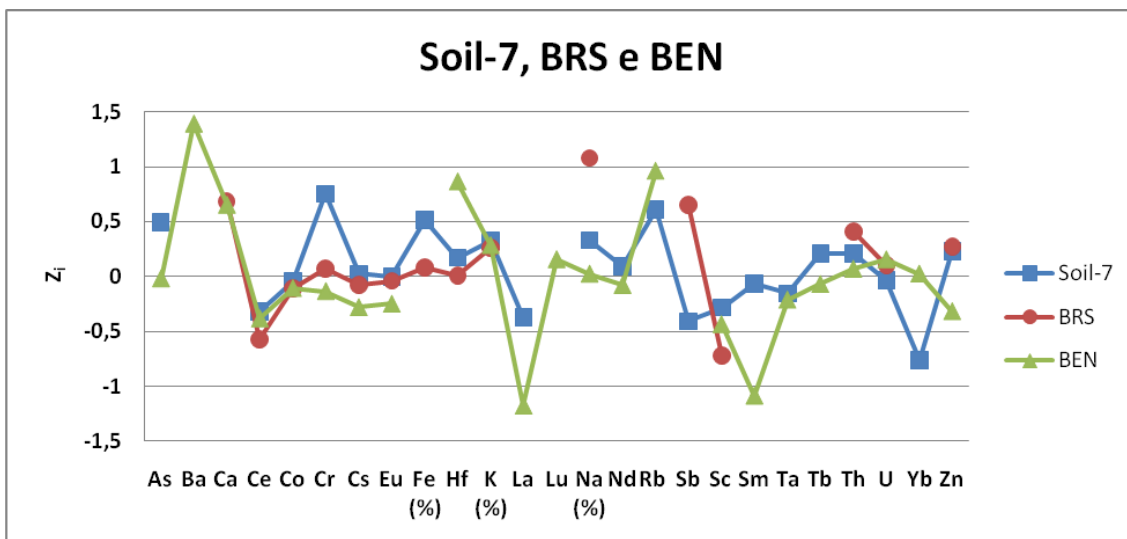


Figura 2. Gráfico do Z-Score para os materiais de referência *Soil-7*, *BRS* e *BEN*.

Todos os resultados foram satisfatórios, encontrando-se na faixa de aprovação $-2 < Z < 2$. Assim, o método de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental apresentou-se preciso e exato para a determinação desses elementos em sedimentos.

3.2. Validação da Metodologia de CV AAS

Para a verificação da precisão e exatidão da técnica de CV AAS, foi realizado o cálculo da média, desvio padrão, desvio padrão relativo (DPR %) e erro relativo (ER %), dos materiais de referência SL-1 e MESS-3. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos Materiais de Referência (M.R.) quanto à precisão e exatidão pela técnica de CV AAS

M.R.	Valores Certificados (mg kg^{-1})	Valores Obtidos (mg kg^{-1})	DPR (%)	ER (%)
SL-1	130 ± 50	144 ± 8	5,6	10,8
MESS-3	91 ± 9	85 ± 7	8,2	6,6

Todos os resultados apresentaram-se dentro do intervalo de confiança dos valores certificados, sendo assim, apresentaram uma boa exatidão e precisão para a determinação de mercúrio total dos sedimentos.

3.3. Resultados das Análises dos Sedimentos por INAA e CV AAS

Os resultados obtidos na análise dos sedimentos por INAA e CV AAS (Hg) se encontram apresentados na Tabela 2, assim como os valores de UCC. Os resultados aqui obtidos correspondem à concentração total dos elementos. Para os elementos **As**, **Cr**, **Hg** e **Zn**, com relação aos valores do *Environmental Canada* (PEL e TEL) e CONAMA 344/2004 concluiu-

se que: o **As** das estações 5 (verão), 10 e 11 (verão), extrapolaram os valores de TEL (7,24 mg kg⁻¹). O **As** da estação 11 (verão) também ultrapassou o nível I do CONAMA 344/2004. Para o elemento **Cr**, os valores de concentração que ultrapassaram o nível TEL (52,3 mg kg⁻¹) foram: estações: 8 (inverno) e 10 e 11 (verão). Para o elemento **Hg**, somente a estação 11 (verão) excedeu o limite TEL (130 µg kg⁻¹). Para o elemento **Zn**, nenhuma estação ultrapassou o limite TEL (124 mg kg⁻¹) e Nível I (CONAMA 344/2004). Entretanto, as estações 8 (inverno), 10 e 11 (verão) apresentaram os maiores valores de concentração: 99,8; 99,2 e 88,7 mg kg⁻¹, respectivamente.

Comparando-se os valores de concentração para os elementos analisados em todos os pontos amostrados (Tabela 2), nas estações verão e inverno, observou-se que, em geral, os valores foram maiores para as amostras de verão das estações 1, 2, 3, 5, 7, 9 e 11. Observaram-se exceções para alguns elementos (inverno): K, Th e U (est. 2); Ba e Br (est. 3); Br, Hf e Tb (est. 5); Ca, Eu, Lu, Tb, U e Yb (est. 7) e, Ba, Th e U (est. 11). Para as amostras coletadas no inverno, as estações 4, 6 e 8 apresentaram as maiores concentrações. Novamente exceções foram observadas para: Br, Ca, Co, Cr, Cs, Hg e Sb (est. 4); Ca, Cs, Hg, Lu e Rb (est. 6) e Eu e Hf (est. 8).

O elemento Cs da est. 9; Sb da est. 5; Ta das est. 2 e 8; K das est. 1, 2, 4 e 8; bem como o Tb das est. 3, 6 e 9 foram determinados em um dos períodos, impossibilitando assim a sua comparação. O sedimento da estação 10 foi coletado somente no período de verão.

Tabela 2. Resultados para os elementos determinados por INAA (mg kg⁻¹) e CV AAS (µg kg⁻¹): média, desvio padrão e valores de referência UCC

Elemento	Período	Est 1	Est 2	Est 3	Est 4	Est 5	Est 6	Est 7	Est 8	Est 9	Est 10	Est 11	UCC
As	Verão	4,9 ± 0,2	1,39 ± 0,06	1,20 ± 0,06	6,61 ± 0,20	8,9 ± 0,3	0,97 ± 0,08	3,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	3,16 ± 0,19	8,4 ± 0,4	9,7 ± 0,4	2
	Inverno	1,7 ± 0,1	1,23 ± 0,09	0,44 ± 0,05	6,88 ± 0,54	5,5 ± 0,4	1,19 ± 0,06	1,51 ± 0,07	5,2 ± 0,2	1,21 ± 0,06	-	0,67 ± 0,06	
Ba	Verão	202 ± 19	179 ± 15	135 ± 12	230 ± 25	260 ± 35	208 ± 25	329 ± 37	363 ± 61	451 ± 30	875 ± 57	626 ± 48	668
	Inverno	169 ± 11	158 ± 10	154 ± 10	269 ± 29	258 ± 26	227 ± 24	272 ± 42	544 ± 114	201 ± 29	-	374 ± 42	
Br	Verão	43,1 ± 0,5	13,7 ± 0,2	14,6 ± 0,2	48,7 ± 0,6	37,8 ± 0,7	6,25 ± 0,14	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	4,42 ± 0,15	8,3 ± 0,3	21,6 ± 0,7	1,6
	Inverno	12,2 ± 0,2	11,3 ± 0,1	14,9 ± 0,2	44,1 ± 0,5	50 ± 0,5	7,27 ± 0,10	2,30 ± 0,06	8,7 ± 0,1	3,46 ± 0,06	-	0,41 ± 0,05	
Ca(%)	Verão	0,88 ± 0,06	0,61 ± 0,02	0,31 ± 0,02	2,13 ± 0,11	1,09 ± 0,06	0,25 ± 0,01	0,58 ± 0,03	0,63 ± 0,02	0,44 ± 0,03	1,34 ± 0,07	1,26 ± 0,07	2,95
	Inverno	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,14 ± 0,01	1,10 ± 0,04	0,99 ± 0,03	0,23 ± 0,01	0,77 ± 0,02	1,25 ± 0,04	0,35 ± 0,01	-	0,59 ± 0,02	
Ce	Verão	21,8 ± 0,7	7 ± 0,2	9,6 ± 0,3	40,5 ± 1,3	46,9 ± 1,5	6,57 ± 0,23	51,4 ± 1,7	37,4 ± 1,2	34,5 ± 1,1	102,2 ± 3,4	94,5 ± 3,1	65,7
	Inverno	7,7 ± 0,3	5,1 ± 0,2	4 ± 0,2	101,0 ± 3,5	37,0 ± 1,3	9,31 ± 0,32	26,8 ± 0,9	82 ± 2,7	9,40 ± 0,33	-	25,3 ± 3,8	
Co	Verão	2,95 ± 0,06	0,69 ± 0,02	0,77 ± 0,02	5,49 ± 0,12	5,6 ± 0,1	1,10 ± 0,03	7,6 ± 0,2	6 ± 0,1	6,0 ± 0,1	19,4 ± 0,4	12,7 ± 0,3	11,6
	Inverno	0,80 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,37 ± 0,01	5,35 ± 0,12	4,4 ± 0,1	1,11 ± 0,03	3,09 ± 0,07	13,6 ± 0,4	1,62 ± 0,04	-	2,4 ± 0,06	
Cr	Verão	20,5 ± 0,4	11 ± 0,6	4,4 ± 0,2	37,7 ± 2,6	34,8 ± 1,8	7,41 ± 0,23	30,1 ± 0,7	23,5 ± 0,6	25,4 ± 0,6	78,7 ± 1,6	73,5 ± 1,5	35
	Inverno	3,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	36,33 ± 1,91	30,3 ± 1,6	6,45 ± 0,36	25,2 ± 1,3	60,2 ± 1,3	8,29 ± 0,46	-	17,4 ± 0,9	
Cs	Verão	1,5 ± 0,1	0,37 ± 0,03	0,36 ± 0,03	2,19 ± 0,18	3,5 ± 0,2	0,35 ± 0,03	2,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,91 ± 0,11	5,7 ± 0,3	6,3 ± 0,3	5,8
	Inverno	0,40 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,28 ± 0,02	2,18 ± 0,17	1,9 ± 0,2	0,32 ± 0,03	0,73 ± 0,05	4,2 ± 0,2	<LD	-	0,65 ± 0,05	
Eu	Verão	0,33 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,62 ± 0,02	0,73 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,60 ± 0,04	0,52 ± 0,02	0,54 ± 0,02	1,59 ± 0,09	1,31 ± 0,05	0,95

Fe(%)	Inverno	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,84 ± 0,03	0,50 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,26 ± 0,01	1,17 ± 0,05	0,17 ± 0,01	-	0,26 ± 0,01	3,09
	Verão	0,92 ± 0,01	0,2 ± 0,002	0,24 ± 0,002	2,04 ± 0,02	2,06 ± 0,02	0,23 ± 0,003	1,40 ± 0,01	1,16 ± 0,01	1,46 ± 0,01	4,59 ± 0,04	4,88 ± 0,04	
Hf	Inverno	0,230 ± 0,002	0,150 ± 0,002	0,100 ± 0,001	2,27 ± 0,02	1,38 ± 0,01	0,280 ± 0,003	0,73 ± 0,01	3,39 ± 0,03	0,45 ± 0,01	-	0,56 ± 0,01	5,8
	Verão	4,2 ± 0,2	3,3 ± 0,1	4,4 ± 0,2	7,87 ± 0,32	9 ± 0,3	2,08 ± 0,09	5,5 ± 0,2	6,5 ± 0,3	4,12 ± 0,16	10,9 ± 0,4	10,3 ± 0,4	
*Hg	Inverno	2,40 ± 0,08	2,15 ± 0,08	2,57 ± 0,09	22,8 ± 0,8	11,2 ± 0,4	2,72 ± 0,10	9,7 ± 0,4	10,7 ± 0,4	3,05 ± 0,11	-	4,2 ± 0,2	0,056
	Verão	43,7 ± 2,1	27,4 ± 0,2	30,4 ± 0,8	62,6 ± 0,2	64,7 ± 0,6	28,2 ± 0,7	65,4 ± 1,4	26,9 ± 1,4	44,6 ± 2,0	126,9 ± 1,1	140,4 ± 0,5	
K(%)	Inverno	0,58 ± 0,06	0,23 ± 0,03	0,41 ± 0,04	0,96 ± 0,08	<LD	<LD	<LD	0,6 ± 0,5	<LD	-	-	2,865
	Verão	0,44 ± 0,04	0,43 ± 0,04	<LD	0,97 ± 0,08	0,87 ± 0,07	0,42 ± 0,03	0,55 ± 0,04	1,16 ± 0,08	0,61 ± 0,04	-	1,9 ± 0,6	
La	Inverno	10,3 ± 0,1	3,32 ± 0,03	4,24 ± 0,04	17,7 ± 0,1	22,1 ± 0,2	3,39 ± 0,04	24,5 ± 0,2	17,4 ± 0,2	16,3 ± 0,2	51,6 ± 0,4	47,8 ± 0,4	32,3
	Verão	3,68 ± 0,03	2,45 ± 0,02	2,21 ± 0,02	45,4 ± 0,3	17,1 ± 0,1	4,79 ± 0,04	12,5 ± 0,1	39,2 ± 0,3	4,82 ± 0,04	-	13,1 ± 0,1	
Lu	Inverno	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,003	0,05 ± 0,003	0,19 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,38 ± 0,02	0,27
	Verão	0,04 ± 0,002	0,05 ± 0,003	0,03 ± 0,002	0,55 ± 0,03	0,21 ± 0,01	0,05 ± 0,003	0,70 ± 0,03	0,33 ± 0,02	0,07 ± 0,004	-	0,10 ± 0,01	
Na(%)	Inverno	0,730 ± 0,008	0,290 ± 0,003	0,280 ± 0,003	0,890 ± 0,009	0,840 ± 0,009	0,170 ± 0,002	0,170 ± 0,002	0,260 ± 0,004	0,250 ± 0,003	0,550 ± 0,006	0,280 ± 0,004	2,57
	Verão	0,28 ± 0,01	0,240 ± 0,003	0,270 ± 0,003	1,14 ± 0,01	0,910 ± 0,008	0,180 ± 0,002	0,140 ± 0,001	0,390 ± 0,004	0,170 ± 0,002	-	0,210 ± 0,002	
Nd	Inverno	14,3 ± 1,3	4,6 ± 0,5	7 ± 0,9	19,8 ± 1,8	22,5 ± 1,8	4,08 ± 0,43	22,1 ± 1,7	16,1 ± 1,3	16,7 ± 2,2	38,4 ± 3,0	39,7 ± 3,9	25,9
	Verão	6,0 ± 0,5	3,8 ± 0,4	4,3 ± 0,4	42,1 ± 3,2	19,8 ± 1,6	5,25 ± 0,52	11,4 ± 1,2	33,5 ± 2,6	3,57 ± 0,38	-	10,2 ± 7,0	
Rb	Inverno	25,8 ± 1,8	20,5 ± 1,4	11,4 ± 0,9	48,8 ± 3,2	47,6 ± 4,3	18,0 ± 1,7	39,6 ± 3,7	36,0 ± 3,4	40,9 ± 3,0	95,5 ± 6,5	89,1 ± 6,2	110
	Verão	13,3 ± 1,0	14,7 ± 1,1	12,5 ± 0,9	52,3 ± 3,4	45,0 ± 2,9	14,3 ± 1,5	17,7 ± 1,9	60,3 ± 5,2	15,3 ± 1,7	-	32,1 ± 3,1	
Sb	Inverno	0,18 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,47 ± 0,04	0,33 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,30 ± 0,03	0,24 ± 0,02	0,40 ± 0,04	0,9 ± 0,2	1,3 ± 0,2	0,31
	Verão	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,33 ± 0,04	<LD	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,69 ± 0,07	0,09 ± 0,01	-	0,17 ± 0,02	
Sc	Inverno	2,82 ± 0,05	0,52 ± 0,01	0,78 ± 0,02	5,01 ± 0,04	6,7 ± 0,1	0,67 ± 0,01	4,79 ± 0,09	2,99 ± 0,06	4,26 ± 0,08	13,6 ± 0,3	12,7 ± 0,2	7
	Verão	0,58 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,36 ± 0,01	5,32 ± 0,04	4,39 ± 0,04	0,78 ± 0,01	1,99 ± 0,04	10,3 ± 0,2	1,16 ± 0,02	-	1,79 ± 0,03	
Sm	Inverno	1,67 ± 0,04	0,54 ± 0,01	0,68 ± 0,02	2,93 ± 0,08	3,6 ± 0,1	0,51 ± 0,02	4 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,38 ± 0,07	7,1 ± 0,2	6,8 ± 0,2	4,7
	Verão	0,36 ± 0,01	0,380 ± 0,004	0,200 ± 0,003	6,71 ± 0,19	2,88 ± 0,08	0,76 ± 0,02	2,04 ± 0,06	5,6 ± 0,2	0,77 ± 0,02	-	1,9 ± 0,2	
Ta	Inverno	0,31 ± 0,03	0,25 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,58 ± 0,04	0,69 ± 0,05	0,15 ± 0,02	0,42 ± 0,04	0,39 ± 0,04	0,60 ± 0,05	1,6 ± 0,1	1,31 ± 0,09	1,5
	Verão	0,14 ± 0,02	<LD	0,08 ± 0,02	1,26 ± 0,10	0,59 ± 0,07	0,16 ± 0,02	0,54 ± 0,04	<LD	0,30 ± 0,04	-	0,40 ± 0,03	
Tb	Inverno	0,18 ± 0,03	0,07 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,36 ± 0,05	0,14 ± 0,04	<LD	0,26 ± 0,06	0,42 ± 0,08	<LD	0,68 ± 0,08	0,89 ± 0,09	0,5
	Verão	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	<LD	0,81 ± 0,10	0,17 ± 0,03	0,07 ± 0,02	0,28 ± 0,05	0,49 ± 0,09	0,11 ± 0,03	-	0,18 ± 0,04	
Th	Inverno	2,9 ± 0,1	0,75 ± 0,03	1,28 ± 0,05	5,56 ± 0,21	7,4 ± 0,3	0,93 ± 0,04	7,4 ± 0,4	4,6 ± 0,2	4,24 ± 0,16	13,7 ± 0,5	13,9 ± 0,5	10,3
	Verão	0,97 ± 0,04	0,92 ± 0,04	0,56 ± 0,02	21,2 ± 0,8	4,9 ± 0,2	1,36 ± 0,06	4,9 ± 0,2	10,3 ± 0,4	1,20 ± 0,05	-	4,2 ± 0,2	
U	Inverno	0,91 ± 0,08	0,38 ± 0,04	0,32 ± 0,04	1,70 ± 0,11	2,6 ± 0,2	0,53 ± 0,05	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,20 ± 0,11	4 ± 0,3	3,9 ± 0,2	2,5
	Verão	0,32 ± 0,04	0,48 ± 0,05	0,32 ± 0,04	4,65 ± 0,26	1,8 ± 0,1	0,59 ± 0,05	2,9 ± 0,2	3,3 ± 0,2	0,65 ± 0,06	-	1,2 ± 0,1	
Yb	Inverno	0,58 ± 0,05	0,26 ± 0,02	0,33 ± 0,02	1,06 ± 0,07	1,6 ± 0,2	0,33 ± 0,04	0,97 ± 0,08	1,07 ± 0,09	0,88 ± 0,07	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,5
	Verão	0,22 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,24 ± 0,02	3,99 ± 0,40	1,2 ± 0,1	0,34 ± 0,04	3,8 ± 0,3	2 ± 0,2	0,38 ± 0,06	-	0,47 ± 0,07	
Zn	Inverno	22,3 ± 1,0	6,8 ± 0,5	7,8 ± 0,5	49,6 ± 1,9	32,6 ± 1,8	0,82 ± 0,44	38,9 ± 2,1	24,3 ± 1,4	35,3 ± 1,6	99,2 ± 4,3	88,7 ± 3,7	52
	Verão	9,8 ± 0,7	6,0 ± 0,5	2,9 ± 0,3	47,6 ± 2,2	29,9 ± 1,4	9,37 ± 0,64	20,1 ± 1,2	99,8 ± 5,0	10,7 ± 0,7	-	16,4 ± 1,2	

*Hg – concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$ para resultados, mg kg^{-1} UCC; <LD – valores abaixo do limite de detecção.

3.4. Resultados do Fator de Enriquecimento

Os valores de FE foram calculados utilizando-se como valores de referência os valores do UCC e se encontram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados para Fator de Enriquecimento – Normalização em relação aos valores do UCC (mg kg⁻¹)

		Normalização com UCC										
		Est 1	Est 2	Est 3	Est 4	Est 5	Est 6	Est 7	Est 8	Est 9	Est 10	Est 11
As	Verão	6,1	9,5	5,4	4,6	4,6	5,1	2,3	2,8	2,6	2,2	2,7
	Inverno	10,3	11,4	4,3	4,5	4,4	5,4	2,7	1,8	3,6	-	1,3
Ba	Verão	0,7	3,6	1,8	0,5	0,4	3,3	0,7	1,3	1,1	0,7	0,5
	Inverno	3,1	4,4	4,5	0,5	0,6	3,1	1,4	0,6	1,8	-	2,2
Br	Verão	67	116	82	43	25	41	2,3	2,4	4,5	2,7	7,5
	Inverno	92	130	182	36	50	41	5,1	3,7	13,0	-	1,0
Ca(%)	Verão	0,7	2,8	0,9	1,0	0,4	0,9	0,3	0,5	0,2	0,2	0,2
	Inverno	1,1	1,5	0,9	0,5	0,5	0,7	0,9	0,3	0,7	-	0,8
Ce	Verão	0,8	1,4	1,3	0,9	0,7	1,0	1,1	1,3	0,9	0,8	0,8
	Inverno	1,4	1,4	1,2	2,0	0,9	1,3	1,4	0,8	0,9	-	1,5
Co	Verão	0,6	0,8	0,6	0,7	0,5	1,0	1,0	1,2	0,8	0,9	0,6
	Inverno	0,8	0,9	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,8	0,8	-	0,8
Cr	Verão	1,5	4,3	1,1	1,5	1,0	2,2	1,3	1,6	1,2	1,2	1,2
	Inverno	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,7	2,5	1,2	1,4	-	1,9
Cs	Verão	0,6	0,9	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
	Inverno	0,8	0,6	0,9	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,0	-	0,4
Eu	Verão	0,9	2,1	1,3	0,9	0,8	1,4	0,9	1,3	0,9	0,9	0,8
	Inverno	1,8	1,8	1,7	1,2	0,8	1,2	1,0	0,8	1,1	-	1,1
Fe(%)	Verão	0,7	0,9	0,7	0,9	0,7	0,8	0,7	0,9	0,8	0,8	0,9
	Inverno	0,9	0,9	0,6	1,0	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9	-	0,7
Hf	Verão	1,8	7,8	6,9	1,9	1,6	3,8	1,4	2,6	1,2	1,0	1,0
	Inverno	5,0	6,8	8,7	5,2	3,1	4,2	5,9	1,3	3,2	-	2,8
Hg	Verão	2,0	6,6	4,9	1,6	1,2	5,3	1,7	1,1	1,3	1,2	1,4
	Inverno	1,4	3,0	3,6	0,6	0,6	1,7	0,9	1,0	1,2	-	0,8
K (%)	Verão	0,5	1,1	1,3	0,5	-	-	-	0,5	-	-	-
	Inverno	1,9	2,8	-	0,4	0,5	1,3	0,7	0,3	1,3	-	2,5
La	Verão	0,8	1,4	1,2	0,8	0,7	1,1	1,1	1,3	0,8	0,8	0,8
	Inverno	1,4	1,4	1,3	1,8	0,8	1,3	1,4	0,8	0,9	-	1,6
Lu	Verão	0,8	2,6	1,8	1,0	0,9	2,2	1,0	1,8	0,8	0,8	0,8
	Inverno	1,9	3,3	2,1	2,7	1,2	1,8	9,2	0,8	1,6	-	1,4
Na(%)	Verão	0,7	1,5	1,0	0,5	0,3	0,7	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
	Inverno	1,3	1,7	2,0	0,6	0,6	0,6	0,2	0,1	0,4	-	0,3
Nd	Verão	1,4	2,4	2,4	1,1	0,9	1,6	1,2	1,5	1,1	0,8	0,8
	Inverno	2,8	2,7	3,3	2,1	1,2	1,8	1,6	0,9	0,8	-	1,5
Rb	Verão	0,6	2,5	0,9	0,6	0,5	1,7	0,5	0,8	0,6	0,4	0,4
	Inverno	1,5	2,5	2,2	0,6	0,7	1,2	0,6	0,4	0,8	-	1,1

Sb	Verão	1,4	3,0	3,3	2,1	1,1	3,1	1,4	1,8	2,1	1,6	2,4
	Inverno	1,5	2,5	3,7	1,4	-	3,0	1,9	1,5	1,7	-	2,1
Sc	Verão	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Inverno	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-	1,0
Sm	Verão	0,9	1,6	1,3	0,9	0,8	1,1	1,2	1,3	0,8	0,8	0,8
	Inverno	0,9	1,5	0,8	1,9	1,0	1,5	1,5	0,8	1,0	-	1,5
Ta	Verão	0,5	2,3	1,1	0,5	0,5	1,0	0,4	0,6	0,7	0,5	0,5
	Inverno	1,2	-	1,0	1,1	0,6	1,0	1,3	0,0	1,2	-	1,0
Tb	Verão	0,9	2,0	0,3	1,0	0,3	-	0,8	2,0	-	0,7	1,0
	Inverno	1,1	2,4	-	2,1	0,5	1,3	2,0	0,7	1,3	-	1,4
Th	Verão	0,7	1,0	1,1	0,8	0,7	0,9	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7
	Inverno	1,1	1,7	1,1	2,7	0,8	1,2	1,7	0,7	0,7	-	1,6
U	Verão	0,9	2,0	1,1	0,9	1,1	2,2	1,0	1,5	0,8	0,8	0,9
	Inverno	1,5	3,6	2,5	2,4	1,1	2,1	4,0	0,9	1,6	-	1,8
Yb	Verão	1,0	2,4	1,9	1,0	1,1	2,3	0,9	1,7	1,0	0,9	0,8
	Inverno	1,8	2,5	3,1	3,5	1,3	2,1	8,9	0,9	1,5	-	1,2
Zn	Verão	1,1	1,8	1,3	1,3	0,7	0,2	1,1	1,1	1,1	1,0	0,9
	Inverno	2,3	2,1	1,1	1,2	0,9	1,6	1,4	1,3	1,2	-	1,2

*Hg – concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

De modo geral, foram encontrados valores de $0,5 < FE < 1,5$ para os elementos **Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sm, Ta, Tb, Tb, Yb e Zn**, na maioria das estações. Se $0,5 < FE < 1,5$ a concentração do elemento está provavelmente relacionada à origem natural ou intemperismo. Algumas exceções foram observadas para os elementos **Eu, Lu, Nd, Na, U, Yb e Zn**, principalmente nas estações de 1 a 4, no inverno, que apresentaram valores de $FE > 1,5$.

O **Co**, que foi o único elemento que se manteve abaixo do intervalo de $0,5 < FE < 1,5$ para todas as estações, inverno e verão.

Conforme citado por Zhang & Liu [16], valores de $FE > 1,5$ são indicativos de poluição antrópica e quanto maior o valor de FE, maior o grau de poluição.

Os elementos **As, Ba, Br, Hf, Hg e Sb** apresentaram valores de $FE > 1,5$, para a maioria das estações, verão e inverno. Esses valores são indicativos de poluição antrópica e causa preocupação, os valores altos encontrados. Alguns valores como **As**: valores de FE de 2,1 a 11,4 e **Br**, de 1,0 a 182.

4. CONCLUSÕES

As técnicas de INAA e CV AAS se mostraram com precisão e exatidão adequadas para uma análise multielementar de elementos maiores, traço e alguns metais em sedimentos.

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram que, de uma maneira geral, está ocorrendo poluição por origem antrópica principalmente para os elementos **As, Ba, Br, Hf, Hg e Sb**, que apresentaram valores de $FE > 1,5$ e, em alguns casos, valores tão altos quanto

10,3 e 11,4 para o **As** (estações 1 e 2 - inverno) e 130 e 182 para o **Br** (estações 2 e 3 - inverno). Os elementos **Ba** (FE entre 0,5 a 4,5), **Hf** (FE: 1,0 a 8,7); **Hg** (0,8 a 6,6 – verão) e **Sb** (FE: 1,1 a 3,7), também apresentaram valores de FE mais altos nas estações 2 e 3 (inverno).

Quando os valores de concentração de **As**, **Cr**, **Hg** e **Zn** foram comparados aos valores TEL e PEL e valores CONAMA, foram observados que o elementos **As**, **Cr** e **Hg** excederam os limites TEL, principalmente nas estações 10 e 11 (verão), com o **As** excedendo inclusive o limite CONAMA I. Esses valores são indicativos de uma forte contribuição antrópica para esses elementos principalmente nas estações 10 e 11, comprovando a influência do Valo Grande nessas estações.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica concedida. Às Faculdades Oswaldo Cruz pelo apoio à minha pesquisa e, à Dra. Déborah I. T. Fávaro do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo companheirismo e orientação no trabalho.

REFERÊNCIAS

1. J.E. Bevilacqua. “Estudos Sobre a Caracterização e a Estabilidade de amostras de Sedimento do Rio Tietê, S.P.”. *Tese (Doutorado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo*, São Paulo (1996).
2. U. Forstner, *Inorganic chemistry and elemental spectrum. In sediments: Chemistry and toxicity of enplane pollutants*, Lewis Publishers (1990).
3. M. M. Mahiques, L. Burone, R. C. L. Figueira, A. A. Lavenère-Wanderley, B. Capellari, C. E. Rogacheski, C.P. Barroso, L.A.S. Santos, L. M. Cordero, M. C. Cussioli, “Anthropogenic Influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape System (SE Brazil)”, *Brazilian Journal of Oceanography*, **57(4)**, pp.325-337 (2009).
4. S. C. Jesus, “Levantamento dos níveis de radioatividade natural em águas do Alto Vale do Ribeira à planície costeira do litoral Sul do Estado de São Paulo”, *Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, São Paulo, 143p. (2010).
5. R.F. Moraes, “Transporte de chumbo e metais pesados associados no Rio Ribeira de Iguape”, *Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências da Universidade de Campinas*, Campinas, 94 p. (1997).
6. M. G. Tessler, L. A. P. Souza, “Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do sistema Cananéia-Iguape, SP”, *Revista Brasileira de Oceanografia*, **46(1)**, pp.69-83 (1998).
7. R. T. Saito, R. C. L. Figueira, M. G. Tessler, I. I. L. Cunha, “²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil)”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **249**, pp.257-261 (2001).
8. R. T. Saito, R. C. L. Figueira, M. G. Tessler, I. I. L. Cunha, Níveis de chumbo, cobre e zinco em amostras de sedimentos do sistema costeiro Cananéia-Iguape (São Paulo, Brasil), *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Curitiba, Paraná, 6p, (2001).
9. W. Salomons, U. Forstner, *Metals in the hydrocycle*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1 ed., 350p. (1984).
10. E. P. Amorim, D. I. T. Fávaro, G. B. B. Berbel, E. S. Braga, “Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic

- absorption techniques”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**, pp.485-489 (2008).
11. J. A. Armelin, M. Saiki, “INAA applied to the multielemental characterization of a sedimentary column: a contribution to oceanographic studies”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **282**, pp.91-94 (2009).
 12. J. C. C. Maluf, “Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas”, *Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, São Paulo, 125p. (2009).
 13. “Environment Canada. Canada Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables”, 1999^a, 1999^b. <http://www.ec.gc.ca>. (2010).
 14. BRASIL. Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências”. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. <http://www.mma.gov.br/port/conama/> (2011).
 15. K. H. Wedepohl, “The composition of the continental crust” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, pp.1217-1232 (1995).
 16. J. Zhang, C. L. Liu, “Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes”, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54(6)**, pp.1051–1070 (2002).
 17. P. Bode, *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Delft, Interfaculty Reactor Institut, Netherlands, p.147 (1996).
 18. S. Aundry, J. Schaefer, G. Blanc, J-M. Jousneau, “Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France)”, *Environmental Science and Pollution Research*, **132**, pp. 413-426 (2004).
 19. F. C. Gomes, J. M. Godoy, M. L. D. P. Godoy, Z. L. Carvalho, R. T. Lopes, J. A. Sanchez-Cabeza, L. D. Lacerda, J. C. Wasserman, “Metal concentration, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study”, *Marine Pollution Bulletin*, **59**, pp. 123-133 (2009).