

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARÍLIA LOPES DA ROCHA

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS TRAÇO NA FRAÇÃO
DISSOLVIDA E PARTICULADA NO CEP

PONTAL DO PARANÁ

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARÍLIA LOPES DA ROCHA

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS TRAÇO NA FRAÇÃO
DISSOLVIDA E PARTICULADA NO CEP

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Sistemas Costeiros e Oceânicos, no curso
de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros
e Oceânicos, Setor Ciências da Terra,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadores: Eunice da C. Machado
Fabian Sá

PONTAL DO PARANÁ

2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SIBI - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar

R672c Rocha, Marília Lopes da
Comportamento geoquímico dos elementos traço na fração dissolvida e particulada no CEP. / Marília Lopes da Rocha. – Pontal do Paraná, 2012.
42 f.; 29 cm.

Orientador: Dra. Eunice da Costa Machado.
Co-orientador: Dr. Fabian Sá

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Oceanografia química. 2. Elementos traço. 3. Complexo Estuarino (Paranaguá, PR). I. Título. II. Eunice da Costa Machado. III. Fabian Sá IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601



Curso de Pós-Graduação em Sistemas
Costeiros e Oceânicos da UFPR

Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR
Avn. Beira-mar, s/n.º - Baln. Pontal do Sul - Pontal do Paraná - Paraná - Brasil
Tel. (41)3511 8644 - Fax (41)3511 8644 - www.cem.ufpr.br/pgsisco - pgsisco@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

Marília Lopes da Rocha

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS TRAÇO NA FRAÇÃO DISSOLVIDA E PARTICULADA NO CEP

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr^a. Eunice da Costa Machado (CEM-UFPR)
Orientador e Presidente

Dr. Maurício Almeida Noernberg (CEM-UFPR)
Membro Examinador

Dr^a. Vanessa Hatje (UFBA)
Membro Examinador

Dr. Marco Tadeu Grassi (UFPR)
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 14/03/2012.

Dedico este trabalho a Tatiane Combi, Hugo Juliano, Edna Wisnieski, Vítor Melenis, Liziane Marcela, José Lourenço, Mônica Campos, Michelle Rocha, Mirian Vales, Francisco Fernandes e Maria da Graça.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a oportunidade, confiança e orientação da Prof. Eunice, em mais um trabalho realizado.

Ao Fabian Sá, meu grande amigo e também orientador deste trabalho.

Ao Prof. Marco Grassi por permitir o uso do ICP OES.

À Mônica Campos na imensa ajuda na parte analítica, se não fossem suas dicas e empenho, heim?, além das nossas conversas que tornaram as infundáveis leituras das amostras muito mais divertidas. Obrigada!

Ao Prof. Maurício Noernberg que além de emprestar os equipamentos, ainda ajudou com várias dicas, e é claro, pela amizade!

Ao Prof. César de Castro Martins e Rubens Figueiredo pelas críticas que ajudaram a melhorar não só este trabalho, mas que me fizeram crescer muito como profissional.

A Liciane, e ao pessoal do laboratório de Biogeoquímica Marinha!

A todos aqueles que conheci em Pontal durante esses sete anos, guardarei com muito carinho todas essas memórias.

Obrigada!

RESUMO

O comportamento geoquímico dos elementos majoritários Al, Fe e Mn , e traço Ni, Pb, Cr e Cu, com ênfase na sua partição entre as fases particulada e dissolvida, foi investigado após um evento catastrófico de enchente e em uma condição de baixa pluviosidade em duas estações âncora na seção de Paranaguá e Antonina (eixo Leste-Oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá). A salinidade, oxigênio dissolvido (OD) e material particulado em suspensão (MPS) também foram mensurados. Sob condições de alta pluviosidade as concentrações de elementos traço no particulado foram maiores durante a vazante indicando a influência da drenagem fluvial, porém, no período seco, as seções apresentaram respostas distintas com relação ao comportamento dos elementos traço. Em Paranaguá, o processo local de ressuspensão de fundo disponibilizou maior quantidade de elementos na fase dissolvida e particulada. Na seção de Antonina, por outro lado, a maior influência dos rios e dos processos de dessorção incrementou os teores nas fases particulada e dissolvida, respectivamente e, de acordo com o gradiente da salinidade, tais processos foram mais acentuados.

A diferença encontrada entre as duas seções foi evidente apenas no evento de enchente e relacionada à diferença das fontes, devido ao maior influência dos rios em Antonina em relação a Paranaguá. Constatou-se um enriquecimento antropogênico dos elementos traço na região de Antonina durante o período chuvoso, sugerindo que o aumento da lixiviação do solo aumentou a mobilização destes elementos na região.

Palavras - chave: Elementos traço. Material particulado em suspensão. Variação da maré. Paranaguá.

ABSTRACT

The geochemical behavior of major (Al, Fe, and Mn) and trace (Ni, Pb, Cr, and Cu) elements was investigated with emphasis on its partitioning between the particulate and dissolved phases, after a catastrophic flood event in the region, and under a low rainfall situation at two anchor stations placed in Paranaguá and Antonina sections (E-W axys of the Estuarine Complex of Paranaguá). Salinity, dissolved oxygen (DO) and suspended particulate matters (SPM) were also measured. The levels of Pb and Ni in the dissolved phase were below the equipment detection limit during the whole work. . Under high rainfall conditions the concentrations of trace elements were greater in the particulate phase during ebb tide, indicating the influence of fluvial drainage. The more anoxic conditions during the high freshwater input in Antonina section were determinant on elements partitioning between the particulate and dissolved phases. Under low rainfall conditions both sections presented different responses regarding trace elements behavior: in Paranaguá section, the bottom resuspension provided a larger amount of trace elements in dissolved and particulate phases. In Antonina section the rivers influence and the desorption process increased the concentrations in particulate and dissolved phases, respectively, in more pronounced way according to the salinity gradient. The elements in particulate phase showed a similar behavior during the whole tidal cycle and the SPM controlled the concentrations in particulate phase. The anthropic influence in the region was detected by the Pb enriching at both sections of East-West axis from Paranaguá Estuarine Complex;

Keywords : Trace elements. Suspended particulate matter (SPM). Tidal oscilation. Paranaguá Estuarine Complex.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1 Área de estudo.....	11
2.2 Amostragem.....	13
2.3 Análises laboratoriais	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Evento de alta pluviosidade.....	16
3.5 Metais no no período seco.....	23
3.6 Coeficiente de Partição	25
3.4. Normalização e enriquecimento dos elementos no particulado	27
4. CONCLUSÃO.....	31
5. REFERÊNCIAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

A gestão de recursos hídricos recebe atualmente uma preocupação crescente da comunidade internacional, pois podem ser afetados pelas alterações climáticas e atividades humanas. Distúrbios antrópicos e alterações climáticas naturais podem ser compreendidos através de estudos da relação entre a descarga das águas e de sedimentos (ZHANG, *et al.*, 2008), o transporte de elementos traço e outras substâncias, bem como a interação complexa de tais processos em ambientes estuarinos.

Em março de 2012 uma situação de pluviosidade extremamente elevada gerou uma forte enchente na região do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), provocando deslizamento de terra e destruição de áreas urbanizadas nas cidades ao entorno, principalmente, no município de Antonina, no setor interno do sistema. Durante esses episódios, a descarga dos rios aumenta e grandes quantidades de água e material novo erodido, eventualmente contendo contaminantes mobilizados retidos no solo, podem entrar no estuário (MASSON *et al.*, 2006).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (25°30'S; 48°25'W) é um dos maiores e mais importantes estuários do Atlântico Sudoeste (MARONE *et al.*, 2005). A região apresenta elevada relevância ambiental, abrigando uma importante parcela de Mata Atlântica preservada pela Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba (APA), além de unidades de conservação ambiental como a Estação Ecológica Ilha do Mel e o Parque Nacional do Superagüi (NIMAD, 1994).

As atividades humanas desenvolvidas na região estão concentradas nas cidades de Paranaguá e Antonina, que abrangem 65,1% da população da costa paranaense (IBGE, 2010) (FIGURA 1), e são relacionadas ao Porto de Paranaguá, principal porto de embarque de grãos da América do Sul (Martins *et al.*, 2010), ao Porto de Antonina, às operações de dragagens e à presença de indústrias de fertilizantes fosfatados. A importância ecológica e a intensa atividade portuária, e em segundo plano as atividades pesqueiras e turísticas, tornam o CEP uma região

fundamental para a preservação ecológica e o desenvolvimento social e econômico do estado do Paraná.

As atividades relacionadas à indústria e à agricultura na região costeira paranaense não se apresentam tão desenvolvidas se comparadas ao restante da costa do Brasil (LANA *et al.*, 2000) Entretanto, estudos recentes apontam para uma possível contaminação por esgoto (MARTINS *et al.*, 2010), por DDT em ostras em regiões de manguezal (LIEBEZEIT *et al.*, 2010), além de enriquecimento de arsênio (SÁ, 2008) e de metais (SÁ *et al.*, 2006; CHOUERI *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2012). De maneira geral, as possíveis fontes de contaminação foram associadas à região de Paranaguá, às indústrias de fertilizantes, e aos sistemas inadequados de captação e tratamento de esgotos domésticos principalmente no entorno de Paranaguá (KOLM *et al.*, 2002), que possui maior índice demográfico do litoral (IBGE, 2010).

Os elementos maiores e traço de origem natural e/ou antropogênica têm como principal via de entrada para os ecossistemas costeiros os rios e posteriormente os estuários. Esses ambientes são caracterizados por fortes gradientes físico-químicos e hidrodinâmicos, que são responsáveis pela modificação da distribuição de elementos traço entre a fase dissolvida e particulada (PACOUT e WOLAST, 1997). Os processos geoquímicos que afetam a partição desses elementos são a floculação e coagulação de material colóidal (LI *et al.*, 1984; BIATI e KARBASI, 2011), adsorção e desorção em baixas salinidades (ZOWLSMAN *et al.*, 1997), a mistura de material em suspensão dos rios com as partículas de origem marinha (NOLTING *et al.*, 1990), a mobilização do Fe e Mn em sedimentos reduzidos (MORRIS *et al.*, 1982 ; ZWOLWSMAN e VAN ECK, 1999) e a ressuspensão de sedimentos (TURNER, 1996).

O material particulado em suspensão (MPS) é fundamental no controle da reatividade, e tem impacto mais significativo em longo prazo, devido à magnitude e a capacidade de suporte deste reservatório (TUNER e MILLWARD, 2002). Os ciclos de erosão, ressuspensão e deposição promovidos pela a ação da maré controlam a dinâmica do MPS (MANTOVANELLI *et al.*, 2004), e a periodicidade da ressuspensão dos sedimentos devem ser refletidas na composição do MPS e por sua vez na fase dissolvida (OWENS *et al.*, 1997).

Embora a maior parte dos estudos relacionados ao comportamento dos elementos maiores e traço sejam voltados para a variação sazonal (HATJE *et al.*, 2003; BELTRAME *et al.*, 2009) e espacial (CAETANO *et al.*, 2006; JONAS e MILWARD, 2010) ao longo do estuário, as abordagens utilizando estações âncora oferecem a oportunidade de investigar a importância da mistura estuarina e a variação temporal (BALLS *et al.*, 1994).

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição e concentrações de elementos maiores e traço na fase particulada e dissolvida durante dois ciclos semi-diurnos de maré, com o intuito de avaliar a mobilidade destes elementos em duas situações distintas de descarga continental.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Área de estudo

O CEP apresenta dois eixos principais (FIGURA.1): um ocupado pelas baías de Paranaguá e Antonina (eixo E-W) e outro pelas baías das Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros (eixo NNE–SSW), aos quais se conectam diversos canais de maré. Esta região contém uma variedade de ambientes como ilhas, mangues, rios, costões rochosos, marismas, planícies de maré e praias (LANA *et al.*, 2000).

Os sedimentos de fundo da Baía de Paranaguá são compostos por siltes finos a areias finas pobremente selecionadas. Na região do Porto de Paranaguá, ocorrem siltes grossos e médios, e bolsões de siltes finos, principalmente, na porção entre as Ilhas Gererês e a Ilha do Teixeira . Na Baía de Antonina a fração silte é predominante, exceto nas desembocaduras dos rios, onde as areias predominam (LAMOUR *et al.*, 2004).

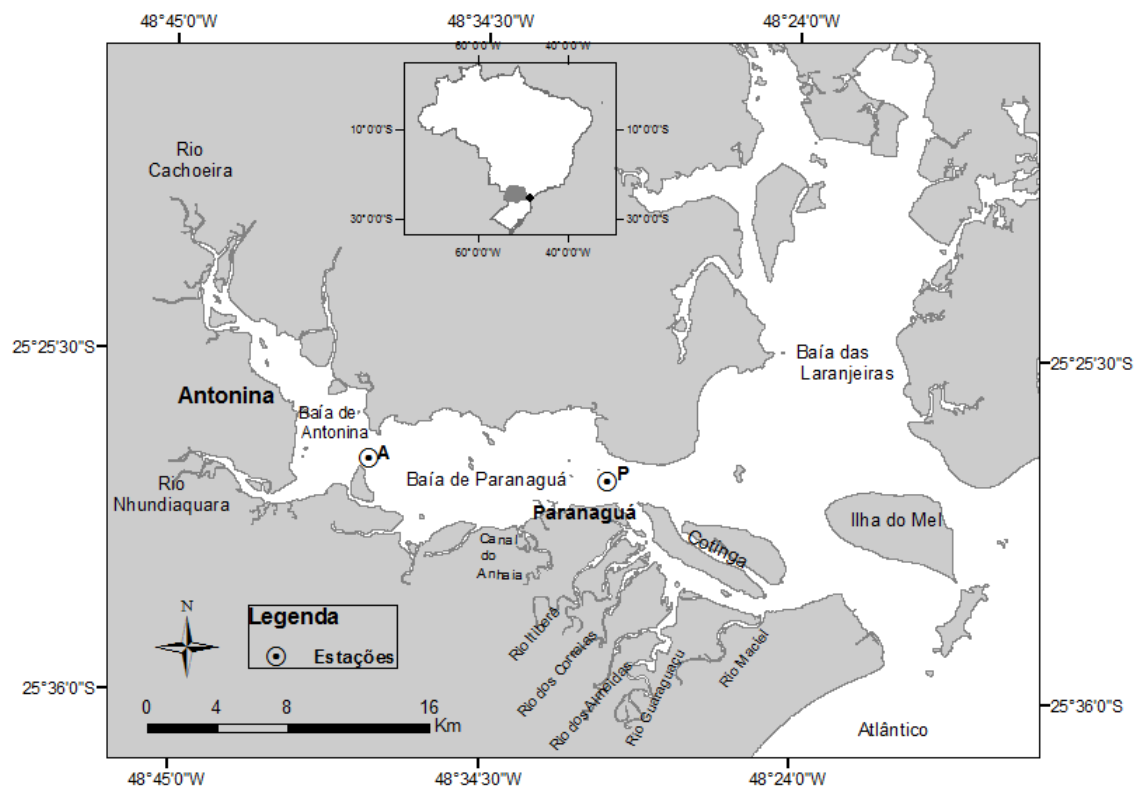


FIGURA 1: Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) e as estações âncoras amostradas (P – Paranaguá e A – Antonina).

A estratificação salina ocorre principalmente durante marés de quadratura associadas a chuvas intensas (KNOPPERS *et al.*, 1987 MARONE *et al.*, 1995) e nos demais períodos, as águas do setor externo, localizado na região próxima a desembocadura, são bem misturadas e existe uma progressiva estratificação em direção ao interior do estuário (MARONE e JAMIYANAA, 1997).

As principais bacias hidrográficas da Baía de Paranaguá (Nhundiaquara, Cachoeira e Guaraguáçu) drenam 58,1% da área total e da vazão total para o sistema de baías Antonina-Paranaguá (SOARES e MARONE, 2002).

O regime de marés é semi diurno com desigualdades diurnas, as marés de sizígia variam de 1,7m na desembocadura a 2,7m no interior do estuário (MARONE *et al.*, 2005). Os ciclos de sizígia, associados a fortes correntes, são importantes na ressuspensão e remobilização dos sedimentos de fundo (MANTOVANELLI *et al.*, 2004).

Os picos na concentração de material particulado em suspensão na água superficial, em função do incremento do aporte de material são provenientes principalmente, da bacia de drenagem em eventos de elevada precipitação nas cercanias de Antonina, e da formação da Zona de Máxima Turbidez (ZMT) entre a Ilha do Teixeira e o Porto de Paranaguá (NOERNBERG, 2001).

2.2 Amostragem

Foram fixadas duas estações de amostragem (Estação A e Estação P) (FIGURA 1), representando dois ambientes distintos dentro do Eixo L-O do CEP. Os dois locais representam zonas mais afuniladas do estuário. A estação A é diretamente influenciada pelas descargas dos rios Cachoeira e Nhundiaquara, localizada na Baía de Antonina entre as Ilhas do Teixeira e a Ponta Grossa. A Estação P, localizada entre o Porto de Paranaguá e a margem oposta a este, possui mais influência das águas da plataforma adjacente.

A coluna d'água foi amostrada simultaneamente nas duas estações, a cada duas horas, durante marés de sizígia durante de dois ciclos semi-diurnos de maré (13h), utilizando uma garrafa de Niskin de 6 L em três profundidades: superfície, meio e fundo (0,5; 5; 10m Estação A e 0,5; 9; 18m Estação P). Imediatamente após a coleta, as amostras foram armazenadas em frascos previamente calibrados, frascos de polietileno e garrafas de 5L de plástico, para a análise do oxigênio dissolvido (OD), pH e elementos traço, respectivamente.

A cada hora, nas duas seções, a salinidade da coluna d'água foi medida utilizando um perfilador CTD (*Conductivity, Temperature, and Depth*).

2.3 Análises laboratoriais

As amostras de água foram coletadas em frascos de plástico previamente descontaminados. Os frascos e as tampas foram imersas em ácido nítrico (HNO_3) 10% (MERCK) por 48 horas e, após este período enxaguados com água deionizada por cinco vezes e armazenados em sacos plásticos transparentes. Em todas as etapas, o manuseio do material foi efetuado com luvas. Durante as amostragens, antes de cada coleta de água, as garrafas foram retiradas dos sacos de proteção e enxaguadas com água do ambiente.

As membranas de éster de celulose usadas na filtração para a análise de MPS e de elementos traço foram imersas em solução de HNO_3 1 mol L^{-1} (MERCK) durante duas horas e posteriormente enxaguadas cinco vezes com água deionizada, secas em estufa a 60°C , pesadas e armazenadas em placas de petri de plástico previamente descontaminadas.

O oxigênio dissolvido foi analisado segundo o método de Winkler modificado por Grasshoff et al (1999) e o potencial hidrogeniônico (pH) medido através de um pHmetro Hanna.

As amostras para a determinação do MPS, elementos traço no particulado e dissolvido foram separadas através da técnica de filtração utilizando membranas com porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$ (éster de celulose) Milipore[®]. Todas as amostras foram filtradas em duplicata até a capacidade máxima de cada filtro (média 0,7 L - Estação P e 0,3 L - Estação A). Após a filtração, os filtros foram enxaguados com 30 mL de água deionizada para a retirada dos sais, secos e pesados novamente para obtenção do peso segundo metodologia determinada por Strickland e Parsons (1972).

Para a determinação da fração dissolvida de elementos traço retirou-se 30 mL do volume total filtrado, também em duplicata. As duplicatas foram armazenadas em frascos de vidro e imediatamente após a filtração acidificadas com 1 mL de solução de HNO_3 (10%) até $\text{pH} < 2$ e mantidas a 4°C até a análise.

A extração dos elementos traço foi realizada com a digestão das amostras de material particulado com água régia na razão 3:1 de $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, conforme metodologia

adaptada de ISO 11466.3 (1995). Desse modo, os filtros de cada amostra foram colocados em beakers de Teflon[®], adicionados 20 mL da água régia e levados à chapa de aquecimento (70°C) durante 2 h ou até chegarem a sais úmidos. Os extratos foram filtrados em papel filtro quantitativo (enxaguado cinco vezes em água deionizada) e avolumados a 25 mL com solução 2% de HCl (Merck).

Foram determinados os elementos alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), cromo (Cr), chumbo (Pb) e níquel (Ni) por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A precisão e acurácia do método foram avaliadas através da análise de material certificado de referência de solo SS-2 (Enviromat da SPCSCIENCE) e do material de referência de água NIST 1643e (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY) (Tab.1). A média e o desvio padrão dos resultados obtidos estiveram de acordo com intervalo de confiança de 95% e 90%, respectivamente. Além disso, utilizou-se o elemento ítrio (Y) como padrão interno para a correção dos efeitos de matriz.

O limite de detecção do método (LDM) foi determinado através da leitura de dez replicatas de um branco de extração. Seu valor foi igual a três vezes o desvio padrão entre os resultados obtidos para cada replicata, os valores determinados foram: 0,001mg.L⁻¹ para Cr, Ni e Fe; de 0,0002 mg.L⁻¹ para Pb e Mn e 0,0004 mg.L⁻¹ e para o Cu.

Com base nas análises das replicatas de dissolvido e particulado a média do coeficiente de variação foi abaixo de 10 ± 1 (média \pm desvio padrão).

Tabela 1 - Análise de material certificado Environmat (SS2) de solo¹ e de água NIST 1643e². Média e desvio padrão (n=3).

MATERIAIS	Fe	Al	Mn	Cu	Cr	Ni	Pb
Certificado ¹ (mg.kg ⁻¹)	19 \pm 2,0	12 \pm 1,4	433 \pm 33	182 \pm 12	30 \pm 5,6	50 \pm 5,6	116 \pm 14
medido ¹ (mg.kg ⁻¹)	20 \pm 0,4	12 \pm 1,6	463 \pm 1,2	191 \pm 3	38 \pm 0,9	54 \pm 2	129 \pm 3
% de recuperação ¹	95,2	93%	99,3%	98,4	106%	97,1%	99,2%
Certificado ² (μ g. L ⁻¹)	99,31 \pm 0,007	138,1 \pm 0,030	38,74 \pm 0,006	22,78 \pm 0,004	30,36 \pm 0,002	62,85 \pm 0,006	19,67 \pm 0,003
Medido (μ g. L ⁻¹) ²	98,1 \pm 1,4	141,8 \pm 8,6	38,97 \pm 0,45	22,76 \pm 0,31	20,40 \pm 0,24	62,41 \pm 0,69	19,63 \pm 0,21
% de recuperação ²	99,8	91,8	98,3	98,7	98,7	99,6	99,2

3. Resultados e Discussão

3.1 Evento de alta pluviosidade

A precipitação registrada no mês de março foi a maior dos últimos 50 anos no município de Morretes (FIGURA 2) e atingiu valores de 800 e 600 mm nas bacias de drenagem de Morretes e Antonina, respectivamente. Estes valores excedem em três vezes a média mensal relativa ao mês de março dos últimos 50 anos de Morretes (233 mm). As vazões médias dos principais afluentes que deságuam na seção de Antonina, rios Cachoeira e Nhundiaquara, foram as maiores registradas nos últimos 3 anos, chegando a 89 e 37 m³.s⁻¹, respectivamente.

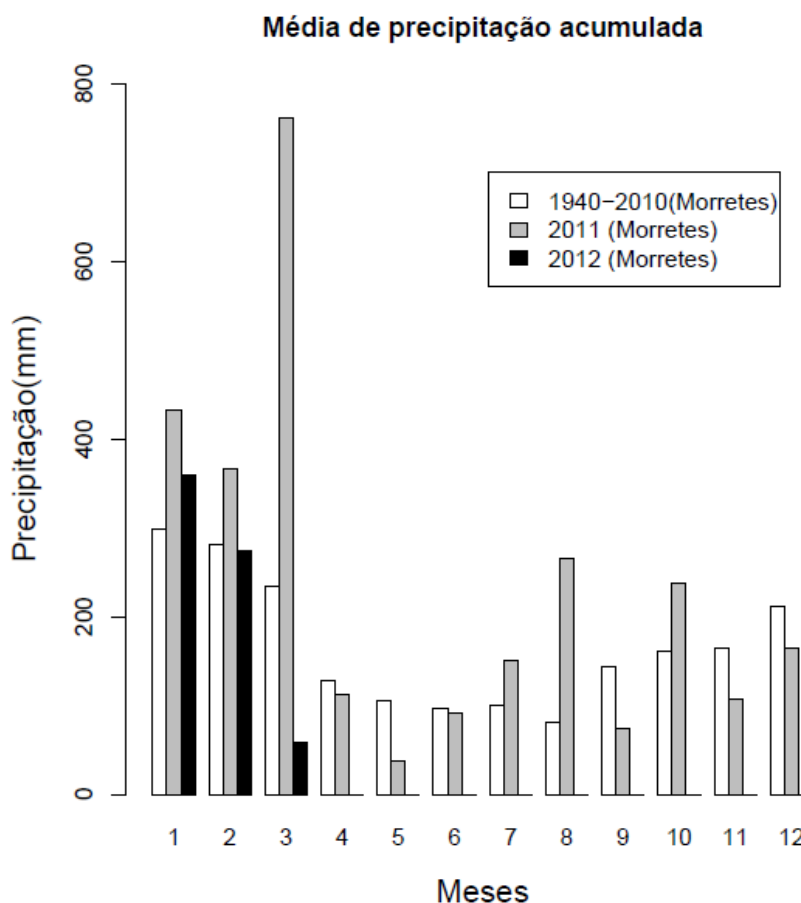


FIGURA 2. Precipitação total média mensal em Morretes de 1950 a 2010, 2011 e 2012.

A influência do aumento excessivo da pluviosidade e consequente lixiviação dos solos podem ser observadas no incremento de MPS (Fig.3). As concentrações de MPS exibiram alta variação durante as coletas nas duas seções, e foram mais elevadas em Antonina ($190 \pm 150 \text{ mgL}^{-1}$, média e desvio padrão) do que em Paranaguá ($87,2 \pm 93,4 \text{ mgL}^{-1}$). Os altos valores de desvio padrão são explicados pelo aumento dos teores de MPS durante a maré vazante chegando a 546 e 300 mg.L^{-1} , em Antonina e Paranaguá, respectivamente.

Esse incremento do MPS foi associado as menores salinidades encontradas nas profundidades: superficial em Antonina e meia água em Paranaguá (5 e 16, respectivamente). O aumento na drenagem e o consequente aporte dos rios diminuíram os valores de salinidade e aumentaram o aporte de MPS (FIGURA 2), que atingiu concentrações extremamente altas nas duas seções. Os teores de MPS estiveram acima dos máximos encontrados em estudos anteriores no CEP, de 130 mg.L^{-1} (LANA *et al.*, 2000; MANTOVANELLI *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2009), do Golfo da Tailândia, de 4,8 a $41,7 \text{ mg.L}^{-1}$ (CENSI *et al.*, 2006) e abaixo do estuário de Severn na Inglaterra com regime de macro-maré e média de 1500 mg.L^{-1} (JONAS e MILLWARD, 2010).

Conforme o esperado, devido a proximidade dos rios, o pH na seção de Antonina ($7,3 \pm 0,15$) foi mais baixo que a seção de Paranaguá ($7,97 \pm 0,17$) ao longo do ciclo da maré, os valores diminuíram principalmente durante a vazante chegando a 7,05 no fundo (FIGURA 3).

Assim como o MPS, o oxigênio dissolvido apresentou alta variação nas duas seções ($4,35 \pm 0,74$ e $5,09 \pm 0,87 \text{ mg.L}^{-1}$, em Antonina e Paranaguá, respectivamente) e, seguindo a distribuição do pH, os teores foram menores em Antonina.

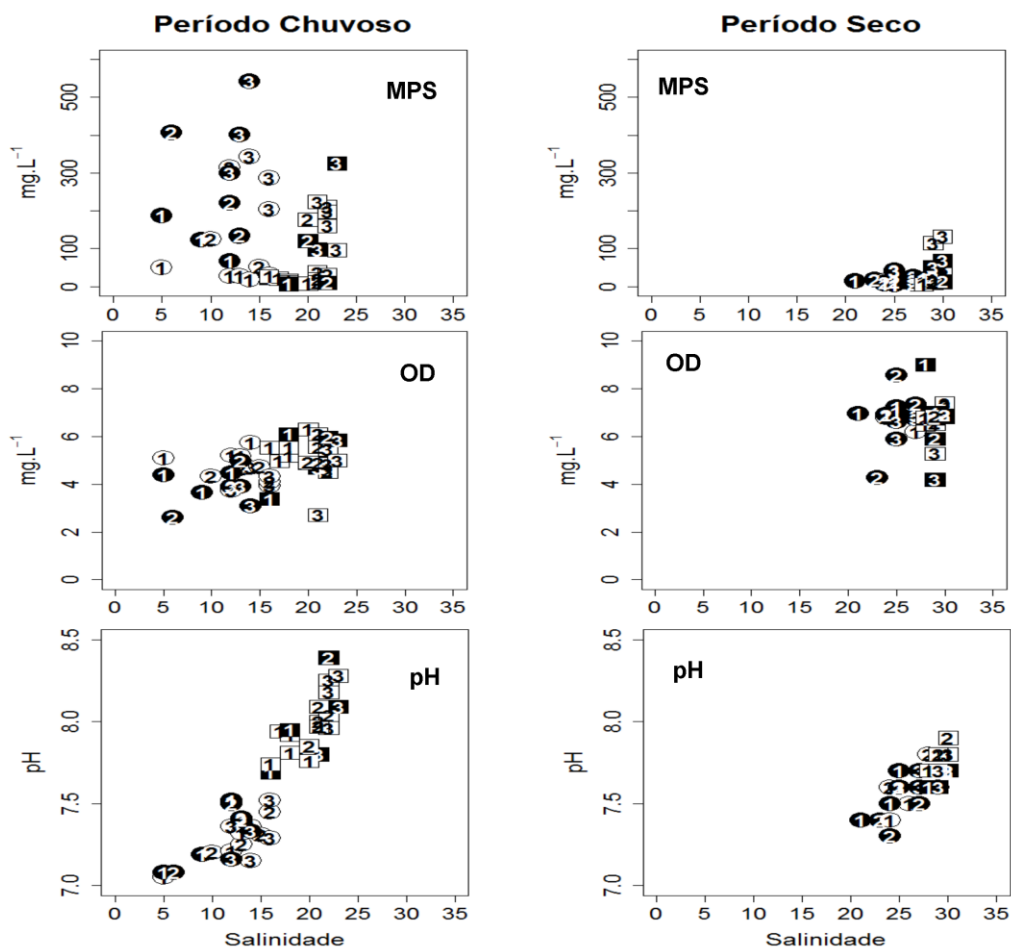


FIGURA 3 . Distribuição do MPS, OD e pH em função da salinidade na Superfície. Chuvoso/enchente (○); Chuvoso / vazante (■); Antonina/enchente (□); Antonina/ vazante (●). 1- Superfície; 2- Meio; 3- Fundo.

3.2 Período seco

A precipitação média foi inferior a 100 mm (FIGURA 3) e as vazões médias dos rios Nhundiaquara ($5,75 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e Cachoeira ($32,73 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) foram consideravelmente menores comparadas ao período chuvoso. Os teores de MPS (FIGURA 3) foram muito menores, principalmente em Antonina (máximo de $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), e as maiores concentrações no período seco foram encontradas na água de fundo em Paranaguá ($132 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Neste período, as variáveis apresentaram menores diferenças entre as profundidades amostradas, e todas, com exceção do MPS, foram mais elevadas nesta coleta,

principalmente na seção de Paranaguá (MPS - 120mg.L^{-1} ; OD - 9mg.L^{-1} ; salinidade - 30; pH - 7,7).

3.3 Metais no período chuvoso

Fase Dissolvida

As maiores concentrações de Al, Fe e Cu foram encontradas na seção de Paranaguá (435 ; 123 e $3,1\ \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente) e de Cr e Mn em Antonina (11 e $368\ \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente) (FIGURA 4).

O comportamento do Mn esteve diretamente relacionado à variação da maré, com concentrações no período de estofa da vazante 6 vezes superiores as do período de estofa da enchente (50 a $368\ \mu\text{g.L}^{-1}$). O perfil não conservativo do Mn em Antonina, em uma zona de altos teores de MPS, sugere origem relacionada à ressuspensão de sedimentos, com injeção de água intersticial enriquecida em Mn na coluna d'água durante períodos de erosão do sedimento superficial (MORRIS *et al.*, 1982), bem como fluxos advectivos de água subterrânea (SGD) (SANDERS, *et al.*, 2012), apesar da contribuição de Mn para a coluna d'água por águas intersticiais profundas ser menor que 4% (BECK, *et al.*, 2008). A redução do Mn IV para a forma mais solúvel Mn II em condições mais reduzidas, predominantes em Antonina, foi descrita em diversos estudos (CHIFFOLEAU *et al.*, 1994; ZHOU *et al.*, 2003; JIANN *et al.*, 2005). Condições aeróbicas em Paranaguá podem ter resultado na precipitação deste elemento na forma de óxi-hidróxidos ou associado com material orgânico (MCMANUS, *et al.*, 2012) e na sua transferência para a fase particulada (FIGURA 4).

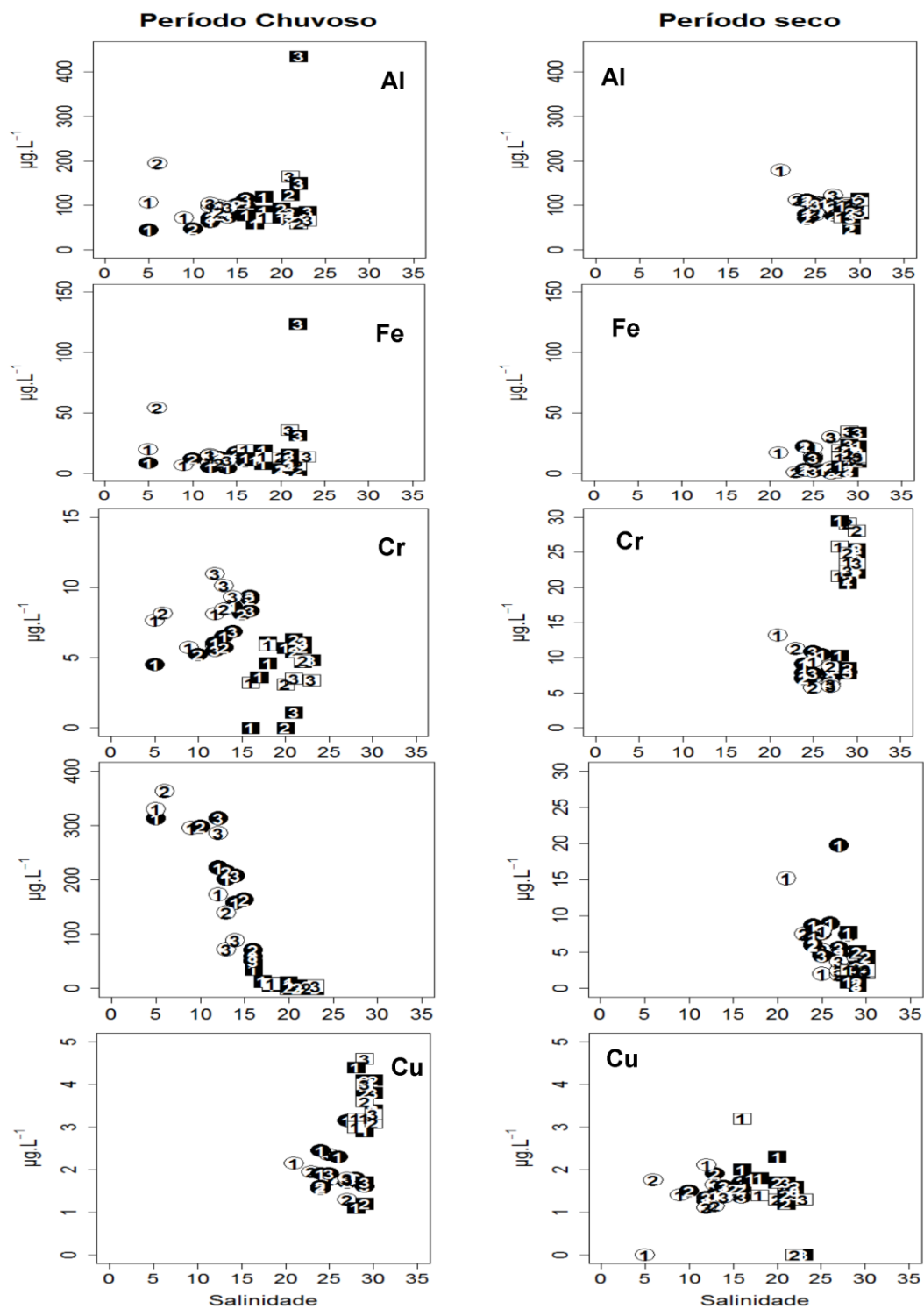


FIGURA 4. Distribuição dos elementos traço no dissolvido em função da salinidade na Superfície. Paranaguá/enchente (○); Paranaguá / vazante (■); Antonina/enchente (□); Antonina/ vazante (●) . 1- Superfície; 2- Meio; 3-Fundo.

Fase Particulada

As concentrações máximas de todos os elementos (Al 18192; Cr 25,9; Fe 15406; Mn 437; Ni 9,2; Pb 12,4 mg.kg⁻¹) foram identificadas na seção de Paranaguá, com exceção do Cu . Estas concentrações são similares às identificadas na Baía de Galveston no Texas (Wen *et al.*, 2008), porém estão abaixo de estuários impactados como o estuário de Scheldt na Holanda e a Lagoa Mar de Chiquita na Argentina e (Zwolsman e Van Eck, 1999; Beltrame *et al.*, 2009; respectivamente) e também de ambientes prístinos como o estuário de Conwy, no País de Gales (Zhou *et al.*, 2003) (FIGURA 5).

Na seção de Antonina, as concentrações de Al aumentaram na estofa da enchente e na vazante (de 161,7 a 12729 mg.kg⁻¹), indicando que o incremento dos fluxos e a erosão dos solos mais acidificados do leito dos rios pode ter aportado águas mais enriquecidas em elementos traço mobilizados (Regnier e Wollast, 1993; Neal *et al.* 1995; Fernandez *et al.* 2008), o que é corroborado pelo aumento dos demais elementos traço.

Apesar das concentrações máximas de Fe terem sido encontradas em Paranaguá (18192 mg.kg⁻¹), as concentrações médias deste elemento foram mais elevadas (7677mg.kg⁻¹) em Antonina. Os comportamentos geoquímicos inversos de Mn e Fe no particulado nas duas seções investigadas sugerem que a liberação do Mn e do Fe dos sedimentos é o processo predominante em Antonina. Após a liberação, o Fe no dissolvido é oxidado imediatamente e precipita, enquanto o Mn é oxidado mais lentamente, podendo ser transportado estuário abaixo (Zwolsman *et al.*, 1997; Zwolsman e Van Eck 1999 ; Hatje *et al.*, 2003).

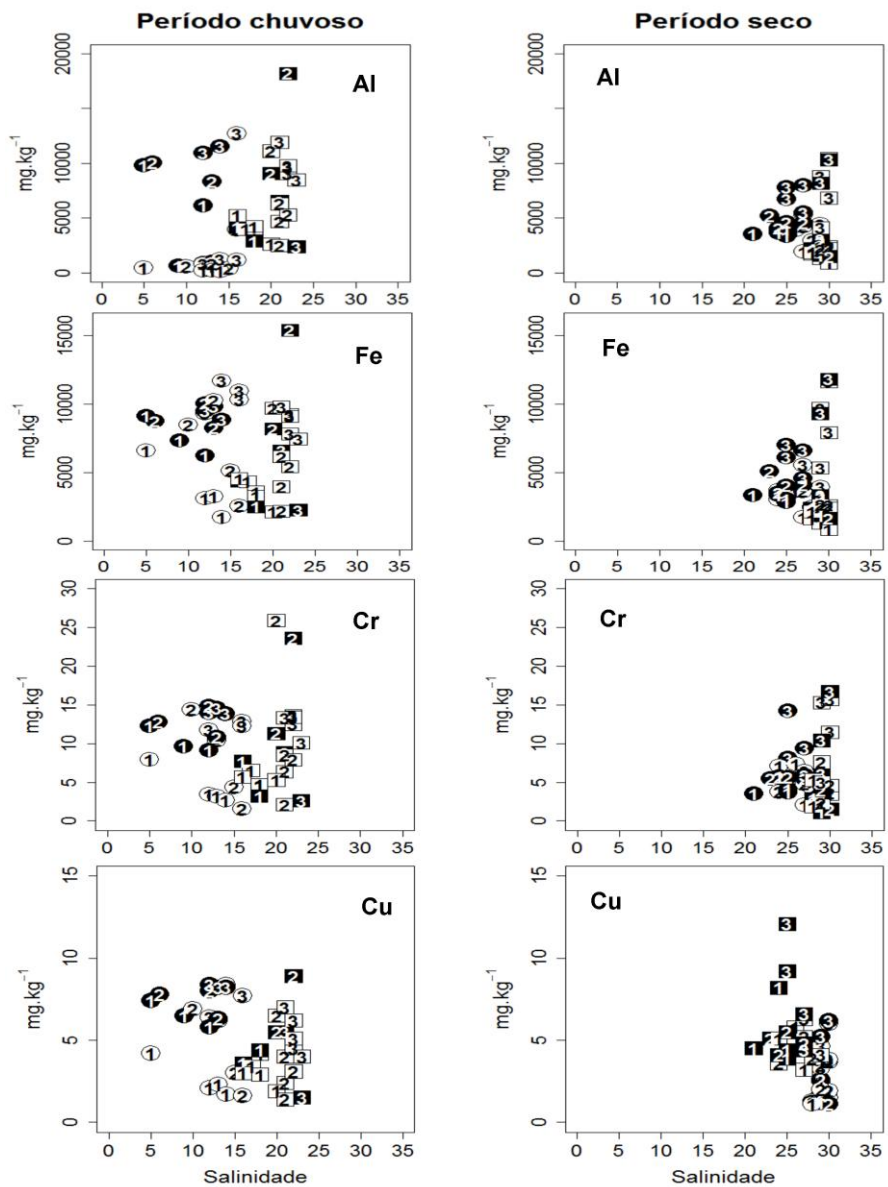
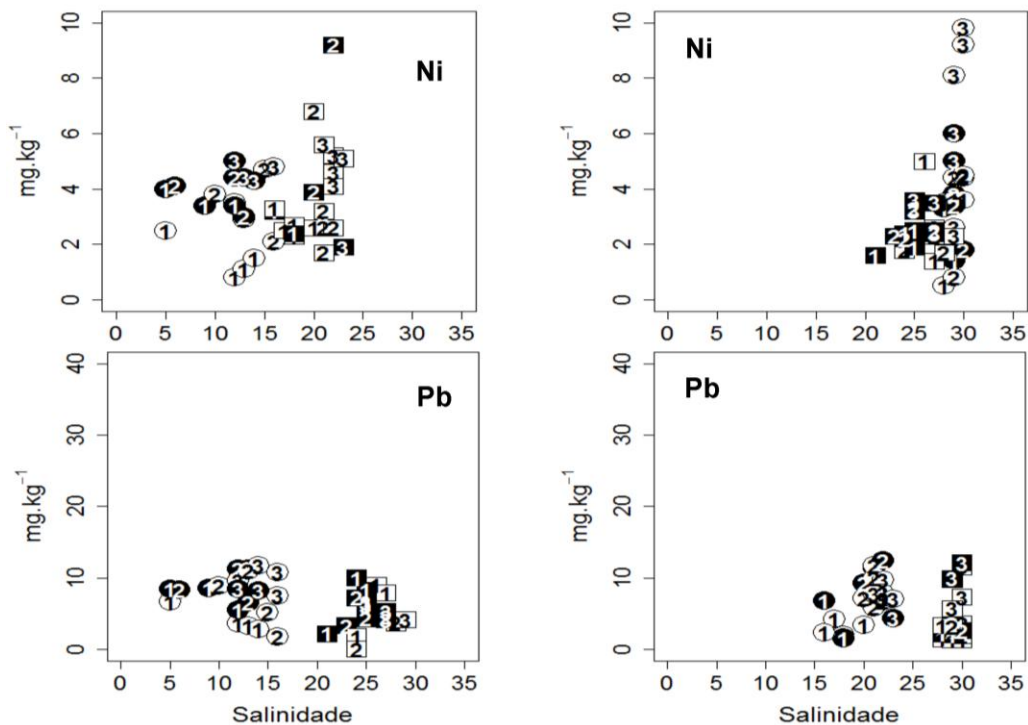


FIGURA 5. Distribuição dos elementos traço no particulado em função da salinidade na Superfície. Paranaguá/enchente (○); Paranaguá / vazante (■); Antonina/enchente (□); Antonina/ vazante (●). 1 - Superfície; 2 - Meio; 3 - Fundo.



Cont.Fig.5. Legenda igual da figura anterior.

3.5 Metais no no período seco

Fase dissolvida

As concentrações e as variações dos elementos traço em relação à maré (FIGURA 4) nas duas seções, foram menores que as encontradas no período chuvoso, com exceção do Cr e Cu que tiveram acréscimo tanto em Paranaguá como em Antonina (29,5 e 13,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$; 4,6 e 3,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente).

Em Antonina (FIGURA 4), o aumento das concentrações dos elementos analisados durante o período de maré vazante reflete a influência dos rios. Provavelmente este incremento sugere a contribuição de frações coloidais, sendo complexos orgânicos e inorgânicos para Ni, Cu e Cr, e fortemente associados a Fe coloidal para Al, Cr e Pb (POKROVSKY e SCHOTT, 2002). Os sedimentos que acumulam na parte alta do estuário (em salinidade de 1 a 5) geralmente são enriquecidos organicamente e estão sob condições anóxicas (CHIFOLLEAU *et al.*,

1994). Estes sedimentos possuem granulometria mais fina, como é o caso da seção mais interna de Antonina (SÁ, 2008), e são facilmente ressuspensos, principalmente em marés de sizígia.

Em Paranaguá (FIGURA 4), os elementos traço na fase dissolvida tiveram a mesma distribuição, com as concentrações mais elevadas limitadas a camada de fundo, coincidindo com o aumento dos teores de MPS. Isso acontece devido à intensificação das correntes de maré na seção, relacionada à redução abrupta na largura da seção transversal e à constrição do canal. Além disso, nesta região os sedimentos são areno-lodosos e por isso, passíveis de ressuspensão e transporte estuário acima durante a maré enchente (MANTOVANELLI, 1999).

Com relação aos metais na fase particulada, o Cu e Mn registraram concentrações mais elevadas na seção de Antonina (12,1; 176 mg.kg⁻¹, respectivamente) enquanto que apenas o Ni foi maior em Paranaguá (11,1 mg.kg⁻¹), em relação ao período chuvoso.

Em Antonina (FIGURA 5), o aumento das concentrações na vazante reflete a influência dos rios. Os sedimentos que acumulam na parte alta do estuário (em salinidade de 1 a 5) geralmente são enriquecidos organicamente e estão sob condições anóxicas (CHIFOLLEAU *et al.*, 1994). Estes sedimentos possuem granulometria mais fina, como é o caso da seção mais interna de Antonina (SÁ, 2008), e são facilmente ressuspensos, principalmente em marés de sizígia.

Em Paranaguá (FIGURA 5), os elementos traço tiveram a mesma distribuição, com as concentrações mais elevadas limitadas a camada de fundo, coincidindo com o aumento dos teores de MPS. Isso acontece devido à intensificação das correntes de maré na seção, relacionada à redução abrupta na largura da seção transversal e à constrição do canal. Além disso, nesta região os sedimentos são areno-lodosos e por isso, passíveis de ressuspensão e transporte estuário acima durante a maré enchente (MANTOVANELLI, 1999).

As concentrações dos elementos traço no material particulado mostraram forte correlação com o MPS nas duas seções. Este comportamento indica o MPS como principal carreador destes elementos e evidencia que os processos físicos, tais como a

ação da maré, que aumentam significativamente a concentração de MPS, têm um papel importante na ciclagem de elementos traço no CEP, em concordância com outros estudos (MUNKSGAARD e PARRY, 2001).

3.6 Coeficiente de Partição

O coeficiente de partição (K_d), abaixo definido:

$K_d = \frac{\text{elementos traço na fração particulada (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{elementos traço na fração dissolvida (mg.L}^{-1}\text{)}}$

Indica a afinidade do elemento com a fase sólida e sua tendência em ser transportado pelo material particulado (PACOUT e WOLLAST, 1997). O particionamento entre a fase particulada e dissolvida permanece como o parâmetro mais usado para descrever a partição crítica dos elementos traço entre as frações do filtrado e o retido no filtro nos ambientes aquáticos (BENOIT e ROZAN, 1999; JONAS e MILLWARD, 2010).

A ordem de magnitudes do K_d registrada foi: Fe>Al>Mn>Cu>Cr. O Fe foi o elemento que apresentou maior afinidade com a fase sólida e o Cr maior afinidade com a fase dissolvida. Apesar das diferenças entre as coletas, ao agrupar os resultados em função do log de K_d e da salinidade foi possível detectar um padrão de comportamento (FIGURA 6).

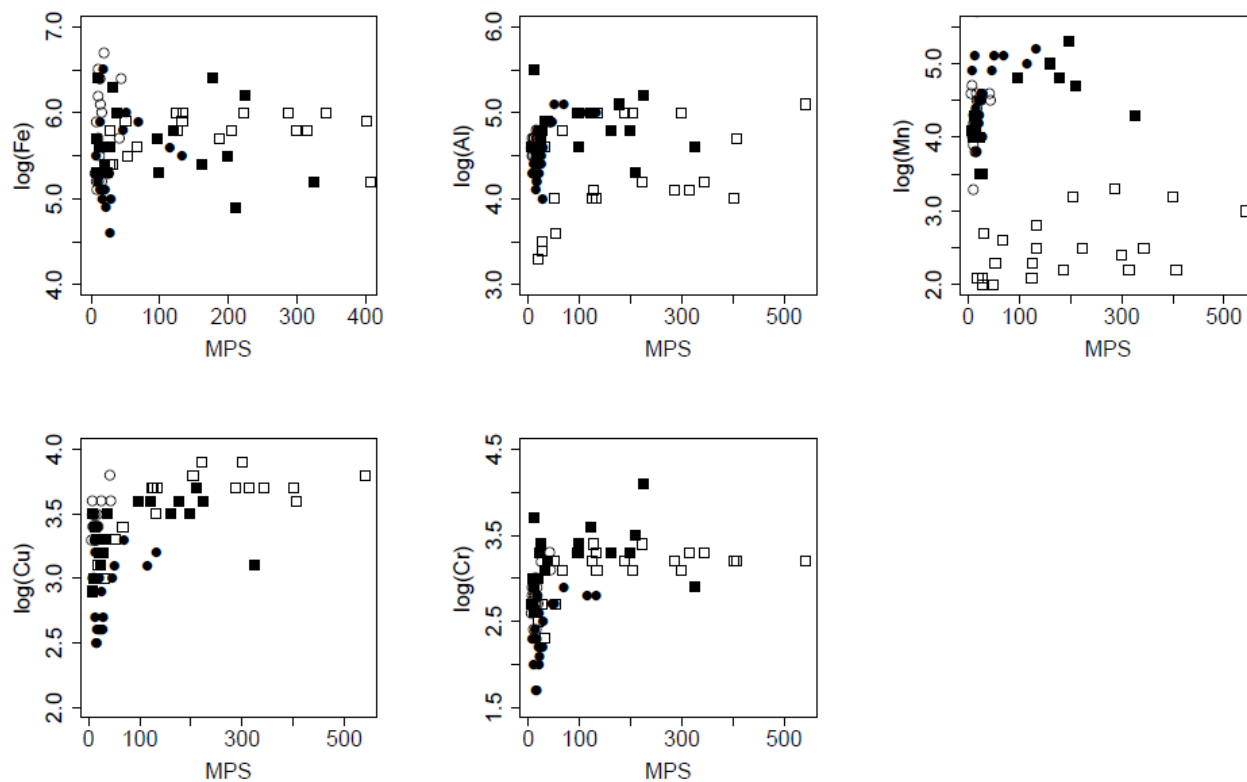


FIGURA 6. Coeficiente de partição (log) em função da concentração de MPS (mg.L^{-1}). Antonina/ chuvoso (\square), Estação A seco (\bullet), Estação P chuvoso (\blacksquare), Estação P seco (\square)

No período chuvoso o K_d aumentou de acordo com o MPS até o valor de 200 mg.L^{-1} após este limite os valores foram estáveis e na coleta de junho a relação foi praticamente linear, demonstrando que o "efeito da concentração das partículas" (ECP) registrado em diversos estudos (BENOIT e ROZAN *et al.*, 1999; COBELO-GARCIA *et al.*, 2004; WEN *et al.*, 2008) e interpretado como uma heterogeneidade dentro do MPS por apresentar partículas enriquecidas em metais em baixas concentrações de MPS, não foi identificado neste estudo. A ausência do ECP foi observada em alguns estuários do Texas (BENOIT *et al.*, 1994) e para alguns elementos na Baía de Galveston (TANG *et al.*, 2002).

3.4. Normalização e enriquecimento dos elementos no particulado

As razões dos elementos no MPS têm sido usadas para investigar processos de transporte e deduzir fontes de partículas em rios e estuários. O Al é componente majoritário do MPS, associado a Al - silicatos e principalmente aos argilo-minerais (DUINKER,1981;WINDOM *et al.*,1989) e foi escolhido como elemento normalizador (Fig.7), pois apresentou as maiores correlações com os elementos traço e com o Fe ($r=0,98$; $p<0,001$) e exibiu a menor variabilidade em relação aos outros elementos estudados. A sua adequabilidade como elemento normalizador foi demonstrada em diversos estudos (REGINER e WOLLAST, 1993;CAETANO *et al.*, 2006; HSU e LIN, 2010).

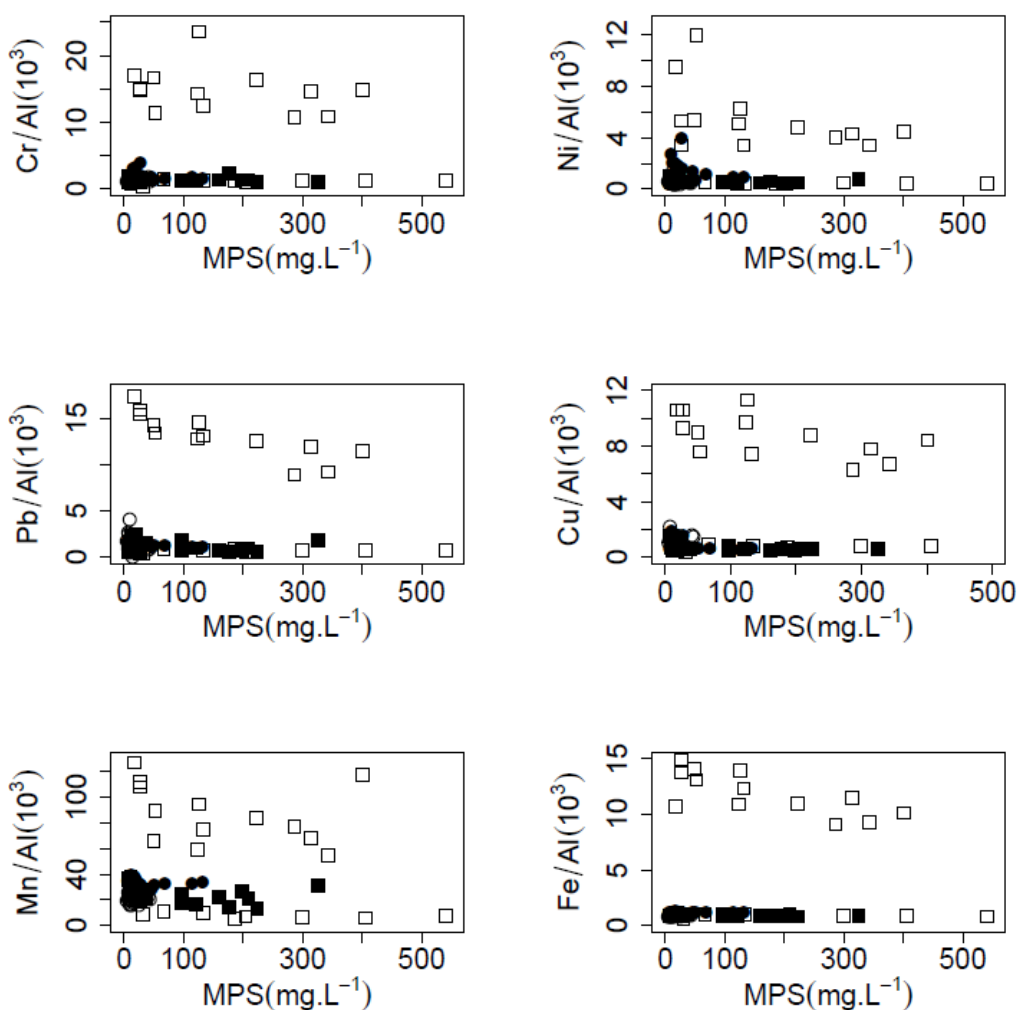


FIGURA 7. Razão metal/Al (10^3) nas duas seções e estações amostradas. Antonina/ chuvoso (□), Estação A seco (■), Estação P chuvoso (□), Estação P seco (●)

Os elementos traço foram agrupados com relação ao MPS e exibiram uma distribuição linear (FIGURA 7), com exceção da amostragem no período chuvoso na seção de Antonina, durante a maré vazante. Nesta ocasião, todos os elementos traço apresentaram enriquecimento com relação ao Al. Durante a maré vazante, as concentrações de MPS e de Al (conforme mencionado na seção anterior) aumentaram significativamente com relação a dos elementos traço ocasionando uma diminuição das razões. Isto sugere uma mudança na natureza das partículas. Possivelmente o teor dos elementos passou a ser primariamente determinado pela presença de minerais de alumínio do que compostos por óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica (DUINKER, 1983). Isso também indica que o material de origem marinha não é responsável pelo aumento das concentrações.

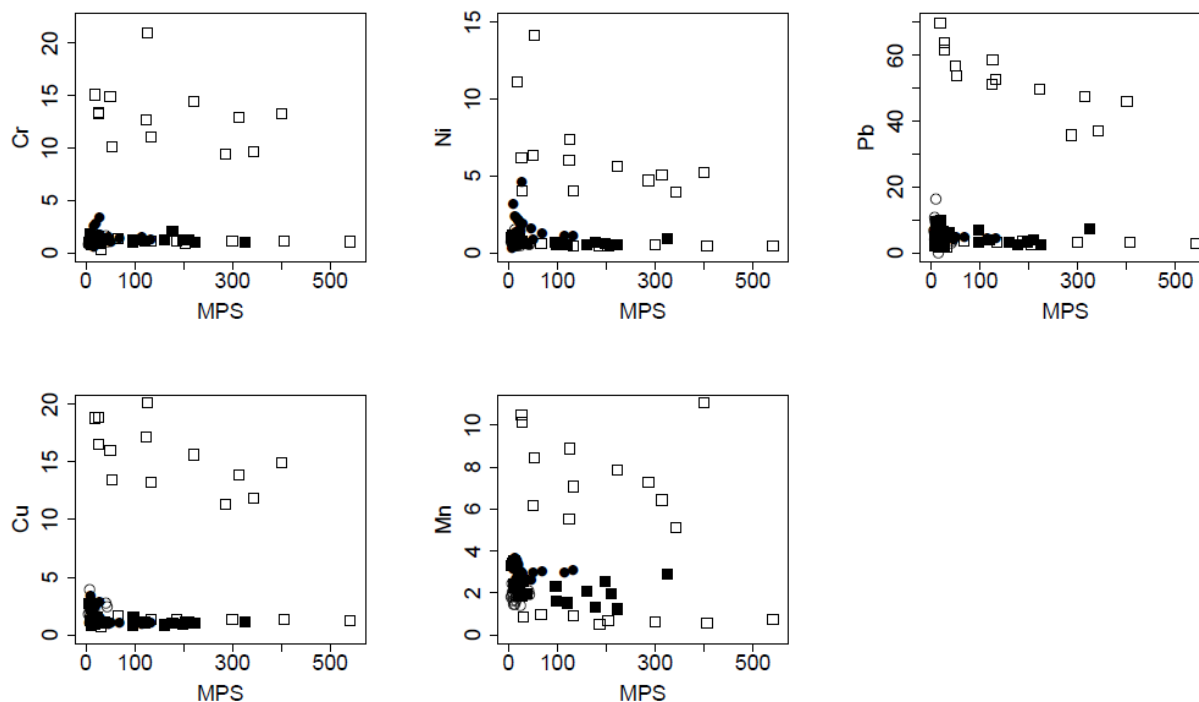


FIGURA 8. Fator de enriquecimento nas duas seções e estações amostradas. Estação A chuvoso (□), Estação A seco (■), Estação P chuvoso (□), Estação P seco (●)

Não existem dados de background referentes aos elementos traço deste estudo para a região investigada. Assim, com o intuito de estimar se o enriquecimento dos elementos traço refletiu aos aportes naturais de MPS, resultantes do intemperismo da crosta ou se outras fontes foram determinantes no aumento das razões, optou-se por calcular o fator de enriquecimento (FE) utilizando os valores de abundância dos metais na crosta terrestre (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961).

Embora a utilização de dados da crosta terrestre e sua adequabilidade tenha sido demonstrada em alguns estudos (NIECHENSKI *et al.*, 1994; HSU e LIU), ao empregar esses valores é importante considerar a diferença dos métodos analíticos empregados por Turekian e Wedepohl (1961). Desta forma essa, esta abordagem constitui uma ferramenta subjetiva mas que permite estimar a existência de possíveis fontes antrópicas na região.

Em função da variabilidade natural, foram considerados valores de $0,5 \leq FE \leq 2$ como oriundos do intemperismo natural, enquanto $FE > 2$ como indicativos da

contribuição antrópica, ou de processos de enriquecimento biogênico (GROUSSET *et al.*, 1995) .

Conforme pode ser visualizado na Figura 8, o FE mais elevado foi encontrado no período chuvoso em Antonina, condizente com o enriquecimento em relação ao Al, discutido anteriormente. Assim, pode-se supor que o aumento da precipitação e da lixiviação dos solos no entorno da região aumentaram os aportes de metais provenientes de fontes antropogênicas. Na região o uso e ocupação do solo são compostos principalmente por atividades de agricultura como plantações de mandioca, arroz e banana, indústrias alimentícias, além disso, a instalação do canal de fuga da Usina Hidrelétrica Governador de Souza agravou o assoreamento na região e gerou a necessidade de constantes dragagens para viabilizar a navegação até o terminal portuário. Esses fatores em conjunto, constituem fontes potenciais de elementos traço para a região de Antonina.

O Pb foi o elemento com maior enriquecimento nas duas situações amostradas, demonstrando que as atividades humanas desenvolvidas na região podem ter influenciado no aumento da concentração deste elemento, além do aporte atmosférico.

4. CONCLUSÃO

Durante um evento de elevada pluviosidade foi observado o incremento de Fe e Mn na fração dissolvida na seção de Antonina, associado provavelmente com a dinâmica redox dos sedimentos, demonstrando a influência dos aportes fluviais e diminuição concomitante dos níveis de OD e pH da coluna d'água.. Além disso, o aumento dos fluxos dos rios, e conseqüente erosão dos leitos, elevaram as concentrações de MPS e elementos traço no CEP.

No período seco a distribuição dos metais na coluna d'água foi mais estável e mais condicionada a variação da maré, com maiores concentrações nas camadas de fundo.

Ao se estudar metais associados ao MPS torna-se necessário a comparação com dados de background locais para estimar possíveis enriquecimentos antrópicos. Para estudos futuros, portanto, sugere-se o estabelecimento de níveis locais de background, bem como atenção com relação a qualidade das águas em eventos de inundação, pois os nossos resultados evidenciaram o enriquecimento de metais nesse ambiente, o qual pode gerar danos a biota e a população local.

Embora, as concentrações de elementos traço no particulado tenham sido menores comparadas a ambientes poluídos foi identificado o enriquecimento de Pb, demonstrando que a atividades portuárias e o uso do solo na agricultura constituem fontes potencialmente importantes desse elemento para o CEP.

5. REFERÊNCIAS

Apte, S.C., Gardner, M.J., Ravenscroft, J.E. An investigation of copper complexation in the Severn Estuary using differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Marine Chemistry** 29, 63-75, 1990.

Anjos, V.E. Especificação de Cu e As no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. **Master thesis of Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, Brasil, 175 pp, 2006.

Balls, P.W., Laslett, R.E., Price, B. Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the Forth estuary, Scotland. **Netherlands Journal of Sea Research** 33, 1-17, 1994.

Beltrame, M.O., Marco, S.G., Marcovecchio, J.E. Dissolved and particulate heavy metal distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 85, 45-56, 2009.

Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. **Marine Chemistry** 45, 307-336, 1994.

Benoit, G., Rozan, T.F. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 63, 113-127, 1999.

Biati, A., Karbassi, A.R. Flocculation of metal during mixing of Siyahrud River water with Caspian Sea water. **Environmental Monitoring Assessment**, accepted: 15 november 2011, 9pp, 2011.

Brandini, F.P., Thamm, C.A. Variações diárias e sazonais do fitoplâncton e parâmetros ambientais na Baía de Paranaguá. **Nerítica** 8(1e2), 55-72, 1994.

Caetano, M., Vale, C., Falcão, M.M. Particulate metal distribution in Guadiana estuary punctuated by flood episodes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 70, 109-116, 2006.

Censi, P., Spoto, S.E., Saiano, F., Sprovieri, M., Mazzola, S., Nardone, G., Di Geronimo, S.I., Punturo, R., Ottonello, D., Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand. **Chemosphere** 64, 1167-1176, 2006.

Choueri, R.B., Cesar, A., Torres, R.J., Abessa, D.M.S., Morais, R.D., Pereira, C.D.S., Nascimento, M.R.L., Mozeto, A.A., Riba, I., DelValls, T.A., Integrated sediment quality assessment in Paranaguá estuarine system, Southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 72, 1824-1831, 2009.

Chiffolleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. **Marine Chemistry** 47, 145-158, 1994.

Cobelo-García, A.; Prego, R. ., Labandeira, A. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. **Water Research**, 38(7), 1753-64, 2004.

Grasshoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M., **Methods of Seawater Analysis**. vol. 3, 419pp, 1999.

Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry** 48, 291–310,1995.

Hatje, V.; Birch G.F. e Hill, D. M. Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 53, 63-77, 2001.

Howland, R.J., Tappin, A.D., Uncles, R.J., Plummer, D.H., Boomer, N.J., Distributions and seasonal variability of pH and alkalinity in the Tweed Estuary, UK. **The Science of the Total Environment**, 5, 251-252, 2000.

Fernandez, S.; Villanueva, U.; Dediego, A., Arana, G.; Madariaga, J. Monitoring trace elements (Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in deep and surface waters of the estuary

of the Nerbioi-Ibaizabal River (Bay of Biscay, Basque Country). **Journal of Marine Systems**, 72, 332-341, 2008.

IBGE. Censo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão**. <http://www.ibge.gov.br>, 2010.

ISO, Soil quality, extraction of trace elements soluble in aqua regia, **ISO 11466.3**, 1995.

Jiann, K.T., Wen, L.S., Santschi, P.H. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. **Marine Chemistry** 96, 293-313, 2005.

Jonas, P.J.C., Millward, G.E. Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: contemporary inputs and distributions. **Marine Pollution Bulletin** 61, 52-67, 2010.

Knoppers, B.A., Brandini, F.P., Thamm, C.A. Ecological studies in the bay of Paranaguá. Some physical and chemical characteristics. *Nerítica* 2, 1-36, 1987.

Kolm, H.E., Schoenenberger, M.F., Piemonte, M.R., Souza, P.S.A., Sscühli, G.S., Mucciatto, M.B., Mazzuco, R., Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonia Bays, Paraná, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology** 45, 27–34, 2002.

Lamour, M.R., Soares, C.R., Carrilho, J.C. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR. Ed. UFPR. **Boletim Paranaense de Geociências** 55, 77 – 82, 2004.

Lana, P.C., Marone, E., Lopes, R.M., Machado, E.C. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: Seeliger, U., Lacerda, L.D., Kjerfve, B. (Ed.), **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**, 467 pp, 2000.

Li, Y., Burkhardt, L., Teraoka, H., Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 48, 1879-1884, 1984.

Liebezeit, G., Brepohl, D., Rizzi, J., Guebert, F., Krome, M., Machado, E.C., Pijanowska, U., DDT in biota of Paranaguá Bay, Southern Brazil: recent input and rapid degradation. **Water, Air, et Soil Pollution** 220, 181-188, 2010.

Mantovanelli, A. Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem. **Master Thesis of Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 152 pp, 1999.

Manus, Mc, J. *et al.* Benthic manganese fluxes along the Oregon–California continental shelf and slope, **Continental Shelf Research**, 2012.

Mantovanelli, A., Marone, E., Silva, E.T., Lautert, L.F., Klingenfuss, M.S., Prata, Jr. V.P., Noernbergm M.A., Knoppers, B.A., Angulo, R.J. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 59, 523-537, 2004.

Marone, E., Mantovanelli, A., Noernberg, M.A., Klingenfuss, M.S., Lautert, L.F.C., Prata Junior, V.P. Caracterização física do complexo estuarino da Baía de Paranaguá. Pontal do Sul: UFPR. **Relatório consolidado do convênio APPA/CEM**, 1995.

Marone, E., Jamiyanaa, D. Tidal characteristics and a numerical model for the M2 tide at the Estuarine Complex of the Bay of Paranaguá, Paraná, Brazil. **Nerítica** 11(1e2), 95-107, 1997.

Marone, E., Machado, E.C., Lopes, R.M., Silva, E. T., Land-ocean fluxes in the Paranaguá Bay estuarine system Southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography** 53, 169-181, 2005.

Martino, M., Turner, A., Nimmo, M., Millward, G.E. **Marine Chemistry** 77, 171-186, 2002.

Martins, C.C., Braun, J.A.F., Seyffert, B.H., Machado, E.C., Filmann, G., Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin** 60, 2137-2143, 2010.

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde estuary via its major tributaries. **Science of the Total Environment** 370, 133-146, 2006.

Millward, G.E.;Morris, A.W.;Tappin, A. D.Trace metals at two sites in the southern North Sea: Results from a sediment resuspension study. **Continental Shelf Research**, 18, 1381-1400, 1998.

Morris, A. W., Bale, A.J., Howland, R.J., The dynamics of estuarine manganese cycling. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 14, 175-192, 1982.

Munksgaard, N.C., Parry, D.L. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. **Marine Chemistry** 75, 165-184, 2001.

Neal, C., Smith, C.J., Jeffery, H.A., Jarvie, H.P., Robson, A.J. Trace element concentrations in the major rivers entering the Humber estuary, NE England. **Journal of Hydrology** 182, 37-64, 1995.

NIMAD. Interações entre os processos produtivos, meio ambiente e qualidade de vida na região da Baía de Paranaguá e região metropolitana de Curitiba - geração de propostas de desenvolvimento. **Núcleo Interdisciplinar de Meio Ambiente e Desenvolvimento**. Curitiba, UFPR, 1994.

Marcovecchio, J.; Botté, S.;Severini, M. F. ;Delucchi, F. Geochemical Control of Heavy Metal Concentrations and Distribution Within Bahia Blanca Estuary (Argentina). **Aquatic Geochemistry**, 16, 251-266, 2010.

Noernberg, M.A., Processos morfodinâmicos no complexo estuarino de Paranaguá – Paraná - Brasil: um estudo a partir de dados in situ e Landsat- TM. Ph.D. **thesis of Universidade Federal do Paraná, Curitiba**, Brazil, 250 pp, 2001.

Nolting, R.F.N., Sundby, B., Duinker, J.C. Behaviour of minor and major elements in suspended matter in the Rhine and Meuse rivers and estuary. **The Science of the Total Environment** 97/98, 169-183, 1990.

Owens, R.E., Balls, P.W., Price, N.B. Physicochemical processes and their effects on the composition of suspended particulate material in estuaries: implications for monitoring and modeling. **Marine Pollution Bulletin** 34, 51-60, 1997.

Paucot, H.; Wollast, R., Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. **Marine Chemistry** 58, 229-224, 1997.

Projeto RECOS. Uso e Apropriação de Recursos Costeiros, Grupo Temático Biodiversidade e Qualidade Ambiental. In: Lana, P.C., Bianchini, A., Ribeiro, C.A.O., Niencheski, L.F.H., Fillmann, G., Santos, C.S.G. (Ed), **Avaliação ambiental de estuários brasileiros: diretrizes metodológicas**. Rio de Janeiro, Brasil, 156pp, 2006.

Regnier, P., Wollast, R. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary. **Marine Chemistry** 43, 3-19, 1993.

Sá, F. Geoquímica do As no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá- Paraná-Brasil. Ph.D. **thesis of Universidade Federal Fluminense**, Curitiba, 115 pp, 2008.

Sá,F; Machado,E.C.; Angulo,R.J.;Veiga,F.A.; Brandini,N. Arsenic and Heavy metals in Sediments near Paranaguá Port, Southern Brazil. **Journal of Coastal Research**,39,1066-1068, 2004.

Santos, D.M., Araújo, I.P., Machado, E.C., Carvalho-Filho, M.A.S., Fernandez, M.A., Marchi, M.R.R., Godoi, A.F.L., Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil: evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. **Marine Pollution Bulletin** 58, 1926-1931, 2009.

Schafer, M.M., Hoffmann, S.R., Overdier, J.T., Armstrong, D.E. Physical and kinetic speciation of copper and zinc in three geochemically contrasting marine estuaries. **Environmental Science e Technology** 38, 3810-3819, 2004.

Schropp, S.J.;Lewis, F. G.;Windom, H. L., e Ryan, J. D.;Calder, F.D.;Burney, L. C. Interpretation of Metal Concentrations in Estuarine Sediments of Florida Using Aluminum as a Reference Element. **Estuaries**, 13, 227,1990.

Soares, C.R., Marone, E. Relatório consolidado do Convênio APPA-CEM. Pontal do Sul: UFPR, **Relatório Técnico**, pp. 140, 2002.

Strickland, J.L.H., Parsons, T.R. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Bull. **Fish Res.** Board Can. 167pp, 1972.

Tang, D.;Warnken, K. W;Santschi, P. H. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. **Marine Chemistry**, 78, 29-45, 2002.

Turekian, K.K., Wedepohl, K.H.Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geological Society of America Bulletin** 72, 175-192, 1961.

Turner, A.Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. **Marine Chemistry** 54, 27-39, 1996.

Turner, A., Millward, G.E. Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plumes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 50, 761-774, 2000.

Turner, A., Millward, G.E., Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 55, 857-883, 2002.

Wen, L,S., Warnken, K.W., Santschi, P.H. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metal carriers: comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). **Marine Chemistry** 112, 20-37. 2008.

Windom, H. L.;Smith, R. G. Continental shelf of the southeastern united states. **Atlantic**, 17, 43-56, 1985.

Zhang, S. R. , Lu, X. X; , Higgitt D. L. et al Recent changes of water discharge and sediment load in the Zhujiang (Pearl River) Basin, China. **Global Planet Change** 60: 365-380, 2008.

Zhou, J.L., Liu, Y.P., Abrahams, P.W., Trace metal behavior in the Conwy estuary, North Wales. **Chemosphere** 51, 429-440, 2003.

Zowlsman, J.J.G., van Eck, B. T. M., van der Weijden, C. H. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands:

impact of seasonal variability. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 61, 1635-1652, 1997.

Zwolsman, J.J. G. e Van Eck, G. T. M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary , southwest Netherlands. **Marine Chemistry**, 66, 91-111, 1999.

Sanders, C.J., *et al.*, Elevated concentrations of dissolved Ba, Fe and Mn in a mangrove subterranean estuary: Consequence of sea level rise? **Continental Shelf Research** , 2012.

Schott O.S. , Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia Chemical **Geology** 190 141– 179 , 2002.