



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DOS
MANGUEZAIS DE MARAPANIM (LITORAL DO ESTADO DO PARÁ), E
SUAS INFLUÊNCIAS SOBRE A *Rhizophora mangle*, CARANGUEJOS
(*Ucides cordatus*) E CABELO HUMANO**

Dissertação apresentada por:

MARIA DO PERPETUO SOCORRO PROGENE VILHENA

**BELÉM
2006**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

V711m Vilhena, Maria do Perpetuo Socorro Progene
Mineralogia e geoquímica dos sedimentos dos manguezais de Marapanim (litoral do Estado do Pará), e suas influências sobre a *Rhizophora mangle*, carangueijos (*ucides cordatus*) e cabelo humano / Maria do Perpetuo Socorro Progene Vilhena; Orientador, Marcondes Lima da Costa. – 2006
183 f. : il
Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, CG, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2006.
1. Mineralogia. 2. Sedimentos. 3. Composição química. 4. *Rhizophora mangle*. 5. Carangueijos. 6. Manguezal. 7. Marapanim-Pa. I. Universidade Federal do Pará. II. Costa, Marcondes Lima da, Orient. III. Título.

CDD 20. ed.: 549.98115



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS DOS
MANGUEZAIS DE MARAPANIM (LITORAL DO ESTADO DO
PARÁ) E SUAS INFLUÊNCIAS SOBRE A *Rhizophora mangle*,
CARANGUEJOS (*Ucides Cordatus*) E CABELO HUMANO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

**MARIA DO PERPETUO SOCORRO PROGENE
VILHENA**

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: **23 / 05 / 2006**

Comitê de Tese:

MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)

LUIS DRUDE DE LACERDA

WILLIAM ZAMBONI DE MELO

Belém

Ao **Senhor**, porque ele é bom, e a sua misericórdia dura para sempre. Ao meu marido e companheiro (Clovis), a minha filha querida (Danielle), aos meus pais (André e Iolanda) que sempre acreditaram na minha vitória, dedico esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Marcondes Lima da Costa por todo aprendizado, pelas valiosas orientações e críticas que serviram como instrumento para conclusão desse trabalho e pela amizade.
- Ao meu grande amigo Dr. José Francisco Berrêdo pelos seus ensinamentos que valeram para minha vida profissional e principalmente pela sua amizade e pelo bom humor que passou sempre pensamentos positivos nos momentos mais difíceis.
- À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro através dos projetos Selenmeras e Geosedintama.
- Ao Centro de Geociências e ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA pela utilização de sua infra-estrutura.
- Aos amigos do Grupo de Mineralogia de Geoquímica Aplicada-GMGA (Mariane, Rego, Marciléia, Patrícia, Alciney, Thaís, Luiza, Aliane, Marlis, Evandro, Ercilene, Luis Carlos, Risete, Kleber, Gilberto) pelo apoio contínuo, amizade, incentivo e espírito de companheirismo.
- Ao amigo Henrique Diniz Farias de Almeida que tanto me ajudou no decorrer deste trabalho.
- Aos professores Dr. Rômulo Angélica, Oscar pelos conhecimentos transmitidos.
- Aos amigos: Erica, Marcos, Aderson e Daniele, pela amizade e pelas conversas agradáveis.
- Ao Instituto Evandro Chagas-IEC por ceder o espaço laboratorial e amigos (Edílson Brabo, Kleber, Bruno, Marcelo, Gregório, Fabrício, Pedro) pelo auxílio no desenvolvimento da etapa de laboratório e amizade.
- Ao Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) - Coordenação de Ecologia e Ciência da Terra pela cessão dos laboratórios de análises químicas e amizade (Cléa, Maria Emilia, Ieda, Túlio, Juvenal, Leide).
- Aos funcionários do Centro de Geociências da UFPA, da secretaria de Pós-Graduação, laboratórios de química (Natalino), de sedimentologia, de raios-X (Valmeire), pela atenção recebida.

- A Dra. Jussara M. Martinelli (Laboratório Biologia Pesquisa e manejo dos recursos aquáticos) pelo ensinamento da técnica da separação dos tecidos dos caranguejos.
- Aos meus irmãos (Antonio, Afonso, João, Maria de Jesus, Marília, Marly) e minhas amigas (Nazaré Progene, Eulália) pelo apoio incondicional e estímulo permanente que nunca me faltaram com sua compreensão, amor e confiança por acreditarem em meus reais valores.
- Aos meus queridos pais, pelo inesgotável apoio.
- Ao meu esposo Clovis e a minha filha Danielle de quem tanto tempo de convivência subtraí na execução deste trabalho, pela compreensão.

Finalmente, a todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para conclusão desta dissertação de mestrado.

SUMÁRIO

	Pág.
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1- INTRODUÇÃO	5
2- ÀREA DE ESTUDO	9
2.1- LOCALIZAÇÃO DA ÁREA	9
2.2- GEOLOGIA	10
2.3- CLIMA	12
2.4- VEGETAÇÃO	12
2.5- O ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM	14
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1- MOBILIDADE DOS METAIS: SEDIMENTOS E A CADEIA TRÓFICA.....	16
3.2- INFLUÊNCIAS DE As, Hg E Se NOS ORGANISMOS VIVOS	17
3.3- ARSÊNIO, MERCÚRIO E SELÊNIO	18
3.3.1- Arsênio	18
3.3.1.1- História	18
3.3.1.2- Característica do arsênio	19
3.3.1.3- Ocorrência e distribuição na natureza	20
3.3.1.4- Principais usos e aplicações	21
3.3.1.5- Transporte e transformação no ambiente	22
3.3.1.6- Arsênio na saúde humana	22
3.3.2- Mercúrio	23
3.3.2.1- História	23
3.3.2.2- Característica do mercúrio	24
3.3.2.3- Ocorrência e distribuição na natureza	24
3.3.2.4- Principais usos e aplicações.....	25

3.3.2.5- Mercúrio na saúde humana	26
3.3.3- Selênio	26
3.3.3.1- História	26
3.3.3.2- Característica do selênio	27
3.3.3.3- Ocorrência e distribuição na natureza	27
3.3.3.4- Principais usos e aplicações	28
3.3.3.5- Transporte e transformação no ambiente	29
3.3.3.6- Selênio na saúde humana	30
4- MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1- TRABALHO DE CAMPO	31
4.1.1- Pré-campo	31
4.1.2- Campo	31
4.1.3- Amostragem	34
4.1.3.1- Sedimentos	34
4.1.3.2- Caranguejos	35
4.1.3.3- Folhas de <i>Rhizophora mangle</i>	35
4.1.3.4- Cabelos humanos	36
4.2- TÉCNICAS DE LABORATÓRIO.....	36
4.2.1- Preparação do material	36
4.2.2- Medidas dos parâmetros físico-químicos	37
4.2.3- Análise granulométrica	37
4.2.4- Análises mineralógica	38
4.2.4.1- Identificação mineralógica por difração de raios-x (DRX)	38
4.2.4.2- Determinação semiquantitativa dos argilominerais	39
4.2.4.3- Microscopia eletrônica de varredura-MEV	39
4.2.5- Análises químicas	39
4.2.5.1- Determinação da matéria orgânica	39
4.2.5.2- Composição química total: elementos maiores e traço de sedimentos	41
4.2.5.3- Composição química parcial: elementos maiores e traço em sedimentos, folhas e caranguejos	42

4.2.5.4- Determinação de metais biodisponíveis	42
4.2.5.5- Determinação de mercúrio total	43
4.2.5.6- Determinação de selênio total	43
4.2.5.7- Determinação de arsênio total	44
4.2.5.8- Mineralograma capilar	45
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1- ASPECTOS GERAIS DOS SEDIMENTOS	47
5.1.1- Granulometria	49
5.1.2- Caracterização mineralógica	52
5.1.2.1- Os sedimentos da área fonte, Formação Barreiras	52
5.1.2.2- Os sedimentos de manguezal	54
5.1.3- Parâmetros físico-químicos	62
5.1.3.1- Salinidade	62
5.1.3.2- Ph	64
5.1.3.3- Eh	66
5.1.4- Matéria orgânica	68
5.1.5- Composição química	70
5.1.5.1- Elementos maiores	70
5.1.5.2- Elementos-traço	76
5.1.5.3- Mercúrio, selênio e arsênio nos sedimentos	79
5.1.5.3.1- Mercúrio	79
5.1.5.3.2- Selênio	84
5.1.5.3.3- Arsênio	87
5.1.6- Potencial de elementos disponíveis e a biodisponibilidade	91
5.1.6.1- Elementos maiores	91
5.1.6.2- Elementos-traço	92
5.2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS	96
5.2.1- Mercúrio, selênio e arsênio nas folhas	101
5.3- TRANSFERÊNCIA (RELAÇÃO) SEDIMENTO DE MANGUEZAL – VEGETAÇÃO	103
5.3.1- Coeficiente de absorção biológica – CAB para os elementos maiores	103

5.3.2- Coeficiente de absorção biológica – CAB para os elementos-traço	104
5.3.3- Transferências Hg, Se e As dos sedimentos para as folhas	106
5.4- CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS NOS CARANGUEJOS	107
5.4.1- Mercúrio, selênio e arsênio nos caranguejos	113
5.5- TRANSFERÊNCIA (RELAÇÃO) QUÍMICA VEGETAL (FOLHA DE <i>RHIZOPHORA MANGLE</i>) – CARANGUEJOS (<i>UCIDES CORDATUS</i>)	118
5.5.1- Coeficiente de absorção biológica - CAB	118
5.6- Hg, Se E As EM CABELO HUMANO	122
5.6.1- Mercúrio	122
5.6.2- Selênio	125
5.6.3- Arsênio	125
5.6.4- Mineralograma capilar	126
5.6.4.1- Elementos nutrientes	126
5.6.4.2- Elementos tóxicos	134
5.6.4.3- Elementos adicionais	137
6- CONCLUSÕES	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS	Pág.
Figura 1- Cadeia de produção detritos a partir de folhas da vegetação de manguezais formando a base para diversas cadeias alimentares. Modificado de Odum. (1988).	6
Figura 2- Fotografia aérea mostrando o sítio P1, localizado na foz do estuário, observando-se o adensamento das copas das árvores no detalhe a direita, acima.	7
Figura 3- Vista aérea da cidade de Marapanim, mostrando ao fundo a floresta de manguezal e o rio Marapanim a esquerda da foto	8
Figura 4- Mapa de Localização da área	9
Figura 5- Mapa geológico da região de Marapanim modificado da CPRM, disponível em CD-ROM-2005.....	11
Figura 6- Bosque de manguezal com espécies de maior ocorrência de <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Avicennia germinans</i>	13
Figura 7- Mapa morfológico da região de Marapanim, modificado de Silva (1998).....	15
Figura 8- Localização dos transectos P1 e P2, onde foram estabelecidos os perfis de coletas das amostras.	32
Figura 9- Intervalos de amostras nos sedimentos.	33
Figura 10- Amostras de sedimentos do manguezal de Marapanim.	34
Figura 11- Laboratório de campo.	35
Figura 12- Coleta de caranguejos.	35
Figura 13- Medições dos caranguejos.	35
Figura 14- Separação das partes do caranguejo (hepatopâncrea e músculo).	35
Figura 15- Mostrando a seqüência litológica do furo P1-200 e P2-400, apresenta a coloração marrom indicativo de oxidação e outro sem oxidação.	47
Figura 16- Perfis litológicos nos transectos realizados no manguezal.....	48
Figura 17- Distribuição granulométrica nos diagramas de Shepard (1954) dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	49
Figura 18- Distribuição granulométrica dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	51

Figura 19- Difratoograma de raios-X em amostras totais dos sedimentos da Formação Barreiras mostrando os seus principais minerais, quartzo e caulinita.....	52
Figura 20- Difratoogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos da Formação Barreiras e tratados com glicol	53
Figura 21- Difratoograma de raios-X em amostras totais no perfil P1-1000, mostrando os seus principais minerais.	55
Figura 22- Difratoograma de raios-X em amostras totais do perfil P2-200, mostrando os seus principais minerais.....	56
Figura 23- Difratoogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos do manguezal de Marapanim do perfil P1-1000 e tratados com glicol e aquecimento a 500 °C.	57
Figura 24- Difratoogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos do manguezal de Marapanim do perfil P2-200 e tratados com glicol e aquecimento a 500 °C	58
Figura 25- Distribuição dos conteúdos de argilominerais (illita, esmectita e caulinita em %) nos sedimentos de manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2	59
Figura 26- Imagem de MEV (A e B) de cristais octaédricos de pirita, nos sedimentos do manguezal de Marapanim.	60
Figura 27- Imagem de MEV (C e D) de framboides de pirita, nos sedimentos do manguezal de Marapanim.	60
Figura 28- Imagem de MEV (A, B, C e D) do argilomineral identificado como esmectita em formato de “couve-flor”, nos sedimentos do manguezal de Marapanim.....	61
Figura 29- Variações da composição química semiquantitativa obtida por análise MEV/ SED das esmectitas (A e B) formadas nos sedimentos de manguezal de Marapanim	61
Figura 30- Distribuição da salinidade, dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	63
Figura 31- Distribuição de pH, dos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	65
Figura 32- Distribuição de Eh (mV) nos sedimentos de manguezais nos transectos P1 e P2	67

Figura 33- Distribuição de matéria orgânica na seqüência sedimentar do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	69
Figura 34- Distribuição de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, TiO ₂ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O, e perda ao fogo-PF (em %), nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	72
Figura 35- Normalização de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O, TiO ₂ , e MnO dos sedimentos do manguezal de Marapanim em relação a Crosta Terrestre Superior-CTS com os dados de Wedepohl (1995) e Formação Barreiras (este estudo) e folhelho de Turekian & Wedepohl (1961)	73
Figura 36- Concentrações de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O e TiO ₂ , nos sedimentos de manguezais de Marapanim em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança) Costa et al. (2004); equatorial (Guiana Francesa e (Indonésia) Djuwansah (1990); tropical árido (Senegal e Austrália) Kalck (1978)	74
Figura 37- Concentrações dos elementos-traço encontrados nos sedimentos do manguezal em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança) Costa et al. (2004); equatorial (Guiana Francesa); Djuwansah (1990); tropical árido (Senegal) Kalck (1978)).....	76
Figura 38- Normalização das concentrações dos elementos-traço encontrados nos sedimentos dos manguezais de Marapanim em relação à Crosta Terrestre-CTS segundo Wedepohl (1995), folhelho de Turekian & Wedepohl (1961) e Formação Barreiras de Behling & Costa (2004)	77
Figura 39- Distribuição dos teores de mercúrio em sedimentos do manguezal no transectos P1 e P2.	80
Figura 40- Distribuição dos teores de mercúrio (em µg.g ⁻¹), segundo a topografia e a distância que separa do rio Marapanim, que responde pela morfologia dos bancos de areia nos sedimentos de manguezal de Marapanim no transecto P1...	81
Figura 41- Média das concentrações de mercúrio (em µg.g ⁻¹), comparadas com salinidade, pH, Eh (mV), MO e Fe ₂ O ₃ (em %) nos sedimentos do manguezal de Marapanim.....	82
Figura 42- Box-plot das concentrações de mercúrio dos sedimentos da Formação Barreiras e manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	83

Figura 43- Distribuição dos teores de selênio nos sedimentos do manguezal nos transectos P1 e P2.....	85
Figura 44- Concentrações médias de selênio com as médias de salinidade, pH, Eh, MO e Fe ₂ O ₃ nos sedimentos do manguezal de Marapanim	86
Figura 45- Box-plot das concentrações de selênio dos sedimentos da Formação Barreiras e manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	87
Figura 46- Distribuição dos teores de arsênio nos sedimentos do manguezal de Marapanim ao longo dos perfis nos transectos P1 e P2.....	88
Figura 47- Distribuição das concentrações médias de arsênio com as médias de salinidade pH, MO, e Fe ₂ O ₃ nos sedimentos do manguezal de Marapanim.	89
Figura 48- Box-plot das concentrações de arsênio dos sedimentos da Formação Barreiras e manguezal nos transectos P1 e P2.....	90
Figura 49- Concentrações médias da biodisponibilidade de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, K ₂ O, e TiO ₂ nos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.	91
Figura 50- Distribuição das concentrações de Si, Al, P, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca, Mg (em %) nas folhas de <i>Rhizophor mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	97
Figura 51- Concentrações de Si, Al, P, Fe, Mn, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2 em relação ao manguezal da Baía Camamu-BA, Oliveira (2000), rio Capivara-BA, Oliveira et. al (2000) e da Venezuela Jayasekera (1991).	98
Figura 52- Distribuição das concentrações dos elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr nas folhas <i>Rhizophora mangle</i> dos transectos P1 e P2 nos manguezais de Marapanim.....	99
Figura 53- Concentrações de mercúrio, selênio e arsênio (em µg.g ⁻¹) em folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim.....	102
Figura 54- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, K, Na e Mg entre as folhas de <i>Rhizophora mangle</i> e em sedimentos do	104

manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2.	
Figura 55- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre as folhas <i>Rhizophora mangle</i> e em sedimentos do manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2.....	106
Figura 56- Concentrações de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos <i>Ucides Cordatus</i> dos manguezais de Marapanim dos transectos P1 e P2 nas figuras A,B,C e D.	108
Figura 57- Concentrações de Hg, Se e As nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos (<i>Ucides cordatus</i>) do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	114
Figura 58- Concentrações de Hg, Se e As nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos machos e fêmeas dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.	115
Figura 59- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg entre os caranguejos machos e fêmeas (<i>Ucides cordatus</i>) e as folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	119
Figura 60- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre os caranguejos machos e fêmeas (<i>Ucides cordatus</i>) e as folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2....	121
Figura 61- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em cabelos humanos de habitantes da periferia da cidade de Marapanim e ribeirinhos da mesma	123
Figura 62- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em cabelos humanos dos sexo masculino e feminino dos adultos, jovens e crianças de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.	124
Figuras 63 A e B- Média das concentrações de Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Se, Mo, Co Cr,V, Li, B, I e Sr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) nos cabelos dos doadores de Marapanim segundo a faixa etária e sexo.....	128
Figuras 64 A e B - Concentrações médias de Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Se, Mo, Co, Cr, V, Li, B, I e Sr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) nos cabelos dos doadores de Marapanim segundo a faixa etária e sexo.....	129
Figuras 65 A, B, C, D, E e F- Normalização das concentrações dos elementos essenciais Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Co e Cr nos cabelos dos doadores adultos,	

jovens e crianças masculinas de Marapanim, em relação aos doadores adultos masculinos do Rio de Janeiro, Japão, Paquistão, Polônia, Suécia e Portugal....	131
Figuras 66 A,B,C,D,E e F- Normalização das concentrações dos elementos essenciais Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Co, Cr, V, Mo, e Sr em cabelos, dos doadores femininos (adultos, jovens e crianças) de Marapanim, em relação aos doadores adultos femininos da Polônia, Paquistão, Rio de Janeiro.	132
Figura 67- Média das concentrações de Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni e U nos cabelos dos doadores adultos, jovens e crianças dos moradores de Marapanim.....	135
Figura 68- Média das concentrações Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni, Tl e U nos cabelos dos doadores de Marapanim, segundo a faixa etária e sexo.	135
Figuras 69A,B,C,D,E e F- Normalização dos elementos Al, As, Cd, Pb e Hg em cabelos, dos doadores de Marapanim, de adultos, jovens e crianças (feminino e masculino), em relação aos doadores adultos masculino e feminino do Rio de Janeiro, Polônia e Suécia	136
Figura 70- Média das concentrações de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr nos cabelos dos doadores adultos, jovens e crianças dos moradores de Marapanim.....	138
Figura 71- Média das concentrações de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr nos cabelos dos doadores de Marapanim, de acordo com a faixa etária e sexo.	138
Figura 72- Ilustração mostrando a ordem de transferência dos elementos dos sedimentos para as folhas e destas para os caranguejos bem como os elementos mais concentrados em cabelo humano, no domínio dos manguezais de Marapanim	144

TABELAS	Pág.
Tabela 1- Sumário dos métodos e laboratórios analíticos utilizados neste estudo.....	46
Tabela 2- Análise de frequência dos dados granulométricos para os transectos P1 e P2.....	50
Tabela 3- Valores mínimos, máximos média de salinidade, pH, Eh (mV) e MO nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2,.....	62
Tabela 4- Concentrações de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O e perda	71

ao fogo-PF, (em % de peso) dos sedimentos de manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2	
Tabela 5- Concentrações médias de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O e perda ao fogo-PF (em % de peso) dos sedimentos do manguezal deste estudo, Formação Barreiras e manguezais de clima tropical e equatorial.	75
Tabela 6- Concentrações médias dos elementos-traço (em µg.g ⁻¹) dos sedimentos do Manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2, em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança), equatorial (Guiana Francesa) e Tropical árido (Senegal), Formação Barreiras (Mosqueiro), folhelhos, e Crosta Terrestre Superior-CTS.....	78
Tabela 7- Valores mínimo, máximo, média e desvio padrão de Hg, Se e As nos sedimentos do manguezal nos transectos P1 e P2 e Formação Barreiras (sedimentos fonte).	79
Tabela 8- Concentrações totais, parciais (potencial de disponibilidade) e biodisponíveis de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO e TiO ₂ (em %), nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	91
Tabela 9- Porcentagens do potencial de disponibilidade e biodisponibilidade em relação a concentração total de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO e TiO ₂ nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	92
Tabela 10- Concentrações totais, parciais e biodisponíveis, dos elementos-traço (em µg.g ⁻¹) nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.	93
Tabela 11- Porcentagens do potencial de disponibilidade e biodisponibilidade em relação Relação a concentração total (em µg.g ⁻¹) dos elementos-traço nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	94
Tabela 12- Concentrações dos elementos traço biodisponíveis (em µg.g ⁻¹) dos sedimentos dos manguezais de Marapanim comparadas com os manguezais do sudeste do Brasil.	95
Tabela 13- Concentrações de Si, P, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> dos manguezais de Marapanim e concentrações dos sedimentos totais e a biodisponibilidade nos transectos P1 e P2.....	96

Tabela 14- Concentrações médias de Si, Al, Fe, P, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2, comparadas com a Baía de Camamu-BA, rio Capivara-BA e o Manguezal da Venezuela.	98
Tabela 15- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2 e a biodisponibilidade.....	99
Tabela 16- Concentrações média de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> nos transectos P1 e P2 comparadas com os manguezais da Bahia, Venezuela, Guiana Francesa e material de referência do Kabata-Pendias (1984).	100
Tabela 17- Concentrações de mercúrio, selênio e arsênio ($\mu\text{g.g}^{-1}$) em folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim e a biodisponibilidade.....	101
Tabela 18- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, K, Na e Mg entre as folhas <i>Rhizophora mangle</i> e em sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1e P2.	103
Tabela 19- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos-traço nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> e em sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1e P2.	105
Tabela 20- Coeficiente de absorção biológica – CAB para os elementos-traço nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2, comparado com o manguezal de Itacuruça, São Gonçalo, Ilha do Governador e Duque de Caxias no RJ.....	105
Tabela 21- Concentrações de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg (em % de peso seco) nos músculo e hepatopâncrea dos caranguejos (<i>Ucides cordatus</i>) machos e fêmeas nos transectos P1 e P2 dos manguezais de Marapanim	107
Tabela 22- Concentrações médias de Fe, Mn e Mg (em %) nos caranguejos <i>Ucides cordatus</i> dos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com	109

caranguejos outras regiões do mundo.....	
Tabela 23- Concentrações médias de Fe, Mn, Na, K, Ca e Mg (em %) dos caranguejos <i>Ucides cordatus</i> nos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com outras espécies.....	110
Tabela 24- Concentrações de elementos-traço (em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco) no músculo e hepatopâncrea dos caranguejos machos e fêmeas dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	110
Tabela 25- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni , V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) dos caranguejos <i>Ucides cordatus</i> dos transectos P1 e P2, comparadas com os estuários do Kuwait, França, Dinamarca e Brasil.....	111
Tabela 26- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni e V dos caranguejos <i>Ucides cordatus</i> nos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com tecidos de outros frutos do mar.....	112
Tabela 27- Concentrações mínima, máxima e média de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em músculos e hepatopâncreas dos caranguejos dos transectos P1 e P2 do manguezal e Marapanim	113
Tabela 28- Concentrações de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em músculo e hepatopâncrea dos caranguejos machos e fêmeas dos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim.....	114
Tabela 29- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em diferentes espécies de caranguejos em outras regiões do mundo.....	117
Tabela 30- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg entre os caranguejos (<i>Ucides cordatus</i>) machos e fêmeas e, as folha de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	118
Tabela 31- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre os caranguejos machos e fêmeas (<i>Ucides cordatus</i>) e, as folha de <i>Rhizophora mangle</i> do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.....	120

Tabela 32- Concentrações mínima, máxima e média de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de cabelos humanos de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.....	122
Tabela 33- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de cabelos humanos segundo sexo e faixa etária (adultos, jovens e crianças) de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.	123
Tabela 34- Média das concentrações de elementos nutrientes (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de cabelos humanos de adultos, jovens, crianças (masculinos e femininos) de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.....	127
Tabela 35- Média das concentrações dos elementos nutrientes (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de cabelos humanos, segundo a faixa etária e sexo de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma, comparadas com aqueles do Rio de Janeiro, Japão, Paquistão, Polônia, Suécia e Portugal.....	133
Tabela 36- Média das concentrações de Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni, Tl, e U (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em cabelos de adultos, jovens, crianças de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.....	134
Tabela-37- Concentrações médias de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) de cabelos doadores de Marapanim, de acordo com a faixa etária e sexo.....	137
Tabela 38- Média dos dados dos doadores de Marapanim por idade, sexo, frequência da ingestão de alimentos, atividade com garimpo e vícios.....	143

RESUMO

A região de Marapanim, situada no nordeste do Estado do Pará, apresenta em sua zona costeira, grandes áreas de manguezais de onde são extraídos crustáceos (caranguejos) pela população local, para o próprio consumo e abastecimentos de cidades vizinhas. Os sedimentos dos manguezais têm capacidade de absorver metais pesados tanto na matéria orgânica, fração argilosa e sulfetos. Visando contribuir para o conhecimento da distribuição destes metais entre vários compartimentos dos manguezais e o homem como consumidor final de seus produtos, realizou-se estudos mineralógicos e químicos desses sedimentos e de transferências de metais na cadeia sedimentos-vegetais-caranguejos-homem. Foram estabelecidos dois transectos com a coleta de sedimentos, vegetais (folhas de *Rhizophora mangle*) e caranguejos (*Ucides cordatus*), e cabelos humanos em habitantes da periferia da cidade de Marapanim e ribeirinhos da mesma. Nos sedimentos foram realizadas medidas *in situ* de pH, salinidade e Eh (mV), e nos laboratórios foram realizadas separação granulométrica (silte, argila e areia), a identificação mineralógica (DRX e MEV/SED) e análises químicas para elementos maiores e traço por ICP-MS, ICP-OES, EAA-VF/G e EAA-GH. As amostras de vegetais, caranguejos e cabelo humano também foram analisadas por esses métodos e a MO por via úmida.

Os sedimentos dos manguezais são siltico-argilosos, constituídos por quartzo, caulinita e illita, minerais herdados da área fonte e minerais autigênicos: esmectita, K-feldspato, pirita, jarosita e halita. Os parâmetros físico-químicos encontrados nesses sedimentos como: salinidade e pH aumentam com a profundidade, os valores positivos de Eh correspondem aos sedimentos com oxidação dos sulfetos de ferro e MO, onde domina pH mais ácido (média 6,5) e os valores negativos ao ambiente com preservação em sulfetos e MO.

Os sedimentos dos manguezais contêm teores elevados de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , que refletem os seus minerais principais, indicando a influência dos solos intemperizados da Formação Barreiras. Isto é reforçado pelos teores dos elementos-traço. K-feldspato, illita, esmectita, halita e pirita refletem o ambiente de sedimentação do manguezal sob a influência da água do mar que contribui com Na, K, Ca, e Mg, enquanto jarosita a oxidação subárea dos sulfetos.

A biodisponibilidade dos elementos nos sedimentos do manguezal é baixa, em geral inferior a 1% da concentração total do elemento, exceto para As que se apresenta altamente biodisponível.

As folhas de *Rhizophora mangle* concentram Mg, Ca e P, além de Zn, Sr, Zr, As e Hg. Estes valores estão dentro da faixa da normalidade para ambiente não impactado e refletem a composição química dos sedimentos.

Os resultados obtidos para os caranguejos mostram que as maiores concentrações de Fe, Al, Mg, e Si ocorrem no hepatopâncrea das fêmeas, enquanto que Ca, K e Na estão nos músculos das mesmas, Zn concentra-se tanto nos músculos das fêmeas como dos machos, porém, com maior concentração nos músculos das fêmeas, Se e As também se concentram no hepatopâncrea dos machos e das fêmeas sendo que, no hepatopâncrea dos machos concentra mais selênio e nos das fêmeas, arsênio.

As transferências dos elementos nos sedimentos para as plantas podem ser vista através do coeficiente de absorção biológica (CAB), e Hg é o que mais se acumulou no tecido foliar. Os coeficientes de absorção biológicos (CAB) planta-caranguejo mostram valores altos para Fe que se concentra mais nos hepatopâncreas tanto dos machos quanto das fêmeas; o Zn nos músculos dos machos e o Sr nos músculos e hepatopâncreas das fêmeas.

Os valores Hg, Se e As em cabelos humanos estão abaixo dos limites recomendados pela OMS para ambientes sem influência antrópica. Os mineralogramas de cabelos indicam que os elementos nutrientes estão na faixa normal, da mesma forma como os tóxicos e adicionais.

Os dados obtidos nos sedimentos, nas folhas e nos caranguejos dos manguezais de Marapanim, mostram que as folhas de *Rhizophora mangle* e os caranguejos retratam a natureza química e indiretamente mineralógica dos sedimentos do manguezal, e revelam baixos valores de transferências da composição química dos sedimentos dos manguezais para os caranguejos. A composição química dos sedimentos dos manguezais de Marapanim permite visualizar sua afinidade com a Formação Barreiras, como área fonte, mais ainda com forte contribuição marinha, e indica que os manguezais, de fato não apresentam nenhuma anomalia geoquímica natural e nem indícios de impacto ambiental. Dessa forma os caranguejos, são importantes na dieta alimentar da região, constituindo-se em alimento adequado pois não apresenta qualquer evidência de contaminação por metais pesados.

ABSTRACT

The estuarine region of the Marapanim River, located in the northeast of the State of Pará, Eastern Amazonian, is rich in mangroves closer to coastal zone areas, from where crustaceans are extracted by the local population, for consumption and provisioning of neighboring cities. In general the mangroves sediments have the capacity to absorb heavy metals whether in the organic matter, loamy fraction or sulfide minerals. In order to contribute for the knowledge of the distribution of these metals through several compartments of the mangroves and man as final consumer of its products, grain size analysis, mineralogical determinations and whole chemical and trace element analysis were carried out in sediments, vegetation, crab and human hair in order to evaluate the transference of metals in the chain sediment-vegetation-crab-man. Two transects with the collection of sediments, vegetation (leaves of *Rhizophora mangle*) and crabs (*Ucides cordatus*) were established. Human hair was collected in inhabitants around the periphery of the city of Marapanim and rivershore of the Marapanim River. Salinity, pH and Eh (mV) directly measured in sediments were in the field. Grain size analyses considered the sand, silt and clay fractions, and the mineral identification were carried out by XRD and SEM/EDS and whole sediment chemistry and trace element and heavy metal analyses were conducted by ICP-MS, ICP-OES, and AAS. The samples of vegetation leaves, crabs and human hair were also analyzed by those methods and the MO by humid way.

Mangroves sediments are silt-loamy, constituted by quartz, kaolinite, illite, smectite, K-feldspars, goethite, pyrite, jarosite and halite. Quartz, kaolinite and goethite, and some illite, come from weathered sediments of Barreiras Formation, as source area of mangrove sediments and smectite, pyrite, K-feldspars and jarosite have been formed inside of the deposited sediments, as authigenic minerals. Salinity and pH increase with depth, the positive values of Eh indicate the oxidation of Fe 2+ and S 2- found in the sulfide minerals and organic matter. A second zone is characterized by acid pH (average 6,5) and negative Eh values which preserves sulfides and organic matter.

Mangroves sediments contain high contents of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ that reflect their main minerals, quartz, kaolinite, smectite and pyrite, showing the close relationship to the Barreiras Formation and their soil-derived material. The expressive contents of Na, K, Ca, and Mg found mainly as K-feldspars, illite, smectite and halite reflect the marine contribution to mangrove environment.

The bioavailability of the elements in mangroves sediments is low, in general below to 1% of the total concentration of each element, except for As that displays high bioavailability.

The leaves of *Rhizophora mangle* concentrate Mg, Ca and P, besides Zn, Sr, Zr, As, and Hg. These values are inside the normal range found in non impacted environments and reflect their very low concentration in mangrove sediments and indirectly in the Barreiras Formation sediments.

Crabs show that the largest concentrations of Fe, Al, Mg, and Si in the hepatopancreas of the females, whereas Ca, K and Na in the muscles of females, Zn concentrates either in the muscles of females or males, however, with higher concentration in the muscles of females. Se and As also concentrate on the hepatopancreas of males and females but, the hepatopancreas of males concentrates more Se and the females, As.

The transference of the elements in the sediments to the plants can be seen through the biological absorption coefficient (BAC), and Hg is the one that accumulated in the leaf tissue the best. The BAC plant-crab shows high values for Fe that concentrates either in the hepatopancreas as of males or females; Zn in the muscles of males and Sr in muscles and hepatopancreas of females.

The contents of Hg, Se and As in human hair are very low, below the limits recommended by WHO for environments without anthropic influence. The human hair “mineral analyses” indicate that the nutritious elements are in the normal range, in the same way for so called toxic and additional “minerals”(chemical elements).

The data obtained in sediments, in leaves and in crabs of the mangroves of Marapanim, show that leaves of *Rhizophora mangle* and crabs picture the chemical nature and indirectly the mineralogy of the mangrove sediments, and they reveal low values of transference of the chemical composition of the sediments to mangroves leaves to the crabs. The chemical composition of the sediments of the mangroves of Marapanim allows visualizing its affinity with the sediments of the Barreiras Formation, as source area, with a large marine contribution, and it indicates that the mangroves, in fact don't present any natural geochemical anomaly nor indications of environmental impact. Thus crabs are important in the alimentary diet of the Marapanim region, constituting an appropriate food source because it doesn't present any evidence of contamination by heavy metals.

1- INTRODUÇÃO

Os manguezais representam uma faixa de área importante para o ser humano, constituindo um ecossistema rico e produtivo da zona costeira. Como importante fonte de recursos naturais, os manguezais servem de berçário para várias espécies de peixes, crustáceos e moluscos além de desempenharem funções de proteção e estabilização da linha de costa e das margens dos estuários contra a erosão (Behling et al., 2000; Lacerda, 2001; Vannucci, 2003).

Os manguezais ocupam as costas tropicais e subtropicais do planeta, às margens dos oceanos e dos estuários, na zona entre marés. São constituídos de espécies vegetais lenhosas, anfíbias e perenifólias além de micro e macro-algas adaptadas a sedimentos lodosos, com baixos teores de oxigênio (Odum, 1988; Schaeffer-Novelli, 1995). As condições hidrodinâmicas nessas áreas promovem o acúmulo de sedimentos finos, fluviais e terrestres que favorecem o desenvolvimento de um ecossistema florestal com características singulares (Lacerda, 2001).

No Brasil, as áreas de manguezais estão distribuídas ao longo de todo o litoral, desde o estado de Santa Catarina até o Amapá, cobrindo uma área de aproximadamente 10.000 km² (Adaime, 1987). No entanto, a maior área encontra-se nos litorais do Amapá, Pará e Maranhão (Kjerfve & Lacerda, 1993).

As espécies vegetais que apresentam a maior ocorrência no Brasil são: *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa* (Kjerfve & Lacerda, 1993; Costa Neto et al., 2000). Suas raízes e troncos são intensamente colonizados por algas marinhas, que se fixam nessas estruturas (Lacerda, 1984; Cordeiro-Mariano et al., 1992). Essas plantas aquáticas e as algas têm grande capacidade de absorver metais (Aula et al., 1994; Wasserman et al., 2001).

Os metais são trazidos para os manguezais através da deposição atmosférica, pela água de maré e dos rios, em solução ou adsorvidos aos sedimentos em suspensão (Harbison, 1986; Lacerda et al., 1993; Vertacnik et al., 1995; Kadlec & Knight, 1996; Yim & Tam, 1999). Os sedimentos de manguezais possuem grande capacidade de adsorver metais pesados associados à matéria orgânica, à fração argilosa, aos minerais de argila e aos sulfetos. Uma vez nos sedimentos, os metais são transferidos para as plantas nos processos nutritivos e se alojam nos tecidos vegetais; posteriormente, voltam ao sedimento juntando-se às folhas, galhos, envolvidos no acúmulo superficial da matéria orgânica.

Nos manguezais ocorre um nível trófico misto composto por herbívoros, onívoros, protozoários e crustáceos que comem folhas ou ingerem detritos, provenientes de rochas, solos e, principalmente, matéria orgânica vegetal em diferentes estágios de decomposição, formando a base para diversas cadeias alimentares (Schaeffer-Novelli, 1995; Kjerfve & Lacerda, 1993; Vannucci, 2003) (Figura 1).

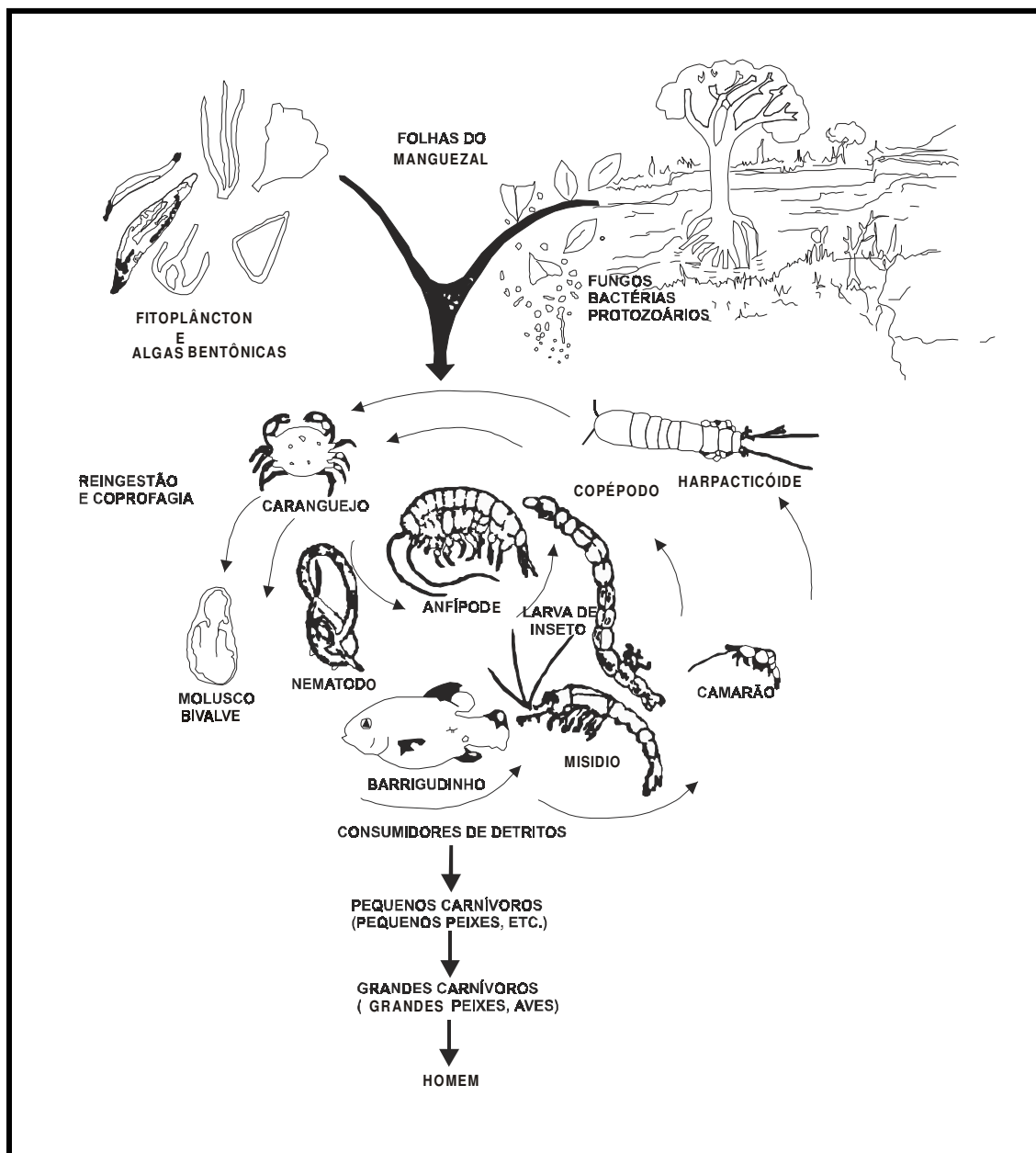


Figura 1- Cadeia de produção de detritos a partir de folhas da vegetação de manguezais formando a base para diversas cadeias alimentares. Modificado de Odum (1988).

Os caranguejos são muito importantes na dinâmica do ecossistema manguezal, devido à sua participação na cadeia trófica, como recurso alimentar para muitos peixes e aves, responsáveis pela fragmentação das folhas e retrabalhamento do sedimento, trazendo matéria orgânica para a superfície (FEEMA, 1979; Damásio, 1980; Lacerda, 1984; Odum, 1988; Vannucci, 2003).

Os animais que consomem as plantas, como por exemplo, os caranguejos, podem assimilar e acumular metais em níveis deletérios para a saúde humana, se houver fonte de contaminação. A absorção do metal pelo homem dá-se através da alimentação ou pelo contato direto; o excesso ou a deficiência no organismo podem levar à doenças ou à morte.

A pesquisa foi desenvolvida na região de Marapanim, situada no nordeste do estado do Pará, onde existem extensas e bem preservadas áreas de manguezais (Faure 1999) (Figura 2). Seus habitantes vivem basicamente da avicultura, pesca, pecuária, comércio e agricultura, onde dos manguezais são extraídos caranguejos e pequenos crustáceos para consumo da população local e abastecimento de cidades vizinhas (Figura 3).

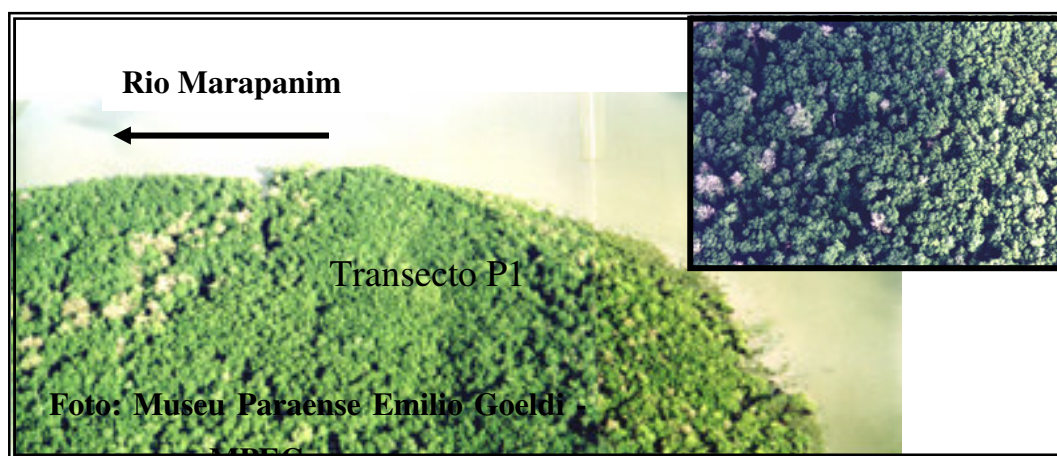


Figura 2- Fotografia aérea mostrando o transecto P1, localizado na foz do estuário, observando-se o adensamento das copas das árvores no detalhe a direita, acima.



Figura 3- Vista aérea da cidade de Marapanim, mostrando ao fundo a floresta de manguezal e o rio Marapanim a esquerda da foto.

O manguezal de Marapanim não apresenta qualquer atividade antrópica relacionada a metais pesados e, portanto, se apresenta como área piloto para estudos de processos biogeoquímicos envolvendo as interações: sedimento-vegetação-fauna e o homem.

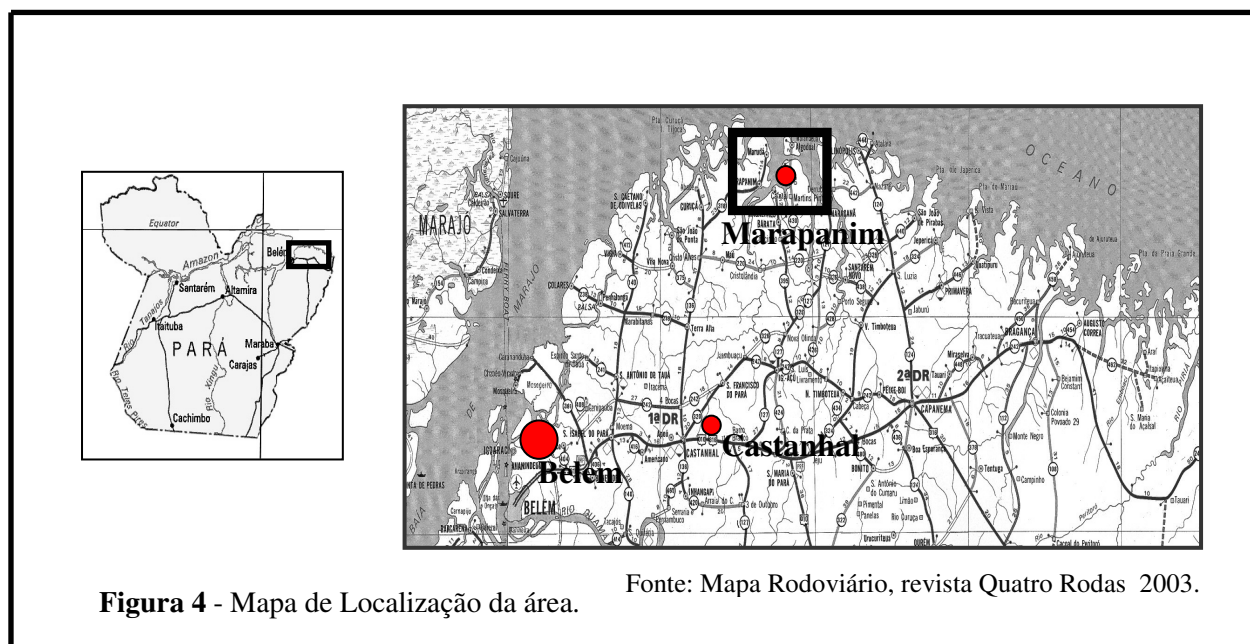
Visando contribuir para o conhecimento da distribuição de metais pesados (em níveis naturais) entre vários compartimentos dos manguezais e o homem como consumidor final de seus produtos (caranguejo), esta dissertação tem como objetivo principal determinar a concentração e o comportamento biogeoquímico de arsênio, mercúrio, selênio e outros metais nos sedimentos, na vegetação (*Rhizophora mangle*), em caranguejo (*Ucides cordatus*) e em cabelos de humanos. Visa-se assim avaliar o significado desses valores obtidos perante a saúde humana e entender a contribuição natural, e por último quantificar se se trata de uma região impactada ou não, e em caso negativo, gerar parâmetros que permitam avaliar impactos ambientais futuros junto à área e/ou os impactos em regiões similares.

2- ÁREA DE ESTUDO

2.1- LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área estudada está situada na costa nordeste do estado do Pará no município de Marapanim, a 120 km de Belém. É um setor costeiro da Amazônia paraense, situada a leste da desembocadura do rio Amazonas. A região está limitada pelas coordenadas geográficas de latitude $00^{\circ} 30' 00''$ a $01^{\circ} 00' 00''$ S e longitude $47^{\circ} 32' 00''$ a $47^{\circ} 00' 00''$ W Gr., enquadrada na folha SA23-V-A-VI (São Luis) (Figura 4).

O acesso à área é feito a partir de Belém pela BR-316 até cidade de Castanhal, prosseguindo-se pelas rodovias PA-136 e PA-318 até a cidade de Marapanim. O deslocamento para as coletas das amostras foi feito com um barco a motor de popa, tipo “voadeira”.

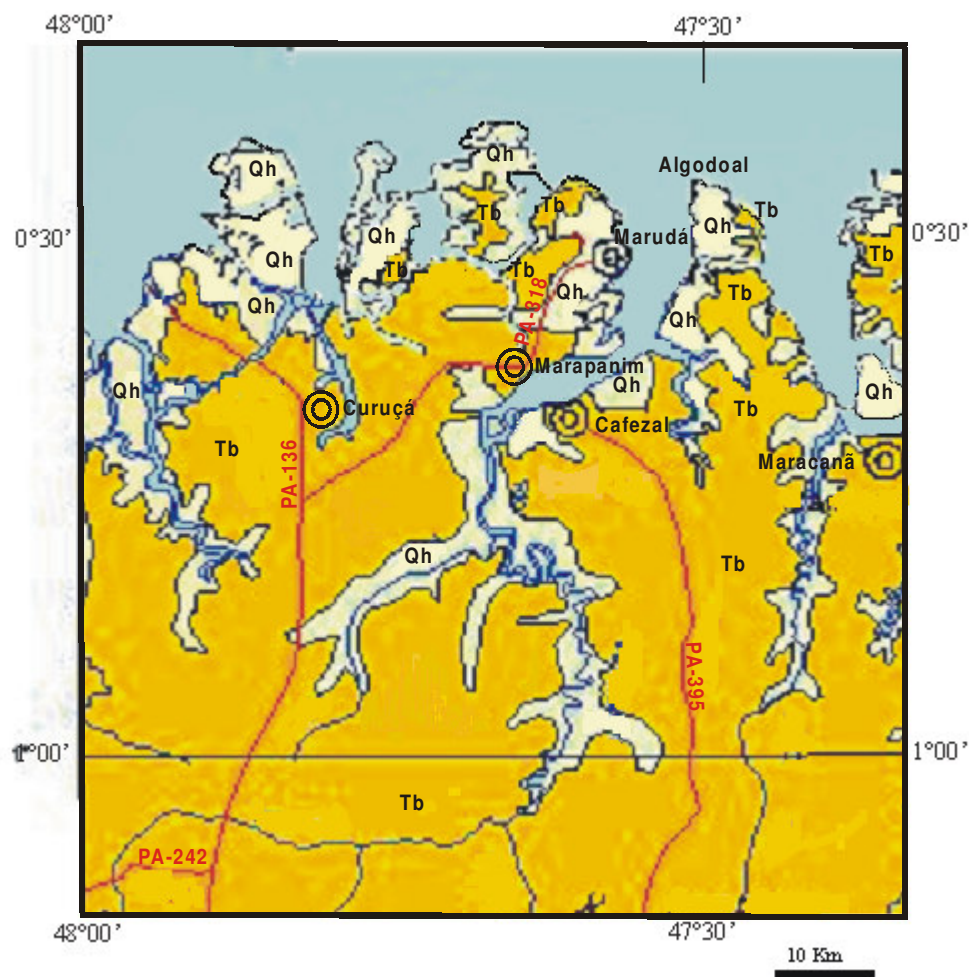


2.2- GEOLOGIA

A região está representada principalmente por sedimentos lateritizados da Formação Barreiras e sedimentos recentes. A Formação Barreiras é constituída por sedimentos clásticos com litologia extremamente variável (conglomerados polimíticos com intercalações de sedimentos arenosos e argilosos), constituindo fácies sedimentares depositadas em ambientes de leque aluvial, planície de maré fluvial (Rossetti et al., 1989). Esses sedimentos na superfície se manifestam na forma de latossolos amarelos (Costa et al., 2004).

Depósitos aluvionares recentes, constituídos por cascalhos, areias e argilas inconsolidadas aparecem como faixa estreita, às vezes descontínua, ao longo dos rios Marapanim, Mocajuba, Curuçá e o Caripi, e em todo o litoral, constituindo as praias e os manguezais. Solos Glei pouco húmico, areias quartzosas marinhas, areias quartzosas podzólicas (Costa, 1991; Oliveira Junior et al., 1997), também são comuns.

A região caracteriza-se morfologicamente por seus contornos recortados, com ilhas, penínsulas e baías situadas nas desembocaduras de rios de pequeno percurso, mas de desembocaduras muito amplas, onde predominam as “rias” profundamente recortadas, onde se estabeleceram os depósitos holocênicos que constituem os manguezais. Observam-se também pequenas falésias, praias, dunas, restingas e planícies de marés (Franzinelli, 1982; Souza Filho et al., 1995) (Figura 5).



QUATERNÁRIO HOLOCENO (< 0,01Ma)

Qh - Coberturas Holocênicas - Sedimentos recentes inconsolidados, de ambientes costeiros ou continentais representados por areias (fluviais, de praia e eólicas), cascalhos fluviais e pelitos laminados (planície de maré e de inundação, lagos).

TERCIÁRIO PLIOCENO (1,6 a 5,3Ma)

Tb - Grupo Barreiras - Arenitos com estratificação cruzada tabular ou do tipo “tidal bundle”, além de conglomerados e pelitos, representantes de ambientes continentais e transicionais (fluvial/leques aluviais, lagos e planície de maré).

Figura 5- Mapa geológico da região de Marapanim modificado da CPRM, disponível em CD-ROM – 2005.

2.3- CLIMA

O clima da região é quente (temperatura média anual de 27,7 ° C) e úmido (80 a 85 % de umidade), com altos índices pluviométricos anuais (2500 a 3000 mm) (Martorano et al. 1993). Segundo a classificação de Köppen o clima da região é do tipo A (Awi e Ami), tropical úmido, com período chuvoso ocorrendo de janeiro a maio e menos chuvoso, de junho a dezembro (SUDAM, 1984; EMBRAPA, 1997).

2.4- VEGETAÇÃO

Na região dominava a floresta tropical “primitiva” que foi reduzida pela ação humana a pequenas áreas do Planalto Costeiro. Atualmente, a vegetação é composta de florestas secundárias (Costa et al., 1977), representadas por capoeira e formações pioneiras (Goes et al., 1973). Ocorre também vegetação de manguezal (*Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germinans*), de praias e dunas (ajuru - *Chysobalanus icaco*) e campo cerrado, regionalmente conhecido como campo de Mangaba (muruci do campo – *Byrsonima spicata*) (EMBRAPA, 1997). A floresta tropical primitiva e as capoeiras sucessoras desenvolveram-se em latossolos amarelos sobre sedimentos da Formação Barreiras (Silva, 1998).

Nas extensas capoeiras predominam espécies como *Vismia spp* (lacre), *Cecropia spp* (imbaúba) e varias espécies de palmeiras como: *Mauritia flexuosa* (buriti), *Euterpe oleracea* (açai) *Maxiimiliana regia* (inajá) e *Astrcaryum vulgare* (tucumã), entre outras (Brasil, 1973; EMBRAPA, 1997; Silva, 1998).

As Formações pioneiras estão representas por vegetação de manguezal, restingas e campos naturais. As principais espécies do manguezal são: *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germinans*. A formação vegetal do manguezal encontra-se em ambiente salino e salobro, acompanhando os cursos dos rios, instalando-se nas áreas que sofrem influências das marés (BrasilL, 1973; EMBRAPA, 1997).

A *Rhizophora mangle* ocupa sempre a linha costeira das embocaduras dos rios formando bosques mistos com *Avicennia* sp ou bosques monoespecíficos. Possui uma profusão de raízes subaéreas que partem do tronco e dos galhos conferindo à árvore grande capacidade de auto-sustentação, o que permite a essa espécie a fixação em sedimentos lamosos (Brasil, 1973). É encontrada como árvore de pequeno a médio porte, tornando-se mais desenvolvida em direção ao continente (Silva, 1998) (Figura 6).

A *Avicennia germinans* ocorre geralmente formando bosques mistos com a *Rhizophora mangle*, acompanhando as margens dos rios até onde as marés alcançam, associadas a áreas topograficamente mais altas em relação à ocorrência da *Rhizophora mangle*. Possui um sistema radicular desenvolvido horizontalmente, com ramificações que crescem eretas denominada pneumatóforos, responsáveis pela filtração de nutrientes (Shaefer-Novelli & Cintron, 1986; Silva, 1998) (Figura 6).



Figura 6- Bosque de manguezal com espécies de maior ocorrência de *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans*.

A *Laguncularia racemosa* é encontrada associada com *Spartina* e/ou *Rhizophora mangle* em locais periodicamente inundados pelas marés. Não possui raízes aéreas, mas apresenta expansões das raízes nutritivas com pneumatóforos. Suas folhas têm pecíolo vermelho, com sistema radicular semelhante a *Avicennia germinans* (Shaefer-Novelli & Cintron, 1986; Silva, 1998).

2.5 - O ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM

O estuário do rio Marapanim possui forma de funil, com abertura máxima de 8 km junto ao paralelo de Algodual próximo o Oceano Atlântico. O estuário estreita-se para 3 km à altura da localidade de Martinslândia, quando perde a influência dos canais adquire um padrão meandrante que é bem observado acima da localidade de Arauá. Dentro do funil, observa-se canais de maré com baixa sinuosidade, onde ocorrem depósitos de planície de maré lamosa e barra de maré (arenosa e lamosa) (Silva & Mendes, 2001) (Figura 7).

O estuário apresenta relevo baixo perto ao oceano, sendo fortemente influenciado por macro-marés semidiurnas com amplitude máxima de 5,5 m, na maré de sizígia, e 2,5 m no período de quadratura (DHN, 2002). A salinidade penetra cerca de 62 km estuário adentro, até à localidade de Marudazinho no período de estiagem e 42 km durante o período chuvoso.

Na região do estuário do rio Marapanim, identifica-se quatro domínios geomorfológicos: planalto costeiro, planície costeira, planície estuarina e planície aluvial (Silva, 1998) (Figura 7). Dentro dessas unidades morfológicas a planície costeira, planície estuarina e planície aluvial são formadas sobrejacentes à unidade Quaternária, enquanto que o planalto costeiro sobre a Formação Barreiras.

O planalto costeiro desenvolveu-se sobre os sedimentos da Formação Barreiras, principal área-fonte para os sedimentos holocênicos que constituem os manguezais. Representa uma superfície suavemente ondulada que atinge cerca de 24 m de alturas, diminuindo de altura em direção à planície costeira (Silva, 1998).

A planície costeira é limitada ao sul pelo planalto costeiro e planície estuarina, ao norte pelo Oceano Atlântico e desenvolve-se sobre sedimentos arenosos e argilosos pleistocênicos e holocênicos (Santos, 1996; Silva, 1998).

A planície estuarina é limitada ao norte pela planície costeira, e ao sul, pela planície aluvial, no limite superior da ação das marés. É margeada pelo planalto costeiro.

A planície estuarina abrange os principais depósitos (arenosos e lamosos), sobre os quais instalaram-se os manguezais (Silva, 1998).

A planície aluvial corresponde à área inundada pelas águas do transbordamento do canal meandrante, sobre os sedimentos areno-argilosos da Formação Barreiras (Silva, 1998).

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- MOBILIDADE DOS METAIS: SEDIMENTOS E A CADEIA TRÓFICA.

Numerosos fatores podem afetar a geoquímica de ambientes superficiais disponibilizando metais para os organismos aquáticos e plantas (Siegel, 2002). Dentre as várias fontes de metais para o ambiente destacam-se as fontes naturais e as antropogênicas (Bowie & Thornton, 1984; Lee et al., 1998).

A fonte natural de metais nos manguezais encontra-se provavelmente nas rochas circunvizinhas, que chegam nos manguezais na forma de material em suspensão até a deposição. As partículas as quais os metais estão associados, são rapidamente aprisionadas pelas raízes aéreas e pneumatóforos, que funcionam como uma barreira física e geoquímica, diminuindo a velocidade das águas, permitindo a deposição do material particulado (Lacerda et al., 1988; Silva et al., 1990; Oliveira et al., 1998; Lacerda, 2001).

O transporte dos íons em solução pode ocorrer como complexos orgânicos, carbonatos, sulfatos ou associados a oxi-hidróxidos de Fe. Uma outra fonte de metais encontra-se nas partículas atmosféricas (Lacerda et al., 1988; Lacerda, 2001).

A quantidade de matéria orgânica, o tamanho dos grãos e os constituintes minerais (minerais de argila e óxi-hidróxido de Fe) contribuem significativamente para o grau de retenção de metais nos sedimentos (Vertacnik et al., 1995; Tam & Wong, 2000). Esmectita, illita, caulinita e matéria orgânica são muito eficientes no transporte em suspensão, principalmente as primeiras, que tem alto poder de adsorção (Dissanayake & Chandrajith 1999). Os elementos nutritivos contidos nas esmectitas são facilmente disponíveis para as plantas, entrando na cadeia alimentar (Dissanayake & Chandrajith, 1999).

Os sedimentos de manguezais possuem grande capacidade para reter metais pesados; esses metais acumulam-se devido à decomposição anaeróbica da matéria orgânica, via redução do sulfato, que é transformado em sulfetos e co-precipita metais (Lacerda & Abrão, 1984). Os sedimentos também são especificamente influenciados pelas condições físicas, químicas e biológicas: temperatura, pH, potencial redox, salinidade, atividades bacterianas e bioturbação pelos caranguejos (Forstner & Salomons, 1984; Chiu & Chou, 1991; Tam et al., 1995; Leal, 2001; Siegel, 2002).

As principais fontes de contaminação com metais pesados para os organismos vivos estão nos alimentos, na água e na atmosfera (Siegel, 2002).

A ingestão de metais pesados muda a cadeia alimentar diretamente na rede alimentar para o nível trófico superior e pode bioacumular e ser biomagnificado ao longo do caminho. Alguns elementos tornam-se mais concentrados à medida que passam de um nível trófico para outro na cadeia alimentar (Odum, 1988; Siegel, 2002). A ingestão de alimentos e a bioacumulação através do tempo de alguns metais atinge a concentração tóxica crítica para o corpo, tecidos ou órgãos específicos (Siegel op. cit.).

Portanto, o controle da entrada e saída de metal em um ecossistema é função do ambiente geológico e de processos ativos que ocorrem nesse lugar, mediados por fatores físicos, químicos e biológicos ou, resultantes da atividade humana (Siegel op. cit.).

3.2- INFLUÊNCIAS DE As, Hg E Se NOS ORGANISMOS VIVOS.

Atualmente tem sido grande o interesse no estudo dos metais e dos seus compostos, devido à influência destes na saúde dos seres vivos. Embora em pequenas concentrações, os organismos precisam de certos elementos químicos para o sistema biológico operar normalmente.

Há casos documentados de que tanto a ingestão de metais pesados biodisponíveis a longo-prazo como Hg, As e outros, quanto à falta de um micro-nutriente essencial, como Se e outros, podem causar doenças e resultar em morte. Por exemplo, a deficiência de Se em humanos, especialmente em crianças, pode ser a causa de problemas do aumento do coração (doença Keshan). Já a ingestão de Se em excesso, pode resultar em disrupção vascular aguda e hemorragia ou dermatite crônica, perda de cabelo e cárie (Fergusson, 1990; McKinney & Rogers, 1992; Siegel, 2002).

Metais não-essenciais como Hg, entre outros, não causam problemas se faltarem na dieta alimentar, porém, a bioacumulação pode degradar a saúde de um organismo em longo prazo com o desenvolvimento de doenças crônicas, incapacitação ou morte (Fergusson, 1990; Siegel, 2002).

As espécies químicas que causam problemas à saúde humana acumulam-se em diferentes órgãos, por exemplo, metilmercúrio (CH_3Hg^+) tende a acumular-se no cérebro, enquanto Hg^{2+} tem mais afinidade com os rins. Concentração de Hg $>10 \mu\text{g/g}$ no fígado ou $6 \mu\text{g/g}$ no cérebro

podem causar morte, enquanto 20 µg/dl de Hg no sangue pode causar danos aos cromossomos. Uma pessoa de 51 kg com uma carga de 55 mg de Hg pode sofrer a perda de coordenação dos movimentos musculares (Azevedo & Chasin, 2003).

A concentração de metais não-essenciais no organismo pode ser devida ao aumento de ingestão da quantidade de comida (Siegel, 2002).

3.3- ARSÊNIO, MERCÚRIO E SELÊNIO.

Geoquimicamente, os elementos são classificados como maiores, menores e traços, dependendo da abundância no material geológico. Também são classificados como micro ou macro-nutrientes essenciais, tóxicos para saúde humana e outros organismos ou como não-essenciais (Dissanayake & Chandrajith, 1999).

Arsênio, mercúrio e selênio, elementos específicos deste estudo, enquadram-se como elementos traços no conceito geológico e, para a saúde humana, como micronutrientes (Se) e elementos tóxicos (Hg e As).

3.3.1- Arsênio

3.3.1.1- História

O elemento chamado "arsênico" ocorre em seus sulfetos naturais, um deles o ouro-pigmento (As_2S_3). Desconhece-se quem primeiro o obteve em estado elementar, mas em 1520 d.C Paracelso mencionou um processo de obtenção pela redução de compostos de arsênio (Azevedo, 2003).

O arsênio já era conhecido pelos povos antigos. Hipócrates, Aristóteles e Plínio já conheciam seus efeitos medicinais; Hipócrates utilizava realgar (AsS) e o ouro-pigmento (As_2S_3) para o tratamento de úlceras. A popularidade do uso costuma relacionar-se com histórias trágicas de envenenamentos, homicídios e suicídios, como por exemplo, a história da morte de Britannicus, envenenado por Agripina, mãe de Nero, para que este assumisse o poder em Roma, em 55 d.C. (Gorby, 1994; Azevedo, 2003).

Durante o século XIX, o arsênio foi usado no tratamento de diversos males como: reumatismo, asma, tuberculose, diabetes, febres, distúrbios dermatológicos e anormalidades hematológicas e infecções (Azevedo & Chasin, 2003). Erlich e Bertein produziram mais de mil compostos contendo arsênio nas moléculas, o de número 606, salvarsan (composto arsefanamina), foi produzido para o tratamento de sífilis que arrasava a Europa entre os séculos XVIII e XIX. Este composto desencadeou a síntese de aproximadamente 32 mil novas moléculas de arseniais; só perdeu sua popularidade em 1943 com o aparecimento da penicilina (Azevedo, 2003).

O arsênio foi o primeiro elemento a ser analisado no cabelo humano. Em 1858, Hoppe analisou amostras de cabelo de um corpo exumado 11 anos após o sepultamento, para descobrir a causa da morte, detectando a presença de arsênio no cabelo (Pozebon et al., 1999; Azevedo, 2003). A investigação sobre a causa da morte de Napoleão Bonaparte tornou-se assunto polêmico, o que levou à realização de análise no cabelo por ativação neutrônica, quando se detectou a presença de As. Nos anos 80, com o desenvolvimento de novas técnicas analíticas como a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, pesquisadores redescobriram a utilidade da análise química de cabelo (Pozebon et al., 1999).

3.3.1.2- Características do arsênio

O arsênio pode ser encontrado em quatro estados de oxidação: arsenato (AsO_4^{3-}), arsenito (AsO_3^{3-}), arsina (AsH_3) e o As, sendo que o arsenato e o arsenito são as espécies mais solúveis. A arsina e o metal As podem ser encontrados em ambiente fortemente redutor, os trivalentes, em ambiente anaeróbico e moderadamente redutor, e os pentavalentes predominam em meios ricos em oxigênios e aeróbicos (Sullivan & Aller, 1996; Viraraghavan et al., 1999; Azevedo & Chasin, 2003).

Desta forma o arsênio forma sulfetos, sulfatos, arseniats, sulfossais e ocorre em óxidos e hidróxidos de ferro.

De acordo com a forma química, os compostos de arsênio se apresentam na ordem decrescente de toxicidades: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar, sendo que, o arsenito é cerca de 10 vezes mais tóxico que o arseniato (Suner et al., 1999; Viraraghavan et al., 1999; Azevedo & Chasin, 2003; Lollar 2004).

3.3.1.3- Ocorrência e distribuição na natureza

O arsênio está presente nas rochas nos solos, na água, no ar e nos organismos vegetais e animais e por consequência no homem.

O arsênio é encontrado na maioria das rochas. Em rochas ígneas, a concentração de arsênio alcança <1-15 mg/kg, com um valor médio de 2 mg/kg, em arenito e calcário <1-20 mg/kg. Em folhelho, argilito e filito encontrou-se concentração alta de 900 mg/kg, e em rochas fosfática a concentração está acima de 200 mg/kg (O'Neill, 1990).

É encontrado associado a vários tipos de minérios como ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio, na forma de vários minerais. É majoritário em cerca de 245 minerais dos quais 60 % são arseniats, 20 % são sulfetos e sulfossais e os 20 % restantes são arsenitos, arsenetos, óxidos e arsênio elementar (Onishi & Wedepohl, 1969; Watts & Teel, 2004). A arsenopirita (FeAsS) é o mineral mais comum de arsênio, associado a depósitos minerais com sulfetos (Boyle & Jonasson, 1973; WHO, 2001).

O arsênio pode também se apresentar como constituinte menor de outros sulfetos como pirita, galena e outros minerais como feldspato, apatita, magnetita, ilmenita. A máxima concentração de arsênio já encontrada em área mineralizada foi de 100 mg/kg. Em sedimentos argilosos pode atingir até 13 mg/kg⁻¹ (WHO, 2001).

Embora os minerais e os compostos formados por arsênio sejam muito solúveis, a sua formação é condicionada pela forte adsorção aos minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e, pela matéria orgânica (Kabata-Pendias, 1984; Sullivan & Aller, 1996; Lollar, 2004).

As concentrações de arsênio em água do mar não poluídas são da ordem de 1-2 µg/l, principalmente como arsenatos nas formas H_2AsO_4^- , $\text{H}_3\text{AsO}_4^{2-}$ e arsenitos H_3AsO_3 , que são as espécies químicas mais solúveis; já nos organismos marinhos acumulam-se em quantidades consideráveis de compostos arseno-orgânicos. Muitos desses compostos presentes em sistema

biológico são menos tóxicos e se apresentam na forma de arsenobetaina ($((\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$), a qual constitui a maior fonte de arsênio em alimentos marinhos (Welch et al., 1988; Suner et al., 1999; Barra, 2000 a e b).

Alguns compostos arsênicos são relativamente voláteis com um fluxo significativo na atmosfera para a contaminação ambiental. Estima-se que o fluxo de arsênio liberado para o meio ambiente é cerca de 73.540 ton/ano, onde 60 % é de origem natural, principalmente das erupções vulcânicas e o restante é derivado de origem antropogênica (Chilvers & Peterson, 1987¹ apud WHO, 2001; Azevedo & Chasin, 2003). As principais fontes de contaminação antropogênica são as fundições de metais não-ferrosos, produção de energia a partir de combustíveis fósseis, incluindo o carvão e o uso de agrotóxicos (Azevedo & Chasin, 2003).

3.3.1.4- Principais usos e aplicações

Os compostos de arsênio foram muito utilizados até a metade do século XX para tratamento de leucemia, asma crônica, etc. Na década de 1970, na medicina ocidental, o seu uso foi praticamente abolido com o advento da penicilina (ATSDR, 2000). Ultimamente, renasceu o interesse na utilização de arsenito de sódio a 1 % (solução de Fowlers) no tratamento de leucemia promielocítica aguda (Soignet et al., 1998; WHO, 2001).

Na agricultura, desde a metade do século XIX até meados do século XX, compostos inorgânicos de arsênio foram utilizados em culturas de algodão, maçãs e de batata para eliminar lagarta e combater as ervas daninhas (ATSDR, 2000), caindo em desuso devido à alta toxicidade, problemas de envenenamento acidental e com aparecimento de outros agrotóxicos mais eficientes (Azevedo, 2003). Para promover o crescimento de animais, como aves e suínos, são misturados nas rações compostos arilarseniais (ácido p-aminofenilarsônico) (Azevedo, 2003).

¹ CHILVERS, D. C. PETERSON, P.J. 1987. Global cycling of arsenic. In: HUTCHINSON, T.C. MEEMA, K.M. Editors. Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment. Scope. v.31. p.279-301.

3.3.1.5- Transporte e transformação no ambiente.

O arsênio pode ser lançado na atmosfera tanto por causas naturais como pela atividade humana, em geral por processos com grandes desprendimentos de calor, como fundições, usinas geradoras de eletricidade, incêndios florestais e atividades vulcânicas. Processos biológicos como a biometilação e redução microbiana também contribuem para a carga de arsênio na atmosfera, gerando compostos metilados voláteis de arsênio e arsina (Sullivan & Aller, 1996; Azevedo, 2003).

3.3.1.6- Arsênio na saúde humana

A ingestão diária de arsênio varia de acordo com os hábitos alimentares de cada população cultural. Os alimentos que apresentam níveis mais elevados de arsênio são os frutos do mar como crustáceos, moluscos e peixes (Van Dokkun et al., 1989).

A carga corpórea de arsênio em geral é devida à ingestão de alimentos e bebidas. Devido ao hábito alimentar, os japoneses ingerem cerca de 273 µg de arsênio diariamente, cinco vezes maior do que aquele que não tem hábito de alimentar-se com frutos do mar (Yamauchi & Fowler, 1999² apud Azevedo & Chasin 2003). A água pode ser uma fonte significativa de arsênio, por exemplo, no sudeste asiático a população consome água contendo arsênio natural com níveis superiores aos recomendados pela OMS, que é de 10 µg/L, e apresentam problemas de intoxicação crônica ao arsênio (Azevedo & Chasin, 2003).

Estudos realizados na Índia no oeste de Bengal em autópsias de pessoas expostas ao arsênio, que ingeriram alimentos ou água contaminada, mostram altas concentrações do elemento em tecidos, cabelos e unhas e pouca acumulação em vísceras (Liebscher, 1968; Brune et al., 1980; Gerhardsson et al., 1988; Guha Mazumder et al., 1998; Guha Mazumder, 2000). No sangue, a concentração é centenas de vezes menores que nas vísceras. A concentração de arsênio nos órgãos decresce na seguinte ordem: fígado > rins > músculos > coração > baço > pâncreas >

² YAMAUCHI, H. FOWLER, B.A. 1999. Toxicity and metabolism of inorganic and methylated arsenicals, em NRIAGU, J.O. Arsenic in the environment part II, p. 35-53 John Wiley & Sons New York.

pulmões > cérebro > pele > sangue (Benramdane et al., 1999; Azevedo & Chasin, 2003). Crianças autopsiadas mostraram teores altos de arsênio no fígado, rins e cérebro, devido à ingestão de arsênio pela mãe na trigésima semana de gestação, indicando tendência da acumulação do arsênio no epitélio nervoso do embrião em desenvolvimento provocando a malformação no feto (ATSDR, 2000; Azevedo, 2003).

Análises realizadas no leite materno por cromatografia e espectrofotômetro de absorção atômica por geração de hidreto em pessoas expostas à arsênio em dois vilarejos na região norte da Argentina, detectaram arsênio tanto na forma inorgânica quanto orgânica. Isso demonstra que a contaminação ocorreu logo após exposições alimentares ou através de água contaminada (Grandjean et al., 1995; Concha et al., 1998).

3.3.2- Mercúrio

3.3.2.1- História

A relação entre o homem e o mercúrio é muito antiga. Na pré-história o homem utilizava o cinábrio (HgS), para desenhar sobre as paredes das cavernas, nos objetos de argilas e em pinturas faciais. Os povos antigos utilizavam-no como produto terapêutico no tratamento de doenças nos olhos, ouvidos, pulmões, intestinos e para provocar contrações uterinas. Seus efeitos tóxicos eram então ainda desconhecidos. Os hindus e chineses já o utilizavam, acreditando que era afrodisíaco e tinha propriedade medicamentosa para prolongamento da vida. Assim, na tentativa de assegurar a imortalidade, vários imperadores morreram de mercurialismo pela ingestão constante do metal (D'itri, 1972; Queiroz, 1995; Yamada et al., 1997; Azevedo & Chasin, 2003). Os gregos desde 500 a.C., já conheciam o mercúrio e suas propriedades de formação de ligas com a maioria dos metais preciosos e alguns de transição. Tanto o cinábrio como o mercúrio começaram a ser extraídos de minas há mais de 2.300 anos (Graeme & Pellock, 1998; Azevedo, 2003).

Os romanos perceberam o perigo que o mercúrio causava à saúde e a vida e, por isso, enviavam escravos e condenados para trabalharem nas minas de extração do metal (Weber, 1983; Azevedo & Chasin, 2003). No século XVI, o mercúrio e seus compostos foram empregados na tentativa de cura de quase todas as doenças, gerando polêmicas na classe médica.

No final da Idade Média, a natureza física e química do mercúrio era ainda desconhecida. Foi somente a partir do século XVIII que se iniciou a descoberta de suas propriedades físicas e químicas (Queiroz, 1995; Azevedo & Chasin, 2003), sendo o primeiro elemento químico a fazer parte de legislação para controle de doença causada em trabalhadores de mina (Azevedo & Chasin, 2003).

3.3.2.2- Características do mercúrio

O mercúrio é o único metal encontrado no estado líquido em temperatura ambiente. Existe em 2 estados de oxidação: +1 (íon mercurioso, Hg^+) e 2+ (íons mercúrico, Hg^{2+}) que formam diversos compostos. Ele pode ser encontrado na forma elementar que é a forma mais volátil dos compostos mercuriais seguido do dimetilmercúrio (Azevedo, 2003).

Esse elemento na presença de ouro, prata, cálcio, sódio, potássio, cádmio, latão, dentre outros, forma amálgamas.

O mercúrio metálico tanto a frio quanto a quente libera fumos altamente tóxicos, o que o torna responsável por uma das causas de contaminação ambiental. Quando aquecido na temperatura de 390 °C, na presença de cálcio seja na forma de carbonatos, óxidos ou sulfatos, forma amálgama e, reagindo com carbeto de sódio, cobre, lítio e rubídio, produz reações exotérmicas violentas (Azevedo & Chasin, 2003).

3.3.2.3- Ocorrência e distribuição na natureza

O mercúrio é um elemento raro, encontrado em pequenas concentrações nos vários compartimentos da natureza e sendo mais freqüentes em calcários, arenitos, serpentinitos, andesitos, basaltos e riolitos. O principal mineral-minério de mercúrio é o cinábrio, HgS (Clayton & Clayton, 1982).

Os principais ambientes e fontes naturais de cinábrio e Hg nativo são as emissões de vulcões e evaporação de corpos aquáticos (WHO, 1991). Pela atividade humana incluem:

exploração de depósitos minerais sulfetados, queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e seus derivados), incineração de dejetos industriais e processamento de metais (WHO, 1989).

Tanto o mercúrio natural como o antropogênico podem sofrer transformação no meio ambiente. A forma inorgânica apresenta uma toxicidade relativamente baixa, mas este é transformado na forma mais tóxica (metilmercúrio CH_3Hg^+) nas camadas superiores do sedimento, nos ambientes aquáticos, rios e lagos. No entanto, se as condições de pH forem adequadas, o mercúrio será transformado em dimetilmercúrio (Hutchinson & Meema, 1987; Hansen & Danscher, 1997; Azevedo, 2003; Lollar, 2004).

As concentrações de mercúrio na água do mar variam de 0,2 a 2,4 ng/L (WHO, 1991), enquanto que nos rios e lagos as variações são de 0,1 a 100 ng/L (USEPA, 1997³ apud Azevedo, 2003).

A emissão de mercúrio tanto natural como antropogênica está na forma inorgânica, e a maior parte dessa emissão se apresenta na forma de vapor atmosférico (Kothny, 1973). As estimativas de emissão de mercúrio apresentam muitas discrepâncias. Diversas publicações calculam que a emissão natural é equivalente a antropogênica. Outras estimativas sugerem que as atividades humanas tenham aumentado a quantidade de mercúrio na atmosfera; algumas outras sugerem que a fonte natural seja dominante (Fitzgerald et al., 1984).

3.3.2.4 - Principais usos e aplicações.

O mercúrio embora seja extremamente tóxico, é usado em diversas áreas como: agricultura, odontologia, pintura, metalurgia e mineração. Também é usado em laboratórios, em pesquisas químicas, físicas e biológicas, em equipamentos de raios-x, medicamentos, e ainda em diagnósticos de câncer dos rins e cérebros com o uso do radioisótopo ^{203}Hg (Azevedo, 2003; Peruzzo & Canto, 1998).

O mercúrio deixou de ser usado em algumas áreas como agricultura, saúde, pintura, etc., devido seus efeitos nocivos sobre trabalhadores envolvidos (Azevedo & Chasin, 2003).

³ USEPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; 1997. Mercury study report to Congress: Heath effects of mercury and mercury compounds. v. 5.

3.3.2.5- Mercúrio na saúde humana

A exposição do homem ao mercúrio se dá através do consumo de alimentos, especialmente frutos do mar como crustáceos, moluscos e peixes de água salgada. Diversas populações (Japão, Dinamarca, Holanda (ilha Faroe), Canadá etc.) que consomem grandes quantidades de peixes têm apresentado problemas de saúde, causados por ingestão de alimentos com metilmercúrio (Hutchinson & Meema, 1987; Azevedo & Chansin, 2003). O problema de saúde pode ser crônico, resultado de efeito cumulativo após longo período de exposição, ou agudo, por meio de alta dosagem. Os efeitos também variam desde simples alergias, a mal-estar, a distúrbios de variável gravidade nos aparelhos urinário, digestivo, respiratório e circulatório. Os problemas mais graves são resultantes de envenenamento por compostos orgânicos de mercúrio (Azevedo, 2003; Azevedo & Chansin, 2003).

Embora o mercúrio seja tóxico, ele não era considerado perigoso devido a sua dificuldade de reação. Assim, no passado, toneladas de mercúrio metálico foram despejadas em rios, no mar e em lagos. Pensava-se que aí permaneceria inalterado, sem causar dano algum. Porém, as bactérias presentes converteram o mercúrio em metilmercúrio (CH_3Hg^+), passando pela cadeia alimentar via peixes até o homem, onde podem agir de forma fatal sobre o sistema nervoso (Jensen & Jernelov, 1969⁴ apud Azevedo & Chansin, 2003).

3.3.3- Selênio

3.3.3.1- História

O selênio foi descoberto em 1817, na Suécia por Jacob Berzelius na câmara de chumbo em uma fábrica de ácido sulfúrico (Rheinboldt, 1988⁵ apud Azevedo, 2003). Suas aplicações foram voltadas para área da indústria eletrônica e era considerado em certos estudos como elemento traço sem nenhum papel biológico, apesar de Marco Pólo, em 1295, durante sua viagem ao oeste da China, ter relatado o caso de uma doença animal que hoje se atribui a uma contaminação por selênio (Azevedo, 2003).

⁴ JENSEN, S. & JERNELOV, A. 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature (lond.)*, v. 223, p. 753-754.

⁵ RHEINBOLT, H. 1988. História da Balança e A Vida de J. Berzelius. Nova Stella Editorial. EDUSP (co-editora) ed. São Paulo, Brasil.

A toxicidade do selênio foi descoberta na década de 1930. Nesse período, houve uma epidemia não identificada que atingiu animais que ingeriram vegetais cultivados em áreas com quantidades elevadas deste elemento no solo (WHO, 1987).

A importância do selênio para a saúde só foi reconhecida recentemente (1935), quando os chineses descobriram a capacidade do selênio para curar a doença de Keshan, uma cardiomiopatia infantil (Klapec et al., 1998).

3.3.3.2- Características do selênio

O selênio é raramente encontrado em seu estado nativo, e combina-se com metais e não metais para formar compostos orgânicos e inorgânicos.

O comportamento do selênio no ambiente é similar, em muitas circunstâncias, ao do arsênio. Ele ocorre naturalmente em diversos estados de oxidação (-2; +2; +4 e +6) e é por isso sensível a oxi-redução. O selênio tem comportamento análogo aos compostos de enxofre orgânico existentes na natureza. O selênio elementar apresenta menores riscos de causar incêndios ou explosões que o enxofre (WHO, 1987; Kirk-Othmer, 1992; Azevedo & Chasin, 2003). Os selenetos comportam-se semelhantemente aos sulfetos como, por exemplo, H_2Se e o H_2S são gases tóxicos de odor semelhante a alho podre, sendo que o H_2Se é mais forte e mais ácido (Azevedo & Chasin, 2003).

3.3.3.3- Ocorrência e distribuição na natureza

O selênio ocorre em todos os ambientes, porém sua distribuição é irregular. É raro nas rochas ígneas e nas rochas metamórficas. Em rochas sedimentares como arenito, calcário e fosforitos encontram-se na faixa de $1\text{-}100\text{ mg kg}^{-1}$ (WHO, 1987). É encontrado em excesso em alguns folhelhos negros com cerca de 600 mg kg^{-1} , como compostos orgânicos ou adsorvidos. Por exemplo, na Irlanda, há solos orgânicos derivados de folhelhos negros com concentração extremamente alta, com cerca de 1.200 mg kg^{-1} ; também em algumas rochas fosfáticas há

concentrações que atingem 300 mg kg^{-1} (Jacobs, 1989⁶ apud Lollar, 2004; Watts & Teel, 2004). Em solos bem drenados, derivado de rochas calcárias e arenosas, é encontrado em concentração relativamente baixa (Watts & Teel, 2004).

Grandes concentrações de selênio e arsênio estão muitas vezes associadas à fração argila, com óxidos de ferro (Lollar, 2004).

O selênio não forma depósito mineral comercial, sendo obtido como subproduto do refino de outros metais. A abundância natural na crosta terrestre está em torno de $0,05$ a $0,09 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. O Se é encontrado em piritas e marcassitas em rochas sedimentares. Em águas naturais, ocorre em baixas concentrações ng/L (WHO, 1987; Kirk-Othmer, 1992; Azevedo & Chasin, 2003).

Metilação, formação de hidretos, compostos de ferro e enxofre desempenham um importante papel no ciclo do selênio. A volatilização microbiológica de selênio orgânico, particularmente o dimetilseleneto ($\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$), é conhecida por ser um importante fator na diminuição do selênio em alguns solos e águas ricos em selênio (Oremland, 1994; Frankenberger & Arshad, 2001). O fitoplâncton pode também promover a produção de compostos gasosos de selênio em ambientes marinhos (Amouroux et al., 2001; Watts & Teel, 2004).

3.3.3.4 - Principais usos e aplicações

Em função das descobertas referentes à importância do selênio para a vida, geólogos estão controlando a concentração do selênio em solos agricultáveis de algumas regiões e a biodisponibilidade na planta e em animais (Watts & Teel, 2004). Esta biodisponibilidade está sendo determinada por diferentes fatores, incluindo pH, condições redox, textura do solo, mineralogia e matéria orgânica. Diversas técnicas estão disponíveis para avaliar a disponibilidade no solo. A mais usada é solubilizar o selênio com água (Jacobs, 1989; Fordyce et al., 2000a e b).

⁶JACOBS, L.W. 1989. Selenium in Agriculture & the Environment. In *Soil Science Society of America*. Special Publication, 23. Soil Society of America.

O selênio entra nos solos em concentrações em nível de traço através dos fertilizantes fosfáticos, pesticidas e fungicidas (Jacobs, 1989; Frankenberger & Benson, 1994; Watts & Teel, 2004).

A maior parte do selênio que se processa é utilizada na indústria eletrônica, na indústria de vidros, na forma de seleneto de cádmio, para fabricar a cor vermelho-rubi; em processos de reprodução xerográfica e receptores de raios-x, também é utilizado como antioxidante em óleos lubrificantes, como desgaseificante na indústria metalúrgica, agente oxidante em certas reações e como catalisador em indústrias farmacêuticas (Azevedo & Chasin, 2003)

Os compostos de selênio podem ser adicionados aos sulfetos de cádmio para formar pigmentos, os quais são utilizados em indústrias de plásticos e de cerâmicas. O sulfeto de selênio é empregado em xampus anticaspa e o selênio radioativo (^{75}Se) em diagnóstico de doenças dos pâncreas (Azevedo & Chasin op. cit.).

3.3.3.5- Transporte e transformação no ambiente

Em decorrência da distribuição irregular no ambiente, há regiões com excesso de selênio e outras com baixa. Nos solos derivados de rochas ígneas foram encontrados os teores mais baixos de selênio, enquanto naquelas derivadas de rochas sedimentares, os mais altos (WHO, 1987; Lollar, 2004).

O selênio pode ser liberado para cadeia trófica a partir da decomposição de rochas e fração de seus solos e também por atividade vulcânicas ou, pela atividade humana, através da combustão de carvão, óleo e atividades metalúrgicas (cobre, chumbo e níquel) (WHO, 1987).

Os compostos de selênio se encontram dissolvidos na água ou depositados nos sedimentos de fundo de bacias. Obviamente as formas mais solúveis e potencialmente mais móveis de selênio são aquelas que podem se acumular na cadeia alimentar (Azevedo & Chasin, 2003; Watts & Teel, 2004). Assim as concentrações de selênio em plantas e animais refletem as concentrações deste nos solos e sedimentos (Watts & Teel, 2004).

3.3.3.6- Selênio na saúde humana

O selênio tem efeitos tanto benéficos como maléficos a vida humana. A ingestão excessiva, acima de 50-150 mg ao dia, e a exposição a altos valores (1mg/m^3), podem causar problemas na saúde humana como: desordem no sistema nervoso, náuseas, vômitos e diarreia etc. (WHO, 1987, Kirk, 1992; Azevedo & Chasin, 2003). O selênio também tem sido caracterizado como carcinogênico em humanos e, ao mesmo tempo, anticarcinogênico. Em animais, o excesso de selênio pode afetar a produção de espermatozóides (Azevedo, 2003; Watts & Teel, 2004). Estudos recentes têm reportado que na China, nos últimos anos, não tem havido toxicidade de selênio em humanos. Porém, os animais continuam mostrando problemas de saúde como resultado da alta concentração de selênio no meio ambiente (Yang et al., 1983; Fordyce et al., 2000a e b; Watts & Teel, 2004).

O selênio interage com vários elementos químicos essenciais (Ca, K, Mg, Cu, Zn, Fe, S, P, I, Mn) ou tóxicos (Hg, As, Pb, Ag, Cd, Ni) e algumas vitaminas (Vitamina A, Vitamina E, Vitamina C), algumas dessas interações repercutem na toxicidade ou na deficiência. O selênio pode inibir a toxicidade do mercúrio em sua forma orgânica como o metilmercúrio, mostrando ser elemento de proteção contra intoxicação por mercúrio (Azevedo & Chasin, 2003; Watts & Teel, 2004). Por outro lado, interagindo com as vitaminas A e E previne o desenvolvimento de tumores e a terapia da Síndrome de Imunodeficiência Adquirida (AIDS) (Delmas-Beauvieux et al., 1996; Bianchi & Antunes, 1999).

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- TRABALHO DE CAMPO

4.1.1- Pré-campo

O desenvolvimento deste trabalho consistiu de pesquisas bibliográficas sobre as características geológicas da região, aspectos sociais das comunidades que é formada principalmente de agricultores, catadores de caranguejos e pescadores para conhecer um pouco mais da história, formação da região, hábitos alimentares e organização social. Além disso, baseou-se em pesquisas realizadas em outros manguezais do Brasil e do mundo que envolvia coleta, manipulação, acondicionamento e análise de caranguejo e cabelo, assim como, informações sobre amostragem, análises químicas e mineralógicas de sedimentos, para que não houvesse perdas das informações que se desejava buscar nesta pesquisa.

4.1.2- Campo

Na área de estudo foram realizados dois transectos (P1 e P2), para coletas de amostras em perfis nos sedimentos. Nestes transectos e nos seus perfis foram coletados amostras de sedimentos, vegetais (folhas de *Rhizophora mangle*) e caranguejos *Ucides cordatus* (Figura 8).

O transecto P1 está localizado rio abaixo do rio Marapanim, no final do Funil Estuarino. Situa-se em uma estrutura lobular de planície lamosa, desenvolvida por vegetação de manguezal (*Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa*). Neste transecto de 1000 m foram realizados 05 perfis verticais nos sedimentos, equidistantes de 200 m entre si (P1- 200, 400, 600, 800 e 1000) (Figura 9).

No transecto P2, com 400 m, localizado na parte sul do Funil Estuarino, próximo o continente, com forte influência fluvial e características salobras, influenciadas pela maior vazão do rio, foram realizados 2 perfis nos sedimentos (P2-200 e 400), com as mesmas distâncias do sítio anterior.

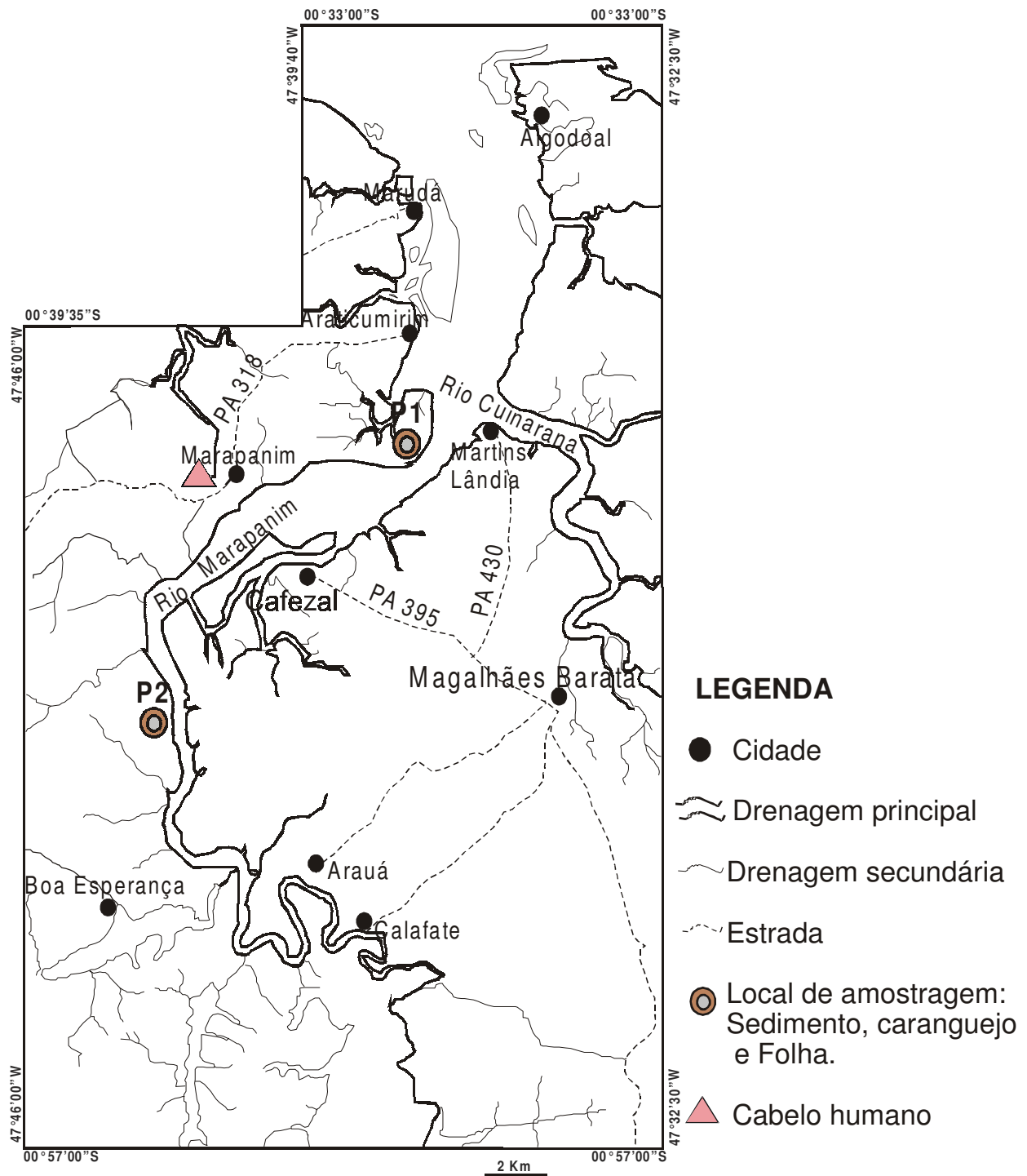


Figura 8- Localização dos transectos P1 e P2, onde foram estabelecidos os perfis de coletas das amostras.

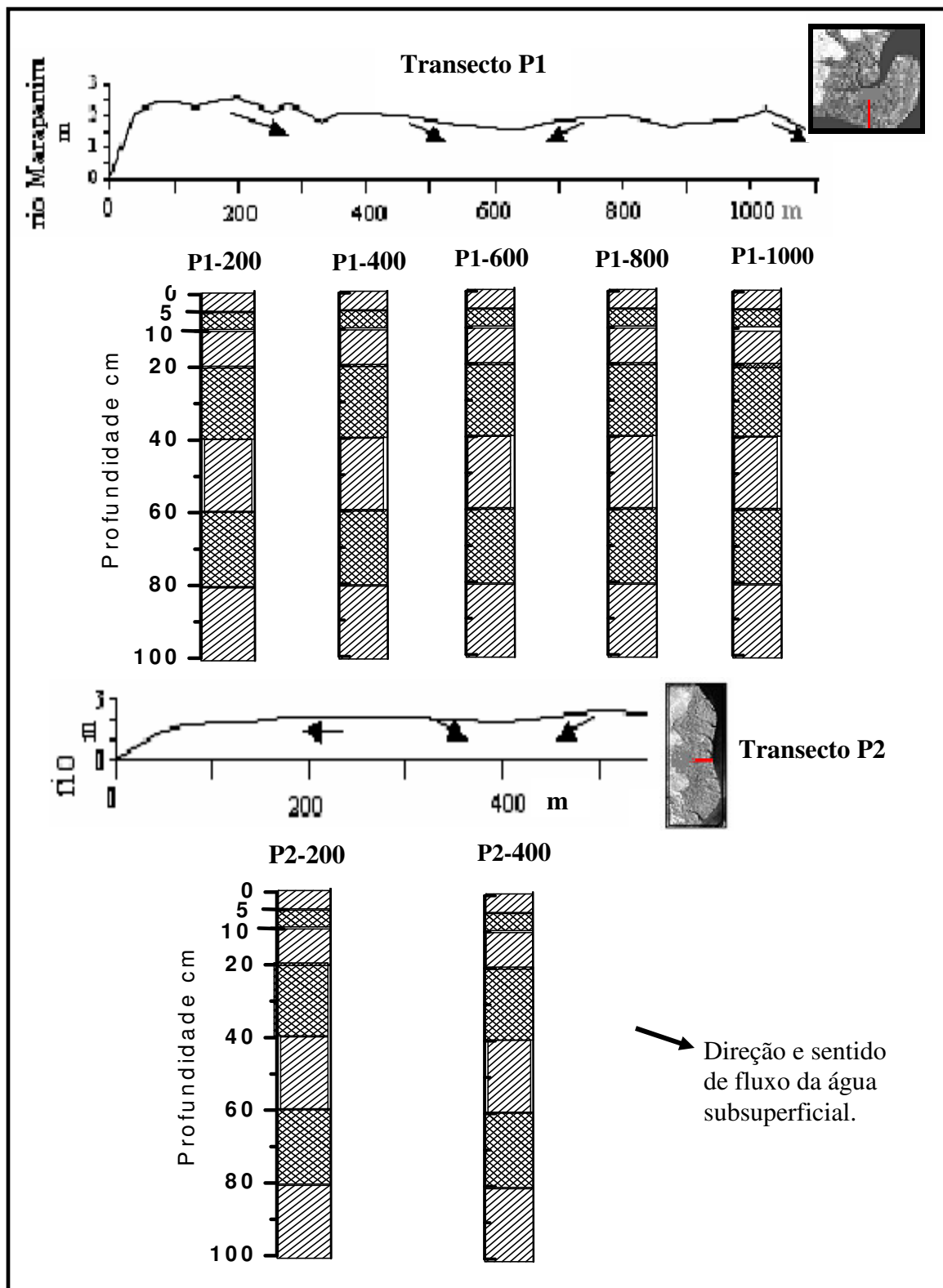


Figura 9- Intervalos de amostras nos sedimentos

4.1.3- Amostragem

4.1.3.1- Sedimentos

As amostras de sedimentos de manguezal dos transectos P1 e P2 foram coletadas em maré baixa, no final do período chuvoso (junho/2002), utilizando testemunhador cilíndrico metálico, com capacidade para coletar testemunhos de até 100 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. Em cada transecto foram feitos dois furos verticais de 5 cm de diâmetro e 100 cm profundidade cada, a uma distância de 10 cm entre eles. Os testemunhos foram tomados seções nos intervalos de 0-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm, daí sucessivamente sempre a intervalos de 20 cm (Figura 9).

Os testemunhos do furo, que se destinaram à análise química, foram envoltos em filmes plásticos de PVC e congelados. As amostras do segundo furo destinadas a análises físico-químicas e químicas, foram envoltas em papel de alumínio e colocadas em calhas de fibra de vidro. No laboratório de campo foram submetidas às medições de salinidade, pH e Eh (mV)

(Figuras 10 e 11).



Figura 10 – Amostras de sedimentos do manguezal de Marapanim



Figura 11 - Laboratório de campo

4.1.3.2- Caranguejos

Os caranguejos foram capturados em abril/2003 pelo método de braceamento (coleta com o braço) nos transecto P1 perfis P1-400 e 1000 e no transecto P2 perfil P2-400. No laboratório de campo, fez-se a limpeza da parte externa de cada animal, consistindo na retirada da lama, lavagem com água corrente e água destilada. Em seguida procedeu-se às medições de comprimento, largura da carapaça (paquímetro) e o peso úmido total. A carapaça do animal foi aberta com uma tesoura de aço inoxidável de ponta fina e romba e com uma pinça de aço inoxidável foram retiradas as partes correspondentes ao hepatopâncreas e aos músculos. Em seguida as amostras foram armazenadas em potes de vidro esterilizados e congeladas a -10 °C (Figuras 12, 13 e 14).



Figura 12- Coleta de caranguejos



Figura 13- Medições dos caranguejos



Figuras 14- Separação das partes do caranguejo (hepatopâncrea e músculo).

4.1.3.3- Folhas de *Rhizophora mangle*

As amostras de folhas de *Rhizophora mangle* foram obtidas nos mesmos locais onde foram coletados os caranguejos. No transecto P1, perfil P1-400 e 1000 e P2 no perfil P2-400. As folhas foram coletadas (serapilheira) da espécie adulta e lavadas com água corrente e água deionizada, para remover as partículas de sedimentos aderidas. As folhas foram secas a temperatura ambiente e armazenadas em sacos de papel de Kraft.

4.1.3.4- Cabelos humanos

As coletas de cabelo foram realizadas em habitantes da periferia da cidade de Marapanim e os ribeirinhos do município de Marapanim (junho/2002), seguindo as normas recomendadas pelo Hair Analysis Standardization Board (Pozebon et al., 1999) e por Campos & Pivetta (1993). A coleta foi acompanhada pela agente de saúde do município Sra. Márcia Araújo Brigido.

O cabelo foi retirado da região da nuca, acima do pescoço com 1 cm de distância do couro cabeludo e armazenado em envelope de papel Kraft, com identificação do doador. Informações sobre cada doador foram registradas em fichas contendo dados sobre: local de residência, idade, sexo, hábitos alimentares e cor de cabelo. Alguns critérios foram estabelecidos para a escolha de doador: (1) ser morador da região por longo tempo, (2) não ter feito tratamento com cosméticos no cabelo e (3) estar clinicamente normal (avaliado pela agente de saúde). Foram selecionados 48 doadores (crianças de 1 a 12 anos; jovens de 13 a 19 anos e adultos acima de 20 anos).

4.2- TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

4.2.1- Preparação do material

Todos os frascos para acondicionamento das amostras e as vidrarias foram colocados em banho com detergente neutro (EXTRAN 20 %) por um dia. Em seguida, lavados com água corrente e destilada depois, foram imersos em uma solução de HNO_3 10% por 24 h, lavados novamente com água corrente e destilada e descontaminados com uma solução de KMnO_4 0,5 % em H_2SO_4 1N e cloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) 10 %, por último, lavados em água corrente e água MillQ Plus. Este procedimento foi realizado no Laboratório de toxicologia da SAMAM/IEC.

As amostras de sedimentos foram secas em salas climatizadas e as amostras de tecidos dos caranguejos foram liofilizadas no laboratório de química do Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG). Posteriormente, ambas foram pulverizadas em gral de ágata.

As amostras de cabelo foram lavadas para remoção da poeira, suor e gordura, com água e acetona /EXTRAN (1 % v/v)/ água Milli-Q, e armazenadas em potes de vidro e secas em estufa a

60 °C, método desenvolvido por IAEA (*Internacional Atomic Energy Agency*) (Pozebon et al., 1999).

4.2.2- Medidas dos parâmetros físico-químicos.

A salinidade, pH e Eh (mV) das amostras de sedimentos de manguezal foram medidas *in situ*; o pH pela inserção direta do eletrodo de vidro, e o Eh (mV) pelo eletrodo de platina, no sedimento, utilizando-se um potenciômetro digital portátil de marca, METROHM HM744 (Garrels & Chirst, 1965; Baltzer, 1982; Marius, 1985). A salinidade foi obtida por refratômetro de campo manual de marca Atago. Para isso, tomou-se uma pequena quantidade de amostra de sedimento, e dela foi extraída, sob pressão, um pequeno volume (gotas) de água intersticial para leitura.

4.2.3- Análise granulométrica

Foram pesados cerca de 50 g de cada amostra em beakers, com adição de 400 mL de água destilada e agitada por 5 minutos no aparelho de ultra-som para fazer a desagregação da amostra. Em seguida, as amostras foram peneiradas em peneiras de 0,062 mm para retirada da fração mais grosseira (fração areia). Após isso, as amostras foram levadas à centrífuga para separar a fração silte/argila, sob condições de 1000 rpm durante dois minutos, para evitar a floculação do material, adicionou-se pirofosfato de sódio (anti-floculante). O precipitado obtido (fração silte) foi seco a uma temperatura de 50 °C e posteriormente pesado. O material retido em suspensão (argila) foi posto novamente na centrífuga para precipitar sob condições de 2000 rpm, durante 10 minutos e, em seguida, levado à estufa sob temperatura de 50 °C. As análises foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia do Centro de Geociências da UFPA.

As análises granulométricas foram tratadas com auxílio do software SYSGRAN 2.4, adotando-se a classificação de Folk & Ward (1957), a qual baseia-se nas medidas de diâmetro médio das partículas, grau de seleção, grau de assimetria e curtose, calculada com base em dados

extraídos de curvas acumulativas de distribuição de frequência das amostras de sedimentos (Suguio, 1973).

4.2.4- Análises mineralógicas

4.2.4.1- Identificação mineralógica por difração de raios-x (DRX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-x do Centro de Geociências da UFPA, utilizando difratômetro Philips PW 3710 equipado com anodo de cobre ($Cu\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), com monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45 KV, 40 mA, respectivamente. Os registros foram obtidos no intervalo de 5° a 65° com leituras de 2θ para as amostras totais pulverizadas, e no intervalo 3° a 36° para amostras de argilominerais. A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software APD (PHILIPS) e o Minerva, com banco de dados do ICDD - *International Center for Diffraction Data*.

Para a determinação dos argilominerais, pesou-se em um becker de 200 mL, cerca de 10 g de amostras, adicionou-se 75 mL de água destilada, 25 mL de pirofosfato de sódio (anti-floculante), e manteve-se por 3 minutos em aparelho de ultra-som, para desagregar a amostra. A solução foi transferida para tubos de polietileno, em seguida, levados à centrifugação (1000 rpm / 2 min).

O material retido em suspensão (fração argila) foi levado novamente à centrífuga por 3 vezes seguidas, sob 1500 rpm, durante 10 minutos cada. Da suspensão obtida, pipetou-se cerca de 2 mL sobre uma lâmina de vidro, onde o material que aderiu à lâmina foi submetido a três varreduras de raios-x (orientada, glicolada e aquecida).

A primeira varredura foi para as lâminas orientadas e secas à temperatura ambiente; a segunda deixou-se por 24 horas em dessecador com etilenoglicol e novamente submetido à difração. Segundo Brown (1972) e Thorez (1976) essa forma de tratamento leva a uma melhor detecção quantitativa e qualitativa dos minerais; e a terceira foi submetida a um aquecimento durante 2 horas a uma temperatura de 550°C (Brown *op cit*).

A identificação dos minerais foi feita por comparação entre os difratogramas dos três tipos de lâminas com auxílio da literatura (Moore & Reynolds, 1989).

4.2.4.2- Determinação semiquantitativa dos argilominerais

A determinação semiquantitativa dos argilominerais foi feita com base no método de Gomes (1988), onde o percentual de cada fase foi calculado pela área do pico da reflexão basal, dividido pelos respectivos poderes refletivos. Os quocientes obtidos foram convertidos em percentuais relativos considerando sua soma igual a 100 %.

A cristalinidade da caulinita foi determinada com base no método de Hinckley (1963), utilizando o software desenvolvido por Carneiro (2003).

4.2.4.3- Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Os grãos foram colocados em um suporte, secos com temperatura controlada e metalizados com ouro, com auxílio do aparelho EMITEC K550, sob vácuo de 3×10^{-1} bar e corrente de 25 mA. As análises foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 1450, controlado por software, obtendo-se imagens para observações micromorfológicas e texturais e análises químicas semiquantitativas através de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP). Essas análises foram feitas no laboratório do Museu Paraense Emilio Goeldi.

4.2.5- Análises Químicas

4.2.5.1- Determinação da matéria orgânica

Foi determinada em amostras secas, em temperatura ambiente (28°C), por via úmida, segundo metodologia para sedimentos marinhos argilosos (Loring & Rantala, 1992).

A quantidade de carbono orgânico nos sedimentos foi determinada de acordo com o método de Wallkey-Black (1947). O método consiste na oxidação do carbono orgânico com dicromato de potássio em meio ácido (H_2SO_4 concentrado + K_2CrO_7). O excesso de dicromato (mistura oxidante) é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal. A oxidação do cloreto (Cl^-) pode ser prevenida pelo uso de Ag_2SO_4 na mistura de digestão.

Foram pesados cerca de 0,1 g de sedimentos em erlenmeyer de 500 ml, e adicionados 10 mL da solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$ 1N) e 20 mL da solução ($H_2SO_4 + Ag_2SO_4$). Após um período de 30 minutos, a solução foi diluída para volume de 200 mL de água destilada, adicionando-se 10 mL de ácido fosfórico 85 % (H_3PO_4), 0,2g de fluoreto de sódio (NaF) e 15 gotas de indicador difenilamina. A solução foi titulada com sulfato ferroso amoniacal 0,5 N, resultando uma cor verde amarronzada, passando para uma coloração mais esverdeada e finalmente cinza azulado. Neste ponto, acrescentou-se 10 a 20 gotas de solução ferrosa, resultando em uma cor verde brilhante que atingiu o ponto de virada.

O cálculo para obtenção dos resultados da matéria orgânica foi feito de acordo com a seguinte equação:

$$\% M_{org} = 10 (1 - T/S) \times F \quad (4.1)$$

S = Padronização do Branco (volume de solução ferrosa).

T = Titulação da amostra (Volume de solução ferrosa).

F = Fator.

N = Normalidade.

Calculou-se o fator derivado a partir da seguinte equação:

$$F = (1N) \times (12/ 4000) \times 1,72 \times (100/ \text{peso da amostra}) = 1,03 \quad (4.2)$$

Para obtenção dos teores do carbono orgânico, utilizou-se da equação numérica.

$$\%C_{org} = \%M.O. /2 \quad (4.3)$$

Essas análises foram realizadas no laboratório de química do Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG).

4.2.5.2 - Composição química total: elementos maiores e elementos-traço de sedimentos.

A composição química total dos sedimentos foi realizada por fusão alcalina com cerca de 0,5 g de amostras. A sílica foi determinada pelo método gravimétrico, utilizando o tetraborato de lítio como fundente misturado na amostra e solubilização ácida. Para os teores de Al_2O_3 , foi usado o método da titrimetria através da complexação pelo EDTA, como indicador a ditizona. A Perda ao fogo (P.F.) foi determinada a 1000 °C.

Os métodos espectrofotométricos (absorção no visível) foram utilizados para determinação dos elementos: Ti, Fe e P através do espectrofotômetro da marca Beckman, modelo DU-6, do laboratório de Análises Químicas do CG-UFPA. Os teores de K, Na, Mg e Ca a determinação foi feita através de espectrofotometria por absorção atômica de chamas.

Para determinação dos elementos-traço total (Tabela 1), pesou-se 0,5 g de sedimentos. Em seguida, foram processados de acordo com o método analítico modificado por Förstner & Wittmann (1983), adicionando-se ácidos fortes ($\text{HF} + \text{HClO}_4$). Esse é um método de solubilização que extrai quase completamente o teor de traços metálicos incorporados às estruturas cristalinas dos minerais. As amostras foram analisadas por espectrofotometria da absorção atômica de chamas (Tabela 1), no laboratório de análises químicas do Centro de Geociências da UFPA.

Para comparação dos resultados 5 g de cada mostra de sedimentos foram enviadas para Actlabs Laboratories – Ltd, no Canadá. A abertura total foi feita através de fusão com metaborato/tetraborato de lítio e solubilização ácida. A determinação dos elementos foi feita por espectrometria de massa, com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) segundo o método Codes Lithogeochem Standard Package e materiais de controle W2 e WHG-1 (ACTLABS Group Website, 2000).

4.2.5.3 - Composição química parcial: elementos maiores e elementos-traço em sedimentos, folhas e caranguejos.

A composição química parcial dos sedimentos foi feita utilizando-se cerca de 5 g de amostras e digeridas com água régia. A determinação dos elementos (Tabela 1) foi realizada através de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS no Acme Analítical Laboratories Ltd do Canadá e Actlabs Laboratories – Ltd, no Canadá.

Para composição química das folhas e caranguejos pesou-se cerca de 0,2 g de amostras pulverizadas em tubos ensaio, adicionou-se 3 mL de HNO₃ 65 %, e 1 mL HCl, por 12h. Em seguida a solução foi levada a um bloco digestor a 90 °C, por 45 minutos, e então resfriado a temperatura ambiente. Após o resfriamento, foi aferida com água Milli-Q para 25 mL. Em seguida, os elementos foram determinados através de espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES) simultâneo, com visão radial VISTA MPX, VARIAN, no laboratório de toxicologia do Instituto Evandro Chagas (IEC) (Tabela 1).

4.2.5.4- Determinação de metais biodisponíveis

Para determinação das concentrações da fração biodisponível dos metais pesados foi pesado 0,2 g de sedimentos. As amostras foram processadas de acordo com a metodologia de Duinker & Nolting (1976)⁷ apud Nolting et al (1996), que segue um processo de lixiviação com HCl 0,1N durante um período de 16 horas sob agitação continua à temperatura ambiente. Após isso, as amostras foram levadas à centrífuga sob condições de 1000 rpm para decantação dos sólidos em suspensão. Logo após, as soluções foram filtradas e aferidas a 25 mL, os metais (Tabela 1) determinados no laboratório de toxicologia do IEC pelo mesmo método já descrito anteriormente.

⁷ DUINKER, J. C. & NOLTING, R. F. 1976. Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, the North Sea Bight and Dutch Wadden Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 10: 71-102.

4.2.5.5- Determinação de mercúrio total.

A digestão das amostras de sedimentos, folhas, caranguejos e cabelos foi feita com uma mistura de HNO_3 e HClO_4 (1:1), H_2SO_4 e H_2O , em balão volumétrico de 50 mL e levada à chapa aquecedora a uma temperatura de 220 °C, por 20 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, os balões foram aferidos com água Milli-Q e homogeneizados.

O mercúrio disponível em solução na forma iônica foi determinado com analisador de mercúrio, modelo *Automatic Mercury Analyze* Hg-3500, fabricante *K.K. SANSO S.L.K.* Utilizou-se uma solução redutora de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10%) em meio básico (NaOH 5N), para promover a oxidação do mercúrio para Hg^{2+} . O limite de detecção foi de 1 ng/g de Hg (massa absoluta).

Todas as amostras foram analisadas em duplicatas. Construiu-se uma curva de calibração das soluções padrões de 0,0; 0,2; 0,4; 0,8; ng mL⁻¹ e realizou-se as leituras de branco dos reagentes. Como materiais de referência, foram utilizados padrões de amostras certificadas, submetidas às mesmas condições das amostras deste estudo. Os resultados obtidos mostraram-se concordantes com os materiais de referência certificados: IAEA-SL1 (*Internacional Atomic Energy Agency*), ($1,3 \pm 4,3 \mu\text{g g}^{-1}$) para sedimentos, Dorm-2 (*Dogfish Muscle Certified Reference Material*) ($4,64 \pm 0,26 \mu\text{g g}^{-1}$) para caranguejos IAEA-085 ($23,2 \pm 0,8 \mu\text{g g}^{-1}$) para cabelos humanos.

Essas análises foram realizadas no laboratório de toxicologia do Instituto Evandro Chagas por espectrofotômetro de absorção atômica com geração de vapor a frio (EAA-VF/G), segundo o método de Akagi & Nishimura (1990).

4.2.5.6- Determinação de selênio total

A digestão das amostras de sedimentos e caranguejos foi feita com 5 mL de HNO_3 65%, em tubos de ensaio, deixando-se em repouso por 12 h; a solução foi aquecida em bloco digestor a 150 °C por 45 minutos e agitados de 15 em 15 minutos. Após o resfriamento, adicionou-se 0,5 mL de H_2O_2 e levou-se ao bloco digestor por 30 minutos à temperatura de 150 °C. Em seguida, após esfriamento, adicionou-se 5 mL de HCl (1,2 N) à temperatura de 100 a 120 °C, por 30

minutos, para reduzir Se (VI) a Se (IV). A solução foi aferida a 20 mL com água Mill-Q após resfriamento à temperatura ambiente.

Amostras também foram digeridas em duplicatas. Os materiais de referência foram submetidos às mesmas condições das amostras deste estudo e apresentaram resultados concordantes com os de certificação: IAEA-SL1 (*Internacional Atomic Energy Agency*), ($2,8 \pm 4,3 \mu\text{g g}^{-1}$) para sedimentos, Dorm-2 (*Dogfish Muscle Certified Reference Material*) ($1,4 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$) para caranguejos IAEA-085 ($1,07 \pm 0,96 \mu\text{g g}^{-1}$) para cabelos humanos.

Essas análises foram realizadas no laboratório de toxicologia do Instituto Evandro Chagas por espectrofotômetro de absorção atômica por geração de hidretos (EAA-GH), marca Varian 220-VGA, segundo o método preconizado pelo Dr. Andréas Martens (CF/USP), modificado no laboratório da SAMAM/IEC.

O selênio total em folhas foi determinado no laboratório Astratom Pesquisas e Análises Ltda., por espectrometria de massa por plasma acoplado induzido (ICP-MS), equipamento modelo UltraMass – Varian. Todas as análises apresentaram valores abaixo do limite de detecção pelo método analisado.

4.2.5.7- Determinação de arsênio total.

Para determinação do arsênio em amostras de sedimentos, folhas e caranguejos, adicionou-se às amostras 3:1 mL de HNO_3 e HCl concentrado, em tubos de ensaio, deixando-se em repouso por ± 12 horas. Em seguida, levadas ao bloco de digestão a uma temperatura de até 95°C , por cerca de 50 minutos, e agitados em intervalos de 15 minutos, até o desaparecimento dos fumos. A solução límpida e resfriada em temperatura ambiente, foi aferida para um volume final de 20 mL, usando água Milli-Q.

Foi retirada uma alíquota de 5 mL da solução estoque para um balão volumétrico de 50 mL e adicionado 4 mL de HCl concentrado, deixando em repouso por 5 minutos em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 5 mL de solução aquosa a 10% de uréia, deixando novamente em repouso por mais 5 minutos em banho de gelo. E, finalmente, adicionou-se 2,5 mL de solução aquosa a 10% de KI, deixando em repouso por mais 45 minutos em banho de gelo para reduzir o As^{5+} para As^{3+} e aferimento com água Mill-Q. Esta pré-redução foi executada pelo uso do sistema de solução iodeto de potássio em presença de solução do HCl.

Para a determinação do As utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica, no qual a solução foi purgada através da bomba peristáltica num fluxo de 7 mL por minuto e misturada automaticamente através de um misturador, com solução aquosa de NaBH_4 (0,6 %) + NaOH (0,5 %) e HCl (1:1) para que ocorresse a geração dos hidretos. Em seguida, em um separador gás-liquido, os hidretos foram carregados com gás argônio até uma célula de quartzo, com aquecimento contínuo em chama de ar acetileno, colocada sobre o queimador do espectrômetro de absorção atômica onde ocorreram as etapas de atomização e detecção do arsênio.

As amostras, também foram digeridas em duplicatas. Os materiais de referência apresentaram resultados similares com os materiais de referência certificados: IAEA-SL1 (*Internacional Atomic Energy Agency*), $(24,7 \pm 30,5 \mu\text{g g}^{-1})$ para sedimentos, Dorm-2 (*Dogfish Muscle Certified Reference Material*) $(1,1 \pm 18,0 \mu\text{g g}^{-1})$ para caranguejos.

Essas análises foram realizadas no laboratório de toxicologia do Instituto Evandro Chagas por espectrofotômetro de absorção atômica por geração de hidretos (EAA-GH), marca Varian 220-VGA, segundo o método EPA-3010 (*Environmental Protection Agency*), com limite de detecção no intervalo de 450 $\mu\text{g/L}$ e 750 $\mu\text{g/L}$,

4.2.5.8- Mineralograma capilar

Cerca de 0,12g de amostras de cabelos foram colocadas em tubos de ensaio de 15 mL, no qual adicionou-se 1,2 mL de HNO_3 67% ultrapuro, deixando em repouso por 12 horas. Em seguida, a solução foi levada a banho-maria por 1 hora. À solução resfriada, adicionou-se 0,6 mL de peróxido de hidrogênio p.a, deixando-se por mais 1 hora no banho-maria. Após resfriamento, foi aferida com água MillQ para 14 mL.

A determinação de elementos tóxicos, nutrientes e adicionais (Tabela 1) do mineralograma capilar foi conduzida no laboratório da Astratom Pesquisas e Análises Ltda por espectrometria de massa por plasma acoplado induzido (ICP-MS), equipamento ULTRAMASS- VARIAN.

Tabela 1–Sumário dos métodos e laboratórios analíticos utilizados neste estudo.

Elementos analisados	Matriz	Métodos	Laboratórios
Química total: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , MnO, Perda ao fogo, Ba, Sr, Zr, Cr, V, Rb, Zn, Ni, Cu, Co, Y, Nb, Sc, Ga, Th, Sn, Cs, As, U, Ge, Be, W, Tl, Sb, Se, In e Terras Raras.	Sedimentos	ICP-MS (Fusão alcalina com tetraborato e tetraborato de lítio)	Actlabs
Química total: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O, TiO ₂ , MnO, Perda ao fogo, Cr, Ni, Cu, Co.	Sedimentos	EAA (Fusão alcalina com tetraborato e tetraborato de lítio)	UFPA/PA
Química parcial: Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, Na ₂ O, MgO, K ₂ O, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , MnO, S, Ba, Sr, Zr, Cr, V, Rb, Zn, Ce, Ni, Cu, Co, Y, Nb, Li, Sc, Ga, Pb, B, Th, Hf, Sn, Cs, As, U, Ge, Be, Mo, Ta, W, Sb, Cd, Ag, Se, In, Hg, Hf, Hg e Terras raras.	Sedimentos	ICP-MS (água régia)	Actlabs e ACME
Química parcial e biodisponível: Si, Al, Fe, Mg, Ti, Mn, Ba, Sr, Zr, V, Mo, Zn, Ni, Cu, Co, Sn, As, Se, e Hg.	Sedimentos, folhas de <i>Rhizophora mangle</i> e caranguejos	EAA-GH, EAA-VF(Hg) e ICP-OES (água-régia e HCl 0,1N)	IEC/PA
Se	Folhas de <i>Rhizophora</i>	ICP-MS	Astratom
Hg	Cabelos humanos	EAA-VF(Hg)	IEC/PA
Mineralograma capilar - Elementos Tóxicos: Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni, Tl, U; Elementos nutrientes: Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Fe, Mn, Co, Cr, V, Mo, B, I, L, P, Se, Sr, S e Elementos adicionais: Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W, e Zr.	Cabelos humanos	ICP-MS	Astratom

ACME - Acme analytical laboratórios Ltd/Canadá

Actlabs - Activation Laboratórios Ltd/Canadá

Astratom Pesquisas e Análises Ltda./ Brasil

IEC- Instituto Evandro Chagas – Laboratório de Toxicologia do Setor de Meio Ambiente – SAMAM/IEC - Belém - PA.

UFPA - Universidade Federal do Pará - Laboratório do Centro de Geociências

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- ASPECTOS GERAIS DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos do manguezal estudado nestes perfis têm aspecto lamoso com colorações cinza escura (2,5Y 5/1 a 10YR 4/1), e manchas marrons amareladas (10YR 6/3) no topo (Figura 15).

Os perfis P1-200, 800, 1000 e P2-200 aparecem até o intervalo de 40 cm ligeira coloração marrom, com um mosqueamento sutil é interpretado como produto de oxidação de minerais de ferro e a cor cinza escura até a profundidade amostrada, apresentando restos de raízes grossas (5 mm) parcialmente decompostas. Por outro lado o perfil P1-600 a zona oxidada é menos espessa e aparece no intervalo de 0-10 cm (Figura 16).

Os perfis P1-400 e P2-400 estão topograficamente abaixo que os demais perfis, provavelmente por isso sejam constantemente inundados, compostos apenas por material cinza escuro e rico em matéria orgânica detrítica.

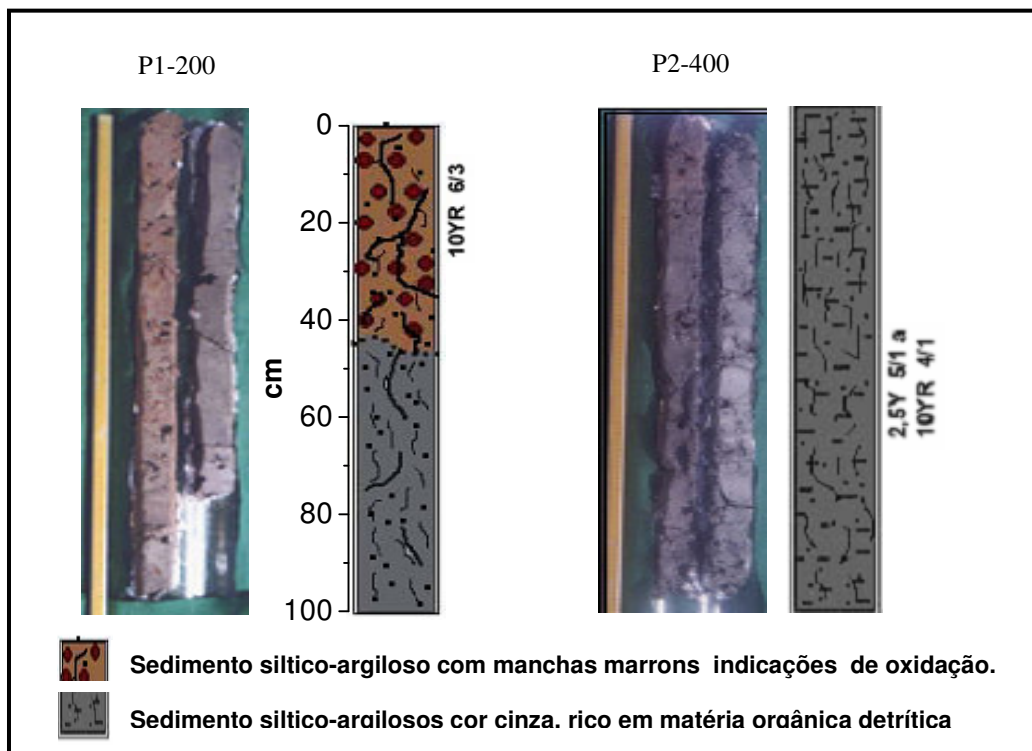


Figura 15- Mostrando a sequência litológica do furo P1-200 e P2-400, apresenta a coloração marrom indicativo de oxidação e outro sem oxidação.

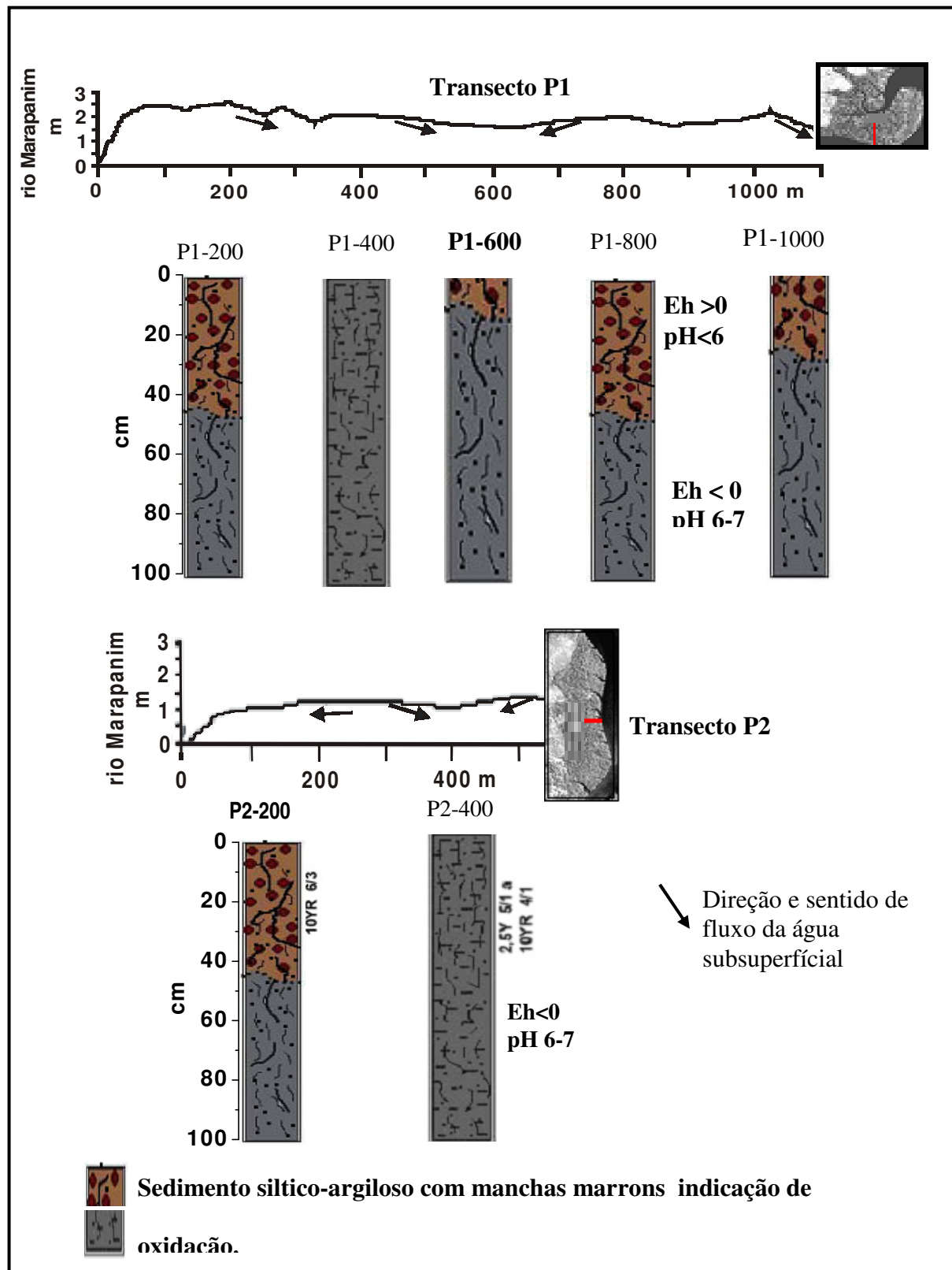


Figura 16- Perfis litológicos nos transectos realizados no manguezal.

5.1.1- Granulometria

Os sedimentos do transecto P1 são principalmente siltico-argilosos a argilo-siltosos enquanto os do transecto P2 tendem ser mais siltoso (Figura 17).

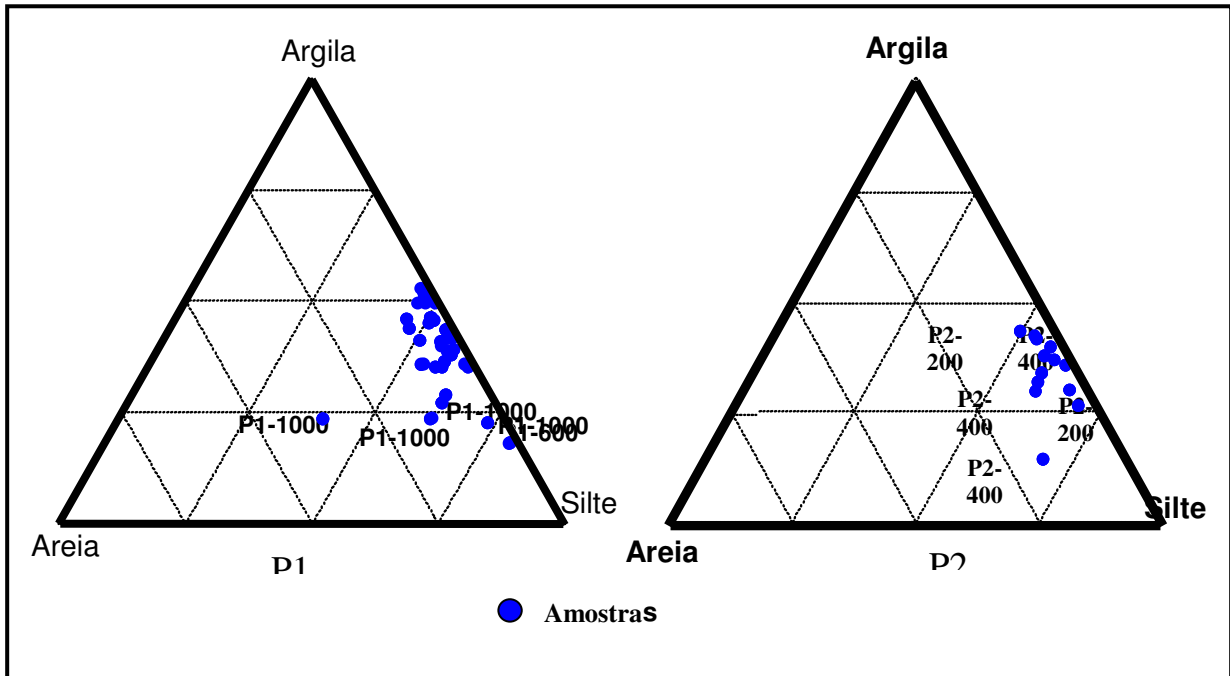


Figura 17- Distribuição granulométrica nos diagramas de Shepard (1954) dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os diâmetros médios dos grãos se encontram entre 0,0078 a 1,0 mm, indicativo de baixa energia (Suguio, 1973; Bezerra 1987) (Tabela 2). O grau de seleção variou de 1,0 a 2,6, caracterizando sedimentos pobremente a muito pobremente selecionados. O grau de assimetria variou de + 0,1 a 0,37, classificando-os como assimétricos positivos a muito positivos, típicos de ambientes de baixa movimentação e de acúmulo de sedimentos finos (Folk & Ward 1957; Duane, 1967; Bezerra 1987). Os valores de curtose variaram de 0,73 a 0,89, tipo platicúrticos.

Tabela 2- Análise de frequência dos dados granulométricos para os transectos P1 e P2.

Parâmetros	Transecto P1	Transecto P2
Diâmetro médio das partículas (em mm)	silte fino a médio (0,0078 a 0,0156). localmente: silte grosso a areia muito fina (0,031 a 0,0625)	silte médio (0,0156) localmente: silte grosso a areia muito grossa (0,031 a 1,0)
Grau de seleção	pobrememente selecionados (1,0 - 1,9). localmente: pobrememente selecionados a muito pobrememente selecionados (2-2,6)	pobrememente selecionados (1,0 -1,9). localmente: pobrememente selecionados a muito pobrememente selecionados (1,4-1,9)
Grau de assimetria	assimétricos positivos a muito positivos (+ 0,1-0,37)	assimétricos positivos a muito positivos (+ 0,1-0,37)
Curtose	platicúrticos (0,73-0,89)	platicúrticos (0,74-0,88) (mesocúrticos a leptocúrticos)

A distribuição da granulometria nos transectos é praticamente similar para todos os perfis, com tendência ao aumento de areia em profundidade. A única exceção foi observada no P1-1000, com elevação de areia e ainda em P2-400 (Figura 18). Estes dois perfis estão situados nas zonas mais distantes das margens indicando a influência dos bancos de areia e ambiente de maior energia de sedimentação.

O padrão granulométrico observado no manguezal de Marapanim é compatível com a maioria dos sedimentos de manguezais descrito por Prada-Gamero (2001).

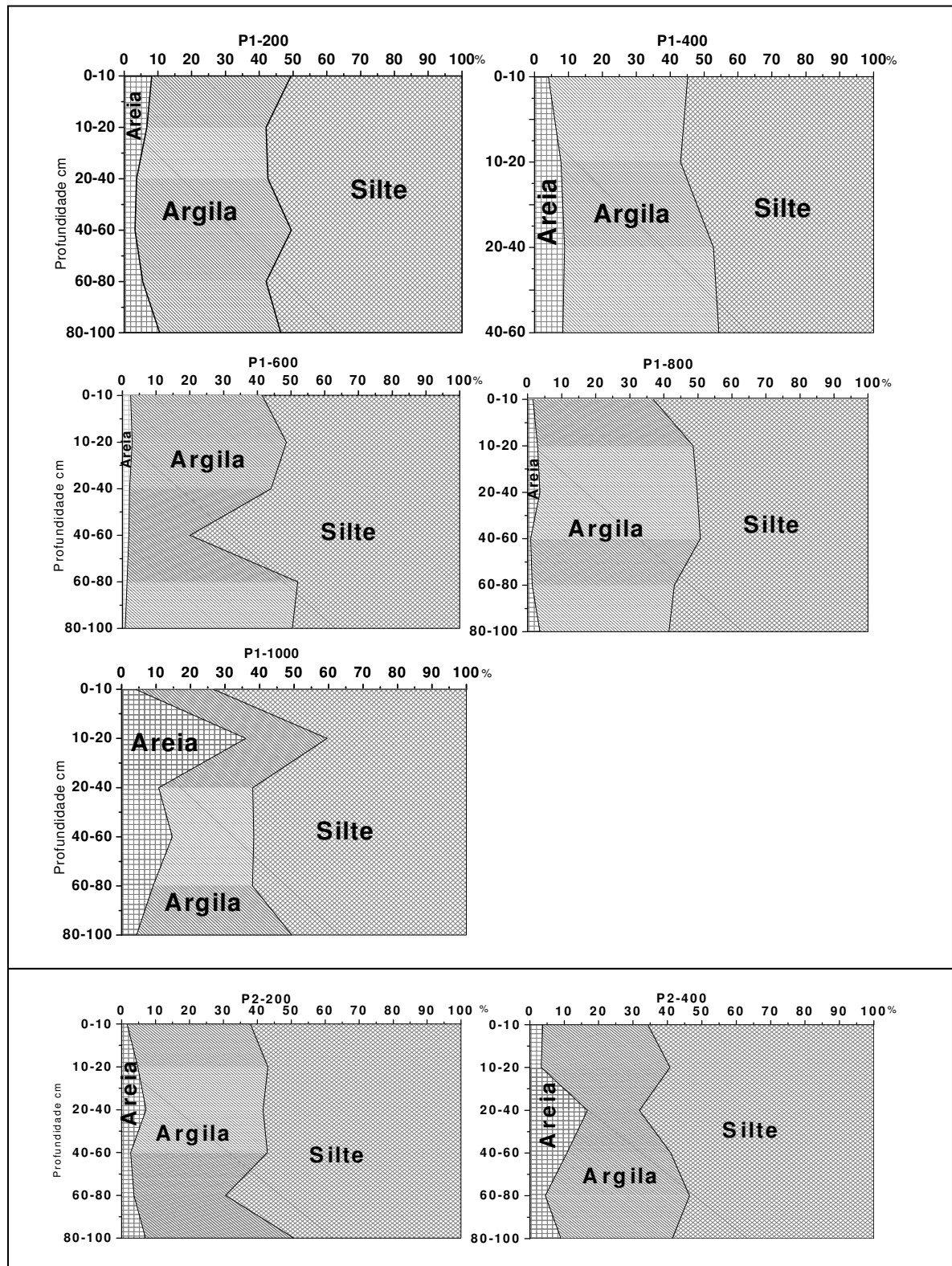


Figura 18- Distribuição granulométrica dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.1.2 - Caracterização mineralógica

5.1.2.1- Os sedimentos da área fonte: Formação Barreiras.

Os sedimentos da área fonte, Formação Barreiras (Figuras 19 e 20), são compostos por quartzo (mineral dominante), caulinita e illita, esta em pequena proporção, além de hematita. São acessórios zircão e turmalina, raramente ilmenita. Essa mineralogia é semelhante àquela determinada por Góes (1981) e Rossetti et al. (1989) para essa Formação em outras regiões do Pará.

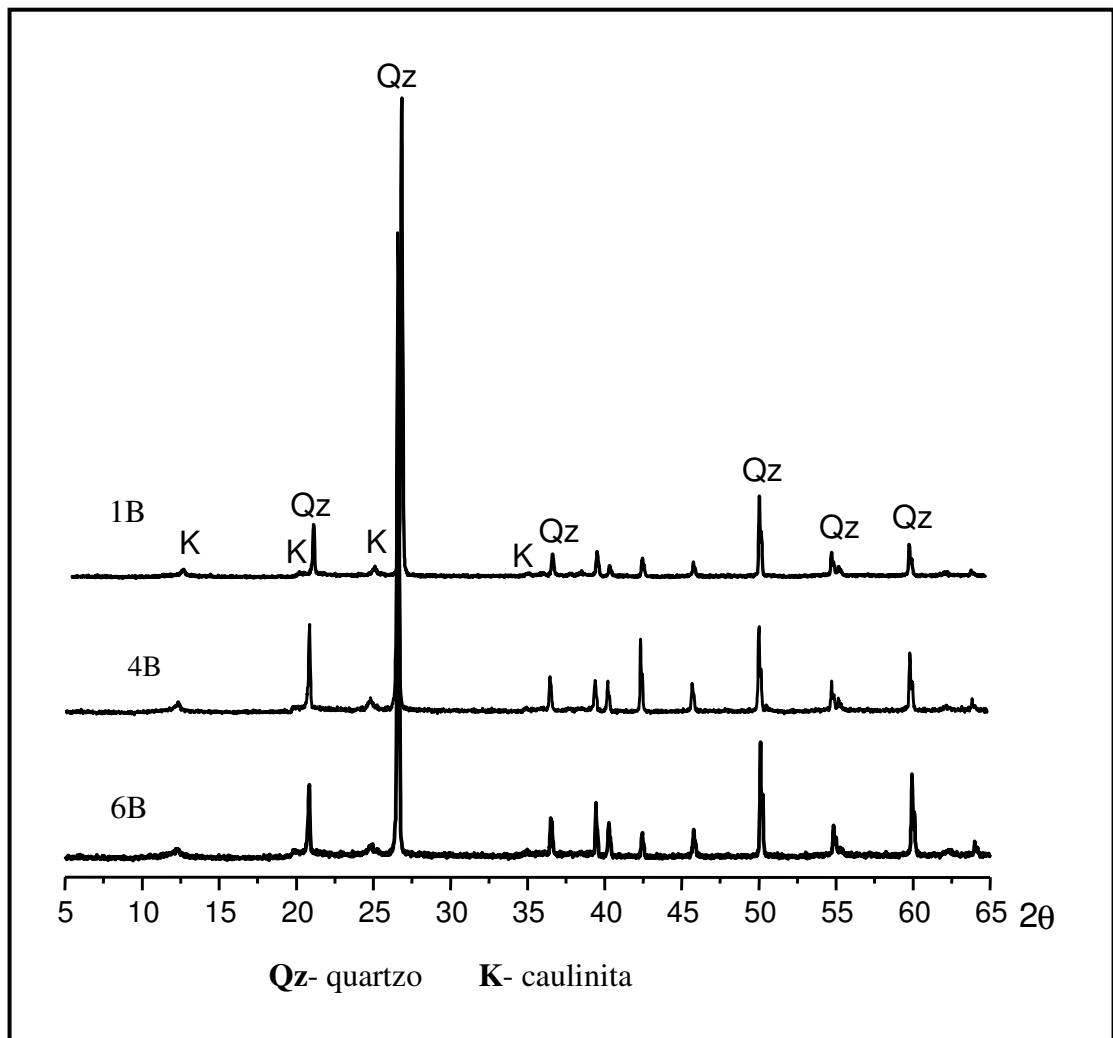


Figura 19- Difratoograma de raios-X em amostras totais dos sedimentos da Formação Barreiras mostrando os seus principais minerais, quartzo e caulinita.

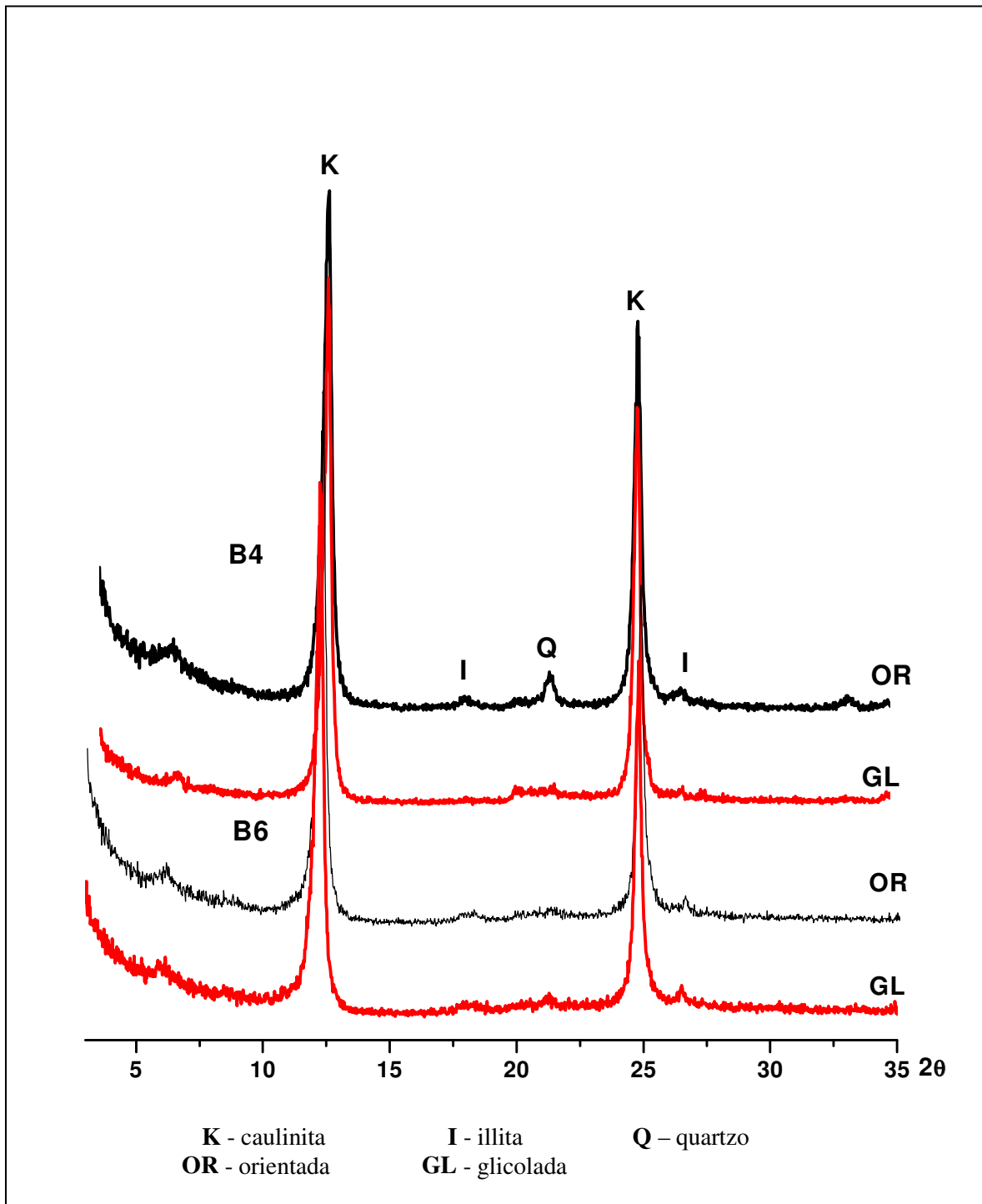


Figura 20- Difrátogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos da Formação Barreiras e tratados com glicol.

5.1.2.2- Os sedimentos de manguezal

Os sedimentos do manguezal de Marapanim são constituídos por quartzo, caulinita, esmectita e illita, sendo caulinita e quartzo os mais abundantes. Ocorrem ainda pirita, halita, jarosita e K-feldspato. Os difratogramas de raios-X mostram ainda picos de baixa intensidade, que infelizmente não foram identificados (Figuras 21 e 22).

As figuras 23 e 24 mostram a caracterização dos minerais de argila, caulinita, esmectita e illita. Medidas semiquantitativas indicam em média 64 % caulinita, 29 % esmectita e 7 % illita, no transecto P1, e 74 % caulinita, 23 % esmectita e 3 % illita, no transecto P2. Nesses transectos os valores de caulinita diminuem com a profundidade, enquanto os da esmectita aumentam; a illita não apresenta um claro padrão, embora tenha ligeira tendência a aumentar com a profundidade (Figura 25). Portanto a caulinita é o mineral de argila predominante no manguezal estudado. Seu grau de cristalinidade variando de 0,4 a 1,0, com média de 0,5, é menor do que o da caulinita da Formação Barreiras com 0,85 a 1,44, média de 1,0, sugerindo que ao chegar ao ambiente de manguezal começa a perder cristalinidade, e então se decompõem.

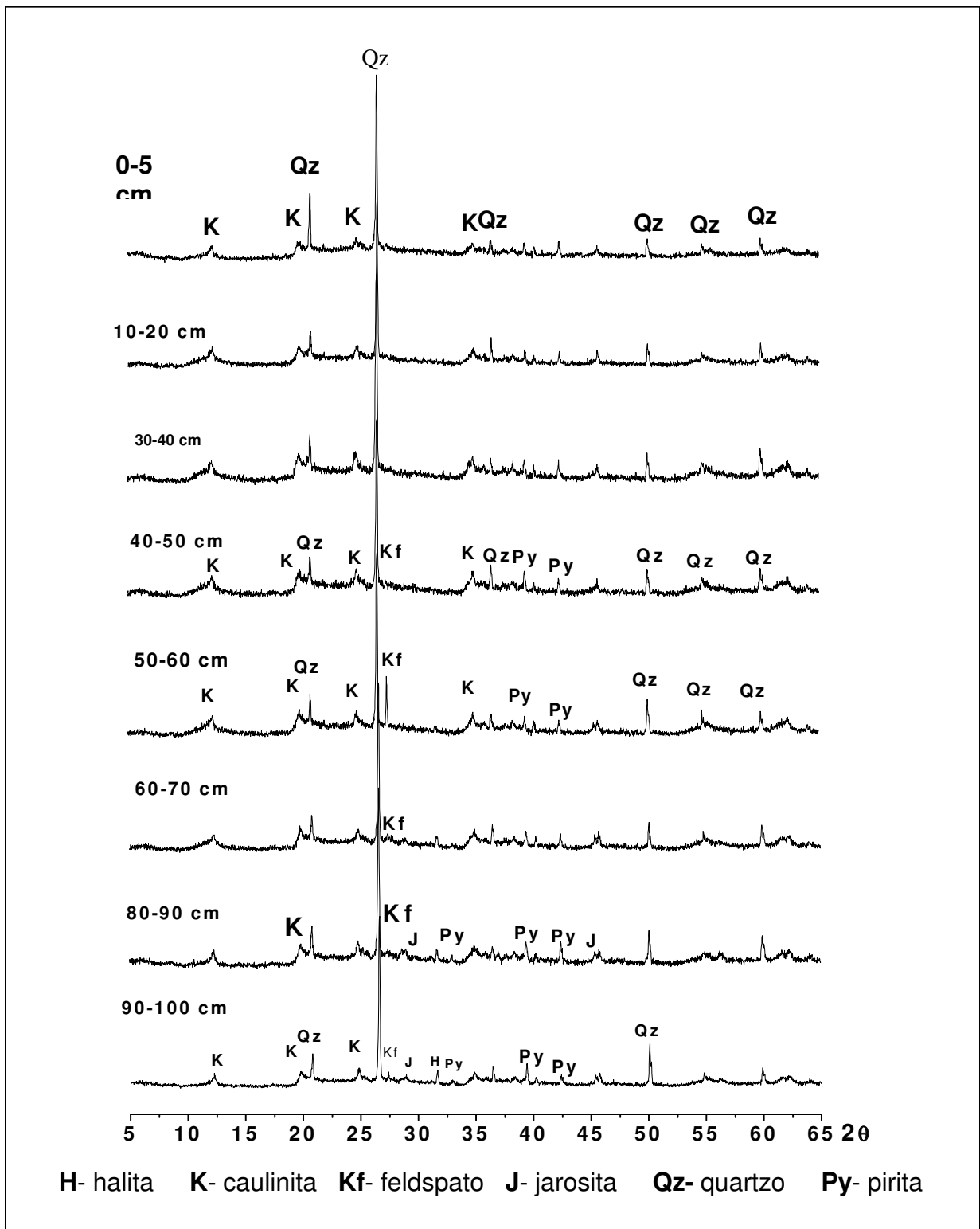


Figura 21- Difratoograma de raios-x em amostras totais no perfil P1-1000, mostrando os seus principais minerais.

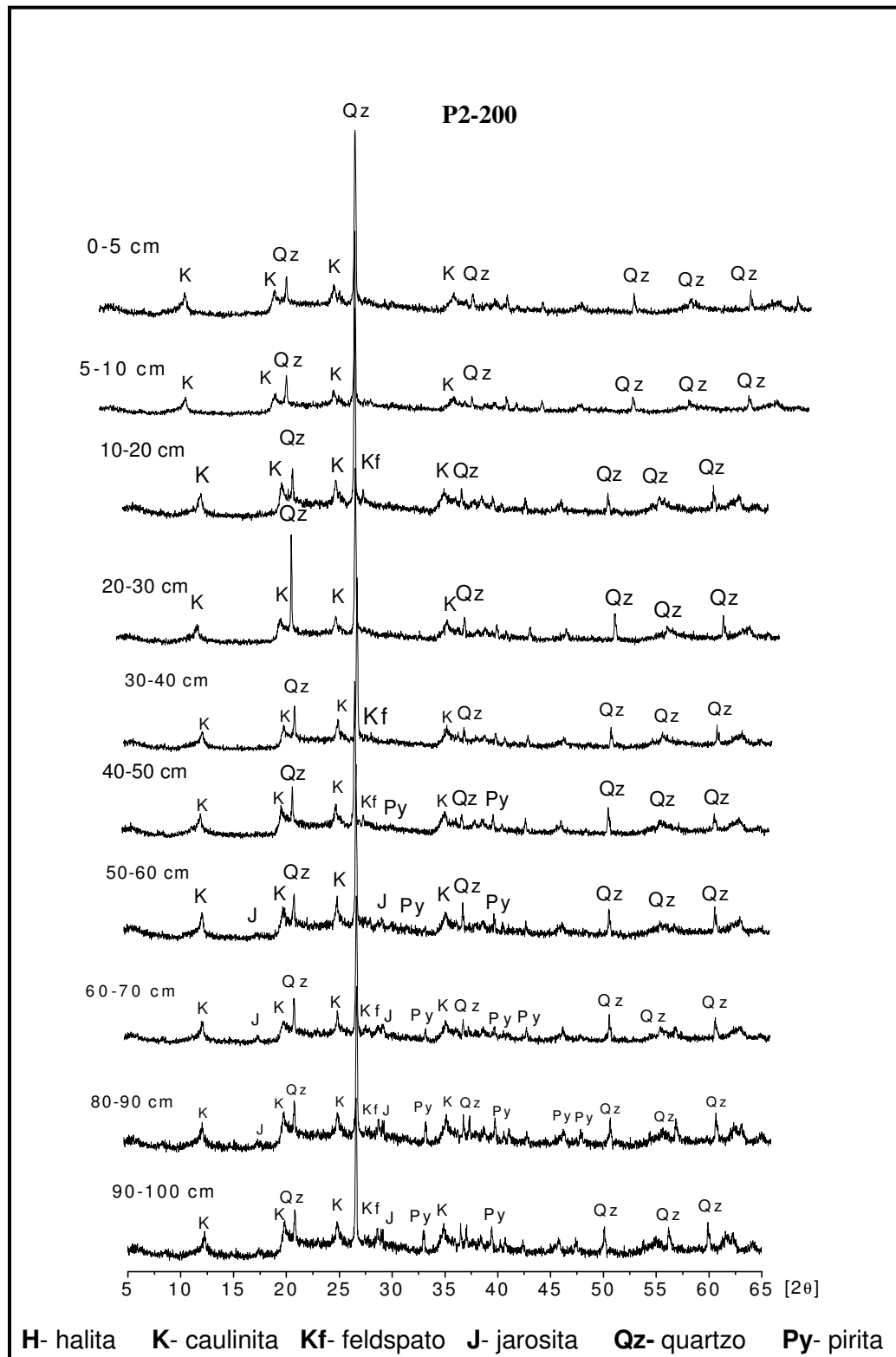


Figura 22 – Difratoograma de raios-x em amostras totais do perfil P2-200, mostrando os seus principais minerais.

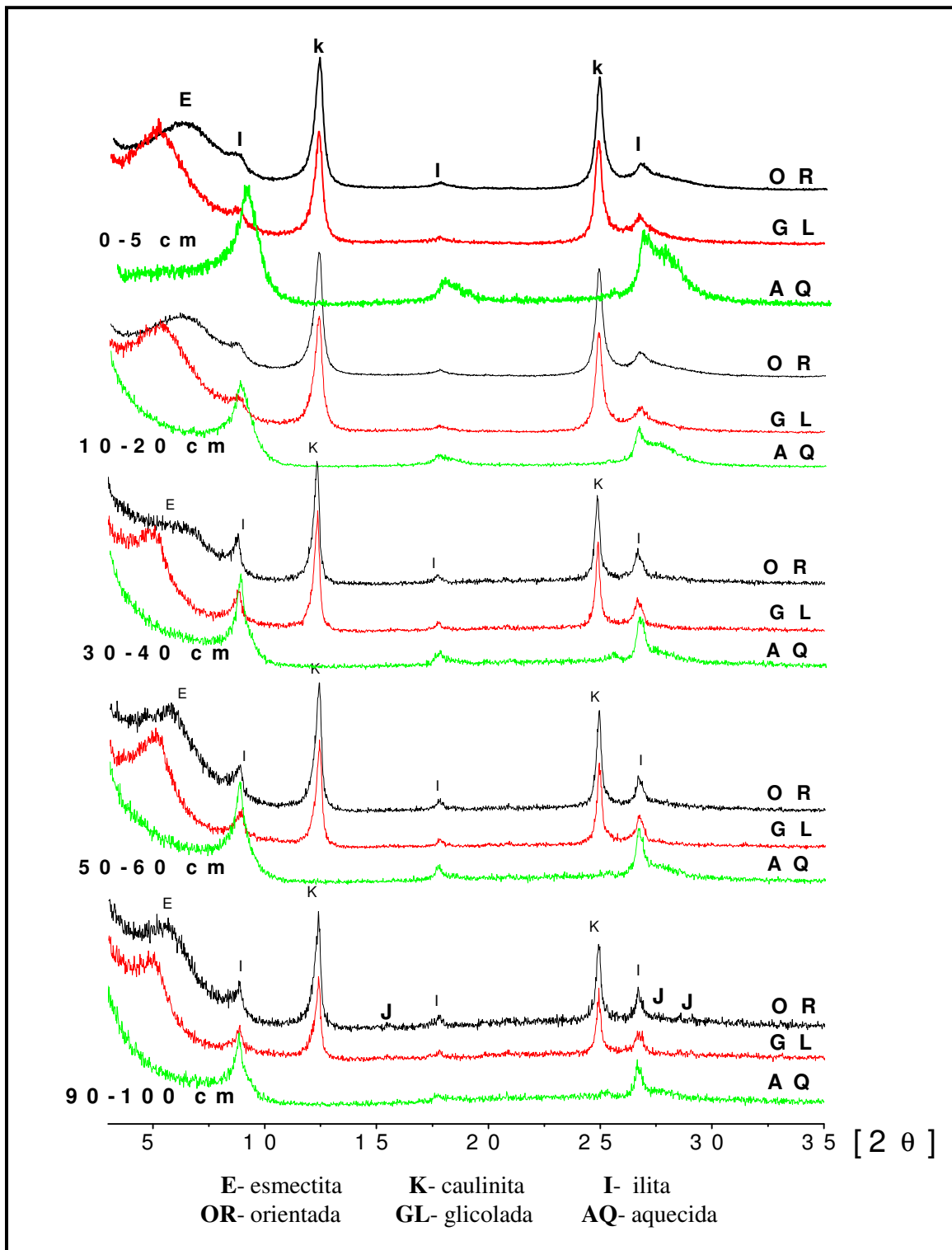


Figura 23- Difrátogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos de manguezal de Marapanim do perfil P1-1000 e tratados com glicol e aquecimento a 500 °C.

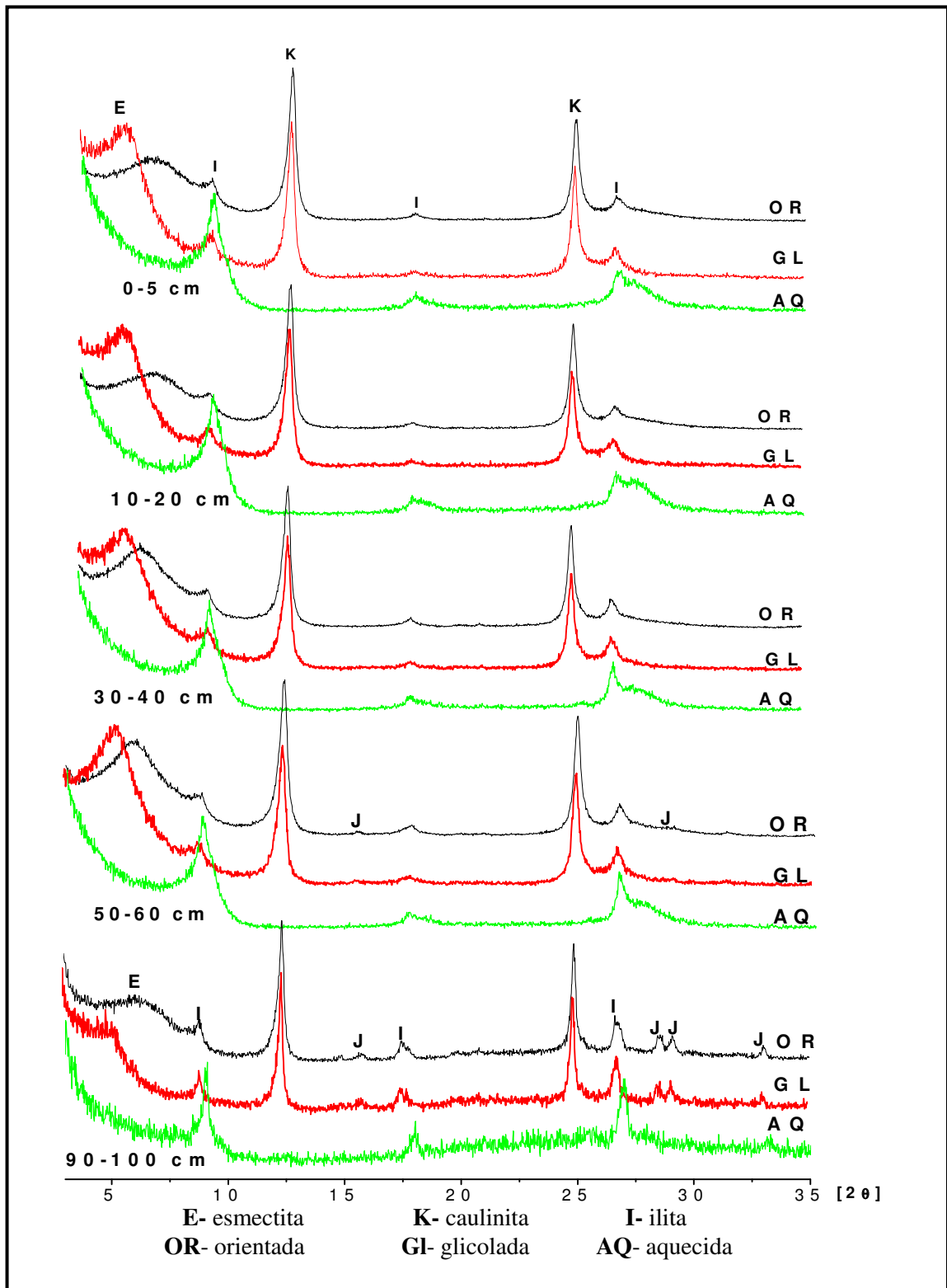


Figura 24- Difrátogramas de raios-X dos argilominerais separados dos sedimentos de manguezal Marapanim do perfil P2-200 e tratados com glicol e aquecimento a 500 °C.

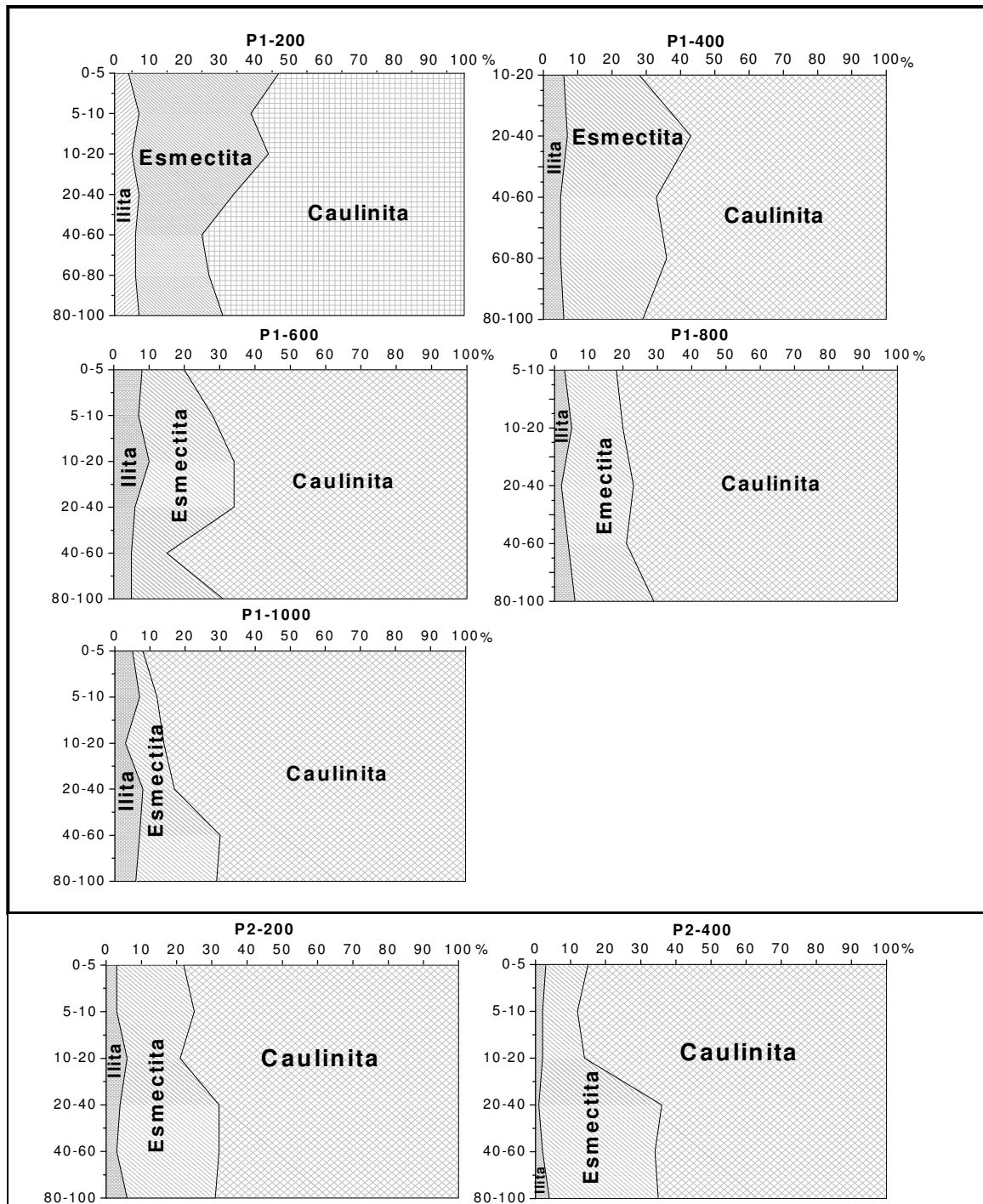


Figura 25- Distribuição dos conteúdos de argilominerais (illita, esmectita e caulinita em %) nos sedimentos do manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2.

A pirita é praticamente encontrada em todo o perfil, mas entre 30 a 40 cm, nas áreas principalmente mais submersas do manguezal e, a partir de 70 a 80 cm, em locais de topografia mais elevada. Apresenta-se como cristais micrométricos isolados e octaédricos ou formando agregados framboidais desses cristais (Figuras 26 A e B e 27 C e D).

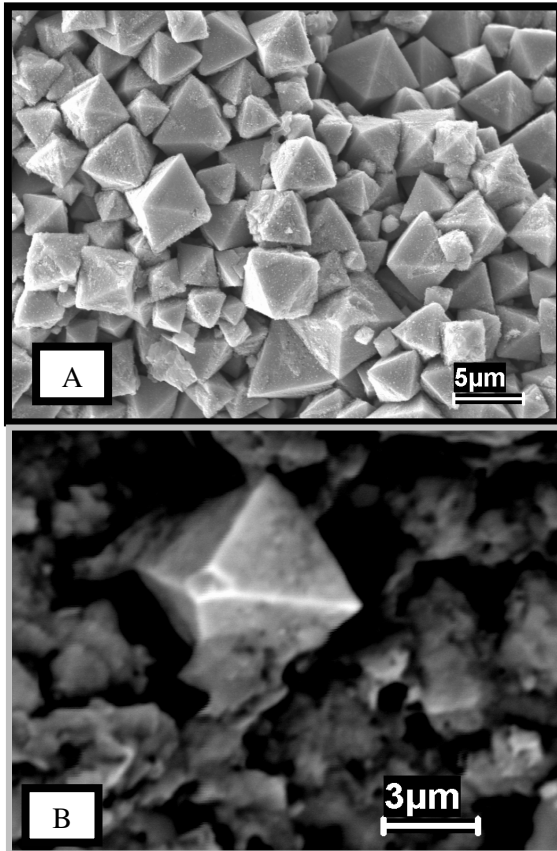


Figura 26- Imagem de MEV (A e B) de cristais octaédricos de pirita, nos sedimentos de manguezal de Marapanim.

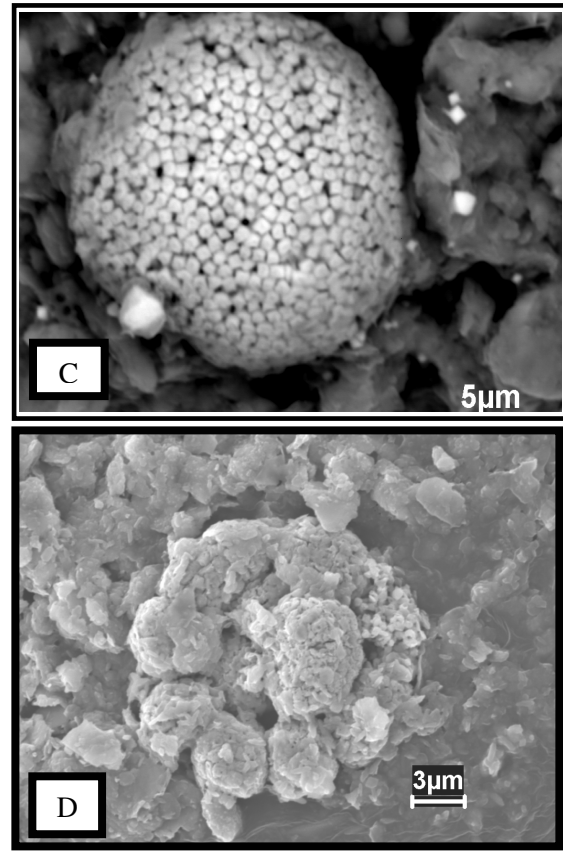
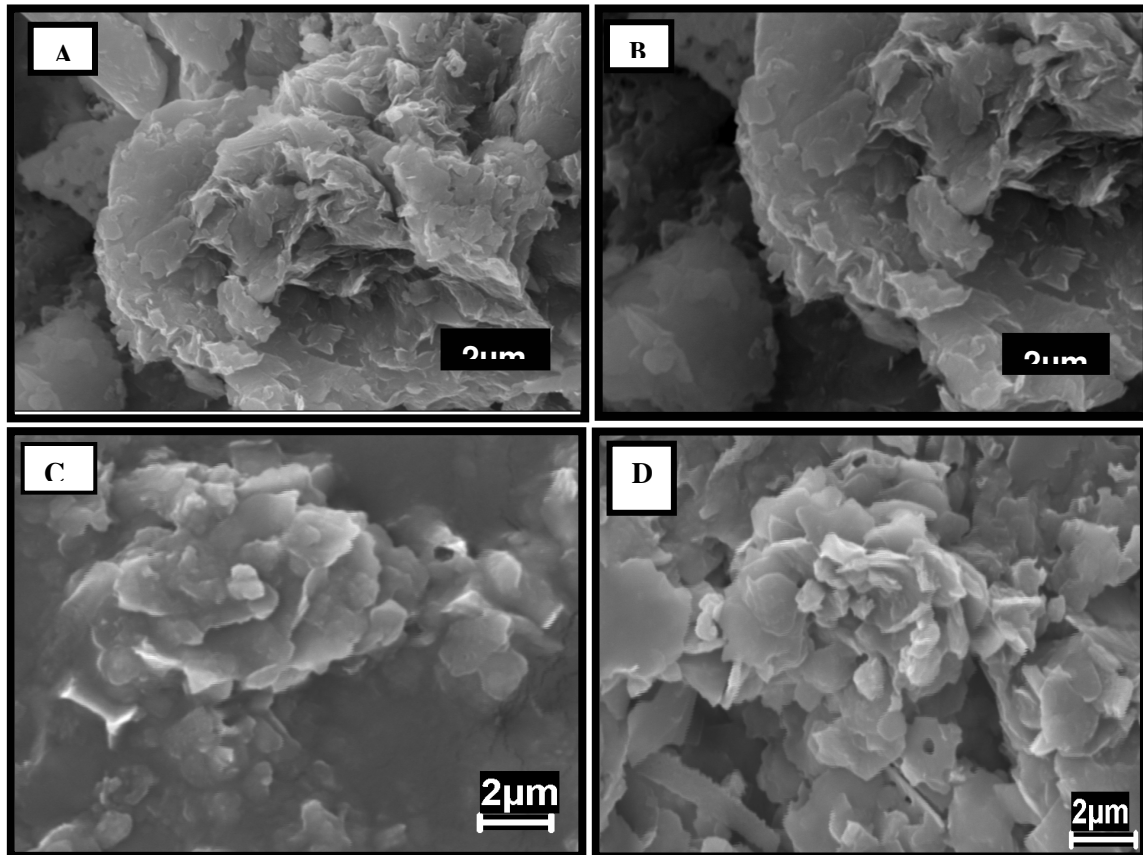


Figura 27- Imagem de MEV (C e D) de framboides de pirita, nos sedimentos de manguezal de Marapanim.

A jarosita, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Figuras 21 e 22) ocorre como produto da oxidação da pirita, sendo mais freqüente no transecto P1. Embora não sendo um mineral de argila a jarosita mostra intensa relação com a fração argila (Figuras 23 e 24). Observa-se também que não há variação na mineralogia da argila nos perfis.

A esmectita não foi encontrada na Formação Barreiras (Figura 20), e é mineral autigênico formados nos manguezais (Berrêdo *et al* 2003). A presença da esmectita foi confirmada com imagens e análises químicas de MEV (Figuras 28 A, B, C, D e 29 A e B).



Figuras 28 - Imagem de MEV (A, B, C e D) do argilomineral identificado como esmectita em formato de “couve-flor”, nos sedimentos do manguezal de Marapanim

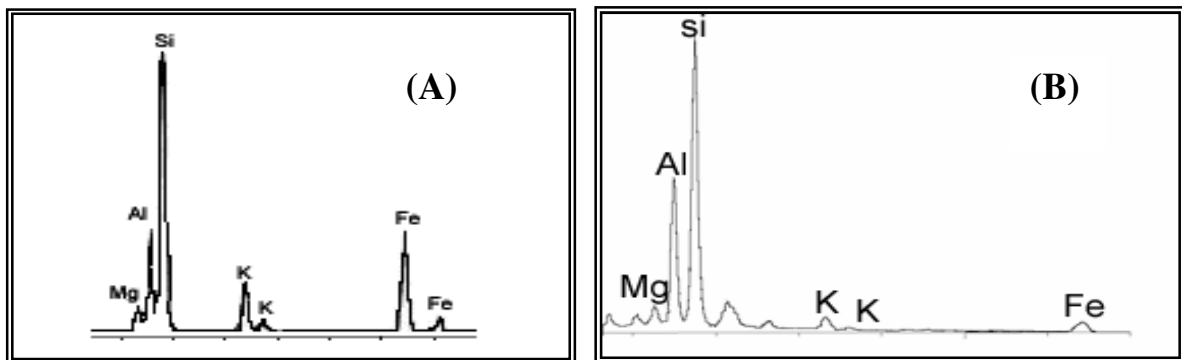


Figura 29-Variações da composição química semiquantitativa obtida por análise MEV/SED das esmectitas (A e B) formadas nos sedimentos de manguezal de Marapanim

5.1.3- Parâmetros Físico-Químicos

5.1.3.1- Salinidade

O transecto P1 apresentou os maiores valores de salinidade, que variaram entre 12 a 30 e média de 22, a partir da superfície até a base, enquanto que o P2 apresentou os menores valores variando de 6 a 17 com média de 12 (Tabela 3), fato que está refletindo a influência maior das águas fluviais sobre o sedimento do P2.

Nos transectos investigados a salinidade aumenta com a profundidade (Figura 30), sendo que próxima à superfície, ela é muito baixa, possivelmente refletindo a influência das águas fluviais. A partir de 10 cm, a salinidade aumenta com a profundidade em todos os perfis, exceto no P1-1000. Apenas o perfil P1-600 apresenta comportamento distinto no intervalo de 40-60 cm de profundidade (Figura 30). Este intervalo é mais argiloso, dificultando a permoporosidade e, por conseguinte a infiltração da água salina.

Tabela 3- Valores mínimos, máximos e média de salinidade, pH, Eh (mV) e MO (%) nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Transecto		Salinidade	pH	Eh (mV)	MO (%)
P1	Mínimo	12	4,7	-412	1,74
	Máximo	30	6,8	322	1,78
	Média	22	6	-126	4
	Desvio Padrão	5,6	0,6	256	1,3
P2	Mínimo	6	4,7	-351	2,8
	Máximo	17	6,8	241	7,3
	Média	12	6	-138	5
	Desvio Padrão	3,6	0,75	224	1,4

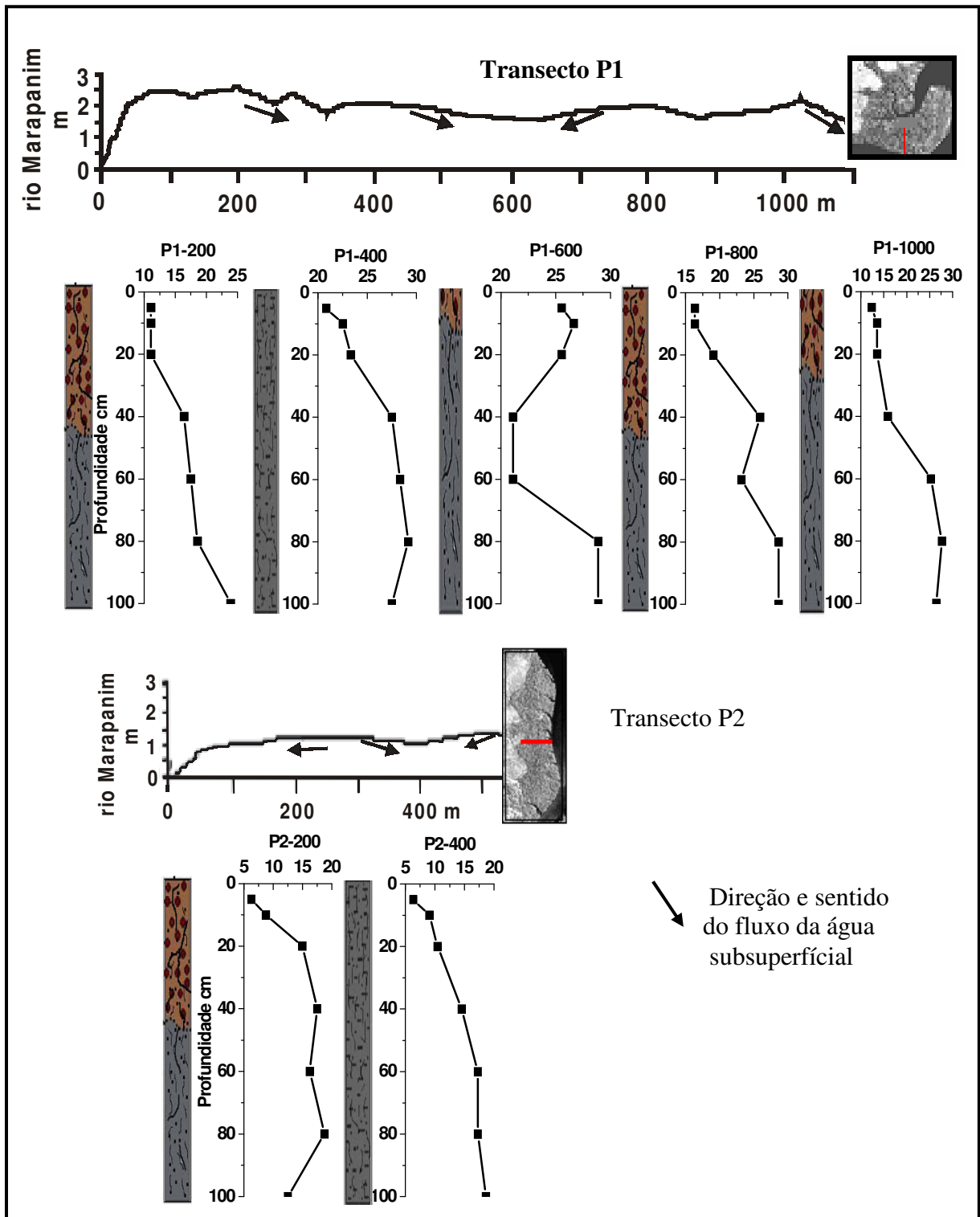


Figura 30- Distribuição da salinidade, dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.1.3.2- pH

Os valores de pH nos transectos P1 e P2 aumentam com a profundidade (Figura 31), variando de 4,7 a 6,8 com média de 6,2 (Tabela 3).

Os valores mais baixos estão no intervalo 0-20 cm, exceto o perfil P1-200 que estão a 40 cm de profundidade. A partir de 60 cm de profundidade os valores de pH se tornam estáveis na faixa de 6,5 exceto o P1-200. No perfil P2-400 e P1-400 este comportamento é verificado já a partir de 20 cm de profundidade. Estes perfis estão localizados na zona influenciada pela maior vazão do rio, o que pode estar contribuindo para este quadro. A maior acidez superficial é devido à atividade de decomposição microbiana das folhas e hidrólise de tanino em plantas do manguezal, que liberam vários tipos de ácidos orgânicos, também devido à oxidação parcial de FeS_2 e FeS e conseqüente formação de H_2SO_4 (Liao, 1990; Tam & Wong, 2000).

O pH é um dos fatores que pode regular a biodisponibilidade de metais pesados nos sedimentos. A disponibilidade de metais é relativamente baixa quando o pH está em torno de 6,5 a 7 (Kabata-Pendias & Pendias 1987), ou seja a região estudada está abaixo deste limiar.

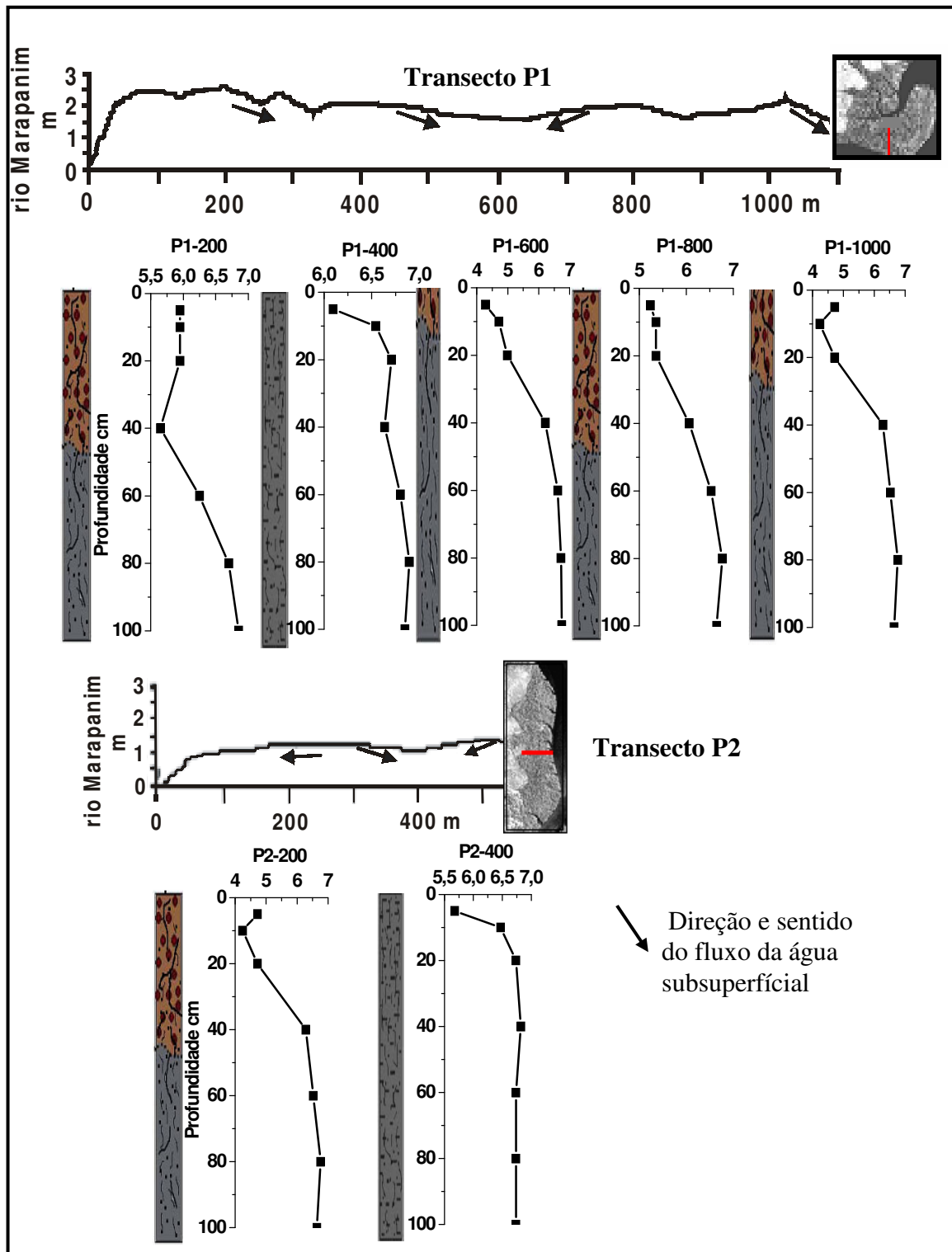


Figura 31- Distribuição de pH, dos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.1.3.3- Eh

Os valores de Eh variaram de -412 a +322 mV (Figura 32 e Tabela 3) e diminuem do topo para a base. Esse domínio ocorre acentuadamente a partir de 20 cm nos perfis (P1-600, 800, 1000 e P2-400) e a partir de 40 cm nos perfis P1-200 e P2-200. Observa-se nos perfis situados em terreno mais elevado que os valores de Eh são mais altos, sempre positivo, com máximo de +322 mV, e os sedimentos apresentam maior acidez. O perfil P1-400 e P2-400 são em toda sua extensão redutores. Eles são atingidos diariamente pelas marés, não lhes permitindo aeração.

Os valores positivos de Eh dos perfis em regiões mais elevadas correspondem à zona indicada de marrom, confirmando a mancha marrom de oxidação dos sulfetos e MO, onde domina pH mais ácido. Por outro lado os valores mais baixos e negativos correspondem aos sedimentos cinza a cinza escuros com MO detrítica, caracterizado pelas condições anóxicas desta faixa do perfil.

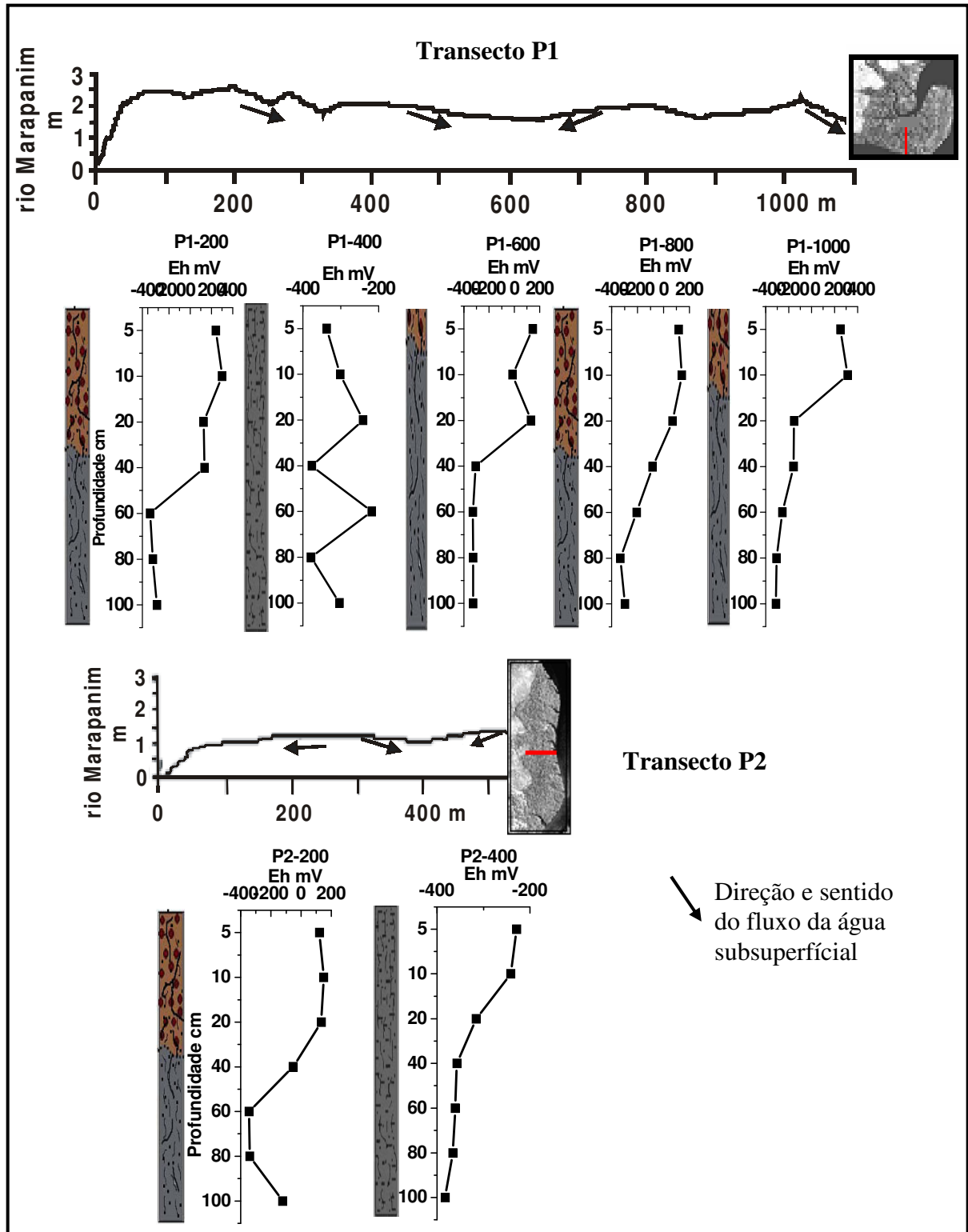


Figura 32- Distribuição de Eh (mV) nos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.1.4- Matéria orgânica (MO)

Os conteúdos de MO no transecto P1 variaram de 1,7 a 7,8 % com média de 4 %. No transecto P2 variaram de 2,8 a 7,3 % com média de 5 %, sendo assim, ligeiramente mais alto que no P1 (Tabela 3). Os valores são baixos se comparados com a média de 11% do manguezal de Bragança (Leal, 2001).

Nos transectos estudados o conteúdo de MO em profundidade não apresenta um padrão comum claro, havendo apenas uma tendência ao aumento da mesma neste sentido (Figura 33). Por sua vez observa-se que os primeiros 10 cm da superfície têm tendência a acumular MO e isto é marcante nos perfis dos furos P2-200 e P1-400.

As zonas de menor conteúdo de MO correspondem aquelas de maiores valores de Eh e pH mais ácido enquanto a zona mais rica de MO apresentam Eh negativo e pH menos ácido.

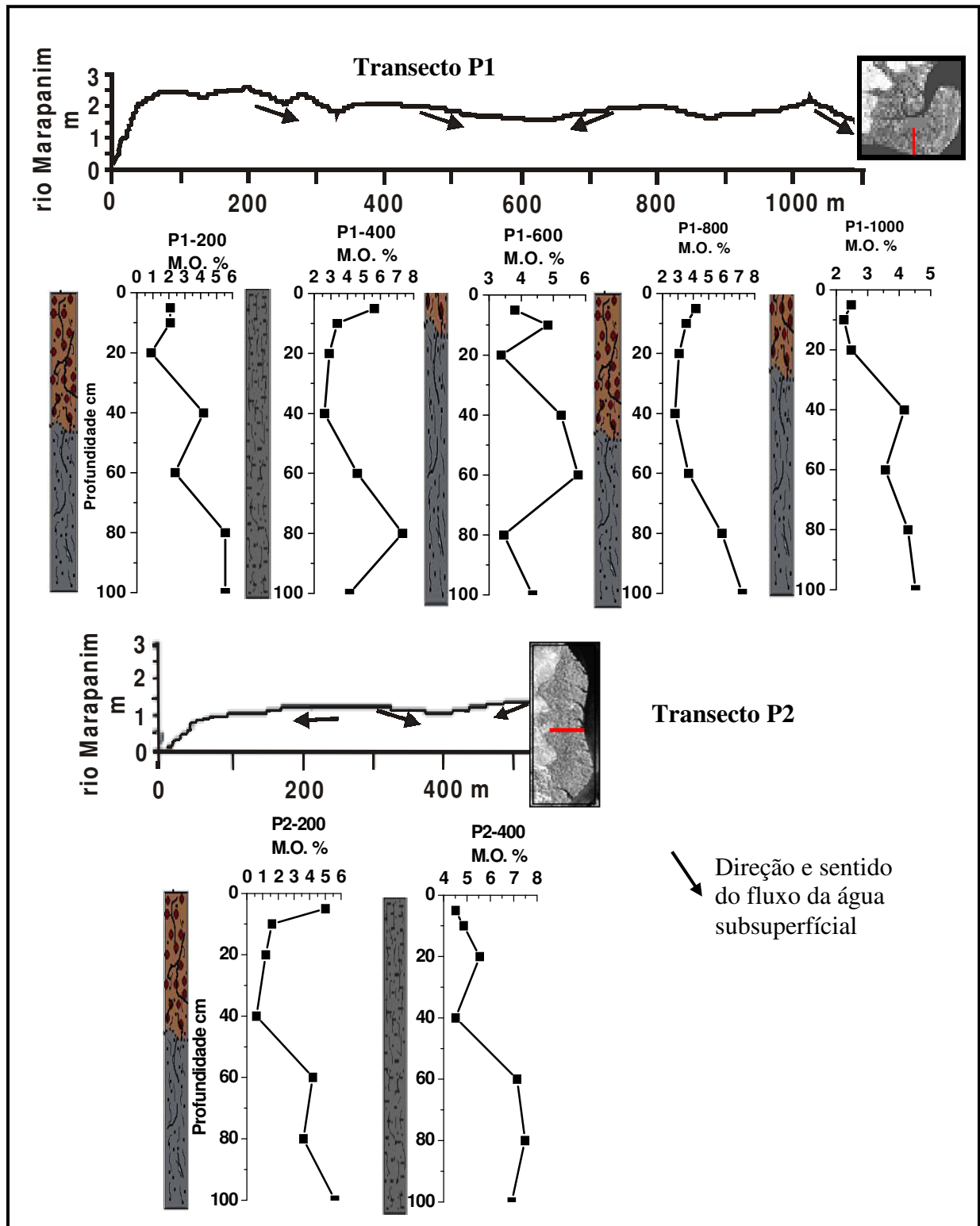


Figura 33- Distribuição de matéria orgânica (em %) na sequência sedimentar do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.1.5- Composição Química

5.1.5.1- Elementos maiores

Os sedimentos do manguezal de Marapanim (Tabela 4) são constituídos principalmente de SiO_2 (49 - 56 %), Al_2O_3 (17 - 21 %) e Fe_2O_3 (6,5 - 8,6 %), que juntos na média somam 79 %. Apresentam também concentrações consideráveis de Na_2O (0,92 - 2,96 %), K_2O (0,82 - 2,03 %), MgO (0,81 - 1,43 %), CaO (0,24 - 0,73 %) e TiO_2 (0,09 - 0,41 %). A alta perda ao fogo (PF) (11,96 - 16,34 %) reflete a abundância de MO.

As concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 diminuem com a profundidade, enquanto as de Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , e CaO não apresentam padrão específico, exceto no intervalo de 10-20 cm do P1 onde, Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O e MgO estão levemente enriquecidos, e TiO_2 tende a aumentar suas concentrações com a profundidade (Figura 34). O aumento de PF reflete o aumento da matéria orgânica com a profundidade.

Esta composição química reflete a mineralogia identificada neste manguezal. SiO_2 e Al_2O_3 constituem 72 % em peso, equivalendo ao quartzo e principalmente aos argilominerais (caulinita, esmectita e illita). O Fe_2O_3 corresponde à pirita, goethita e jarosita, enquanto Na_2O , K_2O , CaO e MgO K-feldspato, illita, esmectita, e ainda halita e jarosita. Parte do CaO pode originar-se das carapaças dos caranguejos. TiO_2 corresponde a anatásio e talvez ilmenita encontrados na Formação Barreiras (Góes, 1981).

Tabela 4- Concentrações de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, Na₂O, MgO, K₂O e perda ao fogo (PF), (em % de peso) nos sedimentos de manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	Prof. cm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	PF	Total
P1	0-5	56,00	20,00	6,50	0,28	1,13	0,81	1,49	0,09	13,00	99,3
	5-10	55,50	19,47	6,50	0,73	1,31	0,87	1,44	0,09	13,15	99,1
	10-20	54,50	18,27	7,50	0,41	2,96	1,43	2,03	0,32	11,98	99,4
	20-40	53,00	18,00	6,80	0,30	1,47	0,92	1,56	0,32	16,24	98,6
	40-60	52,56	18,29	7,00	0,64	1,96	0,99	1,54	0,18	16,24	99,4
	60-80	49,79	17,30	7,03	0,42	1,72	0,97	1,51	0,41	20,40	99,6
	80-100	49,00	17,30	6,80	0,44	1,69	0,92	1,49	0,41	20,44	98,5
	Min-Max	49-56	17,3-20	6,5-7,03	0,28-0,73	1,13-2,96	0,81-1,43	1,44-2,03	0,09-0,41	11,98-20,4	-
	Média	52,91	18,38	6,88	0,46	1,75	0,99	1,58	0,26	15,92	-
	D.Padrão	2,71	1,03	0,35	0,17	0,6	0,20	0,20	0,14	3,47	-
P2	0-5	55,30	21,00	6,00	0,24	0,92	1,16	0,82	0,93	11,96	98,3
	5-10	54,45	20,52	7,80	0,42	0,96	0,93	1,37	0,93	12,00	99,4
	10-20	54,36	19,49	6,60	0,26	1,15	0,97	1,47	1,05	13,68	99,0
	20-40	54,36	19,49	7,10	0,19	1,21	1,05	1,64	1,00	13,60	99,6
	40-60	51,95	19,5	6,80	0,51	1,24	0,9	1,44	0,86	16,28	99,5
	60-80	49,22	19,97	6,60	0,31	1,25	0,96	1,32	1,16	16,34	97,1
	80-100	49,02	19,97	8,6	0,69	1,26	0,9	1,34	1,16	16,34	99,3
	Min-Max	49,02-55,3	19,4-21	6 - 8,6	0,19-0,69	0,92-1,26	0,9-1,16	0,82-1,64	0,86-1,16	11,96-16,34	-
	Média	52,67	19,99	7,07	0,37	1,14	0,98	1,34	1,01	14,31	-
	D.Padrão	2,63	0,58	0,87	0,18	0,14	0,09	0,25	0,12	2,00	-

Obs. PF (perda ao fogo), Prof. (profundidade), Min (mínimo), Max (máximo), D. Padrão (desvio padrão)

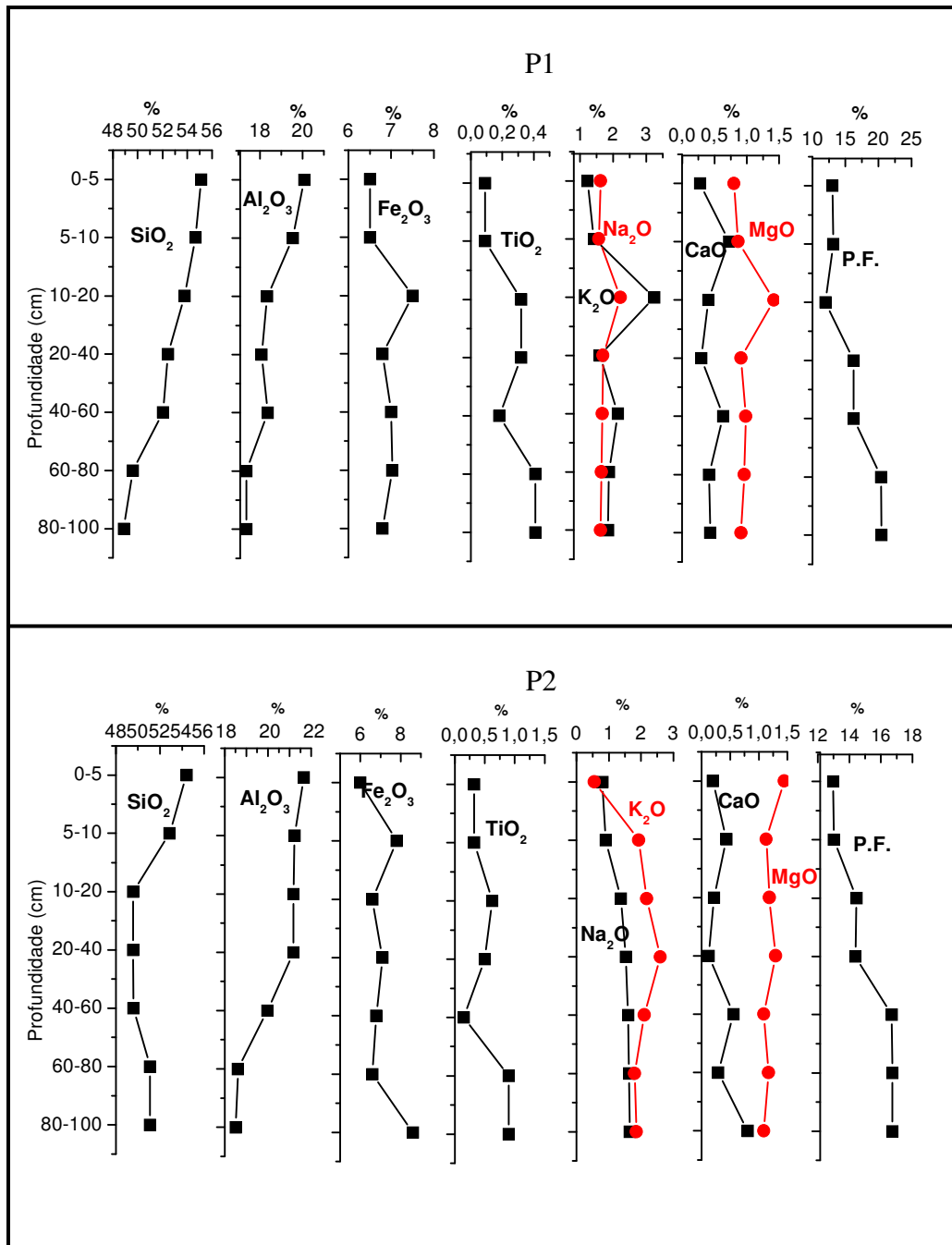


Figura 34- Distribuições de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , TiO_2 , CaO , Na_2O , MgO , K_2O , e perda ao fogo-PF (em %), nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os teores dos elementos químicos analisados nos sedimentos do manguezal estudado quando normalizado aos valores médio da Crosta Terrestre Superior (CTS), aos da Formação Barreiras e aos dos folhelhos, mostram-se enriquecidos em Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , MgO e K_2O relativo a Formação Barreiras e empobrecidos em relação à Crosta Superior e aos folhelhos, e são idênticos com Formação Barreiras e CTS em termos de SiO_2 e Al_2O_3 , e mais empobrecidos relativo aos folhelhos (Figura 35).

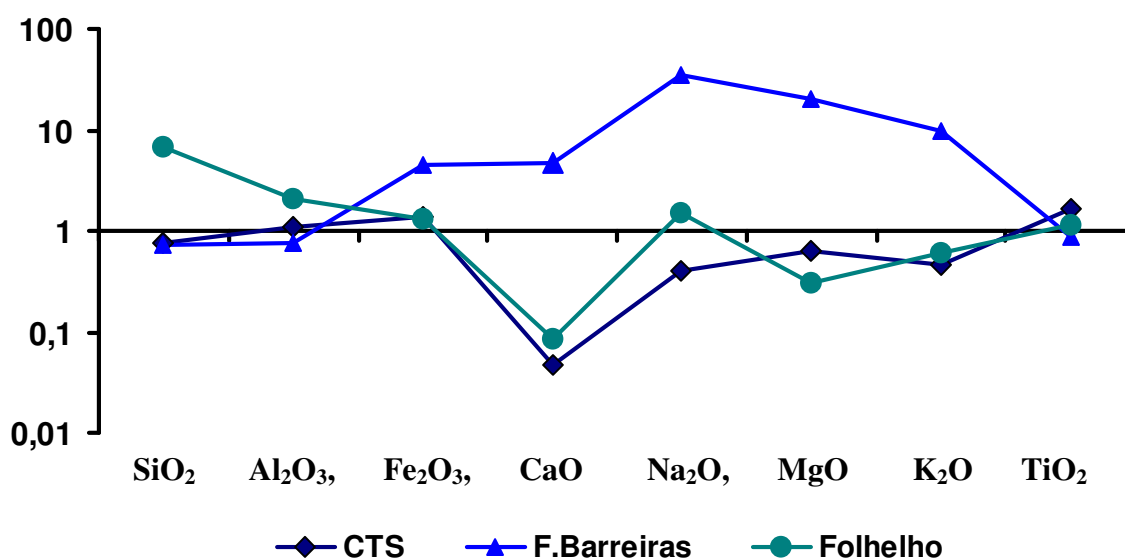


Figura 35 - Normalização de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , MgO , K_2O e TiO_2 dos sedimentos do manguezal de Marapanim em relação à Crosta Terrestre Superior-CTS com os dados de Wedepohl (1995), Formação Barreiras (este estudo) e folhelhos de Turekian & Wedepohl (1961).

Quando comparados com outros manguezais (Tabela 5 e Figura 36) observa-se uma certa semelhança entre eles, exceto o CaO , que se mostra bastante empobrecido, principalmente em relação a zona tropical árida (Austrália) e equatorial (Indonésia-2) e enquanto o K_2O se enriquece em relação à zona equatorial (Guiana Francesa) e tropical árida (Senegal) (Figura 36).

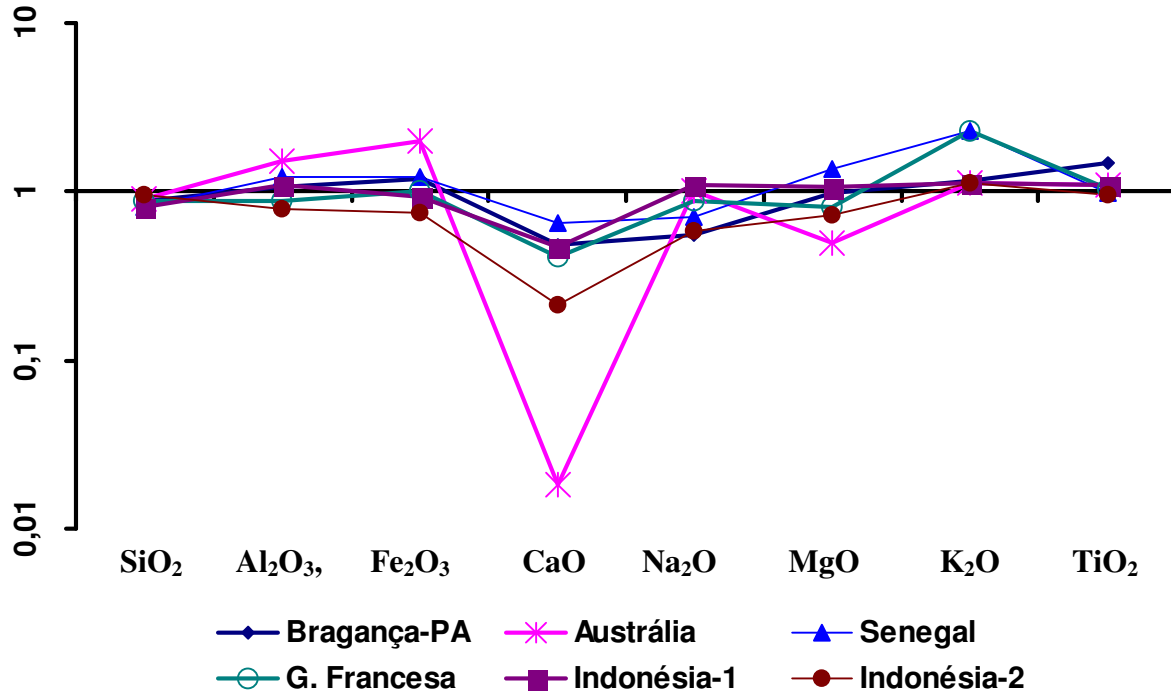


Figura 36- Concentrações de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, MgO, K₂O e TiO₂, nos sedimentos dos manguezais de Marapanim em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança) Costa *et al.* (2004); equatorial (Guiana Francesa e Indonésia) Djuwansah (1990); tropical árido (Senegal e Austrália) Kalck (1978).

O quartzo e caulinita estão presentes tanto nos manguezais como na Formação Barreiras. Como ambos tem SiO₂ e Al₂O₃ equivalentes, e o fato de que a Formação Barreiras encontra-se nos arredores dos manguezais, mostram que ela vem sendo realmente a fonte destes sedimentos. Por outro lado à divergência quanto K₂O, Na₂O, CaO e MgO mostra que estes elementos vieram da contribuição das águas marinhas.

Tabela 5- Concentrações médias de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, Na₂O, MgO, K₂O e perda ao fogo-PF, (em % de peso) dos sedimentos do manguezal deste estudo, Formação Barreiras e manguezais de clima tropical e equatorial.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	TiO ₂	PF
Marapanim ¹	52,79	19,18	6,,97	0,41	1,44	0,98	1,46	0,63	15,11
Barreiras ²	66,33	21,68	1,34	0,05	0,05	0,04	0,07	1,00	7,81
Bragança ³	55,16	15,18	5,20	0,39	2,60	1,40	1,38	0,59	13,28
Australia ⁴	54,40	10,80	3,10	10,30	1,40	2,80	1,40	0,80	-
Senegal ⁵	60,43	13,42	4,97	0,29	2,00	1,03	0,70	0,88	13,87
G.Francesa ⁶	55,20	18,50	6,08	0,46	1,60	1,70	2,36	0,85	11,80
Indonésia ⁷	60,0	15,00	6,60	0,40	1,30	1,30	1,40	0,80	13,00
Indonésia ⁸	52,00	21,00	8,20	0,90	2,40	1,90	1,40	0,90	11,00
CTS ⁹	64,92	14,63	4,42	4,12	3,46	2,24	3,45	0,52	-
Folhelho ¹⁰	7,3	8,00	4,72	2,21	0,96	1,50	2,66	0,76	-

¹ Manguezal de Marapanim (este estudo)

² Formação Barreiras (este estudo)

³ Manguezal do nordeste do estado do Pará (clima úmido) Costa et al. (2004).

^{4 e 5} Manguezal de clima tropical árido – Kalck (1978).

^{6, 7 e 8} Manguezal de clima tropical equatorial – Djuwansah (1990)

⁹ CTS-Crosta Terrestre Superior Wedepohl (1995)

¹⁰ Turekian and Wedepohl (1961)

PF- Perda ao fogo

5.1.5.2- Elementos-traço

As concentrações dos elementos-traço analisados nos sedimentos do manguezal de Marapanim apenas apresentam valores na média de grandeza dos diferentes manguezais (Tabela 6 e Figura 37), estando apenas claramente empobrecimento em Ni, Cu e Co.

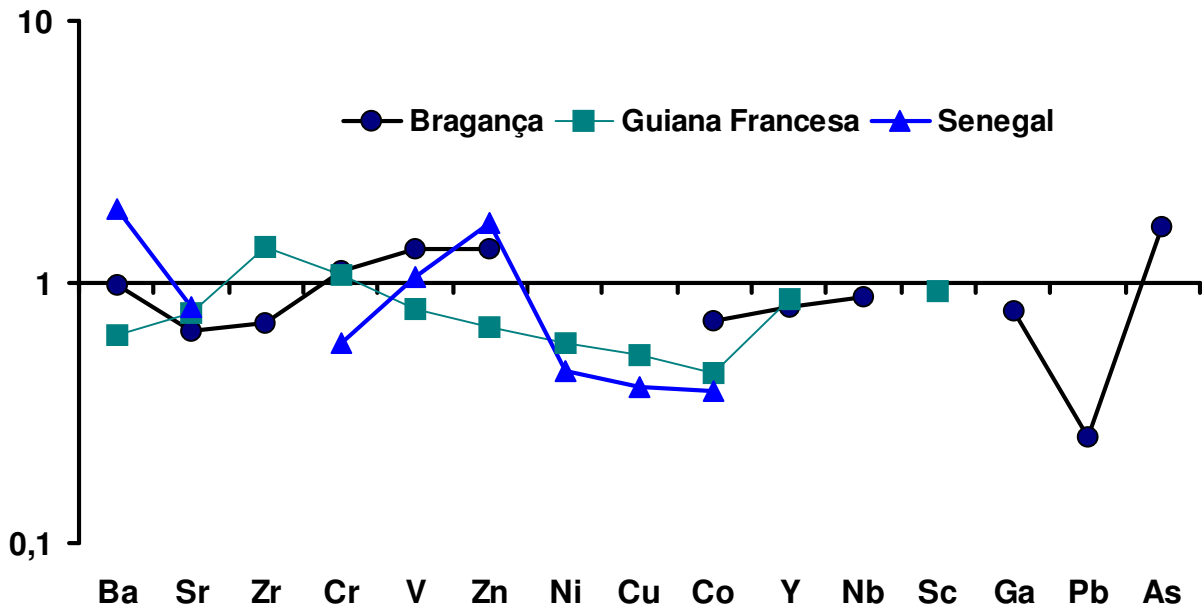


Figura 37- Concentrações dos elementos-traço encontrados nos sedimentos do manguezal em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança) Costa et al. (2004); equatorial (Guiana Francesa) Djuwansah (1990); tropical árido (Senegal) Kalck (1978).

Quando normalizado com a Crosta Terrestre Superior (CTS) observa-se que os sedimentos dos manguezais de Marapanim estão enriquecidos em Cr, V, Sc, As e Mo, empobrecidos em Ba, Sr, Nb e Hg, enquanto os demais elementos apresentam concentrações similares às da Crosta Superior. Quando comparado com os folhelhos apenas estão enriquecidos Sc, Hf e As e empobrecidos Ba, Sr, Ni Cu, Sn, Se e Hg e os demais elementos se apresentaram na mesma concentração do folhelho, em relação à Formação Barreiras apresentam-se enriquecidos em Se, Zn, Ba, Sr, V, Rb e As e empobrecido em Cu e similares aos demais elementos (Figura 38).

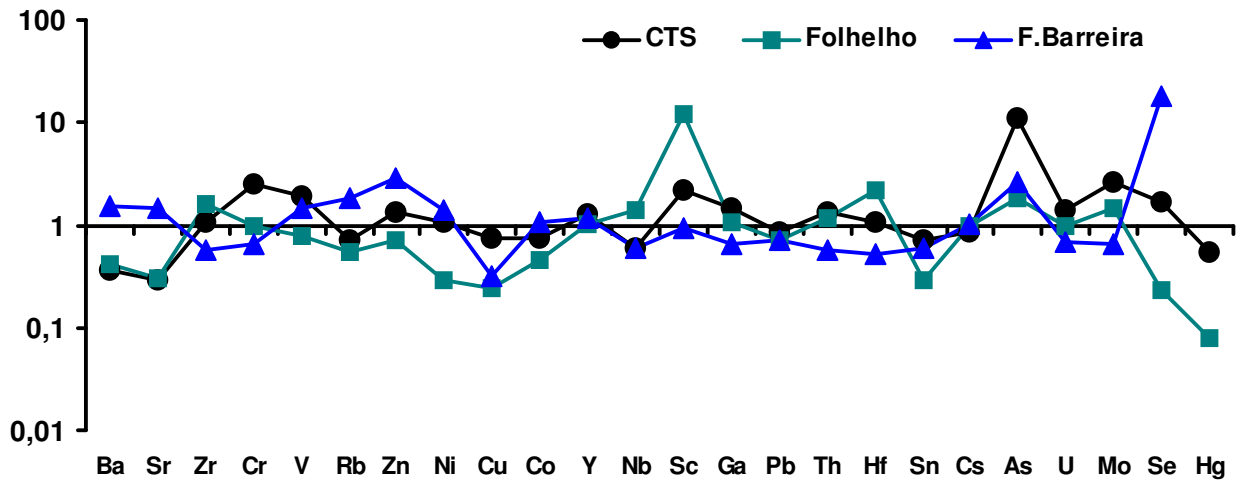


Figura 38- Normalização das concentrações dos elementos-traço encontrados nos sedimentos dos manguezais de Marapanim em relação à Crosta Terrestre-CTS segundo Wedepohl (1995), folhelho de Turekian & Wedepohl (1961) e Formação Barreiras de Behling & Costa (2004)

Desses elementos analisados Zr e Hf estão associados ao mineral zircão identificados tanto no manguezal como na rocha fonte (Formação Barreiras). Segundo Costa et al. (2004) Cu, Ba, Y, Co, Ti, Cr, V, Ga, Zn e Pb nos sedimentos do manguezal de Bragança estão associados a esmectita e pirita minerais estes igualmente encontrados nos manguezais de Marapanim, portanto também carreadores desses elementos. Por outro lado, Ba, Sr e Rb provavelmente estão constituindo os K-feldspato e as esmectita, neoformadas no manguezal, cuja fonte é a água do mar.

Tabela 6- Concentrações médias dos elementos-traço (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2, em relação aos manguezais de clima úmido (Bragança), equatorial (Guiana Francesa) e Tropical árido (Senegal), Formação Barreiras (Mosqueiro), folhelhos, e Crosta Terrestre Superior (CTS).

	Ba	Sr	Zr	Cr	V	Rb	Zn	Ni	Cu	Co	Y	Nb	Sc	Ga	Pb	Th	Hf	Sn	Cs	As	U	Mo	Se	Hg
Marapanim ¹	240	91	252	86,5	102	77	69	20	11	9	26	15	16	21	14	14	6,1	1,8	5	22	3,6	3,8	0,1	0,031
Bragança ²	248	140	361	78	76,8	-	52	<14	<20	12,3	32,8	17,7	-	27	60,6	-	-	-	-	13,6	-	<3	<1	-
Guiana ³	380	119	185	82	129	-	103	34	20,2	19,7	30,3	-	16,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Senegal ⁴	125	113	-	147	97	-	41	44	27	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F. Barreiras ⁵	155	61	437	132	68	42,3	24	14,2	33	8	22,3	26	16,7	32	19,7	24,2	11,6	3	4,8	8,3	5,2	5,7		0,008
Folhelho ⁶	580	300	160	90	130	140	95	68	45	19	26	11	1,3	19	20	12	2,8	6	5	13	3,7	2,6	0,6	0,4
CTS ⁷	668	316	237	35	53	110	52	18,6	14,3	11,6	20,7	26	7	14	17	10,3	5,8	2,5	5,8	2	2,5	1,4	0,083	0,056

¹ Este estudo

² Manguezais do nordeste do estado do Pará (clima úmido) – Costa *et al.* (2004)

³ Manguezais de clima equatorial - Djuwansah (1990).

⁴ Manguezais de clima tropical árido - Kalck (1978),

⁵ Behling & Costa, 2004

⁶ Turekian & Wedepohl (1961)

⁷ Crosta Terrestre Superior – Wedepohl (1995)

5.1.5.3- Mercúrio, selênio e arsênio nos sedimentos.

5.1.5.3.1- Mercúrio

Os valores de mercúrio nos sedimentos do manguezal no transecto P1 variaram de 0,020 a 0,038 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$. No transecto P2 variaram de 0,022 a 0,036 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 0,027 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 7). Nos perfis as concentrações de mercúrio diminuem com a profundidade, a partir do intervalo 20-40 cm, portanto sem qualquer relação com a zona de oxidação ou redução (Figura 39). Estes resultados mostram que o mercúrio comporta-se igualmente nos dois transectos.

Tabela 7 - Valores mínimo, máximo, média e desvio padrão de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) nos sedimentos do manguezal nos transectos P1 e P2 e Formação Barreiras (sedimentos fonte).

Transecto		Hg	Se	As
P1	Mínimo	0,020	0,057	3,34
	Máximo	0,038	0,185	39,89
	Média	0,030	0,116	14,17
	Desvio Padrão	0,005	0,030	6,84
P2	Mínimo	0,022	0,046	10,44
	Máximo	0,036	0,180	17,90
	Média	0,027	0,118	13,83
	Desvio Padrão	0,003	0,035	2,56
Formação Barreiras	Mínimo	0,022	0,120	0,65
	Máximo	0,062	0,450	5,93
	Média	0,041	0,25	2,81
	Desvio Padrão	0,003	0,12	2,08

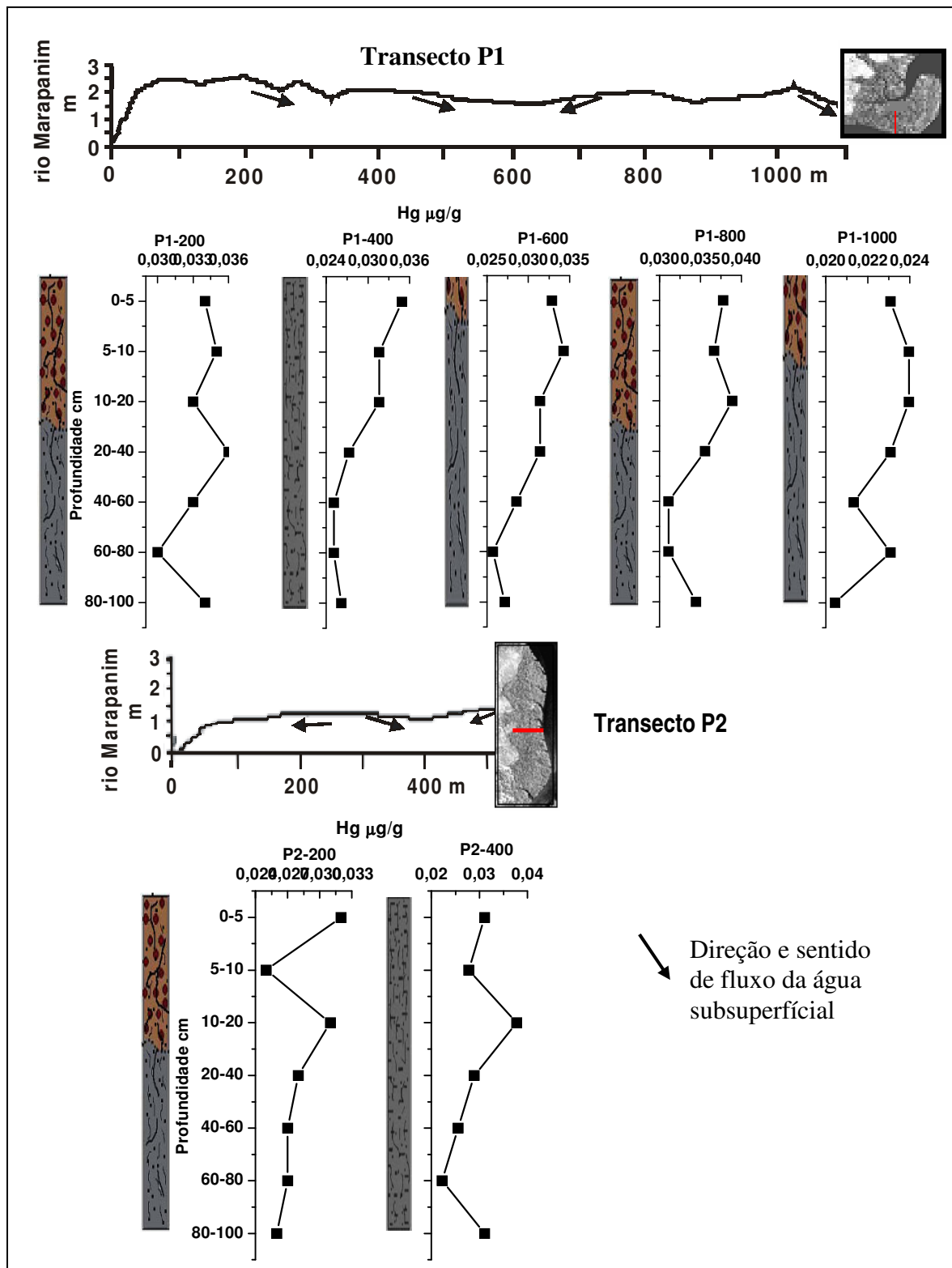


Figura 39- Distribuição dos teores de mercúrio em sedimentos do manguezal nos transectos P1 e P2.

As menores concentrações e variações ($0,020$ a $0,024 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontradas a 1000 m da margem esquerda do rio Marapanim no perfil P1-1000, tanto na superfície quanto em profundidade (Figuras 39 e 40). Nesta área o perfil litológico tem a maior quantidade de fração areia e menor da fração silte e argila, por conseguinte menor quantidade de argila, explicando os valores mais baixos em mercúrio. Provavelmente esta é uma das causas das baixas concentrações de mercúrio neste perfil.

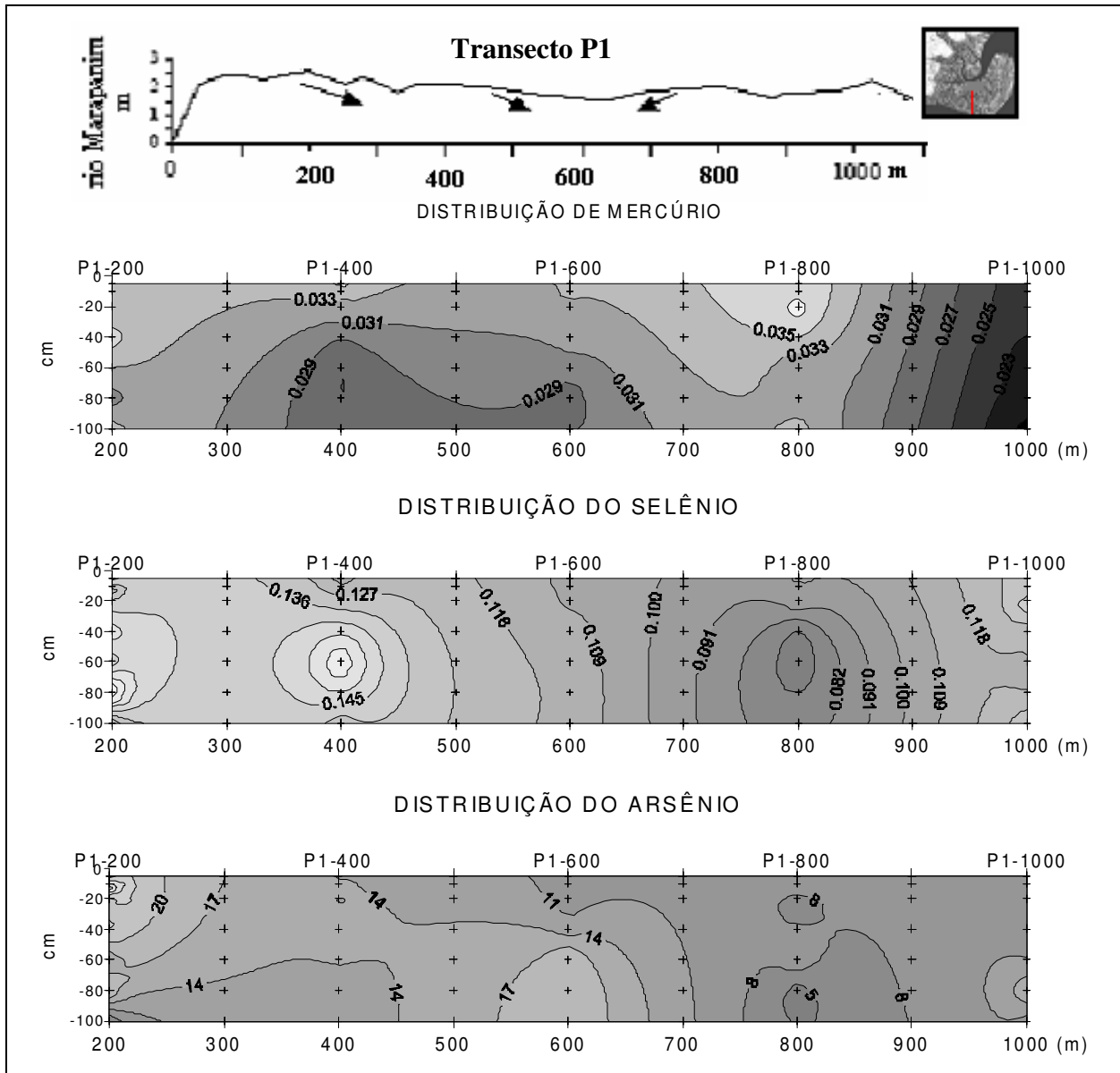


Figura 40- Distribuição dos teores de mercúrio ($\mu\text{g g}^{-1}$) segundo a topografia e a distância que separa do rio Marapanim, que responde pela morfologia dos bancos de areia nos sedimentos de manguezal de Marapanim no transecto P1.

A diminuição dos teores de mercúrio com a profundidade também tem sido observada nos sedimentos da Baía da Guanabara por Machado et al. (2001) e na Baía de Sepetiba por Silva et al. (2003), onde as maiores concentrações são encontradas até 20 cm de profundidade e, também nos sedimentos do lago German Bight, mar do Norte por Forstner & Reineck (1974), onde as maiores concentrações ($0,2$ a $1,6 \mu\text{g g}^{-1}$) estão até 40 cm de profundidade.

Uma distribuição comparativa dentre os teores de mercúrio com os valores médios de salinidade, pH, MO e Fe_2O_3 nos perfis permite observar-se uma ligeira correlação positiva apenas entre Hg, Eh e Fe_2O_3 e, negativa com salinidade e pH (Figura 41). Isto sugere que o mercúrio esteja relacionado principalmente aos minerais e complexos de sulfetos de ferro do que aos minerais de argila.

Correlações positivas têm sido observadas entre o Hg e o conteúdo de MO, argilominerais e Fe nos sedimentos de estuários (Forstner, 1977a, b e c; Förstner & Wittmann, 1983).

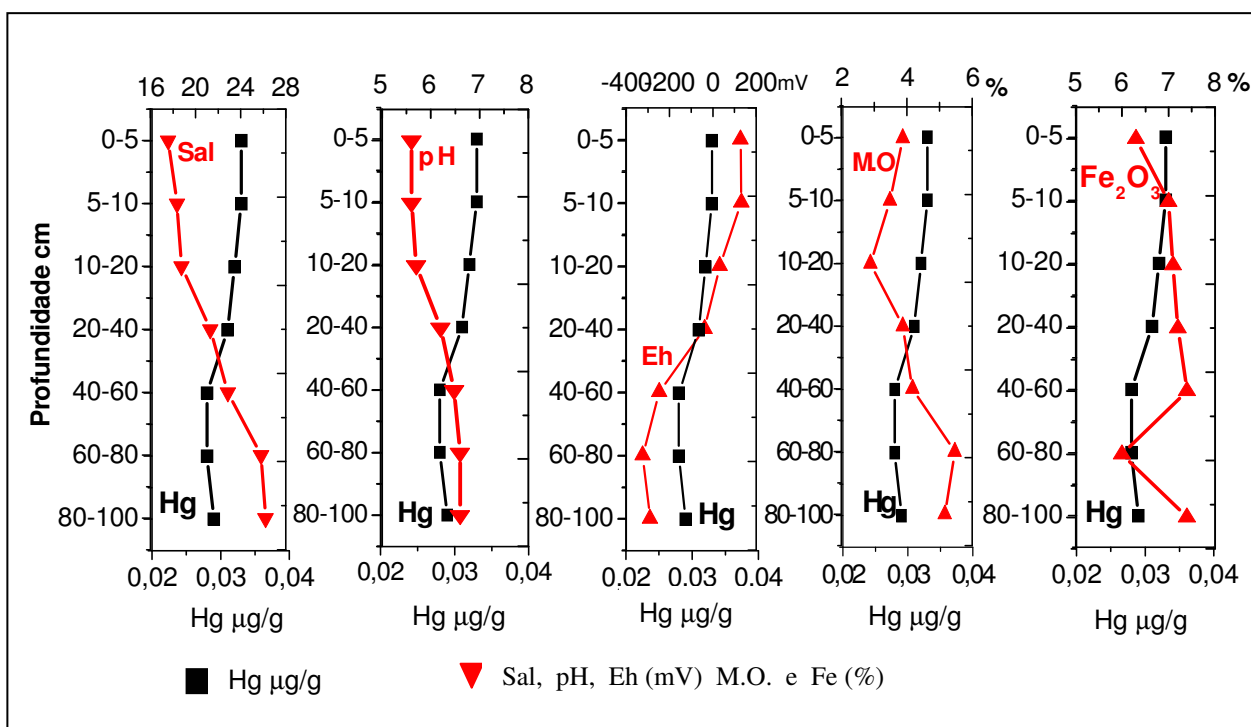


Figura 41- Médias das concentrações de mercúrio (em $\mu\text{g g}^{-1}$), comparadas com salinidade, pH, Eh (mV), MO e Fe_2O_3 (em %) nos sedimentos do manguezal de Marapanim.

Os teores de mercúrio na Formação Barreiras (sedimentos fonte) variando de 0,022 a 0,062 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 8) são superiores aos do manguezal de Marapanim, com média 0,028 e 0,041 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 42); indicando que ela, pode ter sido a fonte de mercúrio que foi diluído pelo acúmulo de MO e as contribuições marinhas (sais e água intersticial).

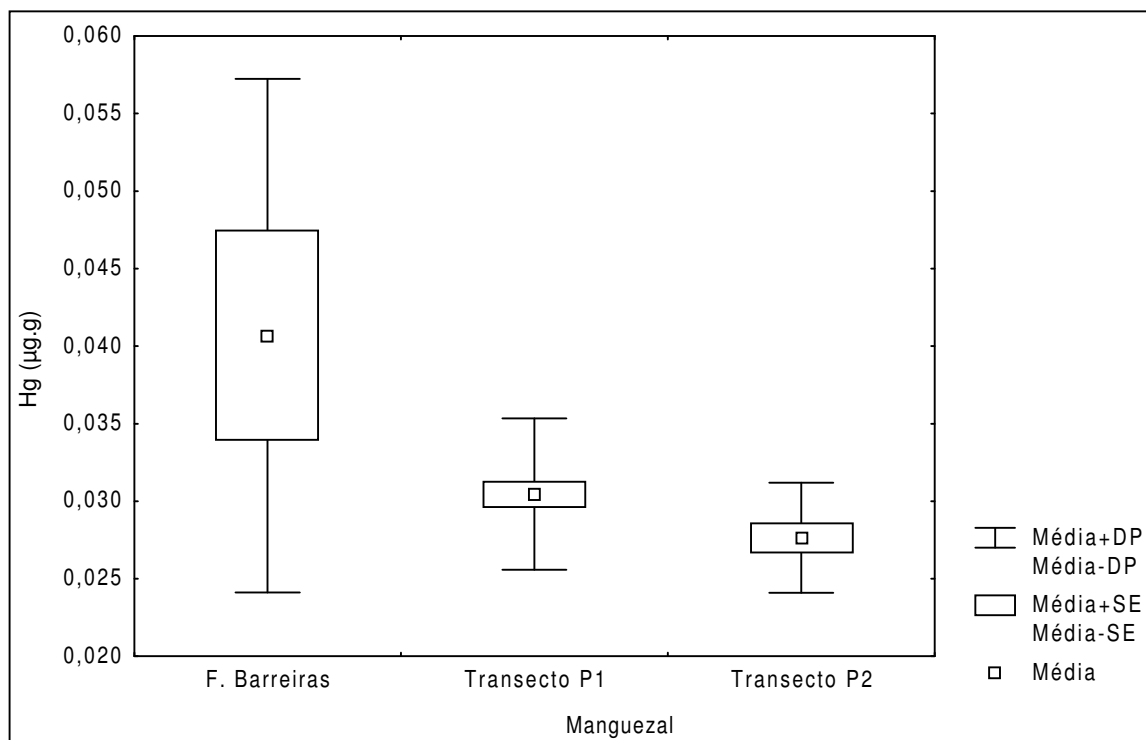


Figura 42- Box-Plot das concentrações de mercúrio dos sedimentos da Formação Barreiras e Manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2

Os valores de Hg de Marapanim por sua vez estão muito abaixo daqueles de ambientes impactados antropicamente como exemplo, a Baía de Guanabara com média de 0,89 $\mu\text{g g}^{-1}$ de mercúrio (Machado et al., 2001), e o sistema estuarino da Ilha de Vitória-Es, com média de 0,22 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Jesus et al., 2004). Portanto, os valores de mercúrio encontrados nos sedimentos do manguezal de Marapanim são como mostrados nos itens anteriores muito baixos, sub-crustais e podem ter sido originados da Formação Barreiras. Eles mostram também que são sedimentos de um ambiente não impactado.

5.1.5.3.2- Selênio

Os teores de selênio nos transectos estudados são bastante irregulares, tanto em profundidade quanto lateralmente. O transecto P1 apresenta média $0,116 \mu\text{g g}^{-1}$ com mínimo de $0,057 \mu\text{g g}^{-1}$ e máximo de $0,185 \mu\text{g g}^{-1}$, e o P2, apresenta média de $0,118 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $0,046 \mu\text{g g}^{-1}$ e máximo $0,180 \mu\text{g g}^{-1}$ demonstrando que a concentração deste elemento foi praticamente igual nos dois transectos (Tabela 7) que mostram tendência a valores mais baixos na base dos perfis (Figura 43).

Na distribuição lateral as maiores concentrações ocorreram em local de topografia mais elevada nos perfis P1-200 e P1-1000, ou seja, as margens do corpo de mangue e as menores em topografia mais baixas (P1-800) e um comportamento claramente inverso ao mercúrio (Figura 40).

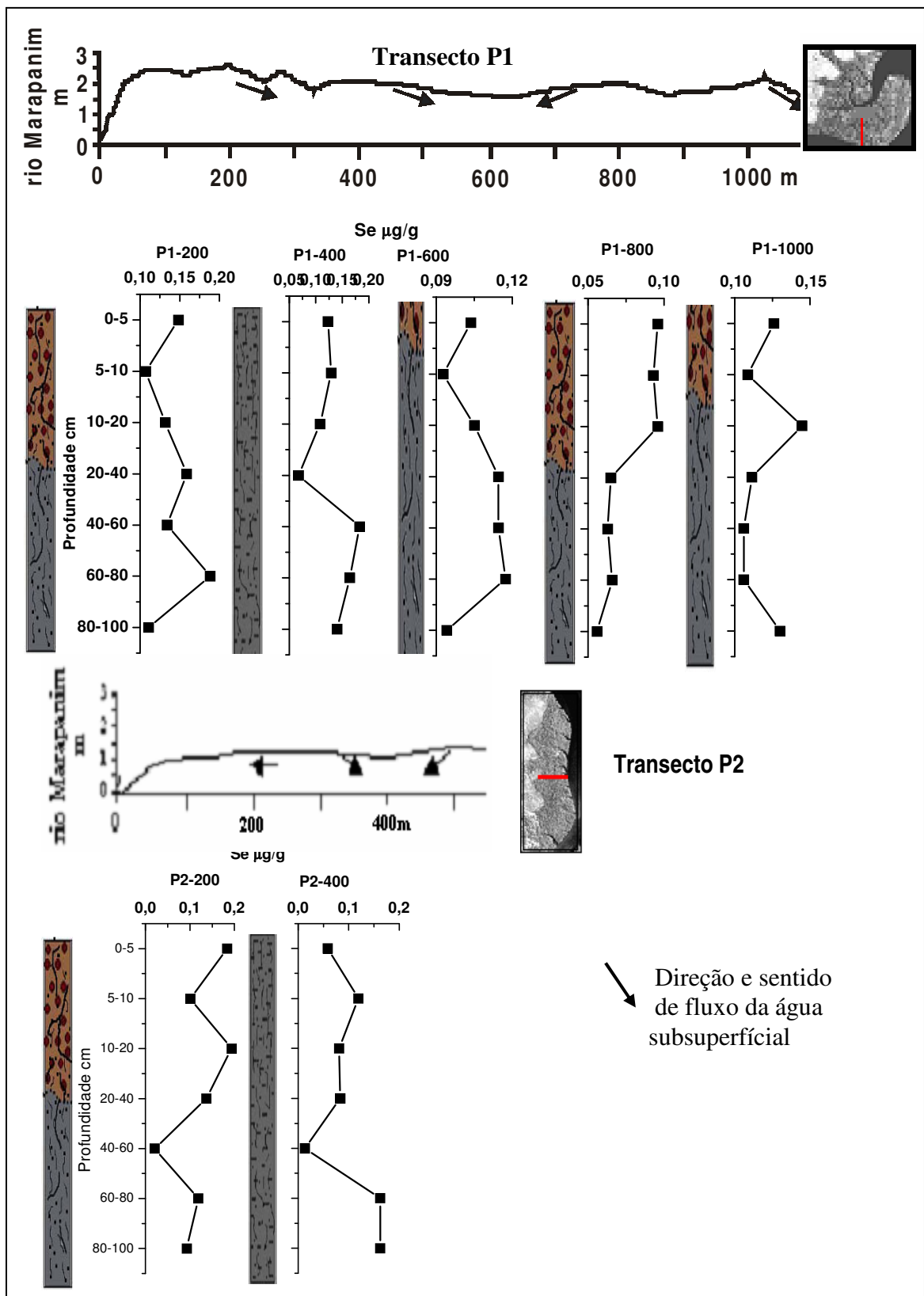


Figura 43- Distribuição dos teores de selênio nos sedimentos do manguezal nos transectos P1 e P2.

Os teores de selênio não mostram afinidade correlação com meio oxidante ou redutor, embora se observe uma correlação negativa com o Fe_2O_3 e positiva com MO e parcialmente com salinidade e pH (Figura 44). Essas características mostram que o selênio tem um comportamento inverso daquele do Hg. Estudos têm reportado que o selênio elementar predomina sob condição fortemente redutora (Plant et al., 2003; Lollar, 2004) que provavelmente não tenham ocorrido no ambiente estudado devido às atividades microbianas, que podem provocar transformações que incluem baixas de selênio devido à formação de compostos voláteis (Oremland, 1994; Frankenberger & Arshad, 2001; Azevedo, 2003), e também fortemente absorvido pelos óxidos de ferro em sedimentos oxidados (Lollar, 2004).

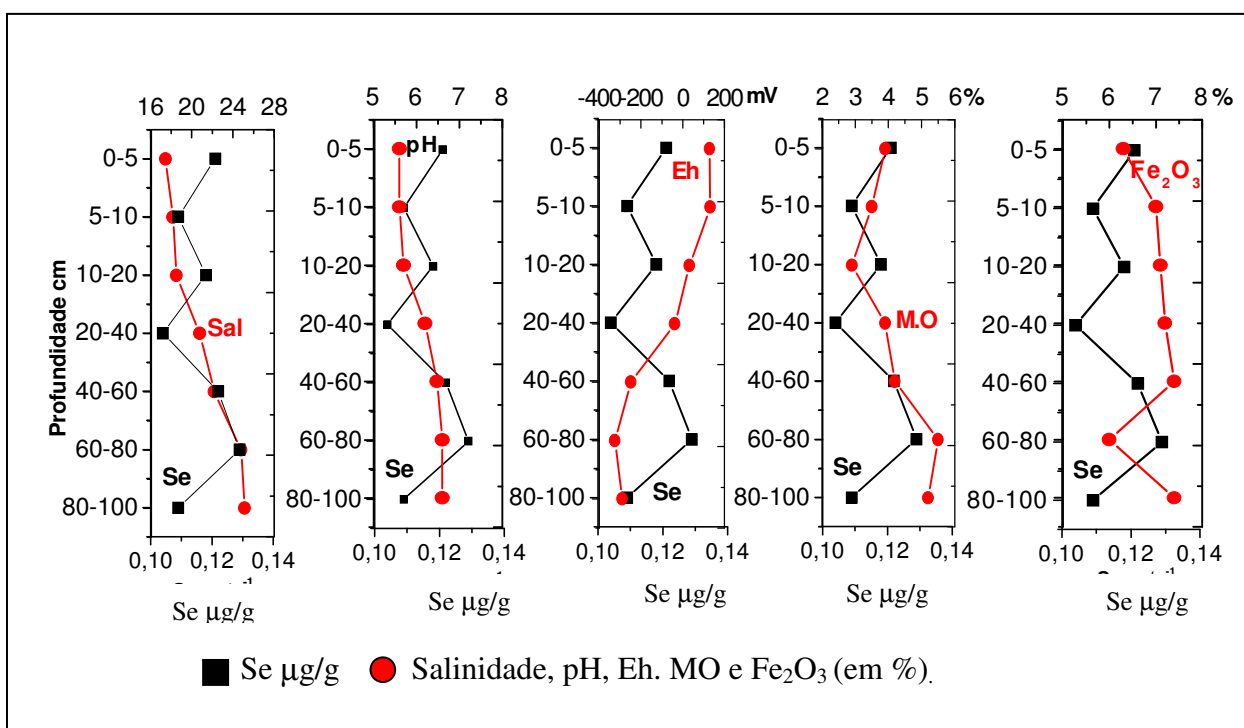


Figura 44- Concentrações médias de selênio com as médias de salinidade, pH, Eh, MO e Fe_2O_3 nos sedimentos do manguezal de Marapanim.

Os teores de selênio na Formação Barreiras variam de $0,120$ a $0,450 \mu\text{g g}^{-1}$ (média $0,250 \mu\text{g g}^{-1}$) que são mais altos que os do manguezal (média de $0,116$ no P1 e $0,118 \mu\text{g g}^{-1}$ no P2) (Figura 45), portanto empobrecidos em selênio. Porém está enriquecido em relação à Crosta Superior (Figura 38). Estes dados mostram que a Formação Barreiras pode ter sido também à

fonte de selênio do manguezal, da mesma forma que o Hg, diluído pela MO e pela contribuição marinha.

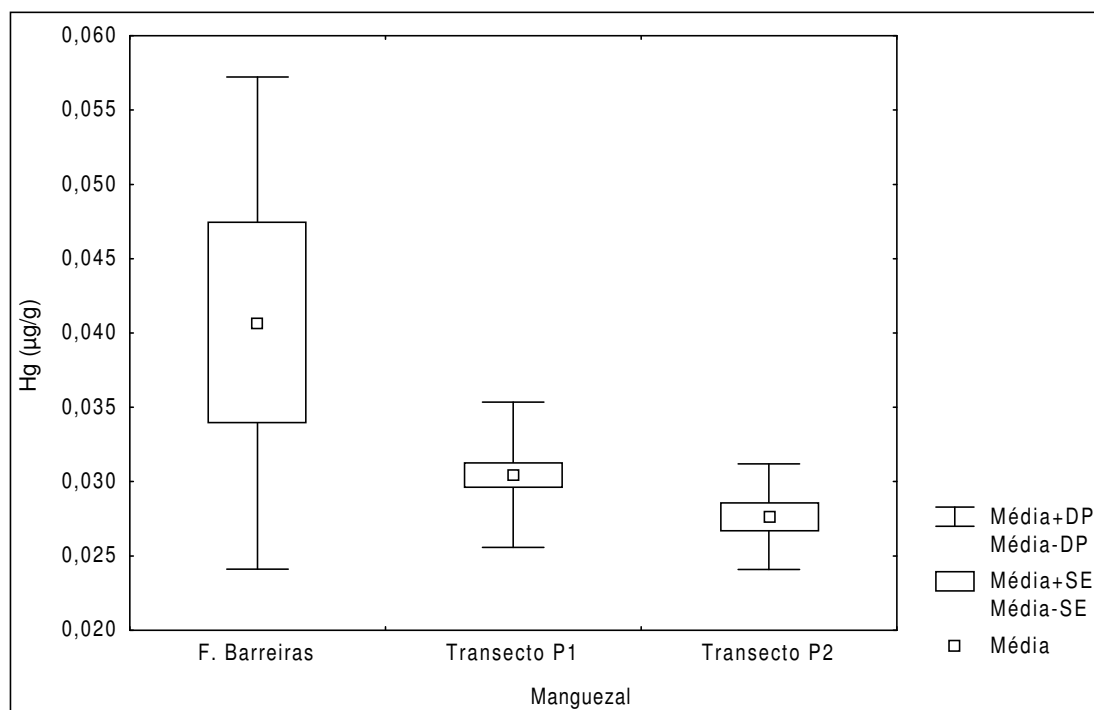


Figura 45- Box-plot das concentrações de selênio dos sedimentos da Formação Barreiras e manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os valores de selênio deste estudo estão também abaixo daqueles de ambiente não impactado como o lago Macquarie na Austrália com média de $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ (Peters et al., 1999). Portanto, da mesma forma que o Hg, o selênio confirma que o ambiente de manguezal não está impactado.

5.1.5.3.3- Arsênio

Os teores de arsênio nos sedimentos dos transectos estudados são praticamente idênticos nos dois transectos com média de $14,17 \mu\text{g g}^{-1}$ no transecto P1, e média de $13,83 \mu\text{g g}^{-1}$ no transecto P2 (Tabela 7). Seus valores em perfis, por outro lado não mostram claro padrão de distribuição. Os perfis P1-200, 400 e P1-800 tendem a valores decrescentes com a profundidade e P1-600, 1000 e P2-200 e 400 tendem a valores crescentes em profundidade. Não há relação com a zona oxidada ou redução (Figuras 40 e 46).

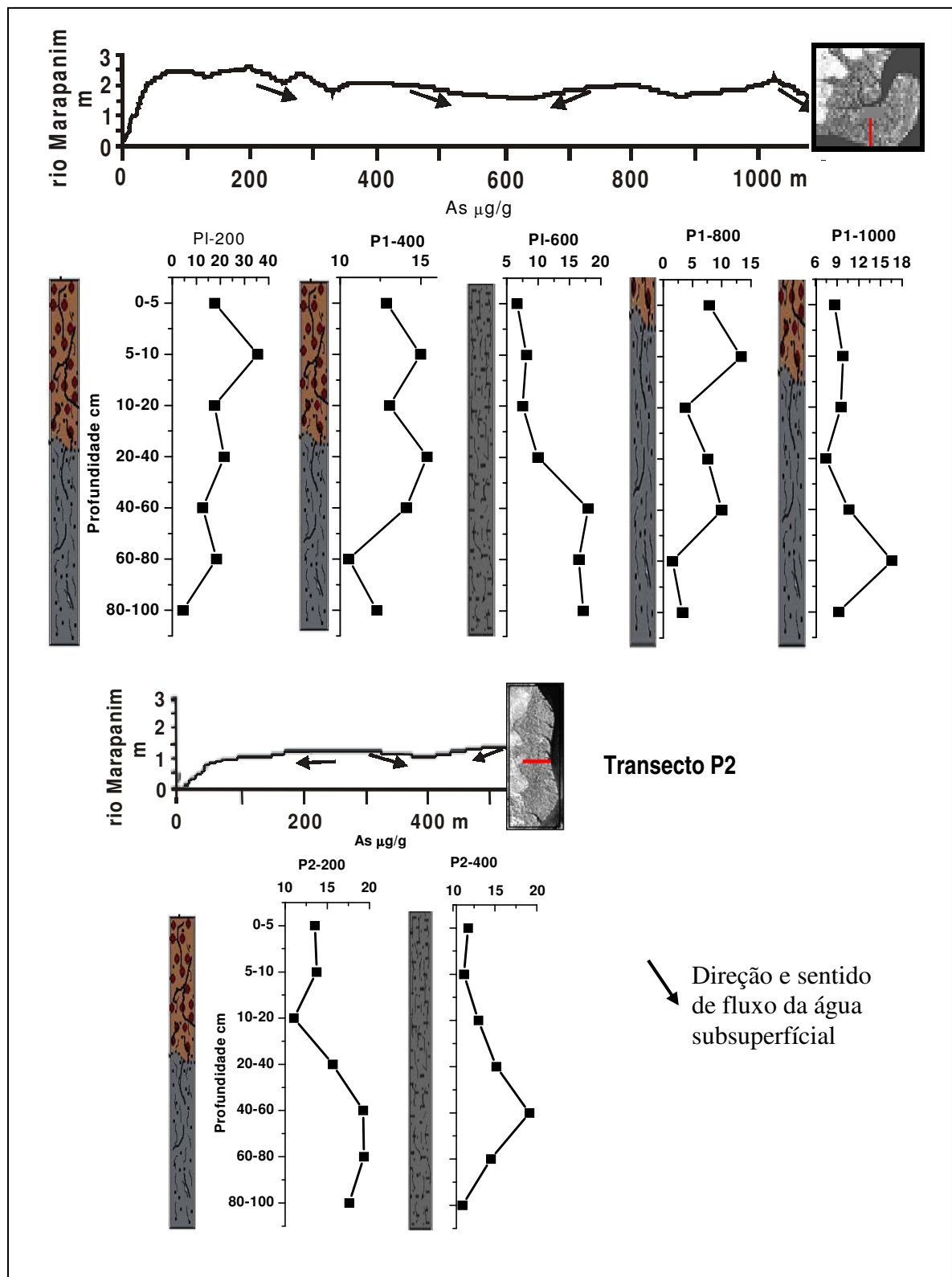


Figura 46- Distribuição dos teores de arsênio nos sedimentos do manguezal de Marapanim ao longo dos perfis nos transectos P1 e P2.

As distribuições de arsênio em profundidade no manguezal apresentam comportamentos semelhantes com a salinidade, pH e MO e com Fe_2O_3 até o intervalo de 40-60 cm, e totalmente inversa com Eh (Figura 47). Então, se supõem que o arsênio pode estar sendo controlado por essas variáveis, além dos argilominerais e sulfetos de ferro como a pirita.

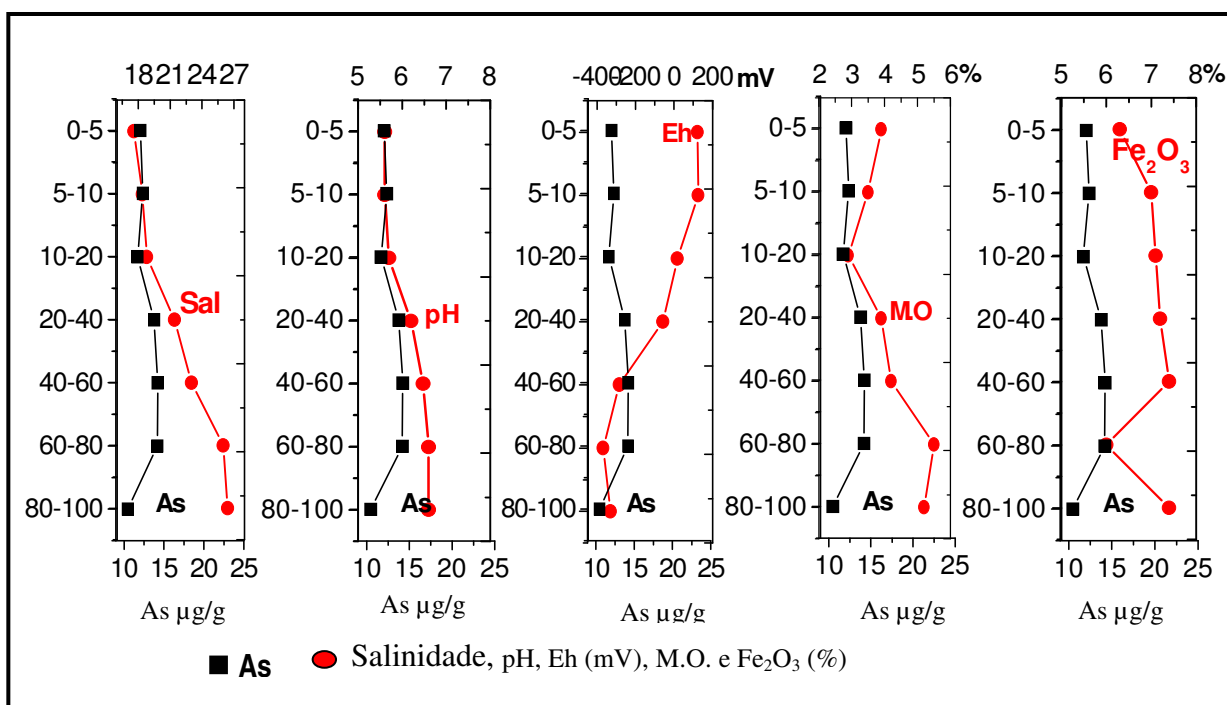


Figura 47- Distribuição das concentrações médias de arsênio com as médias de salinidade, pH, MO e Fe_2O_3 nos sedimentos do manguezal de Marapanim.

Distribuição semelhante também foi observada do As com salinidade por Seyler & Martin (1991) pesquisando o estuário Krka na Yugoslavia em áreas não poluídas e do As com Fe_2O_3 por Sullivan & Aller (1996) quando investigava o ciclo do arsênio em sedimentos anaeróbicos de área não poluída na plataforma Amazônica. Por outro lado, outros estudos têm observado comportamento não semelhante com a salinidade, devido aos processos como a infiltração de água, nos poros dos sedimentos, co-precipitação dos óxidos de ferro e atividade antropogênica (Andreae & Andreae, 1989; Andreae et al., 1983). Sendo assim, o arsênio pode se precipitar em ambiente redutor em geral, como a matéria orgânica em esmectita e sulfeto de ferro como a pirita.

Os valores encontrados para os sedimentos da Formação Barreiras variaram de 0,65 a 5,93 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (média de 2,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Comparando os valores do arsênio total nos sedimentos da

Formação Barreiras e do manguezal, o arsênio encontra-se fortemente enriquecido nos sedimentos de manguezal, respondendo a relativa frequência da pirita e matéria orgânica (Figura 48).

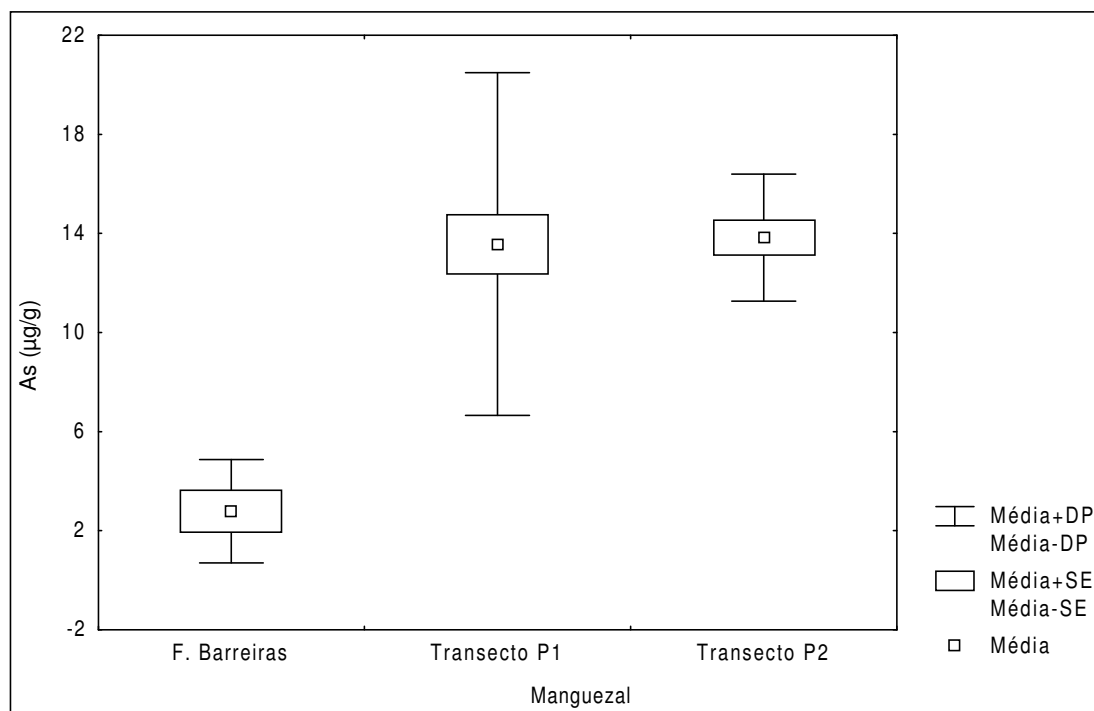


Figura 48 – Box-plot das concentrações de arsênio dos sedimentos da Formação Barreiras e manguezal nos transectos P1 e P2.

Os valores de arsênio dos manguezais são mais elevados do que aqueles da Crosta Superior e a Formação Barreiras (Figuras 38 e 48). A Formação Barreiras que é considerada a principal fonte dos elementos estudados, poderia em parte ser a fonte de arsênio que teria se acumulado, ao contrário de Hg e Se. Não há nenhuma atividade envolvendo a manipulação de compostos que pudessem explicar os valores mais elevados no manguezal de Marapanim.

5.1.6- Potencial de elementos disponíveis e a biodisponibilidade

5.1.6.1- Elementos maiores

O potencial de disponibilidade nos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2 apresentou-se praticamente idêntico, exceto para o alumínio, mais elevado em P2 (Tabela 8). A biodisponibilidade mostrou-se muito baixa igualmente nos dois transectos (Figura 49).

Tabela 8- Concentrações totais, parciais (potencial de disponibilidade) e biodisponíveis de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO e TiO_2 (em %), nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	P1			P2		
	Total	Potencial disponível	Biodisponível	Total	Potencial disponível	Biodisponível
Al_2O_3	18,38	2,9	0,01	19,99	3,6	0,006
Fe_2O_3	6,88	4,16	0,03	7,07	3,83	0,02
CaO	0,46	0,13	>0,005	0,37	0,11	>0,004
Na_2O	1,75	0,53	-	1,14	0,1	-
MgO	0,99	0,68	0,01	0,98	0,74	0,01
K_2O	1,58	0,48	>0,006	1,34	0,54	>0,007
TiO_2	0,26	0,02	0,007	1,01	0,02	0,004

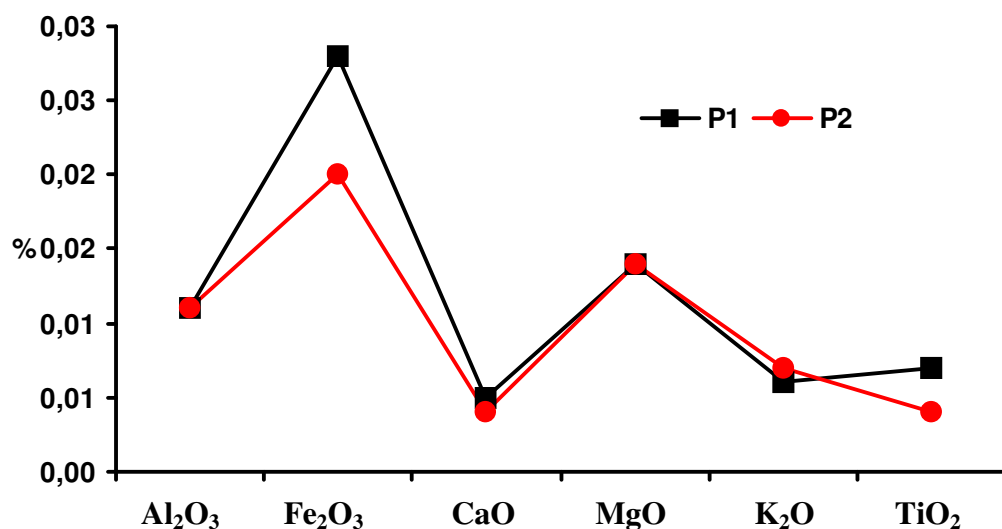


Figura 49- Concentrações médias da biodisponibilidade de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , e TiO_2 nos sedimentos dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Surpreendentemente a biodisponibilidade relativa ao total contido é mais elevado para Fe_2O_3 , MgO e TiO_2 e insignificante (menor que o limite de detecção) para CaO , Na_2O e K_2O (Tabela 9).

Tabela 9- Porcentagens do potencial de disponibilidade e biodisponibilidade em relação a concentração total de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO e TiO_2 , nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O	TiO_2
Total	19,18	6,97	0,41	1,44	0,99	1,46	0,63
Potencial disponibilidade	16,94	57,31	29,27	21,87	71,71	34,93	3,17
Biodisponível	0,04	0,36	-	-	1,01	-	0,87

5.1.6.2- Elementos-traço

A disponibilidade e a biodisponibilidade dos elementos-traço também é idêntica nos dois transectos, P1 e P2 (Tabela 10), e os valores biodisponíveis em geral são diretamente proporcionais aos valores disponíveis. Não são biodisponíveis Zr, Rb, Y, Nb, Sc, Ga, Th, Hf, Cs, U, Mo, e Sn, elementos estes constituintes estruturais de minerais resistentes, já Se e Hg estão abaixo do limite de detecção. U, Th e Pb são altamente disponíveis, no entanto, a biodisponibilidade relativa ao conteúdo total contido é similar nos dois transectos, e em geral inferior a 1% (Tabela 11), exceto As e Co. O arsênio se apresenta altamente biodisponível, com 22,6 – 24,1 % (P1 e P2), enquanto os metais pesados como Ni, Cu, Zn, Pb e U estão praticamente na ordem, de 0,60 a 0,84 %. A alta biodisponibilidade do As reforça sua relação com a formação de sulfetos, via a redução de sulfatos e óxido e hidróxido de ferro interligado com a oxidação da MO.

Tabela 10- Concentrações totais, parciais e biodisponíveis, dos elementos-traço (em $\mu\text{g g}^{-1}$) nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	P1			P2		
	Total	Potencial disponível	Biodisponível	Total	Potencial disponível	Biodisponível
Ba	231	39,0	0,04	249	40,8	0,04
Sr	89	48,6	0,57	91	50,3	0,61
Zr	230	10,0	-	251	8,10	-
Cr	81	51,1	0,11	92	60,10	0,08
V	101,5	47,5	0,59	102	50	0,51
Rb	75	33,6	-	80	40,80	-
Zn	65	42,4	0,55	73	52,20	0,53
Ni	20	14,5	0,12	20	16,60	0,10
Cu	10	6,4	0,07	11	8,90	0,07
Co	8	7,9	0,11	10	8,30	0,10
Y	26	15,6	-	27	17,30	-
Nb	15	0,6	-	16	0,30	-
Sc	16	6,9	-	16	8,40	-
Ga	20	8,1	-	22	10,30	-
Pb	16,50	16	0,13	17,7	12	0,09
Th	13,60	9,60	-	14,4	10,10	
Hf	6,00	0,30	-	7,0	0,20	
Cs	5,00	1,4	-	5	1,75	-
As	26	14,17	5,87	18	13,83	4,34
U	3,70	2,65	-	3,50	2,05	-
Mo	5	1,66	-	3	0,30	-
Sn	2	0,43		2	0,39	
Se	0,116	-	-	0,118	-	-
Hg	0,030	-	-	0,027	-	-

Tabela 11- Porcentagens do potencial de disponibilidade e biodisponibilidade em relação a concentração total (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos-traço nos sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	P1			P2		
	Total	Potencial disponível	Biodisponível	Total	Potencial disponível	Biodisponível
Ba	231	16,88	0,02	249	16,38	0,02
Sr	89	54,55	0,64	91	55,27	0,67
Zr	230	4,35	-	251	3,23	-
Cr	81	63,09	0,14	92	65,32	0,09
V	101,5	46,80	0,58	102	49,02	0,50
Rb	75	44,73	-	80	51	-
Zn	65	65,15	0,84	73	71,51	0,73
Ni	20	72,25	0,62	20	83	0,50
Cu	10	64,15	0,69	11	80,91	0,64
Co	8	98,75	1,43	10	83	1
Y	26	60,98	-	27	64	-
Nb	15	3,67	-	16	2	-
Sc	16	44,52	-	16	54,19	-
Ga	20	40,48	-	22	46,81	-
Pb	16,50	96,97	0,79	17,7	67,79	0,51
Th	13,60	70,3	-	14,4	70,18	-
Hf	6,00	5,0	-	7,0	2,86	-
Cs	5,00	28	-	5	35	-
As	26	54,5	22,58	18	76,83	24,11
U	3,70	71,62	-	3,50	58,57	-
Mo	5	33,10	-	3	10	-
Sn	2	21,25	-	2	20	-
Se	0,116	-	-	0,118	-	-
Hg	0,030	-	-	0,027	-	-

Comparando as proporções de biodisponibilidade dos elementos nos sedimentos do manguezal de Marapanim com outros similares (Tabela 12) verifica-se que os valores são muitos baixos e encontrando equivalentes apenas na Baía de Sepetiba - RJ (Lacerda, 1997,1998; 2001) e Baía de Camamu-BA (Oliveira, 2000). Isto mostra que o conteúdo dos metais deve estar intimamente ligado à estrutura mineral (caulinita, esmectita, illita e pirita) e restritamente a MO, e que de fato a região de Marapanim se apresenta como um ambiente natural não impactado. A avaliação das concentrações totais, parciais (potencial de disponibilidade) e biodisponíveis de metais nos sedimentos de manguezal de Marapanim indicam que a contribuição é natural a partir de sedimentos como a Formação Barreiras, como mostrado na tabela 6 e figura 38.

Tabela 12: Concentrações dos elementos traço biodisponíveis (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos sedimentos dos manguezais de Marapanim comparadas com os manguezais do sudeste do Brasil.

	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Hg	Se	As
Marapanim-PA¹	0,14	1	1	1	0,79			5,1
Baía de Camamu-BA²	0,43	0,36	-	1,4	<0,7	-	-	-
São Gonçalo-RJ³	10	7	5	53	-	-	-	-
Ilha do Governador-RJ³	10	26,7	5	30	70	-	-	-
Itacuruçá-RJ⁴	10,8	2,8	-	18	0,6	-	-	-
Baía de Sepetiba-RJ⁵		0,01		1,1	0,1	-	-	-

¹ Neste estudo; ² Oliveira (2000); ³ Oliveira et al. (1998); ^{4 e 5} Lacerda (1997; 2001)

5.2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FOLHAS

As folhas de *Rhizophora mangle*, base da alimentação dos caranguejos (*Ucides cordatus*), não apresentam diferenças significativas na sua composição química entre os transectos P1 e P2. Dentre os elementos analisados Mg (0,71 % no P1 e 0,74 % no P2) foi o que apresentou os maiores teores, seguido de Ca (0,31 no P1 e 0,46 % em P2) e P (0,17 no P1 e 0,26 % no P2) (Tabela 14). Este teor de Mg está, porém dentro dos limites normais encontrados em folhas de *Rhizophora mangle*, que é em torno de 1% (Joshi et al., 1974).

O maior teor de Ca foi encontrado no transecto P2, onde a salinidade é menor. A absorção deste elemento em plantas do manguezal tem a função de proteger a membrana celular dificultando absorção de elementos tóxicos (Epstein, 1975) e, é controlada de forma adversa ao nível de Na do sedimento (Cuzzuol & Campos, 2001). Porém apresenta-se abaixo do limite de 1% (Kabata-Pendias, 1984).

O teor mais alto de P está dentro dos limites de referências de 0,2 % (Kabata-Pendias 1984). Este elemento quando absorvido pelas plantas de manguezal é redistribuído e transportado de órgãos maduros para aquele em desenvolvimento, ou para estruturas reprodutoras (Oliveira et al., 1996).

Por outro lado os teores de Si, Al, Na, K, Fe, Mn e Ti nas folhas estão abaixo de 0,16 % e distribuem-se igualmente nos dois transectos (Tabelas 13 e Figura 50).

Tabela 13- Concentrações de Si, P, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de *Rhizophora mangle* dos manguezais de Marapanim e concentrações dos sedimentos totais e a biodisponibilidade nos transectos P1 e P2.

Matriz	Si	Al	P	Fe	Mn	Ti	Na	K	Ca	Mg
Folha-P1	0,03	0,07	0,26	0,09	0,02	0,01	0,09	0,01	0,31	0,74
Folha-P2	0,05	0,06	0,17	0,02	0,15	0,02	0,08	0,03	0,46	0,71
Biodisponível- P1	-	0,01	-	0,03	-	0,007	-	>0,006	>0,005	0,01
Biodisponível- P2	-	0,006	-	0,02	-	0,004	-	>0,007	>0,004	0,01

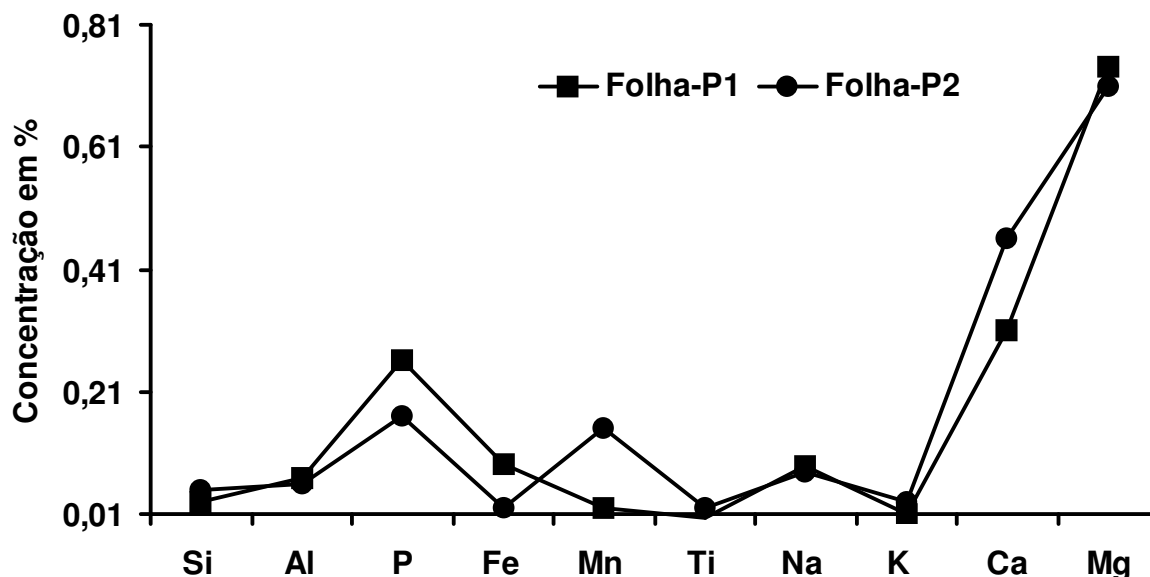


Figura 50- Distribuição das concentrações de Si, Al, P, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os teores dos elementos químicos analisados nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim quando comparados com os valores encontrados nas folhas de *Rhizophora mangle* da Baía de Camamu-BA de Oliveira (2000), no estuário do rio Capivara Pequeno-BA, por Oliveira et al. (2000) e com os da Venezuela de Jayasekera (1991) mostram que as folhas do manguezal de Marapanim apresentam-se enriquecidas em Al, P, Fe, Mn e em parte Mg e empobrecidas em Si, Na, K e Ca (Tabela 14 e Figura 51). Em relação ao material de referência de Kabata-Pendias (1984) para plantas altas, as folhas de *Rhizophora mangle* estão enriquecidas em Al, Fe, Mn, Na e Mg e empobrecida em Si, K e Ca, ou seja, as folhas de *Rhizophora mangle* de Marapanim se caracteriza pela relativa pobreza em Si, Na K, e Ca e riqueza em P, Fe, Mn, Al. Os sedimentos da área fonte e seus produtos de intemperismo, com latossolos amarelos são muito pobre em Na, K, Ca e Mg e por outro lado rico em Al e Fe, podendo conter Mn, o que poderá explicar a pobreza desses elementos nas folhas de *Rhizophora mangle*.

As folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2 não apresentaram variações significativas em sua composição química, o que provavelmente são

consideradas adequadas para o vegetal e estão dentro da faixa da normalidade para ambiente não impactado e está refletindo a composição química dos sedimentos.

Tabela 14- Concentrações médias de Si, Al, Fe, P, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de *Rhizophora mangle* dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2, comparadas com a Baía de Camamu-BA, rio Capivara-BA e o manguezal da Venezuela.

	Si	Al	P	Fe	Mn	Ti	Na	K	Ca	Mg
Marapanim-PA¹	0,04	0,06	0,22	0,06	0,08	0,01	0,09	0,02	0,39	0,73
Baia Camamu-BA²	-	0,006	0,060	0,007	0,033	-	2,35	0,72	1,04	0,45
Rio Capivara-BA³	-	-	0,3	0,0006	-	-	-	0,9	1,4	0,50
Venezuela⁴	0,23	0,003	0,15	0,005	0,03	-	1,96	1,78	1,38	0,41
Kabata-Pendias⁵	0,1	0,008	0,2	0,015	0,02	0,0005	0,02	1,9	1	0,2

¹ Este estudo; ² Oliveira (2000); ³ Oliveira et al (2000); ⁴ Jayasekera (1991); ⁵ Kabata-Pendias (1984)

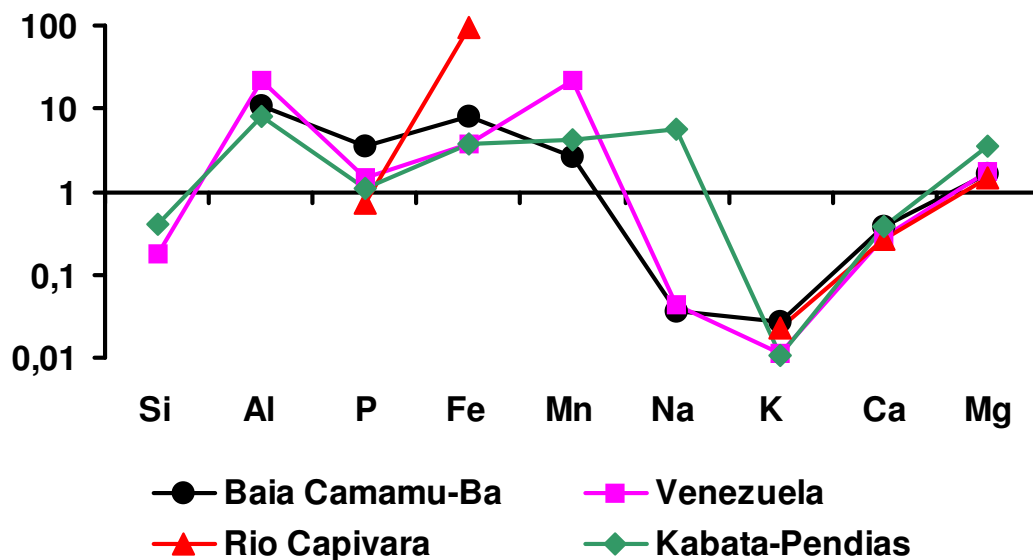


Figura 51- Concentrações Si, Al, P, Fe, Mn, Na, K, Ca e Mg (em %) nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2 em relação ao manguezal da Baía Camamu-BA de Oliveira (2000), Rio Capivara-BA Oliveira et. al (2000), Venezuela de Jayasekera (1991) e para plantas altas Kabata-Pendias (1984).

As maiores concentrações dos elementos-traço considerados como micronutrientes essenciais (Zn, Co, Cu, Ni e V), e elementos não essenciais (Ba, Zr e Sr) nas folhas de *Rhizophora mangle* dos manguezais de Marapanim foram observadas em Zn, Cu, Sr e Zr e sendo mais abundante no transecto P2 (Tabela 15 e Figura 52). O P2 está mais próximo da área fonte, formada pela Formação Barreiras e geologicamente é a seção mais antiga do manguezal e, portanto deve ter experimentado uma maior maturação diagenética e mineralógica, proporcionando a fixação de metais na estrutura mineral.

Tabela 15- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2 e a biodisponibilidade.

Matriz	Zn	Co	Cu	Ni	V	Ba	Zr	Sr
Folha-P1	3,05	0,13	0,02	0,11	0,02	0,003	0,39	1,69
Folha-P2	5,02	0,21	0,22	0,07	0,02	0,006	0,49	2,06
Biodisponível P1	0,84	1,43	0,69	0,62	0,58	0,02	-	0,64
Biodisponível P2	0,73	1	0,64	0,50	0,5	0,02	-	0,67

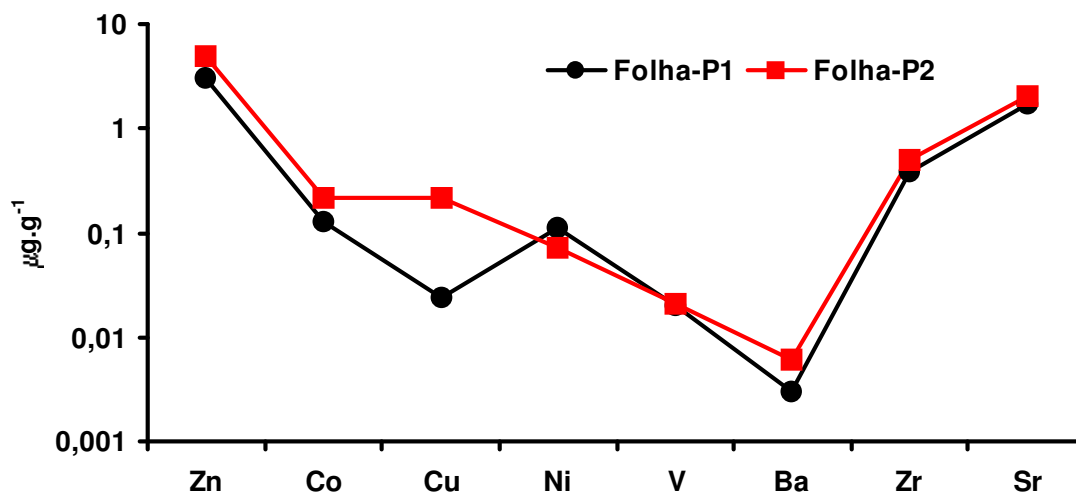


Figura 52- Distribuição das concentrações dos elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr nas folhas *Rhizophora mangle* dos transectos P1 e P2 nos manguezais de Marapanim.

As concentrações dos elementos-traço nas folhas de *Rhizophora mangle* deste estudo (Tabela 16), no entanto estão bem abaixo dos valores encontrados para esta espécie na Baía de Camamu-BA (Oliveira, 2000), no estuário do rio Mucuri-BA (Cuzzuol & Campos, 2001), no estuário do rio Capivara Pequeno-BA (Oliveira et al., 2000), na Venezuela (Jayasekera, 1991) e no material de referência do Kabata-Pendias (1984), porém bem acima dos valores encontrados na Guiana Francesa (Marchand et al., 2005). Vale ressaltar que essas baías estão sobre fortes impactos de rejeitos industriais.

As concentrações destes elementos além de serem baixas na área fonte estão ligadas fortemente à estrutura dos óxidos e hidróxidos de ferro, isto pode ser visto relativamente pela sua baixa disponibilidade nos manguezais que tiveram a Formação Barreiras a sua fonte principal. Em suma, as folhas de *Rhizophora mangle* indicam que de fato a região não está impactada. Apesar de o manguezal ser um concentrador de metal, no entanto, menos de 1% do conteúdo total de metais dos sedimentos estão disponíveis para absorção das plantas dos manguezais de Marapanim.

Tabela 16- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g g}^{-1}$) nas folhas de *Rhizophora mangle* nos transectos P1 e P2 comparadas com os manguezais da Bahia, Venezuela, Guiana Francesa e material de referência do Kabata-Pendias (1984).

	Zn	Co	Cu	Ni	V	Ba	Zr	Sr
Marapanim-PA ¹	4,03	0,17	0,12	0,09	0,02	0,005	0,44	1,88
B.Camamu-BA ²	9	-	7	-	-	3,6	-	-
E.R, Mucuri-BA ³	5	-	2	-	-	-	-	-
Rio Capivara-BA ⁴	0,9		0,8	-	-	-	-	-
Venezuela ⁵	15,6	7,05	11,1	-	-	-	-	57,7
Guiana Francesa ⁶	-	0,0008	0,002	0,0009	-	-	-	-
Kabata-Pendias ⁷	50	0,2	10	1,5	0,5	40	0,1	50

¹Este estudo, ² Oliveira (2000); ³ Cuzzuol & Campos (2001); ⁴ Oliveira et al (2000); ⁵ Jayasekera (1991); ⁶ Marchand et. al. (2005); ⁷ Kabata-Pendias (1984).

5.2.1- Mercúrio, selênio e arsênio nas folhas

As concentrações de mercúrio são mais elevadas nas folhas de *Rhizophora mangle* no transectos P1 do que no P2, enquanto arsênio é exatamente o oposto. O selênio está abaixo do limite de detecção nos dois transectos (Tabela 17 e Figura 53). Os maiores teores de arsênio são sempre superiores ao de mercúrio. Os teores de mercúrio nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim estão bem acima dos valores encontrados para esta espécie na Guiana Francesa de Marchand et al. (2004) para ambiente não impactado. No entanto, estão dentro dos limites do valor de referência do conteúdo de mercúrio para plantas altas ($0,1\mu\text{g g}^{-1}$) (Adriano, 1992).

Como nos sedimentos do manguezal de Marapanim os valores de mercúrio estão na ordem de $0,003\mu\text{g g}^{-1}$, ou seja, muito baixo, as folhas de *Rhizophora mangle* são acumuladoras deste metal, porém com nível inferior das plantas de referências. Para Alberts et al. (1990), o mercúrio tem baixa translocação dentro da planta, logo se sugere a hipótese da deposição atmosférica, que o mercúrio possa ser transportado por poeiras e, ser assimilado pelas plantas através das folhas. Segundo Lacerda et al. (1998), essa é uma das maneiras dos metais entrarem nos manguezais.

Tabela 17- Concentrações de mercúrio, selênio e arsênio ($\mu\text{g g}^{-1}$) em folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim e a biodisponibilidade.

	Matriz	Hg	Se	As
P1	Folha <i>R. mangle</i>	0,112	<0,02	0,240
P2	Folha <i>R. mangle</i>	0,059	<0,02	0,420
P1	Biodisponível	-	-	22,58
P2	Biodisponível	-	-	24,11

Os valores baixos de selênio (Tabela 17) mostram que as folhas do manguezal Marapanim não absorvem selênio, pois o mesmo está contido nos sedimentos. Concentração também baixa foi encontrada para esta espécie ($0,02 \mu\text{g g}^{-1}$) na Venezuela por Jayasekera (1991). Este fato é observado em plantas em várias partes do mundo (aproximadamente $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$) em plantas altas (Adriano, 1992).

Os teores mais altos de arsênio nas folhas de *Rhizophora mangle* (Tabela 17) quando comparados com os valores de plantas aquáticas *Brachearia arrecta* ($1,33 \mu\text{g g}^{-1}$); *Eichhornia crassipes* ($3,74 \mu\text{g g}^{-1}$) e *Silvinia auriculata* ($3,31 \mu\text{g g}^{-1}$) do reservatório de Salto Grande (Americana-SP) (Martins et al., 2003) e da flora de Portugal na espécie *Cistus ladanifer* (nome vulgar esteva) ($9,11 \mu\text{g g}^{-1}$) (Pratas, 1996), mostram que estão bem abaixo aos da literatura relacionados, também estão bem abaixo dos limites de toxicidade para as plantas que em geral é de $2 \mu\text{g g}^{-1}$ (Kabata-Pendias, 1984; Batista, 2003).

Nos sedimentos de manguezal de Marapanim os valores são comparativamente baixos equivalentes aos folhelhos negros e aos sedimentos dos manguezais miocênicos da Formação Barreiras. Segundo Berton (2000), o arsênio é pouco translocado para a parte aérea das plantas, com baixo nível de transferência na cadeia trófica. Não há evidências de que o arsênio seja essencial para o crescimento das plantas, porém estudos têm avaliado que pequenas doses estimulam o crescimento, e o excesso tem causado o enfraquecimento (Adriano, 1992). Isto mostra que as folhas não acumularam arsênio.

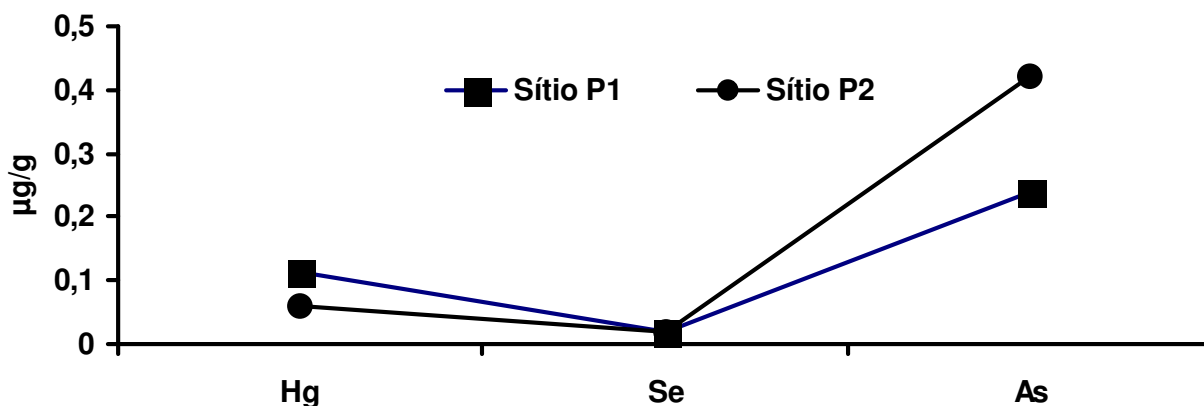


Figura 53- Concentrações de mercúrio, selênio e arsênio em $\mu\text{g g}^{-1}$ em folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim.

5.3- TRANSFERÊNCIA (RELAÇÃO) SEDIMENTO DE MANGUEZAL – VEGETAÇÃO

5.3.1- Coeficiente de absorção biológica – CAB para os elementos maiores

Com o objetivo de avaliar a dependência das folhas de *Rhizophora mangle* com os sedimentos de manguezais, e influência destes sobre a vegetação empregou-se o coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos químicos maiores e traços (Pratas, 1996; Lee et al., 1998; Nagaraju & Karimulla, 2002). Cálcio e magnésio são os elementos que apresentam os maiores CABs, principalmente no transecto P2, enquanto que Al, Fe, T, Na e K mostram os menores tanto em P1 quanto em P2. Estes resultados mostram que a maior transferência sedimento/planta foi para o Mg e Ca, sendo Al, Fe, T, Na e K muito baixo (Tabela 18 e Figura 54).

Tabela 18- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, K, Na e Mg entre as folhas *Rhizophora mangle* e em sedimentos do manguezal

	P1			P2		
	Folha	Sedimento	CAB: folha/ sedimento	Folha	Sedimento	CAB: folha/ sedimento
	%			%		
Si	0,03	52,91	0,0006	0,05	52,67	0,0009
Al	0,07	18,38	0,004	0,06	19,99	0,003
Fe	0,09	6,87	0,013	0,02	7,07	0,003
Ti	0,01	0,26	0,038	0,02	1,01	0,02
Na	0,09	1,75	0,05	0,08	1,14	0,07
K	0,01	1,58	0,006	0,03	1,34	0,02
Ca	0,31	0,46	0,67	0,46	0,37	1,24
Mg	0,74	0,99	0,75	0,71	0,98	0,72

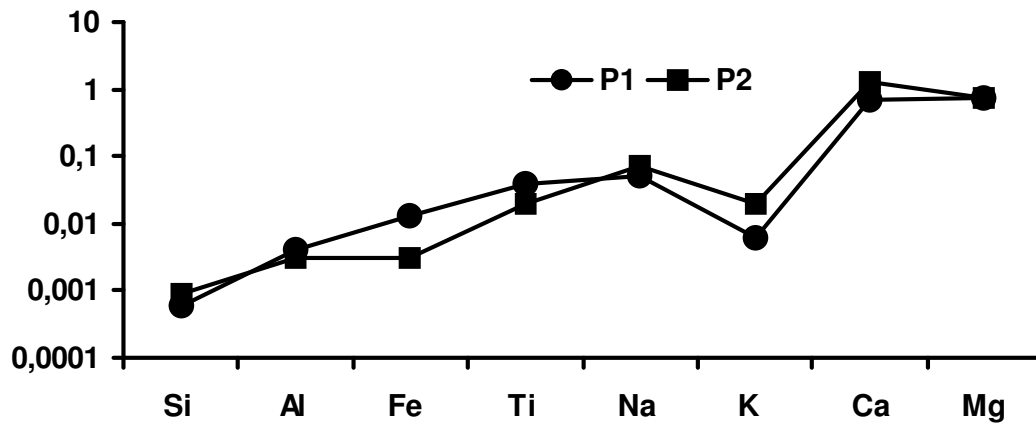


Figura 54- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, K, Na e Mg entre as folhas *Rhizophora mangle* e em sedimentos do

Estuário de São Marcos, Rio de Janeiro, Brasil, 2003

5.3.2- Coeficiente de absorção biológica – CAB para os elementos-traço

O CAB obtido para os elementos-traço (Tabela 19 e Figura 55) indica valores muitos baixos (< 1), exceto para Hg (4,15).

Esses valores baixos podem estar indicando as concentrações baixas destes elementos, nos sedimentos e sua relação com minerais refratários ou ainda a baixa necessidade fisiológica das plantas.

Tabela 19- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos-traço nas folhas de *Rhizophora mangle* e em sedimentos do manguezal de Marapanim nos transectos P1e P2.

	P1			P2		
	Folha	Sedimento	CAB= folha/ sedimento	Folha	Sedimento	CAB= folha/ sedimento
	µg.g ⁻¹			µg.g ⁻¹		
Zn	3,05	65	0,05	5,02	73	0,07
Co	0,13	8	0,02	0,21	10	0,021
Cu	0,02	10	0,002	0,22	11	0,02
Ni	0,11	20	0,006	0,07	20	0,004
V	0,02	101,5	0,0002	0,02	102	0,0002
Ba	0,003	231	0,00001	0,006	249	0,00002
Zr	0,39	230	0,002	0,49	251	0,002
Sr	1,69	89	0,02	2,06	91	0,02
Hg	0,112	0,027	4,15	0,059	0,03	1,97
Se	0,02	0,116	0,172	0,02	0,118	0,169
As	0,24	26	0,009	0,42	18	0,023

O CAB do manguezal de Marapanim é comparável com aquele do manguezal de Itacuruçá-RJ (Tabela 20) embora só apresente dados para Zn, Fe e Cu e abaixo dos manguezais de São Gonçalo, Ilha do Governador e Duque de Caxias no Rio de Janeiro.

Tabela 20- Coeficiente de absorção biológica - CAB para os elementos-traço nas folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1e P2, comparado com o manguezal de Itacuruçá, São Gonçalo, Ilha do Governador e Duque de Caxias no RJ.

	Fe	Zn	Co	Cu	Ni	V	Ba	Zr	Sr	Hg	Se	As
Marapanim¹	0,008	0,06	0,02	0,011	0,005	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-5}$	0,002	0,02	3,06	0,17	0,016
Itacuruçá-RJ²	$<0,01$	0,5	-	$<0,01$	-	-	-	-	-	-	-	-
São Gonçalo-RJ³	0,15	0,65		0,7	0,36							
Ilha Governador-RJ³	0,08	0,5		1,1	1							
Duque Caxias-RJ³	0,2	0,7		0,3	0,8							

¹ este estudo; ² Lacerda (1997); ³ Oliveira et. al. (2000)

5.3.3 - Transferências Hg, Se e As dos sedimentos para as folhas.

De todos os CABs de elementos analisados o Hg foi de longe o mais elevado (Figura 55). Isto sugere que em relação aos demais elementos o Hg é o que mais se acumulou no tecido foliar ou então assimilou ou pode ser que este foi assimilado de fontes aéreas (atmosférica), pois nas proximidades da área de estudo não há atividade nenhuma com mercúrio.

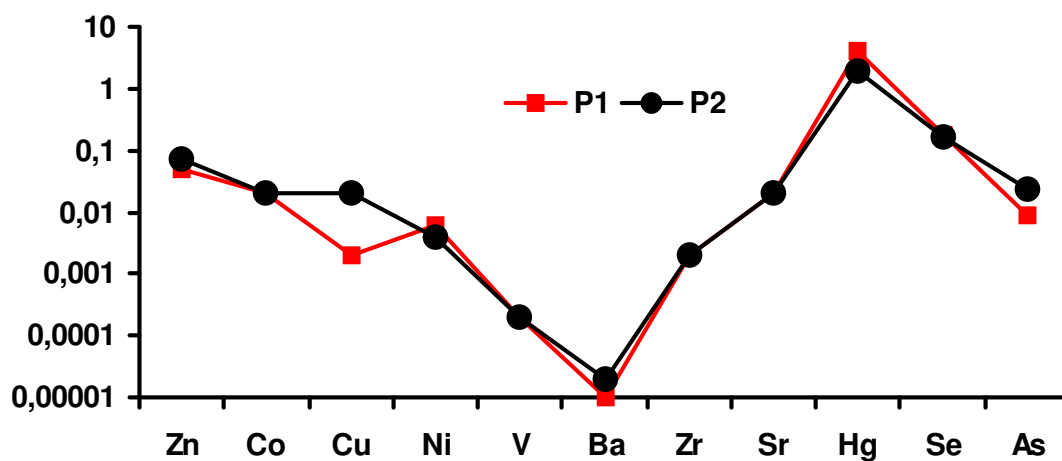


Figura 55- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre as folhas *Rhizophora mangle* e em sedimentos do manguezal de Marapanim dos transectos P1 e P2.

5.4- CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS NOS CARANGUEJOS

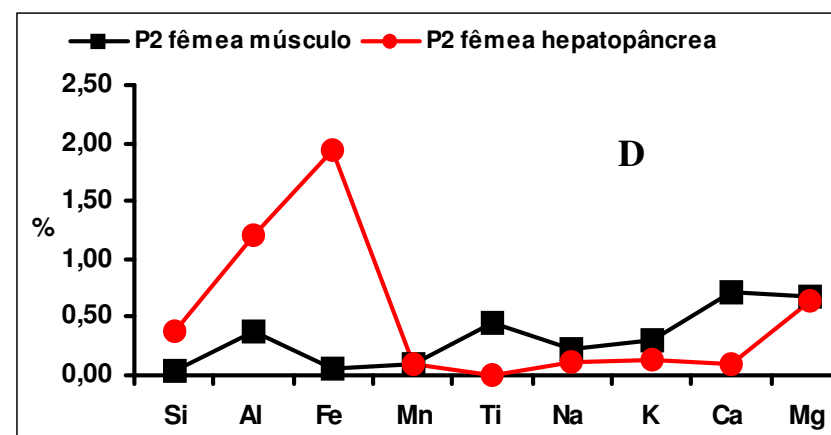
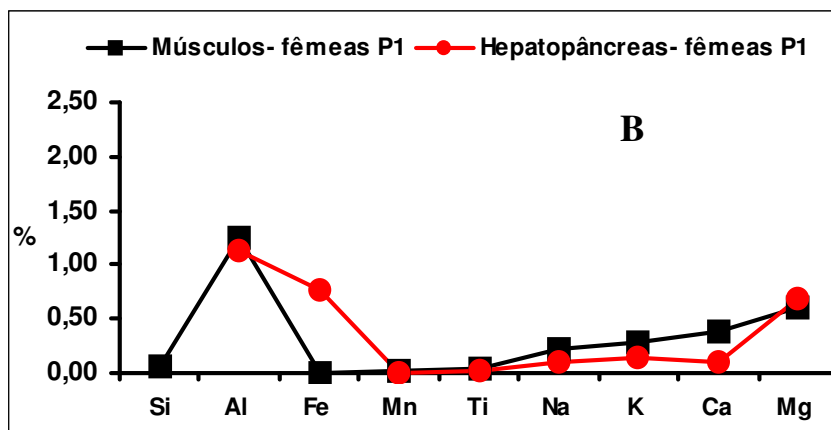
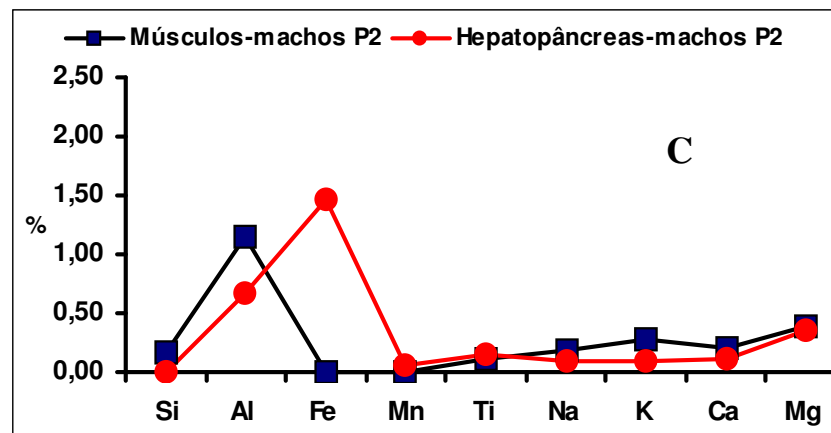
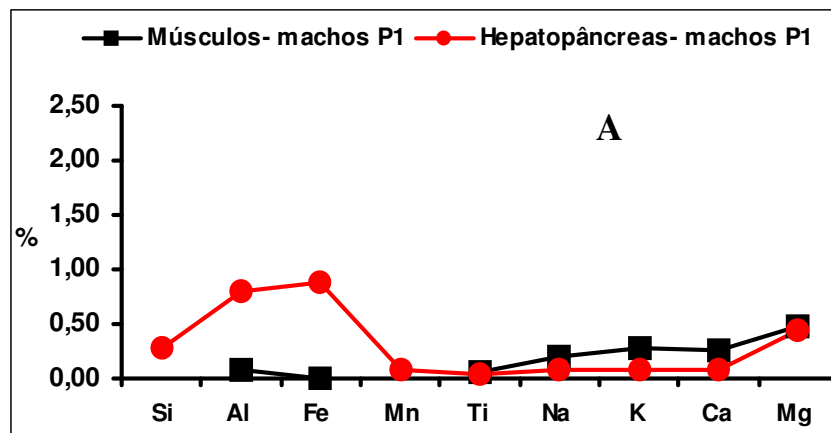
Os hepatopâncrea se distinguem dos músculos pelos valores mais elevados de Fe e Al. Sódio, K, e Ca concentram-se principalmente nos músculos, tanto dos machos como das fêmeas, exceto Ca que se concentra especialmente nos músculos das fêmeas. Os músculos dos machos e das fêmeas são relativamente pobres em Fe (Tabela 21 e Figura 56). O magnésio concentra-se claramente nas fêmeas, seja nos músculos ou hepatopâncreas.

As concentrações dos elementos químicos nos caranguejos são semelhantes nos dois transectos P1 e P2, mostrando que o material dos mesmos não deve ter diferenças químicas admitindo que foram fontes de alimentos dos caranguejos. O ferro e Al são os que mais se concentram, principalmente no transecto P2 que está próximo da área fonte.

Tabela 21- Concentrações de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg (em % de peso seco) nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos (*Ucides cordatus*) machos e fêmeas nos transectos P1 e P2 dos manguezais de Marapanim.

	P1				P2			
	Músculo		Hepatopâncrea		Músculo		Hepatopâncrea	
	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea
Si	-	0,07	0,29	-	0,16	0,04	-	0,38
Al	0,09	1,25	0,8	1,12	1,14	0,38	0,66	1,2
Fe	0,005	0,01	0,88	0,77	0,008	0,06	1,46	1,93
Mn	-	0,03	0,08	0,01	0,009	0,09	0,06	0,09
Ti	0,06	0,04	0,05	0,03	0,12	0,46	0,15	0,007
Na	0,20	0,22	0,07	0,11	0,19	0,23	0,09	0,12
K	0,28	0,29	0,08	0,14	0,27	0,3	0,1	0,14
Ca	0,26	0,39	0,08	0,11	0,21	0,72	0,11	0,09
Mg	0,48	0,61	0,45	0,69	0,39	0,68	0,36	0,64

n- 10 caranguejos machos, 10 caranguejos fêmeas em P1, e 10 caranguejos machos, 10 caranguejos fêmeas no P2.



Figuras 56- Concentrações de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos *Ucides cordatus* dos manguezais de Marapanim dos transectos P1 e P2 nas figuras A,B,C e D.

Os teores dos elementos químicos analisados Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg nos tecidos dos caranguejos do manguezal de Marapanim encontram-se abaixo daqueles valores dos caranguejos do estuário do Kuwait (Al-Mohama & Subrahmanyam, 2001), e Helnaes Bugt, sudoeste de Funen, Dinamarca (Bjerregaard & Depledge, 2002) e acima dos valores de Baltimore Harbor próximo Calvert Cliffs, EUA por Se-Jong Ju & Harvey (2002) (Tabela 22). Vale ressaltar que esses estuários, principalmente do Kuwait, sofrem influências de efluentes industriais. As concentrações dos elementos químicos analisados nos caranguejos *Ucides cordatus* do manguezal de Marapanim por sua vez estão dentro dos limites de tolerância estabelecidos pela WHO (1997 e 1999) e dos resultados de Souci et al. (1989).

Tabela 22- Concentrações médias de Fe, Mn e Mg (em %) nos caranguejos *Ucides cordatus* dos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com caranguejos outras regiões do mundo.

Referência	Tecidos	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Na	K	Ca	Mg
Marapanim	hepatopâncrea	0,38	0,9	1,70	0,05	0,04	0,09	0,11	0,10	0,57
	músculo	0,1	0,8	0,03	0,03	0,05	0,21	0,29	0,33	0,55
Al-Mohanna & Subrahmanyam, 2001	hepatopâncrea	-	-		1,57	-	-	-	-	0,86
	músculo	-	-		2,01	-	-	-	-	1,43
Se-Jong Ju & Harvey, 2002	músculo	-	-	0,001	0,001	-	-	-	-	-
Bjerregaard, 2002	hepatopâncrea	-	-	0,019	0,03	-	-	-	-	-
	músculo	-	-	9,9	2,5	-	-	-	-	-

Comparando os tecidos (músculo e hepatopâncrea) dos caranguejos *Ucides cordatus* com outras espécies (peixe, mexilhão e ostra), os caranguejos de Marapanim estão empobrecidos em Fe, Mn, K e Ca em relação aos mexilhões e enriquecidos em relação aos peixes e ostras principalmente em Fe, Mg e Ca (Tabela 23), que são elementos importantes no organismo humano. O ferro ocorre na hemoglobina, conferindo-lhe a cor avermelhada do sangue e contribui nos processos respiratórios dos animais; Mg e Ca estão presentes nos fluidos corpóreos. Magnésio é essencial para o funcionamento do sistema neuromuscular sendo encontrado em todas as células do corpo humano e o cálcio é responsável pela contração muscular, como os batimentos cardíacos (McDowell & Valle, 2000; Battestin et al., 2002; Vale, 2002; Selinus et al., 2005).

Tabela 23- Concentrações médias de Fe, Mn, Na, K, Ca e Mg (em %) dos caranguejos *Ucides cordatus* nos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com outras espécies.

Referência	Matriz	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Na	K	Ca	Mg
Marapanim	hepatopâncrea	0,38	0,9	1,70	0,05	0,04	0,09	0,11	0,10	0,57
(caranguejo)	músculo	0,1	0,8	0,03	0,03	0,05	0,21	0,29	0,33	0,55
Salán, 2005	mexilhão	-	-	4,7	0,8	-	-	1,2	0,46	0,52
Cavalcanti, 2003	ostra	-	-	0,004	0,0003	-	-	-	-	-
Credidio, 2005	peixes	-	-	0,01	-	-	0,9	2,88	0,04	0,27

Dentre os elementos-traço analisados Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr nos caranguejos *Ucides cordatus* dos manguezais de Marapanim dos transectos P1 e P2, o Zn e Sr são os que apresentam maiores concentrações, sendo que o Zn claramente se concentra nos músculos dos caranguejos machos e o Sr nas fêmeas, seja músculos ou hepatopâncreas. Cobalto, Cu, Ni, V, Ba e Zr estão abaixo de $0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ e não apresentam nenhum padrão entre macho e fêmea e/ou transectos (Tabela 24), apenas um valor de Ba se apresenta anômalo e não foi considerado neste trabalho que pode ser considerado um erro analítico.

Tabela 24- Concentrações de elementos-traço (em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de peso seco) no músculo e hepatopâncrea dos caranguejos machos e fêmeas dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2

	P1				P2			
	Músculo		Hepatopâncrea		Músculo		Hepatopâncrea	
	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea
Zn	67,65	46,65	12,5	21,62	65,05	96,15	16,8	15,07
Co	0,15	0,08	0,08	-	0,15	-	0,06	0,09
Cu	0,09	0,21	0,07	0,08	0,20	0,17	0,10	0,03
Ni	0,02	0,17	0,10	0,30	-	0,25	0,30	0,33
V	0,03	-	0,01	0,01	0,01	-	0,02	0,03
Ba	0,2	0,003	0,006	0,01	0,002	0,013	0,003	0,013
Zr	0,38	0,4	0,18	0,2	0,29	0,5	0,14	0,23
Sr	1,11	1,87	2,29	2,79	1	2,85	1,3	2,39

As concentrações dos elementos-traço nos caranguejos *Ucides cordatus* deste estudo (Tabela 25) estão bem abaixo dos valores encontrados em caranguejos de outras espécies no estuário do Kuwait por Al-Mohana & Subrahmanyam (2001), na França por Miao et. al. (2001) e para a mesma espécie na baía de Sepetiba (Correa et al., 2000), no estuário de Joinville (Cremer et al. 2004), Furen-Dinamarca (Bjerregaard & Depledge, 2002) e Cliffs, EUA (Se-Jong Ju & Harvey, 2002) apenas o Zn, que é um elemento importantíssimo na dieta alimentar humana, está mais enriquecido no hepatopâncrea.

Tabela 25- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos caranguejos *Ucides cordatus* dos transectos P1 e P2, comparadas com os estuários do Kuwait, França, Dinamarca e Brasil.

Referência	Tecidos	Zn	Co	Cu	Ni	V	Ba	Zr	Sr
Marapanim	hepatopâncrea	80,6	0,15	0,18	0,20	0,03	0,008	0,19	1,85
	músculo	17,06	0,08	0,07	0,25	0,01	0,1	0,4	1,93
Al-Mohanna, 2001	hepatopâncrea	161,1		52,45	-	1,01	-	-	-
	músculo	221,7		119,01	-	1,75	-	-	-
Miao et al., 2001		163		343	-	-	-	-	-
Correa et al., 2000	hepatopâncrea	181	-	-	-	-	-	-	-
Se-Jong Ju &	músculo	60,2	0,04	17,9	0,09	-	-	-	-
Harvey, 2002	hepatopâncrea	33,7	0,64	65	1,82	-	-	-	-
Cremer, 2004	músculo	54,67		6,33	<0,40	-	-	-	-
Bjerregaard, 2002	músculo	51	0,07	16	-	-	-	-	-

Esse enriquecimento em Zn é também observado quando comparado com peixes e mexilhões, exceto ostras (Tabela 26). Essa quantidade elevada de Zn está dentro do limite aceito como benéfico à saúde humana, o que torna o caranguejo de Marapanim como um alimento importante para dieta alimentar, saudável, com alto valor nutricional.

Tabela 26- Concentrações médias de Zn, Co, Cu, Ni e V (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos caranguejos *Ucides cordatus* nos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim, comparadas com tecidos de outros frutos do mar.

Referência	Matrz	Zn	Co	Cu	Ni	V	Ba	Zr	Sr
Marapanim	hepatopâncrea	80,6	0,15	0,18	0,20	0,03	0,008	0,19	1,85
(caranguejo)	músculo	17,06	0,08	0,07	0,25	0,01	0,1	0,4	1,93
Francioni, et al.(2004)	mexilhão	17,64	-	0,68	-	-	-	-	-
Salán, 2005	mexilhão	1,57	-	0,89	-	-	-	-	-
Curtius et. al., (2003)	ostras	353	-	1,5	1	-	-	-	-
Joyeux, et al. (2004)	peixes	4,37	-	0,2	-	-	-	-	-

5.4.1- Mercúrio, selênio e arsênio nos caranguejos

As concentrações de Hg nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos dos transectos P1 e P2 apresentam grandes variações de 0,001 - 0,152 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valor de 0,001 e 0,038 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos músculos e 0,001e 0,152 $\mu\text{g g}^{-1}$ nos hepatopâncreas (Tabela 27 e Figura 59). Não há diferença clara entre músculo e hepatopâncrea, apenas se observa que os valores de Hg independente de tecidos são muito mais elevados no transecto P2, o que representa o sítio de coleta mais próximo da cidade.

As concentrações de Se nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos estão na ordem de 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ tanto no músculo como no hepatopâncrea, exceto no hepatopâncrea do transecto P2, onde atinge 1,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 27 e Figura 57).

As concentrações de arsênio não mostram diferenças marcantes entre os tecidos, mas entre os transecto P1 e P2. Em P1 está na ordem de 0,22 a 0,27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em P2 0,50 a 0,76 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Em termos gerais verifica-se (Figura 58) que Hg, Se e As tendem apresentar valores mais altos em P2 principalmente Hg e As, com os seus valores mais altos verificados no hepatopâncrea o que está de acordo com o que foi verificado por Bealle et al (1990) e Azevedo & Chasin (2003)

Tabela 27- Concentrações mínima, máxima e média de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em músculo e hepatopâncrea dos caranguejos dos transectos P1 e P2 do manguezal e Marapanim.

	P1						P2					
	Músculo			Hepatopâncrea			Músculo			Hepatopâncrea		
	Hg	Se	As	Hg	Se	As	Hg	Se	As	Hg	Se	As
Mínimo	0,001	0,263	0,085	0,001	0,358	0,023	0,006	0,33	0,02	0,004	0,61	0,03
Máximo	0,007	0,574	0,60	0,032	0,72	0,65	0,13	0,67	0,73	0,152	1,64	1,53
Média	0,002	0,458	0,271	0,006	0,544	0,219	0,038	0,45	0,496	0,026	0,963	0,76

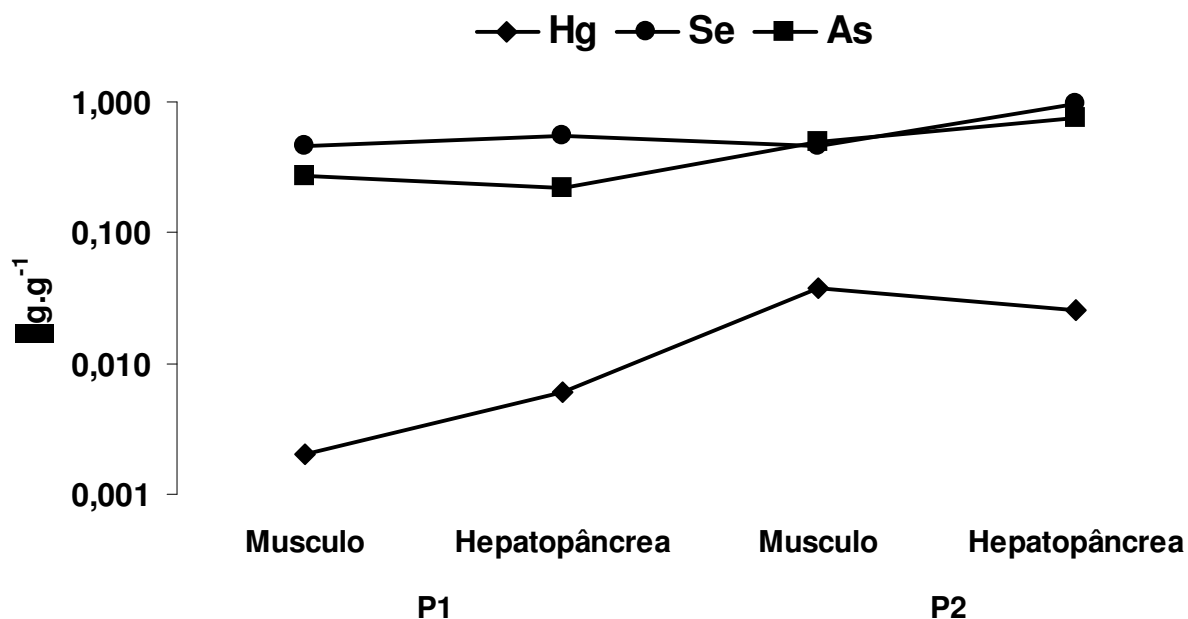


Figura 57- Concentrações de Hg, Se e As nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos (*Ucides cordatus*) do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Quando comparado os tecidos entre machos e fêmeas (Tabela 28), não se observa grande contraste entre os sexos, o que não está plenamente de acordo com Bealle et al. (1990) e Azevedo (2003).

Tabela 28- Concentrações de Hg, Se e As (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em músculo e hepatopâncrea dos caranguejos machos e fêmeas dos transectos P1 e P2 do manguezal de Marapanim.

	P1				P2			
	Músculo		Hepatopâncrea		Músculo		Hepatopâncrea	
	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea
Hg	0,002	0,004	0,009	0,004	0,066	0,010	0,045	0,007
Se	0,495	0,395	0,527	0,558	0,482	0,430	1,038	0,890
As	0,243	0,338	0,188	0,298	0,464	0,528	0,770	0,742

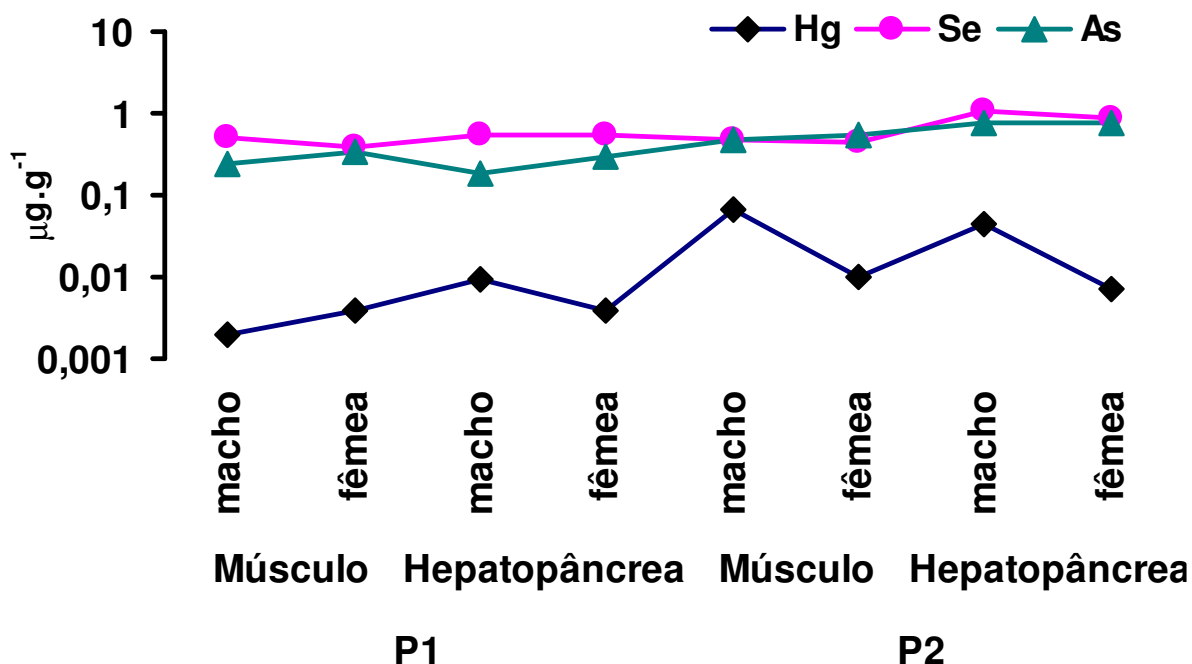


Figura 58- Concentrações de Hg, Se e As nos músculos e hepatopâncreas dos caranguejos machos e fêmeas dos manguezais de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os valores de Hg encontrados nos caranguejos de Marapanim estão abaixo daqueles de outras regiões do mundo (Tabela 31) e bem abaixo dos teores recomendados como limite de tolerância pela OMS que é de $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ de Hg, e menores do que os valores recomendados pelos EUA cuja concentração média é $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ (HSDB, 2000⁸ apud Azevedo & Chasin, 2003).

O selênio nos caranguejos de Marapanim está mais enriquecido, do que nos caranguejos do Kuwait (Al-Mohanna & Subrahmanyam, 2001) e um pouco acima do limite de tolerância para selênio adotado no Brasil em alimentos sólidos que é de $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ (Brasil, 1965) e bem acima dos resultados de Miao et al. (2001) na França (Tabela 29). Segundo a WHO (1998) a disponibilidade do selênio em certos frutos do mar como caranguejo, siri e camarão são altos.

⁸ HSDB- HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. 2000. Mercury, In: TOMES CPS SYSTEM. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Englewood: Micromedex CD-ROM.

O selênio é um elemento importantíssimo para os seres vivos, pois junto com a vitamina-E combate os radicais livres que provocam o envelhecimento e o câncer (Cozzolino & Colli, 2001; Azevedo & Chasin, 2003). A presença significativa de selênio em caranguejos é um dos fatores que aumenta seu valor nutritivo em relação a outros alimentos.

As concentrações de arsênio encontradas nos caranguejos de Marapanim estão abaixo daqueles de outras regiões do mundo (Tabela 29), como mostra o trabalho feito por Suner et al. (1999) no estuário de Guadalquivir, que obteve em caranguejo (*Uca tangeri*) a concentração $1,76 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, e bem abaixo dos valores máximos da portaria brasileira 685/98, para peixes e derivados, que é de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$. Alimentos de origem marinha possuem teores mais elevados de arsênio, variando de 1 a $100 \mu\text{g g}^{-1}$, a maioria na forma de arsenobetaína que representa um baixo risco para humanos que consomem estes elementos (Neff, 1997). No entanto, FAO/WHO considera o arsênio como um elemento cuja presença é potencialmente tóxica e fixou o limite máximo em $2,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ base seca (Dakuzaku et al., 2001).

Tabela 29- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em diferentes espécies de caranguejos em outras regiões do mundo.

Espécie	Localização	Tecidos	Hg	Se	As	Referências
<i>Ucides cordatus</i>	Brasil-Pará-	músculo	0,037	0,457	0,385	Vilhena et al. (2003) e
	Marapanim	hepatopâncrea	0,027	0,754	0,441	(este estudo)
<i>Câncer irroratus</i>	EUA	carne	0,19			Greig. et.al.(1977)
<i>Cancer magister</i>	Costa Oregon	músculo	0,108			Caldwell e Buhler
		hepatopâncrea	0,098			(1983)
<i>Cancer pagurus</i>	Islândia-S. Miguel	brânquias	0,22			Anderson & Depledge
						(1997)
<i>Port. pelagicus</i>	NE- Mediterrâneo	músculo	0,132			Balkas et. al. (1992)
<i>Pseudocarcinus</i>	Austrália	músculo	0,3			Turoczy et. al.(2001)
<i>gigas</i>		hepatopâncrea	0,14			
<i>Portonus</i>	Kuait	hepatopâncrea		0,67	0,56	Al-Mohanna &
<i>pelagicus</i>		músculo		0,25		Subrahmanyam (2001)
<i>P. semisulcatus</i>	Hong Kong	hepatopâncrea			10	Attar et. al. (1992)
<i>Tac. tridentatus</i>	Japão	hepatopâncrea	0,16			Kannan et al (1995)
<i>G. tenuicrustatus</i>	França	carne	0,31	25,7	57,7	Miao et. al. (2001)
<i>Portonus</i>	EUA	músculo	3,84		6,4	Se-Jong & Harvey
<i>pelagicus</i>		hepatopâncrea	1,33		13,8	(2002)

5.5- TRANSFERÊNCIA (RELAÇÃO) QUÍMICA VEGETAL (FOLHA DE *RHIZOPHORA MANGLE*) – CARANGUEJOS (*UCIDES CORDATUS*)

5.5.1- Coeficiente de absorção biológica - CAB

Os coeficientes de absorção biológica (CAB) mostram valores muito altos para Fe nos hepatopâncreas dos caranguejos, tanto dos machos quanto das fêmeas, além de Al, Ti e K as maiores transferências ocorreram nos caranguejos do transecto P2. O potássio transferiu-se principalmente para os músculos tanto dos machos quanto das fêmeas, no transecto P1. A transferência de Al parece independe do tecido, do sexo e do transecto ao contrario do Fe, que depende do tecido, sexo e transecto (Tabela 30 e Figura 59).

Tabela 30- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg entre os caranguejos (*Ucides cordatus*) machos e fêmeas e, as folha de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	CAB-P1				CAB-P2			
	Músculo		Hepatopâncrea		Músculo		Hepatopâncrea	
	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea
Si	-	2,3	9,7	-	3,2	0,8	-	7,6
Al	1,3	17,9	11,4	16	19	6,3	11	20
Fe	0,06	0,1	9,8	8,5	0,4	3	73	96,5
Mn	-	1,5	4	0,5	0,06	0,6	0,4	0,6
Ti	6	4	5	3	6	23	7,5	0,4
Na	2,2	2,4	0,8	1,2	2,4	2,9	1,1	1,5
K	28	29	8	14	9	10	3,3	4,7
Ca	0,8	1,3	0,3	0,4	0,5	1,6	0,2	0,2
Mg	0,7	0,8	0,6	0,93	0,6	0,96	0,5	0,9

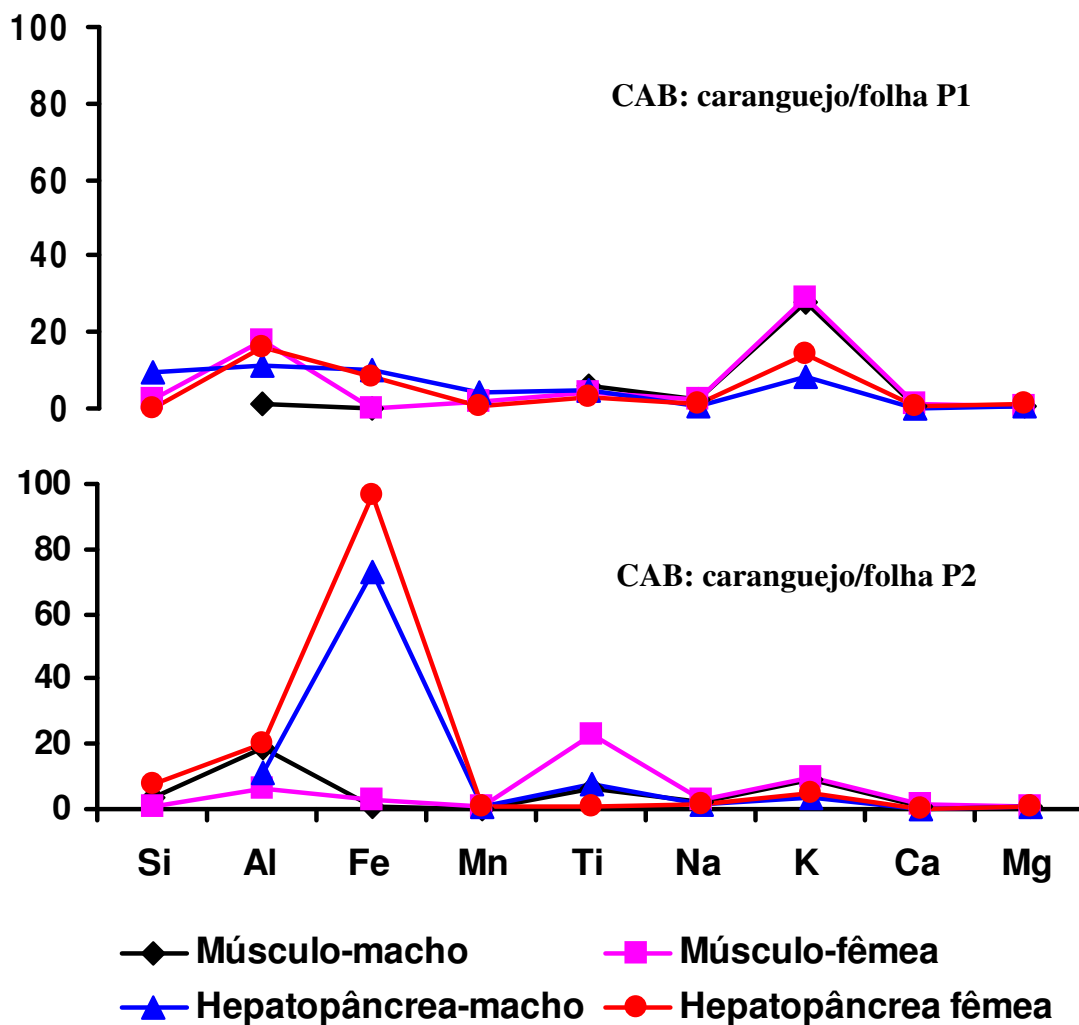


Figura 59- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Si, Al, Fe, Mn, Ti, Na, K, Ca e Mg entre os caranguejos machos e fêmeas (*Ucides cordatus*) e as folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

Os coeficientes de absorção biológica (CAB) planta-caranguejo para os elementos-traço (Tabela 31 e Figura 60) mostram que Se, Zn, Cu e Ni foram os elementos que experimentaram maiores transferências no transecto P1, Se mostra forte transferência tanto nos músculos como nos hepatopâncreas, tanto dos machos quanto das fêmeas e Zn nos músculos dos machos e fêmeas, apenas um valor de Ba se apresenta anômalo e não foi considerado neste trabalho que pode ser considerado um erro analítico.

Tabela 31- Coeficiente de absorção biológica (CAB) para os elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre os caranguejos e fêmeas machos (*Ucides cordatus*) e, as folha de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

	CAB - P1				CAB - P2			
	Músculo		Hepatopâncrea		Músculo		Hepatopâncrea	
	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea	macho	fêmea
Zn	22,18	15,3	4,10	7,09	12,96	19,15	3,35	3
Co	1,19	0,61	0,62	-	0,69	-	0,29	0,4
Cu	3,83	8,88	2,75	3,42	0,91	0,78	0,44	0,1
Ni	0,18	1,52	0,87	2,66	-	3,44	4,05	4,5
V	1,70	-	0,65	0,60	0,62		0,95	1,4
Ba	66,67	1	2,00	3,33	0,33	2,17	0,5	2,2
Zr	0,97	1,03	0,46	0,51	0,59	1,02	0,29	0,5
Sr	0,66	1,11	1,36	1,65	0,49	1,38	0,63	1,2
Hg	0,02	0,03	0,08	0,03	1,12	0,17	0,76	0,1
Se	24,75	19,75	26,36	27,92	24,10	21,50	51,9	44,5
As	1,01	1,41	0,78	1,24	1,10	1,26	2,83	1,8

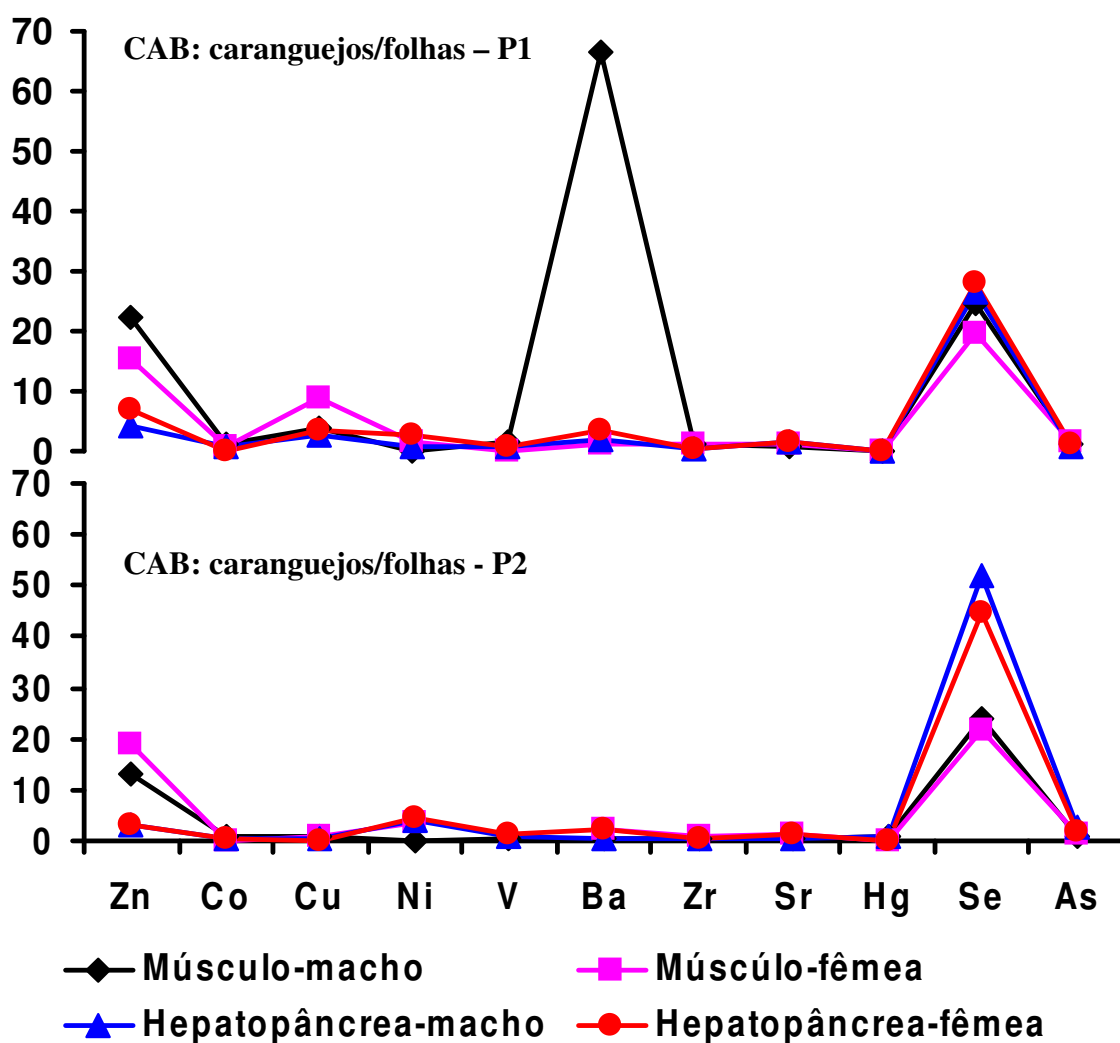


Figura 60- Coeficiente de absorção biológica (CAB) de Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr, Sr, Hg, Se e As entre os caranguejos machos e fêmeas (*Ucides cordatus*) e as folhas de *Rhizophora mangle* do manguezal de Marapanim nos transectos P1 e P2.

5.6- Hg, Se E As EM CABELO HUMANO

5.6.1 Mercúrio

Os teores de mercúrio em cabelos humanos dos doadores residentes em Marapanim variam de 0,01 a 10,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 3,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ em adultos (18 a 84 anos), 0,55 a 3,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ e média de 1,21 $\mu\text{g g}^{-1}$ em jovens (13 a 17 anos) e 0,3 a 3,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, média de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ em crianças (2 a 12 anos) (Tabela 32), mostrando assim que varia conforme a faixa etária, crescendo na sequência crianças-jovens-adultos (Figuras 61 e 62) indicando sua natureza cumulativa.

Tabela 32- Concentrações mínima, máxima e média de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de cabelos humanos de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.

		Hg	Se	As
Adultos	mínimo	0,01	0,31	0,02
	máximo	10,6	0,5	0,01
	média	3,17	0,41	0,02
Jovens	mínimo	0,55	0,003	0,008
	máximo	3,6	0,03	0,03
	média	1,2	0,02	0,02
Crianças	mínimo	0,3	0,003	0,007
	máximo	3,3	0,9	0,02
	média	1,0	0,45	0,01

Obs.: Hg (21 adultos, 11 jovens e 16 crianças) Se e As (4 adultos, 4 jovens e 4 crianças)

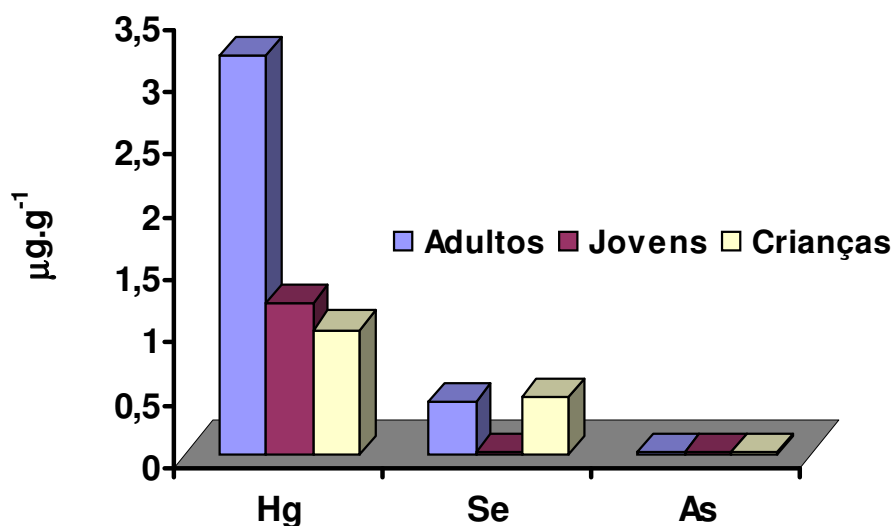


Figura 61- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em cabelos humanos de habitantes da periferia da cidade de Marapanim e ribeirinhos da mesma

Em termos de sexo as concentrações de Hg em cabelos concentram-se de maneira geral no sexo masculino adulto (Tabela 33 e Figura 62), comportamento similar ao encontrado por Azevedo & Chasin (2003).

Tabela 33- Médias das concentrações de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de cabelos humanos segundo sexo e faixa etária (adultos, jovens e crianças) de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.

	Adulto				Jovem				Criança			
	N	Masculino	N	Feminino	N	Masculino	N	Feminino	N	Masculino	N	Feminino
Hg	10	4,46	11	2	4	1,03	6	1,3	7	1,11	10	0,92
Se	4	0,50	4	0,31	4	0,03	4	0,003	4	0,003	4	0,90
As	4	0,02	4	0,01	4	0,03	4	0,008	4	0,02	4	0,007

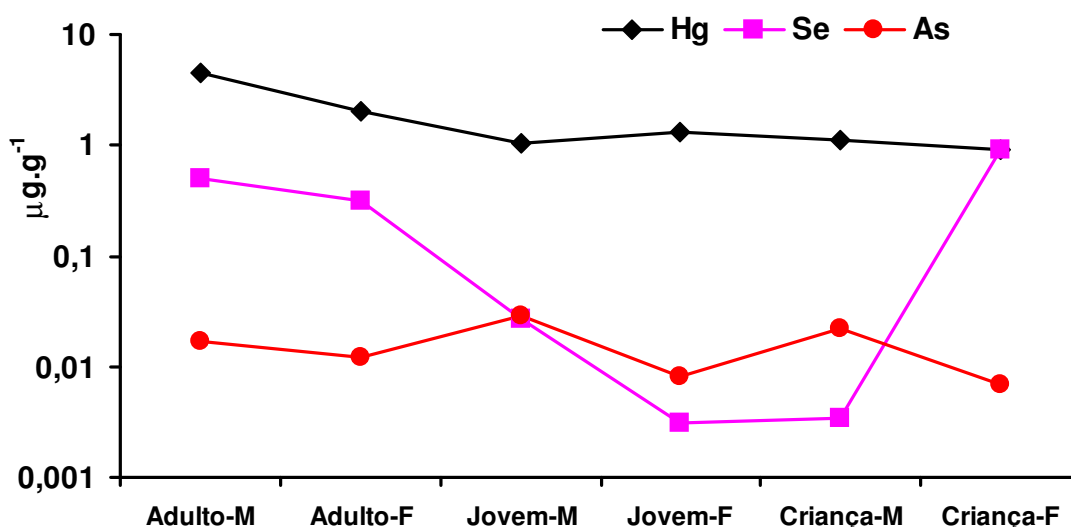


Figura 62- Concentrações médias de Hg, Se e As (em $\mu\text{g g}^{-1}$) em cabelos humanos dos sexo masculino e feminino dos adultos, jovens e crianças de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.

Os teores de Hg em cabelo de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma estão bem abaixo dos valores encontrados em áreas próximas as zonas de garimpo como a região de Jacareacanga em Itaituba, cujas concentrações variaram entre 0,25 a $15,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (Fernandes et al., 1990), e também às margens do rio Tapajós nas localidades de Rainha, Barreiras, São Luis do Tapajó e Paraná-Mirim (Pinheiro et al., 2000) com variação de 2,9 e $71,5 \mu\text{g g}^{-1}$, da mesma forma Santos et al. (2000) encontraram nas comunidades desse mesmo rio como, em Brasília Legal, concentrações de Hg variando de 11,75 a $49,99 \mu\text{g g}^{-1}$, São Luis do Tapajós 19,91 e $94,50 \mu\text{g g}^{-1}$ e Santana de Ituqui com 4,33 e $11,60 \mu\text{g g}^{-1}$, em populações ribeirinhas do alto rio Madeira (Rondônia) com valores de 7,0 a $303 \mu\text{g g}^{-1}$ (Boischio et al., 1991).

Mesmo em regiões com ausência de atividade garimpeira ou sem qualquer impacto conhecido como a cidade de Manoel Urbano, na bacia do rio Purus no Estado do Acre com concentrações média de $14 \mu\text{g g}^{-1}$ (Jesus et al, 2003; Rego, 2005; Martins, 2005), os valores de Hg são mais altos do que aqueles encontrados em Marapanim. De todos os valores, apenas os teores em Marapanim estão abaixo do limite de tolerância biológica da OMS de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ e mostram que as concentrações de Hg no manguezal e nos caranguejos de Marapanim são muito baixas e não representam qualquer risco a saúde animal, vegetal e do homem.

5.6.2 Selênio

Os teores de Se em cabelos humanos de acordo com a idade, variam de 0,03 a 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 0,41 $\mu\text{g g}^{-1}$ em adultos, 0,003 a 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, média de 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ em jovens e 0,003 a 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$, média de 0,45 $\mu\text{g g}^{-1}$ em crianças (Tabela 32 e Figura 61). Estes valores são similares tanto em adultos como em crianças, e muito baixo em os jovens, o pequeno número de análises não permite assegurar estes valores para jovens. Comparando entre os sexos (masculino e feminino) apenas as crianças femininas concentraram mais este elemento (Tabela 33 e Figura 62). As concentrações máximas permitidas de Se em cabelo é de 0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Yang et al., 1983; Azevedo & Chasin, 2003), portanto os doadores de Marapanim estão um pouco acima destas concentrações.

5.6.3- Arsênio

Os teores de As dos doadores de Marapanim são muito baixos e de acordo com a idade, variam de 0,01 a 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 0,02 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em adultos, 0,008 a 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$, média de 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ em jovens e 0,007 a 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ em crianças (Tabelas 32 e 33). Os valores de As parece não depender de idade e sexo (Figuras 61 e 62). No entanto, Wolfsperger et al (1994) encontraram teores de As mais altos nos homens que consomem maiores quantidade de frutos do mar e vinho (média 0,12 $\mu\text{g g}^{-1}$) do que nas mulheres (média 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$). Os teores normais de arsênio em cabelo são de 0,08 a 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Wolfsperger et al., 1994; Vienna et al., 1995; Raie, 1996; Rogers et al., 1997; Kurttio et al., 1998; Mosaferi et.al., 2005). Estudos mostram que os níveis de arsênio total em pessoas não expostas são menores que 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Azevedo & Chasin, 2003; Mosaferi et al., 2005) e em pessoas expostas a partir de 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Buchet et al., 1994). Os valores dos doares de Marapanim estão assim muitos baixos.

5.6.4- Mineralograma capilar

As concentrações dos elementos nutrientes, tóxicos e adicionais (mineralograma) na estrutura dos tecidos capilar têm sido pesquisadas com mais intensidade nesses últimos 20 anos visando conhecer o impacto que esses elementos causam na saúde humana, em especial aqueles denominados de tóxicos (Nowak & Chmiclnicka, 1999). No Brasil esse tipo de pesquisa é mais recente (Pascalichio, 2002), do que em outros países como: Estados Unidos (Paschal et. al., 1989; Iyengar et al., 1978; Iyengar 1991; Katz & Katz, 1992), Itália (Perrone et al., 1996), Alemanha (Krause et al., 1992; Wilhelm et al., 1994; Palusen et. al., 1996), Espanha (Scuhmacher et al., 1996), Áustria (Wolfesperger et al., 1994), Hong Kong (Man et al., 1996), China (Zhuang et al., 1990).

5.6.4.1- Elementos nutrientes

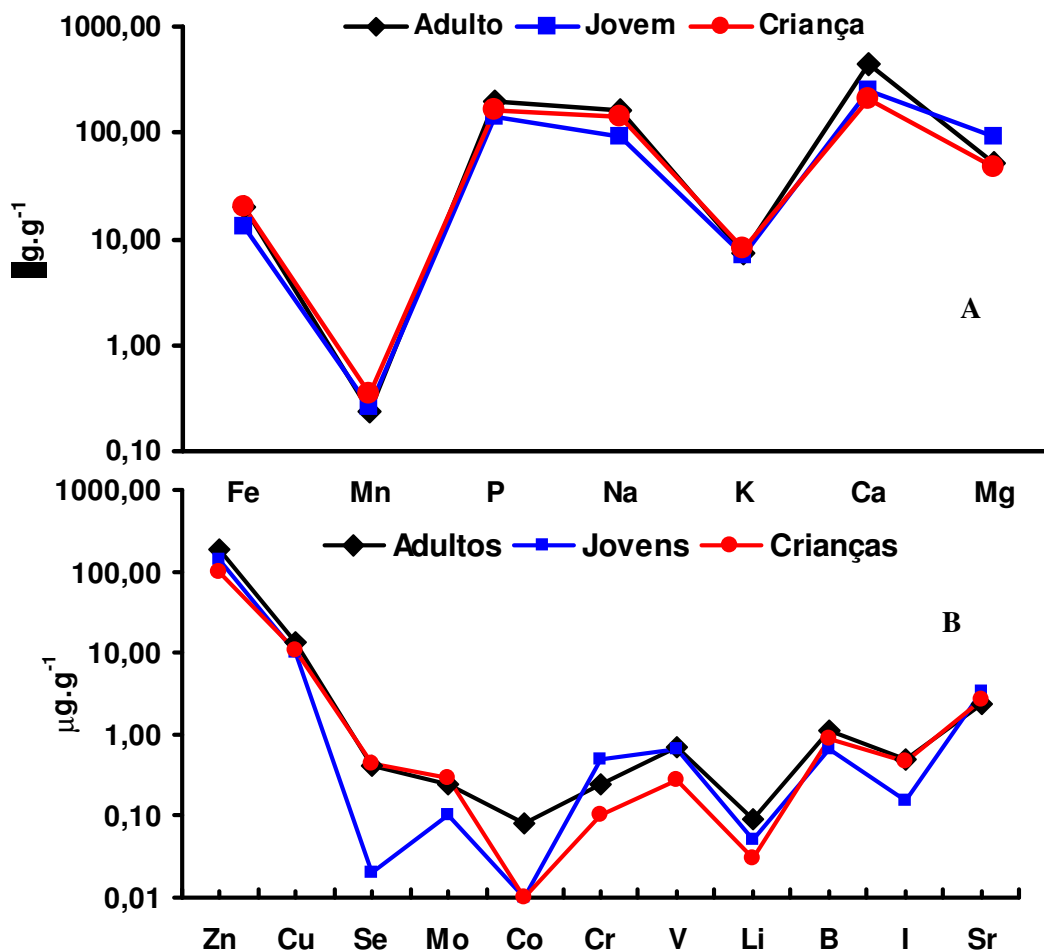
Os elementos nutrientes que apresentam as maiores concentrações nos cabelos de adultos, jovens e crianças são: S, Ca, P, Na, Mg, Zn, Fe e Cu que estão acima de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 34 e Figuras 63 A e B). Cálcio e Zn aumentam de acordo com a faixa etária de criança a adulto, P e Na concentram-se mais nos adultos e crianças, enquanto que Mg está mais concentrado nos jovens. Os demais elementos nutrientes (Mn, Se, Mo, Co, Cr, V, Li, B, I e Sr) apresentam baixos teores ($< 10 \mu\text{g g}^{-1}$). O enxofre é o elemento que está mais concentrado, com tendência nas crianças femininas. Os altos valores de S bem acima dos de referência podem ser atribuídos ao uso de condicionadores de cabelo em que a lavagem com água não tem sido capaz de remover eficientemente este material, principalmente entre as crianças, que não tem a habilidade e o costume de boa lavagem dos cabelos.

Tabela 34– Média das concentrações de elementos nutrientes (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de cabelos humanos de adultos, jovens, crianças (masculinos e femininos) de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.

Nutrientes	Adulto		Jovem		Criança		Valores Referência
	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	
Ca	293,34	576,33	310,39	189,71	233,99	176,57	190-700
Mg	41,51	60,87	77,15	104,79	70,10	25,68	20-110
Na	204,15	122,75	26,60	156,76	166,91	119,10	20-200
K	10,60	3,86	7,58	6,59	6,61	9,61	1-10
Cu	16,52	9,88	12,23	8,28	9,37	12,38	10-30
Zn	188,15	189,82	122,41	151,84	101,62	96,34	100-240
Fe	19,05	21,16	13,65	12,21	19,28	20,55	6-22
Mn	0,33	0,15	0,52	0,01	0,01	0,69	0,06-0,7
Co	0,01	0,14	0,03	0,001	0,004	0,01	0,1-1,2
Cr	0,50	0,004	1,00	0,005	0,003	0,20	0,006-0,2
V	0,50	0,88	1,28	0,002	0,004	0,54	0,05-1,8
Mo	0,23	0,26	0,07	0,13	0,103	0,48	0,001-0,5
B	1,04	1,20	1,01	0,33	0,158	1,57	0,1-2
I	0,48	0,50	0,29	0,002	0,007	0,91	0,01-1
Li	0,13	0,05	0,03	0,08	0,047	0,02	0,001-0,1
P	209,93	181,43	120,29	167,79	201,448	122,02	80-300
Se	0,50	0,31	0,03	0,003	0,003	0,90	0,2-1,8
Sr	1,95	2,80	3,82	2,80	1,80	3,41	0,6-4,3
S	43125,70	1378,57	3009,28	31594,20	34827,85	278414,30	25.000-54.000

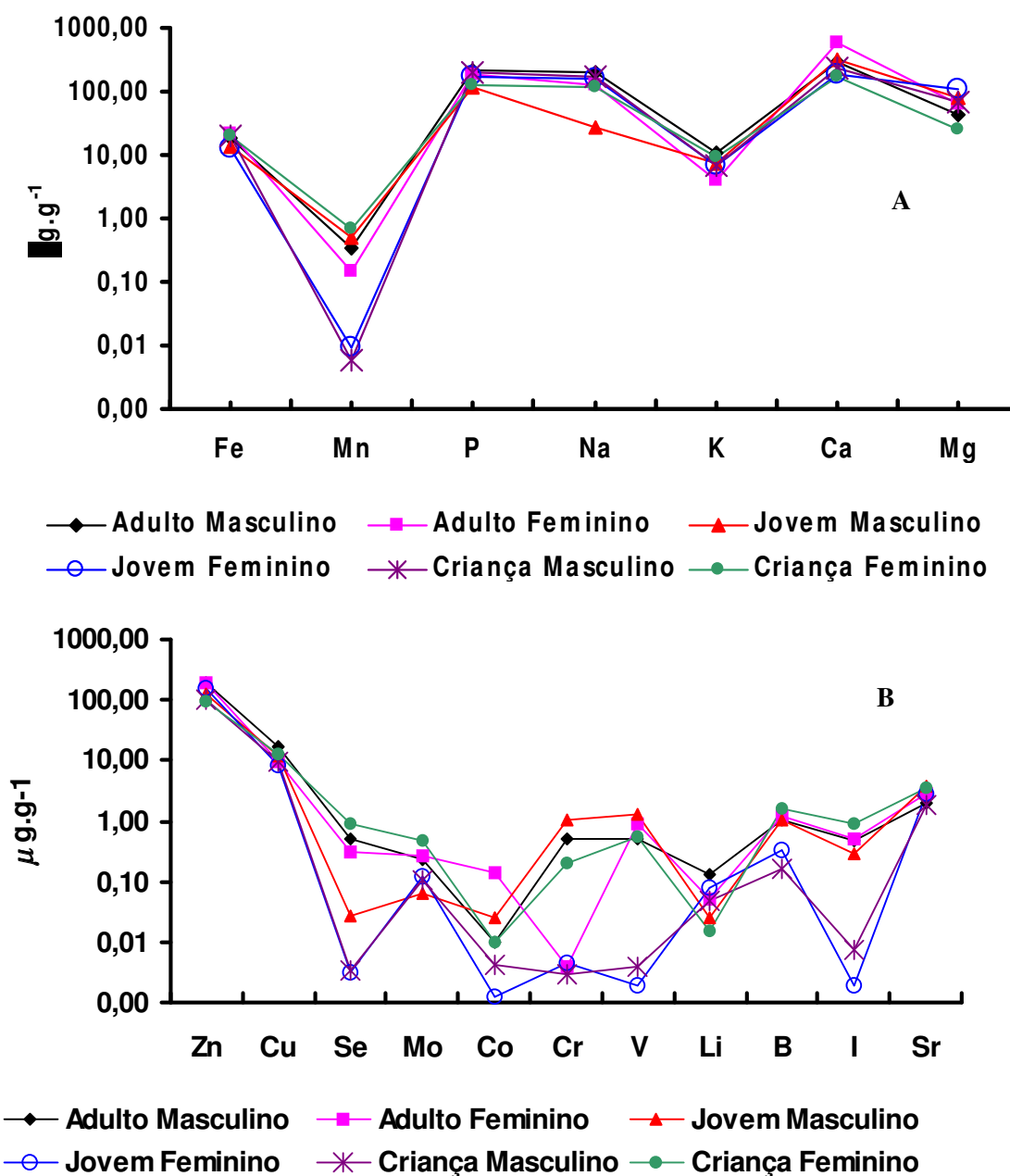
Obs.: n= 12, 4 adultos (2 masculinos e 2 femininos); 4 jovens (2 masculinos e 2 femininos) e 4 crianças (2 masculinos e 2 femininos).

Valores de referência - Laboratório Astratom Pesquisas e Análises Ltda



Figuras 63 A e B- Média das concentrações de Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Se, Mo, Co, Cr, V, Li, B, I e Sr (em $\mu g \cdot g^{-1}$) nos cabelos dos doadores de Marapanim, segundo a faixa etária e sexo

Enquanto enxofre como foi dito, preferiu o sexo feminino, P, Na, Mg, K, Fe, Zn, Cu e Sr não mostram qualquer preferência em termos de sexos nos cabelos dos doadores de Marapanim. Embora representado por apenas 2 amostras Ca mostra-se mais concentrado em adultos femininos, semelhante ao que foi encontrado por Carneiro et al. (2002) nos doadores femininos dos habitantes do Rio de Janeiro. Ferro, Mo e B geralmente se distribuem de forma igual em toda faixa etária, independente de sexo, enquanto Mn, I, Se, V e (Cr) estão ausentes nos jovens femininos e crianças masculinas. Já Co e Li encontram-se em níveis muito baixos ($< 0,14 \mu g \cdot g^{-1}$) (Tabela 35 e Figuras 64 A e B).

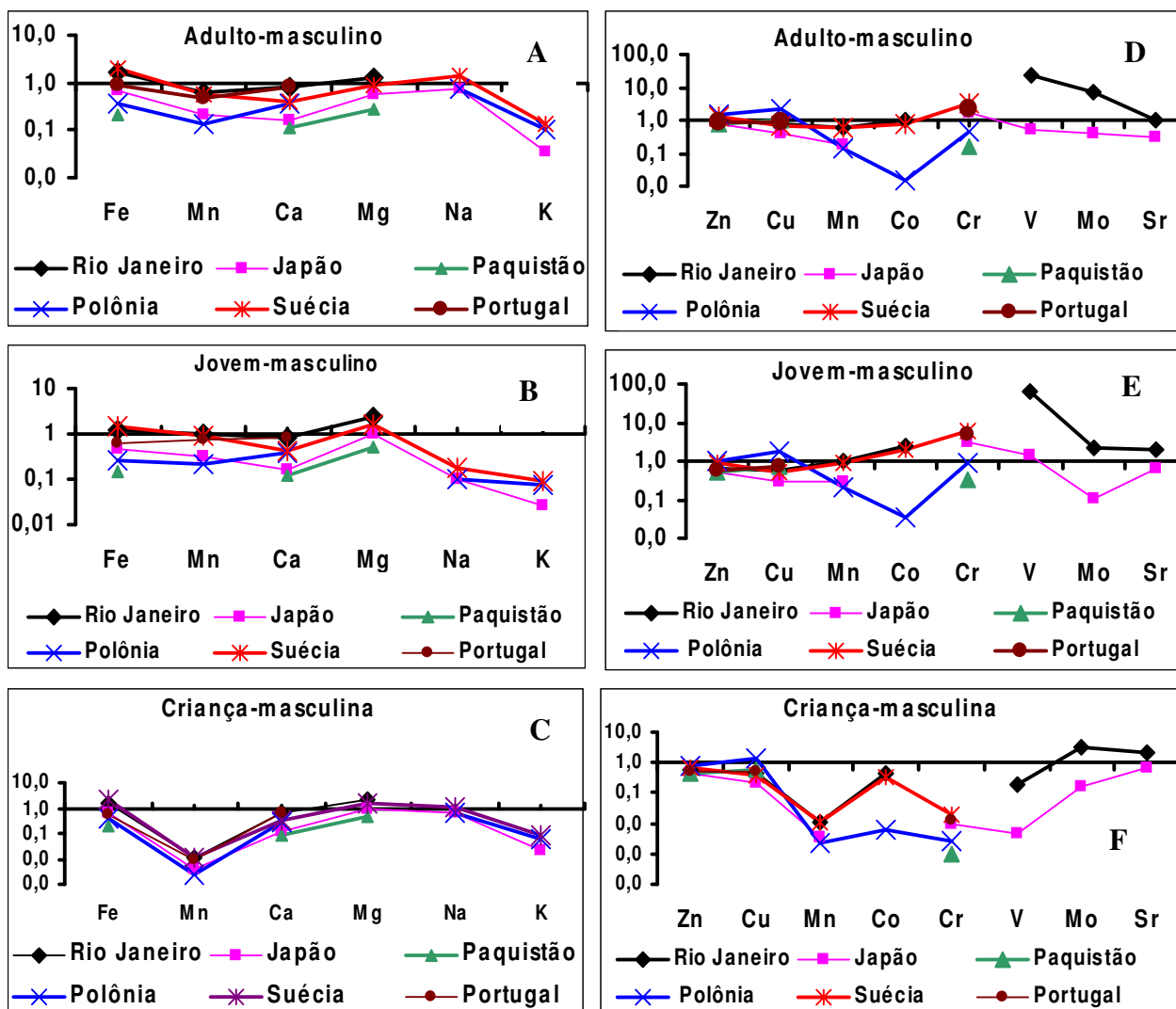


Figuras 64 A e B - Concentrações médias de Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Se, Mo, Co, Cr, V, Li, B, I e Sr (em $\mu\text{g g}^{-1}$) nos cabelos dos doadores de Marapanim segundo a faixa etária e sexo.

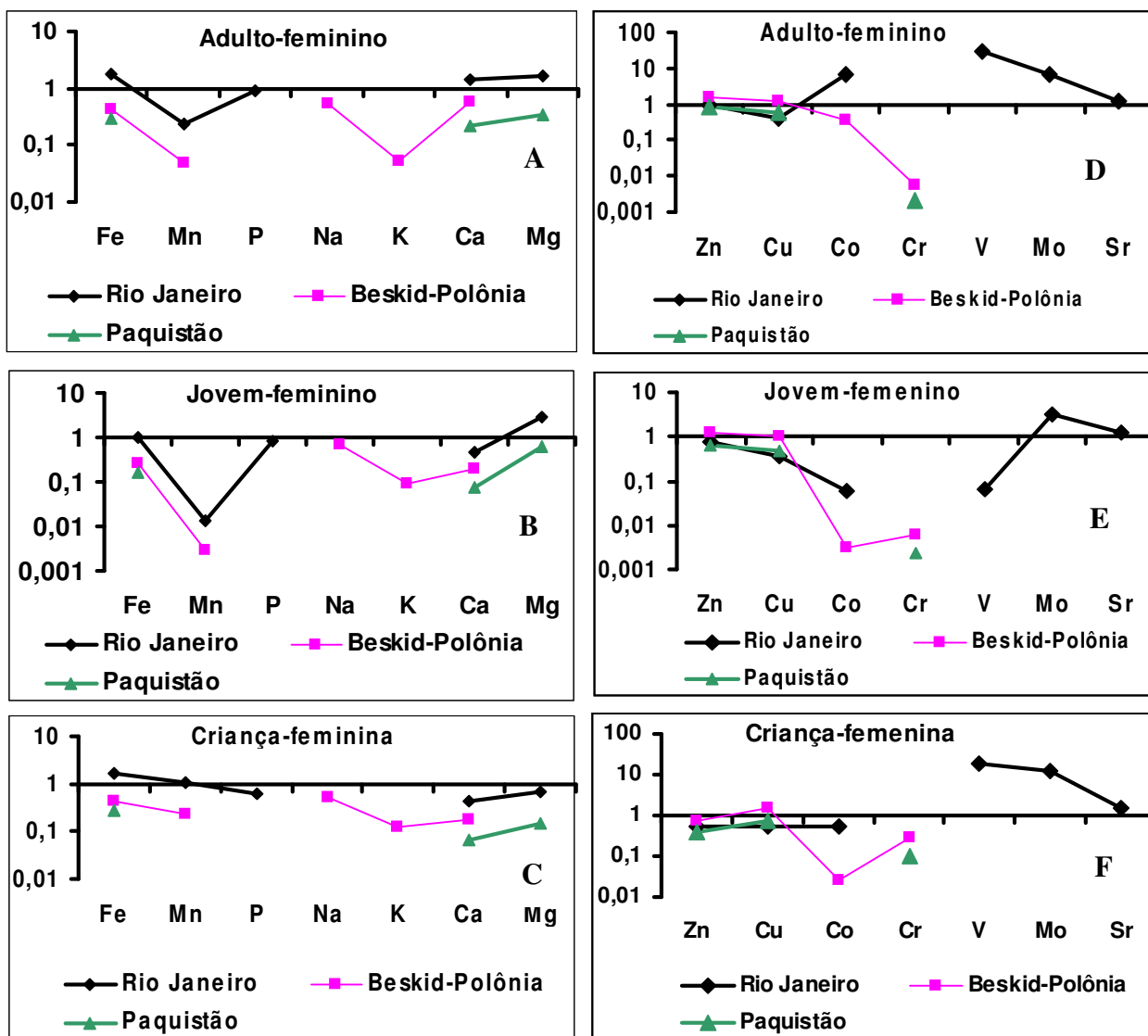
As concentrações médias dos elementos nutrientes dos cabelos de adultos, jovens e crianças masculinas deste estudo em comparação com as concentrações de adultos masculinos encontradas por Carneiro et al. (2002) nos doadores da cidade do Rio de Janeiro, por Sera et al. (2002) no Japão em ambientes contaminados por elementos tóxicos, por Ashraf et al. (1995a;

1995b) na população de Lahore, Paquistão tipicamente urbanizada e industrializada, por Nowak (1998) e Nowak & Chmiclnicka (1999) em habitantes de Beskid, Polônia em áreas não industrializada, por Rodushkin & Axelsson (2000b)⁹ apud Rocha et al. (2003) em residentes da região noroeste da Suécia e por Vasconcelos & Tavares (1997) em habitantes da cidade do Porto, Portugal exposto às baixas doses de fumo e trabalhadores expostos com níveis de metais, observa-se que V e Mo estão mais concentrados em Marapanim, principalmente nos adultos masculinos, em relação aos habitantes da cidade do Rio de Janeiro (Figura 65 D). Os demais elementos analisados em Marapanim estão em concentrações similares ou abaixo das regiões acima citados. Os mesmos aspectos de V e Mo foram encontrados com os adultos femininos destas mesmas regiões, exceto V que está concentrado nas crianças femininas e empobrecido nas crianças masculinas (Figuras 65 A, B, C, D, E, F). Esses valores estão dentro da faixa dos valores normais de referência indicados pelo laboratório Astratom. Em termos de elementos nutrientes os moradores de Marapanim se encontram em condições normais (Tabela 35).

⁹Rodushkin, I. & Axelsson, M. D. 2000b. Application of double focusing sector field ICPMS for mutielemental characterization of human hair and nails, part. II a study of the inhabitants of northern Sweden, *The Science of the Total Environment*, 262: 21-36.



Figuras 65 A, B, C, D, E e F- Normalização das concentrações dos elementos essenciais Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Co e Cr nos cabelos dos doadores adultos, jovens e crianças masculinas de Marapanim, em relação aos doadores adultos masculinos do Rio de Janeiro, Japão, Paquistão, Polônia, Suécia e Portugal.



Figuras 66 A,B,C,D,E e F- Normalização das concentrações dos elementos essenciais Fe, Mn, P, Na, K, Ca, Mg, Zn, Cu, Co, Cr, V, Mo, e Sr em cabelos, dos doadores femininos (adultos, jovens e crianças) de Marapanim, em relação aos doadores adultos femininos da Polônia, Paquistão, Rio de Janeiro.

Tabela 35- Média das concentrações dos elementos nutrientes (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de cabelos humanos, segundo a faixa etária e sexo de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma, comparadas com aqueles do Rio de Janeiro, Japão, Paquistão, Polônia, Suécia e Portugal.

	Fe	Mn	P	Ca	Mg	Na	K	Zn	Cu	Co	Cr	V	Mo	Sr
Marapanim-adulto-M ¹	19,05	0,33	209,93	293,34	41,51	204,15	10,60	188,15	16,52	0,01	0,50	0,50	0,23	1,95
Marapanim-adulto-F ¹	21,16	0,15	181,43	576,33	60,87	122,75	3,86	189,82	9,88	0,14	0,004	0,88	0,26	2,80
Marapanim-jovem-M ¹	13,65	0,52	120,29	310,39	77,15	26,60	7,58	122,41	12,23	0,03	1,00	1,28	0,07	3,82
Marapanim-jovem-F ¹	12,21	0,01	167,79	189,71	104,79	156,76	6,59	151,84	8,28	0,001	0,005	0,002	0,13	2,80
Marapanim-criança-M ¹	19,28	0,01	201,44	233,99	70,10	166,91	6,61	101,62	9,37	0,004	0,003	0,004	0,103	3,82
Marapanim-criança-F ¹	20,55	0,69	122,02	176,57	25,68	119,10	9,61	96,34	12,38	0,01	0,20	0,54	0,48	3,41
Rio Janeiro-adulto-M ²	11,80	0,54	209	361,00	33,80	-	-	187,00	20,80	0,01	-	0,02	0,03	1,94
Rio Janeiro-adulto-F ²	12,2	0,66	201	411	38,2	-	-	190	23,5	0,02	-	0,03	0,04	2,27
Japão-adulto-M ³	29,1	1,62	133	1890	75,1	265	298	238,00	42,70	-	0,31	0,92	0,61	6,04
Paquistão-adulto-M ⁴	94,30	-	-	2591,00	146	-	-	230,00	16,20	-	3,00	-	-	-
Paquistão-adulto-F ⁴	72,7	-	-	2600	174,2	-	-	236,3	17	-	2	-	-	-
Polônia-adulto-M ⁵	51,20	2,50	-	793,80		264,40	102,90	124,80	7,20	0,70	1,10	-	-	-
Polônia-adulto-F ⁵	48,81	3,08	-	1002,23		234,76	74,87	126,42	8,04	0,39	0,73	-	-	-
Madri-adulto-M ⁶	9,6	0,56	-	750	46	147	81	142	25	0,01	0,16	-	-	-
Portugal-adulto-M ⁷	22	0,67	-	370	-	-	-	209	17,8		0,22	-	-	-

¹Este estudo; ²Carneiro et al. (2002); ³Sera et al. (2002); ⁴Ashraf et al. (1995a, 1995b); ⁵Nowak (1998) e Nowak & Chmicińska (1999); ⁶Rodushkin & Axelsson (2000b) apud Rocha et al. (2003); ⁷Vasconcelos & Tavares (1997).

5.6.4.2- Elementos tóxicos

As concentrações dos elementos químicos considerados como tóxicos analisados nos cabelos dos doadores de Marapanim estão todos abaixo dos valores de referência aceitável, não apresentaram grandes variações de acordo com a idade e sexo. Alumínio, Hg e Pb são os que apresentam as maiores concentrações, estando acima $1 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto que As, Cd, Cs, Ni, Tl e U estão abaixo de $1 \mu\text{g.g}^{-1}$. Alumínio e Hg aumentam ou acumulam-se, de acordo com a faixa etária (crianças $\rightarrow$ jovens $\rightarrow$ adultos), enquanto Pb não. Entre os sexos não se observam distinções claras de teores evidentes, sugerindo valores menores no sexo feminino. Cádmio, Cs, Tl e U encontram-se em níveis extremamente baixos ($< 0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$) e, arsênio em valores baixos ($0,007 - 0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabela 36 e Figura 67 e 68).

Tabela 36- Média das concentrações de Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni, Tl, e U (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) em cabelos de adultos, jovens, crianças de habitantes da periferia de Marapanim e ribeirinhos da mesma.

Elementos Tóxicos	Adulto		Jovem		Criança		Valores Aceitável
	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	
Al	8,31	9,57	8,64	6,62	6,91	4,62	10
As	0,02	0,01	0,03	0,008	0,02	0,007	0,3
Cd	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,35
Cs	0,001	0,001	0,002	0,005	0,002	0,004	0,004
Pb	1,74	0,70	0,71	1,34	1,79	1,47	3
Hg	4,46	2,00	1,03	1,30	1,11	0,92	2
Ni	0,18	0,14	0,007	0,38	0,006	0,36	0,5
Tl	0,007	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,06
U	0,005	0,004	0,005	0,010	0,005	0,007	0,06

OBS: Valores aceitáveis – Laboratório Astratom Pesquisas e Análises Ltda

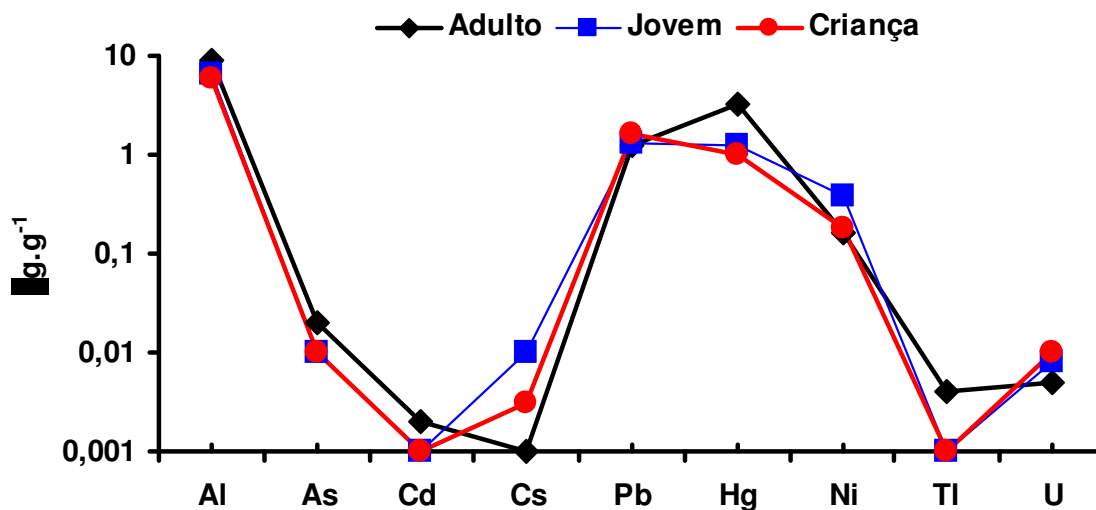


Figura 67- Média das concentrações de Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni e U nos cabelos dos doadores adultos, jovens e crianças dos moradores de Marapanim.

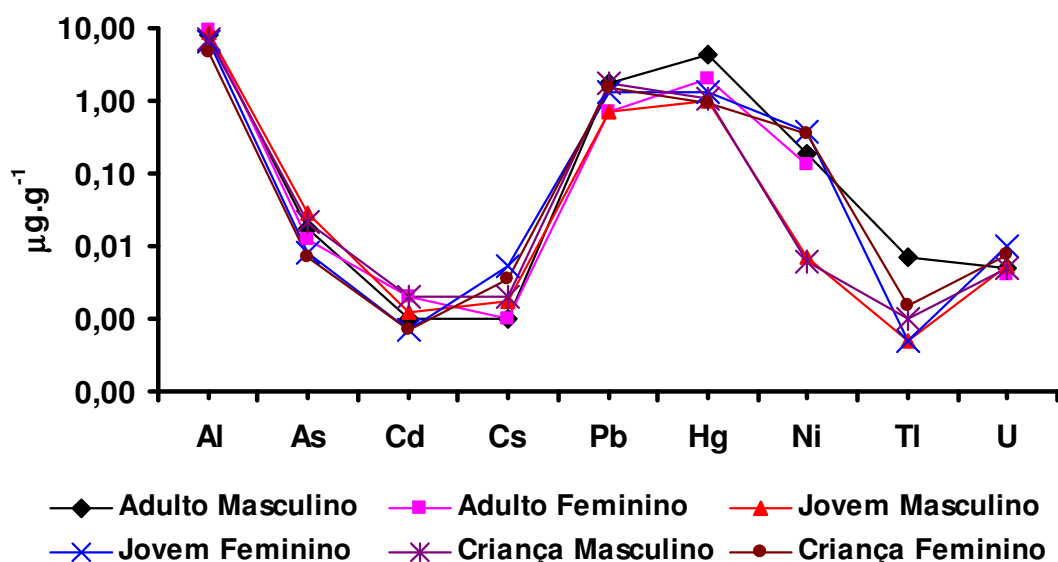
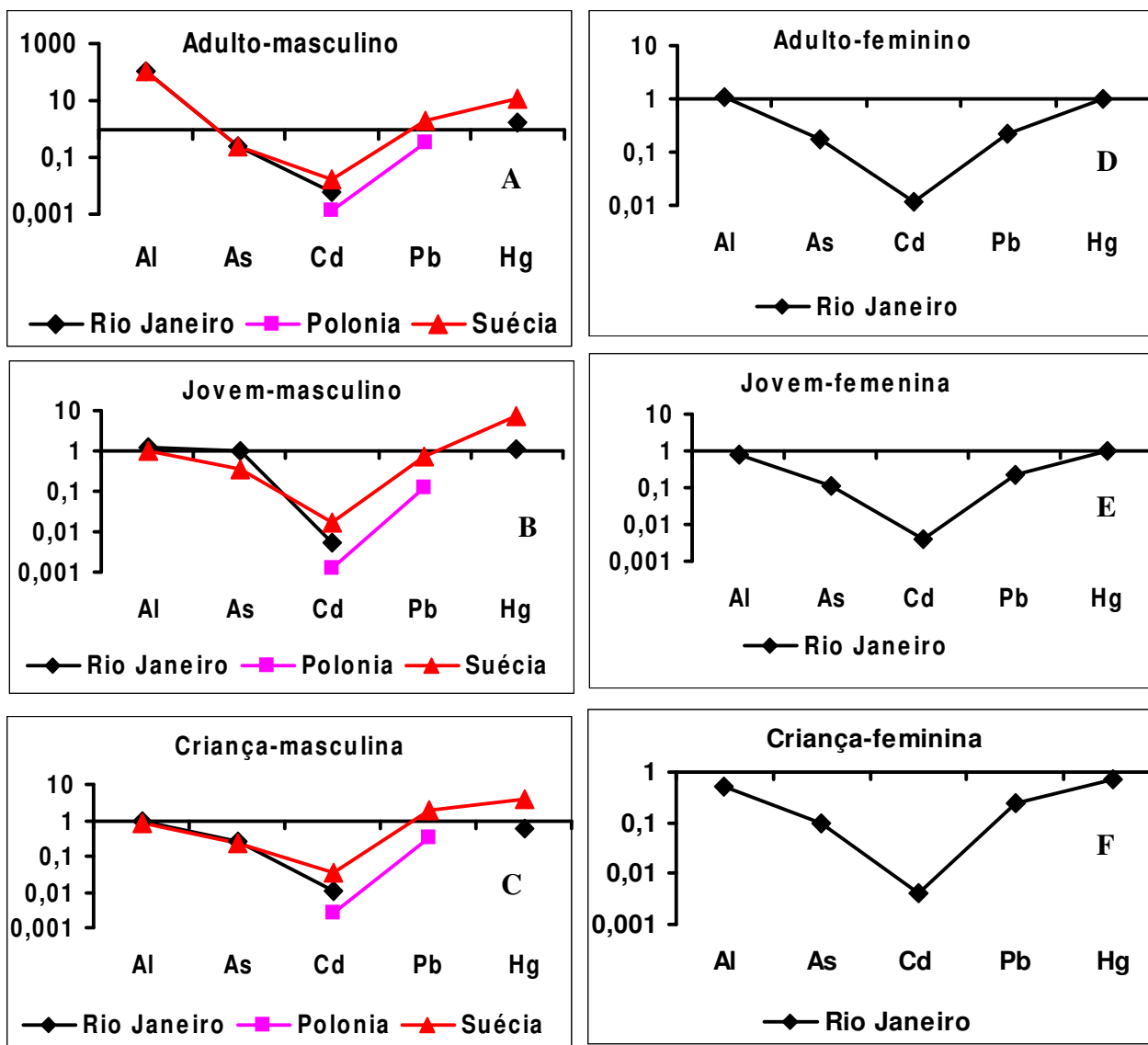


Figura 68- Média das concentrações Al, As, Cd, Cs, Pb, Hg, Ni, Tl e U nos cabelos dos doadores de Marapanim, segundo a faixa etária e sexo.

Comparando os resultados dos elementos tóxicos dos doadores masculinos e femininos (adulto, jovem e criança) de Marapanim com os resultados dos doadores masculinos adultos do Rio de Janeiro, Polônia e Suécia e feminino adulto da cidade do Rio de Janeiro, os doadores de Marapanim estão concentrando mais Al e Hg em relação ao Rio de Janeiro e Suécia (Figuras 69 A e B). Os adultos, jovens e crianças femininas estão na mesma faixa de concentração dos doadores do Rio de Janeiro ou em concentrações inferiores (Figuras 69 D, E e F).



Figuras 69A,B,C,D,E e F- Normalização dos elementos Al, As, Cd, Pb e Hg em cabelos, dos doadores de Marapanim, de adultos, jovens e crianças (feminino e masculino), em relação aos doadores adultos masculino e feminino do Rio de Janeiro, Polônia e Suécia.

Embora Al e Hg estejam relativamente mais concentrados, seus valores estão abaixo dos limites toleráveis. Esses valores mais elevados devem ser creditados ao ambiente de manguezal rico em MO e minerais de argila em degradação e transformação.

5.6.4.3- Elementos adicionais

Os elementos químicos adicionais, analisados nos cabelos dos doadores de Marapanim, apresentam-se em valores dentro da faixa de referência, exceto Au e Ag que estão enriquecidos (Tabela 37). A distribuição dos mesmos é semelhante entre adultos, jovens e crianças. Apenas Sb, Ba, Au e Zr se acumulam preferencialmente nos adultos, Bi, Ge, Pt e W nas crianças (Figuras 70 e 71).

Tabela-37– Concentrações médias de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de cabelos doadores de Marapanim, de acordo com a faixa etária e sexo.

Elementos Adicionais	Adulto		Jovem		Criança		Valores Referência
	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	Masculino	Feminino	
Sb	0,02	0,08	0,02	0,03	0,02	0,03	0-0,5
Ba	1,00	1,20	0,79	0,59	0,65	0,65	0-4
Bi	0,17	0,07	0,04	0,06	0,33	0,05	0-0,1
Sn	0,41	0,09	0,00	0,49	0,02	0,30	0-0,8
Ge	0,17	0,21	0,00	0,22	0,00	0,49	0,01-0,5
Au	0,62	1,55	1,64	0,07	0,77	0,08	0,002-0,7
Pt	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0-0,02
Ag	0,22	0,28	0,15	0,48	0,08	0,38	0,05
Rb	0,53	0,26	0,01	0,73	0,00	0,72	0,5-1,5
Ti	2,35	1,99	1,54	2,79	1,57	2,95	0-3,5
W	0,16	0,15	0,26	0,06	0,23	0,09	0-0,15
Zr	0,01	9,58	0,00	0,31	0,01	0,02	0-0,9

OBS: Valores referência- Laboratório Astratom Pesquisas e Análises Ltda.

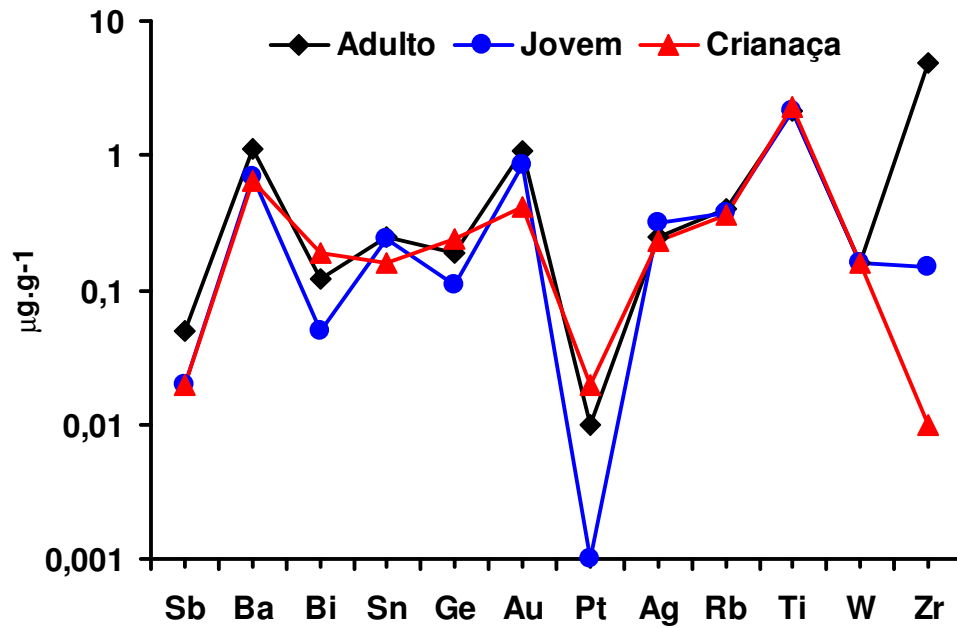


Figura 70- Média das concentrações de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr nos cabelos dos doadores adultos, jovens e crianças dos moradores de Marapanim.

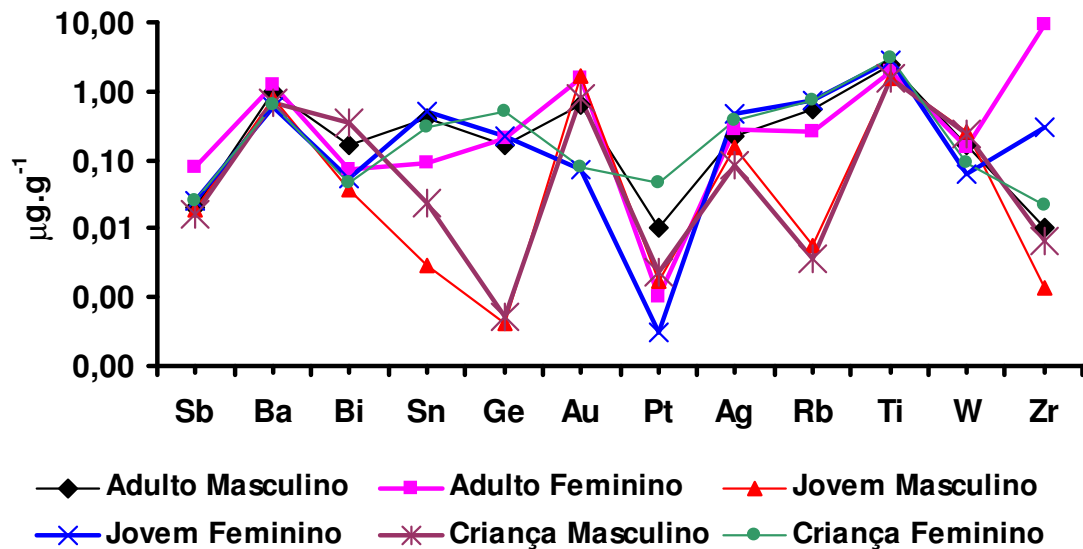


Figura 71- Média das concentrações de Sb, Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, W e Zr nos cabelos dos doadores de Marapanim, de acordo com a faixa etária e o sexo.

6- CONCLUSÕES

Os manguezais do estuário do rio Marapanim (nordeste do estado do Pará), são importantes fontes de subsistências do ponto de vista nutricional e econômico para a população local, que deles extraem principalmente caranguejos e pequenos moluscos. As principais espécies de vegetação desses manguezais são representadas por bosques mistos de *Rhizophora mangle* e *Avicennia germinans*.

Os manguezais são sensíveis às mudanças hidrodinâmicas naturais dos ambientes marinhos e fluviais e, ainda, às ações antrópicas. As condições oceanográficas nessas áreas promovem o acúmulo de sedimentos, que nos manguezais de Marapanim são essencialmente de granulometria fina (silte e argila e pequena quantidade de areia) que tem como fonte a Formação Barreiras e seus produtos de intemperismo. A mineralogia destes sedimentos é representada por quartzo e caulinita como minerais principais contendo ainda esmectitas, illita, K-feldspato, pirita, jarosita e halita.

Os parâmetros físico-químicos encontrados nos sedimentos desses manguezais apresentam salinidade em média de 22, pH levemente ácido quase neutro (média de 6) e com Eh (-126 mV), e a elevada produtividade primária resulta na acumulação de MO em média de 7 %.

A composição química desses sedimentos constitui-se principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 que juntos somam 79 %, com concentrações consideráveis de Na_2O , K_2O , MgO , CaO , além de TiO_2 e MnO com alta perda ao fogo (PF). Esta composição química reflete a mineralogia identificada neste manguezal. SiO_2 e Al_2O_3 equivalendo ao quartzo e principalmente aos argilominerais (caulinita, esmectita e illita), Fe_2O_3 a pirita, jarosita e goethita e Na_2O , K_2O , MgO e CaO a K-feldspato, illita, esmectita e halita. Os valores de perda ao fogo estão relacionados a MO. Essas concentrações e a dos elementos-traço comparadas com a Formação Barreiras mostram que os sedimentos do manguezal estão mais enriquecidos em Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , MgO , K_2O , MnO , Zn e As, com a Crosta Terrestre Superior enriquecidos Cr, V, Sc, As e Mo e com folhelhos Sc, Hf e As. Essa composição química indica que além dos sedimentos lateritizados da Formação Barreiras o mar contribui com Na_2O , K_2O , MgO e CaO . O selênio e As não têm preferência com a zona de oxidação e nem de redução e o Hg diminui com a profundidade, ou seja, para zona redutora indicando que está mais associado aos óxidos e hidróxidos de ferro.

A biodisponibilidade nos sedimentos do manguezal é muito baixa, em geral inferior a 1 % do conteúdo total do elemento, exceto para As que se apresenta altamente biodisponível (22,6 %).

A alta biodisponibilidade do As reforça sua relação com a formação de sulfetos, via redução de sulfatos, óxido e hidróxido de ferro interligado com a oxidação da MO.

A composição química das folhas de *Rhizophora mangle* alimentos dos caranguejos advindos possivelmente da água do mar apresenta-se enriquecida em Mg (média 0,74 %), seguida de Ca (média 0,38 %) e P (0,21 %), e empobrecidas em Si, Al, Na e K que estão abaixo de 0,16 %. Já para os elementos Zn, Co, Cu, Ni, V, Ba, Zr e Sr verificou-se que Zn (média 4,03 $\mu\text{g g}^{-1}$), Sr (média 1,89 $\mu\text{g g}^{-1}$), Zr (média 0,44 $\mu\text{g g}^{-1}$) e As (média 0,33 $\mu\text{g g}^{-1}$) foram os que apresentaram as maiores concentrações. Provavelmente estas concentrações estejam refletindo a natureza química e mineralógica dos sedimentos. Apesar de o manguezal ser um concentrador de metal, no entanto menos de 0,1% do conteúdo total destes elementos nos sedimentos são transferidos para as plantas dos manguezais de Marapanim.

Os elementos mais abundantes nos tecidos dos caranguejos são Fe, Al, Mg, Ca, Na e K, sendo que Al e Fe concentram mais nos hepatopâncreas, Na, K e Ca nos músculos, as fêmeas distinguem-se dos machos pelos maiores teores de Fe e Al. Quanto aos elementos-traço Zn, e Sr são os elementos que mais se concentram, sendo que, zinco concentra-se claramente nos músculos dos caranguejos machos e Sr nos músculos e hepatopâncreas das fêmeas. Entre Hg, Se e As, o Hg é o que menos se acumula nos tecidos dos caranguejos, enquanto que Se e As se concentram nos hepatopâncreas dos machos e das fêmeas, sendo que Se se concentra mais nos hepatopâncreas dos machos e As nos das fêmeas.

As transferências dos elementos dos sedimentos para as plantas (Figura 72), ou seja, o coeficiente de absorção biológica (CAB) são muitos baixos, bem como a biodisponibilidade destes elementos nos sedimentos, exceto Hg (4,15), Mg (0,75) e Ca (0,67). O mercúrio foi o que mais acumulou no tecido foliar com possibilidade de ter sido assimilado de fontes aéreas, ou as folhas de *Rhizophora mangle* se comportam como bioacumuladoras.

O coeficiente de absorção biológica (CAB) planta-caranguejo (Figura 72) mostra valores altos para Fe, Al, Si, K, Ti, Zn e Se. O ferro é o que mais concentra nos hepatopâncreas tanto dos machos quanto das fêmeas, Se e Zn não apresentam preferências pelos tecidos e concentram tanto nos machos quanto nas fêmeas. Isto mostra que os músculos e hepatopâncreas têm fisiologia e necessidades químicas distintas entre si. Essas transferências podem representar as necessidades metabólicas do animal

O conteúdo de Hg e As em cabelo humano aumenta conforme a faixa etária, crescendo de criança para jovens e adultos e Se concentra mais nas crianças femininas, esses valores estão abaixo do limite de tolerância biológica estabelecido pela OMS. A baixa concentração desses elementos em humanos está refletindo o seu baixo teor no manguezal e na área fonte.

As concentrações obtidas para os elementos nutrientes dos cabelos humanos dos doadores de Marapanim do mineralograma capilar (Figura 72), mostraram que S, Ca, P, Na, Mg e Zn foram os que mais se destacaram com valores acima de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ e não mostram nenhuma preferência em termos de sexo, porém Ca e Zn são os elementos que mais concentram de acordo com a faixa etária (criança-jovem-adulto). Para os elementos tóxicos Al, Hg e Pb foram os que mais concentraram com teores acima $1 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que As, Cd, Cs, Ni, Tl e U estão com teores abaixo de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ e não apresentam nenhuma preferência de concentração em relação ao sexo, enquanto que Hg concentra principalmente nos adultos masculinos e aumenta de acordo com a faixa etária (criança-jovem-adulto).

As concentrações dos elementos adicionais, porém não essenciais apresentaram distribuições semelhantes, Zr e Sb foram os que mais concentraram nos adultos femininos e os demais elementos (Ba, Bi, Sn, Ge, Au, Pt, Ag, Rb, Ti, e W) não apresentam preferência pelo sexo.

O padrão de distribuição das concentrações (médias) dos elementos tanto nutrientes como tóxicos nos cabelos de humanos é similar para todas as faixas etárias, mostrando que não houve grandes acidentes de percurso alimentar ou mudanças drásticas do hábito alimentar durante o desenvolvimento humano na região estudada.

Analisando os níveis de transferências dos elementos nutrientes, tóxicos e adicionais nos doadores de Marapanim, observa-se que não apresentam qualquer evidência de contaminação por metais, certamente a dieta alimentar que está centrada no consumo de caranguejos e peixes (Tabela 39) não contém contaminação por metais pesados.

Os dados obtidos nos sedimentos, nas folhas e nos caranguejos dos manguezais de Marapanim, bem como em cabelos humanos da região de Marapanim, mostram que os sedimentos têm como principal área fonte os sedimentos intemperizados carreados da Formação Barreiras, pobres em metais pesados com concentrações químicas da maioria dos seus elementos abaixo das concentrações da Crosta Superior e dos folhelhos, e que as folhas de *Rhizophora mangle* bem como os caranguejos retratam a natureza química destes sedimentos, não havendo

qualquer indicação de poluição. As análises de cabelo humano também mostram os mesmos aspectos. Portanto os manguezais da região de Marapanim não apresentam indícios de impactos ambientais por metais e minerais, constituindo-se, portanto em uma região de referência para esses estudos desta natureza em outras regiões de manguezais.

Tabela 38- Média dos dados dos doadores de Marapanim por idade, sexo, frequência da ingestão de alimentos, atividade com garimpo e vícios.

	Idade (anos)	Idade média	Sexo		Ingestão por semana				Atividade c/garimpo	Fumante	
			M	F	caranguejos	peixes	verduras	frutas		M	F
Adulto	18 a 82	45	10	11	3 a 5 vezes	4 vezes	1 vez	raramente	nunca	10	2
Jovem	13 a 17	14	4	7	2 a 4 vezes	3 vezes	1 vez	raramente	nunca	0	0
Criança	2 a 12	6	6	10	1 a 2 vezes	2 vezes	2 vezes	2 vezes	nunca	0	0

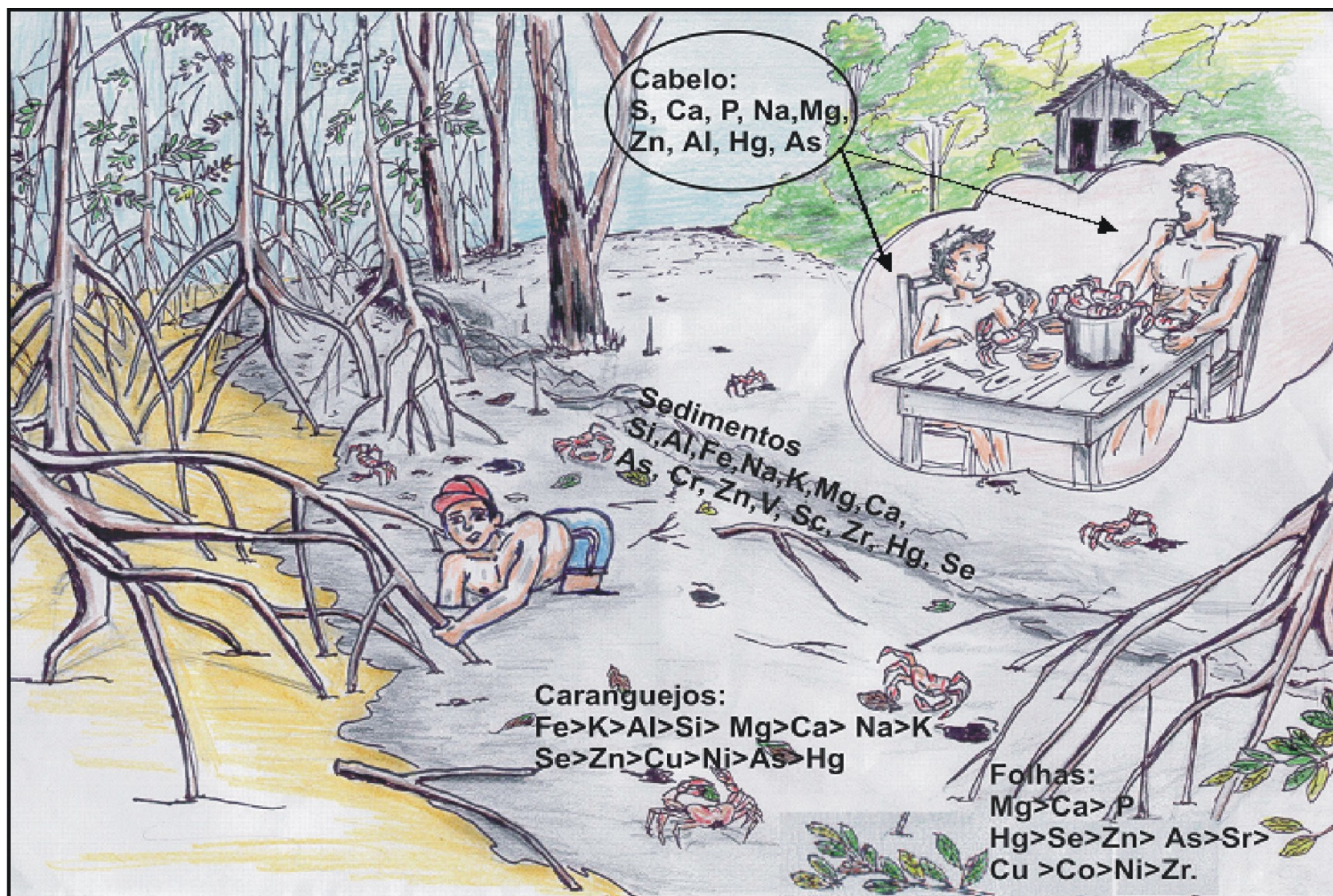


Figura 72- Ilustração mostrando a ordem de transferência dos elementos dos sedimentos para as folhas e destes para os caranguejos bem como os elementos mais concentrados em cabelo humano, no domínio dos manguezais de Marapanim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACTLABS Group Website Canadian Schedule of Services and Fees. 2000. Disponível em: <http://www.actlabscom/docs/Service%20Guide%20-%20Canada%20-Oweb.pdf>. Acesso em: jan de 2000.
- ADAIME, R.R. 1987. **Estrutura, produção e transporte em um manguezal**. In: SIMPÓSIO ECOSSISTEMA DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, São Paulo. **Síntese de conhecimentos**. São Paulo, Acad. Ciência. v.1, p.80-99.
- ADRIANO, D.C. 1992. **Biogeochemistry of trace metals**. [S.L.], Lewis Publishers. 513p. (Advances in trace substance research).
- AKAGI, H. & NISHIMURA, H. 1990. Speciation of mercury in the environment. In: SUZUKI, T.; IMURA, N.; CLARKSON, T.W. (Ed.). **Advances in Mercury Toxicology**. New York, Plenum Press. p.53-76.
- ALBERT, J. J.; PRICE, M.T.; KANIA, M. 1990. Metal concentrations in tissues of *Spartina alterniflora* (Loisel.) and sediments of Georgia Salt Marshes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, **30**: 47-58.
- AL-MOHANNA, S. Y. & SUBRAHMANYAM, M. N. V. 2001. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. **Environment International**, **27**: 321-326.
- AMOUREUX, D.; LISS, P. S.; TESSIER, E; HAMREN-LARSSON, M.; DONARD, O. F. X. 2001. Role of oceans as biogenic sources of selenium. **Earth Planet. Sci. Lett.**, **189**: 277-283.
- ANDERSON, J.L. & DEPLEDGE, M.H. 1997. A survey of total mercury and methylmercury in edible fish and invertebrates from Azorean waters. **Environ Res**, **44(3)**:331-350.
- ANDREAE, M.O. & ANDREAE, T.W. 1989. Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and, watershed. Belgium. Estuar. Coast. **Shelf Sci.**, **29**: 421-433.
- ANDREAE, M.O.; BYRD, T. J.; FROELICH, O.N. 1983. Arsenic, antimony, germanium and tin in the Tejo estuary, Portugal: modeling of a polluted estuary. **Environ. Sci. Technol.**, **17**: 731-737.
- ASHRAF, W.; JAFFAR, M.; ANWER, K.; EHSAN, U. 1995a. Age- and sex-based comparative distribution of selected metals in the scalp hair of an urban population from two cities in Pakistan. **Environmental Pollution**, **87**: 61-64.
- ASHRAF, W.; JAFFAR, M.; MOHAMMED, D.; IQBAL, J. 1995b. Utilization of scalp hair for evaluating epilepsy in male and female groups of the Pakistan population. **The Science of the Total Environment**, **164**: 69-73.

- ATSDR. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC. U.S. 2000. **Department of Health and Human Services**. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATTAR, M.A.; EL-FAER, M.Z.; RAWADAH, T.N.; TWABINI, B.S. 1992. Levels of arsenic in fish from the Arabian Gulf Mar. **Pollut Bull.**, **24**:94-97.
- AULA, I.; BRAUNSCHWEILLER II.; LEINO, T.; MALINI, P.; HATANAKA, T.; LODENIUS, M.; JURAS, A.. 1994. Levels of mercury in the Tucuruí Reservoir and its surrounding area in Pará, Brasil, In: WATRAS, C. J. & HUCKABEE, J. W. (Ed.). **Mercury Pollution Integration and Synthesis**. [S.l.], Lewis Publishers.
- AZEVEDO, F.A. 2003, **Toxicologia do mercúrio**. São Paulo, Editora InterTox. 272 p.
- AZEVEDO, F.A. & CHASIN, A. A.M. 2003. Arsênio, Selênio e Mercúrio In.: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo, Editora Atheneu InterTox. 554 p. cap. 8, 9 e 11.
- BALKAS, T.I.; TUGRUL, S.; SALIHOGLU, I. 1992. Trace metal levels in fish and crustacean from northeastern Mediterranean coastal waters. **Mar Environ Res.**, **6**: 281-289.
- BALTZER, F. 1982. La transition eau douce-eau salée dans les mangrove. Conséquences Sédimentologiques et géochimiques, Paris. In: SYMPOSIUM "TRANSITION EAUX DOUCES-EAUX SALÉES ASS. SÉDIUM, Paris, 1981. **Anais...** Paris, Mem. Soc. Géol. Fr. v.144, p.27-42.
- BARRA, M.C.; CERVERA, M.L.; DE LA GUARDIA, M.; SANTELLI, R.E. 2000a "Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave assisted distillation". **Analytica Chimica Acta**, **407**:155-163.
- BARRA, M. C.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. 2000b. Especificação de Arsênio- Uma Revisão". **Química Nova**, **23** (1):58-70.
- BATISTA, M .J. A. F. 2003. **Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área Mineira de Neves Corvo**: implicações ambientais. Coimbra, Universidade de Coimbra 353p. (Tese de Doutorado).
- BATTESTIN, L.; TACLA, R. M. B.; TIBONI, E. B.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C. 2002. Análise de cálcio em diferentes tipos de bebidas. **Visão Acadêmica**, Curitiba, **3**(2):79-86.
- BEALLE, A. M.; FASULO, D. A.; CRAIGMILL, A. L. 1990. Effects of oral and parenteral selenium supplements on residues in meat, milk and eggs. **Rev. Environ. Contam. Toxicol**, **115**:125-150.

- BEHLING, H. & COSTA, M.L. DA. 2004. Mineralogy, geochemistry, and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras formation of Mosqueiro Island, northeastern Para state, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences**, **17**:285-295.
- BEHLING, H.; COHEN, M.C.L.; LARA, R.J. 2000. Studies on Holocene mangrove ecosystem dynamics of the Bragança Peninsula in north-eastern Pará, Brasil. **Paleogeography, Palaeoclimatology. Palaeoecology**. **167**: 225-242.
- BENRAMDANE, L.; ACCOMINOTTI, M.; FANTON, L; MALICIER, D.; VALLON, J. J. 1999. Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning a case report. **Clim. Chem.**, **45**:301-306.
- BERRÊDO, J. F. 2005. **Evolução geoquímica e mineralógica de sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim – NE do Pará**. 180p. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. (Tese de Doutorado).
- BERRÊDO, J. F; COSTA, M, L.; PROGENE, M. P. S. 2003. Aluminossilicatos neoformados em manguezais de clima tropical úmido (Costa nordeste do Estado do Pará). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 9., Belém, 2003. p.265-267.
- BERTON, R.S. 2000. Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados. In: BETTIOL, W. & CAMARGO. O. A (Ed). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP, EMBRAPA Meio ambiente, 260p.
- BEZERRA, H.C. 1987. **Estudo granulométrico, mineralógico e geoquímico dos sedimentos superficiais do manguezal de Coroa Grande, Baía de Sepetiba**, 99p. Niterói, Universidade Federal Fluminense. (Dissertação de Mestrado).
- BIANCHI, M. L. P. & ANTUNES, L. M. G. 1999. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, Campinas, **12**(2).
- BJERREGARD, P. & DEPLEDGE, M.H. 2002. Trace metal concentrations and contents in the tissues of the shore crab *Carcinus maenas*: effects of size and tissue hydration. **Marine Biology**, **141**: 741-752.
- BJERREGARD, P. & LARSEN, L.F. 1995. The effects of selenium on the handling of mercury in the shore crab *Carcinus maenas*. **Marine Pollution Bulletin**, **31**(1-3):78-83.
- BOISCHIO, A. A.; HENSCHER, D.; BARBOSA, A. C. 1991. **Mercury exposure through fish consumption by the upper Madeira River population Brazil**. **Ecosyst. Health**, **1**:177-192
- BOWIE, S.H.U. & THORNTON, I. 1984. **Environmental Geochemistry and health**. Reidel, Dordrecht, 140 p.

- BOYLE, R. W. & JONASSON, I. R. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. **J. Geochem Explor**, **2**:251-296.
- BRASIL. Decreto nº 55871, 1965. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 1965.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. 1973. Folha SA.23 - São Luis e parte da Folha SA. 24 – Fortaleza. In: _____. **Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra**. Rio de Janeiro. v. 1. (Projeto RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais, 3).
- BROWN, G. 1972. **The X-ray identification and crystal structures clay minerals mineralogical**. London, Society Clay Mineral Groups. p. 544.
- BRUNE, D.; NORDBERG, G.; WESTER, P.O. 1980. Distribution of 23 elements in the kidney, liver and lungs of workers from a smeltery and refinery in North Sweden exposed to a number of elements and of a control group. **Sci. total Environ.**, **16** (1):13-35.
- BUCHET, J.P; PAUWELS, J.; LAUWERYS, R. 1994. Assessment of exposure to inorganic arsenic following ingestion of marine organism by volunteers, **Environ. Res.**, **66**: 44-51.
- CALDWEL, R.S. & BUHIER, D.R. 1983. Heavy metals in estuarine shellfish from Oregon. **Arch Environ Contam Toxicol**, **12**:15-23.
- CAMPOS, R.. C. & PIVETTA, F. 1993. Métodos de coleta e Análise de Amostras de sangue, urina e cabelo para dosagem de teores de mercúrio In: _____. **Mercúrio em áreas de garimpos de ouro**. [S..l.], Centro Panamericano de Ecología Humana Y Salude, OPS/OMS. (Serié Vigilancia, 12).
- CARNEIRO, B.S. 2003. **O caulim duro da região do Rio Capim, Pará – Mineralogia, geoquímica e avaliação das propriedades cerâmicas**. Belém, Universidade Federal do Pará.Centro de Geociências. 85p. (Dissertação de Mestrado).
- CARNEIRO, M. T. W. D.; SILVEIRA, C.L. P. DA.; MICKLEY, N.; FORTES, L. M. C. 2002. Intervalos de referência para elementos menores e traço em cabelo humano para a população da cidade do Rio de Janeiro-Brasil. **Química Nova**, **25**(1): 37-45.
- CAROLI, S.; ALIMONT, A.; CONI, E. PETRUCCI, F.; SENOFONTE,O.; VIOLANT, M. 1994. The assessment of referente values for elements in human biological tissues and fluids: A sistematic review Cril, **Rev. Anal Chem.**, **24**:363-398.
- CAVALCANTI, A. D. 2003. Monitoramento da contaminação por elementos traço em ostras comercializadas em Recife, Pernambuco, Brasil, Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro. **Scielo Brasil**, **19**(5):1-9.
- CHIU, C.Y. & CHOU, C.H. 1991. The Distribution and influence of Heavy Metal in Mangrove Forest on the Tamhui Estuary in Taiwan. **Soil Science Plant Nutrient.**, **37**:659-669.

- CLAYTON, G.D. & CLAYTON, F.E. 1982. (Ed). **Patty's Industrial hygiene and toxicology**: ed. New York: John Wiley e Sons, V. 2a, 2b, 2c.
- CONCHA, G.; NERMELL, B.; VAHTER, M. 1998. Metabolism of inorganic arsenic in children whith chronic high arsenic exposure in Northen Argentina. **Env Health Perspect.**, **106**(6):355-359.
- CORDEIRO-MARIANO, M.; BRAGA, M.R.; ESTON, V. R.; FUJIL, M.T.; YOKAYA, N.S. 1992. Mangrove macroalgal communities of Latin America: The state of the art and perspectives. In: SEELIGER, U. (Ed). **Coastal Plant Communities of Latin America**. Academic San Diego, Press, p.51-64.
- CORREA, J.D.; ALLODI, S. AMADO-FILHO, GM.; FARINA, M. 2000. Zinc accumulation in phosphate granules of *Ucides cordatus* hepatopâncreas, **Braz J. Med. Biol. Res.**, **33**(2):217-221.
- COSTA, J.L. da. *et al.* 1977. **Projeto Gurupi**, Relatório Final. Belém, v.1, 258p.
- COSTA, M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências**, **21**(2):146-160.
- COSTA, M.L.; BEHLING, H.; BERRÊDO, J.F.; SIQUEIRA, N.V.M. 2004. Mineralogical, Geochemical and Palynological Studies of Late Holocene Mangrove Sediments from Northeastern Para State, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, **34**(4):479-488.
- COSTA NETO, S.V.; SENNA, C.; LOBATO, L.C. Mangrove, 2000. Estrutura e diversidade de bosques de manguezal da Baía de Marapanim, Pará, Brasil, In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE ESTUÁRIOS E MANGUEZAIS. Recife. CD-ROM.
- COZZOLINO, S.M.F. & COLLI, C. 2001. Novas recomendações de nutrientes: interpretação e utilização. In: INTERNATIONAL LIFE SCIENCES INSTITUTE DO BRASIL. **Usos e aplicações das "Dietary Reference Intakes"**. São Paulo: ILSI. Disponível em: <http://www.e-gastroped.com.br/jun04/recom_nutricionais.htm>. Acesso em: junho de 2004.
- CREDIDIO, E. 2005. **Propriedades nutricionais do peixe**: Fish point – Pesca 6p. Disponível em: <<http://www.fishpoint.com.br/2006/nutrição.htm>>. Acesso em: 27 fevereiro 2000, 11:46h.
- CREMER, M. J. OLIVEIRA, T. M. N.; LORENZI, M. L.; CORRÊA, M. F.; BRANDIN, F. 2004. **Projeto canal do linguado estudos da biota marinha e química ambiental da baía da Babitonga**, Relatório Final. 368p.
- CURTIUS, A. J.; SEIBERT, E. L.; FIEDLER, H. D. 2003. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina, Brasil. **Quim. Nova**, **26**(1): 44-52.

- CUZZUOL, G.R.F. & CAMPOS, A. 2001. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do Rio Mucuri, Bahia, **Revista Brasil. Bot.**, São Paulo, **24**(2):227-234.
- DAKUZAKU, C.S. et. al., 2001. **Influence of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ on thermal behavior of As in sugar by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** São Paulo, End. Quim. 26p.
- DAMÁSIO, E.; 1980. **Contribuição ao Conhecimento da Vegetação dos Manguezais da ilha de São Luis. Maranhão.** 2v. (Boletim do Laboratório de Hidrologia)
- DELMAS-BEAUVIEUX, M.C.; PEUCHANT, E.; COUCHOURON, A.; CONSTANS, J.; SERGEANT, C.; SIMONOFF, M.; PELLEGRIN, J.L.; LENG, B.; CONRY, C.; CLERC, M. 1996. The enzymatic antioxidant system in blood and glutathione status in human immunodeficiency virus (HIV)-infected patients: effects of supplementation with selenium or b-carotene. **American Journal of Clinical Nutrition, Bethesda.** **64**(1):101-107.
- DEPARTAMENTO DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). 2002. **Tábuas de maré para o fundeadoiro de Salinópolis (Estado do Pará).** Disponível em: <<http://www.dhn.mar.mil.br/chm/tabuas>>. Acessado em: 8 mar. 2002
- DISSANAYAKE, C.B. & CHANDRAJITH, R. 1999 Medical geochemistry of tropical environments, **Earth-Science Reviews**, **47**:21-258.
- D'ITRI, F. M. 1972. Biological methylamines of mercury in the environmental. **The environmental mercury problem.** Cleveland., p.167
- DJUWANSAH, M. 1990. Mangroves de la zone equatorial. Etude sedimentologique, mineralogique et geochimique. **Strasbourg. Universite Louis Pasteur. U.F.R des Sciences de la Vie et de la Terre- Institut de Geologie.** 124p. (Docteur de Specialite).
- DUANE, D.B. 1967. *Significance of skewness in recent sediments Western Pamlico sound North carolina.* **Journal Sedimentary Petrology**, **34**:864-74.
- EMBRAPA. 1997. **Levantamento de Reconhecimento de Alta Intensidade dos Solos da Folha de Marapanim, Estado do Pará.** 53p. (Boletim de pesquisa, nº 180).
- EPSTEIN, E. 1975. **Nutrição Mineral das Plantas: princípios e perspectivas.** [S.l.], Livros Técnicos e Científicos Editora S.A 341p.
- FAURE, J.F.F. 1999. **Manguezais do litoral paraense: Recursos naturais, uso social e indicadores de sustentabilidade: Relatório Parcial.** Belém, Museu Paraense Emilio Goeldi.
- FEEMA 1979. **Os manguezais do Recôncavo da baía da Guanabara** p. 1-53. (Série Técnica cadernos da FEEMA/79).
- FERGUSON, J. E., 1990. **The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects.** Oxford, Pergamon Press. 614p.

- FERNANDES, R. S.; GUIMARÃES, A. F.; BIDONE, E. B.; LACERDA, L. D.; PFEIFFER, W. C., 1990. Monitoramento do mercúrio na área do Projeto Carajás. In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE RISCOS E CONSEQUÊNCIAS DO USO DO MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. [Uso do mercúrio]. Rio de Janeiro, Finep/IBAMA/CNPq/Ministério da Saúde.
- FITZGERALD, W. F.; GILL, G. A.; KIM, J. P. 1984. An equatorial Pacific Ocean source of atmospheric mercury. **Science**, **224**:597-599.
- FOLK, R.L & WARD, W.C. 1957. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentar Petrology**, **27**:3-27.
- FORDYCE, F. M; JOHNSON, C. C.; NAVARATNA, U. R. B.; APPLETON, J. D.; DISSANAYAKE, C. B. 2000a. Selenium and iodine in soil, rice and drinking water in relation to endemic goiter in Sri Lanka. **Sci. Tot. Rnviron.**, **263**:127-141.
- FORDYCE, F. M; ZHANG, G; GREEN, K; LIU, X. 2000. Soil grain & wate chemistry in relation to human selenium-responsive diseases in Enshi District, China. **Appl Geochem.**, **15**: 17-132.
- FÖRSTNER, U. 1977a. Mineralogy and geochemistry of sediments in arid lakes of Australia . **Geol. Rundsch.**, **66**:146-156.
- FÖRSTNER, U. 1977b. Metals concentration in recent lacustrine sediments. **Arch. Hydrobiol.**, **80**:172-191.
- FÖRSTNER, U. 1977c. Metals concentrations in freshwater sediments natural background and cultural effects. In: _____. **Interactions betewwn sediments and Fresh Water**. The Hague Pauloc/Junc. B.V. p. 94-103.
- FÖRSTNER, U. & REINECK, H. E. 1974. Die Anreicherung von Spurenelementen in den rezenten Sendimeteten eines Profilkernes aus der Deutschen Bucht. **Senckenbergiana Marit.** **6**:175-184.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1983. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin, Spriger-Verlag, 486p.
- FORSTNER, V & SALOMONS, W. 1984. **Metal in the Hidrocycle**. Berlin, Springer-Verlag. 349p.
- FRANCIONI, E.; WAGENER, A L. R.; CALIXTOA, R. C.; BASTOS, G. C. 2004. Evaluation of *Perna perna* (Linné, 1758) as a tool to monitoring trace metals contamination in estuarine and coastal waters of Rio de Janeiro, Brazil **J. Braz. Chem. Soc.**, **15**(1):103-110.
- FRANKENBERGER, B. T. & ARSHAD, M. 2001 Bioremediation of selenium-contaminated sediments & water. **Biofactors.**, **14**:241-254.

- FRANKENBERGER, W. T. & BENSON, S. (Ed). 1994 **Selenium in the Environment** New York. Dekker, 456p.
- FRANZINELLI, E; 1982. Contribuição à geologia da Costa do Estado do Pará, entre as Baías de Curuçá e Maiau. In: SIMPÓSIO DO QUARTENÁRIO DO BRASIL., 4., Rio de Janeiro, **Atas.** p.305-325.
- GARRELS, R.M & CHRIST, C.L.1965. **Solutions, Minerals and Equilibria.** New York, Harper et Row Ed. 450 p.
- GERHARDSSON. L.; BRUNE, D.; NORDBERG, G.F.; WESTER, P.O. 1988 Multielemental assay of tissues of deceased smelter workers and controls. **Science of the Total Environment**; **74**:97-110.
- GÓES, A.M.1981. **Estudo sedimentológico dos sedimentos Barreiras, Ipixuna e Itapecuru, no nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão.** Belém, Universidade Federal do Pará. Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas. 55p.(Dissertação de Mestrado).
- GÓES FILHO, L. *et al.* 1973. Vegetação. In: BRASIL. Projeto RADAM. **Folha SA-23 (Folha São Luis) e parte da Folha AS-24 (Folha Fortaleza).** MME/DNPM, 3: 71-72.
- GOMES, C.F. 1988. **Argilas:** O que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 475p.
- GORBY, M. S. 1994. Arsenic in human medicine. In NRIAGU, J. O. (Ed). **Arsenic in the Environment:** Human helath and ecosystems, New York John Willey & Sons, parte 2, p. 1-16.
- GRAEME, A.K. & POLLOCK, C. V. 1998. Heavy metal toxicity. Part I; arsenic and mercury. **The journal of Emergency Medicine**, **16**(1): 45-56
- GRANDJEAN, P.; WEIHE, P.; NEEDHAM, L.L.; BURSE, Y.W.; PATTERSON, D.G.; SAMPSON, E.J.; JORGENSEN, P.J.; VAHTER, M. 1995. Relation of a seafood diet to mercury, selenium, arsenic and polychlorinated biphenyl and other organochlorine concentrations in human milk. **Environ. Res.**, **71**:29-38.
- GREIG, R.A.; WENSLOFF, D.R.; ADAMS, A. NELSON, B. SHELPURK, C. 1977. Trace metals in organisms from ocean disposal sites of the middle eastern United States **Arch Environ Contam Toxicol.**, **6**:395-409.
- GUHA MAZUMDER, D. N. Revised Draft 2000. **Diagnosis and treatment of chronic arsenic poisoning.** Calcuta, Institute of Post Graduate Medical Education and Research, Acharya J.C. Bose Road. v. 244, Chapter 4, p. 700-720.
- GUHA MAZUMDER, D.N.; HAQUE, R.; GHOSH, N.; SANTRA, A.; CHAKRABORTY, D.; SMITH, A.H. 1998. Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. **Int. J. Epidemiol**, **27**:871-877.

- HANSEN, J.C. & DANSCHER, G. 1997. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary-exposed societies. **Rev. Environ Health.**, **12**(2):107-119.
- HARBISON, P. 1986. Mangrove muds a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin** **17**:246-250.
- HINCKLEY, D.N. 1963. Variability in "cristalinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. **Clays Clay Minerals**, **11**: 229-235.
- HUTCHINSON, T. C. & MEEMA, K. M. 1987. **Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment**. International Council of Scientific Unions Scientific Committee on Problems of the Environment IV. 360p. (SCOPE 31).
- IYENGAR, G.V. 1991. Milestones in biological trace element research. **Sci. Total Environ**, **100**:1-15.
- IYENGAR, G.V.; KOLLMER, W.E.; BOWEN, I.I. J.M. 1978. The elemental composition of human tissues and body fluids. **Verlag Chem.** **151**:83-85.
- JAYASEKERA, R. 1991. Chemical composition of the mangrove, *Rhizophora mangle* L. **J. Plant Physiol**, **138**:119-121.
- JESUS, H.C.; COSTA, E A; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, **27**(3):378-386,
- JESUS, I. M.; SILVA, P. A.; SANTOS, O E.; BRABO, E. S.; CÂMARA, V.M., MASCARENHAS, A.F.S.; FAIAL, K.F., LOUREIRO, E.C.B. 2003. Mercúrio em populações de área sem impacto ambiental de garimpagem de ouro na Amazônia brasileira, Estado do Acre, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOQUÍMICA, 9., Belém. **Livro de resumos expandidos**. v. 1, p. 109-111.
- JOSHI, G.V; JAMALE, B.B; BHOSALE, L. 1974. Iron regulation in mangroves. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM BIOLOGY AND MANAGEMENT OF MANGROVES, Florida. Papers. v. 2, p.595-607.
- JOYEUX, J. C; CAMPANHA FILHO, E. A.; JESUS, H. C. 2004. Trace metal contamination in estuarine fishes from Vitória Bay, ES, Brazil, **Braz. arch. biol. technol.** Curitiba, **47**(5).
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 1984. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC Press, 365p.
- KADLEC, R. H. & KNIGHT, R. L. 1996. **Treatment Wetland**. CRC New York. Press.

- KALCK, Y. 1978. Evolution des zones a mangroves du Senegal au quaternaire recent, etudes geologiques et geochimiques. **Strasbourg. Universite Louis Pasteur. U.F.R des sciences de la vie et de la terre- Institut de Geologie. 122p. (Docteur de Specialite).**
- KANNAN, K.;YASUMAGA, Y.; IWATA, H.; ICHIHASHI, H.; TANABE, S.; TATSUKAWA, R. 1995. Concentrations of heavy metals, organochlorines, and organotins in Horseshoe Crab, *Tachyplrus tridentatus*, from Japanese coastal waters. **Arch Environ Contam Toxicol.**, **28**:40-47.
- KATZ, S.A. & KATZ, B.R. 1992. Use of hair analysis for evaluating mercury intoxication of the human body: A review. **J. Appl. Toxicol.**, **12**:79-84.
- KIRK-OTHMER, 1992. **Encyclopedia of chemical technology**. New York, John Wiley and Sons v. **3.**, p. 624-633.
- KJERFVE, B. & LACERDA, L. D. 1993. **Mangroves of Brazil conservation and sustainable utilization of mangrove forests in Latin America and Africa regions**. Latin Okinawa, America. Part. I, p. 245-272.
- KLAPEC, T.; MANDIC, M. L.; GRGIC, J.; PRIMORAC, L.J.; IKIC, M.; LOVRIC, T.; GRGIC, Z.; HERCEG, Z. 1998. Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia. **Sci. Total Environ.**, **217**:127-136.
- KOTHNY, E.L. 1973. The three-phase equilibrium of mercury in nature. In KOTHNY, E. L. (Ed.), **Trace Elements in the Environment**. NewYork, American Chemical Society, p.48-80. (Adv.Chem.,123).
- KRAUSE, C.; HENKE, M.; LEISKE, M; SCHLTZ, C.; SEIFERT, B. 1992. Heavy metals in the blood, urine and hair of a representative population sample in the Federal Republic of Germany. In: SEEMAYER, N.H. & HADNAGY, W. **Environmental Hygiene III.** p. 159-162.
- KURTTIO, P., et al. 1998. .Urinary excretion of arsenic species after exposure to arsenic present in drinking water. **Arch Environ Contam Toxicol**, **34**: 297-305.
- LACERDA, L.D. 1984. Manguezais florestas de beira-mar, **Ciência Hoje**, **3** (13):62-70.
- LACERDA, L. D. 1997. **Trace metals in mangrove plants: Why such low concentrations?** Mangrove ecosystem studies in Latin America and Africa. 8p.
- LACERDA, L. D. 1998. **Biogeochemistry of Trace Metals and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems**. Okinawa: International Society for Mmangrove Ecosystems, v. **1.**, 68 p.

- LACERDA, L. D. 2001. Uso potencial de manguezais como mitigadores da contaminação por metais pesados em ambientes costeiros tropicais. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 53., 2001, Salvador. **Anais...** São Paulo, SBPC. p. 1-7.
- LACERDA, L. D. & ABRAO, J. J. 1984. Heavy metal accumulation by mangrove & saltmarsh intertidal sediments. **Nal Bot.** 7:49-52.
- LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; TANIZAKI, K.F.; OVALLEL, A.R.C.; REZENDE, C.E. 1993. **The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizosphere**, Biotropica. **25**: 252-257.
- LACERDA, L. D.; MARTINELLI, L. A; REZENDE, C.E.; MAZETO, A A; OVALLE, A R.C.; VICTORIA, R.L.; SILVA, C. A.R.; NOGUEIRA, A.B. 1988. The fate trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. **Science Environmental**, **75**:169-180.
- LEAL, H. F. 2001. **Estudo Geoquímico e Biogeoquímico do sedimento, água intersticial e plantas (*Avicennia germinans*) no manguezal de Bragança-Ajuruteua, NE do Pará**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 98p. (Dissertação de Mestrado).
- LEE, JIN-SOO et al., 1998. Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea **Journal of Geochemical Exploration.**, **65**:61-78.
- LIAO, J. 1990. The chemical properties of the mangrove Solonchak in the northeast part of Hainan Island. **Acta Scientiarum, Naturalium Universitatis Sunyatseni** **9**:67-72. Supplement.
- LIEBSCHER, K & SMITH, H. 1968. Essential and nonessential trace elements: A method of determining whether an element is essential or nonessential in human tissues. **Arch. Environ. Health.**, **17**: 881-890.
- LOLLAR, B.S. 2004. **Treatise on Geochemistry Environmental Geochemistry Publisher** [S.l.], Elsevier Pergamon. v. 9., p. 630.
- LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Science Reviews**, **32**: 235- 283.
- MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L. G.; LACERDA, L. D. 2001. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. **Environmental Pollution**. 7 p.
- MAN, C.H.; ZHENG, Y. H.; MAK, P.K. 1996. Trace elements in scalp hair of professional drivers and university teachers in Hong Kong Biol. **Trace Elem. Res.**, **53**:241-247.

- MARCHAND, C.; BALTZER, F.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALBÉRIC, P. 2004. Pore-water chemistry in mangrove sediments: relationship with species composition and developmental stages (French Guiana). **Marine Geology**, **208**(2-4):361-381.
- MARCHAND, C.; LALLIER-VERGES, E.; BALTZER, F.; ALBERIC, P.; COSSA, D.; BALLLIF, P. 2005. **Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana**. [S.l.], Elsevier. 17p.
- MARIUS, C. 1985. Mangroves du Sénégal et de la Gambie. ecologie, pedologie, geochemie. mise em valeur et amenagemet. **Traveaux et Document ORSTOM**, **193**: 357.
- MARTINS, D.; COSTA, N. V.; TERRA, M. A.; MARCHI, S. R.; VELINI, E. D. 2003. Caracterização química das plantas aquáticas coletadas no reservatório de Salto Grande Americana-SP. **Planta daninha**, Viçosa, **21**: 5p.
- MARTINS, M. M. M. 2005. **Encadeamento geoquímico entre sedimentos (solos) e cultivares em praias, além de cabelo humano de ribeirinhos, ao longo de rios da bacia do Purus no estado do Acre e a sua importância ambiental**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 120p. (Dissertação de mestrado).
- MARTORANO, L. G. et al., 1993. **Estudos climáticos do Estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thornthwhite, Mather)**. Belém, SUDAM/EMBRAPA, SNLCS, 53p.
- MC DOWELL, L. R. & VALLE, G. 2000. Major minerals in forages. In: GIVENS, D.I.; OWEN, E.; AXFORD, R. F. E.; OMED, H.M. (Ed.). **Foragen evaluation in ruminant nutrition**. London, CAB International. p. 373-397.
- MCKINNEY, J. & ROGERS, R. 1992. Metal bioavailability: **Environmental Science and Technology**, **26**:1298-1299.
- MIAO, X.; WOODWARD, L.A.; SWENSON, C.; LI, Q. 2001. Comparative concentrations of metals in Marine species from French Frigate Shoals, north Pacific Ocean. **Marine Pollution Bolletin** **42**(11):1049-1054.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C. 1989. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York, Oxford University Press. 332p.
- MOSAFERI, M; YUNESIAN, M; MESDAGHINIA, A R.; NASSERI, S; MAHVI, A H; NADIM, H. 2005. **Correlation between Arsenic Concentration in Drinking Water and Human Hair**. **Iranian J Env Health Sci Eng**, **2** (1):13-21.
- NAGARAJU, A. & KARIMULLA, S. 2002. Accumulation of elements in plants and soils in and around Nellore mica belt, Andhra Pradesh, India - a biogeochemical study. **Environmental Geology**, **41**:852-860.

- NEFF, JM. 1997. Ecotoxicology of arsenic in the marine environment. **Environ Toxicol Chem**, **16**(5): 917–927.
- NOLTING, R. F.; DALEN, M.V.; HELDER, W. 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters of the Lena Delta and Laptev Sea. **Marine Chemistry**, **53**: 285-299.
- NOWAK, B. 1998. Contents and relationship of elements in human hair for a non-industrialised population in Poland. **The Science of the Total Environment**, **209**:59-68.
- NOWAK, B. & CHMIELNICKA, J. 1999. Relationship of lead and cadmium to essential elements in hair, teeth, and nails of environmentally exposed people. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **46**:265-274.
- ODUM, E. P. 1988. **Ecologia**. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara. 434p.
- OLIVEIRA, O. M .C. 2000. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu-BA**. Niterói, Universidade Federal Fluminense, Centro de Estudos Gerais Instituto de Química, Pós-Graduação em Geociências Ambiental. 249p. (Tese de Doutorado).
- OLIVEIRA, R.R.; BRESSAN, F.A; SILVA-FILHO, E.V. 1998. Contaminação por metais pesados no sedimento e em compartimentos bióticos de manguezais da Baía de Guanabara, RJ. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS BRASILEIROS, 4., 1998. **Anais...** v. 1, p.30-37.
- OLIVEIRA, S. S.; BRITTO, I. C.; FREITAS, H.M. B. 2000. Composição química das folhas de *Rhizophora mangle* e do sedimento de manguezais não impactados e impactados por resíduos industriais. **Sitientibus**, Feira de Santana, **23**:35-44.
- OLIVEIRA, S. S.; FREITAS, H.M.; ACCIOLY, M.C. 1996. Composição química das folhas de *Avicennia germinans* (L.) Stearn, *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. F. e *Rhizophora mangle* L. e solo do manguezal do rio Mucuri-BA, sob ação de resíduos industriais. **Sitientibus**, **15**:114-135.
- OLIVEIRA JÚNIOR., R.C. DE; SILVA, J.M.L. DA; CAPECHE, C.L.; RODRIGUES, T.E. 1997. **Levantamento de Reconhecimento de Alta Intensidade dos Solos da Folha Marapanim, Estado do Pará**. Embrapa. 53p. (Boletim de pesquisa, 180).
- O'NEIL, P. 1990 Arsenic In: B.J., ALLOWAY. (Ed). **Heavy metals in soil**. Glasgow, Blackie and Sons. p. 83-99.
- ONISHI, H. & WEDEPOHL K. H 1969. Arsenic. (Ed). Handbook of Geochemistry, Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. **J. Environ Qual**, **24** (2): 373-381.

- OREMLAND, R. S.; FRANKENBERGER, W. T.; BENSON, S. 1994. **Biogeochemical transformations of selenium in anoxic environments**. In **Selenium in the Environment** New York, Kekker, chap. 16, p. 389-419.
- PALUSEN, F.; MAI, S.; ZELLMER, U.; ALSEN-HINRICHS, C. 1996. Untersuchungen von Arsen, Blei und Cadmium in Blut und Haaren von Erwachsenen und Korrelationsanalysen unter besonderer Berücksichtigung von Ergewohnheiten und anderen verhaltensbedingten Einflüssen. **Gesundheitswesen**, **58**: 459-464.
- PASCALICCHIO, A.E. 2002. **Contaminação por metais pesados**: Saúde Pública e Medicina Ortomolecular. [S.l.], Editora Annablume 132p.
- PASCHAL, D.C.; DI PIERO, F.S.; PHILIPS, D.I.; GUNTER, F.W. 1989. Age dependence of metals in hair in a selected U.S. Population. **Environ. Res.**, **48**: 17-28.
- PERRONE, I.; MORO, R.; CAROLI, M.; DI TORO, R.; GIALANELLA, G. 1996. Trace elements in hair of healthy children sampled by age and sex. **Biol. Trace element. Res.**, **51**:71-76.
- PERUZZO, T. M. & CANTO, E.L. 1998. **Química**. [S.l.], Editora Moderna 351p.
- PETERS, G.M.; MAHER, W.A.; KRIKOWA, F.; ROACH, A.C.; JESWANI, H. K.; BARFORD, J.P.; GOMES, V.G.; REIBLE, D.D. 1999. Selenium in sediments, pore waters and benthic infauna of Lake Macquarie, New South Wales, Australia. **Mar Environ. Res.**, **47**:491-508.
- PICCINI, I.; BORELLA, P.; BARGELLINI, A.; MEDICI, C.I.; ZOBOLI, A. 1996. A case-control study on selenium, zinc and copper in plasma and hair of subjects affected by breast and lung cancer. **Biol. Trace Elem. Res.**, **51**:23-30.
- PINEIRO, M. C. N.; GUIMARÃES, G. A.; NAKANISHI, J. OLKAWA, T.; QUARESMA, M.; CARDOSO, B. 2000. Avaliação da contaminação mercurial mediante análise do teor de Hg total em amostras de cabelo em comunidades ribeirinhas do Tapajós, Pará, Brasil. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, **33** (2):181-184.
- PLANT, J. A. SMITH, D.; REEDER, S.; SKINNER, H.C.W. et. al. 2003. Environmental geochemistry on a global scale: In: _____. **Geology and Health closing the Gap**. Oxford, Oxford University Press, chap. 20 p. 129-134.
- POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; CURTIUS, A. J. 1999. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, **22**(6): 838-846.
- PRADA-GAMERO, R. M. 2001. **Mineralogia, físico-química e classificação dos solos de mangue do rio Iriri do canal de Bertioiga (Santo-SP)**. Piracicaba, Universidade de São Paulo. Escola Superior de agricultura "Luiz de Queiroz". 76p. (Dissertação de Mestrado).

- PRATAS, J. 1996. **Aplicações de Prospeção Biogeoquímica – Selecção de espécies bioindicadoras em algumas áreas mineiras de Portugal** ; Coimbra, Universidade de Coimbra, 1064 p.
- QUEIROZ, I.R. 1995. **Determinação de metilmercúrio em peixes de região de garimpo**. São Paulo, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 109p. (Dissertação de Mestrado).
- RAIE, R. M. 1996. Regional variation in As, Cu, Hg, and Se and interaction between them. **Ecotoxicol Environ Safety**, 35: 248-52.
- RÊGO, J. A. R. 2005. **Afinidade geoquímica entre sedimentos (solos) e vegetação (gramíneas e cultivares) além de cabelo de ribeirinhos, ao longo das praias de rios da bacia do Juruá, no estado do Acre e sua importância ambiental**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 106p. (Dissertação de mestrado).
- ROCHA S. R.; NAVARRO, I. S.; SÁNCHEZ-MUNIZ , F.J.; AZCONA, M. A. C.; MARÍN y M.T. L. 2003. Interés biomédico de la determinación de elementos traza en el cabello. **Artículo Schironia**, 2:36-41.
- ROGERS C E, et al. 1997. Hair analysis does not support hypothesized arsenic and chromium exposure from drinking water in Woburn, Massachusetts. **Environ Health Perspect**, 105:1090-97.
- ROSSETTI, D. F; TRUCKENBRODT, W.; GOES, A. 1989. Estudos Paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, Nordeste do Pará. **Bol. Museu Paraense Emilio Goeldi, ser. Ciencias da Terra** 1(1):25-71.
- SALÁN. E. O. 2005. **Tratamento térmico de mexilhões *Perna perna* como forma de assegurar a qualidade- avaliação do crescimento de *Bacillus cereus* e de *Staphylococcus aureus***. Piracicaba, Universidade de São Paulo, Escola Superior de agricultura. 103p (Dissertação de mestrado).
- SANTOS, E. C. O.; JESUS, I. M.; BRABO, E. S. LOUREIRO, E. C. B.; MASCARENHAS, A. F. S.; WEIRICH, J. 2000. Mercury exposures in riverside Amazon communities in Pará, Brasil. **Environmental Research Section**, 84:100-107
- SANTOS, V. F. 1996. **Estratigrafia holocênica e morfodinâmica atual da planície costeira da ilha de algodoal e Marudá**. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, 139p. (Dissertação de Mestrado).
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. 1995. **Manguezal ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo, Caribbean Ecological Research, 64p.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y & CINTRON, G. 1986. **Guia para estudo de áreas de manguezal estrutura, função e flora**. São Paulo, Caribbean Ecological Research. 150p.

- SCHUHMACHER, M.; BELLS, M.; RICO, A.; DOMINGO, J. L.; CORBELLA, J. 1996. Impact of reduction of lead in gasoline on the blood and hair lead levels in the population of Tarragona Province, Spain, 1990-1995. **Sci. Total Environ.**, **184**:203-209.
- SE-JONG JU & HARVEY, H.R. 2002. Effects of temperature and heavy metals on extractable lipofuscin in the blue crab, *Callinectes sapidus*. **Journal of the Ocean Society of Oceanography.**, **37**(4):1-10.
- SELINUS, O.; ALLOWAY, B.; CENTENO, J. A.; FINKELMAN, R.B.; FUGE, R.; ULF, L.; SMEDLEY, P. 2005. **Essentials of medical geology. Impacts of the natural Environment on Public Health.** [S.l.], Elsevier Academic Press. 812p.
- SERA, K.; FUTATSUGAWA, S.; MURAO, S. 2002. Quantitative analysis of untreated hair samples for monitoring human exposure to heavy metals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, **189**: 174-179
- SEYLER, P. & MARTIN, J. M. 1991. Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system. The Krka (Yugoslavia). **Marchem.**, **34**:137-151.
- SHEPARD, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt clay ratio. **J. Sediment Petrol.**, **24**:151-158.
- SIEGEL, F.R. 2002. **Environmental geochemistry of potentially toxic metals.** [S.l.], Springer
- SILVA, C. A. da. 1998. Análise Morfo-estratigráfica do Estuário do Rio Marapanim - NE do Pará. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 133p. (Dissertação de Mestrado).
- SILVA, C. A. & MENDES, A. C. 2001. **Aspectos morfológicos da planície estuarina do rio Marapanim-Pará.** In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 8., Imbé, 2001. **Anais...** Imbé, ABEQUA. p. 148-150.
- SILVA, C. A. R.; LACERDA, L. D.; REZENDE, C. E. 1990. Metals reservoir in a red mangrove forest. **Biotropica**, **22**(4):339-345.
- SILVA, L. F.F.; MACHADO, W.; LISBOA FILHO, S.D.; LACERDA, L. D. 2003. Mercury accumulation in sediments of a mangrove ecosystem in SE Brazil. **Water, Air and Pollution** **145**: 67-77.
- SOIGNET, S. L.; MASLAK, P. WANG, Z.G.; JHANWAR, S.; CALLEJA, E; DARDASHTI, L.J; CORSO, D.; DEBLASIO, A; GABRILOVE, J.; SCHEINBERG, D.A.; PANDOLFI, P.P.; WARREL, R.P. 1998. Complete remission after treatment of acute promyelocytic leukemia with trioxide. **New Engl. J. Méd.**, **339**(19):1341-1348.

- SOUCI, S.W.; FACHMAN, W.; KRAUT, K. 1989. **Food Composition and Nutrition Tables 89/90**. 4 ed. Stuttgart: Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Gaarcing b. München. 1025p.
- SOUZA FILHO, P. W. M. et al., 1995. **Influência das variações do nível do mar na morfoestratigrafia da Planície Costeira Bragantina (NE do Pará) durante o Holoceno**. Belém, Universidade Federal do Pará Centro de Geociências. 122p. (Dissertação de Mestrado).
- SUDAM 1984. **Atlas Climatológico da Amazônia Brasileira**. Belém, SUDAM/ PHCA.. 125p.
- SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda.. 317p.
- SULLIVAN, K. A & ALLER, R. C. 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **60**(9):1465-1477.
- SUNER, M. A.; DEVESA, V.; MUNOZ, O.; LOPEZ, F.; MONTORO, R.; ARIAS, A. M.; BLASCO, J. 1999. Total and inorganic arsenic in the fauna of the Guadalquivir estuary: environmental and human health implications . **Sci. Total Environ.**, **242**:261-270.
- TAM, N. F Y.; LI, S.H.; LAN, C.Y.; CHEN, G.Z.; LI, M.S.; WONG, Y.S. 1995. Nutrients and heavy metal concentrations of plants and sediments in Futian mangrove forest. **Hydrobiologia**, **295**:149-158.
- TAM, N.F.Y. & WONG, Y.S. 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps, **Environmental Pollution**, **110**:195-205.
- THOREZ, J. 1976. **Practical identification of clay minerals**. Belgic, G. Lelote. 90p.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geol. Soc. Amer. Bull** **72**:175-192.
- TUROCZY, N. J.; MITCHELL, B. D.; LEVINGS, A. H.; RAJENDRAM, V. S. 2001. Cadmium, copper, mercury, and zinc concentration in tissues of the King Crab (*Pseudocarcinus gigas*) from southeast Australian waters, **Environment International**, **27**:327-334.
- VALE, S. F. 2002. **Caracterização do perfil mineral em bovinos de corte em Cachoeira do Sul (Região da depressão central do Rio Grande do Sul)**. [S.l.], Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Faculdade de Veterinária p. 92. (Dissertação de Mestrado)
- VAN DOKKUN, W.; DE VOS, R.M, MUYS, T.H.; WEELSTRA, J. A. 1989. Minerals and trace elements in diets in Netherlands. **Br. J. Nutr.**, **61**:7-15.
- VANNUCCI, M., 2003, **Os manguezais e Nós**. 2. ed. Rev.. e ampl. [S.l.: s.n.]. 296p.

- VASCONCELOS, M. S. D. & TAVARES, H M.F. 1997. Trace element concentrations in blood and hair of young apprentices of a technical-professional school. **Total Environment**, **205**: 189-199 (The Science of the).
- VERTANIK, A.; PROHIC, E.; KOZAR, S.; JURACIC, M. 1995. Behavior of some trace elements in alluvial sediments, Zagreb water-well field area, Croatia. **Water Research**, **29**: 237-246.
- VIENNA, A.; CAPUCCI, E.; WOLFSPERGER, M.; HAUSER, G. 1995. Heavy metals in hair of students in Rome. **Anthrop Anz**, **53**: 27-32.
- VILHENA, M.P.S.P.; COSTA, M.L.; BERRÊDO, J.F.; SÁ, G.C.; BRABO, E. S.; SANTOS, E. O.; COSTA, A. M. 2003. Mercúrio em sedimentos de mangues caranguejos (*Ucides cordatus*) e cabelos humanos em torno dos manguezais do nordeste do Estado do Pará. **Geochim. Brasil**, **17** (2):121-129.
- VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K.S.; ARULDOS, J. A. 1999. Arsenic in drinking water problems and solutions. **Wat. Sci. Tech.**, **40**(2):69-76.
- WALKEY-BLACK, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. **Soil Science**, **63**:251-263.
- WASSERMAN, J. C.; HACOON, S. S.; WASSERMAN, M.A. 2001. O Ciclo do Mercúrio no Ambiente Amazônico, **Mundo & Vida**, **2**(1/2): 46-52.
- WATTS, R.J. & TEEL, A.L. 2004. Groundwater and air contamination: risk, toxicity, exposure assessment, policy, and regulation. In: HOLLAND, H.D.; TUREKIAN, K.K.; LOLLAR, B.S. **Environmental Geochemistry**. [S.l.], Publisher Elsevier Pergamon, 630 p. (Treatise on Geochemistry, 9).
- WEBER, J. 1983. Mercury, a hazardous waste problem. **J. Environ. Health**, **45**(6):284-287.
- WEDEPOHL, K.H. 1995. "The composition of the continental crust". **Geochimica et cosmochimica Acta**, **59** (7): 1271-1232.
- WELCH, A.; LICOM, M. S.; HUGHES, J. L. 1988 Arsenic in groundwater of the western United States. **Ground Water**, **26**:33-347.
- WHO. World Health Organization 1989. **Mercury environmental aspects**, Geneva. 115p. (Environmental Health Criteria 86).
- WHO. World Health Organization. 1991. **Inorganic mercury**. Geneva. (Environmental Health Criteria, n.118).
- WHO. World Health Organization Environmental. 1998. **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. Tradução FAVANO, A. São Paulo. ROCA 297p.

- WHO. World Health Organization Environmental. 1999. **Concise International chemical assessment document n. 12 manganese and its compounds** Geneva.
- WHO. World Health Organization Environmental. 1987. **Selenium**. Geneva, 306p. (Environmental Health Criteria 58).
- WHO. World Health Organization Environmental. 1997. **Aluminium International Programme on chemical safety**. Geneva. (Environmental Health Criteria 184).
- WHO. World Health Organization Environmental. 2002. **Arsenic and arsenic compounds**. Geneva, 5211 p. (Environmental Health Criteria 224).
- WILHELM, M.; LOMBECK, I.; OHNESORGE, F.K. 1994. Cadmium, copper, lead and zinc concentrations in hair and toenails of young children and family members: A follow-up study. **Sci. Total Environ.**, **141**:275-280.
- WOLFSPERGER, M.; HAUSER, G.; GOSSLER, W. 1994. Heavy metals in human hair samples from Austria and Italy: Influence of sex and smoking habits. **Sci. Total Environ**, **156**:235-242.
- YAMADA, M.; MINAMI, T.; YAMADA, G.; TOHNO, Y.; TOHNO, S.; IKEDA, Y.; TASHIMIRO, T.; CONO, Y.; KAWAKAMI, K. 1997. Different element ratios of red cosmetics excavated from ancient burials of Japan. **Sci. Total Environ.**, **199**(3):293-298.
- YANG, G.; WANG, S.; ZHOU, R.; SUN, S. 1983. Endemic selenium intoxication of humans in China. **Am. J. Clinic. Nutrit**, **37**:872-881.
- YIM, M. W. & TAM, N.F.Y. 1999. Effects of Wastewater-borne Heavy metals on mangrove plants and soil microbial activities. **Marine Pollution Bulletin.**, **39**:12.
- ZHUANG., G.G; WANG, Y.S.; TAM, M.G.; PAN, W. Q.; CHENG, Y. D. 1990. Preliminary study of the distribution of toxic elements As, Cd, and Hg in human hair and tissues by RNAA. **Distribution Toxic Elem.** p.729-736.