

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE Fe, Mn E ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL

STENER ROMANEL AMBROZIO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO–2024**

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

A496 Ambrózio, Stener Romanel.

DINÂMICA GEOQUÍMICA de Fe, Mn e ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL / Stener Romanel Ambrózio. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2025.

101 f. : il.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2025.

Orientador: Gabriel Ramatis Pugliese Andrade.

1. lagoa costeira. 2. hipersalinidade. 3. sulfato-redução. 4. avaliação ambiental. 5. metais. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE Fe, Mn E ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL

STENER ROMANEL AMBROZIO

“Tese apresentada ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Produção Vegetal”

Orientador: Prof. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
JULHO -2024

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE Fe, Mn e ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL

STENER ROMANEL AMBROZIO

“Tese apresentada ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Doutor em Produção Vegetal”

Aprovada em 01 de julho de 2024

Comissão Examinadora:

Gabriel Ramatis Pugliese Andrade (Presidente)	D.Sc.	 Documento assinado digitalmente GABRIEL RAMATIS PUGLIESE ANDRADE Data: 04/07/2024 09:55:18-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br
Diego Barcellos	D.Sc.	 Documento assinado digitalmente DIEGO BARCELLOS Data: 03/07/2024 12:53:59-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br
Hermano Melo Queiroz	D.Sc.	 Documento assinado digitalmente HERMANO MELO QUEIROZ Data: 02/07/2024 13:00:33-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br
Lucas Resmini Sartor	D.Sc.	 Documento assinado digitalmente LUCAS RESMINI SARTOR Data: 02/07/2024 07:14:27-0300 Verifique em https://validar.iti.gov.br

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual do Norte Fluminense e ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realização deste curso;

Ao orientador, Gabriel R. P. Andrade pela disponibilidade sempre que precisei em todas as etapas da confecção deste trabalho. Agradeço pelo conhecimento adquirido, tanto na discussão de resultados quanto em disciplinas cursadas. Agradeço imensamente pelo seu apoio;

Ao professor Dr. Tiago Osório Ferreira da ESALQ-USP e pelo apoio nas análises laboratoriais;

Ao técnico de laboratório Ederaldo Azeredo da Silva e ao professor Cláudio Roberto Marciano, do Laboratório de Solos;

Aos meus colegas de laboratório Lailson, Rose, Alex, Josi e Hélio;

Aos meus pais Silvana e Vanderlei, e à minha família e irmãos;

À amiga Nayara Pedrosa;

Agradeço a minha companheira Kássia que esteve inclusive em uma coleta nos auxiliando. Desde os primórdios da graduação estamos compartilhando nossas vidas. Para você, eu dedico a minha vida;

À minha amiga Rachel de Almeida Costa Souza, obrigado por sua amizade;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, desde aos técnicos de laboratório, aos trabalhadores da limpeza, a Dona Vanuza do bandeirão.

À Fundação Carlos Chagas de Apoio à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, pelo auxílio financeiro para a realização do projeto (Processo FAPERJ E-26/211.964/2021);

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REVISÃO DE LITERATURA.....	2
Lagoas Costeiras	3
Classificação de lagoas Costeiras	3
Características físico-químicas	4
Lagoa de Araruama	5
Dinâmica geoquímica	7
Elementos-traço.....	9
Classificação geoquímica dos elementos	10
Avaliação do risco	11
DINÂMICA DO FE E MN EM UMA LAGOA COSTEIRA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA – BR).	19
GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS-TRAÇO (Pb, Ni, Zn, Ba, Cu, AS) NA LAGOA HIPERSALINA-ALCALINA DE ARARUAMA – RJ BRASIL	66
CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

RESUMO

AMBROZIO, Stêner Romanel; D.Sc.; Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; abril 2024; **DINÂMICA GEOQUÍMICA DE Fe, Mn e ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL** . Orientador: D.Sc. Gabriel Ramatis P. Andrade.

A Lagoa de Araruama, uma das maiores lagoas hipersalinas permanentes do mundo, enfrenta diversos desafios relacionados ao seu ambiente confinado e à crescente pressão antrópica. Formada pela baixa renovação das águas e elevada evaporação, a lagoa apresenta alta concentração de sais, favorecendo condições redutoras no sedimento e a degradação anaeróbica da matéria orgânica. Este estudo investigou a partição de elementos como Fe, Mn e S, além de elementos-traço (Pb, Ba, Cu, Zn) no sedimento de fundo da lagoa, com o objetivo de compreender seus comportamentos geoquímicos em função das condições hidrológicas locais e da influência do aporte de sedimentos terrígenos antropizados. Foi avaliado o enriquecimento, mobilidade e toxicidade de elementos-traço (Pb, Ba, Cu, Zn) nos sedimentos da lagoa. Amostras de sedimento e água foram coletadas durante períodos seco e úmido em pontos com diferentes graus de influência antrópica. Os valores de Eh indicaram condições redutoras propícias à sulfato-redução e formação de sulfetos de Fe(II). O pH da água permaneceu alcalino ($>7,34$), e a salinidade indicou elevada concentração de sais. Maiores teores de Fe foram encontrados em pontos próximos aos valões e canais fluviais, sugerindo *inputs* terrígenos. A fração residual (~50%) foi a mais abundante, associada a filossilicatos, principalmente a nontronita. A fração relacionada a carbonatos foi também significativa para o Fe, ressaltando a influência dos carbonatos autigênicos formados na Lagoa. A associação com ferrihidrita e lepidocrocita indicam fenômenos de redução/oxidação de oxihidróxidos de Fe derivados das variações de Eh no sedimento. Os resultados indicaram que os elementos Pb, Ba, Cu e Zn apresentaram enriquecimento antropogênico nos sedimentos da lagoa, principalmente nos pontos próximos ao aporte de sedimentos continentais e efluentes. O índice de geoacumulação (Igeo) mostrou que a maioria dos metais apresentou contaminação moderada, com destaque para o Ba, que atingiu níveis altos a muito altos em alguns pontos. A extração sequencial dos metais nos sedimentos indicou que a matéria orgânica desempenha um papel importante na dinâmica desses elementos, sendo uma via de transporte e acumulação. Os metais Cu, Ba e Zn podem ter origem na lama de esgotos domésticos, sendo assim importante rota de entrada desses metais no sistema. As fontes antropogênicas desses metais traço incluem a utilização de pigmentos de tintas (Zn, Cu, Pb Ti), resíduos hospitalares (como o sulfato de bário, usado em exames de radiocontraste). Esses aportes parecem estar concentrados nas regiões mais próximas às descargas de efluentes e rios, levando a um enriquecimento local desses elementos. Os resultados evidenciam a necessidade de medidas de gestão para reduzir o aporte de poluentes à lagoa e mitigar os impactos sobre este importante ecossistema costeiro. Ações como melhorias no saneamento básico, tratamento de efluentes e controle de descargas de resíduos sólidos e líquidos podem ser essenciais para a preservação da Lagoa de Araruama. Além disso, o monitoramento contínuo da qualidade do sedimento e da água é fundamental para subsidiar a tomada de decisões e a implementação de políticas públicas voltadas à conservação deste ambiente.

Palavras-chave: lagoa costeira, hipersalinidade, sulfato-redução, avaliação ambiental, metais

ABSTRACT

AMBROZIO, Stêner Romanel, D.Sc.; State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro; april 2024; **DINÂMICA GEOQUÍMICA DE Fe, Mn e ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) EM UMA LAGOA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA) NA COSTA DO RIO DE JANEIRO- BRASIL** ; Orientador: D.Sc Gabriel Ramatis P. Andrade.

The Araruama Lagoon, one of the largest permanent hypersaline lagoons in the world, faces several challenges related to its confined environment and the growing anthropic pressure. Formed by low water renewal and high evaporation, the lagoon presents a high salt concentration, favoring reducing conditions in the sediment and the anaerobic degradation of organic matter. This study investigated the partitioning of elements such as Fe, Mn, and S, as well as trace elements (Pb, Ba, Cu, Zn) in the bottom sediment of the lagoon, with the aim of understanding their geochemical behavior as a function of local hydrological conditions and the influence of anthropized terrigenous sediment input. Sediment and water samples were collected during dry and wet periods at points with different degrees of anthropic influence. The Eh values indicated reducing conditions conducive to sulfate reduction and the formation of Fe(II) sulfides in the sediment. The water pH remained alkaline (> 7.34), and the salinity indicated a high concentration of salts. Higher Fe contents were found in points near gullies and river channels, suggesting terrigenous inputs. The residual fraction (~50%) is the most abundant, associated with clay minerals, mainly nontronite. The fraction related to authigenic carbonates is also significant for Fe, highlighting the influence of the lagoon's carbonate formation. The association with ferrihydrite and lepidocrocite indicates Fe oxyhydroxide reduction/oxidation phenomena derived from Eh variations in the sediment. In addition, the lagoon faces several other challenges, such as sewage pollution, salinity reduction, and a decrease in fishery resources, due to the disorderly population growth and real estate speculation in the region. Previous studies have indicated a process of eutrophication, with changes in the trophic state of the ecosystem. In this context, this work also investigated the enrichment, mobility, and toxicity of trace elements (Pb, Ba, Cu, Zn) in the lagoon's sediments. The results showed moderate to high contamination, with emphasis on Ba, which reached high to very high levels at some points. The sequential extraction of metals in the sediments indicated that organic matter plays an important role in the dynamics of these elements, being a transport and accumulation pathway. The Cu, Ba, and Zn metals may originate from domestic sewage sludge, being an important entry route for these metals into the system. The anthropogenic sources of these trace metals include the use of paint pigments (Zn, Cu, Pb Ti), hospital waste (such as barium sulfate, used in radiocontrast examinations). These inputs seem to be concentrated in the regions closest to effluent and river discharges, leading to local enrichment of these elements. These findings highlight the urgent need for management measures to reduce the influx of pollutants and mitigate the impacts on this important coastal ecosystem. Actions such as improvements in basic sanitation, effluent treatment, and control of solid and liquid waste discharges can be essential for the preservation of the Araruama Lagoon. In addition, continuous monitoring of sediment and water quality is crucial to support decision-making and the implementation of public policies aimed at the conservation of this environment.

Keywords: coastal lagoon, hypersalinity, sulfate reduction, environmental assessment, , metals.

INTRODUÇÃO GERAL

A Lagoa de Araruama, situada na Região dos Lagos fluminense, configura-se como um dos mais expressivos sistemas lagunares hipersalinos do planeta, com características biogeofísicas únicas e uma trajetória histórica entrelaçada com a ocupação humana. Sua formação geológica, datada do Pleistoceno e remodelada durante transgressões holocênicas, resultou em um ambiente marcado pela interação entre barreiras de restingas, taxas elevadas de evaporação e restrito aporte fluvial, consolidando condições de hipersalinidade estável (Kjerfve et al., 1996).

A ocupação humana da Lagoa de Araruama remonta ao período pré-colonial, quando comunidades sambaquianas e, posteriormente, grupos tupiguaranis exploraram as margens hipersalinas do sistema lagunar para a extração rudimentar de sal e a coleta de recursos marinhos (Scheel-ybert et al., 2014). A permanência dessas populações ao longo do tempo está relacionada à manutenção de elevadas concentrações de halita, propiciadas por um balanço hídrico restritivo e por limitações na renovação marinha, características responsáveis pela elevada salinidade da lagoa (Kjerfve et al., 1996).

A bacia de drenagem da Lagoa de Araruama situa-se sobre a Planície Sedimentar Fluminense, margeada por rochas metamórficas precambrianas (gneisses e granitos) que fornecem o substrato original dos solos locais (Silva et al., 2002). A intemperização e erosão dessas rochas liberam predominantemente grãos de quartzo, feldspatos potássicos (microclina) e plagioclásios (albita/anortita), bem como micas (biotita e muscovita) e, em menor proporção, minerais de anfibólio (White; Brantley, 2003). No trecho costeiro propriamente dito, as margens aluviais e coluviais contêm sedimentos siliciclásticos — areias quartzo-feldspáticas, sílticas e argilosas — que se formaram durante o Holoceno tardio e constituem a base sedimentar da lagoa (Van Lith et al., 2002).

O processo de urbanização acelerada na região da Lagoa de Araruama tem resultado no aumento da carga de nutrientes e matéria orgânica lançada no corpo hídrico, contribuindo para a intensificação da eutrofização e alterações no estado trófico da lagoa (Trevisan et al., 2022).

Apesar da relevância ecológica e socioeconômica da Lagoa de Araruama, não

existem estudos publicados voltados especificamente à geoquímica e à partição de metais em seus sedimentos. As publicações existentes concentram-se sobretudo em lançamento de nutrientes e estado trófico da lagoa (Souza et al., 2003) no uso de compostos orgânicos como indicadores de qualidade da água (Laut et al., 2020), em gases de efeito estufa e química do carbono (Cotovicz et al., 2021^a).

Neste contexto, objetiva-se investigar a dinâmica geoquímica de metais maiores (Fe e Mn) e elementos-traço (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) nos sedimentos de fundo da Lagoa de Araruama, com ênfase na compreensão dos mecanismos de partição, mobilidade e potencial de contaminação associados às condições hidrológicas e ao grau de antropização do entorno da lagoa. A caracterização desses processos é fundamental para subsidiar estratégias de manejo e conservação ambiental, especialmente em sistemas costeiros vulneráveis como a Lagoa de Araruama.

REVISÃO DE LITERATURA

Lagoas costeiras

As lagoas costeiras são corpos rasos de água salobra ou marinha separados do oceano por uma ilha-barreira, restinga, recife ou banco de areia e conectados pelo menos intermitentemente ao oceano aberto por um ou mais canais de maré. Portanto, as lagoas costeiras podem ser parcialmente ou totalmente fechadas, dependendo da extensão da barreira terrestre, que impede a troca de água entre a bacia e o oceano e tende a amortecer a ação das ondas, ventos e correntes restritos (Kjerfve 1986, 1994; Gonenc e Wolflin 2004; Garces-Ordóñez et al., 2022). Uma modificação subsequente oferece mais *insights* sobre o modo mais provável de formação de lagoas e a natureza típica da barreira que as cerca: "As lagoas costeiras são áreas de água relativamente rasa que foram parcialmente ou totalmente isoladas do mar pela deposição de restingas ou barreiras, geralmente de areia ou cascalho, construídas acima do nível da maré alta pela ação das ondas" (Bird 2008; Duck e Silva, 2012; Suursaar et al., 2024).

As lagoas costeiras são relativamente jovens, tendo se formado ao longo dos últimos 5.000 a 7.000 anos, e frequentemente exibem uma existência de curta duração em escalas de tempo geológicas, devido aos processos de sedimentação (Martin e Dominguez, 1994; Carrasco e Roelvink, 2016). A maioria das lagoas costeiras se formou durante o Holoceno como resultado do aumento relativo do nível do mar e da construção de tais barreiras por processos marinhos (Otvos, 2020). A formação de ilhas-barreira durante aumentos no nível relativo do mar torna as lagoas um ambiente comum ao longo das costas que experimentam tais condições. Algumas dessas lagoas costeiras foram extensivamente modificadas e restritas em decorrência da ocupação e do desenvolvimento humano (Gibbons e Nicholls, 2006; Cooper e Lemckert, 2012; Erostate, et al., 2022).

Classificação das lagoas costeiras

Kjerfve (1986, 1994) propôs uma classificação geomorfológica das lagoas costeiras com base nos padrões de troca de água com o oceano costeiro adjacente. Três tipos distintos foram identificados: lagoas "estranguladas", "restritas" e "vazadas" (Fig. 1).

- As lagoas "estranguladas" são caracterizadas por uma série de corpos d'água elípticos interconectados que possuem um único canal de entrada oceânica ou entrada conectando-os ao mar. A lagoa de Araruama e a lagoa dos Patos, no Brasil, servem como exemplos deste tipo de lagoa.
- As lagoas "restritas" consistem em dois ou mais canais de entrada ou entradas que conectam um corpo d'água amplo e expansivo, tipicamente orientado paralelamente à linha de costa. Essa tipologia reflete a diversidade inerente nas configurações morfológicas e hidrológicas das lagoas costeiras, as quais emergem como resultado de seus diferentes graus de conectividade e troca de água com o ambiente costeiro aberto.
- As lagoas vazadas (*leaky lagoons*) possuem múltiplos canais de entrada que levam a um corpo d'água alongado e paralelo à costa. O Mar de Wadden, na Holanda, é um exemplo desse tipo de lagoa.

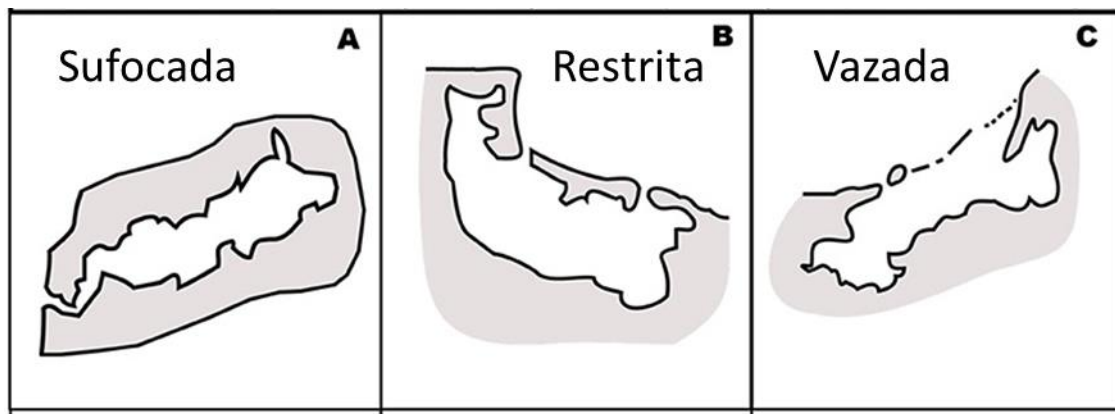


Figura 1 - Classificação de lagoas costeiras segundo Kjerfve (1994). (A) Sufocada, (B) restrita, (C) vazada.

Características físico-químicas

As lagoas costeiras são ambientes rasos, com profundidade média inferior a 2 metros. Apresentam condições micromaré, com amplitudes de maré baixas, o que permite a formação de corpos d'água abertos atrás de barreiras. O comportamento desses sistemas é influenciado por fatores como alterações antrópicas, dinâmica marinha e fluvial, e processos hidrológicos internos. Eventos como tempestades, elevações do nível do mar e ações de engenharia são importantes agentes de mudanças nessas lagoas costeiras (Kjerfve, 1994). As lagoas costeiras recebem grandes volumes de sedimentos através de transposição de barreiras. Além dessas fontes, sedimentos também são provenientes de rios, áreas alagadas adjacentes e processos internos de produção orgânica e precipitação química. Os nutrientes contidos nesses sedimentos são liberados para a coluna d'água por meio de processos de regeneração microbiana e ressuspensão do sedimento. Embora as lagoas costeiras sejam sumidouros líquidos de sedimentos, a variação no aporte fluvial, frequência de tempestades e hidrodinâmica interna contribuem para a grande variabilidade nas taxas de atividade biogênica e acumulação sedimentar nesses sistemas (Kennish; Paerl, 2010).

Existe uma distinção fundamental entre lagoas costeiras com preenchimento sedimentar siliciclástico ou carbonático. Lagoas em regiões temperadas são predominantemente preenchidas por minerais terrígenos, enquanto as de

regiões tropicais acumulam restos calcários de organismos (Bird, 2008; Reijmer, 2021). Os principais fatores que afetam hidromorfologia costeira são as condições climáticas, hidrodinâmica, topografia e substratos pré-existentes, e histórico do nível do mar. A geomorfologia costeira e a estabilização por organismos exercem controle secundário na evolução hidromorfodinâmica das lagoas.

Lagoa de Araruama

A Lagoa de Araruama está localizada na Região dos Lagos, no estado do Rio de Janeiro – Brasil (Fig. 1). Mede aproximadamente 200 km² (Kjerfve, et al., 1990) e está associada aos municípios de Araruama, Arraial do Cabo, Cabo Frio, São Pedro d’Aldeia e Iguaba Grande. A baixa renovação de sua água condiciona o ambiente como hipersalino, com salinidade variando entre 35‰ e 56‰ ao longo do ano, sendo a maior lagoa costeira hipersalina em estado permanente do mundo (Castro et al., (1999). A profundidade média da lagoa é de 2,5 m, com máxima de 17 m e áreas mais rasas variando entre 0.5 m a 1.5 m de profundidade (Souza et al., 2003). A média de precipitação anual é menor que a média de evaporação anual, favorecendo a hipersalinidade (Dillenburg et al., 2009).

A ação do vento, principalmente alísios, condiciona as marés, formando reentrâncias elípticas que criam acumulação de areia, formando bancos, que se estendem da restinga até a margem continental e dividem a lagoa em cinco compartimentos elípticos bem definidos. (Debenay et al., 2001; Souza et al., 2003). Barreiras duplas estendem-se paralelamente por grande parte da costa do Rio de Janeiro. O sistema de barreiras duplas nas proximidades da Lagoa de Araruama indica que a lagoa e a barreira marítima são de idade holocênica (5 a 7 mil anos antes do presente) (Bidegain e Bizerril, 2002; Dillenburg et al., 2009). Os sedimentos de fundo são, em parte, de origem costeira do Pleistoceno, pois na região da lagoa encontram-se duas barreiras geológicas bem definidas do Pleistoceno e do Holoceno. Os sedimentos arenosos da parte sul da lagoa são compostos por areias quartzosas marinhas com pouco silte e ricas em conchas do bivalve *Anomalocardia brasiliensis*. Ao Norte, onde predominam as rochas cristalinas, os sedimentos são uma mistura de silte fluvial e lacustre e material

silto-argiloso, com proporções variáveis de algas diatomáceas e fragmentos de conchas de moluscos. Abaixo dos 5 m de profundidade, predominam argilas orgânicas, provavelmente de origem fluvial (Barroso, 1987; Coutinho et al., 1999; Braga et al., 2003).

A região é historicamente marcada pela pesca artesanal, sendo a principal atividade de muitos moradores do seu entorno. A região também possui intensa atividade turística, principalmente no verão, onde turistas procuram as praias da laguna. As cidades ao redor possuem valões que desaguam na laguna, levando dejetos urbanos para o corpo d'água lagunar, incluindo esgoto com e sem tratamento. Além disso a lagua recebe 2,3 m³/s de água doce de dois rios, o Rio das Moças e o Mataruna. Sendo assim a laguna tem sido alvo de intensa atividade antrópica, principalmente no verão (Primo e Bizerril, 2002; Bertucci et al., 2016).

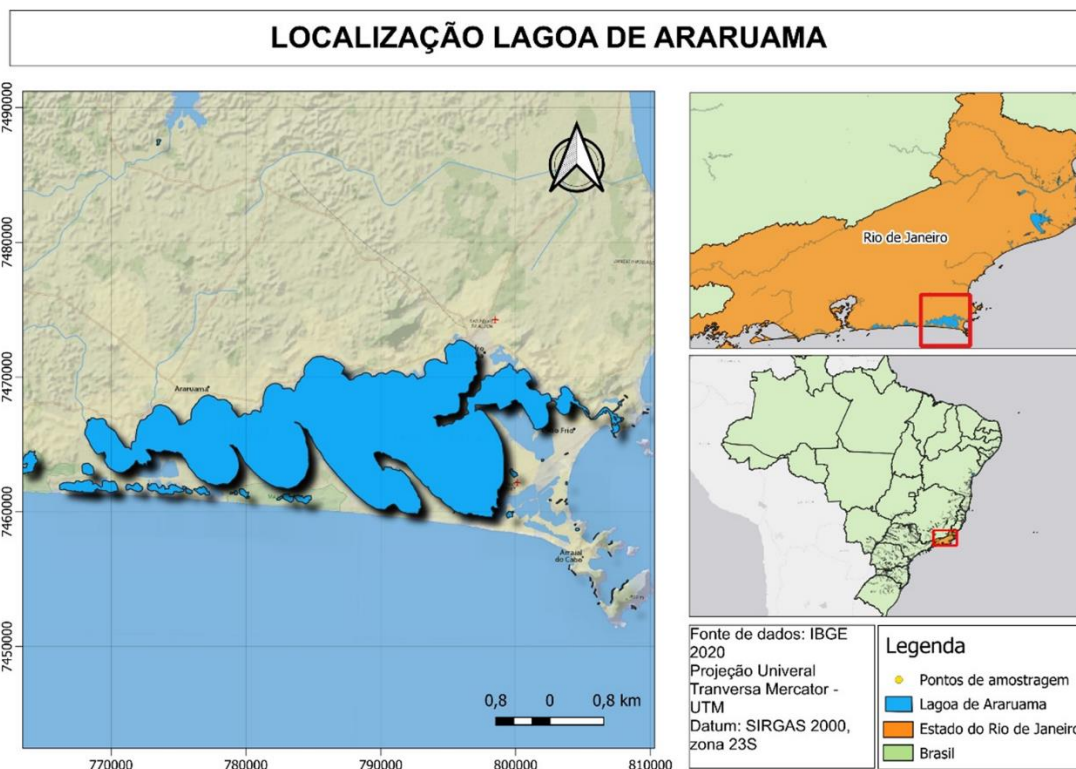


Figura 2 - Localização da Lagoa de Araruama

Dinâmica geoquímica

Em ambientes confinados como a Lagoa de Araruama, onde o balanço hídrico pode ser negativo (evaporação maior do que o aporte de água doce via precipitação), a concentração de oxigênio na coluna na água diminui e a principal via de degradação da matéria orgânica é realizada por bactérias anaeróbicas. Em estudo realizado em tapetes microbianos por Walter et al. (2021), nas lagoas de Araruama, Brejo do Espinho e Vermelha, 40% das bactérias encontradas foram protobactérias, que incluem as redutoras de sulfato, demonstrando a importância deste filo para o ambiente. O potencial de oxirredução (Eh) do sedimento pode ter valores negativos devido à baixa disponibilidade de O₂ dissolvido, levando bactérias redutoras de Fe, Mn e SO₄⁻² a atuarem na degradação da matéria orgânica (Van Lith et al., 2002; Vasconcelos et al., 2006). À medida que o oxigênio é exaurido, as bactérias utilizam outras espécies como aceptores de elétrons (O₂ > NO₃ > Mn⁺⁴ > Fe⁺³ > SO₄⁻²) (Otero e Macias, 2003; Moreira et al., 2017) (Fig.3). Esses processos podem envolver a redução de Fe e Mn presentes nos oxihidróxidos para formas solúveis (Fe⁺² e Mn⁺²) em ambientes costeiros com anoxia (Ferreira et al., 2007; Nobrega et al., 2013). À medida que a matéria orgânica é mineralizada, as espécies vão sendo reduzidas ao ponto de se iniciar a sulfato–redução (Eh ~ -100 mV) e a formação de sulfetos de ferro metaestáveis, como a greigita (Fe₂S₄), intermediário na formação da pirita (FeS₂), que por sua vez é o sulfeto de Fe mais estável em ambiente anóxico (Jørgensen e Kasten, 2006).

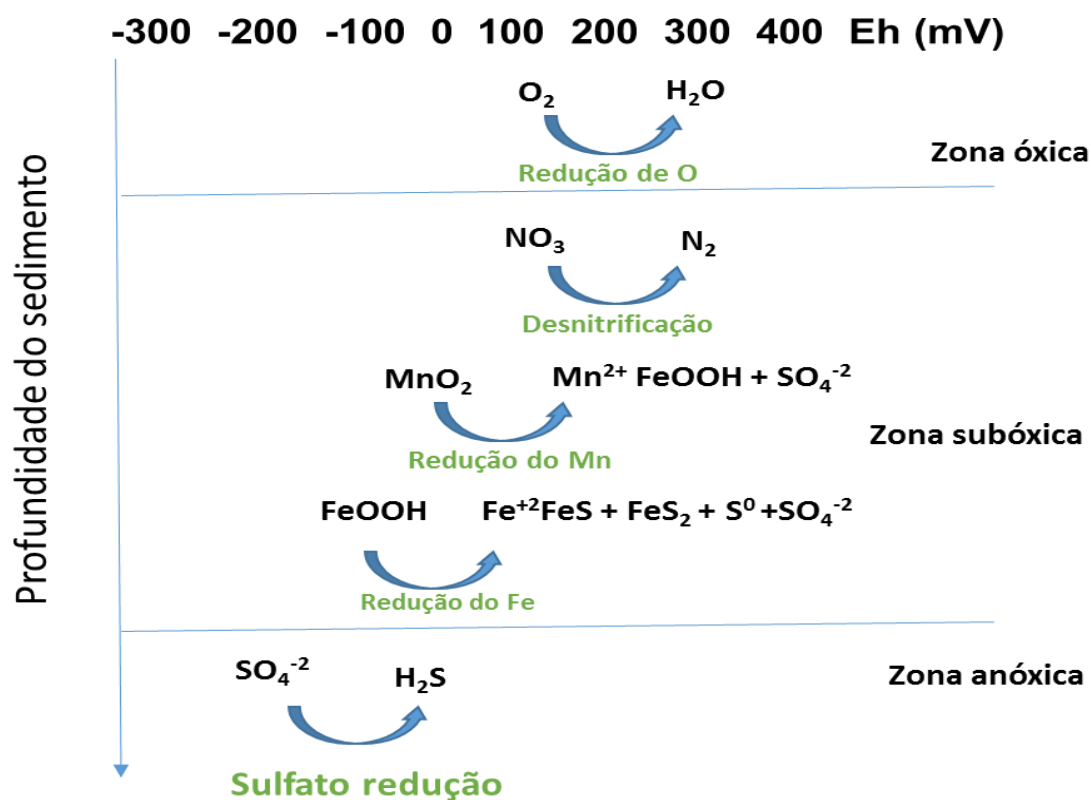


Figura 3 - Diagrama de processos biogeoquímicos no sedimento. As zonas são afetadas pela disponibilidade de oxigênio e da atividade de microrganismos.

Esses processos têm ocorrido nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas nas proximidades da lagoa de Araruama (Van Lith et al., 2002; Warthmann et al., 2005). Estas são lagoas hipersalinas-alcálinas, com dimensões muito inferiores às de Araruama e consideradas dois ambientes não antropizados com sedimentação carbonática predominante e marcante sulfato-redução. Nessas duas lagoas, a dinâmica do Fe e Mn é controlada principalmente, pela presença dos sulfetos de Fe, oxihidróxidos de baixo ordenamento estrutural e, principalmente o Mn, tem sua mobilidade controlada pela elevada presença de carbonatos em ambos os ambientes. Nas camadas mais superficiais do sedimento o Fe está principalmente nas formas de oxihidróxidos de baixo ordenamento estrutural e vai sendo mobilizado à pirita, em camadas mais profundas do sedimento. O Mn está associado principalmente a frações com maior mobilidade no sedimento, como a carbonática e a trocável (Barbosa, 2022).

Elementos-traço

Elementos- traço referem-se àqueles elementos que ocorrem em níveis de parte por milhão, ou seja, em teores traços (Matusiewicz; Bulska, 2018). A fonte natural dos elementos-traço em lagoas costeiras está nos minerais terrígenos transportados por rios e chuvas, bem como nos minerais de origem marinha (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Sholkovitz, 1992).

Nos ambientes costeiros, a presença de metais-traço está associada a atividades humanas, como o desenvolvimento de áreas urbanas. Estas incluem a liberação de resíduos orgânicos e efluentes domésticos, ricos em metais como Zn e Cu (Bradl, 2005; Zhou et al., 2022; McKenzie, et al., 2024). Além disso, diversas atividades industriais empregam elementos-traço em seus processos, como a queima de combustíveis fósseis (Cu), a produção de tintas e pigmentos (Cu, Ti, Pb, Zn), a galvanização de metais (Zn), a fabricação de baterias (Zn, Ni-Pb), a indústria cerâmica (Zn) e a indústria de laticínios (Cu e Zn). Portanto, as fontes antrópicas desempenham um papel importante na introdução e distribuição de metais-traço nesses ambientes (Nriagu et al., 1988; Du Laing et al., 2009).

Os elementos-traço, presentes em níveis de ppm, alcançam os sedimentos de lagoas costeiras complexados na matéria orgânica ou adsorvidos em partículas suspensas. A distribuição desses metais na coluna d'água e no sedimento é controlada por processos biogeoquímicos — pH, potencial redox (Eh), concentrações metálicas, presença de quelantes orgânicos, atividade biológica e natureza mineralógica dos suportes geoquímicos (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Sholkovitz, 1992). Em condições anóxicas, a redução microbiana de óxidos de Fe(III) e Mn(IV) libera Fe^{2+} e Mn^{2+} para as águas intersticiais, enquanto transformações diagenéticas subsequentes incorporam metais-traço em fases autigênicas (sulfetos, carbonatos), conforme a afinidade química de cada elemento e o contexto ambiental (Jørgensen & Kasten, 2006). Em lagoas hipersalinas e eutróficas, com baixa renovação de água, a anoxia sedimentar persistente promove diagenese sulfídica ($Eh \lesssim -100$ mV), imobilizando metais-traço em minerais de sulfeto (por ex., pirita), formando sumidouros de longa duração (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Jørgensen & Kasten, 2006). Em ambientes hipersalinos, onde a renovação da água é baixa ocorrem zonas de anoxia no

sedimento que condicionam a atividade anaeróbica de bactérias na decomposição da matéria orgânica e a biorredução de Fe(III) e SO₄²⁻. Esse fato demonstra ser um importante processo para a formação de sumidouro de elementos-traço (Van Lith et al., 2002; Otero; Macias, 2003).

Classificação geoquímica dos elementos

Os elementos químicos são comumente classificados com base em seus comportamentos geoquímicos, embora este seja fortemente dependente de variáveis como temperatura, pressão e ambiente químico. Estes últimos podem determinar o estado de valência e a capacidade de formação de complexos. As classificações seguem amplamente aquelas propostas originalmente por Goldschmidt 1937, com adições de elementos organófilos e fluido-móveis. A classificação mostra a tendência dos metais no ambiente, porém variáveis ambientais podem ser preponderantes em relação à classificação (Lee, 2016).

Elementos **litófilos** ("amantes da rocha") são preferencialmente particionados em minerais silicatados. Estes incluem cátions que comumente formam óxidos, como Ca, Mg, Mn, Ti, Na, K, e os elementos de terras raras, U, Th, Si e Fe em seus estados oxidados. Elementos **siderófilos** ("amantes do ferro") são aqueles que são preferencialmente particionados no núcleo metálico, tipicamente na forma de ligas com Fe. Elementos que exibem comportamento metálico incluem os metais nobres (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh e Os), bem como W, Ni e Co (Lee, 2016).

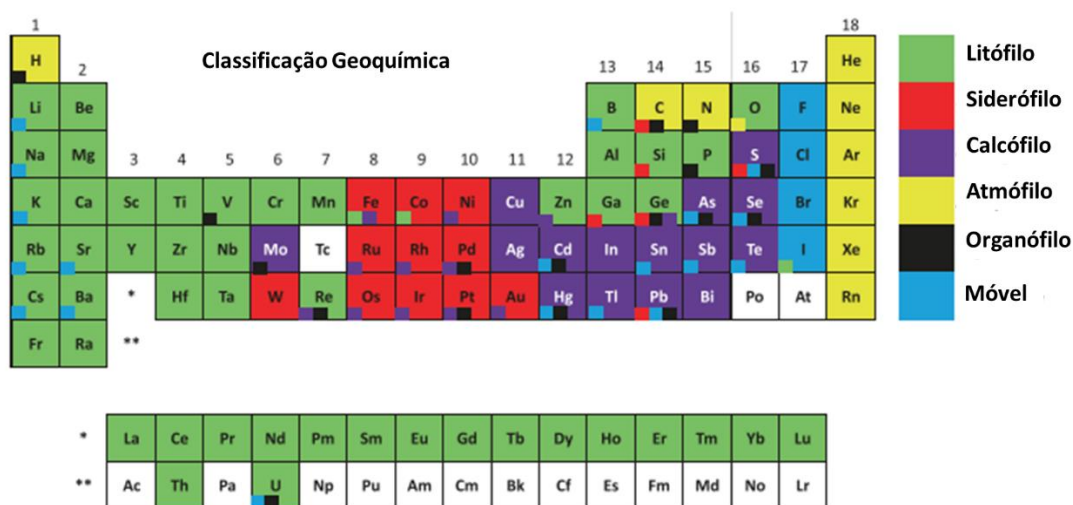


Figura 4: Classificação geoquímica dos elementos. (Adaptada de Lee, 2018)

Elementos **calcófilos** são aqueles que comumente formam minerais do tipo sulfeto. Estes incluem Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, Hg, Sb, Sn, Tl, Te, As, bem como metais nobres. Elementos **atmófilos** são aqueles que formam facilmente compostos voláteis em temperaturas relativamente baixas (<300 K), muitos dos quais são preferencialmente concentrados em atmosferas planetárias. Elementos atmófilos incluem C, O, H, N, S e os gases nobres. Elementos **organófilos** são aqueles que se formam ou se associam a compostos orgânicos (moléculas de hidrocarbonetos) em processos bioquímicos e biogeoquímicos. Estes incluem C, H, N, S e P, mas também incluem vários complexos metal-orgânicos. Muitos metais, como U, V, Ge, Pb e Mo, podem se complexar com moléculas orgânicas, gerando sedimentos ricos em matéria orgânica com altos teores de metais. Elementos **fluido-móveis** são aqueles que se dissolvem facilmente em fluidos, tipicamente fluidos ricos em água. Elementos com alta solubilidade em água tendem a ser elementos de baixa força de campo, como os grupos dos álcalis e alcalino-terrosos (Lee, 2016).

Avaliação do risco

Em relação à toxicidade de elementos-traço para organismos vivos, agências ambientais internacionais têm estabelecido diretrizes de qualidade de sedimentos (SQGs - Sediment Quality Guidelines) para avaliar o risco à integridade de ecossistemas aquáticos. Entre os SQGs mais aplicados na literatura científica estão os guias canadenses, baseados em testes ecotoxicológicos para efeitos crônicos e de longo prazo em organismos. Esses guias definem dois limites importantes: o nível tolerável de efeito (TEL) e o nível de efeito provável (PEL) (CCME, 2001; Buchman, 2008).

Uma das principais limitações na aplicação de SQGs é a divergência de valores de referência estabelecidos por diferentes órgãos nacionais e internacionais, o que pode levar à sub- ou superestimação da contaminação em estudos comparativos (Burton, 2002; Batley; Warne, 2017). Como alternativa, métodos que usam linhas de base locais — como o Índice Geoacumulação (Igeo) — comparam as concentrações de metais atuais nos sedimentos com os valores de fundo pré-industriais, permitindo quantificar o grau de enriquecimento (ou

contaminação) local (Müller, 1969; El Quaty, et al., 2024). Para obter o *background* de um ambiente, é necessário coletar amostras de locais que mantêm sua composição original, como áreas vegetadas não perturbadas ou de testemunhos sedimentares de fundos de lagoas com baixa hidrodinâmica. O Igeo é comumente aplicado para avaliar contaminações de origem antrópica, usando como base valores pré-industriais dos elementos no local analisado a partir de testemunhos devidamente datados (El Quaty et al., 2024).

Outras abordagens, como o Índice de Risco Ecológico Potencial (RI), permitem agregar contaminação e toxicidade de metais-traço em um único valor (Håkanson, 1980; Long et al., 1995). Contudo, índices como RI ou ERL/ERM indicam apenas potencial de impacto e não confirmam efeitos *in situ*, sendo necessários testes toxicológicos para verificar a ocorrência real de prejuízos à biota bentônica (Chapman & Wang, 2001; Li et al., 2013).

Barbosa, M. P. (2022). *Dinâmica de ferro e manganês em sedimentos de lagoas costeiras hipersalinas-alcálinas: Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho* (Tese de Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Batley, G., & Warne, M. (2017). Harmonization of water and sediment quality guideline derivation. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 458-459.

Bird, E. C. F. (2008). *Coastal Geomorphology: An Introduction*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons,. ISBN 978-0-470-51730-7

Bradl, H. B. (Ed.). (2005). *Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation* (Vol. 6). Elsevier/Academic Press. ISBN 978-0-12-088381-3 (Brazil). *Journal of Coastal Research*, 39(5), 880-889.

Buchman, M. F. (2008). *NOAA screening quick reference tables* (NOAA OR&R Report 08-1). Seattle, WA: Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration.

Burton, Jr, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3, 65-76.

Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Winnipeg, MB: Canadian Council of Ministers of the Environment.

Carrasco, A. R., Ferreira, Ó.; Roelvink, D. (2016). Coastal lagoons and rising sea level: A review. *Earth-Science Reviews*, 154, 356–368.

Castro, J. W. A., Suguio, K., Seoane, J. C., Cunha, A. M. D., & Dias, F. F. (2014). Sea-level fluctuations and coastal evolution in the state of Rio de Janeiro, southeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86(2), 671-683.

Castro, M. S.; Bonecker, A. C. T.; Valentin, J. L. (1999). Ichthyoplankton of a permanently hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Tropical Ecology*, 40(2): 221–227

Chapman, P. M., & Wang, F. (2001). Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1), 3-22.

Cooper, J. A. G., & Lemckert, C. (2012). Extreme sea-level rise and adaptation options for coastal resort cities: A qualitative assessment from the Gold Coast, Australia. *Ocean & coastal management*, 64, 1-14.

Cotovicz, L. C., Ribeiro, R. P., Régis, C. R., Bernardes, M., Sobrinho, R., Vidal, L. O., Abril, G. (2021). Greenhouse gas emissions (CO₂ and CH₄) and inorganic carbon behavior in an urban highly polluted tropical coastal lagoon (SE, Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 38173-38192.

da Silva de Freitas, A., de Oliveira Pompermayer, L. L., de Oliveira Santos, A. D., Nascimento, M. T. L. D., Saint’Pierre, T. D., Hauser-Davis, R. A., ... & da Fonseca, E. M. (2023). The geochemical sedimentary record of a historically

anthropogenically impacted coastal lagoon (Rio de Janeiro State, southeastern Brazil). *Journal of Coastal Research*, 39(5), 880-889.

Debenay, J. P., Geslin, E., Eichler, B. B., Duleba, W., Sylvestre, F.; Eichler, P. (2001). Foraminiferal assemblages in a hypersaline lagoon, Araruama (RJ) Brazil. *The Journal of Foraminiferal Research*, 31(2), 133-151.

Dillenburg, S. R., Hesp, P. A., & Vital, H. (2009). The Mesotidal Barriers of Rio Grande do Norte. Springer Berlin Heidelberg. (pp. 289-324).

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E.; Tack, F. M. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.

Duck, R. W., Da Silva, J. F. (2012). Coastal lagoons and their evolution: A hydromorphological perspective. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 110, 2-14.

El Ouaty, O., El M'rini, A., Nachite, D., Marrocchino, E.; Rodella, I. (2024). Sediment quality indices for the assessment of heavy metal risk in nador lagoon sediments (Morocco) using multistatistical approaches. *Sustainability*, 16(5), 1921.

Erostate, M., Ghiotti, S., Huneau, F., Jouffroy, D., Garel, E., Garrido, M.; Pasqualini, V. (2022). The challenge of assessing the proper functioning conditions of coastal lagoons to improve their future management. *Science of The Total Environment*, 803, 150052.

Garces-Ordonez, O., Saldarriaga-Velez, J. F., Espinosa-Diaz, L. F., Canals, M., Sanchez-Vidal, A.; Thiel, M. (2022). A systematic review on microplastic pollution in water, sediments, and organisms from 50 coastal lagoons across the globe. *Environmental Pollution*, 315, 120366.

Gibbons, S. J. A.; Nicholls, R. J. (2006). Island abandonment and sea-level rise: An historical analog from the Chesapeake Bay, USA. *Global Environmental*

Change, 16(1), 40-47.

Gonenc, I. E.; Wolflin, J. P. (2004). Coastal lagoons: ecosystem processes and modeling for sustainable use and development. CRC Press. 1ed.p (1-6).

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14(8), 975-1001.

Huerta-Diaz, M. A.; Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2681-2702.

Jørgensen, B. B.; Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine geochemistry* (pp. 271-309). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Kennish, M. J., Paerl, H. W. (Eds.). (2010). Coastal lagoons: critical habitats of environmental change. CRC press.

Kjerfve, B. (1986). Coastal lagoon classification and exchange patterns. *Coastal and Estuarine Studies*, 20: 1–14.

Kjerfve, B. (1994). Coastal Lagoon Processes. Elsevier Oceanography Series, 61: 1–14.

Kjerfve, B., Magill, K. E., Ferreira, H. O. (1996). Hydrology and salt balance in a large hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42(6), 701–725^a.

Kjerfve, B., Ribeiro, C. H. A., Castro, B. M. (1990). Hydrology and salt balance in a large hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 30(1), 37–52.

Lee, C.-T. A. (2016). Geochemical Classification of Elements. In W. M. White (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry* (Encyclopedia of Earth Sciences Series, pp.

1–6).

Li, F., Zeng, X. Y., Wu, C. H., Duan, Z. P., Wen, Y. M., Huang, G. R., ... & Xu, J. Y. (2013). Ecological risks assessment and pollution source identification of trace elements in contaminated sediments from the Pearl River Delta, China. *Biological Trace Element Research*, 155, 301-313.

Long, E. R., Macdonald, D. D., Smith, S. L., & Calder, F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental management*, 19, 81-97.

Martin, L.; Landim Dominguez, J. M. (1994). Geological history of coastal lagoons. In B. Kjerfve (Ed.), *Coastal Lagoon Processes* (Elsevier Oceanography Series, Vol. 60, pp. 41–68).

Matusiewicz, H., & Bulska, E. (2018). Trace Elements in Environmental, Biological and Industrial Samples. In H. Matusiewicz & E. Bulska (Eds.), *Inorganic Trace Analytics: Trace Element Analysis and Speciation* (pp. 1–2).

McKenzie, T., Moody, A., Barreira, J., Guo, X., Cohen, A., Wilson, S. J.; Ramasamy, M. (2024). Metals in coastal groundwater systems under anthropogenic pressure: a synthesis of behavior, drivers, and emerging threats. *Limnology and Oceanography Letters*, 9(4), 388-410.

Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *GeoJournal*, 2(3), 108–118.

Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Romero, R. E., Marques, A. G. B., Otero, X. L.; Bernardino, A. F. (2013). Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp-farming effluents. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(9), 7393–7407.

Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *nature*, 333(6169), 134-139.

Otero, X. L.; Macias, F. (2003). Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*, 62(1), 59-86.

Otvos, E. G. (2020). Coastal Barriers: Fresh Look at Origins, Nomenclature and Classification Issues. *Geomorphology*, 355.

Reijmer, J. J. G. (2021). Marine carbonate factories: Review and update. *Sedimentology*, 68(5), 1729–1796

Scheel-ybert, R; Beauclair, M; Buarque, A. (2014). The forest people: landscape and firewood use in the Araruama region, southeastern Brazil, during the late Holocene. *Vegetation History and Archaeobotany*, v. 23, p. 97-111.

Sholkovitz, E. R. (1992). The geochemistry of particle-water interactions in the estuarine mixing zone. *Estuaries*, 15(1), 52–60.

Silva, L. A.; Vital, H. (2002) Proterozoic to Ordovician geology and tectonic evolution of Rio de Janeiro State. *Brazilian Journal of Geology*, 32(2): 145–162.

Silvestre, C. P., da Silva, A. L. C., da Silva, M. A. M., Neto, J. A. B., Parolin, M., Macario, K. C. D., Amaral, D. F. (2021). Sedimentary facies and Holocene depositional evolution of the Maricá Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 111, 103438.

Souza, M. F. L.; Kjerfve, B.; Knoppers, B. A.; Landim de Souza, W. F.; Damasceno, R. N. (2003). Nutrient budgets and trophic state in a hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5–6): 843–858

Suursaar, Ü., Torn, K., Mäemets, H., Rosentau, A. (2024). Overview and evolutionary path of Estonian coastal lagoons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 303, 108811.

Trevisan, C. L.; Passos, F.; Blume, T.; Sadeque, J. (2022) Assessment of trophic

state and nutrient dynamics in a hypersaline coastal lagoon – Araruama Lagoon, RJ. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 256: 107390.

van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J. C. F., & McKenzie, J. A. (2002). Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*, 489(287), 287.

Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J. A., Visscher, P. T., Bittermann, A. G., van Lith, Y. (2006). Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: modern Precambrian relics?. *Sedimentary Geology*, 185(3-4), 175-183.

Walter, J. M., De Oliveira, L. S., Tschoeke, D. A., Meirelles, P. M., Neves, M. H. C. B., Batista, D., Thompson, F. L. (2021). Metagenomic insights into ecosystem function in the microbial mats of a large hypersaline coastal lagoon system. *Frontiers in Marine Science*, 8, 715335.

Warthmann, R., Vasconcelos, C., Sass, H.; McKenzie, J. A. (2005). *Desulfovibrio brasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulfate-reducing bacterium from Lagoa Vermelha (Brazil) mediating dolomite formation. *Extremophiles*, 9(3), 255–261.

White, A. F.; Brantley, S. L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chemical Geology*, 202(3–4): 479–506.

Zhou, X., Wang, Y.-P. & Song, Z. (2022). Heavy Metal Contamination and Ecological Risk Assessments in Urban Mangrove Sediments in Zhanjiang Bay, South China. *ACS Omega*, 7(24), 21306–21316

DINÂMICA DO FE E MN EM UMA LAGOA COSTEIRA HIPERSALINA (LAGOA DE ARARUAMA – BR).

RESUMO

A Lagoa de Araruama é uma das maiores lagoas hipersalinas do mundo, formada em decorrência da baixa renovação das águas e elevada evaporação, resultando em alta concentração de sais. Nesses ambientes confinados, a concentração de oxigênio na água diminui consideravelmente, o que favorece a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbicas, as quais podem utilizar o Mn, Fe e S como aceptores de elétrons. Isso pode levar à formação de sulfetos, como a pirita, e outros compostos típicos de ambientes redutores. Este trabalho teve como objetivo investigar a partição dos referidos elementos no sedimento de fundo de textura fina da Lagoa de Araruama, de modo a descrever os seus comportamentos de acordo com as condições hidrológicas locais e testando a influência do aporte de sedimentos terrígenos antropizados nas zonas próximas de canais e rios. Amostras de sedimento e água foram coletadas durante períodos seco e úmido em pontos de coleta mais próximos a valões (P9 e P10), à foz de um rio (P8), intermediários (P6 e P7) e mais distantes da ação antrópica (P1 a P5). As amostras foram submetidas a análises físico-químicas (pH, Eh, salinidade), teor de C orgânico e carbonatos, análise mineralógica por difração de raios-X e partição de Fe e Mn via extração sequencial. Os valores de Eh indicaram condições redutoras propícias à sulfato-redução e formação de sulfetos de Fe(II). O pH da água permaneceu alcalino (>7,34), e a salinidade indicou elevada concentração de sais. Maiores teores de Fe foram encontrados em pontos próximos aos valões e canais fluviais, sugerindo *inputs* terrígenos. A fração residual (~50%) foi a mais abundante, associada a filossilicatos, principalmente a nontronita. A fração relacionada a carbonatos foi também significativa para o Fe, ressaltando a influência dos carbonatos autigênicos formados na Lagoa. A associação com ferrihidrita e lepidocrocita indicam fenômenos de redução/oxidação de oxihidróxidos de Fe derivados das variações de Eh no sedimento. A fração pirítica também é abundante, confirmada pela caracterização mineralógica. A partição do manganês indicou o metal principalmente em frações associadas a carbonatos e à pirita. Na Lagoa de Araruama, o Fe está limitado à fração residual, que aloca cerca de 50% do ferro. Quando o DOP atinge cerca de 40%, o ferro reativo diminui, favorecendo o aumento de Mn-DTMP, como observado no período seco.

ABSTRACT

The Araruama Lagoon is one of the largest hypersaline lagoons globally, formed due to low water turnover and high evaporation, resulting in a high salt concentration. In these confined environments, the oxygen concentration in the water column decreases, favoring the decay of organic matter by anaerobic bacteria, which can use Mn, Fe, and S as electron acceptors. This process can lead to the formation of sulfides, such as pyrite, and other typical compounds of reducing environments. This study aims to investigate the partitioning of these elements in the fine-textured bottom sediment of the Araruama Lagoon, in order to describe their dynamics according to local hydrological conditions, and to test the influence of anthropogenically impacted terrigenous sediment inputs near channels and rivers. Sediment and water samples were collected during dry and wet periods at collection points closer to small streams (P9 and P10), at the mouth of a river (P8), intermediate points (P6 and P7), and in areas less affected by anthropogenic activity (P1 to P5). Physicochemical characterization (pH, Eh, salinity), organic C and carbonate content determination, quantitative mineralogical analysis, and Fe and Mn partitioning via sequential extraction were performed in the samples. The Eh values indicated reducing conditions conducive to sulfate reduction and the formation of Fe (II) sulfides. The water pH remained alkaline (>7.34), and salinity indicated a high salt concentration. Higher Fe contents were found at points near the small streams and river channels, suggesting terrigenous inputs. The residual fraction (~50%) is the most abundant, associated with phyllosilicates, mainly nontronite. The carbonate-related fraction was significant in all areas for Fe, enhancing the influence of authigenic carbonates formed in the lagoon. Association with ferrihydrite and lepidocrocite indicates reduction/oxidation phenomena of Fe oxyhydroxides derived from variations in Eh in the sediment. The pyritic fraction is also abundant, as confirmed by mineralogical characterization. The partitioning of manganese indicated the metal mainly in fractions associated with carbonates and pyrite. In the Araruama Lagoon, Fe is limited to the residual fraction, which allocates about 50% of the iron. When the DOP reaches about 40%, reactive iron decreases, favoring the increase of Mn-DTMP, as observed in the dry period.

INTRODUÇÃO

As lagoas costeiras são corpos d'água paralelos ao litoral, separados do oceano por barreiras (dunas, ilhas-barreira, cordões arenosos) e ocupam cerca de 13 % das áreas costeiras do planeta (Mee, 1978; Sikora & Kjerfve, 1985). Em sistemas com baixa renovação hídrica, especialmente em regiões áridas, a evaporação supera a troca com o mar, dando origem a ambientes hipersalinos (Kjerfve, 1994). Esses ecossistemas suportam elevada biodiversidade e fornecem inúmeros serviços ambientais (Rodrigues-Filho et al., 2023). Ademais, uma parcela significativa da população humana — entre 10 e 15 % globalmente — vive nas proximidades desses ambientes costeiros (McGranahan et al., 2007). Esses ambientes vêm sofrendo crescentes pressões antropogênicas, sobretudo pela urbanização acelerada e descarga de esgotos não tratados (Kennish, 2002; Cloern, 2001; Boateng et al., 2020). A Lagoa de Araruama, é considerada uma das maiores lagoas hipersalinas do mundo, classificada como *choked lagoon* (Lagoa sufocada), pois possui somente um canal que recebe água do oceano. Ela é uma lagoa hipersalina perene que progrediu em condições climáticas severamente secas com salinidade média de 52‰ (Kjerfve, 1986), sendo um importante ecossistema, com grande diversidade de peixes (mais de 30 espécies), além de camarões e plânctons. A população aproximada em seu entorno é de 566.461 habitantes (IBGE, 2014) e as principais atividades econômicas atualmente são a pesca e o turismo. O aumento da densidade demográfica ao redor da Lagoa de Araruama intensificou o aporte de água doce e de dejetos domiciliares no ecossistema, gerando severa pressão antrópica nas últimas décadas (Kjerfve et al., 1996; Souza et al., 2003). A região, historicamente vinculada à pesca artesanal, ao turismo e à extração de sal e conchas, passou a sofrer com o crescimento populacional não planejado e a especulação imobiliária, que elevaram o despejo de esgoto urbano e o volume de água doce lançado na lagoa (Braga et al., 2003; Trevisan et al., 2022). Como consequência, observa-se degradação ambiental manifesta pela poluição por esgotos, aumento dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e consequente eutrofização, levando a episódios de proliferação de algas e mortalidade de peixes em áreas hipóxicas (Souza et al., 2003; Trevisan et al., 2022). O aporte contínuo de água doce, retirado para abastecimento das comunidades vizinhas,

reduziu a salinidade histórica da lagoa (de cerca de 57 para ≈ 52 ‰ entre 1965 e 1990), afetando o balanço salino e promovendo variações na produtividade primária (Kjerfve et al., 1996; Moreira-Turcq, 2000). Além disso, o assoreamento e a diminuição do espelho d'água têm sido agravados pela intensa urbanização e pela deposição de sedimentos oriundos de construções e erosão do solo (Braga et al., 2003). A presença de lixo doméstico e hospitalar descartado inadequadamente, bem como a poluição por óleo de embarcações de pesca e recreio, também contribuem para a redução das populações de peixes e camarões adaptados às condições hipersalinas (Trevisan et al., 2022). Em ambientes confinados como a Lagoa de Araruama, onde o balanço hídrico pode ser negativo (evaporação maior do que o aporte de água doce via precipitação), a concentração de oxigênio na coluna na água diminui e a principal via de degradação da matéria orgânica é realizada por bactérias anaeróbicas. Em estudo realizado em tapetes microbianos por Walter et al. (2021), nas lagoas de Araruama, Brejo do Espinho e Vermelha, 40% das bactérias encontradas foram protobactérias, que incluem as redutoras de sulfato, demonstrando a importância deste filo para o ambiente. Em ambientes com baixa disponibilidade de oxigênio, o potencial redox (Eh) atinge valores negativos, indicando condições redutoras que favorecem a ação de bactérias especializadas na redução de Fe(III), Mn(IV) e sulfato (SO_4^{2-}) durante a degradação da matéria orgânica (Van Lith et al., 2002; Vasconcelos et al., 2006). À medida que o oxigênio é exaurido, as bactérias utilizam outras espécies como aceptores de elétrons ($\text{O}_2 > \text{NO}_3 > \text{Mn}^{+4} > \text{Fe}^{+3} > \text{SO}_4^{2-}$) (Otero; Macias, 2003; Laut et al., 2017). Esses processos podem envolver a redução de Fe e Mn presentes nos oxihidróxidos para formas solúveis (Fe^{+2} e Mn^{+2}) em ambientes costeiros com anoxia (Ferreira et al., 2007; Otero; Macias, 2003). À medida que a matéria orgânica é mineralizada, as espécies vão sendo reduzidas ao ponto de se iniciar a sulfato–redução (Eh \sim -100 mV) e a formação de sulfetos de ferro metaestáveis, como a greigita (Fe_3S_4), intermediário na formação da pirita (FeS_2), que por sua vez é o sulfeto de Fe mais estável em ambiente anóxico (Jørgensen e Kasten, 2006).

Esses processos têm ocorrido nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas nas proximidades da lagoa de Araruama. Estas lagoas são hipersalinas-alcálinas, com dimensões muito inferiores às de Araruama e consideradas dois ambientes não antropizados com sedimentação carbonática

predominante e marcante sulfato-redução (Van Lith et al., 2002; Warthmann et al., 2005). Nessas duas lagoas, a dinâmica do Fe e Mn é controlada principalmente, pela presença dos sulfetos de Fe, oxihidróxidos de baixo ordenamento estrutural e, principalmente o Mn, tem sua mobilidade controlada pela elevada presença de carbonatos em ambos os ambientes. Nas camadas mais superficiais do sedimento o Fe está principalmente nas formas de oxihidróxidos de baixo ordenamento estrutural e vai sendo mobilizado à pirita, em camadas mais profundas do sedimento. O Mn está associado principalmente a frações com maior mobilidade no sedimento, como a carbonática e a trocável (Barbosa, 2022).

A avaliação da dinâmica de metais em sedimentos – incluindo sua associação a frações minerais e mobilidade – baseia-se em métodos de extração sequencial, técnica consolidada para identificar formas geoquímicas reativas (Nóbrega et al., 2013; Budakoglu et al., 2018; Ferreira et al., 2007; Forghani et al., 2009; Valiente et al., 2022; Barbosa, 2022). Esses métodos possibilitam elucidar a sensibilidade de diferentes elementos a processos biogeoquímicos específicos, pois é possível associar um determinado elemento a cada fase ou conjunto de fases minerais extraídas. Além disso, evita-se a influência de fases detríticas. Inicialmente, foi proposto um método de extração sequencial para estimar o grau de incorporação de Fe à pirita (degree of pyritization, DOP; Berner, 1970), o qual estabelece a porcentagem de Fe reativo incorporado ao mineral. Posteriormente, o conceito foi estendido para metais traço por Huerta-Diaz e Morse (1992) (*degree of trace metal pyritization*, DTMP). Este método pode ser utilizado para obter previsões do comportamento de contaminantes metálicos e da dinâmica de metais no ambiente (Morse e Luther, 1999, Álvarez-Iglesias et al., 2008).

Este estudo, inédito na região, investiga a partição de Fe e Mn nos sedimentos da Lagoa de Araruama, analisando seu comportamento frente às condições hidrológicas locais e testando a influência de sedimentos terrígenos antropizados em áreas próximas a canais e rios.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A Lagoa de Araruama está localizada na Região dos Lagos, no estado do Rio de Janeiro – Brasil (Fig. 1). Mede aproximadamente 200 km² (Kjerfve, et al., 1990) e está associada aos municípios de Araruama, Arraial do Cabo, Cabo Frio, São Pedro d’Aldeia e Iguaba Grande. A baixa renovação de sua água condiciona o ambiente como hipersalino, com salinidade variando entre 35‰ e 56‰ ao longo do ano, sendo a maior lagoa costeira hipersalina em estado permanente do mundo (Castro et al., 1999). A profundidade média da lagoa é de 2,5 m, com máxima de 17 m e áreas mais rasas variando entre 0.5 m a 1.5 m de profundidade (Souza et al., 2003). A média de precipitação anual é menor que a média de evaporação anual, favorecendo a hipersalinidade (Dillenburg et al., 2009).

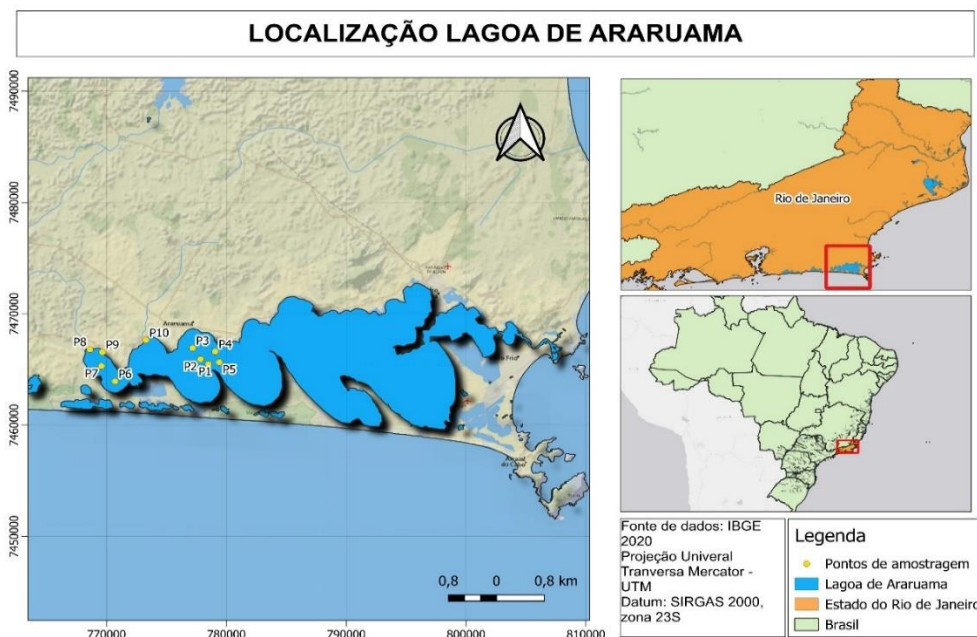


Figura 1 - Localização da Lagoa de Araruama (superior). Detalhe dos efluentes nos pontos P8, P9 e P10 (inferior).

Amostragem

Para realização da amostragem e das coletas de sedimento, considerou-se obter um contraste no que se refere à precipitação pluviométrica, uma vez que este fator pode levar à maior diluição das águas. Além disso, em períodos próximos de chuvas pode haver maior influência de sedimentos terrígenos. Um período mais úmido (setembro de 2022) e um seco (abril de 2023) foram considerados nas amostragens (Fig. 2). Apesar dos 5 meses anteriores a set/2022 terem acumulado menor volume de chuvas (115 mm) do que o mesmo período anterior a abr/2023 (177 mm), é importante ressaltar que set/2022 foi um mês essencialmente úmido (~ 60 mm de chuva acumulada), enquanto mar/2023 foi bastante seco (assim como o mês anterior, totalizando ~ 6 mm de chuva).

Amostras de sedimento de fundo da laguna foram coletadas em dez pontos, com triplicatas por ponto distribuídas aleatoriamente em uma área de ~ 20 m². A coleta foi realizada com auxílio de um busca-fundo do tipo Van-Veen e um pequeno barco, em diferentes pontos na parte sul da lagoa, incluindo áreas pouco afetadas por atividades antrópicas (P1 a P5) e pela descarga de água doce, e pontos altamente afetados (P6 a P10) por lançamento de água doce e de esgoto, próximos de áreas urbanas (Fig. 1). Nas regiões mais distantes dos cursos de água doce, procurou-se priorizar as zonas com sedimento de fundo caracterizado pela textura argilo-siltosa de coloração negra, com aspecto lamoso, que contrastam com outras zonas da lagoa com predominância de sedimento arenoso, rico em conchas e em materiais siliciclásticos. Amostras de água superficial foram coletadas (cinco amostras por ponto de coleta), armazenadas em tubos do tipo Falcon de 50 mL, sem contato com oxigênio. Parte das amostras de água foi acidificada com solução de HNO₃ (pH ~ 2,0), para se evitar a precipitação de metais. As amostras de sedimento e água foram armazenadas em sacos plásticos, acondicionadas em caixa térmica a 4°C e levadas até o laboratório nessa temperatura, onde posteriormente foram armazenadas em câmara fria, até o momento das análises.

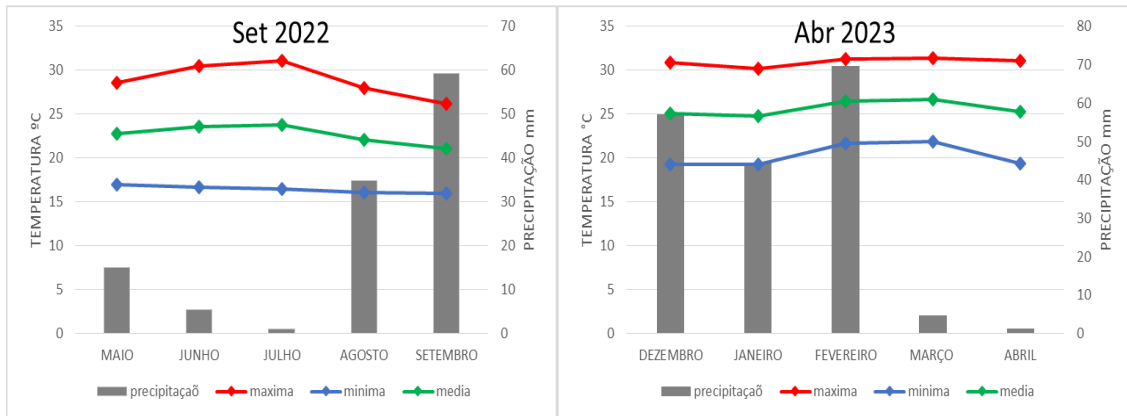


Figura 2 - Precipitação acumulada e temperatura dos meses de maio a setembro de 2022. O total acumulado no período foi de 115 mm. Precipitação acumulada e temperatura dos meses de dezembro de 2022 a abril 2023. O total acumulado no período foi de 177 mm.

Análises físico-químicas

Foram medidos, em campo, o Eh (potencial redox) e pH das amostras de sedimentos e de água, com eletrodo *Hanna HI991003*. Os valores de Eh foram corrigidos considerando o eletrodo de calomelano, somando 244 mV aos valores medidos em campo. Posteriormente, com auxílio de um eletrodo modelo *Hanna HI98192*, determinou-se a salinidade (Sa) em Unidade de Salinidade Prática (USP), de amostras de água não acidificadas.

A granulometria foi realizada após secagem das amostras ao ar, maceração e peneiramento (malha de 2 mm). As conchas e materiais grossos enquadrados como cascalhos ou de granulometria superior foram cuidadosamente separados e descartados antes da maceração. Foi realizada dispersão das amostras em solução de NaOH 1 M, seguida de agitação física por 16h em agitador horizontal (120 rpm). Os teores de areia (2-0,05 mm) foram determinados após peneiramento das amostras e os teores de silte e argila pelo método da proveta, baseado na Lei de Stokes.

A determinação de C total e orgânico foi realizada por combustão seca, em analisador elementar *Perkin-Elmer Series II 2400 CHNS/O*. Amostras de sedimentos foram maceradas e peneiradas (< 0,05 mm), com pedaços de concha maiores que 2 mm descartados. Amostras sem nenhum pré-tratamento

foram determinadas diretamente no analisador elementar, sendo seus valores considerados como C total (C_T). Para a determinação do C orgânico total (COT), foi utilizada solução de HCl 1 M para remoção do carbono inorgânico, sendo o C resultante considerado como COT. O valor de carbono inorgânico (C_i) foi então calculado como (eq. 3)

$$C_i = C_T - COT \text{ _____ (eq. 1)}$$

O teor de carbonato (CaCO₃) foi então calculado a partir da estequiometria entre o C_i e uma unidade molar de CaCO₃.

$$\text{CaCO}_3 (\%) = C_i * (100,08 \text{ CaCO}_3 / 12 \text{ g C}_i) \text{ _____ (eq. 2)}$$

Caracterização da água

A concentração de metais na água foi determinada nas amostras acidificadas em HNO₃, após filtragem em filtro de papel quantitativo com auxílio de um kitasato e bomba de vácuo, sendo determinada por ICP-OES, em equipamento Thermo Scientific iCAP 6300.

O carbono orgânico solúvel foi determinado em amostras de água superficial (COD-A) e de água intersticial do sedimento (COD-S), obtido por centrifugação. A concentração de carbono solúvel foi determinada por método colorimétrico proposto por Bartlet & Ross (1988), utilizando solução de dicromato de potássio como oxidante.

Análise mineralógica

Amostras do sedimento (sem conchas) foram secas em temperatura ambiente, maceradas e peneiradas (malha de 0,05 mm), para análise por difração de raios-X (DRX). O material foi estudado na forma de pó, em um difratômetro *Bruker D-8 Advance*, com radiação CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), corrente de 40 kV e 30 mA, filtro de Ni, fenda divergente de 0,2 mm, duas fendas Soller de 0,2 $^\circ$ e fenda anti-espalhamento de 2,45 $^\circ$. As amostras em pó foram analisadas no intervalo de 4-90 $^\circ$ 2 θ , passo de 0,02 $^\circ$ 2 θ e na velocidade de 3s/passo. A identificação e quantificação das fases, pelo método de refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969;

Bish e Howard, 1988), foi efetuada com o software *PROFEX 5.1* (Dobelin e Kleeberg, 2015), uma interface gráfica da linguagem BGMN. O refinamento foi obtido a partir da modelagem dos aspectos instrumentais do equipamento, bem como de parâmetros cristaloquímicos de cada fase identificada, como a posição dos átomos nas celas unitárias, deformações estruturais, orientação preferencial, rugosidade da superfície da amostra, parâmetros térmicos de cada átomo do retículo, dentre outros. Os ajustes foram baseados na minimização dos valores de χ^2 (com ajustes considerados adequados a partir de valores de $\chi^2 \leq 1.5$), bem como no cálculo automático de R_{wp} (Eq. 3), R_{exp} (Eq. 4) e *Goodness of Fit* (GoF, Eq. 5):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{c,i} - y_{o,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad \text{-----} \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad \text{-----} \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{-----} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde, y é a intensidade, o subscrito c representa os valores calculados de intensidade, o subscrito o representa os valores medidos de intensidade e w é o peso ($w = 1/\sigma^2[y_{o,i}]$).

Caracterização química geral do sedimento

Amostras de sedimento foram maceradas, peneiradas (< 0,05 mm) e posteriormente foi realizada digestão das amostras pelo método descrito em USEPA (1994), SW-846, 3051a para obtenção de extratos. A concentração dos metais foi obtida pela leitura do extrato em ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6300.

Extração sequencial do Fe e Mn

Foi utilizado um procedimento combinado proposto por Tessier et al. (1979), Huerta-Díaz e Morse (1992) e Fortín et al. (1993), adaptado para sedimentos anóxicos ricos em sulfetos (Otero e Macías, 2002; Ferreira et al., 2007). Foram

pesados dois gramas de sedimento úmido em triplicata para cada amostra, sendo a umidade descontada por método gravimétrico após secagem em estufa. Abaixo, estão descritas as etapas que separam as frações operacionalmente definidas:

Fração 1 (F1) – Metais Trocáveis extraídos com uma solução de $MgCl_2$ 1M + NaOH 0,1 M em pH 7,0.

Fração 2 (F2) – Metais associados a carbonatos extraídos com 30 mL Acetato de sódio 1 M + ácido acético 0,1 M com posterior agitação de 5h em pH 5,0 a 30°C.

Fração 3 (F3) – Metais associados à ferrihidrita extraídos com 30 mL de 0,04 hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25%(v/v) com posterior agitação de 6h a 30°C.

Fração 4 (F4) – Metais associados à lepidocrocita extraídos com 30 mL de 0,04 hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25% (v/v) com posterior agitação de 6h a 96°C.

Fração 5 (F5) – Metais associados à goethita/hematita extraídos com 20 mL de citrato de sódio 0,25 M + bicarbonato de sódio 0,11 M + 3 g de ditionito de sódio com agitação de 30 minutos a 75°C.

Fração 6 (F6) – Metais associados à pirita extraídos com HNO_3 65% (v/v) com agitação de 2h e lavagem com água deionizada por 15 min.

Fração residual (R) – Metais associados a silicatos extraídos com 30 ml de ácido fluorídrico (HF) 10 M + ácido bórico com posterior agitação de 16 horas e agitação 8 horas após adição de ácido bórico.

Fração orgânica (O) – Metais associados à parte da matéria orgânica extraídos com 15 ml de H_2SO_4 com posterior agitação de 2h.

O DOP foi calculado segundo a eq. 3, onde Fe_{pirita} é a concentração de Fe na fração F6 e o $Fe_{reativo}$ é a soma das frações F1 a F5.

$$DOP(\%) = \frac{Fe_{pirita}}{Fe_{pirita} + Fe_{reativo}} * 100 \quad \text{--- (eq. 3)}$$

O DTMP foi calculado para o Mn, segundo a eq.4. O Me_{pirita} é a concentração do metal na fração F6 e o $Me_{reativo}$ é a soma das frações de F1 a F5.

$$DTMP (\%) = \frac{Me_{pirita}}{Me_{pirita} + Me_{reativo}} * 100 \text{ (eq. 4)}$$

Métodos estatísticos

Testes e procedimentos estatísticos foram utilizados para explorar as relações entre as variáveis e estações. Realizou-se o teste de Tukey com 5% de significância para avaliar as médias de concentrações pseudo-totais (Σ frações) de cada ponto para inferir se existe diferença significativa entre as médias dos pontos considerados mais antropizados daqueles mais distantes de descartes e que recebam sedimento continental. As correlações entre as variáveis foram definidas por meio da matriz de correlação de Pearson. Foi realizada análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*) para averiguar o comportamento das variáveis nos dois anos de coleta. Os dados de fracionamento da extração sequencial foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-wilk, sendo necessário a transformação dos dados aplicando a raiz quadrada dos mesmos.

RESULTADOS

Caracterização físico-química do sedimento

Os valores de pH no sedimento (Fig. 3) oscilaram entre 7,1 e 7,7 no período úmido, com o menor valor em P4 e o maior valor em P6. No período seco, os valores oscilaram entre 6,8 e 7,7, sendo o menor valor observado em P10 e o maior em P4. Os valores de Eh (Fig. 3) indicam condições subóxicas e anóxicas no sedimento de fundo. No período úmido, os menores valores foram observados entre os pontos P1 a P5 (~ -150 mV), com súbito aumento entre os pontos P6 e P10, com valores entre 0 e 120 mV na maioria dos pontos, exceto em P9. No período seco, não há uma tendência clara de agrupamento para os valores de Eh, mas observou-se uma tendência de oscilação de valores entre -100 mV e -150 mV para a maior parte das amostras, com exceção de P2 (~ 120 mV).

A granulometria dos pontos P2, P3, P4 e P7 se apresentou semelhante, com pequenos teores de areia e elevados teores de argila. O ponto P5 apresentou valores próximos de silte e areia, de 25,06% e 24,5%, respectivamente. Observaram-se os maiores teores de areia nos pontos P1 e P6. Os locais de coleta próximos a valões, onde ocorre despejo de sedimentos terrígenos e dejetos urbanos, apresentaram teores de argila semelhantes, entre 40,8% e 64,7%.

Os teores de COT apresentaram-se maiores que 5% entre os pontos P2 a P7. Nos pontos P1, P8, P9 e P10, os teores variaram entre 2,46% e 3,88%. Observa-se que, entre os pontos mais distantes e com maior profundidade de coluna d'água, os teores de COT foram mais elevados, enquanto nos pontos P8, P9 e P10, o COT foi notavelmente menor. O CaCO_3 variou de 2,53% no ponto P9 a 92,40% no ponto P5, com média de 29,90% de CaCO_3 no sedimento.

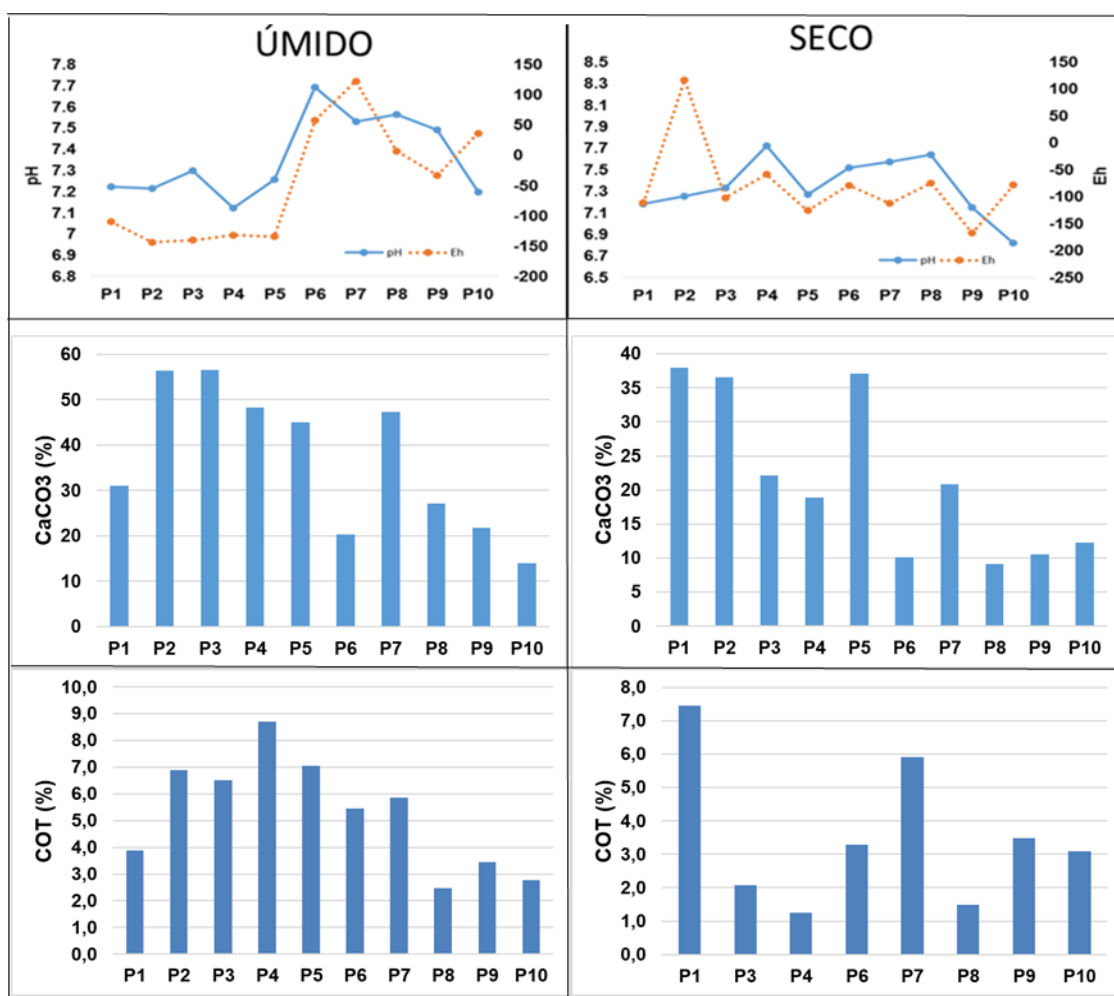


Fig. 5 - Superior: valores de pH e Eh para os dois períodos de coleta. Inferior: COT e CaCO_3 ambos no período úmido.

Caracterização química da água

Os valores de pH na água variaram entre 7,3 e 7,8 no período úmido, sendo ligeiramente maiores nos pontos P6, P9 e P10 (7,8). Neste mesmo período, o menor valor de pH foi observado no ponto P3. No período seco, foi observado uma ligeira queda nos valores de pH, exceto pelo ponto P3, que foi superior nesse período (Tabela 1).

A salinidade medida no período úmido apresentou valores mais próximos da salinidade de água do mar do que de ambientes hipersalinos. No período seco, houve um aumento em todos os pontos, exceto no P9, onde houve uma diminuição de 28,46‰ para 24,67‰ (Fig. 4). O COD-S apresentou valores entre 43,0 a 46,7 mg L⁻¹ (P9 e P3), não apresentando diferença pronunciada entre os pontos. Os valores de COD-A foram menores, e ficaram compreendidos entre 18,96 e 30,60 mg L⁻¹. O COD-A apresentou o valor mais elevado no ponto P5 e o menor no ponto P10 (Fig.4).

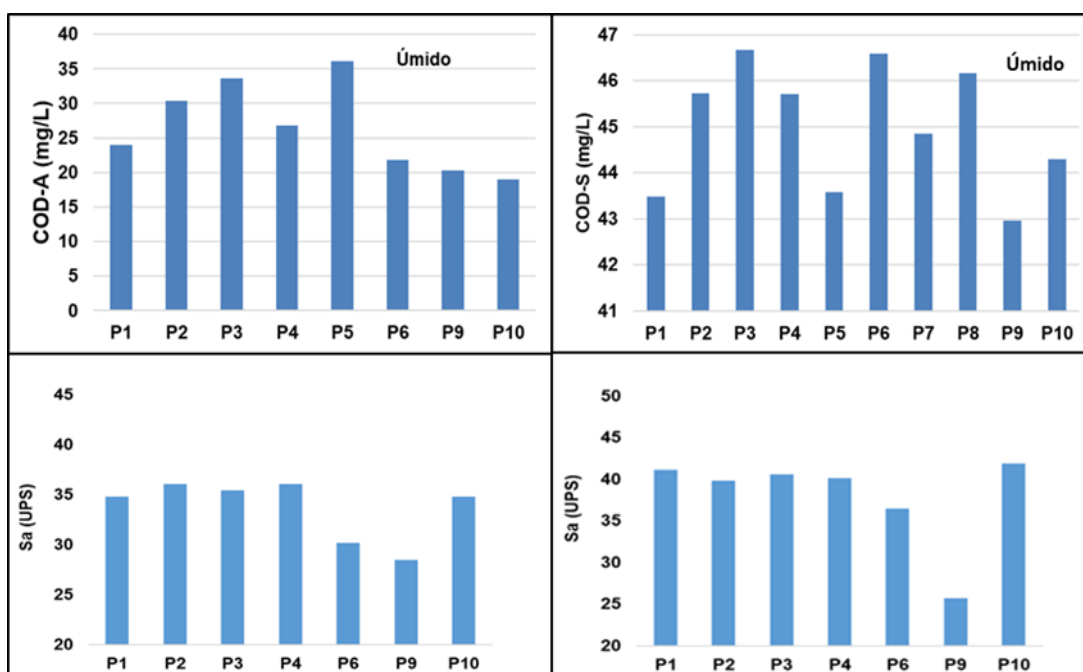


Figura 4 - COD-A e COD-S no período úmido e a Sa nos dois períodos de coleta.

As concentrações dos elementos presentes na água apresentaram distinção pronunciada em suas concentrações nos dois períodos de coleta. No que se refere aos elementos mais abundantes (Na, Ca, Mg, K, S), houve distinção nas

concentrações, principalmente com o Na, que apresentou mais que o dobro da concentração no período seco em todos os pontos. O S também acompanhou a tendência de aumento, assim como o Mg, porém com incremento menor. O Fe apresentou concentrações acima do limite de detecção somente no período seco. O Mn apresentou concentrações acima do limite de detecção nos dois períodos.

Tabela 1 - Elementos de maior abundância na água em mg L⁻¹. Período úmido (U) e seco (S). (-) abaixo do limite de detecção ou não foi medido.

	Ca		K		Mg		Na		S		Fe		Mn		Si		Al		Eh		Sa		Coluna d'água		pH						
	mg L ⁻¹																								mV		UPS		m		
	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S			
P1	464.50	435.12	653.67	679.14	609.55	733.14	714.62	1568.20	987.40	1009.44	-	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	472.00	544.67	34.78	41.11	4.50	4.50	7.70	7.59					
P2	379.55	439.62	501.95	655.54	572.13	723.34	670.72	1391.20	833.60	1006.06	-	0.20	0.02	0.00	0.46	0.00	0.51	0.00	546.00	550.67	36.06	39.78	3.80	4.50	7.70	7.66					
P3	452.14	449.22	648.26	648.82	572.66	751.24	606.56	1461.00	968.78	1032.00	-	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	554.67	568.67	35.42	40.54	3.70	4.50	7.34	7.70					
P4	448.80	449.84	653.24	667.82	557.26	748.06	579.36	1389.60	969.66	1071.20	-	0.00	0.01	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	552.33	585.00	36.04	40.08	4.00	4.50	7.73	7.66					
P5	449.74	-	661.08	-	577.18	-	631.92	-	975.78	-	-	0.00	-	0.09	0.51	0.00	0.00	-	560.67	587.33	-	40.35	4.10	4.50	7.73	7.78					
P6	427.64	349.00	636.64	509.70	565.24	682.64	636.90	1387.60	951.88	914.72	-	0.10	0.04	0.13	0.84	0.00	0.00	0.00	621.00	554.00	30.18	36.47	1.00	0.80	7.80	7.56					
P7	-	345.04	-	495.44	-	705.74	-	1431.60	-	916.44	-	-	0.07	0.10	-	0.31	-	0.00	-	567.67	-	34.96	0.80	0.70	-	7.55					
P8	-	271.10	-	373.72	-	626.80	-	1394.60	-	730.50	-	-	-	0.11	-	1.16	-	0.13	-	561.33	-	30.94	1.20	0.40	-	7.63					
P9	410.38	279.82	570.02	368.38	576.94	618.86	661.08	1407.00	895.46	730.30	-	0.14	-	0.12	0.83	0.00	0.10	0.00	616.33	558.33	28.46	25.67	0.60	0.40	7.80	7.68					
P10	434.80	342.80	633.16	492.06	581.74	669.64	663.54	1364.80	950.92	870.56	-	0.00	0.10	0.05	0.29	3.13	0.00	0.00	620.00	552.67	34.78	41.87	1.20	0.40	7.80	7.59					

Análise mineralógica

De acordo com a análise de DRX, foram identificados os seguintes minerais: nontronita, pirita, aragonita, quartzo, rutilo, gipso, caulinita, calcita-Mg, halita, calcita, illita, albita, biotita microclino e andesina.

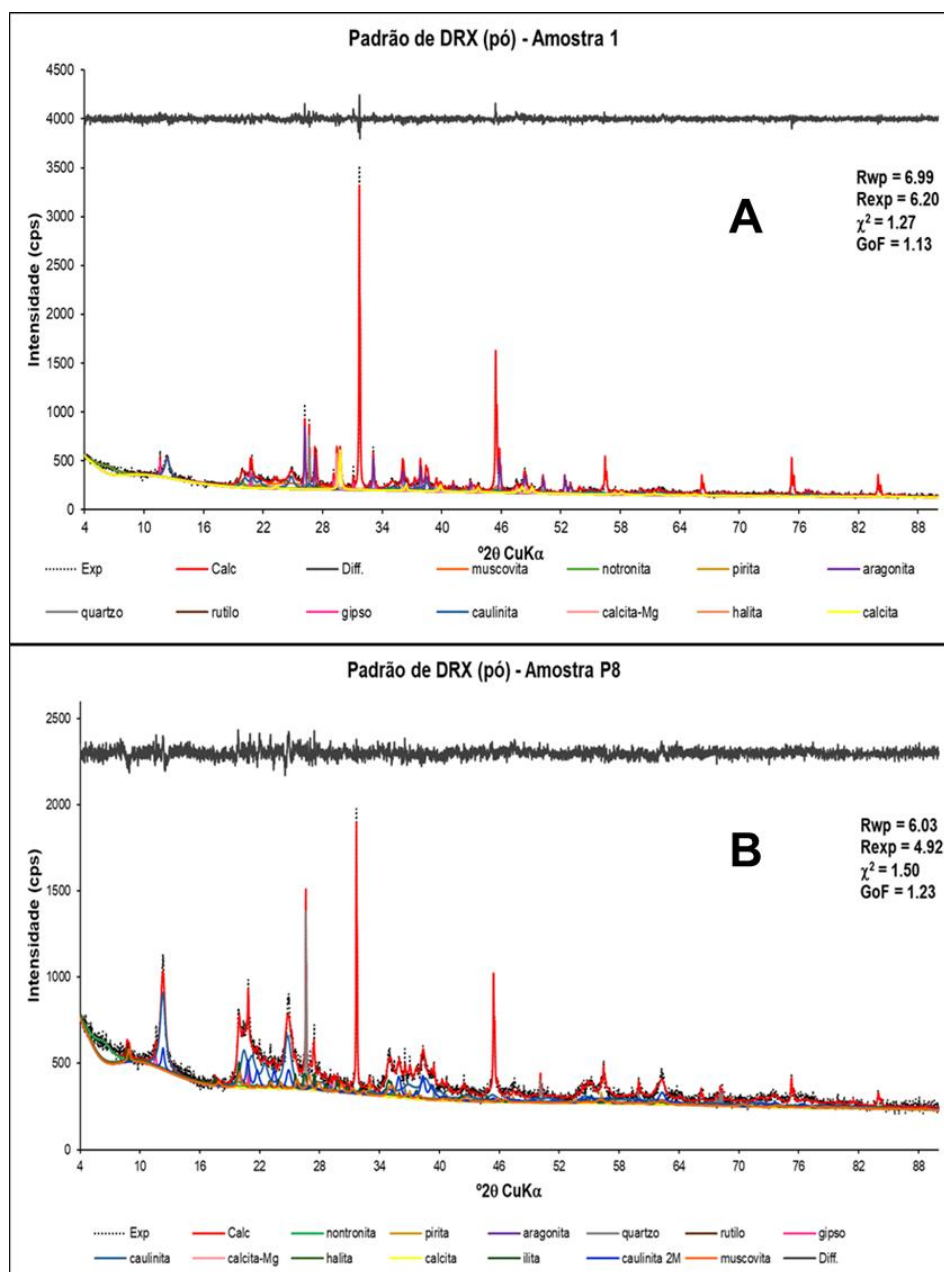


Figura 5 - Exemplos de difratogramas dos pontos P1 (A) e P10 (B), com ajuste derivado do refinamento pelo método Rietveld (o restante das amostras está no Anexo). A linha pontilhada preta representa o padrão experimental (Exp). A linha vermelha representa o ajuste final (Calc), calculado a partir da inserção de cada fase, representadas pelas linhas coloridas e distintas nas legendas. A linha cinza-escura, acima dos gráficos, representa a linha residual, decorrente da diferença entre Exp e Calc.

Os principais minerais presentes na assembleia mineralógica do sedimento superficial encontram-se quantificados na tabela 2. O mineral mais abundante da assembleia é a caulinita (valor médio de 32,50%), principalmente nos pontos P8, P9 e P10, onde apresentou teores de 59,03%, 59,38% e 41,77%, respectivamente. Os demais pontos de coleta apresentaram valores entre 16,19% (P5) e 28,20% (P7).

Tabela 2 - Proporções dos minerais nas amostras refinadas pelo método de Rietveld

	caulinita	nontronita	ilita	biotita	quartzo	rutilo	Anortoclásio	pirita	andesina	albita	microclino	halita	calcita	gipso
	%													
P1	22.10	7.00	0.00	0.00	2.40	1.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	15.10	16.20	2.10
P2	24.60	8.50	1.71	0.00	3.31	0.30	4.76	1.01	0.00	0.00	0.00	31.01	3.68	2.14
P3	22.78	2.80	0.00	0.00	2.83	0.42	0.00	0.96	0.00	0.00	0.00	31.81	2.70	2.64
P4	26.27	11.00	5.65	0.00	2.97	0.54	2.52	1.15	0.00	0.00	0.00	11.99	1.46	3.43
P5	16.19	14.70	4.99	0.00	3.17	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	28.52	2.85	2.96
P6	24.64	10.20	5.71	0.00	17.39	1.39	0.00	1.1	0.00	0.00	0.00	7.83	0.61	2.68
P7	28.20	11.88	4.93	0.00	3.77	0.89	0.00	1.52	0.00	0.00	0.00	11.74	0.37	1.52
P8	59.03	4.50	12.1	0.00	3.92	0.27	0.00	0.8	0.00	0.00	0.00	5.91	0.05	1.43
P9	59.38	4.50	6.53	0.00	4.49	0.35	0.00	1.85	0.00	0.00	0.00	2.50	0.00	1.12
P10	41.77	6.48	10.6	3.30	8.56	0.80	0.00	0.48	4.12	1.65	6.42	3.96	0.30	1.26

A halita apresentou valor médio de 15,04%, com maior presença nos pontos mais distantes da influência de sedimentos continentais terrígenos e água doce dos canais fluviais. Os pontos P8, P9 e P10 apresentaram os menores teores de halita com 5,91%, 2,50% e 3,96%, respectivamente.

A nontronita apresentou valores mais elevados entre os pontos P1 e P7, exceto em P3. Em P8, P9 e P10 os valores apresentados foram similares. O valor médio deste mineral foi de 8,16%. Os maiores teores de ilita apresentam-se nos pontos P8, P9 e P10, com 12,17%, 6,53% e 10,60%, respectivamente. A ilita também apresentou maiores teores nas proximidades de rios e acúmulo de sedimento continental. Nos pontos P1 e P3 não foi observado a presença deste mineral.

Biotita, andesina, albita e microclino foram observados somente no ponto P10,

próximo ao valão de Araruama. O quartzo apresentou maior teor no ponto P6 (17,39%) seguido do ponto P10 com 8,56%. Nos demais pontos, os teores de quartzo foram similares, variando de 2,40% (P1) a 4,49% (P9). O anortoclásio aparece somente em P2 e P4. A calcita apresentou maior presença entre os pontos P1 (16,20%) e P5 (2,85%), ou seja, com menor influência de águas fluviais e dejetos urbanos. Do ponto P6 ao P10 estão compreendidos os menores teores de calcita. O gipso foi observado em maiores concentrações entre os pontos P1 e P6. Por fim, a pirita foi identificada e apresentou valor máximo de 1,85% em P9 (úmido) e o menor valor em P1 com 0,056%.

Concentração total dos elementos S, Fe e Mn

O maior valor de Fe encontrado foi no ponto P9 (32.314,41 mg kg⁻¹) e o menor valor em P5 (10.459,34 mg kg⁻¹). Os valores de Fe aumentaram de P1 a P10, principalmente a partir do ponto P7. O menor valor de Mn foi observado no ponto P8 (211,90 mg kg⁻¹) e o maior valor em P7 (579,04 mg kg⁻¹). Ao contrário do Fe, o Mn não apresenta tendência de crescimento clara nos pontos mais próximos de regiões que recebem maior aporte de sedimento (pontos P7 a P10).

Tabela 3: Concentração total em mg kg⁻¹ pelo método de digestão total.

	S	Fe	Mn
P1	14171.64	12132.62	223.02
P2	18724.17	12887.52	320.15
P3	19890.50	15263.79	351.78
P4	16837.81	19548.26	443.38
P5	15494.13	10459.34	215.95
P6	14199.52	18319.39	328.36
P7	21694.17	27520.38	579.04
P8	17496.03	22222.22	211.90
P9	27451.37	32314.41	492.26
P10	11389.39	27290.80	264.76

Extração sequencial do Fe e Mn

Fe

Os teores totais extraídos em todas as frações são visivelmente superiores entre os pontos P7 e P10, mais próximos aos valões (Fig. 5). Com relação às frações, a maior concentração do Fe em todos os pontos está na fração residual (Fig. 5), associada a silicatos primários e secundários portadores do elemento, embora existam teores consideráveis do elemento distribuídos em outras frações, sobretudo associado a carbonatos (F2), aos óxidos metaestáveis ferrihidrita e lepidocrocita (F3 e F4, respectivamente), e à pirita (F6), mineral detectado no sedimento pelo DRX. Com relação à fração F2, associada a carbonatos, há um notável aumento nos teores absolutos nos pontos P1, P2, P4, P7 e P9 do período úmido para o período seco. No período seco, os pontos P10, P8, P6, P5, P3 apresentaram depleção de Fe na F2, (Fig. 5). Este aumento foi observado principalmente entre os pontos compreendidos entre P6 e P10, exceto em P8 e também entre nos pontos P1, P2 e P4.

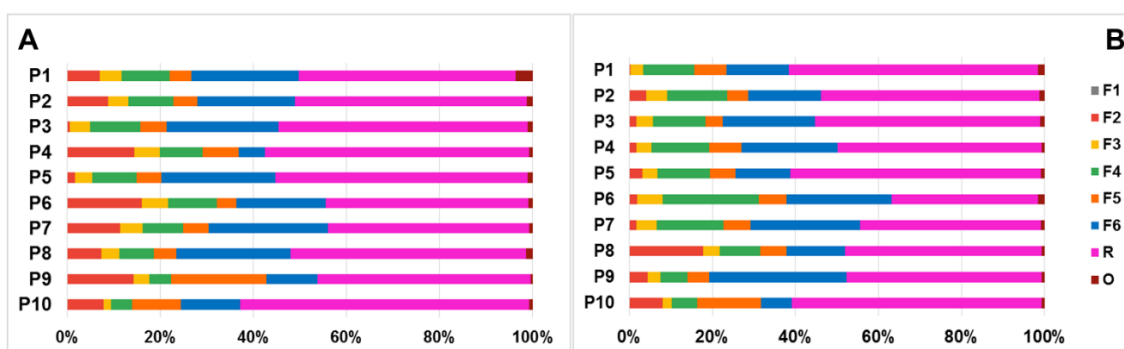


Figura 6 - Fracionamento geoquímico do Fe. (A) período seco e (B) período úmido.

Com relação às frações F3 e F4, observou-se uma participação maior da fração associada à lepidocrocita (F4) no período mais úmido, que decresce à medida que a proporção da fração ligada à ferrihidrita aumenta, no período mais seco. Já a fração F5, associada aos óxidos de maior cristalinidade (goethita e hematita), apresentou-se relativamente constante entre os dois períodos amostrados, com maiores valores absolutos e maior participação nas amostras

próximas aos valões (pontos P8, P9 e sobretudo P10) (Fig. 5).

A fração pirítica (F6) apresentou valores relativamente elevados dentre as frações, sendo bastante representativas, sobretudo, entre os pontos P6 e P10, cujos valores absolutos são superiores aos observados entre os pontos P1 e P5. Uma redução significativa nesses valores foi observado no ponto P9 durante o período seco, enquanto nos demais pontos as participações relativas dessa fração na partição do Fe se mantiveram relativamente constantes. A fração associada à matéria orgânica (O) manteve-se constante nas duas coletas, representando uma fração notavelmente pequena (em termos absolutos e relativos), assim como a fração F1 (trocável) (Fig. 5).

No período úmido, os valores de DOP oscilaram entre 19% (P10) e 63% (P9). Dentre os pontos possivelmente menos antropizados (P1 a P5) o DOP apresentou valores semelhantes principalmente em P1, P2 e P5, com 39,09%, 38,06% e 33,96%, respectivamente. Nos pontos P3 e P4, o DOP foi de 49,60% e 46,18%, respectivamente. Os pontos P6 e P7 apresentaram DOP semelhante ao grupo de pontos de P1 a P5. O DOP no período seco apresentou aumento em seis pontos (P1, P2, P3, P5, P8 e P10). No período úmido, houve inversão dos valores de DOP nos pontos mais próximos de rios, efluentes urbanos, com maior atividade antrópica, pois no ponto P9 houve perda de 68%, no ponto P8, aumento de 89% e no P10, aumento de 80% no DOP. O valor em P9 foi menor do que em P8 e P10. Com adições menores no DOP, os pontos P1, P2 e P3, com 19%, 13% e 7% aumento, respectivamente. O DOP foi menor principalmente em P4 (- 71%), seguido de P9 (- 68%), P6 (- 14%) e P7 (- 3%).

Mn

Com relação às frações, o Mn apresentou uma dinâmica diferente ao longo do período considerado, com acúmulo maior em frações menos estáveis como a trocável (F1) e carbonática (F2). Como esperado, os valores totais obtidos pelo procedimento de extração sequencial são bem inferiores aos de Fe, um elemento muito mais comum nos ambientes terrestres e marinhos.

As frações que mais concentraram o elemento foram as F2 e F6, além da residual, especialmente importante na coleta em período seco. No período úmido, a fração F2 predomina em relação às demais, com exceção dos pontos P7 e P9 (predomínio de F6), e do P10, onde predomina a fração residual. Já no

período mais seco, há um notável aumento da participação da fração F6 em todas as amostras, e das frações F3 e F4 nas amostras P6, P7 e P8. Nas amostras P9 e P10, a fração residual apresenta-se como fração predominante. Outra diferença marcante com relação ao Fe, é a maior presença do elemento associado à matéria orgânica, sobretudo para as amostras P9 e P10, no período úmido.

Os valores de Mn-DTMP, no período úmido, oscilaram entre 24,6% (P1) e 56,6% (P9), com valores máximos observados em P9, P8 e P4. No período seco, houve uma tendência geral de aumento dos valores, com exceção dos pontos P4 e P9, que apresentaram reduções significativas.

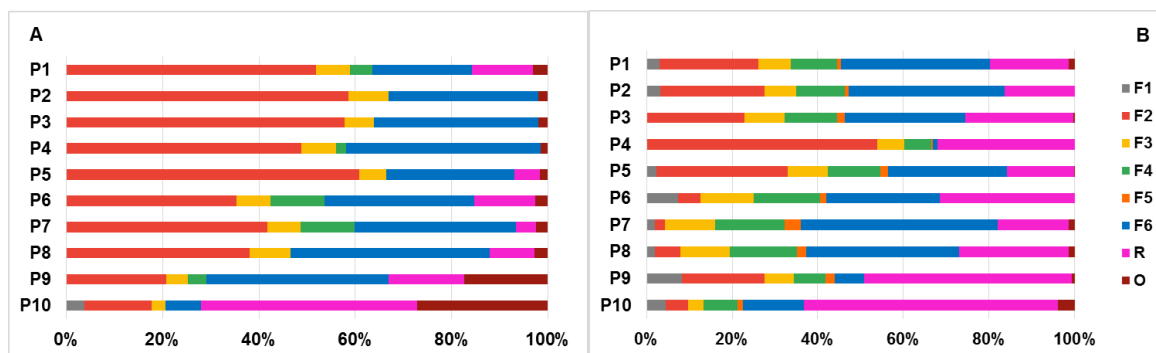


Figura 6 - Extração sequencial do Mn no período úmido (A) e seco (B).

Assim como o Fe, o Mn no período úmido apresentou Mn-DTMP menor no ponto P10, com aumento, de 11,8% no período seco. Mais uma vez, o grupo de P1 a P5 apresentou valores semelhantes no período úmido, com aumento de DTMP no período seco, exceto em P4, que apresentou um declínio de 39,7%. Os pontos P6 e P7 no período úmido apresentam DTMP semelhante, com 36,6% e 35,90%, respectivamente. O ponto P7 apresentou o maior acréscimo no período seco com 20,1% e o ponto P6 apresentou aumento no DTMP de 2,10%.

DISCUSSÃO

Caracterização geral da água e do sedimento

O pH da água (Tabela 1) ficou compreendido, tanto no período úmido como no seco, em uma faixa similar à observada em outros estudos realizados na Lagoa de Araruama (Debenay et al., 2001; Laut et al., 2020). Esses valores

caracterizam a lagoa como alcalina, colocando-a em similaridade com outros corpos lacustres menores encontrados na região, como a Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho (Laut et al., 2017, Nascimento et al., 2019). Aparentemente, não houve um efeito pronunciado do menor aporte de água doce no pH durante o período mais seco, provavelmente devido à baixa taxa de renovação das águas (50% da água renovada a cada 84 dias; Kjerfve et al., 1996; Primo e Bizerril, 2002) e o efeito tampão que ocorre em ambientes ricos em carbonato.

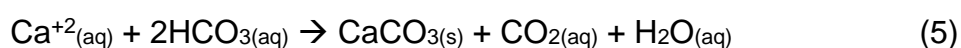
A Sa no período seco apresentou valores mais próximos da Sa da água do mar e o aumento observado no período úmido está de acordo com dados climáticos de precipitação e temperatura, uma vez que no mês (agosto) precedente à primeira coleta (úmido) houve maior precipitação e consequente diluição da água. Em Cotovicz et al. (2021), também na lagoa de Araruama, foram observados maiores valores de Sa no período seco (verão), quando comparados com os valores do período úmido (inverno), porém com faixas maiores de 39,99‰ a 55,55‰ no período úmido, e 62,4‰ a 65,9‰ no período seco. A lagoa de Araruama já apresentou períodos de baixa Sa, devido à intensa eutrofização (Moreira-Turcq, 2000), onde a Sa da lagoa ficou entre 36,1‰ e 46‰. A média no presente estudo foi de 33,67‰ no período úmido e 37,93‰ no período seco. Os valores de Sa indicam que ocorre o processo de concentração dos sais no ambiente e que ocorre variação considerável entre as estações mais secas e úmidas. Além disso o valor médio da Sa é influenciado pelos pontos próximos à foz de rios e valões onde o aporte de água doce é maior.

No sedimento superficial estudado, houve predomínio de ambiente anóxico ($Eh < 100$ mV), propício à redução de SO_4^{2-} , e sub-óxico, propício à redução de oxihidroxidos de Fe e Mn (Fig. 3). As condições redutoras, a presença de sulfato (tabela 1) e Fe no ambiente condicionam a precipitação de sulfetos de Fe, dentre eles a pirita. A partição do Fe indica formação de pirita no ambiente, fato evidenciado pela elevada presença de Fe na fração F6. Além disso, foi observado pico referente à pirita no DRX (Fig. 2) e, em estudo na lagoa de Araruama, foi detectada a presença de bactérias magnetotáticas que sintetizam greigita em seus magnetossomos em regiões com elevada salinidade e propícias à formação de pirita (Abreu et al., 2007). Os valores de Eh corroboram com estudos anteriores sobre a Lagoa de Araruama (Höhn et al., 1986; Abreu et al., 2007; Nascimento et al., 2019).

É importante ressaltar a semelhança de condições físico-químicas com as Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, que se localizam dentro do sistema lagunar da região. Nesses ambientes também ocorre formação de pirita condicionada pela ação de microrganismos que degradam a matéria orgânica. A carbonatação está relacionada à atividade metabólica de microrganismos sulfato-redutores, que podem precipitar carbonatos, como dolomita e calcita, contribuindo para a formação de sedimentação carbonática nessas lagoas hipersalinas-alcálicas. O processo de carbonatação está relacionado à atividade metabólica desses microrganismos que retiram o CO_2 da água, aumentando o pH e favorecendo condições redutoras propícias à formação de sulfetos (Vasconcelos et al., 1997; Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004; Nascimento et al., 2019). Apesar de haver semelhanças, a Lagoa de Araruama é um ecossistema muito maior, com aporte de água doce e sedimentos terrígenos, além de atividade antrópica. As lagoas Brejo do Espinho e Vermelha são consideradas livres de atividade antropogênica, além de maior quantidade de carbonatos, sendo que em algumas regiões e profundidades dessas lagoas, compõem mais de 90% no sedimento. Na lagoa de Araruama, devido à sua extensão, pode-se considerar a presença de diferentes ambientes: mais próximos de aporte de água de rios e valões, maior teor de sedimento fino, regiões com maior incidência de microrganismos (Ramos et al., 2017; Cotovicz et al., 2021). Sendo assim, a variação do teor de carbonato é maior na Lagoa de Araruama.

A dinâmica de precipitação de CaCO_3 na Lagoa de Araruama se relaciona com a temperatura, produção primária de fitoplânctons (fotossíntese), ventos, renovação das águas, concentração de nutrientes orgânicos e inorgânicos na água e no sedimento. Em estudo realizado por Cotovicz et al. (2021), observou-se que um modelo teórico para simulação da precipitação de sais na Lagoa indicou o início da precipitação de carbonatos com Sa em torno de 73‰. Um estudo experimental investigou o caminho de evaporação da água do mar na produção de sal (Ilha Great Inagua - Bahamas) e revelou a ocorrência de precipitação de CaCO_3 em concentrações cerca de 1,8 vezes a da água do mar, equivalente a uma salinidade de 63‰ (McCaffrey et al., 1987), o que seria equivalente a uma salinidade de ~ 53‰ na Lagoa de Araruama. Esse desvio do modelo teórico e de dados experimentais se dá pela dinâmica específica da

lagoa, que recebe nutrientes ricos em matéria orgânica e CO₂ advindos de esgotos e águas fluviais. O aumento do aporte de matéria orgânica, principalmente em zonas mais antropizadas da lagoa condiciona explosões nas populações de fitoplânctons, que aumentam o consumo de CO₂ e a produção primária. A retirada de CO₂ aumenta o pH e favorece a precipitação de CaCO₃ (Cotovicz et al., 2021). Isso explica a precipitação precoce de CaCO₃ (principalmente no verão), quando comparada com modelos que levam somente fatores abióticos em consideração (equação 5).



A salinidade mais elevada medida neste estudo foi no período seco, de ~ 42‰. Este valor está abaixo de ~53‰, que é o previsto para início da precipitação de carbonatos no sistema. Não foi observada variação elevada de pH, demonstrando a capacidade tampão do sistema. Ao observar o equilíbrio químico de espécies de carbono inorgânico em soluções diluídas com S=0, verifica-se que o HCO₃⁻ começa a ocorrer em pH igual a 4,5 e a precipitação de carbonatos em pH 8,3. Em soluções marinhas com Sa = 35‰, esses valores de pH caem para ~4 e ~7 (os valores encontrados no presente estudo estão próximos a 7), respectivamente (Lerman e Mackenzie, 2018). A lagoa de Araruama difere de águas marinhas pelo aporte de sedimento continental de rios e efluentes urbanos, produção primária, fluxo de CO₂ e temperaturas médias que condicionam a precipitação de carbonatos em valores de S de ~52‰. O valor de Sa medido não indica que está ocorrendo precipitação de carbonatos, e que os teores de carbonatos encontrados possivelmente são de uma reserva existente no sedimento, que podem ser advindos de conchas que sofrem processo de intemperismo químico e físico se fragmentando em partículas menores que 2 mm, consideradas na quantificação de CaCO₃.

O CaCO₃ apresenta valores similares aos encontrados em Debenay et al. (2001), que aponta teores de CaCO₃ maiores que 60% em regiões centrais da lagoa. Isso está relacionado com a dinâmica de correntes e acúmulo de sedimentos, que cria regiões com maior presença de sedimento fino mais ao centro da lagoa. Valores elevados de CaCO₃ foram associados a elevados teores de areia no sedimento em (Carvalho et al., 2022). No presente estudo, entretanto, essa

tendência não se confirmou. O ponto P1 apresentou elevado teor de areia, porém baixo teor de CaCO_3 , e o ponto P2 apresentou baixo teor de areia (5,73 %) e $\text{CaCO}_3 > 70$ %. Deve-se observar que, para a determinação de CaCO_3 , as conchas maiores que 2 mm não foram consideradas para a quantificação.

Não foi observada variação considerável nos valores de COT entre os dois períodos. O COT apresentou valores elevados quando comparado a outros ambientes similares à Lagoa. A faixa de COT no sedimento de fundo ficou compreendida entre 2,46% e 8,71% (média de 5,31% \pm 2,00%), considerados altos e similares a ambientes costeiros que recebem poluição, como a baía de Guanabara, que apresentou média de COT de 3,7% no sedimento de fundo (Baptista et al., 2019). Em Clemente (2015), também na Baía de Guanabara, o COT médio foi de 4,4%, relacionado à poluição intensa. Na Lagoa Vermelha, considerada um ambiente livre de atividade antrópica, situada nas proximidades da Lagoa de Araruama, o COT oscilou entre 0,26% e 7,1% (Laut et al., 2017).

Existem células de circulação de água da lagoa que condicionam a parte central como acumulador de sedimento mais fino, matéria orgânica e carbonatos. Nos pontos P2 a P5, a proporção de sedimentos mais finos (silte + argila) foi maior que 60%, corroborando com dados apresentados em Debenay et al. (2001).

A média do COD-A (26,50 mg/L) é muito maior comparada com zonas de estuários, como a do rio Paraíba do Sul, que apresentou menor valor médio em uma estação seca, igual a 2,19 mg/L, e maior valor médio na estação de chuvas, igual a 3,24 mg/L (Krüger et al., 2006).

A mineralização da matéria orgânica por microrganismos é limitada quando a relação C/N é alta (> 30), favorecendo imobilização da matéria. Quando a relação C/N é menor que 20, a mineralização da matéria orgânica é maior e prevalece. Quando está entre 20 e 30 existe um equilíbrio entre mineralização e imobilização (Fontanine et al., 2003). A correlação entre COD e N foi de 0,77 ($p < 0,05$), evidenciando o processo de mineralização e consequente aumento de COD. A correlação entre CaCO_3 e N no período úmido foi de 0,90 ($p < 0,05$), e 0,44 ($p < 0,05$) no período seco, uma correlação forte que evidencia que a precipitação de carbonatos é favorecida quando a relação C/N é menor.

As concentrações dos elementos presentes na água corroboram com o esperado para os dois períodos amostrados (Tabela 1). No período seco, houve maior concentração dos elementos mais abundantes, como Na, Mg e S, sendo

especialmente notável a elevada concentração de Na, duas vezes superior ao encontrado no período úmido. No período úmido, a concentração de Fe foi abaixo do limite de detecção (0,1 mg/L), enquanto no período seco ficou acima do limite de detecção nos pontos P2, P6 e P9. A dinâmica do ferro na água nas duas estações é consistente com os dados de precipitação pluviométrica. Uma vez que a água está mais concentrada, os elementos na solução podem precipitar na coluna d'água, principalmente o Fe forma compostos minerais de solubilidade baixa.

Dinâmica do Fe

Há um considerável aumento nos teores totais de Fe extraídos pelo procedimento sequencial, dos pontos P1 a P10, com notável e progressivo aumento dos pontos P7 a P10, mais próximos das zonas de aporte de sedimentos continentais. A figura 8 ilustra as médias dos valores p-totais de Fe para cada ponto estudado

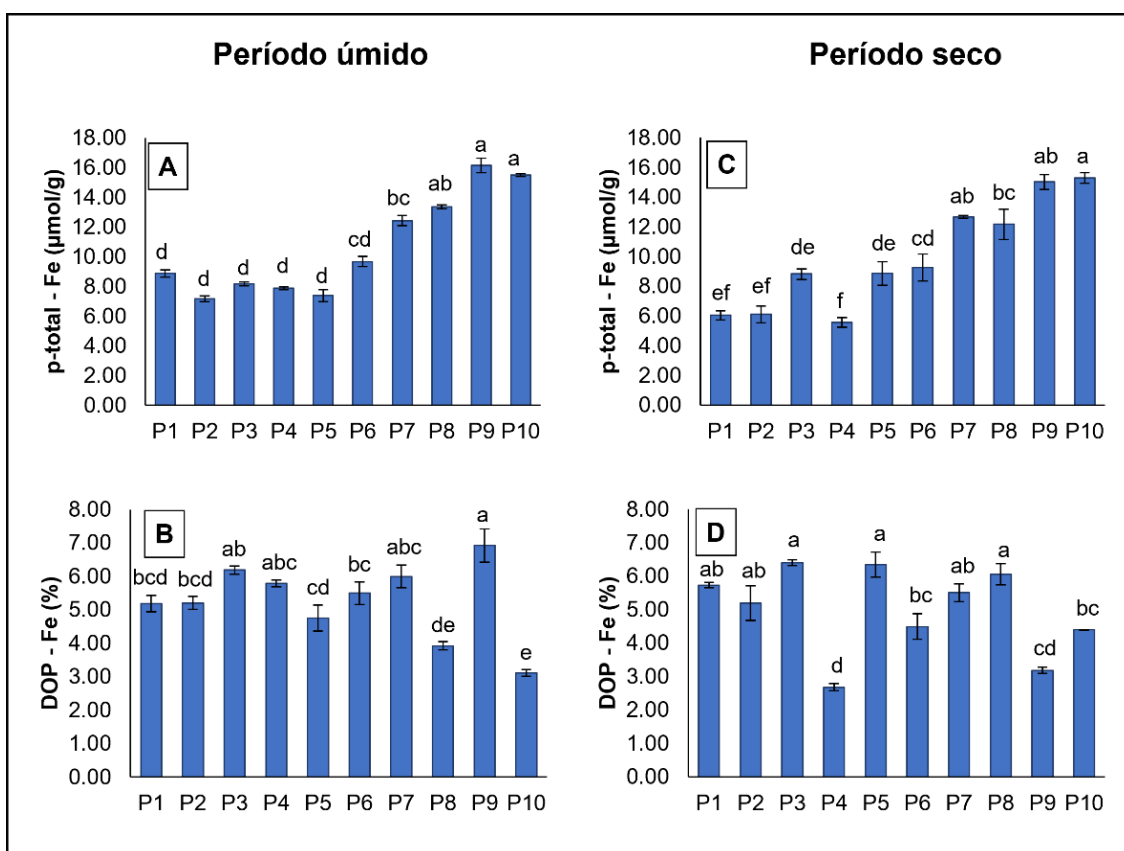


Figura 7 - Raiz quadrada dos p-totais do Fe no período úmido (A) e seco (B). Variação de DOP no período úmido (C) e seco (D). As letras presentes em cada média representam o teste de Tukey a $p < 0,05$.

Observa-se, nos períodos úmido e seco, o enriquecimento de Fe nos pontos mais próximos de aporte de sedimento terrígeno (P7 a P10) continental, caracterizando regiões distintas em relação à concentração total de Fe. O ponto P6 pode ser considerado um intermediário em relação ao enriquecimento de sedimento continental (Tabela 3).

Ao comparar os valores totais de Fe pelo método de digestão total da amostra (tabela 2), observou-se que a recuperação do metal na extração sequencial foi baixa, variando de ~18% no P4 a 49,4% no ponto P10. A extração sequencial não recuperou quantidades significativas do elemento, provavelmente porque há muito Fe associado à nontronita, um filossilicato férrico formado em condições marinhas e estuarinas, presente na faixa de 7-15% na assembleia mineral (Tabela 1), bem como minerais primários acessórios não detectados no DRX, e que não são totalmente dissolvidos com o procedimento de digestão total utilizando o HF (uma das etapas da extração sequencial). Em uma lagoa no arquipélago de Nova Caledônia, que recebe grande montante de sedimentos continentais ricos em oxihidróxidos de ferro, argilominerais, e sedimentos de origem vulcânica (silicatos) e marinhas (carbonatos), com condições físico-químicas semelhantes à Lagoa de Araruama, foram observados valores entre 478,11 e 1271,4 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Fe total em amostras de sedimento superficial e os principais hospedeiros de Fe são filossilicatos trioctaédricos 1:1 ricos em Fe(II) (crisotila e verdelita/berthierina), bem como filossilicatos dioctaédricos 2:1 ricos em Fe (III) (nontronita e glauconita). A estabilidade de minerais ricos em Fe na região se deve a condições óxicas/subóxicas no sedimento superficial e a eventos de reoxidação devido à ressuspensão do sedimento provocada pela baixa profundidade da coluna d'água (Merrot et al., 2019). Esses dados ajudam entender a baixa recuperação do Fe na Lagoa de Araruama e a maior presença de Fe na fração residual, de 49,94% no período úmido e 50,50% no período seco.

Os valores de Eh medidos no sedimento do presente estudo estão na faixa subóxica/anóxica, o que favorece a formação de pirita. O Eh da água está em faixa óxica (tabela 1), portanto na interface água/sedimento pode ocorrer uma zona óxica/subóxica que favorece a estabilidade desses minerais ricos em Fe, o que justifica a elevada presença do metal na fração residual. A quantificação dos

minerais (tabela 1) indicou a presença de nontronita em até 12% no sedimento. Esse mineral pode ser atribuído como o principal portador de Fe na fração residual na lagoa de Araruama. Em uma lagoa costeira da Tunísia, com sedimentação carbonática (~30 % de carbonatos), pH em faixas alcalinas, que recebe efluentes urbanos e industriais, o valor médio de Fe total encontrado em sedimentos superficiais foi de 747,20 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e a maior parte do Fe também presente na fração residual (34%) (Abidi et al., 2022). Na lagoa costeira Albufera, na Espanha, o valor médio de Fe total foi de 286,51 $\mu\text{mol g}^{-1}$, em estudo realizado para investigação do impacto ambiental de metais no ambiente. O teor total máximo de Fe a partir de digestão total da amostra, foi observado no ponto P10 (578,65 $\mu\text{mol g}^{-1}$) e o valor médio foi de 354,48 $\mu\text{mol g}^{-1}$. A Lagoa da Tunísia recebe 5500 m^3/dia de água, incluindo água de cidades, resíduos industriais e chuvas. Na lagoa de Araruama esta entrada de água é de aproximadamente 67000 m^3/dia (Kjerfve et al., 1996). A população residente nos arredores da Lagoa da Tunísia é maior, além disso recebe efluentes industriais. Isso justifica o teor de Fe mesmo com menor aporte de sedimentos.

A fração de óxidos ($\Sigma\text{F3}+\text{F4}+\text{F5}$) no período úmido representou, em média, 23,80% e 20,2% no período seco, demonstrando condições similares em relação à ocorrência de minerais da Lagoa em Nova Caledônia, que também recebe oxihidróxidos de Fe continental. As condições mais secas favorecem a redução dos oxihidróxidos, diminuindo a concentração do metal na fração dos óxidos. Os oxihidróxidos também podem ter origem marinha, onde geralmente estão presentes em camadas superficiais oxidadas como Fe (III) e em camadas mais profundas como Fe(II) (Huerta-Díaz et al., 2011). Nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho foi reportada ocorrência de oxihidróxidos de Fe, em sua grande maioria autigênica, pois estas lagoas não recebem aporte continental significativo de sedimentos, principalmente em camadas superficiais onde o predomínio de Fe incorporado foi nos oxihidróxidos de ferro de baixa cristalinidade (F3 e F4), facilmente reduzíveis nas camadas superficiais, sendo observada a transferência de Fe para as camadas mais profundas, na forma de Fe^{+2} , incorporado na fração pirita (Barbosa, 2020).

Assim como os valores totais, a fração dos óxidos ($\Sigma\text{F3}+\text{F4}+\text{F5}$) também apresentara maiores concentrações nas proximidades de rios e aporte de resíduos urbanos. Isso fica mais evidente através da correlação negativa e forte

entre a fração de óxidos e a profundidade da coluna d'água, que é -0,88/úmido e -0,93/seco ($p < 0,05$). O maior acúmulo ocorre nas regiões próximas ao aporte continental de sedimento, onde a atividade microbiana redutora pode ser desfavorecida devido à oxigenação na água e a ressuspensão do sedimento, o que contribui para a estabilidade dos minerais portadores de Fe, como os óxidos de Fe(III) e os silicatos portadores de Fe(III) (da fração residual) nessas áreas da lagoa.

As frações F3 e F4 representam os óxidos metaestáveis, com baixa cristalinidade. A maior concentração das frações F3 e F4 na partição do Fe indica uma zona de interface onde processos de oxidação e redução acontecem em certo equilíbrio. Isso fica evidenciado pela relação da concentração total de enxofre (S) com F4 de 0,90/seco, com F3 de 0,48/úmido e 0,80/seco ($p < 0,05$), ou seja, onde a concentração de S é elevada as concentrações de óxidos metaestáveis também tendem a ser. Esse dado evidencia a influência do enxofre no ciclo do Fe, uma vez que à medida que a concentração de S aumenta, ocorre favorecimento das condições de formação de formas reduzidas de Fe, e mostra a redução gradativa dos oxihidróxidos de alta cristalinidade provenientes de sedimentos terrígenos (F5 - goethita/hematita) para formas de baixa cristalinidade (ferrihidrita e lepidocrocita). Isso fica mais evidente no período seco, onde as correlações são muito maiores em F3 e F4. A fração de óxidos tem correlação positiva com todas as demais frações, incluindo F1 (0,46, $p < 0,05$) e F2 (0,60/úmido e 0,94/seco, $p < 0,05$). Correlações fortes e positivas de 0,85 com a fração residual e 0,87 com a fração orgânica ($p < 0,05$), indicam que o maior aporte de Fe provém de origem continental na forma de oxihidróxidos e na composição de minerais presentes na fração residual, principalmente. A correlação entre os óxidos e a fração F6 é positiva, (0,46/úmido e 0,75/seco) indicando que o Fe presente na pirita tem origem nos oxihidróxidos de Fe e que no período seco ocorre migração dos óxidos para F6, devido ao favorecimento de condições redutoras.

Tabela 4 - Distribuição do Fe nas frações geoquímicas

	Úmido	Seco
P1	R>F6>F4>F5>F3>O>F2>F1	R>F6>F4>F2>F3>F5>O>F1
P2	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F6>F4>F2>F3>F5>O>F1
P3	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1
P4	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F2>F4>F5>F6>F3>O>F1
P5	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1
P6	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F6>F2>F4>F3>F5>O>F1
P7	R>F6>F4>F5>F3>F2>O>F1	R>F6>F2>F4>F5>F3>O>F1
P8	R>F2>F6>F4>F5>F3>O>F1	R>F6>F2>F4>F5>F3>O>F1
P9	R>F6>F4>F5>F2>F3>O>F1	R>F5>F2>F6>F5>F3>O>F1
P10	R>F5>F2>F6>F4>F3>O>F1	R>F6>F5>F2>F4>F3>O>F1

Após a fração residual, a fração F6 (pirítica) foi dominante em todos os pontos (tabela 4), exceto em P8/úmido e P4/seco, representando valor médio de 20,0% no período úmido e 20,40% no período seco, mostrando a importância do processo de piritização na dinâmica do Fe no ambiente. Destaca-se a migração do metal nos dois períodos de coleta. No período úmido, a segunda fração dominante foi a F6, exceto em P8 e P10. No ponto P8, a fração F2 foi maior que a F6.

O Fe na fração F2 tem possivelmente relação com a formação da siderita (FeCO_3). Em ambientes suboxícos/anóxicos hipersalinos ricos em Fe, a principal via de formação da siderita está relacionada com a oxidação da matéria orgânica (por bactérias sulfato redutoras), redução do Fe^{+3} para Fe^{+2} , mas também pode ocorrer através da oxidação de sulfetos de Fe, como FeS liberando Fe(II) que pode reagir com íon carbonato para formar a siderita (Pye et al., 1990; Kamran et al., 2020). Neste caso, a siderita pode se formar no P8 pela oxidação de sulfetos, dentre eles a pirita, ou por condições que favoreçam a redução direta do Fe, pois em condições óxicas/subóxicas a formação da siderita é favorecida em detrimento da pirita, pois o sulfato não é reduzido nessa faixa de potencial. É possível que tenha se formado pela oxidação, pois o período úmido foi marcado por chuvas e o ponto P8 fica na foz de um rio, o que condiciona oxigenação da água e consequente oxidação de sulfetos. Essa evidência é reforçada pela migração do Fe da F2/úmido para F6/seco. No período seco, o oxigênio dissolvido diminui e as condições de formação de pirita são favorecidas. No ponto P10, a migração ocorre da fração F5 (goethita e hematita) para F6

(tabela 4). No período seco, as condições redutoras favorecem a formação de Fe reduzido e ocorre migração para F6. Neste período, a F5 é a terceira fração dominante, evidenciando que os oxihidróxidos foram gradativamente reduzidos da fração F5 para F6 neste ponto (tabela 4). A fração F4 foi a terceira mais dominante em todos os pontos exceto em P8 e P10 no período úmido. Nos pontos P6 e P7, ocorre migração de F4 para F2 confirmando condições mais redutoras nestes pontos no período seco. Baseados nesses dados, pode-se afirmar, de maneira geral, que no período seco ocorre migração de frações com Fe oxidado (F3, F4, F5) para reduzidas (F6 e F2). Neste caso, não se considerou a fração residual, pois ela pode conter Fe(III) e Fe(II).

Os valores de DOP no ambiente se assemelham a regiões onde ocorre processo de sulfato-redução e o Fe está intimamente relacionado com a dinâmica do enxofre e, também, com o carbono no ambiente. O DOP observado se assemelha ao encontrado em manguezais, onde existe intensa atividade de bactérias sulfato redutoras e elevado teor de Fe em frações reduzidas como a F6 (Ferreira et al. 2007, Queiroz et al., 2022). Em estudo realizado na lagoa de Antinioti na costa da Grécia, observou-se elevados valores de DOP (86%) em regiões mais profundas do sedimento (Botsou et al., 2016). No presente trabalho, foram encontrados valores elevados de DOP, principalmente nos pontos P9 (> 60% no período úmido) e P8, P3 e P5 (> 50% no período seco). O DOP está relacionado com o teor de matéria orgânica, a presença de Fe, sulfetos e anoxia (Huerta-Diaz e Morse, 1992). Sendo assim, uma hipótese razoável é de que o DOP aumente com o aporte de matéria orgânica.

A correlação de DOP com COT no período úmido foi $p = + 0,31/\text{úmido}$ e $0,27/\text{seco}$, uma correlação não significativa ($p < 0,05$), sendo assim não se pode associar diretamente a presença de COT com DOP. Isso ocorre possivelmente por conta da elevada presença de Fe na fração residual (~50%) e somente ~20% de Fe na fração F6. Desta forma, mesmo com valores elevados de COT, o DOP ainda é limitado pela quantidade de Fe reativo que não é considerada no cálculo de DOP, ou seja, aquele presente na fração residual.

A relação COT/N, pode dar informações sobre o tipo de matéria orgânica. A correlação entre DOP e COT/N no sedimento é positiva de 0,52, mostrando que

existe uma relação do tipo de matéria orgânica com a eficiência do DOP. O DOP apresentou correlação negativa com a fração F2 de -0,43 no período úmido e -0,46 no período seco, o que ajuda a explicar o comportamento do Fe na fração carbonática. Em condições subóxicas, pode haver preferência de formação da siderita, pois a sulfato redução é limitada pelo Eh. O DOP apresentou correlação forte e positiva com o teor total de enxofre no sedimento (determinados via digestão total de 0,83 (tabela 3). Isso mostra que os valores de DOP são coerentes com esperado, pois o enxofre pode ser um limitante no processo de piritização.

Dinâmica do Mn

O Mn apresentou comportamento distinto ao Fe em relação aos valores p-totais. No período úmido, o Mn esteve presente majoritariamente na fração F2, exceto em P9 e P10 (Tabela 5). Em ambientes costeiros, com faixa de Eh entre 1000 mV a -800 mV, a solubilidade do Mn é controlada por carbonatos (Glasby et al. 1999). O Eh para redução de oxihidróxidos de Fe e Mn é maior que o Eh necessário para redução de sulfato. Sendo assim, em condições subóxicas, pode haver formação de carbonato de manganês.

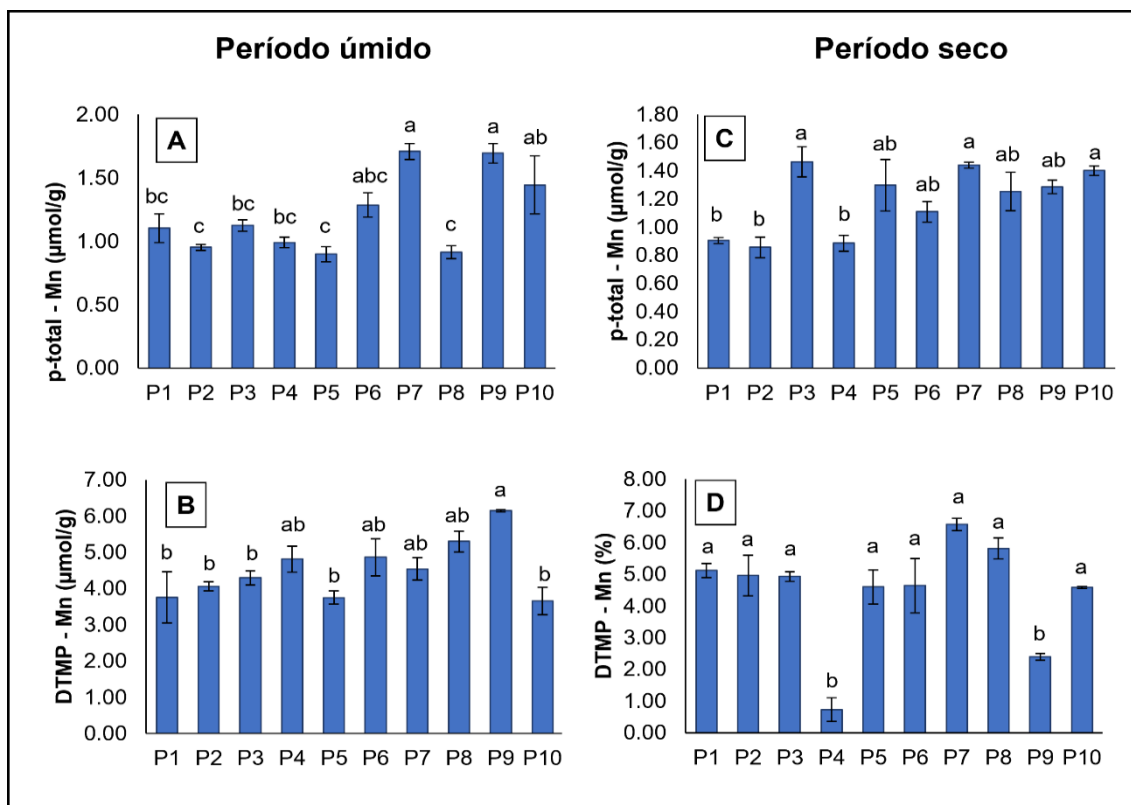


Figura 8 - Raiz quadrada dos p-totais do Mn no período úmido (A) e seco (B). Variação de DTMP no período úmido (C) e seco (D). As letras presentes em cada média representam o teste de Tukey a $p < 0,05$.

Quando o Eh no sedimento indica anoxia, ocorre redução do sulfato e consequente formação de sulfetos de Fe, pois quando os oxidróxidos de Fe e Mn são reduzidos em zonas de anoxia ou subanoxia, o Mn ainda tende a formar carbonato de manganês ($MnCO_3$) no ambiente, pois os sulfetos de Fe têm menor solubilidade que sulfetos de manganês (MnS : $pK_{ps} = -1,3$, FeS : $pK_{ps} = -2,95$; mackinawita: $pK_{ps} = -3,75$; greigita: $pK_{ps} = -4,1$; pirita: $pK_{ps} = -15,4$) (Berner 1984). Sendo assim, existe uma preferência de formação de sulfetos de Fe em detrimento de sulfetos de Mn (ambiente com anoxia). Quando o DOP atinge aproximadamente 40% (por volta de 6,3 na fig. 7), o Mn-DTMP aumenta, pois é nesta etapa que a concentração de Fe reativo diminui e o Mn presente na fração F2 pode migrar para fração pirítica F6 (Morse e Luther, 1999).

Ao analisar o manganês (Mn) no período seco, observou-se migração significativa de Mn da fração F2 (carbonatos) para a fração F6 (pirítica) nos pontos P1, P2, P3, P6, P7, P8 e P10 (Tabela 4). Esses mesmos pontos apresentaram valores de DOP em torno de 40 % na Figura 7, indicando esgotamento da fração de sulfetos de Fe reativos e início da precipitação de

sulfetos de Mn a partir do Mn(II) liberado da fração carbonatada (Morse & Luther, 1999; Berner, 1984). A correlação positiva entre DOP e Mn-DTMP (Mn na fração piritica) foi de +0,56 no período úmido e +0,87 no período seco ($p < 0,05$), confirmando o comportamento esperado de migração do Mn conforme aumenta o grau de piritização—fenômeno mais pronunciado no período seco (Morse & Luther, 1999). No ponto P9, entretanto, verifica-se comportamento inverso: durante o período úmido, o DOP atingiu 63,0 % e o Mn-DTMP foi de 56,6 %, enquanto no período seco o DOP caiu para 20,4 % e o Mn-DTMP para 13,5 %. Esse decréscimo concomitante sugere oxidação de pirita e liberação de Fe(II) e Mn(II) para frações mais móveis em condições menos redutoras (Berner, 1984; Morse & Luther, 1999). O ponto P10 apresenta forte dominância da fração residual, indicando aporte de material de origem continental (silicatos e óxidos estruturais), mas ainda assim houve migração de Mn da fração F2 para F6 no período seco, seguindo a tendência dos demais pontos, embora com valores absolutos de Mn-DTMP inferiores à fração residual (Abidi et al., 2022).

Tabela 5 - Distribuição do Mn nas frações geoquímicas

	ÚMIDO	SECO
P1	F2>F6>R>F3>F4>O>F1=F5	F6>F2>R>F4>F3>F1>O>F5
P2	F2>F6>F3>O>F4=F1=F5=R	F6>F2>R>F4>F3>F1>F5>O
P3	F2>F6>F3>O>F4=F1=F5=R	F6>R>F2>F4>F3>F1>F5>O
P4	F2>F6>F3>F4>O=F1=F5=R	F2>R>F3>F4>F6>F5>F1=O
P5	F2>F6>F3>R>O>F4=F1=F5	F2>F6>R>F4>F3>F1>F5>O
P6	F2>F6>R>F4>F3>O>F1=F5	R>F6>F4>F3>F1>F2>F5>O
P7	F2>F6>F4>F3>R>O>F1=F5	F6>R>F4>F3>F5>F2>F1>O
P8	F2>F6>F4>F3>R>O>F1=F5	F6>R>F4>F3>F2>F5>F1>O
P9	F6>F2>O>R>F3>F4>F1=F5	R>F2>F1>F4>F6>F3>F5>O
P10	R>O>F2>F6>F1>F3>F4=F5	R>F6>F2>F4>F1>O>F3>F5

De maneira geral, quando o Fe migra de frações reduzidas ou oxidadas para formar pirita, ocorre o mesmo processo com o Mn, pois o DOP aumenta e conseqüentemente o Mn-DTMP. O valor médio Fe na Lagoa de Araruama está retido principalmente na fração residual (~50%), e ~20% na fração F6, isso indica que o Fe pode ser um limitante para formação de pirita, sendo assim o Mn-DTMP é favorecido para valores de DOP a partir de ~40%. Este valor pode variar,

dependendo do ambiente e da disponibilidade de Fe reativo, pois grandes quantidades de Fe reativo impedem a formação de sulfeto de manganês (MnS) (Otero e Macias, 2003).

A análise de componentes principais (PCA) indicou dois fatores principais combinados controlando a variância dos dados, sendo 72,11% no período úmido (Componente 1 = 47,26% e Componente 2 = 24,85%), e 70,07% no período seco (Componente 1 = 52,49% e Componente 2 = 17,58%) (Fig. 10). No período úmido, um claro agrupamento foi observado a partir da correlação com as variáveis COT, N, COD-S e CaCO₃, principalmente, envolvendo as amostras dos pontos P1 a P5, o que confirmou a relação da parte central da lagoa com maiores teores de carbono e maiores profundidades, como descrito anteriormente por Debenay et al. (2001). Todas as frações do Fe e do Mn correlacionaram-se negativamente com os pontos de P1 a P5 e positivamente com os pontos P6 a P10, evidenciando novamente o enriquecimento dos metais nessas regiões. Destaca-se a correlação positiva do ponto P9 com e com o Eh. O ponto P9 apresentou maior valor de DOP no período úmido e as correlações fortes e positivas com a Fração F6 e com Eh corroboram com estes dados. Além disso, o ponto P9 tem correlação positiva com as frações metaestáveis de ferrihidrita e lepidocrocita (F3 e F4), demonstrando existir neste ponto uma zona de redução/oxidação do Fe e conseqüente migração do metal entre as camadas.

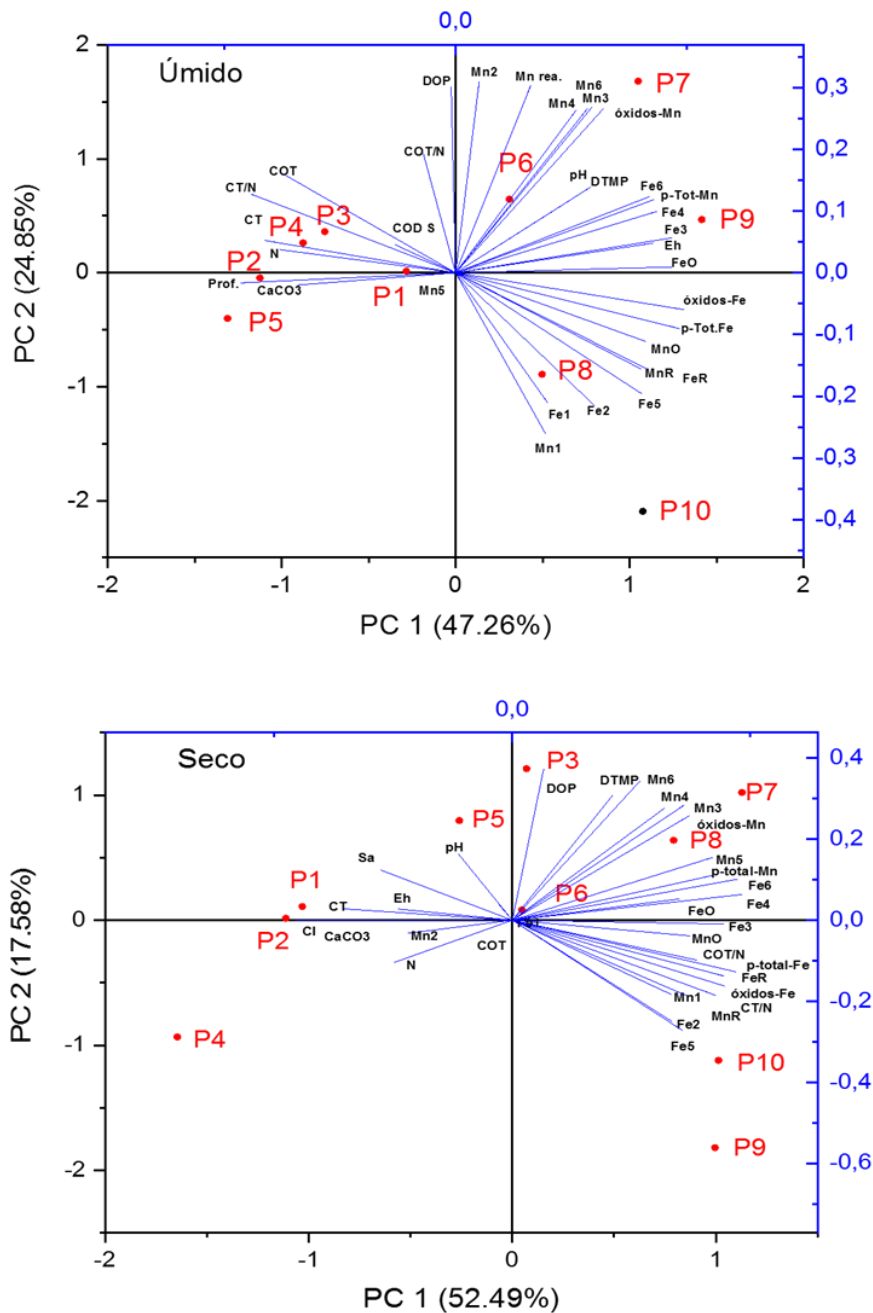


Figura 9 - Análise de Componentes Principais nos dois períodos de coleta. Cada metal na figura é representado pelo seu símbolo seguido da identificação da fração correspondente. Ex.: Fe1 é o ferro presente na fração trocável. MnR é o manganês presente na fração residual.

No período seco, observa-se o deslocamento dos pontos P3 e P5, em direção a correlações positivas com as frações e os teores pseudo-totais dos metais. Neste período, o pH e Eh se correlacionam positivamente com os pontos mais centrais da lagoa, ao contrário do período úmido, justificado pelo aumento do DOP e DTMP na região central da lagoa. O ponto P8, no período úmido, esteve

positivamente associado a frações de Fe e no período seco está mais correlacionado com as frações de Mn, pois houve aumento da concentração de Mn no período seco.

CONCLUSÕES

A caracterização físico-química da Lagoa confirmou condições de salinidade elevada, sedimentação carbonática, formação de sulfetos e a presença de sedimentação terrígena. Além disso, há enriquecimento de Fe nas regiões próximas a zonas com maior atividade antropogênica.

Os teores totais de Fe indicam que o metal prevalece em maiores concentrações nas bordas da lagoa em regiões próximas a aporte de sedimento terrígeno, principalmente em P8, P9 e P10. O Fe encontra-se em sua maioria presente na fração residual na composição de filossilicatos, principalmente nontronita. Em condições mais secas, ocorre migração do ferro das frações de óxidos para frações onde o Fe está reduzido como a fração de carbonatos e da pirita. Quando as condições se demonstraram subóxicas, o Fe tende a se associar aos carbonatos, pois o potencial não favorece a redução do sulfato para sulfeto e assim reagir com Fe para formar sulfetos de Fe, dentre eles a pirita.

O Mn não apresentou comportamento como Fe em relação aos valores totais. Não foi observado maior enriquecimento em regiões com maior atividade antrópica. Destaca-se pela presença do metal na fração de carbonatos. Mesmo em condições anóxicas, o Mn tende a associar-se a carbonatos, pois os sulfetos de Fe são menos solúveis e precipitam primeiro em detrimento dos sulfetos de Mn. Somente quando o DOP atinge ~40% o Mn-DTMP começa a aumentar. Isto foi observado na migração da fração carbonática para pirítica no período seco na Lagoa de Araruama.

No sedimento superficial, existe interface onde ocorre redução e reoxidação de óxidos de Fe e Mn, demonstrado pelo fracionamento dos óxidos em que a fração F3 é dominante, indicando que são óxidos recentemente precipitados. Os óxidos estão mais presentes em regiões menos profundas da lagoa, pois a coluna d'água é menor, facilitando a difusão do oxigênio até a interface com o sedimento, aumentando a estabilidade dos óxidos nestas regiões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, F., Martins, J. L., Silveira, T. S., Keim, C. N., de Barros, H. G. L., Filho, F. J. G.; Lins, U. (2007). 'Candidatus Magnetoglobus multicellularis', a multicellular, magnetotactic prokaryote from a hypersaline environment. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 57(6), 1318-1322.

Álvarez-Iglesias, P.; Rubio, B. (2008). The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: application to the assessment of toxic risk. *Marine Pollution Bulletin*, 56(5), 973-983.

Baptista Filho, L. S., Baptista Neto, J. A., Alves Martins, M. V.; Geraldês, M. C. (2019). Sources of pollutants in the northern/northeast area of Guanabara Bay (SE, Brazil) since the late nineteenth century using lead isotopes and metals concentrations. *Journal of Sedimentary Environments*, 4(3), 332-349.

Barbosa, J., M., P., Dinâmica geoquímica de metais-traço (Fe, Mn, Cu e Zn) em lagoas hipersalinas-alcálinas na costa do Rio de Janeiro, Brasil. 2023. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2022.

Bartlett, R. J.; Ross, D. S. (1988). Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 52(4), 1191-1192.

Berner, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268(1), 1–23.

Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(4), 605-615.

Bish, D. L.; Howard, S. A. (1988). Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Applied Crystallography*, 21(2), 86-91.

Boateng, I., Mitchell, S., Couceiro, F., & Failler, P. (2020). An investigation into the impacts of climate change on anthropogenic polluted coastal lagoons in

Ghana. *Coastal Management*, 48(6), 601-622.

Botsou, F., Godelitsas, A., Kaberi, H., Mertzimekis, T. J., Goettlicher, J., Steininger, R.; Scoullou, M. (2015). Distribution and partitioning of major and trace elements in pyrite-bearing sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Chemie der Erde – Geochemistry*, 75(2), 219–236.

Braga, C. Z. F., Vianna, M. L., & Kjerfve, B. (2003). Environmental characterization of a hypersaline coastal lagoon from Landsat-5 Thematic Mapper data. *International Journal of Remote Sensing*, 24(16), 3219-3234.

Budakoglu, M., Karaman, M., Kumral, M., Zeytuncu, B., Doner, Z., Yildirim, D. K.; Gumus, L. (2018). Risk assessment of trace metals in an extreme environment sediment: shallow, hypersaline, alkaline, and industrial Lake Acıgöl, Denizli, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 1-27.

Carvalho, C. L. T., Vicente, M. de C., Pontes, G. C., Borges de Carvalho, A. C., Soares de Mello Guimarães, T. C., Medeiros, H., Pontes, J.; Wasserman, J. C. (2022). Assessment of the trophic processes considering different depths in a hypersaline lagoon – Araruama Lagoon – RJ. *Geochimica Brasiliensis*, 23(5), 1–18.

Castro, M. S.; Bonecker, A. C. T.; Valentin, J. L. (1999). Ichthyoplankton of a permanently hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Tropical Ecology*, 40(2): 221–227.

Clemente, I. M. M. M., da Silva, F. S., Laut, L. L. M., Frontalini, F., da Costa, V. L., da Conceição Rodrigues, M. A.; Martins, M. V. A. (2015). Biochemical composition and foraminiferal content of sediments for determining bottom sector environments in Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Coastal Research*, 31(5), 1190-1204.

Cloern, J. E. (2001). Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Marine ecology progress series*, 210, 223-253.

Cotovicz, L. C. Jr., Knoppers, B. A., Régis, C. R., Tremmel, D., Costa-Santos, S.;

Abril, G. (2021). Eutrophication overcoming carbonate precipitation in a tropical hypersaline coastal lagoon acting as a CO₂ sink (Araruama Lagoon, SE Brazil). *Biogeochemistry*, 156(2), 231–254

Debenay, J. P., Geslin, E., Eichler, B. B., Duleba, W., Sylvestre, F.; Eichler, P. (2001). Foraminiferal assemblages in a hypersaline lagoon, Araruama (RJ) Brazil. *The Journal of Foraminiferal Research*, 31(2), 133-151.

Dillenburg, S. R., Hesp, P. A.; Vital, H. (2009). The Mesotidal Barriers of Rio Grande do Norte. Springer Berlin Heidelberg. (pp. 289-324).

Doebelin, N.; Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Applied Crystallography*, 48(5), 1573-1580.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P.; Macías, F. (2007). Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*, 142(1-2), 36-46.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P.; Macías, F. (2007). Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 484-491.

Forghani, G., Moore, F., Lee, S., & Qishlaqi, A. (2009). Geochemistry and speciation of metals in sediments of the Maharlu Saline Lake, Shiraz, SW Iran. *Environmental Earth Sciences*, 59, 173-184.

Fortin, D., Leppard, G. G., & Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4391-4404.

Glasby, G. P.; Schulz, H. D. (1999). Eh Ph diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and as under seawater conditions: application of two new types of eh ph diagrams to

the study of specific problems in marine geochemistry. *Aquatic geochemistry*, 5, 227-248.

Höhn, A., Tobschall, H. J.; Maddock, J. E. L. (1986). Biogeochemistry of a hypersaline lagoon east of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, 58(1-2), 175-185.

Huerta-Diaz, M. A.; Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2681-2702.

IBGE, C. (2014). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE. Senso Demográfico.

Jørgensen, B. B.; Kasten, S. (2006). Sulfur cycling and methane oxidation. In *Marine geochemistry* (pp. 271-309).

Kennish, M. J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental conservation*, 29(1), 78-107.

Kjerfve, B. (1986). Comparative oceanography of coastal lagoons. In *Estuarine variability*. Academic Press. (pp. 63-81).

Kjerfve, B. (1994). Chapter 1 coastal lagoons. *Elsevier oceanography series*, 60, 1-8.

Kjerfve, B. (Ed.). (1994). *Coastal Lagoon Processes* (Elsevier Oceanography Series, Vol. 60). Elsevier.

Kjerfve, B., Ribeiro, C. H. A., Castro, B. M. (1990). Hydrology and salt balance in a large hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 30(1), 37–52.

Kjerfve, B., Schettini, C. A. F., Knoppers, B., Lessa, G., & Ferreira, H. O. (1996). Hydrology and salt balance in a large, hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, coastal and shelf science*, 42(6), 701-725.

Krüger, G. C. T., Carvalho, C. E. V., Ferreira, A. G., Gonçalves, G. M., Truccolo, E. C., & Schettini, C. A. F. (2003). Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica*, 25(1), 27-33.

Laut, L., Martins, M. V. A., Frontalini, F., Ballalai, J. M., Belart, P., Habib, R.; Figueiredo, M. D. S. L. (2017). Assessment of the trophic state of a hypersaline-carbonatic environment: Vermelha Lagoon (Brazil). *PLoS One*, 12(9).

Laut, L., Vilar, A., Belart, P., Clemente, I., Fontana, L., Pereira, E.; Ballalai, J. (2020). Organic matter compounds as a tool for trophic state characterization in a hypersaline environment: Araruama Lagoon, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 97, 102403.

Laut, L., Vilar, A., Belart, P., Clemente, I., Fontana, L., Pereira, E.; Ballalai, J. (2020). Organic matter compounds as a tool for trophic state characterization in a hypersaline environment: Araruama Lagoon, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 97, 102403.

Lerman, A., & Mackenzie, F. T. (2018). Carbonate minerals and the CO₂-carbonic acid system. In S. L. Goldstein & S. Hemelrijk (Eds.), *Encyclopedia of Geochemistry* (pp. 206–226).

McCaffrey, M. A., Lazar, B.; Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(5), 928–938.

McGranahan, G., Balk, D., & Anderson, B. (2007). The rising tide: assessing the risks of climate change and human settlements in low elevation coastal zones. *Environment and Urbanization*, 19(1), 17–37.

Mee, L. D. (1978). Coastal lagoons. *Chemical oceanography*, 7, 441-490.

Merrot, P., Juillot, F., Noël, V., Lefebvre, P., Brest, J., Menguy, N.; Morin, G. (2019). Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 689, 1212-1227.

Moreira, N. F., Walter, L. M., Vasconcelos, C., McKenzie, J. A.; McCall, P. J. (2004). Role of sulfide oxidation in dolomitization: sediment and pore-water

geochemistry of a modern hypersaline lagoon system. *Geology*, 32(8), 701-704.

Moreira-Turcq, P. F. (2000). Impact of a low salinity year on the metabolism of a hypersaline coastal lagoon (Brazil). *Hydrobiologia*, 429, 133-140.

Morse, J. W., & Luther Iii, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3373-3378.

Morse, J. W.; Luther Iii, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3373-3378.

Morse, J. W.; Luther Iii, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20), 3373-3378.

Nascimento, G. S., Eglinton, T. I., Haghypour, N., Albuquerque, A. L., Bahniuk, A., McKenzie, J. A.; Vasconcelos, C. (2019). Oceanographic and sedimentological influences on carbonate geochemistry and mineralogy in hypersaline coastal lagoons, Rio de Janeiro state, Brazil. *Limnology and Oceanography*, 64(6), 2605-2620.

Nascimento, G. S., Eglinton, T. I., Haghypour, N., Albuquerque, A. L., Bahniuk, A., McKenzie, J. A.; Vasconcelos, C. (2019). Oceanographic and sedimentological influences on carbonate geochemistry and mineralogy in hypersaline coastal lagoons, Rio de Janeiro state, Brazil. *Limnology and Oceanography*, 64(6), 2605-2620.

Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Romero, R. E., Marques, A. G. B., Otero, X. L.; Bernardino, A. F. (2013). Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp-farming effluents. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(9), 7393–7407.

Otero, X. L.; Macias, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61, 247-268.

Otero, X. L.; Macias, F. (2003). Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*, 62(1), 59-86.

Pye, K., Dickson, J. A. D., Schiavon, N., Coleman, M. L., & Cox, M. (1990). Formation of siderite-Mg-calcite-iron sulphide concretions in intertidal marsh and sandflat sediments, north Norfolk, England. *Sedimentology*, 37(2), 325-343.

Queiroz, H. M., Bragantini, I. O. B. F., Fandiño, V. A., Bernardino, A. F., Barcellos, D., Ferreira, A. D.; Ferreira, T. O. (2022). Degraded mangroves as sources of trace elements to aquatic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 181, 113834.

Ramos, V. M., Castelo-Branco, R., Leão, P. N., Martins, J., Carvalhal-Gomes, S., Sobrinho da Silva, F.; Vasconcelos, V. M. (2017). Cyanobacterial diversity in microbial mats from the hypersaline lagoon system of Araruama, Brazil: An in-depth polyphasic study. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1233.

Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, 2(2), 65-71.

Rodrigues-Filho, J. L., Pimenta, V. R. A., Teixeira, C. R., Daura-Jorge, F. G., & Netto, S. A. (2023). From ecological functions to ecosystem services: linking coastal lagoon biodiversity with human well-being. *Hydrobiologia*.

Shaaban, N. A., El-Rayis, O. A., Hamdan, A. M.; Shreadah, M. A. (2021). Metal bioavailability, toxicity, and ecological risk due to sediments of a lately rehabilitated lake (Mariut, Egypt). *Environmental Monitoring and Assessment*, 193, 450.

Sikora, W. B., & Kjerfve, B. (1985). Factors influencing the salinity regime of Lake Pontchartrain, Louisiana, a shallow coastal lagoon: Analysis of a long-term data set. *Estuaries*, 8, 170-180.

Souza, M.F.L.; Kjerfve, B.; Knoppers, B.A.; Landim de Souza, W.F.;

Damasceno, R. N. (2003) Nutrient budgets and trophic state in a hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5–6): 843–858.

Souza, M. F., Kjerfve, B., Knoppers, B., de Souza, W. F. L., & Damasceno, R. N. (2003). Nutrient budgets and trophic state in a hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5-6), 843-858.

Specchiulli, A., Cilenti, L., D'Adamo, R., Fabbrocini, A., Guo, W., Huang, L; Magni, P. (2018). Dissolved organic matter dynamics in Mediterranean lagoons: the relationship between DOC and CDOM. *Marine Chemistry*, 202, 37-48.

Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., & Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

Trevisan, C., L; de Carvalho V., M.; Cugler de Pontes, G., Borges de Carvalho, Â. C., Soares de Mello Guimarães, T. C., Pontes, J.; Cesar Wasserman, J. (2022). Short term assessment of nutrients and physicochemical parameters considering different depths in a hypersaline lagoon-Araruama Lagoon-RJ. *Geochimica Brasiliensis*, 36.

Valiente, N., Pangerl, A., Gómez-Alday, J. J., & Jirsa, F. (2022). Heavy metals in sediments and greater flamingo tissues from a protected saline wetland in central Spain. *Applied Sciences*, 12(12), 5769.

van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J. C. F., & McKenzie, J. A. (2002). Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*, 489(287), 287.

van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J. C. F.; McKenzie, J. A. (2002). Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*, 485, 35-49.

Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J. A., Visscher, P. T., Bittermann,

A. G., van Lith, Y. (2006). Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: modern Precambrian relics?. *Sedimentary Geology*, 185(3-4), 175-183.

Vasconcelos, C.; McKenzie, J. A. (1997). Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of sedimentary Research*, 67(3), 378-390.

Walter, J. M., De Oliveira, L. S., Tschoeke, D. A., Meirelles, P. M., Neves, M. H. C. B., Batista, D., Thompson, F. L. (2021). Metagenomic insights into ecosystem function in the microbial mats of a large hypersaline coastal lagoon system. *Frontiers in Marine Science*, 8, 715335.

Warthmann, R., Vasconcelos, C., Sass, H.; McKenzie, J. A. (2005). *Desulfovibrio brasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulfate-reducing bacterium from Lagoa Vermelha (Brazil) mediating dolomite formation. *Extremophiles*, 9, 255-261.

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TRAÇO (As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn) NA LAGOA HIPERSALINA-ALCALINA DE ARARUAMA – RJ BRASIL

RESUMO

As lagoas costeiras são ecossistemas importantes, porém vulneráveis a impactos naturais e antrópicos. A Lagoa de Araruama, no estado do Rio de Janeiro, Brasil, é a maior lagoa hipersalina permanente do mundo e enfrenta diversos desafios, como poluição por esgotos, redução da salinidade e diminuição dos recursos pesqueiros. A Lagoa de Araruama é um ecossistema de grande importância ecológica e socioeconômica, abrigando uma diversidade de peixes, camarões e plâncton. No entanto, o crescimento populacional não planejado e a especulação imobiliária têm aumentado o despejo de dejetos urbanos e o aporte de água doce na lagoa, gerando degradação ambiental. Estudos anteriores indicam que a lagoa tem passado por um processo de eutrofização, com mudanças significativas em seu estado trófico. Este estudo teve como objetivo investigar o fracionamento de elementos traço no sedimento superficial da lagoa e avaliar seu enriquecimento, mobilidade e toxicidade. Os resultados indicaram que os elementos As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn apresentaram enriquecimento antropogênico nos sedimentos da lagoa, principalmente nos pontos próximos ao aporte de sedimentos continentais e efluentes. O índice de geoacumulação (I_{geo}) mostrou que a maioria dos metais apresentou contaminação moderada, com destaque para o Ba, que atingiu níveis altos a muito altos em alguns pontos. O fator de contaminação (C_f) também revelou contaminação moderada a elevada para esses elementos. A extração sequencial dos metais nos sedimentos indicou que a matéria orgânica desempenha um papel importante na dinâmica desses elementos, sendo uma via de transporte e acumulação. Os metais Cu, Ba e Zn, em particular, apresentaram forte associação com a fração orgânica, especialmente durante o período seco, quando ocorre um aumento do aporte de efluentes. Isso sugere que a matéria orgânica proveniente de fontes antrópicas, como esgotos domésticos, é uma importante rota de entrada desses metais no sistema. As fontes antropogênicas desses metais traço incluem a utilização de pigmentos de tintas, resíduos hospitalares (como o sulfato de bário, usado em exames de radiocontraste) e esgotos domésticos. Esses aportes parecem estar concentrados nas regiões mais próximas às descargas de efluentes e rios, levando a um enriquecimento local desses elementos. Os resultados evidenciam a necessidade de medidas de gestão para reduzir o aporte de poluentes à lagoa e mitigar os impactos sobre este importante ecossistema costeiro. Ações como melhorias no saneamento básico, tratamento de efluentes e controle de descargas de resíduos sólidos e líquidos podem ser essenciais para a preservação da Lagoa de Araruama. Além disso, o monitoramento contínuo da qualidade do sedimento e da água é fundamental para subsidiar a tomada de decisões e a implementação de políticas públicas voltadas à conservação deste ambiente.

ABSTRACT

Coastal lagoons are valuable ecosystems, yet vulnerable to various types of impacts, whether natural or resulting from human activities. The Araruama Lagoon, located in the state of Rio de Janeiro, Brazil, is considered the largest permanent hypersaline lagoon in the world, and faces a series of challenges, such as sewage pollution, salinity reduction, and a decline in fishery resources. This important ecosystem harbors a great diversity of fish, shrimp, and plankton, being of significant ecological and socioeconomic relevance. However, unplanned population growth and real estate speculation have intensified the discharge of urban waste and the input of freshwater into the lagoon, leading to its environmental degradation. Previous studies indicate that the Araruama Lagoon has been undergoing a process of eutrophication, with significant changes in its trophic state. The present study investigated the fractionation of trace elements in the surface sediments of the lagoon, evaluating their enrichment, mobility, and toxicity. The results revealed that the elements Pb, Ba, Cu, and Zn exhibited anthropogenic enrichment, particularly at the points near the input of continental sediments and effluents. The geoaccumulation index (I_{geo}) showed that most of the metals presented moderate contamination, with Ba standing out, reaching high to very high levels in some regions. The contamination factor (C_f) also indicated moderate to high contamination for these elements. The sequential extraction of metals in the sediments revealed that organic matter plays a fundamental role in the dynamics of these elements, acting as a transport and accumulation pathway. Metals such as Cu, Ba, and Zn, in particular, showed a strong association with the organic fraction, especially during the dry season, when there is an increase in the input of effluents. This suggests that organic matter from anthropogenic sources, such as domestic sewage, is an important route for the entry of these metals into the system. The anthropogenic sources of these trace elements include the use of paint pigments, hospital waste (such as barium sulfate, used in radiocontrast examinations), and domestic sewage. These inputs appear to be concentrated in the regions closest to effluent and river discharges, resulting in a localized enrichment of these elements. The results highlight the need to adopt management measures to reduce the input of pollutants into the Araruama Lagoon and mitigate the impacts on this important coastal ecosystem. Actions such as improvements in basic sanitation, effluent treatment, and control of solid and liquid waste discharges can be essential for the preservation of this environment.

INTRODUÇÃO

As lagoas costeiras representam aproximadamente 13% das áreas costeiras globais e são frequentemente impactadas por fenômenos naturais e atividades humanas. Elas se formam devido à presença de barreiras permanentes entre o oceano e o continente (Kjerfve et al., 1996, Vicente et al., 2021) e, quando a renovação da água é limitada, ocorre a concentração de sais, resultando em um ambiente hipersalino (Kjerfve et al., 1996). Além de serem ecossistemas importantes com alta biodiversidade (Basset et al., 2008), as lagoas costeiras são consideradas locais ideais para a habitação humana, com 14,4% da população mundial vivendo próximo a esses ambientes (Kjerfve et al., 1994, Cotovicz et al., 2021). No entanto, elas têm enfrentado desafios devido às intensas atividades humanas, especialmente urbanização e descarga de esgoto (Knoppers e Kjerfve, 1999, Boateng et al., 2020, Cotovicz et al., 2021, Rodrigues et al., 2021).

A Lagoa de Araruama é considerada a maior lagoa hipersalina em estado permanente do mundo, classificada como *choked lagoon* (Lagoa sufocada), pois possui somente um canal que recebe água do oceano. Ela é uma lagoa hipersalina perene que progrediu em condições climáticas severamente secas, com salinidade média de 52‰ (Kjerfve, 1986), sendo um importante ecossistema, com grande diversidade de peixes (mais de 30 espécies), além de camarões e plânctons. A população aproximada em seu entorno é de 566.461 habitantes (IBGE, 2014) e as principais atividades econômicas atualmente são a pesca e o turismo. O crescimento populacional não planejado e a especulação imobiliária aumentaram o despejo de dejetos urbanos e o aporte de água doce na lagoa, gerando degradação ambiental, como poluição por esgotos, diminuição da salinidade, redução do espelho d'água, lixo doméstico e hospitalar, poluição por óleo e diminuição de peixes e camarões (Primo e Bizerril, 2002). Além disso, a lagoa teve um salto no conteúdo de carbono presente em seu corpo d'água, devido ao aumento da produção primária provocado pelo aporte de nutrientes (Mello, 2007; Guerra, 2008). O ambiente vem sendo monitorado e estudado há pelo menos três décadas e alguns estudos mostram que a lagoa tem recebido, nutrientes suficientes para que ocorram mudanças

significativas em seu estado trófico. Na literatura existem índices que podem determinar o estado trófico da lagoa, sendo registrado, nesse intervalo, desde estados eutróficos a hipereutróficos (Campanelli e Molisani, 2019).

Nas lagoas costeiras, os poluentes sofrem uma série de transformações, tais como precipitação, floculação e sedimentação. Esses processos podem potencialmente aumentar a toxicidade dos compostos e prolongar o seu tempo de permanência na coluna de água e no sedimento, além de eventualmente estarem envolvidos na autigênese de minerais. Em ambientes costeiros sedimentares como estuários, manguezais e lagoas, ocorrem, geralmente uma gama de minerais autigênicos específicos do ambiente. A presença de sulfato da água marinha, aliado à baixa disponibilidade de oxigênio no sedimento, condiciona a formação de sulfetos por bactérias anaeróbicas. Dentre eles, está a pirita, que é um importante acumulador de metais traço em ambientes anóxicos. Em contrapartida, mudanças na estratificação redox podem oxidar a pirita e liberar metais no ambiente (Otero et al., 2009; Huerta-Diaz et al., 2011). Para estudar a partição, a mobilidade e a toxicidade de metais em corpos d'água e sedimentos, têm sido utilizados métodos de extração sequencial para determinar em que fases minerais um metal está associado no ambiente e podendo prever sua mobilidade e dinâmica no ambiente. Para avaliação da toxicidade e enriquecimento de metais traço em sequências sedimentares, como os sedimentos de fundo de lagoas, lagos e estuários, têm sido utilizadas ferramentas como os índices de contaminação, amplamente utilizados para avaliar as relações entre concentrações de metais traço em sedimentos e efeitos biológicos adversos (Hernández e Martín 2015; Pignotti et al., 2018; Gabriel et al., 2020; Mna et al., 2022).

Este estudo parte da premissa que a lagoa de Araruama sofre impacto antropogênico considerável, haja vista os dados de eutrofização. Desta maneira, o aporte de sedimento continental e efluentes de esgoto e rios transportam elementos traço para o ambiente. O objetivo do presente estudo foi estudar a participação de metais traços no sedimento superficial da lagoa e avaliar o enriquecimento e a toxicidade de elementos traço no ambiente.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A Lagoa de Araruama está localizada na Região dos Lagos, no estado do Rio de Janeiro – Brasil (Fig. 1). Mede aproximadamente 200 km² (Kjerfve, et al., 1990) e está associada aos municípios de Araruama, Arraial do Cabo, Cabo Frio, São Pedro d’Aldeia e Iguaba Grande. A baixa renovação de sua água condiciona o ambiente como hipersalino, com salinidade variando entre 35‰ e 56‰ ao longo do ano, sendo a maior lagoa costeira hipersalina em estado permanente do mundo (Castro et al., 1999).

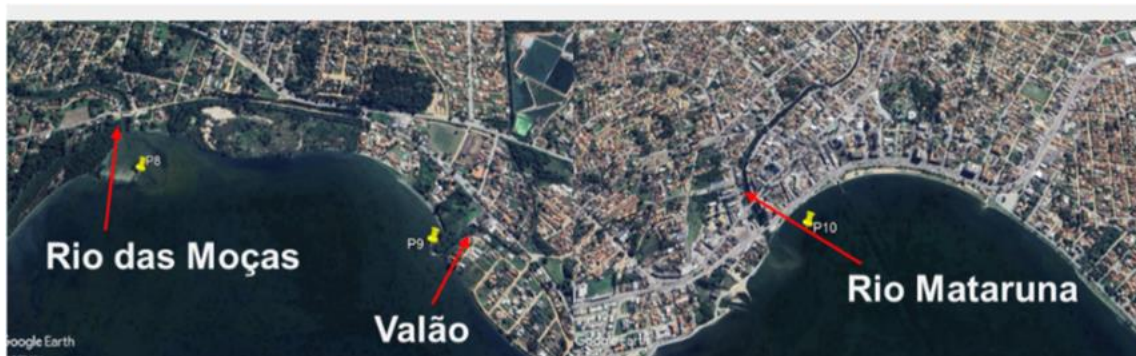
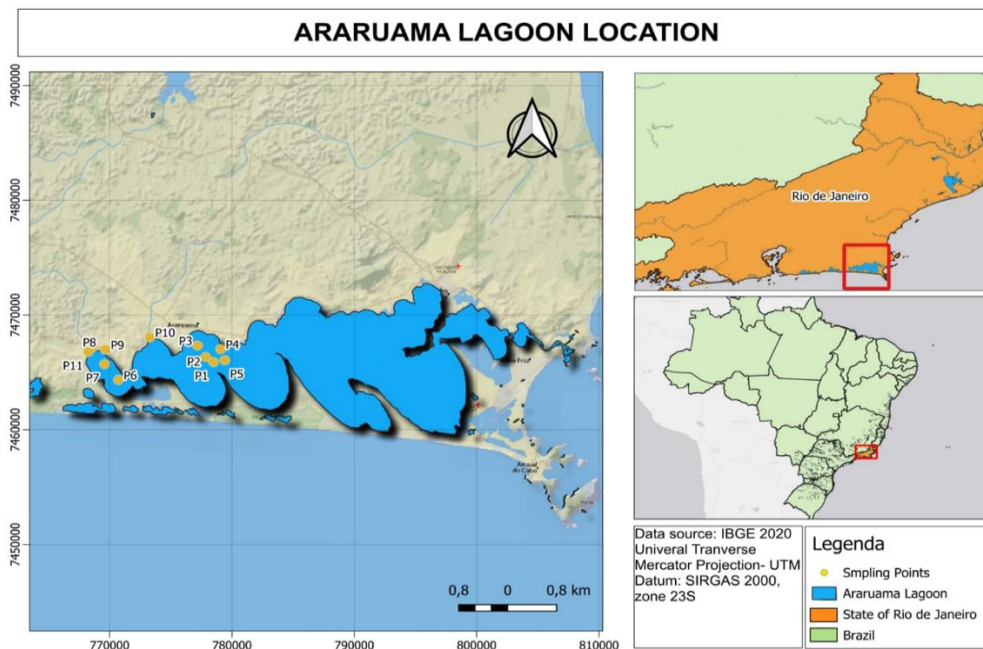


Figura 10 - Localização da Lagoa de Araruama (superior). Detalhe dos efluentes nos pontos P8, P9 e P10 (inferior).

A profundidade média da lagoa é de 2,5 m, com máxima de 17 m e áreas mais rasas entre variando 0,5 m a 1,5 m de profundidade (Souza et al., 2003). A média de precipitação anual é menor que a média de evaporação anual, favorecendo a hipersalinidade (Dillenburg et al., 2009). Para informações mais detalhadas a respeito da Lagoa, ver a seção *Área de estudo* do primeiro capítulo.

Os resultados das análises físico-químicas gerais (pH, Eh, salinidade), a caracterização química geral do sedimento e a análise mineralógica encontram-se no primeiro capítulo, assim como os dados climáticos dos períodos de coleta. Os teores de carbono orgânico e inorgânico também se apresentam no capítulo 1 e foram utilizados no capítulo 2 em análises estatísticas e nas discussões. Também foi realizada extração sequencial dos metais, assim como procedido no capítulo anterior.

Amostragem

A amostragem considerou onze pontos de coleta (P1 a P11) (Fig. 1). Além dos dez pontos considerados para estudo da dinâmica do Fe e Mn (capítulo 1), coletou-se mais um ponto utilizando um trado tipo napoleão e obteve-se um testemunho com 71 cm de profundidade para comparação dos níveis de concentração dos metais com valores de referência, na profundidade entre 60 a 71 cm.

Caracterização da água

A concentração de metais na água foi determinada nas amostras acidificadas em HNO₃, após filtração em filtro de papel quantitativo, com auxílio de um kitasato e bomba de vácuo, sendo determinada por ICP-OES, em equipamento Thermo Scientific iCAP 6300.

Metais totais no sedimento

Amostras de sedimento foram maceradas, peneiradas (< 0,05 mm) e, posteriormente, foi realizada digestão das amostras pelo método descrito em

USEPA (1994), SW-846, 3051a para obtenção de extratos. A concentração dos metais (As, Cu, Ni, Pb, Ba e Zn) foi obtida pela leitura do extrato em ICP-OES Thermo Scientific iCAP 6300.

Avaliação ambiental

Avaliação segundo índice de geoacumulação

O grau de poluição nos sedimentos foi avaliado pelo índice de geoacumulação I_{geo} , conforme definido por Müller (1969) (Equação 1).

$$I_{geo} = \frac{\log_2 C_n}{1,5 B_n} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde C_n é a concentração do metal na amostra e B_n é a concentração do metal em valor de referência ou *background*. Neste caso, escolheu-se para representar B_n uma amostra de profundidade entre 62 a 71 cm retirada do testemunho coletado à parte das 10 amostras superficiais, assumindo-se que as concentrações dos metais não sofreram impacto significativo.

Avaliação de acordo com fator de contaminação (C_f) e grau de contaminação (C_d)

O fator de contaminação (C_f) é utilizado para avaliar a possível entrada antrópica de metais nos sedimentos (Hakanson, 1980). Isso é expresso matematicamente na Equação 2.

$$C_f = \frac{C_n}{B_n} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde C_n é a concentração do metal na amostra e B_n é a concentração do metal em valor de referência ou *background*, com a mesma amostra mencionada na equação 1.

O Índice de Carga Poluente (PLI) (Equação 3) é obtido dos fatores de Contaminação (C_f). O PLI do local é calculado obtendo a raiz n dos nC_f s obtidos para todos os metais em cada ponto. O PLI foi desenvolvido por Tomlinson et al. (1980). Onde $PLI > 1$ indica poluição.

$$PLI = \sqrt[n]{Cf1 * Cf2 * Cf3 * ... * Cfn} \quad (\text{Eq. 3})$$

O grau de contaminação (C_d) é soma da contribuição de cada Cf no mesmo ponto (Equação 3) é usado para avaliar o excesso de elementos monitorados em amostras de sedimentos (Hakanson, 1980) (Equação 4):

$$mC_d = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Cf \quad (\text{Eq. 4})$$

Fator de enriquecimento (Ef)

O fator Ef é calculado pela equação 5:

$$Ef_{Me} = \left(\frac{(Me/Al)_{AMOSTRA}}{(Me/Al)_{REFERENCIA}} \right) \quad (\text{Eq. 5})$$

O Al é um elemento-traçador com alta concentração natural, é o segundo metal mais abundante na crosta terrestre, apresentando elevados teores em diversos materiais geológicos, baixa contaminação antrópica e possui fontes naturais predominantes, com mínima interferência de atividades humanas em sua distribuição ambiental, ausência de fracionamento significativo. Durante os processos de intemperismo e transporte, o Al não sofre fracionamento relevante, mantendo suas proporções relativamente constantes. Constância das proporções na crosta: As razões Al/outros elementos na crosta terrestre apresentam-se estáveis, facilitando a utilização deste metal como traçador geoquímico (Huerta-Diaz et al., 2011).

Avaliação de acordo com o risco ecológico potencial (REP)

O índice de Hakanson é uma ferramenta de diagnóstico para avaliar o risco ecológico potencial (REP) para fins de controle e ajuda a determinar quais corpos d'água e substâncias precisam de atenção especial. Esta metodologia baseia-se no pressuposto de que a sensibilidade dos sistemas aquáticos depende da sua

produtividade (Vowotor et al., 2014). O REP é expresso matematicamente pela equação 6:

$$E_R^I = T_R^I * C_f^i \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde T_R^i é o fator de resposta tóxica do metal para uma determinada substância. Os valores de cada elemento estão em ordem crescente: Zn = 1 < Cr = 2 < Cu = Pb = Ni = 5 < As = 10 < Cd = 30 < Hg = 40. Este valor de T_R^i leva em consideração a concentração de metais em rochas, plantas e animais. C_f^i é o fator de contaminação. A soma dos riscos potenciais individuais (RI) é o risco potencial para aquele corpo de água específico. Matematicamente, RI é expresso pelo somatório dos E_r dos metais na Equação 7:

$$Ri = \sum_r^E i \quad (\text{Eq. 7})$$

O Quociente de Diretriz de Qualidade de Sedimentos (SQG-Q) (Equação 8), conforme delineado por Long e MacDonald (1998), constitui um indicador de avaliação do risco ecológico, derivando seu valor da intersecção entre a concentração do metal na amostra e o Nível de Efeito Provável (PEL). O Nível de Efeito Provável (PEL-Q) é definido como a relação entre a concentração do contaminante na amostra e o valor correspondente do PEL. Conforme descrito por Buchman (2008), os valores de PEL estão estabelecidos em miligramas por quilograma para os seguintes metais: Cd (4,2), As (41,6), Cr (160), Cu (108), Pb (112) e Zn (271). SQG-Q \leq 1 Não impactado; 0,1 < SQG-Q < 1 Impacto moderado; SQG-Q \geq 1 Potencial altamente impactado para observação de efeitos biológicos adversos.

$$SQGQ = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PELQ = \frac{[Contaminante]}{PEL} \quad (\text{Eq. 8})$$

Extração sequencial

Foi utilizado um procedimento combinado proposto por Tessier et al. (1979), Huerta-Díaz e Morse (1992) e Fortín et al. (1993), adaptado para sedimentos anóxicos ricos em sulfetos (Otero e Macías, 2002; Ferreira et al., 2007). Foram pesados dois gramas de sedimento úmido em duplicata para cada amostra, sendo a umidade descontada por método gravimétrico após secagem em estufa. Abaixo, estão descritas as etapas que separam as frações operacionalmente definidas:

Fração 1 (F1) – Metais Trocáveis extraídos com uma solução de $MgCl_2$ 1M + NaOH 0,1 M em pH 7,0.

Fração 2 (F2) – Metais associados a carbonatos extraídos com 30 mL Acetato de sódio 1 M + ácido acético 0,1 M com posterior agitação de 5h em pH 5,0 a 30°C.

Fração 3 (F3) – Metais associados à ferrihidrita, extraídos com 30 mL de 0,04 hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25%(v/v) com posterior agitação de 6h a 30°C.

Fração 4 (F4) – Metais associados à lepidocrocita, extraídos com 30 mL de 0,04 hidroxilamina 0,04 M + ácido acético 25% (v/v) com posterior agitação de 6h a 96°C.

Fração 5 (F5) – Metais associados à goethita/hematita, extraídos com 20 mL de citrato de sódio 0,25 M + bicarbonato de sódio 0,11 M + 3 g de ditonito de sódio com agitação de 30 minutos a 75°C.

Fração 6 (F6) – Metais associados à pirita, extraídos com HNO_3 65% (v/v) com agitação de 2h e lavagem com água deionizada por 15 min.

Fração residual (R) – Metais associados a silicatos, extraídos com 30 ml de ácido fluorídrico (HF) 10 M + ácido bórico com posterior agitação de 16 horas e agitação 8 horas após adição de ácido bórico.

Fração orgânica (O) – Metais associados à parte da matéria orgânica, extraídos com 15 ml de H_2SO_4 com posterior agitação de 2h.

Métodos estatísticos

Testes e procedimentos estatísticos foram utilizados para explorar as relações entre as variáveis e estações. Realizou-se o teste de Tukey com 5% de

significância para avaliar as médias de concentrações pseudo-totais (Σ frações) de cada ponto para inferir se existe diferença significativa entre as médias dos pontos considerados mais antropizados daqueles mais distantes de descartes e que recebam sedimento continental. As correlações entre as variáveis foram definidas por meio da matriz de correlação de Pearson. Foi realizada análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*) para averiguar o comportamento das variáveis nos dois anos de coleta.

RESULTADOS

Caracterização química da água

Os metais traço presentes na água encontram-se na tabela 1. As demais propriedades físico-químicas encontram-se na tabela 1 do primeiro capítulo. No período úmido, o arsênio (As) não foi detectado na coluna d'água em nenhum ponto de coleta. No período seco, a concentração do metal foi detectada nos pontos P5, P6, P9 e P10. Foram encontradas concentrações pequenas, na faixa de ng L^{-1} nos pontos P5 (6 ng L^{-1}), P6 (9 ng L^{-1}), P10 (5 ng L^{-1}). O ponto P9 apresentou a maior concentração de As no período seco de 12 ng L^{-1} .

Tabela 1. Concentração de metais traços presentes na água, (ng L^{-1}), nas áreas próximas aos pontos de coleta de sedimento de fundo. U – dado do período úmido. S – dado do período seco. nd - abaixo do limite de quantificação. na - ponto não amostrado

	As		Cu		Ni		Ba		Pb		Zn	
	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S	U	S
P1	nd	nd	19	10	46	10	73	54	nd	nd	254	97
P2	nd	nd	10	4	5	nd	57	53	nd	nd	381	67
P3	nd	nd	9	6	27	nd	52	54	nd	nd	233	141
P4	nd	nd	11	4	22	nd	52	54	nd	nd	218	88
P5	nd	6	3	na	13	na	51	na	nd	nd	288	na
P6	nd	9	6	3	26	nd	58	53	nd	nd	245	120
P7	na	nd	na	8	na	nd	na	50	na	nd	na	67
P8	na	nd	na	4	na	nd	na	55	na	nd	na	147
P9	nd	12	4	5	36	nd	57	55	nd	nd	205	21
P10	nd	5	nd	2	35	nd	56	53	nd	nd	313	100

O cobre (Cu) apresentou concentrações similares nos dois períodos de coleta, com a maioria dos valores na ordem de ng L^{-1} . No ponto P10 o metal ficou abaixo

do limite de detecção. O níquel (Ni) foi detectado em todos os pontos amostrados no período úmido, com concentrações compreendidas entre 5 ng L⁻¹ no ponto P2 e 46 ng L⁻¹ no ponto P1. No período seco, o metal não foi detectado na coluna d'água, exceto no ponto P1, com 10 ng L⁻¹.

O Bário foi detectado nos dois períodos de coleta, com concentrações muito similares em todos os pontos, com valores próximos a 53 ng L⁻¹. O ponto P1, no período úmido, apresentou maior concentração, com 73 ng L⁻¹. O Zn foi o metal com maiores concentrações detectadas na água, principalmente no período úmido, onde a concentração do metal foi pelo menos o dobro na maioria dos pontos, com máximo de 381 ng L⁻¹ para o período úmido no ponto P2, e máximo de 147 ng L⁻¹ para o período seco no ponto P8. Não foi observado tendência de enriquecimento dos metais na água em pontos considerados mais antropizados. O Pb não foi detectado em nenhum período de coleta estudado.

Concentração total dos elementos As, Ba, Ni, Cu, Zn no sedimento de fundo

A tabela 2 apresenta as concentrações totais, em mg kg⁻¹, dos metais no sedimento. O ponto P11 é a amostra de base de um testemunho para ser utilizado como referência de concentrações pré-industriais, coletada na profundidade de 60 -71 cm. O Al foi utilizado como normalizador geoquímico por ser um elemento conservador, que não é afetado por mudanças nas condições ambientais.

Tabela 2: Concentração total, em mg kg⁻¹, pelo método de digestão total. * testemunho considerado para valores pré-industriais. ** O Al foi o metal escolhido como referência

	As	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Al **
<i>P1</i>	4,261	33,294	8,065	9,259	43,170	42,075	17.747,909
<i>P2</i>	5,644	43,064	7,870	9,002	50,894	45,787	16.248,013
<i>P3</i>	4,459	33,884	7,645	10,91	54,748	53,912	19.729,245
<i>P4</i>	6,030	49,851	10,925	16,756	66,308	59,264	27.840,796
<i>P5</i>	3,758	45,059	8,173	7,715	42,076	43,985	12.459,734
<i>P6</i>	5,197	20,729	6,691	10,215	84,488	56,551	24.313,023
<i>P7</i>	6,721	21,774	7,934	16,027	62,836	43,925	32.650,626
<i>P8</i>	3,591	23,175	5,476	15,278	57,202	86,012	24.900,794
<i>P9</i>	7,523	28,404	8,515	18,777	88,21	83,982	28.285,034
<i>P10</i>	5,685	41,125	9,640	17,710	122,56	179,845	27.489,565
<i>P11*</i>	13,190	21,255	6,516	4,827	33,274	29,599	13.345,252

A maior maior concentração de As foi no ponto P9, de 7,523 mg kg⁻¹ e o menor valor em P8, de 3.591 mg kg⁻¹. Todos os valores de As foram menores que o valor de referência do ponto P11. As concentrações do Cu ficaram compreendidas entre 21.774 (P7) a 49.851 (P4) mg kg⁻¹. Todas as concentrações do Cu foram maiores do que o valor de referência do ponto P11. De maneira geral, o Ni apresentou concentrações próximas do valor de referência (6,516 mg kg⁻¹). A maior concentração foi detectada no ponto P4, de 10,925 mg kg⁻¹ e o menor valor foi observado no ponto P5, de 5,476 mg kg⁻¹. Todos os pontos de coleta apresentaram concentrações superiores ao valor de referência de 4.827 mg/kg. Os pontos P4, P7, P8, P9 e P10 apresentaram as maiores concentrações de Pb. Os pontos P1, P2, P3, P5 e P6 apresentaram valores menores. O maior valor foi observado no ponto P9, com 18,777 mg kg⁻¹ e o menor valor foi no ponto P5, de 7,715 mg kg⁻¹.

A maior concentração de Zn foi encontrada no ponto P10, destacando que a concentração neste ponto foi consideravelmente maior que os demais pontos e pelo menos duas vezes maior que nos pontos P1, P2, P3, P5 e P8. Demonstrando claro enriquecimento do metal neste ponto.

O Ba nitidamente apresentou concentrações maiores nos pontos P8, P9 e P10, indicando que as altas concentrações do metal podem ter influência antropogênica. Os demais pontos ficaram compreendidos entre 42,075 e 59,264 mg kg⁻¹. O maior valor foi encontrado no ponto P10, de 179,845 mg kg⁻¹. Este valor é pelo menos duas vezes maior que a concentração dos demais pontos. Em todos os pontos foram detectadas concentrações maiores que a do valor de referência (29,599 mg kg⁻¹).

Tabela 3 - Matriz de correlação dos metais totais no sedimento

	As	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Ba
As	1.000	-0.354	-0.079	-0.236	-0.144	-0.117	-0.017	-0.189
Cu		1.000	0.760	0.083	0.067	-0.191	-0.221	0.190
Ni			1.000	0.454	0.397	0.310	0.238	0.317
Pb				1.000	0.723	0.904	0.920	0.635
Zn					1.000	0.672	0.754	0.868
Al						1.000	0.900	0.455
Fe							1.000	0.601
Ba								1.000

Uma observação importante a se fazer quando se estuda metais traços é compreender a associação com metais de concentração dominante, devido à presença de minerais que os contêm em abundância. No sedimento estudado, o As não apresenta nenhuma correlação significativa com os demais metais, incluindo o Fe (dados obtidos a partir do capítulo 1). O Cu e o Ni apresentam correlação significativa somente entre ambos, de 0,76 ($p < 0,05$). O Pb é o metal que apresentou o maior número de correlações positivas e significativas, com Zn, Al, Fe e Ba, e valores de 0,723, 0,904, 0,920 e 0,635, respectivamente ($p < 0,05$).

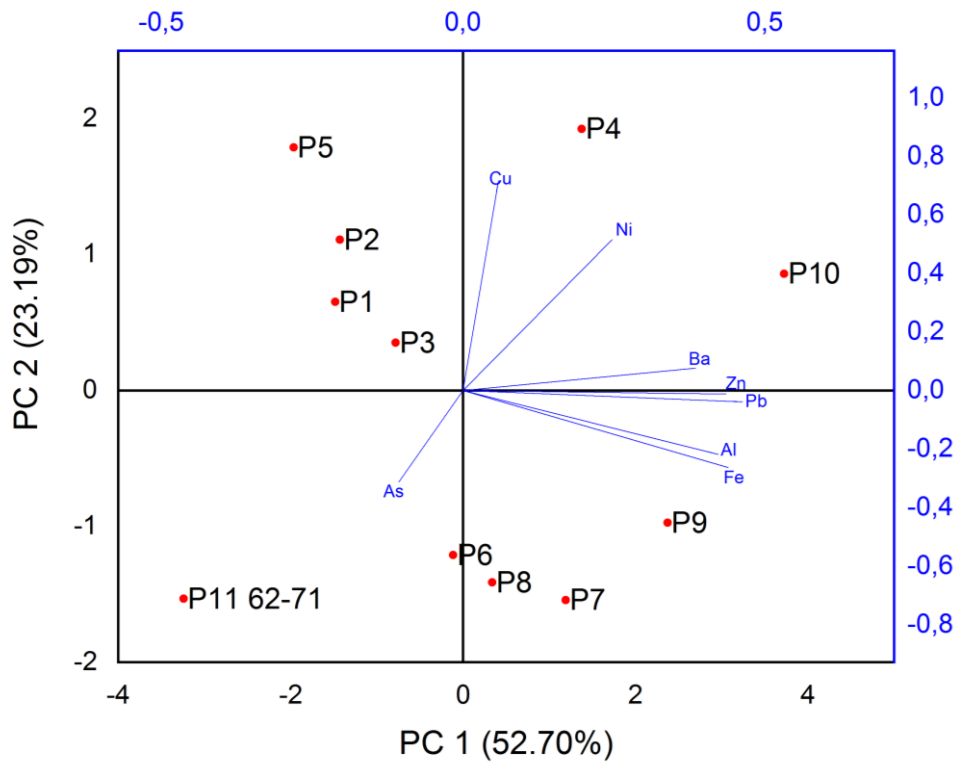


Figura 11 - Análise multivariada dos metais totais no sedimento.

Na figura 16 está representado o gráfico de PCA efetuado com relação à concentração total dos metais no sedimento de fundo. Os metais Pb, Ba e Zn estão agrupados e associados principalmente aos pontos P8, P9 e P10. O Cu e o Ni estão associados entre si e próximos ao ponto P4. Os pontos P1, P2, P3 e P5 encontram-se agrupados em quadrante oposto aos pontos P10 e P4, com P4 mais próximo. Isto indica enriquecimento dos metais, principalmente Pb, Ba e Zn

nos pontos P9 e P10. O As, como visto na tabela 2 está associado majoritariamente ao ponto P11, que representa a amostra do testemunho de sedimento em profundidade maior.

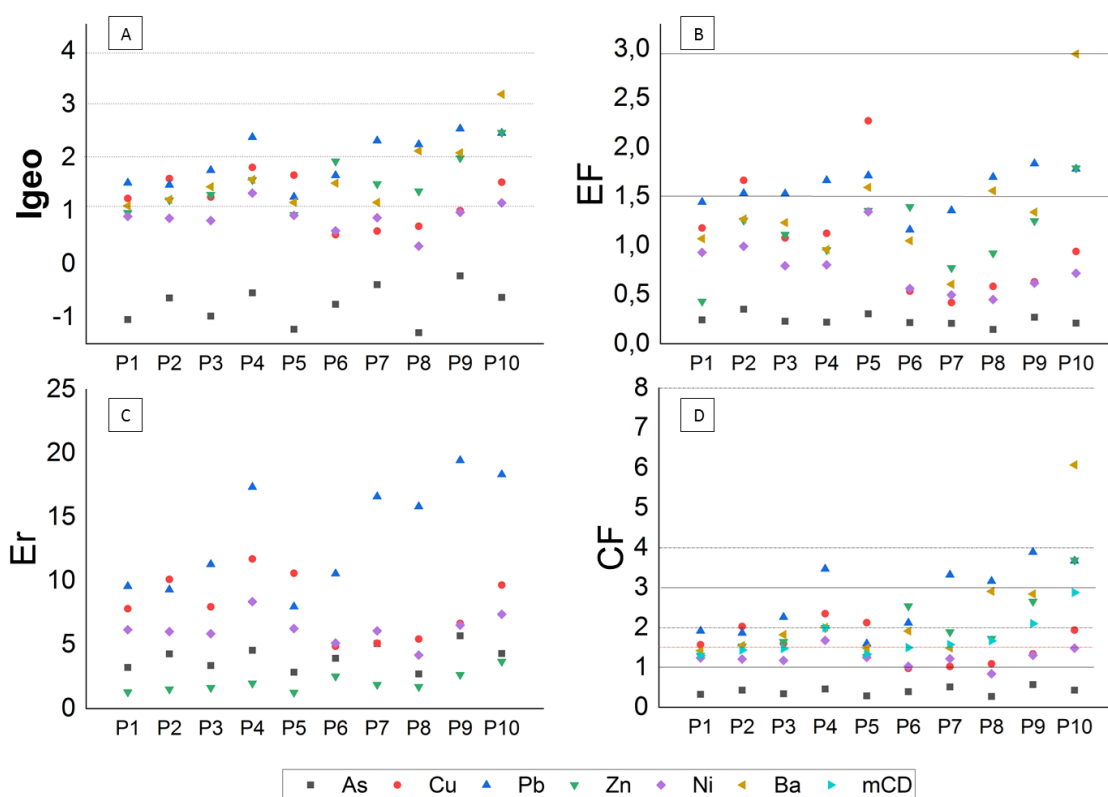


Figura 12 - Igeo: classe 0: Igeo <0 não contaminado; classe 1: 0 - 1 não contaminado a moderado; classe 2: 1 - 2 moderado; classe 3: 2 - 3 moderado para alto; classe 4: 3 - 4: alto; classe 5: 4 - 5: alto para extremo classe 6: ≥ 5 : extremo **(A)**. EF < 1.5: s/ enriquecimento; EF 1.5 - 3: leve; 3-5: moderado; 5-10: moderadamente severo; 10-25: severo; 25-50: muito severo, e >50: extremamente severo **(B)**. Er < 40: leve; 40 - 80: moderado; 80 - 160: considerável, 160 - 320: elevado; Er>320: muito elevado **(C)**. Cf < 1: baixo; 1 - 3, moderado; 3 - 6: considerável; Cf > 6: muito elevado **(D)**. mCd < 1,5 muito baixa; 1,5 - 2: baixa; 2 - 4: moderada; 4 - 8: alta; 8 - 16: muito alta; 16 - 32 extrema mCd > 32 muito extrema **(D)**.

A maioria dos metais apresentou Igeo na faixa de um a dois (Figura 3A), ou seja, moderado segundo a classificação do índice. O As não apresentou índice Igeo maior que zero, não apresentando contaminação em nenhum ponto (Fig. 3A), assim como em todos os demais índices (Fig. 3).

O Cu apresentou índice de geoacumulação moderada nos pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P10. Nos pontos P6, P7, P8 e P9 o Igeo ficou entre 0 e 1, ou seja, contaminação nula ou moderada (Fig. A). O metal apresentou EF leve nos

pontos P2 e P5. Nos demais pontos o EF foi menor que 1,5, não apresentando enriquecimento. Todos os pontos apresentaram CF para o Cu na faixa moderada (1-3) (Fig.3 D).

O Pb apresentou Igeo em nível moderado nos pontos P1, P2, P3, P5 e P6. Nos pontos P4, P7, P8, P9 e P10 o Igeo apresentou-se na faixa entre 2 e 3, ou seja, em nível moderado para alto (Fig. A). O metal apresentou EF leve em todos os pontos, exceto em P6 e P7 que apresentaram o índice menor que 1,5 (sem enriquecimento) (Fig. 3. B). O Pb apresentou CF considerável nos pontos P4, P7, P8, P9 e P10, e baixo nos demais pontos.

O Zn ficou na faixa moderada de Igeo em todos os pontos, exceto em P10, que cujo valor é moderado para alto (Fig. A). O metal apresentou EF entre 1,5 e 3 apenas no ponto P10. O CF deste metal foi considerável no ponto P10 e, nos demais pontos, moderado.

O Ni apresentou valores de Igeo na faixa de contaminado a moderado em todos os pontos, exceto em P4 e P5, que apresentaram, contaminação moderada (Fig. 3A). O EF apresentado foi menor que 1,5 em todos os pontos, ou seja, sem enriquecimento. O CF do Ni foi moderado em todos os pontos, exceto em P8, que foi baixo.

O Ba apresentou o maior Igeo calculado, entre 3 e 4, sendo classificado como alto no ponto P10. Nos pontos P8 e P9 o Igeo ficou compreendido entre 2 e 3, ou seja, moderado para alto. Dos pontos P1 ao P7 o Igeo foi classificado como moderado (Fig. 3A). Nos pontos P5, P8 e P10 o EF ficou entre 1,5 e 3, ou seja, enriquecimento leve. Com valor de CF de 6,07, o Ba apresentou o índice um pouco acima de 6 no ponto P10, que o classifica como muito elevado. Nos demais pontos o CF está entre 1 e 3, ou seja, moderado.

O mCd foi classificado como baixo nos pontos P4, P7, P8 e moderado nos pontos P9 e P10. Os demais pontos apresentam mCd nulo ou muito baixo. A média dos pontos que apresentaram mCd acima de 1,5 foi de 2,04, ou seja, um valor de mCd dentro da faixa moderada.

Tabela 4 - Média dos índices calculados, status de contaminação e o risco ecológico para o período estudado (úmido)

	mCd	classe	PLI	Classe	RI	classe	SQG-Q	Classe
média	1.72	baixa	1.73	Poluído	33.88	baixa	0.19	moderado
DP	0.48		0.23		6.54		0.03	

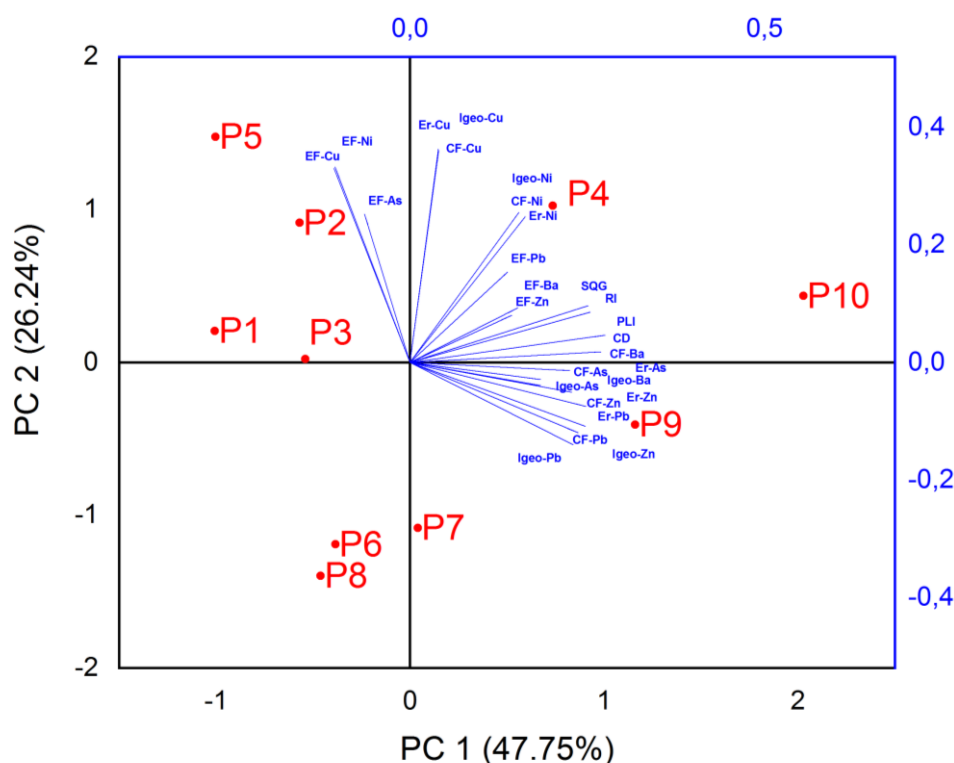


Figura 4 - Análise multivariada dos índices calculados

A figura 4 mostra uma clara tendência de associação dos índices com os pontos P4 e, principalmente, P9 e P10. A maioria dos índices calculados se relaciona positivamente com o ponto P10 nos dois fatores (PC1 e PC2), principalmente os valores associados ao Ba, Zn e Pb. O Cu e o Ni apresentam índices com correlações positivas, principalmente com P4. O Igeo se relaciona fortemente com P9, principalmente para o Pb, Zn, Ba e As. Destaca-se na figura 4, o grupo de pontos P1, P2, P3, P5 que está notavelmente apresentando distinção dos outros pontos em relação ao enriquecimento e à presença dos metais nestes pontos.

Extração sequencial

O Arsênio (As), no período úmido, esteve presente principalmente associado às frações de óxidos de Fe (F3, F4 e F5) e também na fração residual, com destaque do ponto P9, que apresentou a maior concentração de As neste período. No período seco, houve migração da fração residual para a fração carbonática (F2) e para fração orgânica (O). Destaca-se ainda o elevado aumento no ponto P10 comparado com período úmido. Não foi observada uma tendência de enriquecimento do metal nas regiões próximas de foz de rios e deságue de valões e resíduos urbanos.

O Bário (Ba), por outro lado, apresentou no período úmido os maiores valores totais nos pontos P9 e P10, o que não se manteve no período seco, onde o fracionamento foi mais homogêneo em todos os pontos. No período úmido, o metal esteve associado principalmente à fração residual (R), pirítica (F6) e orgânica (O), com predominância na fração pirítica nos pontos P8, P9 e P10. No período seco, houve enriquecimento da fração O em todos os pontos e aumento na concentração do metal nas frações F3 e F4 (associado à ferrihidrita e lepidocrocita, respectivamente, dois óxidos de Fe metaestáveis) nos pontos P9 e P10.

O Pb apresenta-se principalmente na fração R, sobretudo no período seco. No período úmido, foi observada a presença do metal além da fração residual, associado à pirita (F6) e lepidocrocita (F4). No período seco, o enriquecimento do metal foi maior, com valores superiores $0,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ em alguns pontos. No período úmido, este valor não passou de $0,15 \mu\text{mol g}^{-1}$.

O Cu no período úmido esteve presente majoritariamente na fração pirítica (F6), sendo maior em todos os pontos, exceto em P10, seguido pela fração orgânica (O), presente em todos os pontos, e R, presente no P5, P7 e P10. No período seco houve migração para fração O, principalmente, majoritária em todos os pontos. Também houve migração para fração residual, que neste período foi significativa em todos os pontos.

No fracionamento do Ni, observa-se no período úmido predominância da fração carbonática (F2) e residual (R). Também se observou a F4 nos pontos P2, P4, P8 e P10 e a F5 nos pontos P2 e P4. No período seco houve predomínio das frações F2 e F3 de P2 a P5 e predomínio da R de P6 a P10.

O Zn, no período úmido, apresentou predomínio de associação com ferrihidrita (F3), pirita (F6) e com a fração residual (R) em todos os pontos, exceto em P8, P9 e P10, que também apresentaram associação significativa com a fração carbonática (F2). Destaca-se ainda, a presença na fração orgânica em alguns pontos (P1, P7, P8, P9 e P10). No período seco, houve migração para fração orgânica em todos os pontos e a presença na fração de óxidos, principalmente de P7 a P10.

DISCUSSÃO

Concentração total dos metais e índices de contaminação

Os elementos Pb, Zn e Ba apresentaram as maiores associações com os índices de contaminação, principalmente nos pontos localizados próximos ao aporte de sedimento continental (P8 a P10). Os valores de EF estão relacionados ao enriquecimento de metais por fontes antropogênicas. O $EF > 1,5$ indica a chegada de material distinto do depositado em períodos pré-industriais (Reimann e Caritat, 2005; Birch, 2023).

Os índices tiveram maiores associações com os pontos mais próximos do aporte de efluentes urbanos (P8, P9 e P10). Os pontos mais centrais e distantes da região de maior influência antropogênica (P1 a P5) estão em posição oposta à maioria dos índices. Observa-se uma separação clara entre esses pontos e os demais que sofrem maior influência continental (Fig. 4).

O Zn apresentou $EF > 1,5$ no ponto P10. O Zn no ponto P10 pode ter origem antropogênica na fração de óxidos, pois o óxido de Zn (ZnO) é utilizado em pigmentos brancos de tinta protetor solar, na indústria têxtil, revestimentos e agentes antibacterianos (Joško e Oleszczuk, 2013, Brugger, 2018, Takasu et al., 2023). Esta evidência pode ser reforçada pela presença de Pb na fração de carbonatos (Fig. 5), no período seco, uma vez que o carbonato de chumbo também é utilizado em pigmentos. O $PbCO_3$ tem sido substituído por óxido de Titânio (TiO_2) na formulação das tintas (Weis, 2018; Beck et al., 2019; Hendriks et al., 2020) e a composição total do metal no sedimento indicou enriquecimento

de Titânio no ponto P10. O Ti também é utilizado na formulação de protetor solar e em muitas tintas tem sido substituto dos carbonatos de chumbo (Weis, 2018). O Valor de EF do Ti no ponto P10 (único ponto com $EF > 1,5$ foi de 2,5, mais próximo de 3 do que de 1,5 (dado não apresentado nos gráficos).

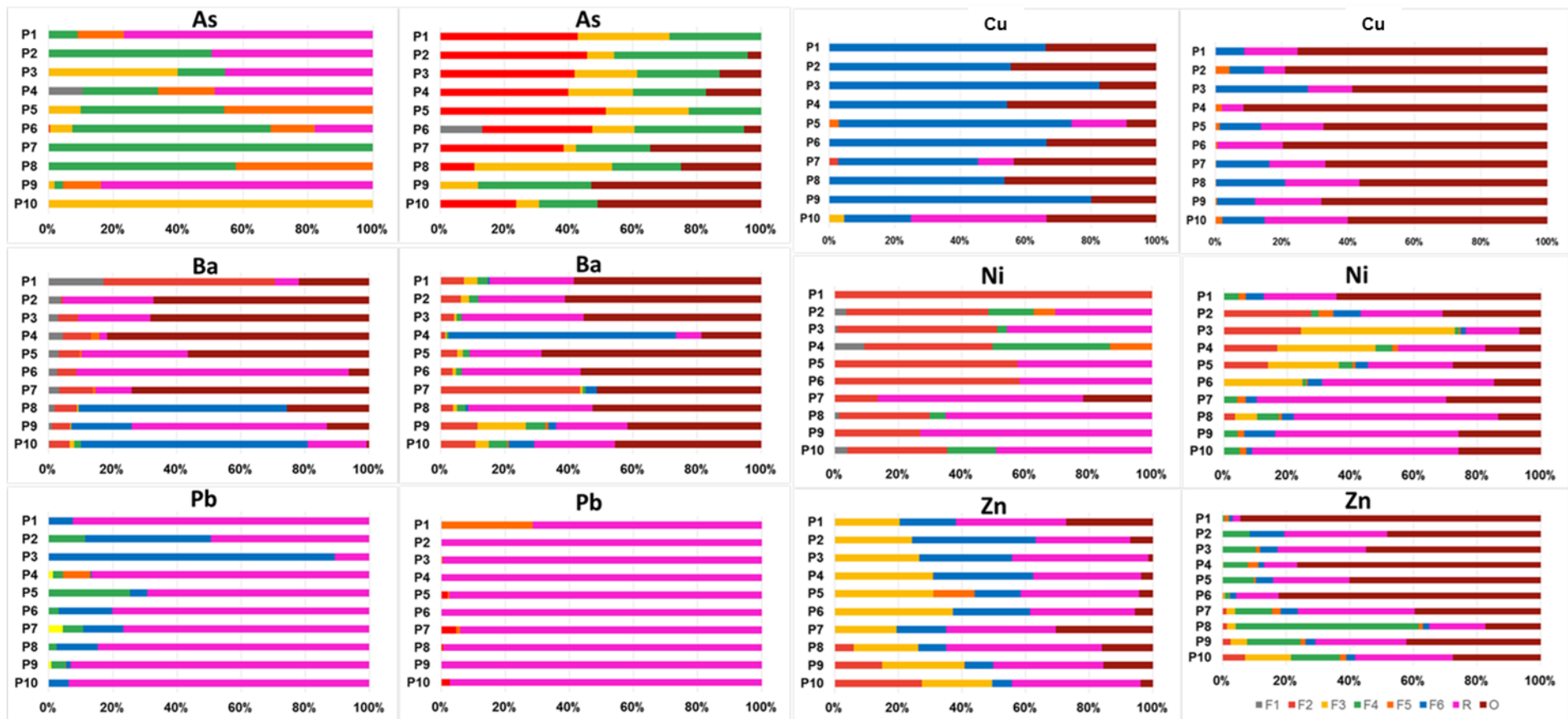


Figura 13 - Fracionamento dos elementos As, Ba, Pb, Cu, Ni e Zn. Os gráficos à esquerda são do período úmido. Os gráficos à direita são do período seco.

Os valores de CF podem informar sobre o enriquecimento direto do metal no sedimento em relação a níveis pré-industriais. Este fator não pode discriminar se a origem do sedimento é antropogênica ou natural. O mCD mede a soma da influência dos metais em cada ponto (Birch, 2023). O mCD foi moderado nos pontos P9 e P10, com maiores contribuições de Zn, Pb e Ba. Os valores de Er se referem ao potencial de risco ecológico, pois leva em consideração a concentração dos metais na composição de animais, plantas e rochas. Todos os valores ficaram abaixo de 40 indicando contaminação leve. Os valores para o Pb foram os maiores para esse índice, próximos a 20 nos pontos P9 e P10. Os valores de PLI de todos os pontos somados indicam poluição e o valor de SQG-Q para os pontos amostrados foi moderado e a maior contribuição para os índices foram de Pb, Ba, Zn e Cu (ponto P5) nos pontos mais próximos do aporte de sedimentos continental terrígeno e antropogênico.

Mobilidade dos elementos e sua relação com as estações do ano

No período úmido observou-se a presença de As em frações oxidadas do metal (As V), associado a oxihidróxidos cristalinos (F5) e de baixo ordenamento estrutural (F3 e F4). Também foi observado a presença do metal em fração reduzida (As III), incorporado à pirita. Em ambientes oxidados, o As continental é transportado pelas águas fluviais e depositado em regiões de acúmulo (delta de rios, manguezais e lagoas costeiras) por oxihidróxidos de Fe e Mn, silicatos e matéria orgânica. A biorredução de Fe (III) e As (V) durante o soterramento diagenético ao qual os sedimentos estão sujeitos após a deposição, leva à subsequente liberação de As (III), que pode formar sulfetos quando as condições são favoráveis. Onde ocorre processo de sulfato-redução, existe a tendência de formação de uma camada onde o As se acumula (Vasiliu e Dixon, 2018, Costa et al., 2019).

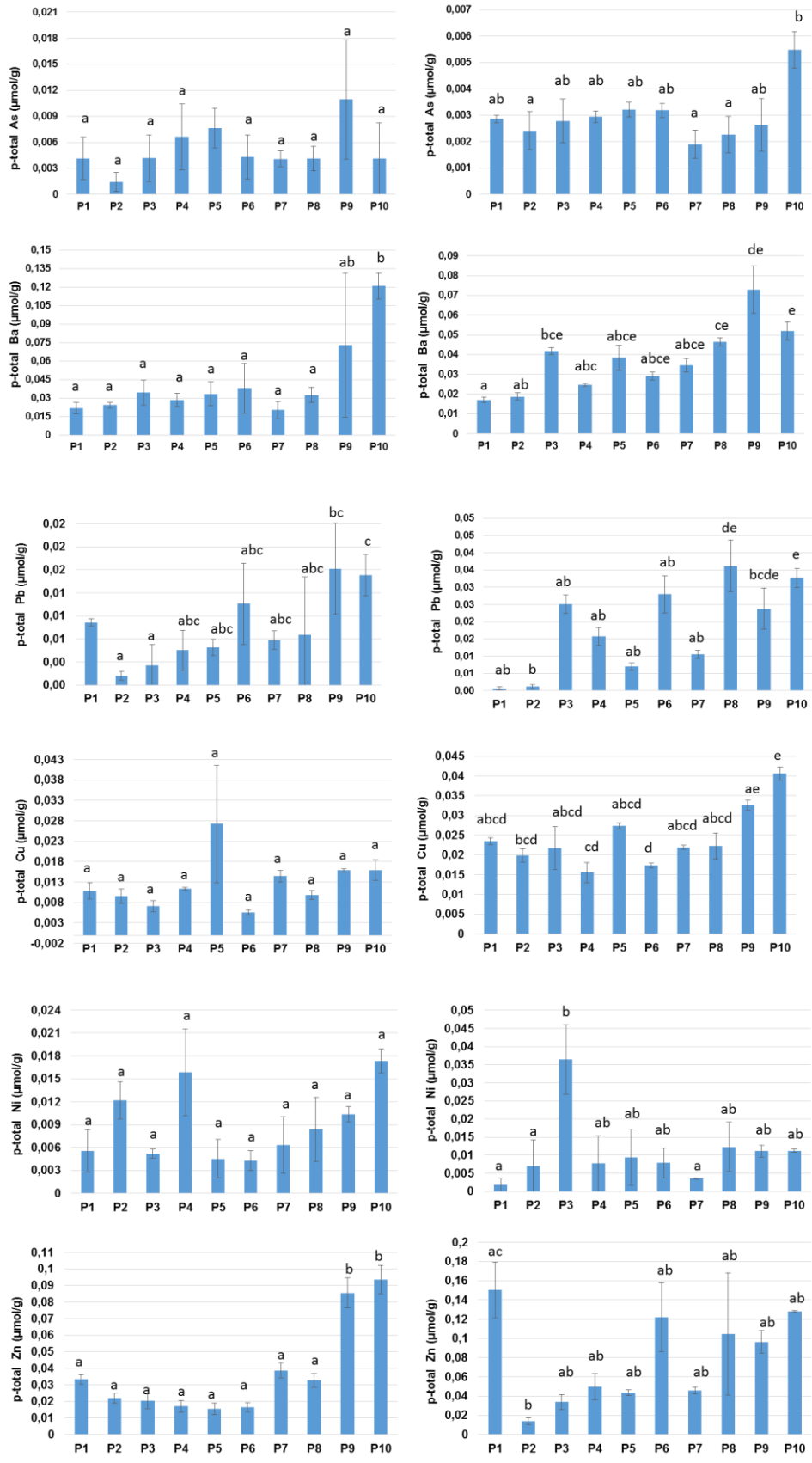


Figura 14 - Valores pseudo-totais dos elementos investigados. A coluna da esquerda se refere aos dados do período úmido. A coluna da direita, aos do período seco.

Nesta camada bioreductora, a matéria orgânica se acumula e alimenta o processo de biorredução microbiana para formação de sulfetos, envolvendo inclusive a arsenopirita (Lee, et al., 2019). O fracionamento do testemunho coletado indica a predominância da fração piritica a partir de 60 cm de profundidade (Fig. 5). Em uma investigação na Lagoa dos Patos, Brasil, essa camada foi de aproximadamente 40 cm (Costa et al., 2019). O As (III) incorpora-se à estrutura da siderita (FeCO_3), quando a formação de sulfetos e pirita ainda é limitada e existe muito Fe reativo (Jönsson et al., 2008). A presença de fração orgânica e de oxihidróxidos marcantes no período seco pode ser atribuída a material sedimentar terrígeno.

As principais fases minerais reportadas de Ba em sedimentos marinhos são a barita (BaSO_4), a forma trocável e o Ba associado a carbonatos (Lein e Kravchishina, 2021). Devido ao seu grande raio iônico, é um elemento altamente incompatível e um dos grandes litófilos, que não podem ser facilmente acomodados na maioria dos minerais ígneos (Taylor et al., 1985; White et al., 2018). Feldspatos alcalinos e apatita são as principais exceções, atuando como portadores de Ba em granitos (White et al., 2018). Fontes antropogênicas do elemento incluem o sulfato de Bário (BaSO_4), que é utilizado como agente de radiocontraste em procedimentos gastrointestinais em exames envolvendo raios-X (Rudnick et al., 2003; White et al., 2018). A hipótese de resíduo hospitalar pode ser reforçada pela presença de Ba na fração de carbonatos maior nos pontos de P7 a P10 e pelo número de hospitais e clínicas médicas próximas à foz do Rio Mataruna (P10, Fig. 7), no município de Araruama. Além disso o ponto P10 apresentou maior EF. O sulfato de Ba também é utilizado na indústria petrolífera para aumentar a densidade de fluidos nos dutos de transporte de gás e óleo (Caenn et al., 2011; Kefeni et al., 2015). O aporte de Ba na matéria orgânica também é evidente em todos os pontos. Isto indica que o Ba chega à lagoa complexado com a matéria orgânica proveniente de efluentes de esgoto que foram transportados nas chuvas que antecederam a segunda coleta.

As possíveis fontes de Pb, principalmente na fração residual, são minerais graníticos como biotita, que podem portar chumbo (Were e Keppler, 2021). No período úmido, o Pb se apresenta em quantidades mais consideráveis na fração carbonática nos pontos P5, P7 e P10 principalmente. Esteve associado em menor concentração com as frações de óxidos, principalmente F3 e F4 (ferihidrita e lepdrocrocita, respectivamente). O Pb pode ocorrer na estrutura de oxihidróxidos de Fe e Mn (via substituição isomórfica) (Kaur et al., 2009) e em silicatos (pode cooprecipitar no metamorfismo de

rochas e/ou estar adsorvido fortemente na camada externa (Cherniak, 1998; Hammerli et al., 2015). O Pb na fração carbonática (F2) pode ter origem antropogênica na forma de carbonato de Pb ($PbCO_3$), pois está presente na composição de tintas e pigmentos. Além disso o Pb pode estar presente na composição de silicato de chumbo ($PbSiO_3$), que é utilizado na fabricação de alguns tipos de vidro e na produção de borrachas e tintas. O nitrato de Pb ($PbNO_3$) é outro composto de Pb utilizado em fogos de artifício (Godri et al., 2020; Pena et al., 2020; Gliozzo, 2022).



Figura 15 - Hospitais e clínicas próximos ao Rio Mataruna.

O Cu é o elemento que apresentou maior associação com a fração orgânica (O) e pirítica (F6). No período úmido, a fração F6 (pirítica) é predominante, comportamento esperado para um elemento calcófilo e com afinidade de complexação com a matéria orgânica (Ciscato et al., 2019; Pham et al., 2025). A transferência do metal da matéria orgânica para a fração pirítica parece ocorrer sem que o metal migre para outras frações, como a de carbonatos. O fato de haver um montante considerável do metal na matéria orgânica pode facilitar a precipitação de calcopirita, uma vez que a matéria orgânica é degradada em concomitância com a formação de sulfetos (Kleber et al., 2021). Deste modo, a cinética de formação de sulfetos de cobre pode ser facilitada. A lagoa de Araruama tem várias regiões classificadas como hipertróficas (Trevisan et al., 2022) e uma das consequências deste estado trófico é o aumento de carbono orgânico dissolvido (Fig.4 no capítulo 1)

O Cu pode complexar facilmente com moléculas orgânicas menores, contidas na

fração de COD, sendo assim o metal pode ser transportado com facilidade na coluna d'água. Outra evidência são as concentrações de Cu na água, na faixa de 3 a 19 ngL⁻¹ no período úmido, e de 2 a 10 ng L⁻¹ no período seco (Tabela 1). Os maiores valores de Cu na água estão compreendidos entre os pontos P1 a P4 no período úmido. Para o Cu, a fração O pode ser a principal via de enriquecimento do metal em períodos pós temporadas de verão. Como a matéria orgânica tende a se acumular na região mais profunda (P1 a P5), o Cu é transportado para essas regiões, podendo sofrer redução para ser incorporado à pirita. Isso justifica o fato do Cu não apresentar tendência de acúmulo nas regiões mais próximas do aporte continental (P8 a P10). O Cu advindo da lagoa, complexado com a matéria orgânica, pode ter sua origem na lama de esgoto, uma vez que esse tipo de sedimento pode conter elevados níveis de metais, incluindo Cu (177mg kg⁻¹), Zn (146 mg kg⁻¹) e As (15 mg kg⁻¹), principalmente (Fei-Baffoe, et al. 2021; Duan e Feng, 2021).

Apesar da coleta realizada em setembro de 2022 ter apresentado os maiores valores de precipitação de chuva no mês da coleta, no período anterior, nos meses de agosto, julho e junho de 2022 a precipitação foi de apenas 27 mm, menor que os quatro meses que antecederam abril de 2023, que apresentou precipitação de ~78 mm de chuva (ver Fig.2. no capítulo 1). Portanto, o sedimento coletado em setembro de 2022 ainda estava enriquecido com os metais em formas reduzidas, ao passo que o sedimento coletado em abril de 2023 apresentava os metais em formas mais oxidadas, indicando a chegada de material novo, a partir do revolvimento do sedimento.

O Ni presente na fração R pode ter origem na biotita (Were e Keppler, 2021) e em nontronita (Merrot et al., 2019; Palchik et al., 2013). O Ni tem raio iônico similar ao Mg, podendo substituir o Fe na estrutura de da nontronita, tal como faria o próprio Mg (Palchik et al., 2013). A distribuição da fração R do Ni é homogênea nos pontos, indicando que o metal está provavelmente alocado na nontronita, uma vez que esse mineral tem distribuição similar nos pontos. Na primeira coleta, o Ni esteve distribuído principalmente nas frações R (silicatos) e F2 (carbonatos). Na segunda coleta o metal esteve associado a óxidos de baixo ordenamento estrutural (F3, ferrihidrita) e residual (R), indicando chegada de material novo e transferência da fração F2 para F3 devido à oxigenação e revolvimento do sedimento no período de chuvas antecedentes a abril de 2023.

O Zn esteve distribuído entre frações de óxidos, principalmente óxidos de baixo ordenamento estrutural (F3 e F4), na fração pirítica, residual e orgânica. O Zn pode

apresentar comportamento litófilo e calcófilo, podendo estar associado a óxidos em ambientes superficiais óxicos/subóxicos e esfarelita (ZnS) em ambientes anóxicos (Dewey et al., 2023; Gomes et al., 2023). Após o período seco, há uma explosão da fração orgânica, mostrando que o elemento migra e é provavelmente complexado pela MO ou trazido junto com os efluentes após o verão. O Zn mostra comportamento semelhante ao Cu em relação à matéria orgânica. Pode complexar-se com COD e ser transportado na coluna d'água, processo evidenciado pela presença do metal na fração O no período seco (Fig. 5). Sendo assim umas das principais vias de enriquecimento de Zn e Cu na lagoa é a matéria orgânica advinda de origem continental.

Todos os metais, exceto o Pb, apresentam aumento da fração O na segunda coleta. O aumento da fração orgânica está associado ao aumento do aporte de efluentes no período do verão. Este processo demonstra que a matéria orgânica tem dinâmica importante no transporte dos metais e não somente nos processos microbianos. Os metais Cu, Ba e Zn foram os metais mais influenciados pela matéria orgânica na segunda coleta. O ponto P10 é o ponto com maior influência da fração R e de minerais de origem continental, haja vista a presença de minerais como biotita, andesina, albita e microclino, detectado somente neste ponto, além da illita, que tem maior concentração nos pontos de P8 a P10 (Tabela 2 do capítulo 1). A presença destes minerais evidencia que a fração residual de origem continental é uma importante fonte de metais traços.

Os valores pseudo-totais cada elemento traço estudado indicam enriquecimento de Ba, Pb e Zn em zonas mais próximas do aporte continental e antropogênico de sedimentos e águas fluviais (Fig. 6). Os valores pseudo-totais indicam que metais como As, tiveram depleção no período mais seco. O As tende a se acumular em uma zona de estabilidade de sulfetos, geralmente na forma de arsenopirita (O'Day et al., 2004; Costa et al., 2017). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(38), 13703-13708.). O testemunho coletado indica que essa zona de acúmulo de As se dá em ~60 cm de profundidade. Isso pode justificar a depleção nos valores. O Ba sofre depleção na segunda coleta, sugerindo que o metal seja incorporado mais abaixo da coluna de sedimento coletado. A zona de acúmulo do Ba foi de 0 a ~40 cm de profundidade no testemunho coletado (apêndice 1). Sendo assim o Ba e o As sofrem depleção devido

a incorporação em profundidades maiores.

CONCLUSÕES

Os índices de contaminação indicaram contaminação alta a moderada (SQG-Q) e poluição (PLI), principalmente nos pontos próximos a cursos d'água que cortam zonas habitadas adjacentes à Lagoa. Os elementos presentes no sedimento, considerados antropogênicos pelo EF, foram Pb, Ba, Cu e Zn. Dentre esses elementos, o Pb é o elemento mais imobilizado, com fracionamento concentrado majoritariamente na fração residual. O Ba, Cu e Zn estão presentes em frações mais móveis e, apesar do RI ter sido menor que 40 em todos os pontos, a mobilidade desses elementos pode contribuir para entrada nas cadeias tróficas.

A fonte antropogênica de Zn e Pb pode estar associada a pigmentos utilizados em tintas. A fonte antropogênica de Ba poder estar relacionada à utilização de contraste em radiografias, haja vista que próximo ao ponto P10 se encontra um rio que recebe efluentes de esgoto de uma região com elevada presença de hospitais e clínicas médicas. O Cu tem fonte antropogênica principalmente proveniente de lama de esgoto que chega na lagoa e acumula-se nos pontos coletados mais profundos (P5, principalmente), provavelmente pelo transporte da matéria orgânica em sua maioria COD.

A matéria orgânica tem papel importante na dinâmica dos elementos, pois além de estar associada aos processos de biorredução e formação de sumidouro de metais como a pirita, enriquece o sedimento com Cu, Zn, Ni e As.

Ações como melhorias no saneamento básico, tratamento de efluentes e controle de descargas de resíduos sólidos e líquidos podem ser essenciais para a preservação da Lagoa de Araruama. Além disso, o monitoramento contínuo da qualidade do sedimento e da água é fundamental para subsidiar a tomada de decisões e a implementação de políticas públicas voltadas à conservação deste ambiente.

CONCLUSÕES GERAIS

A Lagoa de Araruama apresenta condições de elevada salinidade, sedimentação carbonática e formação de sulfetos, além da presença de sedimentação terrígena. Há enriquecimento de ferro (Fe) nas regiões próximas a zonas com maior atividade antrópica, com o metal encontrado principalmente na fração residual associada a filossilicatos como a nontronita. Em períodos secos, ocorre a migração do Fe das frações de óxidos para as frações reduzidas de carbonatos e pirita. O manganês (Mn) não apresenta o mesmo padrão de enriquecimento, estando associado predominantemente à fração de carbonatos.

Os dados indicam a existência de uma interface no sedimento superficial com redução e reoxidação de óxidos de Fe e Mn, com a fração de óxidos recentemente precipitados sendo a mais dominante. Essa dinâmica é influenciada pela profundidade da coluna d'água, que afeta a difusão do oxigênio até a interface sedimento-água.

A avaliação da contaminação revelou níveis de moderados a altos, principalmente nos pontos próximos a cursos d'água que recebem aportes de áreas urbanizadas. Os elementos considerados de origem antrópica (Pb, Ba, Cu, Zn) apresentam mobilidade variada, sendo o Pb o mais imobilizado na fração residual, enquanto Ba, Cu e Zn estão em frações mais móveis.

As fontes antrópicas desses metais-traço incluem pigmentos de tintas, utilização de bário em exames radiológicos e acúmulo de cobre proveniente de lançamentos de esgoto. A matéria orgânica desempenha um papel importante na dinâmica desses elementos, tanto por associação aos processos de biorredução e formação de sulfetos, quanto por enriquecer o sedimento.

Para preservar a Lagoa de Araruama, ações como melhorias no saneamento básico, tratamento de efluentes e controle de descartes de resíduos sólidos e líquidos são fundamentais. Além disso, o monitoramento contínuo da qualidade do sedimento e da água é essencial para embasar a tomada de decisões e a implementação de políticas públicas voltadas à conservação deste importante ecossistema costeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Basset, A., Sabetta, L., Sangiorgio, F., Pinna, M., Migoni, D., Fanizzi, F., ... & Beqiraj, S. (2008). Biodiversity conservation in Mediterranean and Black Sea lagoons: a trait-oriented approach to benthic invertebrate guilds. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 18(S1), S4-S15.

Birch, G. F. (2023). A review and critical assessment of sedimentary metal indices used in determining the magnitude of anthropogenic change in coastal environments. *Science of The Total Environment*, 854, 158129.

Boateng, I., Mitchell, S., Couceiro, F.; Failer, P. (2020). An investigation into the impacts of climate change on anthropogenic polluted coastal lagoons in Ghana. *Coastal Management*, 48(6), 601-622.

Buchman, M. F. (2008). Screening quick reference tables (SQuiRTs).

Caenn, R., Darley, H. C.; Gray, G. R. (2011). Composition and properties of drilling and completion fluids. Gulf professional publishing. P (537-597).

Cherniak, D. J. (1998). Pb diffusion in clinopyroxene. *Chemical Geology*, 150(1-2), 105-117.

Ciscato, E. R., Bontognali, T. R., Poulton, S. W.; Vance, D. (2019). Copper and its isotopes in organic-rich sediments: from the modern Peru Margin to Archean shales. *Geosciences*, 9(8), 325.

Costa, L., Mirlean, N., Quintana, G., Adebayo, S.; Johannesson, K. (2019). Distribution and geochemistry of arsenic in sediments of the world's largest choked estuary: the Patos Lagoon, Brazil. *Estuaries and Coasts*, 42(7), 1896-1911.

Costa, L., Mirlean, N.; Garcia, F. (2017). Arsenic environmental threshold surpass in estuarine sediments: effects of bioturbation. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 98, 521-524.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P.; Macías, F. (2007). Effects of bioturbation

by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*, 142(1-2), 36-46.

Fortin, D., Leppard, G. G.; Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4391-4404.

Godri, K. J., Green, D. C., Fuller, G. W., Dall'Osto, M., Beddows, D. C., Kelly, F.J., Mudway, I. S. (2010). Particulate oxidative burden associated with firework activity. *Environmental science & technology*, 44(21), 8295-8301.

Gomes, F. P., Soares, M. B., de Carvalho, H. W. P., Sharma, A., Hesterberg, D.; Alleoni, L. R. F. (2023). Zinc speciation and desorption kinetics in a mining waste impacted tropical soil amended with phosphate. *Science of the Total Environment*, 864, 161009.

Hammerli, J., Spandler, C., Oliver, N. H., Sossi, P.; Dipple, G. M. (2015). Zn and Pb mobility during metamorphism of sedimentary rocks and potential implications for some base metal deposits. *Mineralium Deposita*, 50, 657-664.

Hendriks, L., Caseri, W., Ferreira, E. S. B., Scherrer, N. C., Zumbühl, S., Küffner, M.; Günther, D. (2020). The ins and outs of ¹⁴C dating lead white paint for artworks application. *Analytical chemistry*, 92(11), 7674-7682.

Huerta-Diaz, M. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Otero, X. L., Segovia-Zavala, J. A., Martin Hernandez-Ayon, J., Galindo-Bect, M. S.; Amaro-Franco, E. (2011). Iron and trace metals in microbial mats and underlying sediments: results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquatic Geochemistry*, 17, 603-628.

Johnson, C. A., Piatak, N. M.; Miller, M. M. (2017). Barite (barium) (No. 1802-D). US Geological Survey.

Jönsson, J., & Sherman, D. M. (2008). Sorption of As (III) and As (V) to siderite, green rust (fougerite) and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology*, 255(1-2), 173-181.

Joško, I.; Oleszczuk, P. (2013). Influence of soil type and environmental conditions on ZnO, TiO₂ and Ni nanoparticles phytotoxicity. *Chemosphere*, 92(1), 91-99.

Kaur, N., Gräfe, M., Singh, B.; Kennedy, B. (2009). Simultaneous incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the goethite structure. *Clays and Clay Minerals*, 57(2), 234-250.

Kefeni, K. K., Msagati, T. M., Maree, J. P.; Mamba, B. B. (2015). Metals and sulphate removal from acid mine drainage in two steps via ferrite sludge and barium sulphate formation. *Minerals Engineering*, 81, 79-87.

Kjerfve, B., Schettini, C. A. F., Knoppers, B., Lessa, G., & Ferreira, H. O. (1996). Hydrology and salt balance in a large, hypersaline coastal lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. *Estuarine, coastal and shelf science*, 42(6), 701-725.

Kleber, M., Bourg, I. C., Coward, E. K., Hansel, C. M., Myneni, S. C.; Nunan, N. (2021). Dynamic interactions at the mineral–organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(6), 402-421.

Knoppers, B.; Kjerfve, B. (1999). Coastal lagoons of southeastern Brazil: physical and biogeochemical characteristics. In *Estuaries of South America: Their Geomorphology and Dynamics* (pp. 35-66).

Lee, M. K., Saunders, J. A., Wilson, T., Levitt, E., Saffari Ghandehari, S., Dhakal, P.; Wang, L. (2019). Field-scale bioremediation of arsenic-contaminated groundwater using sulfate-reducing bacteria and biogenic pyrite. *Bioremediation Journal*, 23(1), 1-21.

Lein, A. Y.; Kravchishina, M. D. (2021). Barium geochemical cycle in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 56, 293-308.

Long, E. R.; MacDonald, D. D. (1998). Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4(5), 1019-1039.

Merrot, P., Juillot, F., Noël, V., Lefebvre, P., Brest, J., Menguy, N.; Morin, G. (2019). Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 689, 1212-1227.

Otero, X. L.; Macias, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61, 247-268.

Palchik, V., Chirico, G. P.; Marinskiy, D. (2013). Nickel sorption and interlayer fixation in Fe smectites. *Clays and Clay Minerals* 61(5), 381–394.

Pham, B. L., Vu, H. T., Nguyen, T. K. T., Trinh, A. D.; Ta, T. T. (2025). Geochemical speciation, pollution assessment, and source identification of heavy metals in sediment cores of the Cau River basin, Hai Duong province, Vietnam. *Environmental Science: Advances*, 4(4), 676-695.

Reimann, C.; De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the total environment*, 337(1-3), 91-107.

Rudnick, R. L.; Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In: Turekian, K. K. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 3 (pp. 1–64).

Takasu, H., Nakata, K., Ito, M., Yasui, M.; Yamaguchi, M. (2023). Effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on the growth of phytoplankton assemblages in seawater. *Marine Environmental Research*, 183, 105826.

Taylor, S. R.; McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, Oxford. pp. 64–65.

Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., & Bisson, M. J. A. C. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

Vasiliu, M. and Dixon, D.A. (2018). Chromium. In: "Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth". White, W.M. (Ed.). Springer International Publishing, Cham, Switzerland: pp. 255–256.

Vicente, M. C., Carvalho, A. C. B., Trevisan, C. L., Soares, F. F. L.; Wasserman, J. C. (2021). Spatial–temporal distribution of dissolved inorganic nutrients in the hypersaline Araruama Lagoon, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional Studies in Marine Science*, 44, 101787.

Vowotor, M. K., Odumah Hood, C., Sackey, S. S., Owusu, A., Tatchie, E., Nyarko, S.; Atieomo, S. M. (2014). An assessment of heavy metal pollution in sediments of a tropical lagoon: A case study of the Benya Lagoon, Komenda Edina Eguafo Abrem Municipality (KEEA) —Ghana. *Journal of Health and Pollution*, 4(6), 26-39.

Weis, D. (2018). Lead. In White, W. M. (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry (Encyclopedia of Earth Sciences Series)*, pp. 811–813).

Were, P.; Keppler, H. (2021). Trace element fractionation between biotite, allanite, and granitic melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 176(9), 74.

White, W. M. (Ed.). (2018). Barium. In *Encyclopedia of Geochemistry (Encyclopedia of Earth Sciences Series)*. Springer, Cham.