



INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS PELÍTICOS SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS

Lima, E.A.R.¹; Lima, W.N.^{1,2}; Siqueira, G.W.² & Siqueira, N.V.M.¹;

¹Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa nº 1, Campus Universitário do Guamá, Caixa Postal 1611 - CEP 66075-110, Belém-PA-Brasil;

E-mail: edgar@ufpa.br; waterloo@ufpa.br,

²Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Guamá, CEP-66075-100, Belém-PA-Brasil:

E-mail: gilmar@ufpa.br

ABSTRACT

This study was carried out in the Amazon Continental Shelf bottom sediments, along the mouth of the Pará river (PA) and the Orange cape (AP). By using of stoichiometric calculations, chemical analyses and X-ray diffraction data, the results allowed to evidence the kaolinite and illite domains in the most of the samples and some quartz and carbonate. The occurrence of heavy metals (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni) and Zn was investigated by use of chemical and Pearson linear correlations analyses. Significant correlations for Al and heavy metals show associations involving geochemical phases; for Ca, the correlations data confirm occurrence of carbonate.

RESUMO

Este estudo foi realizado em amostras de sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas, no trecho compreendido entre a foz do rio Pará (PA) e o cabo Orange (AP). Utilizando cálculo estequiométrico, análises químicas e dados de difração de raios-X, os resultados obtidos mostram domínio de caolinita e illita na maioria das amostras e, ainda, quartzo e carbonato. A ocorrência de metais pesados (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni) e Zn foi investigada, empregando análises químicas e dados de correlação linear de Pearson. Correlações significativas aparecem para o Al e os metais pesados, evidenciando associação com fases geoquímicas, dados de correlação para o Ca confirmam ocorrência de carbonato.

INTRODUÇÃO

A plataforma continental de Amazonas caracteriza-se por apresentar acumulação de sedimentos transportados principalmente pelos rios Amazonas e Pará (Gibbs, 1967, 1970, 1973; Nittrouer & DeMaster, 1986, Nittrouer et al., 1996), os quais possuem, segundo Oltman (1968), vazões estimadas em cerca de $1,75 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente.

Esse transporte de sedimentos em suspensão para a plataforma é realizado graças às apreciáveis descargas desses rios da ordem de $1,2 \times 10^9 \text{ t} \cdot \text{ano}^{-1}$ (Meade et al., 1985).

Numerosos trabalhos foram realizados nessa plataforma relacionados, notadamente, com sedimentologia, bem como com os processos oceanográficos ali influentes (ver, por exemplo, Nittrouer & DeMaster, 1986; Nittrouer

et al., 1996).

Certos estudos, envolvendo sedimentos coletados na plataforma continental do Amazonas (PCA), enfatizam a intensa laterização e os processos de intemperismo ocorrentes na bacia amazônica, bem como consideram os Andes a origem predominante dos sedimentos transportados pelo imenso rio (Gibbs, 1967, 1970, 1973).

O processo laterítico produz sedimentos ricos em camadas de óxidos hidratados de Fe e material argiloso (Gibbs, 1967, 1970, 1973, 1977; Melfi & Carvalho, 1983; DeMaster et al., 1986; Rude & Aller, 1989, entre outros). O rio Amazonas transporta cerca de 82% desse Fe em suspensão, carreando numerosos metais-traço (Melfi & Carvalho, 1983).

Os sedimentos depositados na PCA são representados, principalmente, pelas argilas e siltes (Gibbs, 1967, 1973; Meade et al., 1985, entre outros), que se encontram sobrepostos a areias “reliquias” e aos sedimentos carbonatados da plataforma externa (Aller et al., 1986; Nittrouer & DeMaster, 1986; Ivo & Figueiredo, Jr. 1995, 1996, entre outros).

Alguns desses estudos têm destacado a importância de argilominerais e hidróxidos e óxidos hidratados de Fe e Mn no transporte de metais-traço nos sedimentos da PCA (Gibbs, 1973, 1977; Boyle et al., 1982; Patchineelam et al., 1991; Souza & Patchineelam, 1993, Andrade & Patchineelam, 1999; Pereira et al., 1999; Pereira, 2000; Siqueira, 2000; Siqueira & Braga, 2000; Siqueira, 2003; Siqueira et al., 2005, entre outros). Também tem sido considerado que a fase cristalina (residual) de minerais primários e acessórios podem constituir-se fonte de metais-traço nesses sedimentos (Gibbs, 1973, 1977; Souza & Patchineelam, 1993, entre outros).

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da composição químico-mineralógica de sedimentos de fundo (pelíticos) ocorrentes na plataforma continental do Amazonas, na sua porção interna, enfatizando-se sua influência na composição em metais pesados selecionados (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni) e Zn.

METODOLOGIA

Os trabalhos de coleta de 16 amostras de sedimentos de fundo (profundidades de até 40m) na plataforma continental do Amazonas

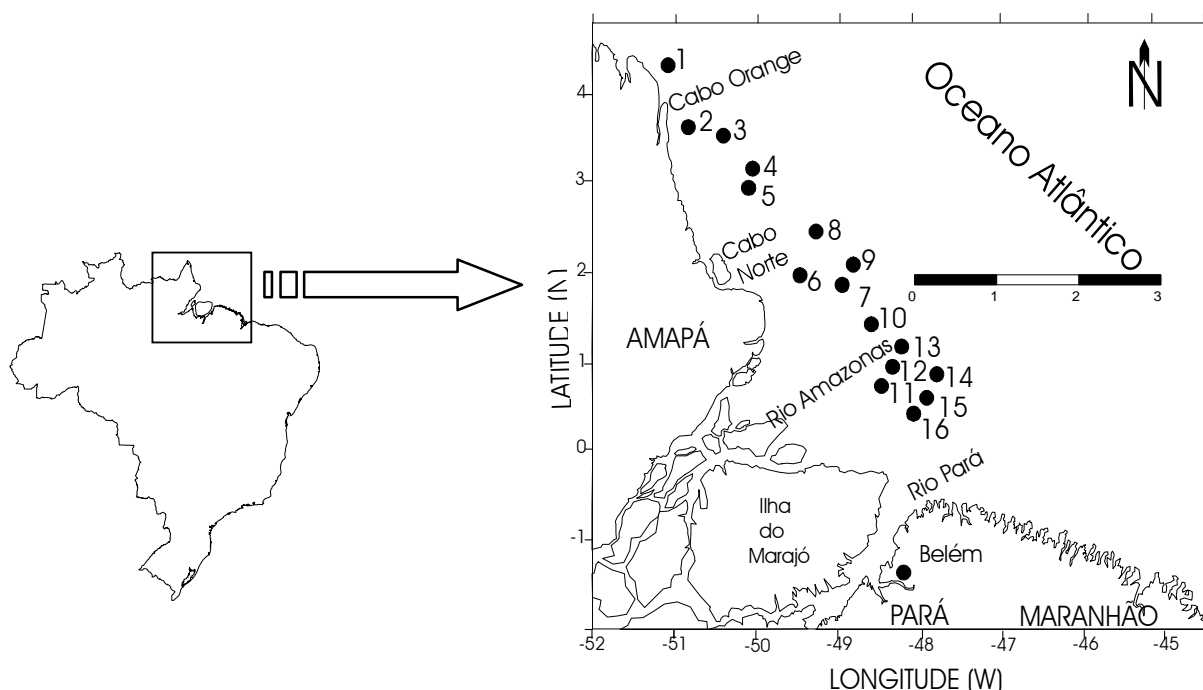


Figura 1 - Mapa da localização da área estudada com destaque para os pontos de amostragem.

foram realizados durante os períodos de descarga do sistema fluvial amazônico, mínima (outubro de 1997) e máxima (abril a junho de 1999), dentro de programa Revizee, a bordo do navio oceanográfico “Antares”, da Marinha do Brasil. Os pontos de coleta foram distribuídos ao longo da costa norte do litoral brasileiro, desde a foz do rio Pará (PA) até pouco acima do cabo Orange (AP) (figura 1); tais pontos foram determinados através de equipamento GPS, Global Positioning System (Lima, 2003).

Procedeu-se análise granulométrica (ver Lima, 2003) de acordo com as recomendações de Loring & Rantala (1992). Na análise química de componentes maiores e menores, foram determinados os resultados segundo seus respectivos percentuais em óxidos, bem como perda ao fogo, de acordo com a praxe (ver Lima, 2003). Para a decomposição química das amostras (abertura), procedeu-se fusão alcalina com tetraborato de lítio e posterior digestão com ácido clorídrico, visando, em seguida, as determinações de SiO_2 (por gravimetria) e dos demais componentes no filtrado, de acordo com os procedimentos clássicos descritos por Jeffery (1972). Os detalhes analíticos se encontram descritos em Lima (2003).

Para a determinação das concentrações da fração “móvel” dos metais-traço selecionados (Cr, Co e Zn) foram pesadas alíquotas de 1,000g de amostra; essas alíquotas foram submetidas à metodologia de Nolting et al. (1996), que descreve processo de lixiviação com HCl 0,1N durante 24h, sob agitação contínua (razão sólido/líquido de 1:20 mg.L^{-1}), à temperatura ambiente; todos os procedimentos se encontram descritos em Lima (2003). As concentrações de Cr, Co e Zn foram obtidas por via espectrofotometria de absorção atômica em conformidade com as recomendações de Welz (1976).

Para a determinação do conteúdo total de cada metal-traço selecionado foram pesadas alíquotas de 0,500 g de amostra; foram as mesmas digeridas e processadas de acordo com o protocolo analítico de Förstner & Wittmann (1983), adicionando-se a mistura $\text{HF}+\text{HClO}_4$; considera-se que esse procedimento extrai, praticamente, todo o conteúdo de metal-traço incorporado à estrutura cristalina dos minerais

hospedeiros, de acordo com Forstner & Wittmann (1983); para a dosagem analítica utilizou-se, também, a absorção atômica (Welz, 1976).

Os argilominerais foram identificados por meio da difratometria de raios-X, mediante uso do equipamento Philips PW1050 controlado por um sistema PW3710, utilizando-se lâminas delgadas, segundo o método do pó; as amostras do sedimento foram desagregadas em equipamento de ultrassom, peneiradas para 42 mesh, eliminada a matéria orgânica, separada a fração silte+argila e submetida à secagem; posteriormente, suspensões dessa fração foram espalhadas sobre lâminas de vidro, submetendo o material aderido à difração de raios-X de acordo com o procedimento descrito por Thorez (1976); também de acordo com Thorez (1976), procedeu-se análise do material em forma glicolada e sob aquecimento a 500°C . Para a identificação dos argilominerais e material cristalino associado consultou-se Thorez (1976) e Reynolds & Moore (1991).

Procedeu-se estudo estatístico de análise de correlação e regressão linear; o comportamento das variáveis foi analisado a partir de diagramas de dispersão, que se destinam ao estudo do grau de associação entre dois componentes para um certo universo (conjunto) de amostra. Para este estudo, empregou-se a metodologia para o cálculo do coeficiente de correlação de Pearson, que varia de -1 para 1; quando o coeficiente for próximo de 1, significa haver uma forte correlação linear positiva, ou seja, as variáveis (componentes) são diretamente proporcionais; valores próximos a zero indicam dispersão total entre as variáveis consideradas (Davis, 1973).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição granulométrica

Os elevados percentuais da fração silte+argila dominam em 87,5% do total de amostras, sendo que 75% apresenta conteúdos acima de 60% desse material. Esses percentuais de silte+argila (tabela 1), variando de 34% (com 66% de areia, portanto) a praticamente 100%, ratifica as considerações emanadas da literatura

Tabela 1 – Composição granulométrica nas amostras brutas. Sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas.

Amostras	Profundidade	Areia (%)	Silte+argila
01	14	0,85	99,0
02	10	0,26	99,7
03	14	8,40	91,6
04	31	7,70	92,2
05	45	0,70	99,3
06	36	35,30	64,7
07	21	11,30	88,7
08	13	22,00	78,0
09	22	46,00	54,0
10	37	2,00	98,0
11	26	0,00	100,0
12	22	3,00	97,0
13	37	4,00	96,0
14	16	66,00	34,0
15	22	64,00	36,0
16	21	46,00	54,0

científica sobre os sedimentos finos da PCA (Gibbs, 1967, 1970, 1975; Milliman et al., 1975; Gibbs & Konwar, 1986; Nittrouer & DeMaster, 1986; Kineke & Sternberg, 1996; Ivo & Figueiredo, Jr., 1995, 1996, entre outros).

Tentativas para associar a ocorrência de carbonato somente a uma das frações resultaram infrutíferas, neste estudo; o carbonato se distribuiu tanto na fração silte+argila, quanto na areia. Gibbs (1973), por exemplo, também registrou ocorrência de carbonato na fração abaixo de 2 micra.

Componentes maiores e menores nos sedimentos

Os resultados de análise química quantitativa para os sedimentos coletados se encontram distribuídos na tabela 2. Os elevados percentuais de SiO₂, variando de 49,26% a 79,51%, refletem os resultados da composição granulométrica; com efeito, nas amostras 14 (74,03% de SiO₂) e 15 (79,51% de SiO₂) domina a fração areia, rica em quartzo.

Os percentuais de Al₂O₃ se estendem de

7,79% (amostra 15, rica em areia e contendo 36% da fração silte-argila) a 23,45% (amostra 1, praticamente isenta de areia).

O conteúdo de Fe₂O₃ varia de 3,13% a 9,25% (amostra 7, com, praticamente, 89% da fração silte+argila). Como não se registrou nos difratogramas minerais específicos de Fe, como hematita ou goethita, resta a possibilidade desse componente químico encontrar-se incorporado à estrutura cristalina de outros minerais ou aderido ao sedimento como oxi-hidróxido de Fe amorfo aos raios-X. Tais possibilidades têm sido descritas para sedimentos da PCA por outros pesquisadores, entre os quais Gibbs (1967, 1970, 1973, 1977; Sholkovitz & Price, 1980; DeMaster et al., 1983, 1986; Gibbs & Konwar, 1986; Aller et al., 1986; Mackin & Aller, 1986; Rude & Aller 1989; Patchineelam et al., 1991; Souza & Patchineelam 1993; Berner & Rao, 1994; Andrade & Patchineelam, 1999; Pereira et al., 1999; Pereira, 2000; Siqueira, 2000; Siqueira & Braga, 2000; Siqueira, 2003; Siqueira et al., 2005).

Os percentuais de TiO₂ são, relativamente, baixos, quando comparados aos de Fe₂O₃ como, aliás, seria de se esperar, considerando a abundância de Fe em rochas sedimentares e solos amazônicos (Melfi & Carvalho, 1983; Stallard & Edmond, 1983, entre outros). Os conteúdos de TiO₂ se estendem de 0,41% a 1,23%; considerando que não se detectou mineral específico de Ti pela ditratometria de raios-X, infere-se, aqui, a possibilidade de sua incorporação no reticulado cristalino de argilominerais ou de minerais resistatos de processos intempéricos, ou ainda, associado a oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe e Mn.

A ocorrência de baixos percentuais de Ti associado a argilominerais, mesmo sem a identificação de minerais específicos, como anatásio, rutilo ou ilmenita, é fato bem conhecido (Weaver & Pollard, 1973). Percentuais mais expressivos de TiO₂ (máximo de 1,95%) foram relatados por Pereira et al. (1999) e Pereira (2000), em sedimentos de fundo e em suspensão nas águas sobrejacentes a PCA; nessas amostras de Pereira e colaboradores também não foram identificados minerais específicos de Ti.

Os resultados analíticos para P_2O_5 (tabela 2) dizem respeito ao fosfato incorporado aos sedimentos coletados; os baixos percentuais (máximo de 0,12%) sugerem mobilidade apreciável desse componente e dificuldade de enriquecimento no material sólido de modo mais abundante. Tais resultados se encontram compatíveis com os obtidos por (entre outros) Gibbs (1972), Milliman & Boyle (1975), Milliman et al. (1975), Sholkovitz & Price (1980), Edmond et al., (1981), Fox et al. (1986), Berner & Rao (1994).

Baixos percentuais também foram detectados para MnO (máximo em 0,14%); é de se esperar que o Mn apresente comportamento químico (geoquímico) muito semelhante ao Ti (Weaver & Pollard, 1973; Förstner & Wittman, 1983; Salomons & Förstner, 1984), no que diz respeito à possibilidade de incorporação ao reticulado cristalino de argilominerais ou de minerais resistatos, ou ainda associado a oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe e Ti.

Com efeito desde os trabalhos pioneiros de Gibbs (1973,1977), Sholkovitz & Price (1980), Gibbs & Konwar (1986), DeMaster et al. (1986), Aller et al. (1986) etc até aos mais recentes (entre

outros, Rude & Aller, 1989; Patchineelam et al., 1991; Andrade & Patchineelam, 1999; Pereira et al., 1999; Pereira, 2000; Siqueira, 2000; Siqueira & Braga, 2000; Siqueira, 2003 e Siqueira et al., 2005) têm-se confirmado baixos teores de Mn para o material sólido transportado pelo rio Amazonas para a PCA, bem como associá-lo ao Fe, no que diz respeito aos colóides de oxi-hidróxidos e óxidos hidratados.

Tendo em vista a elevada mobilidade do Ca em sedimentos argilosos transportados através da foz do rio Amazonas (Oltman, 1967; Gibbs, 1972; Sholkovitz & Price, 1980; Stallard & Edmond, 1983), ou mesmo em sedimentos ricos em argilominerais ocorrentes na PCA (Rude & Aller, 1989, entre outros), considerou-se que, praticamente, todo o CaO (tabela 2) esteja disponível para a formação de carbonato incorporado (associado) ao sedimento predominantemente rico em quartzo e argilominerais. A ocorrência de carbonato já está bem confirmada em sedimentos da PCA (Gibbs, 1973; Barreto et al., 1975; Milliman & Barreto, 1975; Kuehl et al., 1986, 1996; Aller et al., 1986, entre outros).

Os baixos teores MgO (máximo de

Tabela 2 – Percentuais dos componentes químicos maiores e menores em termos de seus óxidos nas amostras estudadas.

Amos- tras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.F.	Total %
01	51,80	23,45	7,65	1,23	0,08	0,14	0,38	0,10	2,18	2,90	10,09	100,0
02	52,68	20,62	8,33	1,13	0,02	0,13	1,54	0,13	1,31	3,48	9,44	98,81
03	54,01	19,15	7,52	1,11	0,05	0,13	1,30	0,13	2,41	2,83	9,65	98,29
04	54,63	20,96	7,50	1,08	0,03	0,11	0,71	0,08	2,75	2,40	8,25	98,50
05	55,74	18,90	7,47	1,14	0,05	0,10	1,32	0,11	2,07	3,17	7,80	97,87
06	63,17	17,10	5,42	1,04	0,05	0,08	1,80	0,09	2,17	2,63	7,20	100,75
07	49,26	22,70	9,25	0,67	0,12	0,06	2,75	0,09	2,31	3,20	10,20	100,61
08	69,11	13,75	4,44	0,80	0,01	0,05	1,93	0,06	2,69	1,22	6,42	100,48
09	65,35	13,28	4,84	1,13	>0,01	0,12	1,40	0,13	3,00	3,24	7,50	99,99
10	56,42	19,92	6,8	1,17	0,06	0,09	1,35	0,09	2,17	2,75	9,20	100,02
11	57,83	18,68	6,55	1,08	0,03	0,09	1,42	0,09	2,72	2,90	8,81	100,20
12	56,39	19,84	7,11	1,08	0,05	0,09	1,54	0,10	2,83	3,54	8,63	101,2
13	53,50	21,19	7,42	1,02	0,03	0,07	1,58	0,10	2,36	3,18	9,52	99,97
14	74,03	8,76	3,13	0,41	0,01	0,03	4,00	0,05	1,00	1,04	7,50	99,96
15	79,51	7,79	3,55	0,51	>0,01	0,04	1,58	0,07	1,08	1,12	4,72	99,97
16	72,42	11,64	5,18	0,74	0,01	0,06	1,45	0,06	2,87	1,30	5,52	101,25

Obs: PF, perda ao fogo.

0,13%), Na₂O (máximo de 3,0%) e K₂O (máximo de 3,54%) bem refletem a apreciável mobilidade geoquímica desses componentes (Gibbs, 1972,1973; Sholkovitz & Price, 1980, entre outros, já citados). É válido ressaltar a afinidade do íon K⁺ com argilas, razão pela qual é possível associá-lo, predominantemente, com a illita; tais considerações se encontram em conformidade com Grim (1968), Weaver & Pollard (1973), Chamley (1989), entre outros.

Composição mineralógica

Nas lâminas orientadas, foram observados picos de 7Å e 3,6Å, que são característicos de caolinita; 15,3Å, que permite identificar a montmorillonita (esmetita); picos a 10Å, 5Å e 3,3Å, que indicam ocorrência de illita; e, ainda, picos 3,3Å e 4,26Å que são representativos de quartzo. Selecionou-se apenas os difratogramas de uma amostra bem representativa de sedimento coletado (figura 2), posto que os demais registros são praticamente idênticos.

A figura 2 mostra os difratogramas do sedimento selecionado em suas formas normal (fração silte+argila, bruta), glicolada e aquecida. Nas lâminas tratadas com etilenoglicol foi observado deslocamento dos picos de 15Å para,

aproximadamente, 18Å (figura 2), fato este característico de minerais expansivos, no caso, montmorillonitas (indicadas por M, na figura 2).

Os difratogramas mostram que nas amostras, sob aquecimento, há desaparecimento dos picos característicos da caolinita e da montmorillonita; quanto à illita, permanecem seus picos de identificação (figura 2). Tais considerações se encontram de acordo com a literatura científica (Thorez, 1976; Reynolds & Moore, 1991).

Quando à ocorrência de clorita, é possível que a mesma resulte de transformações diagenéticas de argilominerais com estruturas expansivas, tais como as montmorillonitas (Chamley, 1989); em geral, são desprezíveis os teores de clorita observados nos sedimentos da PCA (Milliman et al., 1975).

Esta breve abordagem sobre a mineralogia desses sedimentos ratifica estudos realizados no material em suspensão coletados na foz do rio Amazonas, bem como no de fundo da plataforma continental (Gibbs, 1967, 1973; Milliman et al., 1975; Barreto et al., 1975; Mackin & Aller, 1986; Nittrouer & DeMaster, 1986; Rude & Aller, 1989, entre outros).

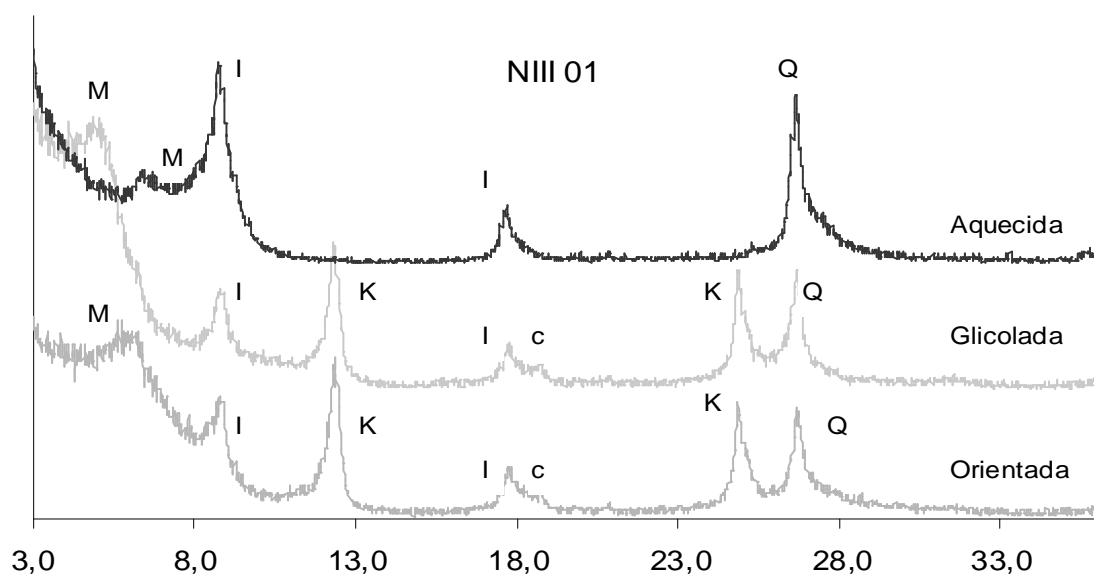


Figura 2 – Difratogramas de raios-X selecionados. Sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas. [M, I, K, c e Q referem-se aos interestratificados montmorillonita-illita, illita, caolinita, clorita e quartzo, respectivamente].

Em resumo, os sedimentos em suspensão de águas costeiras sob influência da foz do rio Amazonas podem apresentar concentrações médias de 400 a 600 mg.L⁻¹, e são constituídos, principalmente, por quartzo, caolinita, illita, montmorillonita (bem variável) e feldspato em baixos teores (Gibbs, 1967; Meade et al., 1979; DeMaster et al, 1986; Pereira et al., 1999 e Pereira, 2000).

Com base nos difratogramas e nos resultados de análise química (tabela 2), elaborou-se uma tabela de composição centesimal de argilominerais identificados e outros componentes associados nos sedimentos coletados (tabela 3).

Deste modo, para o emprego de cálculo estequiométrico, utilizou-se composições químicas indicadas por Grim (1968) e outros autores, onde se relacionou os conteúdos de caolinila (dominante nas amostras) com Al₂Si₂O₅(OH)₄ e os de clorita (baixos percentuais) por Mg₆Si₈O₂₀(OH)₄. Para os cálculos dos percentuais de illita, empregou-se a fórmula apresentada por Weaver & Pollard (1973):



Admitiu-se que todo o K esteja associado somente a clorita; considerou-se, ainda, que o Ca esteja somente incorporado ao carbonato presente nas amostras em diferentes concentrações. O Al está distribuído em parte com a illita (percentual calculado a partir do conteúdo de K₂O) e o restante à caolinita; o Si está associado aos argilominerais dominantes (caolinita e illita) e ao quartzo, ficando o restante do percentual de SiO₂ (saldo) atribuído à sílica amorfa, não detectada nos difratogramas, mas presente nos resultados de análise química.

Os teores de Fe₂O₃, que restam da composição da illita, são considerados na sua forma coloidal, expressos como Fe(OH)₃ de modo simplificado; assim como o Fe, para o Ti, considerou-se seu hidróxido, Ti(OH)₄, de percentual desprezível, mas importante componente para futuras correlações; situação semelhante se apresenta para MnO.

Os colóides (aqui expressos pelo Fe(OH)₃, tabela 3) mostram variação pronunciada, com um mínimo de 0,07% e um

Tabela 3 – Composição centesimal dos argilominerais e outros componentes associados. Sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas.

Amostras	Caolinita	Illita	Clorita	Sílica	Fe(OH) ₃	Carbonato	Total
01	51,35	25,61	0,31	14,38	5,96	0,68	98,29
02	42,62	30,74	0,41	16,61	3,69	2,75	96,82
03	40,69	22,5	0,41	22,06	7,34	2,32	95,32
04	46,44	21,2	0,25	22,05	0,89	1,26	92,09
05	39,13	28,0	0,34	23,16	0,38	2,23	93,24
06	36,04	23,23	0,28	34,37	1,47	1,79	97,18
07	48,67	28,26	0,28	12,01	0,07	4,91	94,20
08	31,44	10,78	0,19	48,87	0,16	3,45	94,89
09	24,71	28,62	0,41	38,98	6,70	2,50	101,92
10	42,85	24,29	0,28	23,91	0,10	2,43	93,86
11	37,56	31,27	0,28	24,21	4,27	2,57	100,16
12	40,50	31,27	0,31	21,37	1,72	2,75	97,92
13	44,90	28,09	0,31	18,08	3,11	2,82	97,31
14	19,31	9,19	0,16	60,25	5,16	7,14	101,21
15	16,64	9,89	0,22	66,58	2,89	2,80	99,02
16	25,88	11,48	0,19	54,40	0,25	2,59	94,79

Obs: (1) Illita (interestratificados illita-montmorillonita com illita predominante); (2) sílica (saldo de SiO₂, incluindo quartzo cristalino e sílica amorfa); (3) colóides, expressos como Fe(OH)₃ (predominante) .

máximo de 7,34%, portanto cerca de 105 vezes mais concentrado, sendo predominante o Fe. Aller et al. (1986), por exemplo, observaram nos sedimentos da plataforma que seus colóides formam uma espécie de película superficial, que são derivados de aluminossilicatos ricos em Fe, e que indicam alteração diagenética no material laterítico.

Destacam-se percentuais algo mais elevados de carbonato (aqui expressos em termos de CaCO_3 , tabela 3) nas estações de coleta 14, com 7,14%, e 7, com 4,91%, que são característicos de sedimentação biogênica. Aliás, tanto a técnica de difração de raios-X como a espectroscopia de absorção no infravermelho confirmam a ocorrência de carbonato nesses sedimentos (Lima, 2003).

Sobre a ocorrência de minerais de carbonato na PCA, os pesquisadores têm destacado elevação de percentuais à medida em que se afasta da costa, notadamente na plataforma externa (Gibbs, 1973; Milliman et al., 1975; Aller et al., 1986, entre outros). Gibbs (1973) relata, por exemplo, que os sedimentos da zona costeira têm pouco carbonato, notadamente em áreas de intensa turbidez das

águas, fato esse que não favorece o desenvolvimento de comunidades bentônicas. Em zonas mais afastadas da costa, os sedimentos da PCA podem apresentar teores de carbonato acima de 25% (Gibbs, 1973; Aller et al., 1986, entre outros).

Elementos-traço e mobilidade

A tabela 4 apresenta as concentrações de metais pesados selecionados distribuídos nas fases “móvel” (ou “disponível”) e “fixa” (ou “residual”) nas amostras de sedimento em estudo. (Os resultados para Ni e Cu tornaram-se prejudicados; por isso, não constam dessa discussão sobre mobilidade).

Os resultados expressos para as concentrações de Fe Mn (fases “móvel”+“fixa”, ou seja, “total” para cada elemento) foram obtidos a partir dos dados apresentados na tabela 2, mediante conversão estequiométrica; para a determinação das concentrações da fase “móvel”, procedeu-se de acordo com a metodologia de Nolting et al., (1996), já citada.

Para a maioria das amostras, a fração

Tabela 4 – Concentrações dos metais selecionados (mg.L^{-1}) nas fases geoquímicas “total” (“móvel”+“fixa”) e “móvel” e percentagem disponível para as trocas com o meio ambiente (biosfera). Sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas.

A-mos-tras	Fe tot	Fe móv	% disp.	Mn tot	Mn móv	% disp	Cr tot	Cr móv	% disp.	Co tot	Co móv	% disp.	Ni tot	Zn tot	Zn móv	% disp.
01	53.550	7406	13,83	1085	551	50,78	79	2	2,53	65	7	10,77	79	151	34	22,52
02	58.310	12328	21,14	1007	733	72,79	66	1	1,52	49	8	16,33	60	117	26	22,222
03	52.640	5424	10,30	1007	591	58,69	70	1	1,43	57	6	10,53	66	153	21	13,73
04	52.500	6479	12,34	852	544	63,85	67	1	1,49	57	6	10,53	67	137	22	16,06
05	52.290	4179	8,00	775	556	71,74	67	1	1,49	42	6	14,29	59	123	24,5	19,92
06	37.940	4337	11,43	620	273	44,03	49	1	2,04	43	5	11,63	52	120	18	15,00
07	64.750	1801	2,78	465	202	43,44	38	nd	-	28	5	17,86	43	68	21	30,88
08	31.080	5610	18,10	387	154	39,79	40	1	2,50	33	5	15,15	45	106	18	16,98
09	33.880	4720	13,93	930	160	17,20	60	0,4	0,67	56	4	7,14	58	167	14	8,38
10	47.600	5549	11,66	697	432	61,98	61	1	1,64	44	5	11,36	72	105	21	20,00
11	45.850	5667	12,36	697	398	66,14	62	1	1,61	53	5	9,43	68	105	19	18,10
12	49.770	5110	10,27	697	461	42,32	67	1	1,49	50	5	10,00	68	135	19	14,07
13	51.940	6998	13,47	542	295	17,90	64	2	3,13	52	6	11,54	65	135	21	15,56
14	21.910	3143	14,35	232	97	59,05	26	3	11,54	20	5	25,00	30	40	9	22,50
15	24.850	3712	14,94	310	137	44,19	25	1	4,00	23	5	21,74	33	61	12	19,67
16	36.260	5165	14,24	465	188	40,43	38	1	2,63	37	5	13,51	52	76	17	22,37

geoquímica “fixa” (ou “residual”) se apresenta dominante para esses metais selecionados. No entanto, o Mn exibe comportamento diferenciado; para esse metal, a fração dominante é bem distribuída entre as fases “móvel” e “fixa”. Por sua vez, é o Cr o metal que apresenta os mais baixos percentuais de disponibilidade, revelando assim, maior tendência para a fase geoquímica “residual”.

É necessário esclarecer que o uso dos termos “móvel” e “fixa” não esclarece, de modo definitivo, as características das fases geoquímicas mais reativas (“móvel”) e “fixa” (“residual”). A complexidade está diretamente relacionada com a origem dos sedimentos considerados. Emery (apud Kowman & Costa, 1979) sugere uma classificação para os sedimentos superficiais da plataforma continental brasileira, segundo autígenos (como a glauconita), orgânicos (derivados de foraminíferos, por exemplo), residuais (erodidos de rochas subjacentes), reliquias (remanescentes de ambientes distintos) e detriticos (terrígenos, depositados na época atual).

Deste modo, a mobilidade expressa (em termos dos percentuais de disponibilidade, tabela 4) deve ser entendida para as fases geoquímicas mais reativas capazes de serem mobilizadas por reagentes mais diluídos de acordo com a metodologia de Nolting et al. (1996).

Estudo estatístico/correlações lineares

A tabela 5 refere-se aos valores numéricos obtidos por tratamento estatístico, utilizando o programa “software” “**Statistica, version 5**”, envolvendo 16 parâmetros, aí incluídos os resultados analíticos para os percentuais de carbonato, componentes químicos maiores e menores de sedimentos, elementos-traço e as frações areia e silte+argila, visando o estudo de correlações lineares como instrumento de interpretação geoquímica sobre prováveis associações entre esses componentes nos sedimentos em estudo.

Considerando a mineralogia dominante nessas amostras (caolinita e illita), é de se esperar baixos valores de correlação para os pares Al-

areia (-0,92) e Mg-areia (-0,51), enquanto que para a fração silte+argila os coeficientes são mais significativo para o Al (0,88) e menos significativo para o Mg (0,43). Tais considerações levam a inferir sobre o domínio desses argilominerais na fração silte+argila, bem como associação de Mg com a clorita, em baixas concentrações.

Acompanham o Al, o Fe (correlação Al-Fe em 0,94), o Ti (Al-Ti em 0,71), o P (Al-P em 0,71) e o Mn (Al-Mn em 0,63), sugerindo associações geoquímicas entre argilominerais (domínio de Al) e oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe, Ti e Mn, cujas correlações são elevadas entre si (sempre acima de 0,58). -

Com efeito, a extraordinária superfície de contato de colóides, tais como argilominerais, sílica amorfa e oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe, Mn e Ti, bem como de substâncias orgânicas em suspensão aquosa são capazes de interagir com íons metálicos em solução, através de fenômenos de superfície, notadamente adsorção, coprecipitação e complexação, assim como liberar quantidades equivalentes de outros íons para a solução (Förstner & Wittmann 1983; Salomons & Förstner, 1984; Chamley, 1989). Enquanto os argilominerais tendem aos fenômenos de adsorção e troca iônica, os hidróxidos e óxidos hidratados promovem, predominantemente, mecanismos de adsorção e coprecipitação (Förstner & Wittmann, 1983; Salomons & Förstner, 1984; Chamley, 1989). Já a complexação de metais está associada à ocorrência de matéria orgânica, principalmente, ao material húmico (Stumm & Morgan, 1995; Förstner & Wittmann, 1983; Salomons & Förstner 1984).

Certos pesquisadores têm atribuído ocorrência e propriedades geoquímicas aos oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe e Mn nos sedimentos finos transportados pelo rio Amazonas para a PCA, entre os quais Gibbs (1967, 1970, 1973, 1977), Sholkovitz & Price (1980) e os demais já citados na discussão sobre percentuais de F_2O_3 nos sedimentos aqui em estudo.

No que diz respeito à ocorrência de

matéria orgânica nesses sedimentos, Lima (2003) detectou baixo percentual (máximo de 0,61%). De fato, o conteúdo de matéria orgânica é baixo para a maior parte dos sedimentos da plataforma, já estudados (Milliman et al., 1975; Barreto et al., 1975), mas não se descarta a possibilidade de complexação de metais com material húmico ocorrentes nesses sedimentos (DeMaster et al., 1986; Lima et al., 1999; Pereira, 2000). Por outro lado, Siqueira (2000), Siqueira & Braga, 2000, Siqueira (2003) e Siqueira et al. (2005) não registraram correlação aceitável para elementos-traço e matéria orgânica em sedimentos da PCA.

Quanto ao P, embora se tenha relatado associação entre P, Al e Fe, levando à possibilidade de ocorrência de fosfatos de Al e Fe (ver, entre outros, Aller et al., 1986; Patchineelam et al., 1991 e Berner & Rao, 1994), torna-se difícil inferir sobre essas alternativas, neste estudo, considerando os baixos percentuais de P_2O_5 aqui obtidos para esses sedimentos; por outro lado, os coeficientes obtidos para P-Al e P-Fe são algo significativos (0,71 para ambos os pares).

Considerando os coeficientes de correlação linear negativos para os pares Al-Ca (-0,46) e P-Ca (-0,07), espera-se que os

percentuais mais elevados de Ca sejam mais representativos da ocorrência de $CaCO_3$, sendo descartada a possibilidade de formação de fosfato de cálcio no material coletado. Por sua vez, os valores numéricos de correlação entre Ca-areia (0,48) e $CaCO_3$ -areia (0,44) sugerem maiores associações entre carbonato e a fração areia, já que os valores das correlações entre Ca-silte+argila (-0,54) e $CaCO_3$ -silte+argila (-0,48) são indicativos de não-associação entre o carbonato e a fração silte-argila.

De fato, a julgar pelos resultados obtidos para os teores de carbonato por alguns pesquisadores (Gibbs, 1973; Milliman & Barreto, 1975; Aller et al., 1986; Lima, 2003; entre outros), o cimento de carbonato também se encontra bem distribuído dentro das areias da plataforma externa, podendo atingir percentuais tão elevados quanto 75% (Milliman & Barreto, 1975); nessas frações arenosas aparecem fragmentos de foraminíferos bentônicos, moluscos, algas coralíneas, briozoários (Barreto et al., 1975).

Correlações mais ou menos significativas aparecem entre Al e os metais-traço aqui selecionados: 0,78 (Al-Cr), 0,76 (Al-Ni), 0,65 (Al-Co) e 0,55 (Al-Zn). Tais valores

Tabela 5 – Matriz de correlação linear dos componentes analisados nos sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas.

	CaCo ₃	Al	Mg	Ca	Na	K	Fe	Mn	Ti	P	Cr	Co	Ni	Zn	Areia	S+A
CaCo ₃	1															
Al	-0,44	1														
Mg	-0,43	0,54	1													
Ca	0,97	-0,46	-0,44	1												
Na	-0,43	0,32	0,17	-0,45	1											
K	-0,38	0,80	0,84	-0,38	0,31	1										
Fe	-0,35	0,94	0,58	-0,39	0,24	0,79	1									
Mn	-0,68	0,63	0,82	-0,71	0,29	0,70	0,60	1								
Ti	-0,76	0,71	0,74	-0,76	0,47	0,76	0,59	0,87	1							
P	-0,09	0,71	0,24	-0,07	0,10	0,52	0,71	0,24	0,23	1						
Cr	-0,69	0,78	0,73	-0,72	0,40	0,78	0,68	0,90	0,95	0,28	1					
Co	-0,75	0,65	0,67	-0,78	0,53	0,66	0,53	0,89	0,90	0,14	0,93	1				
Ni	-0,73	0,76	0,56	-0,77	0,51	0,68	0,63	0,80	0,92	0,30	0,94	0,92	1			
Zn	-0,72	0,55	0,75	-0,72	0,56	0,66	0,42	0,83	0,88	0,09	0,87	0,91	0,78	1		
Areia	0,44	-0,92	-0,51	0,48	-0,35	-0,74	-0,87	-0,60	-0,75	-0,52	-0,81	-0,64	-0,79	-0,54	1	
S+A	-0,48	0,88	0,43	-0,54	0,46	0,67	0,79	0,56	0,74	0,47	0,79	0,68	0,83	0,56	-0,96	1

Obs: S+A, silte+argila.

numéricos sugerem que esses metais se encontram associados aos argilominerais dominantes e/ou minerais primários resistatos. Por sua vez, valores mais ou menos abaixo para as correlações com o Fe (0,68 para o Cr), 0,63 para o Ni e 0,53 para o Co) sugerem associações geoquímicas talvez menos pronunciadas com os oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe. Observe-se que as correlações entre Mn e os metais-traço citados (0,90 para o Cr, 0,89 para o Co e 0,80 para o Ni), bem como as correlações entre Ti e os mesmos metais (0,95 para o Cr, 0,92 para o Ni e 0,90 para o Co), sugerem comportamento semelhante com o Fe, qual seja, a formação de colóides de oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Mn e Ti agregados à fração fina desses sedimentos coletados.

Por sua vez, o Zn não oferece associações significativas mais imediatas com o Al (coeficiente 0,55) e o Fe (coeficiente 0,42); no entanto, chamam atenção os valores de coeficiente de correlação com o Ti (0,88), o Cr (0,87), o Co (0,91), o Mn (0,83) e o Ni (0,78). A interpretação dos resultados estatísticos para o Zn torna-se difícil, levando em conta que sua fase “móvel” apresenta-se pouco manifestada (disponibilidade máxima de, praticamente, 31% apenas em uma amostra). Certamente o Zn não se encontra associado ao carbonato (correlação -0,72 com o Ca) e não forma fosfato (correlação 0,09 com P), mas parece distribuir-se aleatoriamente com a fração mais fina (correlação 0,56 para com silte+argila).

Tais considerações acima não excluem a possibilidade de associação de metais-traço com minerais primários resistatos ocorrentes nesses sedimentos da PCA. A interpretação dos resultados expostos na tabela 4 leva a inferir sobre o domínio da fase geoquímica “fixa”, conduzindo à indução de que a baixa mobilidade esteja associada à fixação desses metais em estruturas cristalinas em contraposição aos fenômenos de adsorção e coprecipitação tão característicos de argilominerais e oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe, Mn e Ti.

A natureza da sedimentação da PCA tem sido objeto de controvérsias Milliman et al. (1975) sugerem que a maior parte dos depósitos sejam “relictos”; Gibbs (1976), por sua vez, interpreta que a plataforma interna ainda acumula

sedimentos, o que concorda com Kuehl et al. (1986), que identifica que essa porção interna ainda apresenta ativa acumulação, com base em avaliações geocronológicas.

A possibilidade de associação geoquímica com minerais resistatos ressalta quanto se considera a ocorrência dessas espécies, na plataforma, relatada por diversos pesquisadores, entre os quais Pomerancblum & Costa (1972), Barreto et al., (1975), Mendes (1994), Ivo & Figueiredo, Jr. (1995,1996); dentre os minerais resistatos, foram identificados desde opacos (magnetita, ilmenita, óxido de Fe hidratado) a transparentes (hornblenda, hiperstênio, epídoto, enstatita, sillimanita, turmalina, zircão, muscovita etc.).

Por outro lado, quando se considera os valores de coeficientes de correlação de metais-traço e a fração areia (todos negativos) e na expectativa de que tais minerais primários resistatos se incorporem nessa fração, diminuem os prováveis argumentos de associação mais imediata com tais fases menos reativas. Acrescente-se, ainda, o fato de que tais minerais se encontram em reduzidíssimas concentrações no material coletado, a julgar pelos resultados apresentados nas tabelas 2 (composição química) e 3 (composição mineralógica).

Aparentemente, dominam os argumentos de associação de metais-traço com argilominerais e oxi-hidróxidos e óxidos hidratados de Fe e Mn. No que se refere ao transporte de metais e acumulação de elementos-traço em minerais específicos, estudos realizados por Gibbs (1973, 1977), nos sedimentos carreados em suspensão pelo sistema do rio Amazonas para a plataforma continental, concluíram que a maior porção de metais de transição selecionados (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu) são transportados pelas fases cristalinas e de oxi-hidróxidos de Fe e Mn; concluíram, ainda, que percentuais diferenciados para esses metais são transportados nas fases geoquímicas disponíveis para a biosfera, seja a do material em suspensão ou a da fase dissolvida.

Trabalhos posteriores, entre os quais os de Cavalcante et al. (1991) e Cavalcante (1991),

Souza & Patchineelam (1993), Andrade & Patchineelam (1999), Pereira (2000), Siqueira & Braga, (2000), Siqueira (2003) e Siqueira et al. (2005) acompanham as interpretações de Gibbs (1973, 1977), no que se refere ao transporte de metais nas fases cristalina e disponíveis e à acumulação nos argilominerais e óxi-hidróxido e óxidos hidratados associados.

Importantes também são os estudos geoquímicos envolvendo aspectos diagenéticos relacionados com a formação de minerais autógenos, como, por exemplo, a siderita, a pirita, a glauconita (Pomerancblum & Costa, 1972; Mackin & Aller, 1986; Aller et al., 1986; Rude & Aller, 1989; Patchineelam et al., 1991; Souza & Patchineelam, 1993; Berner & Rao, 1994; Sullivan & Aller, 1996; Andrade & Patchineelam, 1999, entre outros).

Assim, por exemplo, grãos de glauconita e chamosita foram identificados em quantidades significativas (às vezes, acima de 25%) em sedimentos da plataforma externa (Pomerancblum & Costa, 1972). A dissolução do Al e sua incorporação no sedimento da PCA leva à formação de argilominerais ricos em Al, onde se destaca a ocorrência de illita autógena (Mackin & Aller, 1996). Em certos estudos, verificou-se que águas intersticiais podem tornar-se supersaturadas, em processos geoquímicos diagenéticos, envolvendo sedimentos lamosos da plataforma interna; nesse caso, podem ocorrer precipitação de siderita, glauconita e oxi-hidróxido e Fe (Aller et al., 1986).

Considerando o exposto, destaque-se a necessidade de estudar mais detalhadamente as reações que se processam nas águas intersticiais do sedimento, na tentativa de explicar os modelos

diagenéticos ali envolvidos (Nittrouer & DeMaster, 1986; Nittrouer et al., 1996).

É necessário também selecionar reagentes mais adequados à busca de extrações mais seletivas, visando o estudo de mobilidade geoquímica. Aparentemente, os resultados aqui obtidos levam à baixa mobilidade geoquímica para os metais Fe, Ti, Cr, Co, Ni e Zn, justificando maior fixação em fases geoquímicas quimicamente mais resistentes.

CONCLUSÕES

A interpretação da literatura consultada e dos resultados apresentados parece inferir que os processos geoquímicos atuantes na sedimentação da plataforma continental do Amazonas sofrem influência de fatores dominantes de natureza física (hidrodinâmicos, fluviais e oceânicos), físico-química (notadamente, variações de salinidade, pH, Eh, solubilidade, floculação e precipitação) e química (troca iônicas e diagênese, por exemplo), levando o material depositado apresentar-se complexo, reunindo um conjunto de características autóctones e alóctones; nesse caso, espera-se que o sedimento esteja representado por diferentes origens - autógena, orgânica, residual, reliquiares e detríticas.

Os resultados obtidos para os metais selecionados (Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Ni, Zn), aparentemente, leva a inferir sobre associação predominante às fases geoquímicas menos reativas, seja de origens autóctone (autógena, orgânica, residual) quanto alóctone (reliquiares e detríticas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLER, R.C.; MACKIN, J.E. & COX, Jr., R. T. 1986. Diagenesis of Fe and S in Amazon Inner Shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. *Continental Shelf Research*, **6**:263-289.
- ANDRADE, R.C.B. & PATCHINEELAM, S.R. 1999. Distribuição de metais-traço carregados pelo rio Amazonas: costa norte amapaense. *Revista Escola de Minas (Ouro Preto)*, **52**(4):263-267.
- ANDRADE, R.C. & PATCHINEELAM, S.R. 2000. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Química Nova*, **23**(6):733-736.

- BARRETO, H.T.; MILLIMAN, M. D.; AMARAL, C.A.B. & FRANCISCONI, O. 1975. Upper continental margin sedimentation in Brazil, part II, Northern Brazil. In: Contributions to sedimentology of Brazil, Stuttgart, **4**:11-43.
- BERNER, R.A. & RAO, Ji-LONG. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon river and estuary: implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10):2333-2339.
- BOYLE, E.A.; HUESTED, S.S. & GRANT, B. 1982. The chemical mass balance of the Amazon plume – II. Copper, nickel, and cadmium. *Deep Sea Research*, **26**:1355-1364.
- CAVALCANTE, P.R.S.; MADDOCK, J.E.L. & DAMASCENO, R.N. 1991. Comportamento geoquímico do cobre na foz do rio Amazonas. In: III Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Congresso Geoquímico dos Países de Língua Portuguesa (São Paulo), Anais, **1**:314-317.
- CAVALCANTE, P. R. S. 1991. Partição de metais pesados na foz do rio Amazonas. Universidade Federal Fluminense (geoquímica), dissertação de Mestrado. 150p.
- CHAMLEY, H. 1989. Clay sedimentology. Heidelberg, Springer-Verlag. 623p.
- DAVIS, J. C. 1973. Statistics and data analysis in geology. New York, J. Wiley. 550p.
- DeMASTER, D, J; KNAPP, G. B. & C. B. & NITTROUER, C. A. 1983. Biological uptake and accumulation of the Amazon Continental Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**(10):1713-1723.
- DeMASTER, D. J.; KUEHL, S. A. & NITTROUER, C. A. 1986. Effects of suspended sediments on geochemical processes near the mouth of the Amazon River: examination of biological uptake and the fate of particle-reactive elements. *Continental Shelf Research*, **6**(1/2):107-125.
- EDMOND, J.M.; BOYLE, E.A.; GRANT, B. & STALLARD, R.F. 1981. The chemical mass balance in the Amazon plume. I. The nutrients. *Deep-Sea Research*, 28A(11):1339-1374.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Heidelberg, Springer-Verlag. 486p.
- FOX, L. E.; SAGER, S. L. & WOFSY, S. C. 1986. The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**:783-794.
- GIBBS, R. J. 1967. The geochemistry of the Amazon river system, part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America, Bulletin* 78(10):1203-1232.
- GIBBS, R. J. 1970. Circulation on the Amazon River Estuary and adjacent Atlantic Ocean. *Journal of Marine of Marine Research*, **28**(2):113-123.
- GIBBS, R.J. 1972. Water chemistry of the Amazon River. *Geochimica e Cosmochimica Acta* **36**(9): 1061-1066
- GIBBS, R.J. 1973. The bottom sediments of the Amazon shelf and tropical Atlantic Ocean. *Marine Geology* **14**: 39-45
- GIBBS, R.J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geological Society of America, Bulletin* **88**: 829-843
- GIBBS, R.J. & KONWAR L. 1986. Coagulation and settling of Amazon River suspended sediment. *Continental Shelf Research* 6(1/2): 127-149
- GRIM, R. E. 1968. Clay mineralogy. New York, McGraw-Hill. 596p.
- IVO, J.M.F. & FIGUEIREDO, Jr.A.G. 1995. Textura e concentração de minerais pesados dos sedimentos da plataforma continental do Amazonas. In: Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, V e Simpósio de Sedimentologia Costeira (Niterói), XI, Anais, pp. 241-247
- IVO, J.M.F. & FIGUEIREDO, Jr.A.G. 1996. Concentração de minerais pesados associados à morfologia da plataforma continental do Amazonas. In: Congresso Brasileiro de Geologia (Salvador), XXXIX, Anais, v. 3, pp. 440-442
- JEFFERY, P.G. 1975 *Chemical methods of rock analysis*. Oxford, Pergamon Press. 525p.
- KINEKE, G.C. & STERNBERG, R.W. 1995. Distribution of fluid muds on the Amazon Continental Shelf. *Marine Geology* 125:193-233
- KOWSMANN, R.O. & COSTA, M.A. 1974. Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes. Petrobras, Projeto Remac, nº 8. 55p.

- KUEHL, S.A.; NITTROUER, C.A.; ALLISON, M.A.; FARIA, Jr., L.E.C.; DUKAT, D.A.; JAEGER, J.M.; PACIONI, T.D.; FIGUEIREDO, A.G. & UNDERKOFFLER, E. C. 1996. Sediment deposition, accumulation, and seabed dynamics in a energetic fine-grained coastal environment. *Continental Shelf Research* **6**: 209-225
- LIMA, E.A.R.de. 2003. Avaliação geoquímica da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos pelíticos da plataforma continental do Amazonas, no trecho entre a foz do rio Pará e o cabo Orange. Universidade Federal do Pará (geoquímica), dissertação de mestrado. 110p.
- LIMA, W.N.de; PEREIRA, S.B.; COSTA, W.A. & EL-ROBRINI, M. 1999. Identificação de material húmico na matéria orgânica transportada pelos sedimentos em suspensão (águas costeiras sob influência da foz do rio Amazonas). In: Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, V e Congresso Brasileiro de Geoquímica (Porto Seguro), VII, Anais, pp. 398-400
- LORING, D.H. & RANTALA, R T.T. 1992. Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews* **32**:235-283
- MACKIN, J.E. & ALLER, R.C. 1986. The effects of clay mineral reactions on dissolved aluminium distributions in sediments and waters of the Amazon Continental Shelf *Research* **6**:245-262
- MEADE, R.H.; DUNNE, T.; RICHEY, J.E.; SANTOS, U.M. & SALATI, E. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science* **228**:488-490
- MEADE, R.H.; NORDIN, Jr.;C.F. ; CURTIS, W.F.; RODRIGUES, F.M.C.; VALE, C.M.do. & EDMOND, J.M. 1979. Transporte de sedimentos no rio Amazonas. *Acta Amazônica* **9**(3): 543-547. [Sediment loads in the Amazon River, *Nature* 278:161-163]
- MELFI, A.J. & CARVALHO, A. 1983. Soil, sediment, major formation on the continental biosphere. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **66**(1):195-203
- MENDES, A.C. 1994. Estudo sedimentológico e estratigráfico dos sedimentos holocênicos da costa do Amapá – setor entre a ilha de Macapá e o cabo Orange. Universidade Federal do Pará (geologia), dissertação de mestrado. 274p.
- MILLIMAN, J.D. & BARRETO, H. T. 1975. Relict magnesian calcite oolite and subsidence of Amazon Shelf. *Sedimentology* **22**:137-145
- MILLIMAN, J.D. & BOYLE, E. 1975. Biological uptake of dissolved silica in the Amazon River estuary. *Science* **189**:995-997
- MILLIMAN, J.D.; SUMMERHAYES, C.P. & BARRETO, H.T. 1974. Contribuição ao estudo de material em suspensão na plataforma continental do Amazonas. In: XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia (Porto Alegre), Anais, v.3, pp. 263-282 [Oceanography and suspended matter of the Amazon River, *Journal of Sedimentology and Petrology* **45**:189-206, 1975]
- NITTROUER, C.A. & DeMASTER, D.J. 1986. Sedimentary processes on the Amazon Continental Shelf: past, present, and future research. *Continental Shelf Research* **6**(1/2):5-30
- NITTROUER, C.A.; KUEHL, S.A; FIGUEIREDO, Jr., A.G; ALLISON, M.A.; SOMMERFIELD, C.K.; RINE, J.M.; FARIA Jr. L.E.C.; SILVEIRA, O.M. 1996. The geological record preserved by Amazon Shelf sedimentation. *Continental Shelf Research* **16**:817-841
- NOLTING, R.F.; DALEN, M.V. & HELDER, W. 1996. Distribution of trace and major elements in sediment and pore waters on the Lena Delta and. Leptev Sea. *Marine Chemistry* **53**:285-299
- OLTMAN, R.E. 1967. Reconnaissance investigations of the discharge and water chemistry of the Amazon. Simpósio sobre a biota amazônica (Belém), Atas, v. 3, pp. 163-185, CNPq, Rio de Janeiro. [U. S. Geological Survey Circular **522**:1-16, 1966]
- PATCHINEELAM, S.R.; SOUZA QUEIROZ, A. F. & SILVA, FILHO, E. V. 1991. Geoquímica de metais traços nos sedimentos costeiros e ao largo do Amazonas. Resultados preliminares. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica (São Paulo), 3º, e Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 1º Anais, pp. 318-321.
- PEREIRA, S.B. 2000. Aspectos geoquímicos do material particulado da pluma estuarina do rio Amazonas: fatores que controlam as interações com as águas oceânicas. Universidade Federal do Pará (geoquímica), dissertação de mestrado. 130p.
- PEREIRA, S.B.; LIMA, W.N.de; COSTA, W.A. & EL-ROBRINI, M. 1999. Emprego de cálculo estequiométrico na avaliação de percentuais de argilominerais em sedimentos em suspensão (águas costeiras sob influência da foz do rio Amazonas). In: Congresso de Geoquímica dos

- Países de Língua Portuguesa, V e Congresso Brasileiro de Geoquímica (Porto Seguro), VII, Anais pp. 152-154
- POMERANCBLUM, M. & COSTA, M. P. A. 1972. Sedimentologia da plataforma norte brasileira. In: Congresso Brasileiro de Geologia (Belém), XXVI, Anais, pp. 157-178
- REYNOLDS, R.C. & MOORE, D.M. 1991. X-ray diffraction and the analysis of clay minerals. Oxford University Press. 332p.
- RUDE, P.D. & ALLER, R.C. 1989. Early diagenetic alteration of lateritic particle coatings in Amazon Continental Shelf sediment. *Journal of Sedimentary Petrology* **59**(5): 704-716.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. 1984. Metals in the hydrocycle. Berlin, Springer-Verlag. 349 p.
- SHOLKOVITZ, E.R. & PRICE, N.B. 1980. The major-element chemistry of suspended matter in the Amazon Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**:163-171.
- SIQUEIRA, G.W. 2000. Estudo dos teores e biodisponibilidade de metais pesados (Cr, Co, Cu, Zn, Ni, Fe e Mn) em sedimentos da Plataforma Continental do Amapá entre os cabos Orange e Norte (AP). Universidade de São Paulo (oceanografia), dissertação de mestrado. 130p.
- SIQUEIRA, G.W & BRAGA, E.S. 2000. Avaliação da dinâmica e da biodisponibilidade de Zn, Ni, Co e Pb para a biota a partir de sedimentos da Plataforma Continental do Amapá, nordeste da Amazônia. In: ESPÍNDOLAS, E.L.G.; PASCHOAL, C.M.B.; ROCHA, O.; BOHRER, M.B.C. & OLIVEIRA NETO, A.L (Org.). *Ecotoxicologia Perspectivas para o Século XXI*, p:241-265.
- SIQUEIRA, G.W. 2003. Estudos dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (Baixada Santista – São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (margem continental Norte). Universidade de São Paulo (oceanografia), tese de doutorado. 327p.
- SIQUEIRA, G.W; LIMA, W.N.de; LIMA, E.A.R.de; MENDES, A.S.; BRAGA, E.S.; APRILE, F.M. 2005. Estudo geoquímico da ocorrência de metais pesados selecionados em sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas – Norte do Brasil. In: SOUZA, V.S & HORBE, A.M.C (Org.). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. Manaus/Amazonas, v. 4, [no prelo]
- SOUZA, C.J.M. & PATCHINNELAM, S.R. 1993. Diagenese de metais-traço da plataforma continental do Amazonas. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica (Brasília), 4º, Anais, p. 119.
- STALLARD, R.F. & EDMOND, J.M. 1983. Geochemistry of the Amazon. 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* **88**:9671-9688
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1995. Aquatic chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters. New York, Wiley-Interscience. 1022p.
- SULLIVAN, K.A. & ALLER, R.C. 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon Shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**:1465-1477
- THOREZ, J. 1976. Practical identification of clay minerals. Belgique, G. Lellate. 90p.
- WEAVER, C.E. & POLLARD, L.D. 1973. The chemistry of clay minerals. Amsterdam, Elsevier. [Developments in sedimentology, 15]. 213p.
- WELZ, B. 1976. Atomic absorption spectroscopy. Weinheim, Verlag-Chemie.