



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Layla Cristine da Silva

Evolução temporal da qualidade ambiental da Baía de Sepetiba

Rio de Janeiro

2021

Layla Cristine da Silva

Evolução temporal da qualidade ambiental da Baía de Sepetiba

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geologia do Quaternário e mudanças ambientais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Maria Virginia Alves Martins

Coorientadores: Prof. Dr. Sergio Bergamashi e Prof.^a Dr.^a. Silvia Helena de Mello

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

S586 Silva, Layla Cristine da.
Evolução temporal da qualidade ambiental na Baía de Sepetiba /Layla
Cristine da Silva. – 2021.
144 f. : il.

Orientadora: MariaVirginia Alves Martins.
Coorientadores: Sergio Bergamashi e Silvia Helena de Mello e Sousa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,
Faculdade de Geologia.

1. Qualidade ambiental – Sepetiba, Baía de (RJ) - Teses. 2.
Ecossistema - Teses. 3. Gerenciamento costeiro – Sepetiba, Baía de (RJ)
- Teses. 4. Geoquímica ambiental – Teses. I. Martins, MariaVirginia
Alves. II. Bergamashi, Sergio. III. Sousa, Silvia Helena de Mello e. IV.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. V.
Título.

CDU: 504.06(815.3)

Bibliotecária Responsável: Priscila Freitas Araujo/ CRB-7: 7322

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Layla Cristine da Silva

Evolução temporal da qualidade ambiental na Baía de Sepetiba

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geologia do Quaternário e mudanças ambientais.

Aprovada em 17 de dezembro de 2021.

Orientador (a) (es): Prof.^a Dr.^a. Maria Virginia Alves Martins

Faculdade de Geologia - UERJ

Coorientador (a) (es): Prof. Dr. Sergio Bergamashi

Faculdade de Geologia – UERJ

Prof.^a Dr.^a. Silvia Helena de Mello e Sousa

Faculdade de Oceanografia - USP

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Egberto Pereira

Faculdade de Geologia - UERJ

Prof.^a Dr.^a Thaise Machado Senez

Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. Orangel Antonio Aguilera Socorro

Universidade Federal Fluminense - UFF

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus sobrinhos, Alice e Miguel,
para que cresçam em um mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela Graça e vida concedida e por fortalecer e abençoar a minha jornada.

Aos meus pais, Jose e Manoelina, que me criaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha história e são os meus maiores exemplos de vida.

Às minhas irmãs, Cristiane e Juliana, que dividiram suas experiências e vidas comigo.

A autora gostaria de agradecer às instituições de fomento o financiamento concedido a este trabalho: Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa (FAPERJ) do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ; processo # APQ1 E26/111.398/2014 e processo # E_09/2019 n.º 202.927/2019) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ, processo # 443662/2018-5, processo # 301588/2016-3 e processo # 302676/2019-8). Este trabalho também foi financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) através do projeto estratégico UID/GEO/04035/2019.

Ao corpo docente da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e do programa de Pós-graduação em Geociências que de alguma forma, direta ou indireta, contribuíram para a minha especialização. Assim como aos laboratórios LGQM-UERJ e LabMicro da UERJ, pelo suporte concedido na elaboração deste trabalho.

À minha orientadora, Prof^a Dr.^a Maria Virgínia Alves Martins, por todo o suporte, inspiração, incentivo e conhecimento transmitido ao longo dos anos.

Aos Professores Dr. Egberto Pereira, Dr. Sérgio Bergamashi da FGEL/UERJ, Dr. Rubens Figueira do IO/USP e Dr. Fernando Rocha da Universidade de Aveiro (Portugal) pelo apoio concedido nas análises geoquímicas e mineralógicas.

Ao Sr. Marcos Gonçalves do LGQM-UERJ, Gabriela Valdes do LGPA-UERJ, ao Sr. Nelson Menezes e à Dra. Denise Terroso da Universidade de Aveiro, pelo apoio técnico laboratorial for laboratorial concedido.

Quando o mundo estiver unido na busca do conhecimento, e não mais lutando por dinheiro e poder, então nossa sociedade poderá enfim evoluir a um novo nível

Thomas Jefferson

RESUMO

SILVA, Layla Cristine da. **Evolução temporal da qualidade ambiental na Baía de Sepetiba**. 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

A Baía de Sepetiba é um grande corpo litorâneo, elipsoidal e uma das grandes baías localizadas no Rio de Janeiro. A região vem sofrendo nos últimos anos por um processo de urbanização e com o aumento da atividade industrial. Ambos estes processos influenciaram a qualidade ambiental deste ecossistema, contribuindo para o processo de eutrofização e contaminação por metais e outros poluentes. Este trabalho tem o objetivo de estudar o processo de contaminação por metais ocorrido na região através de oito testemunhos (SP1-SP8) e comparar suas concentrações com diversas regiões costeiras ao redor do mundo, além de inferir o estado de qualidade ambiental na região do testemunho SP5 ao longo dos 100 últimos anos, aproximadamente. Para o estudo de contaminação por metais, foram realizadas análises granulométricas e geoquímicas como: Carbono orgânico total e concentrações elementares. Além disso, foram determinados índices como: Fator de Enriquecimento (EF) Índice de Risco Ecológico (RI), Índice de Geoacumulação (Igeo) e Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI). A partir dos resultados obtidos foi possível observar que há uma tendência crescente de concentrações de elementos potencialmente tóxicos (PTEs), da base para o topo em grande parte dos testemunhos estudados (SP3, SP5, SP7 e SP8) a qual está relacionado ao crescimento industrial da região e a fontes antrópicas. Apesar da Companhia Ingá Mercantil ser apontada como um dos Potes principais contaminantes de Cd e Zn na região, a distribuição dos resultados de EF e PERI sugerem que há regiões distantes desta fonte poluidora que se encontram mais enriquecidas e apresentam maior risco ecológico potencial que alguns locais mais próximos, contrariando as expectativas. Tal facto poderá estar relacionado à hidrodinâmica da região a qual favorece a concentração de metais em algumas zonas. Para o estudo da qualidade ambiental da região do testemunho SP5, foram realizadas análises granulométricas, mineralógicas, geoquímicas, micropaleontológicas e datação por Pb^{210} e Cs^{137} . Com os dados analisados, foi possível inferir que a área deste testemunho se encontra moderada a fortemente poluída por metais como é o caso do Cd, Zn e Sn. Essa contaminação ocorreu principalmente a partir dos anos 1970, entretanto, este não é o único fator modificador da qualidade ambiental. A região vem sofrendo por processos de eutrofização os quais vêm afetando o estabelecimento de assembleias diversificadas de foraminíferos, ocorrendo o predomínio de espécimes oportunistas, como é o caso da *Ammonia tepida*. Os valores da razão de qualidade ecológica (EQS) baseado nas assembleias de foraminíferos bentônicos permitiram inferir que a qualidade ambiental da baía era pobre durante o período de funcionamento da Cia. Ingá e pioraram após o evento de despejo de resíduos em 1996. Porém vem recuperando desde então.

Palavras-chave: uso de multi-indicadores; foraminíferos; elementos potencialmente tóxicos; sistema costeiro; evolução temporal recente.

ABSTRACT

SILVA, Layla Cristine da. **Temporal evolution of environmental quality in Sepetiba Bay.** 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Sepetiba Bay is a large, ellipsoidal, coastal body, and it is one of the largest bays located in Rio de Janeiro. The region has been suffering a process of urbanization and an increase in industrial activity. Both of these processes influenced the environmental quality of this ecosystem, contributing to eutrophication, contamination by metals and other pollutants. This work aims to study the process of metal contamination occurring in the region through eight cores (SP1-SP8) and to compare their metal concentrations with several coastal regions around the world. In addition to inferring the state of environmental quality in the SP5 core region for the last 100 years or so. For the study of contamination by metals, granulometric and geochemical analyzes were performed, such as: Total organic carbon and elemental concentrations. In addition, index such as: Enrichment Factor (EF), Ecological Risk Index (RI), Geoaccumulation Index (Igeo) and Potential Ecological Risk Index (PERI) were determined. From the results obtained, it was possible to observe that there is an increasing concentration trend of potentially toxic elements (PTEs), from the bottom to the top in most of the studied cores (SP3, SP5, SP7 and SP8) which is related to industrial growth in the region and anthropogenic sources. Although Companhia Ingá Mercantil is identified as one of the main contaminants of Cd and Zn in the region, the distribution of EF and PERI results suggest that there are regions far from this polluting source that are more enriched and present greater potential ecological risk than some closer locations, despite the expectations. This fact may be related to the hydrodynamics of the region, which favors the metal concentrations in some areas. In the study of the environmental quality of the SP5 core region, granulometric, mineralogical, geochemical, micropaleontological analyzes and Pb²¹⁰ and Cs¹³⁷ dating were performed. With the analyzed data, it was possible to infer that the area is moderately to heavily polluted by metals such as Cd, Zn and Sn. This contamination occurred mainly from the 1970s onwards, however, this is not the only factor that modifies environmental quality. The region has been suffering from eutrophication processes which have been affecting the establishment of diversified foraminifera assemblages, with a predominance of opportunistic specimens, such as *Ammonia tepida*. The values of the ecological quality ratio (EQS) based on benthic foraminifera assemblages allowed us to infer that the environmental quality of the bay was poor during the period of operation of Cia. Ingá and worsened after the waste disposal event in 1996. However, it has been recovering since then.

Keywords: multiproxy analysis; foraminifera; potentially toxic elements; coastal system; recent temporal evolution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Localização da área de estudo	15
Figura 2 –	Localização dos testemunhos estudados na Baía de Sepetiba	20
Tabela 1 –	Coordenadas geográficas e UTM (23K, WGS84) dos testemunhos analisados neste trabalho. O SP3-8 foram recolhidos em uma profundidade de água de 3 a 5 m. O SP1-2 foram recolhidos na planície litorânea, próximo à atual linha costeira, nas proximidades da Usina Termelétrica de Santa Cruz.....	26
Tabela 2 –	Valores de Baseline usados neste trabalho. Valores de <i>baseline</i> valores baseados na média de concentrações elementares médias de camadas finas do testemunho SP2 depositadas em águas de transicionais do Holoceno (Pinto et al. (2019), bem como Castelo et al. (2021 b), Costa Verde (Souza et al., 2021) e shale da crosta terrestre (Turekian e Wedepohl, 1961). Também são apresentados os níveis 1 e 2 da regulamentação brasileira, resolução CONAMA 454/2012	28
Tabela 3 –	Referência para a classificação de: Fator de enriquecimento (EF; Sutherland, 2000); Índice de Geoacumulação (Igeo; Müller, 1986); índice de risco ecológico (RI; Protano et al., 2014), por amostra individual, e; índice de risco ecológico potencial (PERI; Håkanson, 1980; Swarnalatha et al., 2013)	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BP	Antes do presente
BS	Baía de Sepetiba
CF	Fator de contaminação
EQR	Razão de Qualidade Ecológica
FE	Fator de Enriquecimento
H'	Diversidade de Shannon
Igeo	Índice de geoacumulação
Int.	Intervalo
J'	Equitabilidade
PCA	Análise estatística de componentes principais
PERI	Índice de risco ecológico potencial
PTEs	Elementos potencialmente tóxicos
RI	Índice de risco ecológico
TBT	Tributilestanho
TOC	Carbono Orgânico Total

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
±	Mais ou menos
×	Multiplicação
°C	Grau Celsius
mL	Mililitro
cm	Centímetro
Km ²	Quilômetros quadrados
k.a	Mil anos
Mm	Milímetros
δ	Delta
≈	Aproximadamente

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	CONTEXTO GEOLÓGICO	17
2	OBJETIVOS	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Análise granulométrica	21
3.2	Análises geoquímicas	22
3.3	Isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e concentrações de N em matéria orgânica ...	24
3.4	Análise micropaleontológica	25
3.5	Datação por Pb^{210} e Cs^{137}	29
3.6	Análise estatística	30
4	RESULTADOS	31
5	DISCUSSÃO	32
5.1	Trace metals enrichment and Potential Ecological Risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil)	32
5.2	When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepitiba Bay (SE, Brazil)	35
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE A – Trace metals enrichment and Potential Ecological Risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil) (Artigo científico).....	55
	APÊNDICE B – When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepitiba Bay (SE, Brazil) (Artigo científico).....	98

INTRODUÇÃO

A avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos e suas mudanças espaciais e temporais são temas que vêm sendo amplamente discutidas nos últimos anos (Wong, 2012; Li et al., 2018) e são uma prioridade emergente (Elliott, 2003; Banfalvi, 2011).

Atualmente, os ambientes costeiros são em geral extremamente afetados pelas atividades antrópicas (Crossland et al., 2005), causadas pelo aumento exponencial da população nessas regiões, à formação de novos centros urbanos, assim como à instalação de complexos industriais e exploração dos recursos naturais (Prudêncio et al., 2007; Tramonte et al., 2018; Jesus et al., 2021). Cesar et al. (2006) estima que grande parte das cidades com mais de 2,5 milhões habitantes se encontram a menos de 60 km do litoral, sujeitando estes ecossistemas costeiros a uma grande complexidade de fontes poluidoras (Prósperi & Nascimento, 2006).

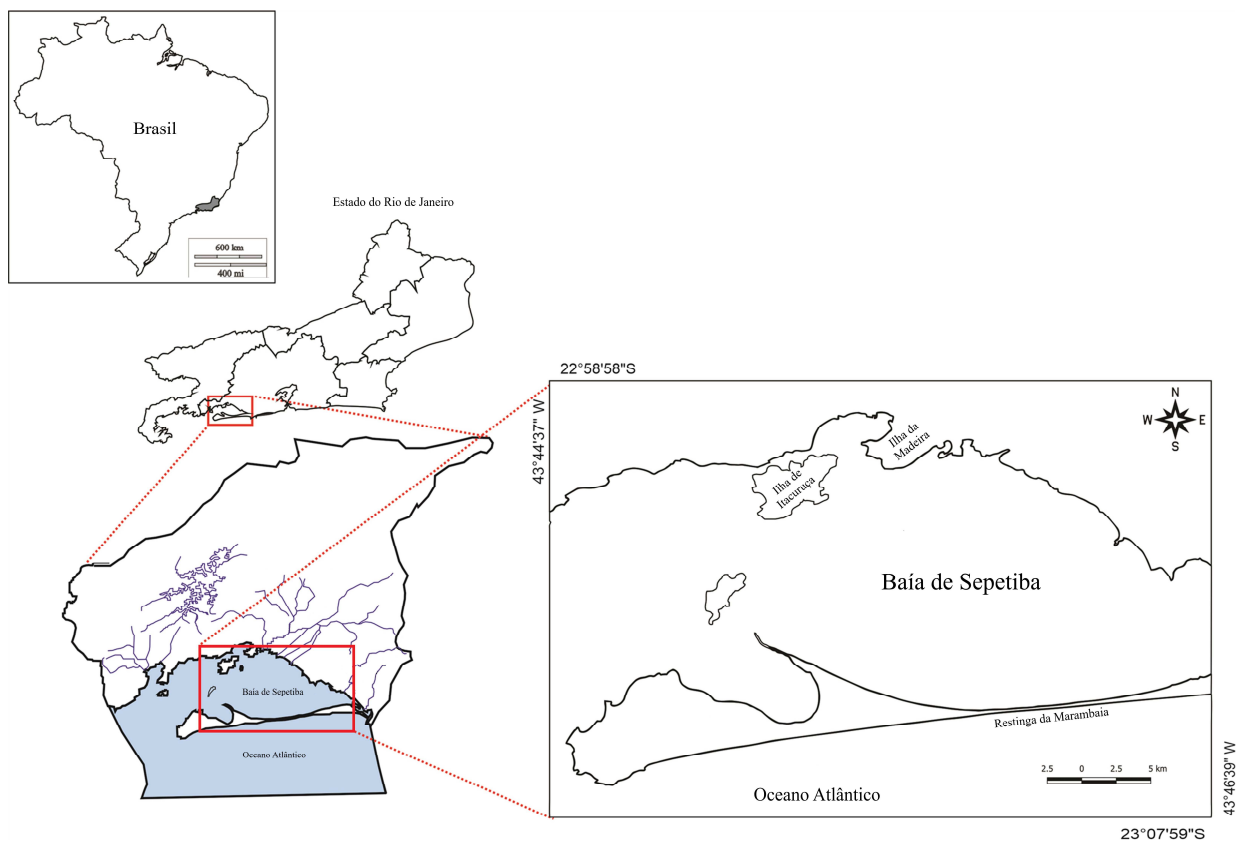
O impacto ambiental tende a ser intensificado principalmente nos sistemas costeiros, uma vez que estes ambientes são frequentemente utilizados para a construção de portos e indústrias devido à sua localização estratégica. Tais atividades podem vir a contribuir para que estes ambientes sejam mais expostos às atividades antrópicas.

Com isso, algumas atividades antrópicas, como por exemplo a mineração, utilização de combustíveis fósseis, emissão de compostos acidificantes, efluentes industriais e resíduos sólidos urbanos, podem contribuir para a inserção de poluentes, principalmente metais traço (Marchand et al., 2016; Masindi & Muedi, 2018). A influência antropogênica também pode vir a contribuir para o aumento na produção e despejo de matéria orgânica, assim como nutrientes em corpos aquáticos resultando na eutrofização destes ecossistemas (Cotovicz Junior et al., 2013; Tugrul et al., 2019; Lopes et al., 2019). Estas mudanças constituem frequentemente uma ameaça para os organismos e comunidades marinhas (Glibert et al., 2010; Bouchet et al., 2021) atingindo o homem de uma ou outra forma, gerando, conseqüentemente, grandes problemas sociais (Nriagu, 2011; Romero-Estévez et al., 2020).

Dentre as áreas costeiras que vêm sendo amplamente estudadas e antropicamente afetadas nos últimos anos, destaca-se a Baía de Sepetiba (BS). A BS encontra-se localizada no Estado do Rio de Janeiro (SE Brasil; Fig. 1). Esta baía, assim como outros ecossistemas costeiros, foi afetada por diversos processos de degradação ambiental (Reitermajer et al., 2011; Conceição et al., 2020), principalmente por processos antropogênicos (Lacerda et al., 2001; Molisani et al., 2004).

Por se tratar de um ambiente diretamente afetado pela atividade antrópica, durante os últimos anos, a região vem sendo amplamente estudada pela comunidade científica em diferentes aspectos, a fim de compreender e determinar a qualidade ambiental deste ecossistema em múltiplos aspectos, tais como, a sua biota (Carvalho et al., 1992; Lima Junior et al., 2002; Kütter et al., 2021), sedimentos superficiais (Rodrigues et al., 2020; Souza et al., 2021) e níveis subsuperficiais da cobertura sedimentar desta baía (ex. Araújo et al., 2017 a, b; Alves Martins et al., 2019, 2020; Castelo et al., 2021 a, b). Os trabalhos referidos, mostram que o descarte inapropriado de resíduos de origem industrial e doméstica vêm influenciando diretamente a qualidade ambiental da baía. Tal aspecto tem expressão, por exemplo, na concentração de metais, oriundos da crescente industrialização da região. Destacando-se principalmente os altos teores de metais pesados como Zn, Cd, Cu e Pb (Mounier et al., 2001; Lacerda et al., 2001) provenientes de indústrias siderúrgicas (Ribeiro et al., 2013). Ademais, o progressivo descarte de esgoto doméstico neste ecossistema é uma fonte adicional de contaminação (Copeland et al., 2003).

Figura 1: Localização da área de estudo



Fonte: A autora, 2021.

Dentre as principais causas que contribuíram para o despejo de volumes crescentes de poluentes de origem doméstica e industrial (e.g. esgoto sem tratamento, resíduos químicos, siderúrgicos, metalúrgicos e domésticos na rede de drenagem da baía) (Lacerda et al., 2001; Molisani et al., 2004) destacam-se o desenvolvimento da urbanização, industrialização e agricultura desta região, iniciadas durante a década de 1960 e expandidas durante os anos 70 (Barcellos & Lacerda, 1994).

Com isso, foram realizados alguns projetos de remediação a fim de remobilizar sedimentos contaminados com altos níveis de metais. A remobilização ocorreu através de processos de dragagem do sedimento contaminado e deposição em um ambiente aquático confinado (Kütter et al., 2021). Apesar das ações de remediação, alguns locais da baía ainda apresentam altos níveis de metais em sedimentos subsuperficiais (Tonhá et al., 2020). Por outro lado, as dragagens para fins de remediação e expansão das atividades portuárias contribuíram diretamente para o aumento da disponibilidade de metais na coluna d'água (Molisani et al., 2004).

Além disso, nos últimos 25 anos, a região sofreu problemas de eutrofização e poluição por metais, principalmente em áreas próximas do litoral, assim como em pequenas enseadas e na foz dos rios (Lacerda et al., 2001; Molisani et al., 2004). É de salientar que a BS e respectivos ecossistemas associados apresentam uma grande importância biológica, uma vez que a baía serve de habitat para diversas espécies e tem grande importância para o setor pesqueiro do estado do Rio de Janeiro (Cardoso et al., 2019).

1 CONTEXTO GEOLÓGICO

A BS é um corpo costeiro semiconfinado localizado no litoral sul do Estado do Rio de Janeiro (SE Brasil; Fig. 1). Possui cerca de 43 km de extensão (sentido Leste-Oeste) e 17 km de largura (sentido norte-sul), com perímetro de aproximadamente 123 km (Silva & Araújo, 2000) e área de aproximadamente 447 km² (Paraquetti et al., 2004) e abrange os municípios de Sepetiba, Itaguaí e Mangaratiba.

Esta encontra-se limitada no seu extremo norte pelo continente, a leste pela planície de maré de Guaratiba, pela restinga da Marambaia a sul e oeste por um cordão de ilhas com rochas migmatíticas que isolam a baía das correntes provenientes do oceano aberto. A baía é relativamente rasa, apresentando profundidade média de 6 m (Paraquetti et al., 2007).

A baía se conecta com o oceano por meio de dois canais localizados em extremos opostos do corpo aquático. Um dos canais, entre as ilhas da porção oeste da baía, é descrito como natural, enquanto na porção leste a conexão com o oceano ocorre por meio de um estreito canal conectado à Barra de Guaratiba (Fig. 1).

A região apresenta dois domínios geomorfológicos distintos, sendo estes o Domínio Serrano e de Baixada. O Domínio Serrano é composto por montanhas e escarpas da vertente oceânica da Serra do Mar e pelos maciços costeiros da Pedra Branca, Mendanha e Ilha da Marambaia. Enquanto o Domínio de Baixada é formado por uma planície fluviomarina que é cortada por rios que desembocam na baía (SEMADS, 2001)

A BS apresenta um clima subtropical quente e úmido (Kottek et al., 2006; Peel et al., 2007) com uma precipitação média anual de 1400 mm a 2500 mm (Lacerda et al., 2001; Paraquetti et al., 2004). Os maiores índices de precipitação ocorrem durante a primavera e verão (setembro a março), enquanto o outono e inverno são caracterizados por um clima mais seco (Villena et al., 2012).

A hidrodinâmica da região é controlada por ventos e marés. As marés são semidiurnas (Kjerfve et al., 2021). A amplitude das marés é <2,0 m e o tempo de renovação da água na região interna é de cerca de \approx 100 h, respectivamente (Paraquetti et al., 2004). Em geral, as velocidades médias do vento são de cerca de 3 m/s e a velocidade máxima do vento é de 16 m/s. Os ventos fortes, principalmente provenientes da direção sul, são frequentes no inverno. São comuns ocorrerem velocidades das correntes <20-40 cm/s, mas foram registradas na entrada da baía velocidades máximas de correntes de 50 a 75 cm/s (Molisani et al., 2004). Na coluna d'água, os valores médios de salinidade são \approx 32, diminuindo próximo dos estuários

dos rios principais, enquanto as médias da temperatura da água e da concentração de oxigênio dissolvido são de $\approx 25^{\circ}\text{C}$ e $\approx 8 \text{ mg/L}$, respectivamente (Cunha et al., 2006).

A bacia hidrográfica da BS possui uma extensão de 2.165 km^2 , sendo seu rio mais significativo o rio Guandú. Além disso é composta por três sub-bacias, sendo estas: Rio Guandu, Guandu-Mirim e do Rio Guarda (Dourado et al., 2012). A rede drenagem da região é feita principalmente por nove rios que contribuem com um fluxo anual de cerca de 7.6 milhões de m^3 (Lacerda et al, 2001). Além disso, o Rio Guandú apresenta grande importância socioeconômica, uma vez que fornece a maior parte da água potável para grande parte da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Além da configuração da BS, a presença da Ilha Barreira da Marambaia e a contribuição fluvial dos rios Guandú, Itaguaí, Cabuçú, Mazomba e Piracão (Fig. 1) fazem desta baía um sistema lagunar (Lacerda et al., 2004).

A Baía de Sepetiba encontra-se incluída no contexto Geotectônico do Graben da Guanabara. O Graben é uma depressão de origem tectônica, que se estende pelas regiões da Baixada Fluminense, Baía de Guanabara, ilhas do Governador e de Paquetá. Estas regiões são formadas por blocos que compõem o embasamento cristalino da Faixa Ribeira e que foram abatidos devido às falhas normais, que podem apresentar cobertura formada por sedimentos de idade cenozoica ou podem ser recobertas pela lâmina d'água (Valeriano et al., 2012). Segundo Ferrari (2002), a instalação do Gráben da Guanabara deu-se durante o Cretáceo, se estendendo até ao limite do Eoceno-Oligoceno.

As unidades litológicas presentes na Baía de Sepetiba são compostas por rochas de idade Proterozoica com trend estrutural NE-SW e por sedimentos Neógenos que se encontram depositados em áreas de baixada, rodeando elevações formadas pelas rochas Proterozoica (Roncarati & Carelli, 2012).

Os sedimentos que compõem o fundo da baía variam de argila a areia. Os sedimentos lamosos ocupam cerca de 70% da Baía de Sepetiba (Borges & Nittrouer, 2016). Entretanto, os sedimentos são predominantemente arenosos nas regiões próximas à desembocadura do Canal de São Francisco, áreas mais externas e ao longo da Restinga da Marambaia (Roncarati & Barrocas, 1978; Villena et al., 2012; Borges & Nittrouer, 2016).

Sedimentos finos estão presentes próximo às áreas fontes continentais. Tais sedimentos são compostos principalmente por alumino-silicatos, estreitamente relacionados com concentrações mais elevadas de metais traço (Rodrigues et al., 2020).

2 OBJETIVO

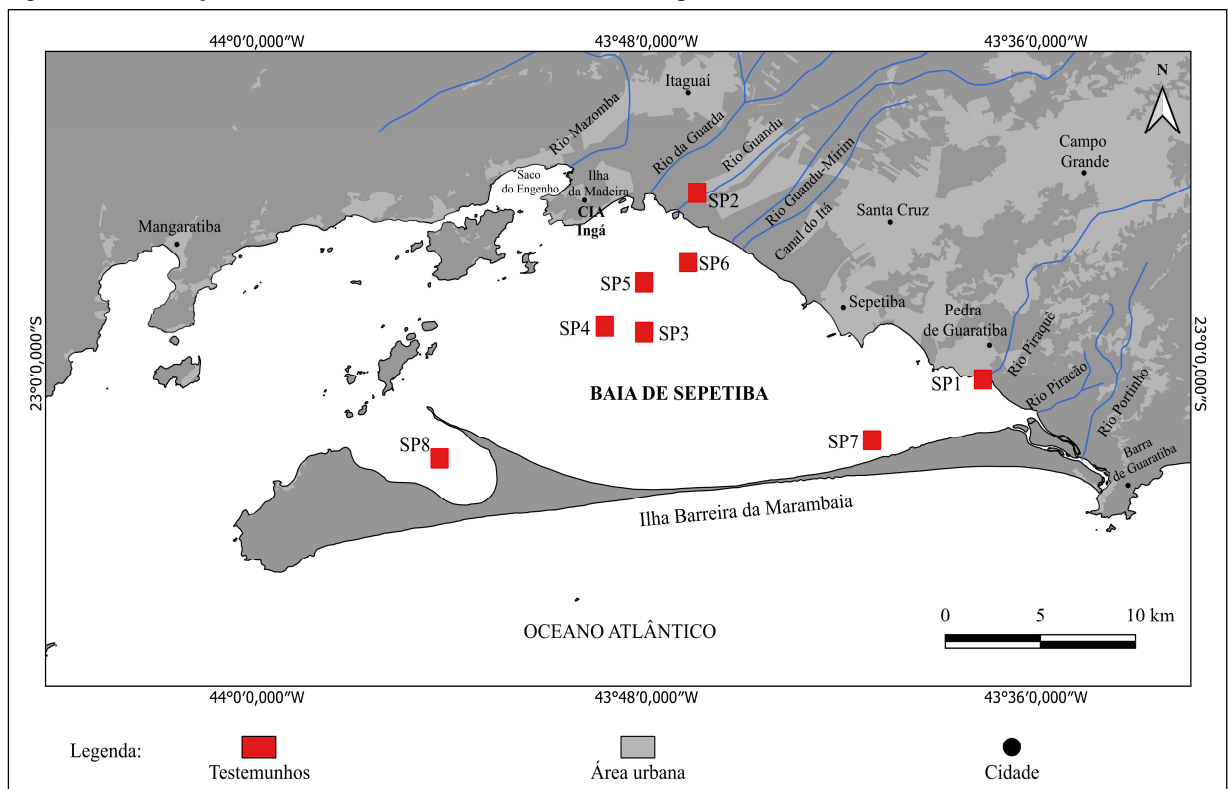
Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para o conhecimento do estado de qualidade ambiental da Baía de Sepetiba, sobretudo em níveis subsuperficiais do sedimento.

O trabalho compara do ponto de vista textural e geoquímico oito testemunhos coletados na Baía de Sepetiba e recorre à utilização de *multiproxies* para detalhar a evolução paleoambiental no testemunho SP5 coletado próximo da região industrial que mais impactou este ecossistema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho apresenta novos dados geoquímicos, como carbono orgânico total – (TOC) e concentrações totais de enxofre (S) e concentrações elementares (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, W e Zn), dos testemunhos SP4, SP5 e SP7 coletados na Baía de Sepetiba (Estado do Rio de Janeiro, SE Brasil; Fig. 2; Tabela 1). Esses dados foram comparados com dados similares adquiridos anteriormente (Tabela 1) em outros testemunhos coletados na BS, como por exemplo: SP1 (TOC e S; Pinto et al., 2017); SP3 (Castelo et al. 2021a); SP6 (Alves Martins et al., 2019) e; SP8 (Castelo et al. 2021b, exceto Fe, W, TOC e S que também são dados exclusivos deste trabalho). Apenas o intervalo superior (ou seja, 180 cm) do testemunho SP6 foi considerado neste trabalho para comparação com os outros testemunhos. Além disso, as concentrações de Hg também foram comparadas nos testemunhos SP4, SP7 e SP8 e Sn nos testemunhos SP2-SP3 e SP5-SP6. Também foram considerados dados do tamanho do grão. Os dados geoquímicos desses testemunhos também foram comparados com dados disponíveis na literatura de estudos semelhantes no litoral do Estado do Rio de Janeiro e em outras regiões do Brasil e do mundo.

Figura 2. Localização dos testemunhos estudados na baía de Sepetiba



Fonte: A autora, 2021.

Além disso, este trabalho apresenta dados mineralógicos e geoquímicos como: análises de carbonato de cálcio (CaCO_3), isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e concentrações de N em matéria orgânica. Além de análise micropaleontológica e datação por Pb^{210} e Cs^{137} apenas do testemunho SP5.

O testemunho SP1 (490 cm de comprimento) foi recuperado com um Corer russo (em seções sucessivas de 50 cm) no mangue de Guaratiba durante um período de maré baixa; deste testemunho foram analisadas 45 amostras (5 cm de espessura) a cada 10 cm para a granulometria, TOC e S (Pinto et al., 2017).

O SP2 é um testemunho com 50 m de comprimento, recuperado com uma plataforma de perfuração Mach 1200 nas proximidades da Usina Termelétrica de Santa Cruz (Furnas Power Stations). Foi seccionado e amostrado em intervalos de 5 cm. Este trabalho considera dados obtidos em 24 amostras de sedimentos selecionadas ($\approx 3,6$ - $16,85$ m) deste testemunho, acumulados em águas marinhas transicionais durante o Holoceno (Pinto et al., 2019). A parte superior deste testemunho foi descartada, pois corresponde a solo continental. Assim, foram utilizados dados elementares desse testemunho para calcular os valores de *baseline* utilizados para o cálculo dos fatores de enriquecimento (EF) ao longo dos testemunhos SP3, SP5 e SP6 (analisados com a mesma metodologia geoquímica; Tabela 1) e para comparações gerais.

Os testemunhos SP3-SP8 foram coletados por mergulhadores utilizando o método de perfuração de percussão, que permitiu a recuperação de registros sedimentares curtos (entre 88 e 180 cm de comprimento). Esses testemunhos foram congelados até serem processados. Após a abertura, os testemunhos SP3-SP8 foram seccionados em intervalos de 2-3 cm.

3.1 Análise granulométrica

A análises granulométricas das amostras do testemunho SP1 foram efetuadas com o granulometro a laser MasterSizer2000 G, tendo sido usada para o efeito foi usada a fração sedimentar <1.4 mm (de acordo com Pinto et al., 2017). A análise granulométrica das amostras dos testemunhos SP2-SP8 foram feitas por peneiramento. As frações finas e arenosas foram separadas por peneiramento úmido, utilizando uma peneira de $63\mu\text{m}$, utilizando uma quantidade amostral de sedimento seco específica (≈ 30 g). Frações $>63\mu\text{m}$ e $<63\mu\text{m}$ foram coletadas, secas e pesadas. A fração $>63\mu\text{m}$ foi seca e separada através de uma série de peneiras ($2000\mu\text{m}$, $1000\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$ and $125\mu\text{m}$). Após a pesagem,

foi determinada a porcentagem de cada fração sedimentar. O tamanho médio do grão de sedimentos (SMGS) foi estimado para todos os testemunhos, segundo Folk e Ward (1957).

3.2 Análises geoquímicas

As amostras de sedimentos foram descarboxatadas (com 50% de ácido clorídrico) e analisadas com equipamento LECO SC-632 do Laboratório de Quimioterapia e Geoquímica Orgânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGQM-UERJ) para TOC e S.

Cerca de 5 g de sedimentos secos total foram coletados ao longo de cada testemunho e preparados para análises geoquímicas. As amostras de sedimentos foram maceradas e desagregadas em um almofariz de ágata e peneiradas com uma peneira de malha de 63 µm e, posteriormente, geoquimicamente analisadas no laboratório Bureau Veritas S.A. (Vancouver, Canadá). Amostras dos testemunhos SP2, SP3, SP5 e SP6 foram digeridas em digestão multiácida (4-Ácido: HNO₃, HClO₄, HF e HCl) e analisadas por Espectrometria de Emissão Plasma-Óptica Indutivamente Acoplada (ICP-OES) e/ou Espectrometria de Plasma-Mass (ICP-MS) no laboratório Bureau Veritas S.A. Laboratory (Vancouver, Canadá). Amostras de sedimentos dos testemunhos SP4, SP7 e SP8 foram lixiviadas utilizando uma solução de aqua regia modificada (1:1:1 HNO₃:HCL:H₂O) e analisadas pelo ICP-MS. Estas análises também foram realizadas no Bureau Veritas S.A. Laboratory (Vancouver, Canadá).

Foram consideradas para este trabalho as concentrações de Al, Ca, Cd, Co, Cr., Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, S, Sc, Sn, W e Zn. As concentrações de mercúrio foram avaliadas apenas nos testemunhos SP4, SP7 e SP8; enquanto os conteúdos do Sn foram avaliados nos testemunhos SP2, SP3, SP5 e SP6; O apêndice A1 apresenta os limites de detecção de cada elemento químico analisado neste trabalho. O fator de enriquecimento foi calculado de acordo com Buat-Menard e Chesselet (1979):

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_n}\right)_{Environment}}{\left(\frac{C_x}{C_n}\right)_{Baseline}}$$

(1)

Onde C_x é a concentração do elemento e; C_n representa a concentração de elementos normalizador. O escândio foi selecionado como elemento normalizador, pois está relacionado

a sedimentos finos e pode reduzir a influência do tamanho do grão no conteúdo dos metais (Castelo et al, 2021 a).

Os valores de *baseline* neste trabalho foram baseados em dados de Pinto et al. (2019), Castelo et al. (2021 b), Souza et al. (2021), para Costa Verde (Rio de Janeiro, SE Brasil) e folhelho da crosta terrestre (Turekian e Wedepohl, 1961) e são apresentados na Tabela 2. Esta tabela apresenta ainda os níveis 1 e 2 do regulamento brasileiro (resolução CONAMA 454/2012).

O índice de geoacumulação (Igeo), amplamente aplicado para avaliar a poluição ambiental, foi determinado segundo Müller (1986):

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{B_n \times 1.5} \right]$$

(2)

Onde C_n é a concentração de metal ("n") na amostra e B_n a respectiva concentração de *baseline*.

O índice de risco ecológico (RI) de um determinado metal (Håkanson, 1980) foi determinado pela equação:

$$RI = T_{r,f} \times CF$$

(3)

Onde $T_{r,f}$ é o fator de resposta tóxica de um metal. Os seguintes valores de $T_{r,f}$ foram considerados: Zn = W = Sn = 1; Cr = 2; Co = Cu = Ni = Pb = 5; As = 10 e Cd = 30 e Hg = 40 (Håkanson, 1980; Swarnalatha et al., 2013; Yuan et al., 2014; Li et al., 2018; Rodríguez-Espinosa et al., 2018; Kükreer et al., 2020; Zheng et al., 2020). Os valores $T_{r,f}$ para W e Sn foram considerados 1 pois estes ainda não foram determinados. O CF é o fator de contaminação que estima a concentração de enriquecimento de um único elemento "n" (C_n) em relação com a concentração do seu *baseline* " B_n " nos sedimentos (Håkanson, 1980):

$$CF = \frac{C_n}{B_n}$$

(4)

O índice de risco ecológico potencial (PERI) foi calculado como a soma dos riscos potenciais individuais (RI), segundo Swarnalatha et al. (2013):

$$\text{PERI} = \sum \text{RI} = \sum (T_{ij} \times \text{CF})$$

(5)

Segue-se a classificação dos índices geoquímicos apresentados na Tabela 3: Sutherland (2000) para EF; Müller (1986) para Igeo; Protano et al. (2014) para RI e; Håkanson (1980) e Swarnalatha et al. (2013) para PERI.

3.3 Isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e concentrações de N em matéria orgânica

Cerca de 3g de sedimentos secos foram previamente acidificados, a fim de determinar os valores de $\delta^{13}\text{C}$. Para esta análise, o sedimento foi moído em um almofariz de ágata e peneirado através de uma peneira de malha de 63 μm . As amostras foram armazenadas em cápsulas de estanho e transferidas para o instrumento FLASH EA 1112 SERIES (responsável pela análise elementar) e o DELTA V ADVANTAGE (espectrômetro) da Thermo Fisher Scientific. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Faculdade de Geologia, da UERJ. O desvio padrão dos dados $\delta^{13}\text{C}$ foi $\pm 0,043 \%$

Foram utilizadas amostras totais (não-acidificadas) para a análise do nitrogênio total (TN) e para determinar os valores de $\delta^{15}\text{N}$. Entre 6 e 8 mg de sedimentos secos foram colocados em cápsulas de estanho e depois analisados pelo equipamento Advantage MS Thermo Scientific Delta V (EA-IRMS) acoplado a um analisador elemental Costech, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, Brasil.

3.4 Análise micropaleontológica

Foram recolhidos cerca de 10 ml de sedimentos ao longo do testemunho SP5. Para esta análise, a preparação das amostras consistiu na lavagem do sedimento com água destilada em uma peneira de 63µm. As frações <63µm e >63µm foram armazenadas em *beckers* e secas em estufa a baixa temperatura (<60 °C). Para a análise da abundância absoluta de foraminíferos (número de indivíduos/10 ml), foi utilizada apenas a porção sedimentar maior que 63µm.

Os foraminíferos foram triados e colocados em porta-foraminíferos com o auxílio de um pincel de pelo de marta e de uma Lupa Zeiss modelo Stemi SV 11, com ampliação máxima de 200 x.

A identificação das espécies encontradas foi realizada com o auxílio do Ficheiro Ellis & Messina (Ellis & Messina, 1940-2015) e referências específicas, como por exemplo, Loeblich & Tappan (1987) para as identificações genéricas e para as espécies Boltovskoy et al. (1980), Debenay et al. (2001) e Martins & Gomes (2004) e Alves Martins et al. (2019b). Foi também usado o catálogo online disponível no *WorMs* (*World Register of Marine Species*; Hayward et al. (2020).

Parâmetros ecológicos de Riqueza específica ou número de espécies presentes em uma amostra (SR), índice de diversidade de Shannon (H'), equitabilidade (J') foram determinados com o *software* Primer 06. O Índice de diversidade de Shannon (H') foi determinado a partir da equação:

$$H' = \sum p_i \times \ln p_i \quad (6)$$

Sendo p_i a representação da i -ésima espécie presente na amostra e \ln o logaritmo natural (base e).

A Equitabilidade (J') analisa a distribuição dos indivíduos entre as espécies encontradas. Desta forma, quanto maior o índice, melhor é a equidade entre as espécies e menor a dominância. Este parâmetro foi calculado pela fórmula:

$$J' = \frac{H'}{\ln(SR)} \quad (7)$$

Onde SR representa a riqueza de espécies, H' representa o índice de diversidade de Shannon e Ln é o logaritmo natural (base e).

Nestas análises estatísticas apenas as amostras com uma assembleia maior que 100 espécimes/10ml foram considerados, uma vez que de acordo com Fatela & Taborda (2002) a contagem de um número de indivíduos inferior não permite caracterizar a associação de foraminíferos com fiabilidade. Desta forma, estes parâmetros apenas foram determinados no intervalo de 0-32cm no testemunho SP5.

A relação entre o valor observado da diversidade de foraminíferos bentônicos e a diversidade esperada de assembleia de um ambiente saudável, utilizada como condição de referência ecológica, denominada Razão de Qualidade Ecológica (EQR) foi estimada da seguinte forma (segundo Van de Bund e Solimini, 2007):

$$EQR = \frac{Exp(H'_{bc})_{observed\ value}}{Exp(H'_{bc})_{reference\ value}} \quad (8)$$

Onde H'bc é o índice de diversidade de Shannon, corrigido de acordo com Bouchet et al. (2012, e referências) e EQR é a razão entre o valor observado e o valor H'bc esperado em condições de referência (Van de Bund & Solimini 2007). O EQR pode variar entre 0 e 1. Os valores do EQR próximos a 1 representam boas condições ambientais, enquanto aqueles próximos a zero representam a situação oposta. Para o cálculo do EQR, uma associação costeira de foraminíferos bentônicos da Baía de Sepetiba, encontrada no Holoceno médio no núcleo SP8 (Castello et al., 2021 b; Fig. 1), foi usada como referência.

Tabela 1- Coordenadas geográficas e UTM (23K, WGS84) dos testemunhos analisados neste trabalho. O SP3-8 foram recolhidos em uma profundidade de água de 3 a 5 m.

Cores	Coordenadas Geográficas	Coordenadas UTM	Comprimento	Ano	Fonte dos dados	Notas Localização / Metodologia
	Latitude / Longitude	Latitude / Longitude				
SP1	23°00'33.00"S 43°37'09.70"W	641490.00 m E 7454799.06 m S	490 cm	2012	Pinto et al., 2017	Mangue de Guaratiba
SP2	22°55'0.00"S 43°45'60.00"W	626478.19 m E 7465175.04 m S	3-17 m	2013	Pinto et al., 2019	Próximo à Usina termelétrica de Santa Cruz. Multi-acid e análise por ICP-ES; Bureau Veritas (MA300)
SP3	22°58'56.76"S 43°47'57.18"W	623080.33 m E 7457921.23 m S	140 cm	2015	Castelo et al. 2021b	Na área central da BS; digestão com 4 ácidos e análise por ICP-OES/MS; Bureau Veritas (MA200)
SP4	22°58'53.67"S 43°48'44.07"W	621746.00 m E 7458027.00 m S	88 cm	2015	Dados novos deste trabalho	Na área central da BS. Lixiviação com solução modificada de aqua regia (1:1:1 HNO ₃ :HCl:H ₂ O) e análise por ICP-MS; Bureau Veritas (AQ250)
SP5	22°57'29.49"S 43°49'5.24"W	621164.00 m E 7460621.00 m S	140 cm	2015	Dados novos deste trabalho	Próximo à ilha da Madeira; Digestão com 4 ácidos e análise por ICP-OES/MS; Bureau Veritas (MA200)
SP6	22°56'60.00"S 43°46'60.00"W	624738.30 m E 7461498.73 m S	180 cm	2015	Alves Martins et al., 2019; apenas os primeiros 180 cm foram considerados	Próximo à área de desembocadura do Rio Guandú, Análise Multi-acido e por ICP-OES/MS; Bureau Veritas ICP-ES (MA300)
SP7	23° 2'16.77"S 43°40'48.71"W	635226.00 m E 7451665.00 m S	108 cm	2015	Dados novos deste trabalho	Próximo à ilha da Marambaia e a planície costeira de Guaratiba. Lixiviação com solução modificada de aqua regia (1:1:1 HNO ₃ :HCl:H ₂ O) e análise por ICP-MS; Bureau Veritas (AQ250)
SP8	23°02'45.00"S 43°54'15.00"W	612269.50 m E 7450986.16 m S	176 cm	2015	Castelo et al. 2021a, exceto Fe, W, TOC e S que são dados novos	Na enseada da Marambaia. Lixiviação com solução modificada de aqua regia (1:1:1 HNO ₃ :HCl:H ₂ O) e análise por ICP-MS; Bureau Veritas (AQ250)

Nota: O SP1-2 foram recolhidos na planície litorânea, próximo à atual linha costeira, nas proximidades da Usina Termelétrica de Santa Cruz. Fonte: A autora, 2021.

Tabela 2: Valores de Baseline usados neste trabalho. Valores de baseline baseados na média de concentrações elementares médias de camadas finas do testemunho SP2 depositadas em águas de transicionais durante o Holoceno (Pinto et al. (2019), bem como Castelo et al. (2021 b), Costa Verde (Souza et al., 2021) e folhelho da crosta terrestre (Turekian e Wedepohl, 1961). Também são apresentados os níveis 1 e 2 da regulamentação brasileira, resolução CONAMA 454/2012.

Referência/Elemento		Digestão Multi-ácida do sedimento (4 ácidos: HNO ₃ , HClO ₄ , HF and HCl) e análise por ICP-OES/ICP-MS					Solução modificada de aqua regia (1:1:1 HNO ₃ :HCl:H ₂ O) e análise por ICP-MS	
		SP2	Costa Verde	CONAMA	CONAMA	<i>Shale</i> , da Crosta da Terra	Valores de <i>Baseline</i>	Valores de <i>Baseline</i>
			Souza et al. (2021)	Nível 1	Nível 2	Turekian and Wedepohl (1961)	Esse trabalho	
Al	%	8.2	----	----	----	8.0	8.2	3.8
As	mg kg ⁻¹	16.6	----	19	70	13	16.6	5.7
Ca	%	1.1	----			2.2	1.1	1.1
Cd	mg kg ⁻¹	0.5	<0.9	1.2	7.2	0.6	0.5	0.06
Co	mg kg ⁻¹	9.1				19	9.1	2.5
Cr	mg kg ⁻¹	65.6	<36	81	370	90	65.6	45.0
Cu	mg kg ⁻¹	14.9	<90	34	270	45	14.9	7.1
Fe	%	4.8	----	----	----	4.7	4.8	3.8
Hg	mg kg ⁻¹	----	----	0.3	1	0.4	----	0.3
Mn	mg kg ⁻¹	425	<474			850	425	112
Ni	mg kg ⁻¹	23.0	<18	20.9	51.6	68	18	6.4
Pb	mg kg ⁻¹	24.7	<18	46.7	218	20	18	43.8
S	%	0.3	----	----	----	2.4	0.3	1.2
Sc	mg kg ⁻¹	11.5	----	----	----	13	11.5	5.2
Sn	mg kg ⁻¹	3.7	----	----	----	6	3.7	----
W	mg kg ⁻¹	<4	----	----	----	1.8	1.8	----
Zn	mg kg ⁻¹	82.2	<134	150	410	95	82.2	38.4

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 3: Referência para a classificação de: Fator de Enriquecimento (EF; Sutherland, 2000); Índice de Geoacumulação (Igeo; Müller, 1986); Índice de Risco Ecológico (RI; Protano et al., 2014), por amostra individual, e; Índice de Risco Ecológico Potencial (PERI; Håkanson, 1980; Swarnalatha et al., 2013).

EF - níveis	EF - níveis	Igeo - níveis	Igeo - Classificação	RI - níveis	RI - Classificação	PERI - níveis	PERI
E <2	Nula ou contaminação mínima	<0	Não poluído	RI <90	Baixo risco ecológico	< 150	Baixo risco ecológico
2 < EF < 5	Enriquecimento moderado	0-1	Não poluído à moderadamente poluído	90 ≤ RI < 180	Risco ecológico moderado	150-300	Risco ecológico moderado
5 < EF < 20	Enriquecimento significativo	1-2	Moderadamente poluído	180 ≤ RI < 360	Risco ecológico alto	300-600	Risco ecológico alto
20 < EF < 40	Enriquecimento muito alto, indicando alto nível de contaminação	2-3	Moderadamente à fortemente poluído	RI ≥ 360	Risco ecológico muito alto	> 600	Risco ecológico muito alto
EF > 40	Enriquecimento extremamente alto, inticando contaminação extrema	3-4	Fortemente poluído		
.....	4-5	Fortemente à extremamente poluído
.....	> 5	Extremamente poluído

Fonte: A autora, 2021.

3.5 Datação por Pb^{210} e Cs^{137}

Para análise do conteúdo de Pb^{210} e Cs^{137} , foi reservado ≈ 15 g de sedimentos secos. Vinte amostras foram desagregadas em um almofariz de ágata antes de serem analisadas em um EGandG ORTEC® (Hyperpure Ge, modelo GMX25190P) espectrômetro gama no LaQIMar (Laboratório de Química Inorgânica Marinha da Universidade de São Paulo, Brasil). As idades foram baseadas em um modelo de sedimentação constante, segundo Figueira et al. (2007) e Ferreira et al. (2014).

3.6 Análise estatística

Antes da realização de análises estatísticas, os dados foram normalizados aplicando transformação logarítmica ($\log X+1$). Foram determinadas correlações de Spearman Rank Order entre concentrações elementares, TOC, SMGS, fração fina e valores PERI dos testemunhos SP2-SP3 e SP5-SP8. As correlações foram consideradas significativas em $p < 0,05$. Foi realizada uma análise de cluster de modo R (CA) utilizando-se 1-Pearson r e Total Linkage, com base nos valores EF dos elementos analisados, TOC, SMGS, fração fina e valores PERI nos testemunhos SP2-SP3 e SP5-SP8. A análise estatística foi realizada utilizando-se o software Statistica® 12.

No SP5, a relação entre os dados mineralógicos, geoquímicos, isotópicos de dados micropaleontológicos na parte superior do testemunho (onde foraminíferos foram encontrados) foi analisada utilizando-se a Análise de Componentes Principais (PCA), realizada com Statistica v.13. (TIBCO Software Inc., 2018). As variáveis foram categorizadas em camadas (0-66 cm de profundidade) convertidas em anos segundo estimativas de idades baseadas em ^{210}Pb e ^{137}Cs (Apêndice 1).

No SP5, as variáveis foram reduzidas de acordo com os critérios: i) Elemento com valores de concentração abaixo dos níveis de detecção ou dados esparsos (< 10 casos válidos); ii) Redundância – $r > 0,9$ (variável com maior correlação com a matriz – correlação de Pearson foi mantida); iii) Verificação de invariância (coeficiente de limiar de variação $< 0,01$). Os dados foram padronizados utilizando-se o procedimento "variando para variáveis com zero arbitrário". O objetivo da normalização era mudar os valores das colunas numéricas no conjunto de dados para uma escala padrão sem distorcer diferenças nas faixas de valores (Milligan & Cooper, 1985). Os componentes analisados foram aqueles que apresentaram valores eigens superiores a 1. Os dados de abundância de foraminíferos foram aplicados à análise de componentes principais como variáveis complementares, não exercendo, portanto, influência sobre as demais variáveis. O gráfico gerado é uma representação "triplot" na qual são observadas as correlações entre variáveis ativas (ambientais) e variáveis suplementares (espécies) com os casos (anos). Foram considerados os componentes com valores "eigen" maiores que 1.

4 RESULTADOS

Os resultados deste trabalho encontram-se apresentados na forma de dois artigos científicos, sendo intitulados: “*Trace metals enrichment and Potential Ecological Risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil)*” e “*When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepitiba Bay (SE, Brazil)*”

O primeiro é intitulado “*Trace metals enrichment and Potential Ecological Risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil)*” e foi submetido ao periódico *Marine Pollution Bulletin*.

Este trabalho apresenta dados de oito testemunhos coletados na região da Baía de Sepetiba. Neste artigo, foram descritos dados granulométricos e geoquímicos como TOC, S e concentrações de metais pesados. Além de análises estatísticas como índices relacionados ao Fator de Enriquecimento de acordo com Buat-Menard e Chesselet (1979), Índice de Geoacumulação (Müller, 1986), Índice de Risco Ecológico (Håkanson, 1980) e Índice de Risco Ecológico Potencial (Swarnalatha et al., 2013). Os resultados deste artigo encontram-se descritos detalhadamente no apêndice A.

O segundo artigo, intitulado “*When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepitiba Bay (SE, Brazil)*”, apresenta uma análise *multiproxie* do testemunho SP5, coletado próximo à Ilha da Madeira.

Para este trabalho foi realizada a análise granulométrica (Folk e Ward, 1957) e a análise mineralógica dos sedimentos finos, identificados de acordo com Martins et al. (2007). Foram adquiridos dados geoquímicos de TOC, S e CaCO₃, concentrações elementares, isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e concentração de N em matéria orgânica. Este trabalho também conta com análises micropaleontológicas em carapaças de foraminíferos. Para a análise micropaleontológica foi realizada a identificação das espécies e o cálculo de índices como diversidade de Shannon e equitatividade em amostras com pelo menos 100 foraminíferos. De acordo com Fatela e Taborada (2002) este número permite efetuar uma análise fiável da associação. Foi determinado também um índice de qualidade ecológica (Van de Bund e Solimini, 2007). Este trabalho conta também com datações por Pb²¹⁰ e Cs¹³⁷.

Os resultados deste artigo encontram-se detalhados no apêndice B.

5 DISCUSSÃO

5.1 Trace metals enrichment and Potential Ecological Risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil)

Os testemunhos SP2-SP8 são compostos predominantemente por sedimentos siliciclásticos com baixas concentrações de Ca. Dentre os testemunhos citados, o SP8 é o que apresenta as maiores concentrações de Ca graças à influência oceânica justificada pela localização deste testemunho. Além disto, este conta com a presença de conchas e carapaças de foraminíferos e moluscos, como já foi observado por Castelo et al. (2021).

A granulometria dos testemunhos está de acordo com as descrições efetuadas por (Borges & Nittrouer, 2016). Os testemunhos localizados na região mais interna da baía apresentam em geral sedimentos mais finos, sendo mais arenosos aqueles que se encontram próximo à restinga da Marambaia, como é o caso do testemunho SP7. A presença de sedimentos mais arenosos no testemunho SP7 pode ser explicada pela possível contribuição de partículas de sedimentos terrígenos provenientes da ilha da Marambaia, estando associados a um processo eólico mais ativo durante a sedimentação.

Os testemunhos apresentam uma tendência global de maior concentração dos valores de TOC nas seções superiores, aumentando da base para o topo. Além disso, apresentam valores da razão C/S <5. As relações de C/S entre 1,5 e 5,0 são associadas comumente a sedimentos marinhos anaeróbicos, que apresentam uma redução de sulfato (Hedges & Keil, 1995). Desta forma, os testemunhos localizados nas regiões próximas ao rio Guandú, Ilha da Madeira e zona central da Baía de Sepetiba (testemunhos SP6, SP5, SP3 e SP4 respectivamente) apresentam sedimentos pouco óxicos a anóxicos. Esta situação deverá estar relacionada ao aumento do confinamento originado pela Ilha da Marambaia, além de estarem sujeitos à eutrofização causada pela introdução de matéria orgânica e nutrientes neste ecossistema (Rezende et al., 2010).

O testemunho SP1 foi o que apresentou valores mais elevados de TOC (2,5-7,0%). As altas concentrações de matéria orgânica neste testemunho podem ser justificadas pela sua localização. Este testemunho está localizado em uma região de mangue que sofre eventualmente com as ações da maré. A remobilização frequente dos sedimentos garante valores relativamente elevados da razão C/S (>5). Já o testemunho SP6 apresenta valores

elevados de TOC, como a área é alimentada por sedimentos finos provenientes dos rios São Francisco, Guandú e Guarda, torna também a região favorável à deposição de matéria orgânica.

Os valores de Igeo sugerem que os sedimentos do testemunho SP6 é moderada à fortemente poluída por Cd e Zn e o SP7 encontra-se moderadamente poluído por Cr. Com exceção do SP2 que não se encontra poluído, todos os testemunhos restantes apresentam sedimentos extremamente a moderadamente poluídos por Cd e Zn nos intervalos superiores. Já os valores do fator de enriquecimento (EF) mostram que o enriquecimento em Cd (52x maior que o *baseline*) é maior que o de Zn (15).

O enriquecimento por estes elementos está associado a descarga de efluentes domésticos, industriais e resíduos municipais e até mesmo transporte atmosférico (Barcellos & Lacerda, 1994; Mounier et al., 2001; Lacerda et al., 2001; Gomes et al. 2009), ocorrendo desde 1980 (Araújo et al., 2017 a, b). Entre as fontes de poluição, destaca-se a Companhia Mercantil Industrial Ingá (CIA Ingá), iniciando no final da década de 1950 e declarada insolvência em 1998, deixou um legado ambiental de toneladas de sólidos metálicos ricos em Zn e Cd (Mounier et al., 2001; Lacerda et al., 2001; Gomes et al. 2009). Após o encerramento das atividades, o passivo ambiental deixado pela Ingá foi alvo de um desastre ambiental em fevereiro de 1996, onde 50 milhões de litros de água e lama contaminadas foram despejados na SB, período após o qual a concentração de PTEs, e particularmente Cd e Zn, aumentaram significativamente na área (por exemplo, Molisani et al., 2004; Paraquetti et al., 2004; Araújo et al., 2017 a, b).

Entretanto, apesar da proximidade com o que é acreditado ser uma das maiores fontes poluidoras da região – a Cia. Ingá Mercantil – o SP5 não é o testemunho que apresenta os maiores valores de EF da maior parte dos metais pesados. A correlação de alguns metais com a fração fina do sedimento e ao TOC sugerem que a retenção destes metais está associada à baixas condições hidrodinâmicas. Valores relativamente elevados de EF:Cd e EF:Zn foram registrados no SP7 e SP8, sugerindo que os metais podem ser remobilizados e transportados pelas correntes que atravessam a baía.

Grande parte dos testemunhos apresenta um padrão de enriquecimento semelhante, tendendo a aumentar o enriquecimento em metais como Cd e Zn para o topo do testemunho. Entretanto, o SP6 apresenta um padrão oposto. Alves Martins et al. (2019) sugerem que a redução do enriquecimento da maior parte dos elementos no topo do testemunho SP6 está associada a dragagens que ocorreram na região para construção de portos ou atividades portuárias da ThyssenKrupp CSA (da *Atlantic Steel Company*). Os autores sugerem que o

enriquecimento nestes metais na base inferior deste testemunho está associado à uma época pré-industrial e atribui o enriquecimento a fontes litogênicas.

Não é só o topo dos testemunhos analisados que se encontra enriquecido em metais. Camadas mais profundas dos testemunhos SP4-SP8 apresentaram enriquecimento moderado à baixo em Pb e o SP3 apresentou enriquecimento muito alto neste mesmo elemento. O Pb encontra-se fortemente relacionado com os EF de Ni, Cr, S, Co, Cu e Sn. O enriquecimento em As, Ni, Cr, Hg e Sn são moderados.

A presença de Hg e Pb na região está associada a descarga de sedimentos fluviais na área interna da SB (Lacerda et al., 2004) e ocorrem a partir dos rios que desaguam neste sistema, através do escoamento subsuperficial durante as fortes chuvas de verão (Paraquetti et al., 2004). Entretanto, é possível que o Hg apresente fontes litogênicas, uma vez que os sedimentos do SP8 se encontram enriquecidos neste elemento e foram depositados em um período anterior à influência antrópica (Castelo et al., 2021b). Já a presença de As é associada principalmente ao tratamento de Zn e Cd realizado pela Cia Ingá (Magalhães et al., 2001)

Apesar do enriquecimento em alguns metais como As, Cr, Cu, Ni, Pb, Co e Zn, os valores de Risco Ecológico ($RI < 90$) sugerem que os sedimentos dos testemunhos SP3-SP8 apresentam baixo risco ecológico causado por esses elementos. O Hg, entretanto, apresenta um risco ecológico moderado nas camadas mais profundas do SP8, podendo ser um problema ambiental caso sejam efetuadas dragagens na região. Dentre os elementos estudados o Cd é um dos elementos que atinge valores mais elevados de RI (até 2.445), sendo os primeiros 50 cm dos testemunhos SP4, SP7 e SP8 considerados sedimentos com alto a muito alto risco ecológico, principalmente nos níveis superficiais.

Os resultados de PERI indicam que há ocorrência de zonas na região da SB com sedimentos subsuperficiais que podem ser muito prejudiciais à biota é o caso por exemplo dos testemunhos SP4 (2225, 2546), SP7 (1431, 1649) e SP8 (650, 626) que apresentam um risco ecológico muito alto. No entanto, o SP2 apresenta um subsuperficiais risco ecológico baixo, uma vez que o intervalo utilizado como referência foi depositado em um período anterior à influência antrópica na região (Alves Martins et al., 2020).

Desta forma, a periculosidade dos sedimentos não parece estar associada apenas a granulometria dos sedimentos, uma vez que os testemunhos SP7 e SP8 são compostos por sedimentos arenosos, diferentemente do SP4. Além disso, a periculosidade também não aparenta estar apenas associada com a proximidade da principal origem dos poluentes, a CIA Ingá, uma vez que o testemunho SP5, localizado nas proximidades da Cia. não é o mais contaminado. Desta forma, a remobilização dos sedimentos ora por processos naturais e pelas

correntes internas, ora por processos antropogênicos podem justificar a dispersão destes contaminantes. Fragoso (1999) evidencia a presença de correntes marítimas em sentido horário no interior da baía, o que pode contribuir para a dispersão de poluentes.

Quando comparadas as concentrações de elementos químicos com outras regiões do Brasil e do mundo, as concentrações máximas de Zn, Cd, Pb, Mn e Co na Baía de Sepetiba são relativamente altas (Apêndice A - 1).

Na região, o aumento das concentrações destes metais ocorre principalmente nos últimos 50 anos e são associadas à atividade industrial e antrópica. Entretanto, as concentrações de alguns metais, como Ni, Pb e Co é relativamente elevada também nos anos 20, provavelmente associadas à perda de carga de materiais originados da mineração que eram transportados na região portuária. Apesar disso, as elevadas concentrações de alguns elementos, como é o caso do Hg, nem sempre estão associadas à atividade antropogênica. Uma vez que as elevadas concentrações destes elementos ocorrem em camadas sedimentares datadas com mais de 8.000 anos BP (Castelo et al., 2021b), indicando a presença de fontes litogênicas deste elemento.

Contudo, a concentração de metais, na maior parte das vezes, é encontrada em formas de *hotspots*, variando espacialmente e em função da profundidade da coluna sedimentar, podendo estar associadas a processos biogeoquímicos (Machado et al., 2010; Ribeiro et al., 2013; Charette et al., 2016). A variação das concentrações e o enriquecimento em metais pesados deve ser observado com cautela, uma vez que muitos destes metais podem ser prejudiciais à biota da região.

5.2 When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepetiba Bay (SE, Brazil)

A partir dos resultados texturais, mineralógicos, geoquímicos e da análise micropaleontológica, foi possível a identificação de 4 intervalos distintos ao longo da coluna sedimentar do testemunho SP5:

- Intervalo 1 (Int. 1) entre ≈ 133 -110 cm (≈ 1858 -1882) caracterizados por polimodais, e sedimentos de grãos finos mal classificados, TOC relativamente baixo (cerca de 0,5%), N, carbonato (geralmente <10%) e valores de feldspato/quartzo e por baixas concentrações de Zn, Cd, Mg, Ca e Cu; em contraste, possui valores e concentrações relativamente altos de

$\delta^{13}\text{C}$ de, por exemplo, Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta e resíduos insolúveis e; caracteriza-se também pela ausência de foraminíferos, conchas de moluscos e ostracodes.

- Intervalo 2 (Int. 2) entre $\approx 110-75$ cm ($\approx 1882-1925$) com características geoquímicas semelhantes ao intervalo anterior (ou seja, Zn, Cd, Mg, Ca., N, C/S e TOC); aumento acentuado de Zr, Nb, Hf, W, Th, Ta, Pb, S e SMGS (aumento das frações de areia média a grosseira do sedimento); tendência de diminuição de Al e fração fina; redução acentuada de P e $\delta^{13}\text{C}$; picos de As, V, Mn, Mo, Fe, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N e; ausência de foraminíferos

- Intervalo 3 (Int. 3) entre $\approx 75-34$ cm ($\approx 1925-1974$), caracteriza-se pela presença de sedimentos arenosos, mas o SMGS começa a descer; observa-se também, por exemplo: tendência a aumentar os valores de TOC, N, Zn, Cd, e; valores relativamente elevados de $\delta^{13}\text{C}$, Mg, Ca, carbonatos e P; aumento abrupto nos valores da razão C/N; redução de RI, $\delta^{15}\text{N}$; concentrações relativamente baixas de Zr, Nb, Hf, W, Th, Al e Ta e; aparência de foraminíferos no registro sedimentar.

- Intervalo 4 (Int. 4) entre $\approx 34-0$ cm ($\approx 1974-2015$) é marcado por um aumento significativo na densidade de foraminíferos e na presença de sedimentos finos; e por valores relativamente elevados de TOC, N, Zn, Cd, $\delta^{13}\text{C}$, Mg, Ca, carbonatos e P; valores relativamente baixos de Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta, RI, C/S e $\delta^{15}\text{N}$.

Mudanças mineralógicas observadas ao longo do testemunho sugerem alterações na proximidade da área fonte dos sedimentos. O Int.4 apresenta razões feldspato/quartzo mais elevadas, indicando possivelmente uma maior influência de sedimentos provenientes da rede de drenagem e menos retrabalhados, uma vez que o feldspato é um mineral mais susceptível a alterações intempéricas, sendo menos resistentes que o quartzo (Lira e Neves, 2013). A mudança na área fonte dos sedimentos pode ter origem natural ou antrópica, devido ao aumento populacional nas margens dos rios e como obras realizadas ao longo do rio Guandu (Barcellos et al., 1997; Borges & Nittrouer, 2016 a, b). Já os sedimentos das seções inferiores do SP5 (Int.1-Int.3) têm relações relativamente baixas de feldspato/quartzo (Apêndice B – Fig. 2) indicando que os sedimentos sofreram maior retrabalhamento quando comparados com o Int.4.

Os altos valores da razão Ti/Ca e as concentrações Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta e resíduos insolúveis (Figs. 3, 4) nos Int. 1 e 2 indicam que estes intervalos apresentam o acúmulo de partículas predominantemente litogênicas (Nace et al., 2014; Gebregiorgis et al., 2020). Neste intervalo, a presença de partículas biogênicas é relativamente baixo, devido ao baixo teor de CaCO_3 e à ausência de conchas e carapaças. Desta forma, estes grãos devem ser provenientes do delta do rio Guandu, em um período onde a região litorânea esteve mais próxima à área do

testemunho. Araripe et al. (2011) sugere que alguns elementos como o Hf e o Zn são produtos da erosão de rochas ígneas localizadas ao redor da baía. Apesar disso, sugere-se que o enriquecimento moderado em Zn, Nb, Hf, W, Th, Al e Ta pode ser resultado da remobilização das obras de engenharia e/ou por mineração na região.

Ambientes transicionais, como é o caso da baía de Sepetiba, normalmente são expostos à rede de drenagem continental e à ação marinha (Perillo, 1995). Desta forma, a variação de salinidade causada pela mistura das águas continentais e marinhas neste corpo aquático pode ser inferida utilizando a razão Rb/K (Campbell & Williams, 1965). Com isso, a redução dos valores da razão Rb/K no Int. 2 (Fig. 4) sugere que ocorrem condições menos salinas neste intervalo.

A partir dos dados de $\delta^{13}\text{C}$ versus C/N e $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ (Deines (1980), Lamb et al. (2006), Martinelli et al. (2009), Barros et al. (2010) e Bueno et al. (2019) é possível determinar que a área de estudo apresenta matéria orgânica de fontes distintas, como por exemplo plantas de origem continentais ricas em C3 e C4, algas de água doce e eventualmente, matéria orgânica proveniente de esgoto doméstico.

De acordo com Meyers (1997), valores mais negativos de $\delta^{13}\text{C}$ devem estar relacionados à uma maior contribuição de matéria orgânica continental, contribuindo com os dados de Rb/K observados. A presença de níveis mais elevados de S e o aumento de pirita nestes sedimentos, em conjunto com os dados de matéria orgânica contribuem para a hipótese de que estes sedimentos sofreram com alterações diagenéticas, levando à produção de sulfetos. Enquanto isso, os valores menos negativos de $\delta^{13}\text{C}$ registrados no Int. 3 e Int. 4 podem indicar uma maior contribuição da produtividade orgânica de origem marinha durante este intervalo (Stein, 1991).

Os maiores valores de TOC (1,8%) ocorrem no Int. 4, mas de maneira geral são inferiores a 0,8% antes da década de 1930. Desta forma, os baixos valores de TOC sugerem que na região não há uma condição propícia para preservação da matéria orgânica, e/ou uma alta atividade heterotrófica e/ou ocorre a remobilização da matéria orgânica após a deposição. (Souza et al., 2017).

Contudo, a ocorrência de pirita nos Int. 1 e Int. 2 sugerem uma condição pouco óxica, mesmo em camadas mais arenosas. Wang & Morse (1996) sugerem que a pirita é formada em sedimentos anóxicos e sua preservação está ligada com as condições de oxigenação do ambiente. Os dados da razão C/S também contribuem para essa hipótese. Grande parte do testemunho apresenta baixos valores da razão C/S (< 2,8), condições que são associadas a sedimentos depositados em condições redox (Lyons & Berner, 1992).

A mudança na oxigenação do ambiente é bem observada no Int. 2, onde ocorre a precipitação de elementos sensíveis às condições redox, como é o exemplo do U, Mn, Mo, S e Fe (como por exemplo, Urban et al., 1999; Brown et al., 2000; Zheng et al., 2000, 2002; Adelson et al., 2001; Thomson et al., 2001). O aumento desses metais, a redução dos valores da razão Ti/Ca e sedimentos de granulometria mais grosseira no intervalo 2 sugerem o aumento das condições hidrodinâmicas, provavelmente devido a uma maior influência oceânica na área. Esse evento deve ter contribuído para o aumento progressivo em carbonatos de origem biogênica, resultante do desenvolvimento de organismos de testas carbonáticas.

Como discutido no tópico anterior, os sedimentos deste testemunho encontram-se moderada a significativamente enriquecidos em Cd, Zn e Sn (Sutherland, 2000). O enriquecimento nestes elementos ocorre principalmente no intervalo 4. A contaminação por metais como Cd e Zn na região é fortemente documentada na literatura (Lacerda et al. 2001; Martins et al. 2019, Castelo et al., 2021 a, b), sendo a Companhia Ingá Mercantil, uma das principais contribuintes para a contaminação por metais. Os níveis destes metais tendem a reduzir no topo SP5, estando associados à inatividade da empresa desde 1998.

Como foi referido, apesar da proximidade com o que se acredita ser a maior fonte poluidora de Zn e Cd da região – a Cia Ingá – as maiores concentrações destes metais não foram registradas no SP5. A presença de fluxos verticais internos contribuiu para a remobilização de partículas finas e contribuiu para a dispersão de metais ao longo da baía (Araújo et al., 2017 a, b; Barcellos et al., 1997). As altas concentrações de As também podem ser associadas ao Zn e Cd. Magalhães & Pfeiffer (1995) observaram altas concentrações destes elementos nas proximidades da ilha de tratamento e Barcellos et al. (1991) associa o As ao processo de tratamento de Zn e Cd de alta pureza realizado por metalúrgicas na região. Apesar disso, o enriquecimento em As no SP5 ocorre em um período anterior à influência antrópica e ao período de atividade da Cia Ingá, podendo estar associados ao intemperismo das rochas da região, como sugerido por Pinto et al. (2019).

A contaminação por Sn é comumente associada ao uso de biocidas compostos por tributilestanho (TBT). Este biocida é comumente usado na base de tintas anti-encrustantes aplicadas em embarcações. A proibição de tintas que utilizam como base este composto começou no continente Europeu e Asiático durante os anos 70 e 80 (Alzieu, 2000) e no Brasil, isto só ocorreu no ano de 2007.

O aumento das concentrações de P nos Int. 3 e 4 encontram-se, geralmente, acima dos valores de *baseline* do *shale* mundial. As concentrações deste elemento estão relacionadas principalmente com o aumento do TOC e das concentrações de Cd e Zn. Poderá por isso

deduzir-se que o aumento do P nestes intervalos deve estar diretamente relacionado ao aumento da influência antrópica, como por exemplo, ao despejo de esgoto municipal no interior da baía ou ao escoamento difuso de fertilizantes de solos agrícolas. O aumento das concentrações de P contribui para a reprodução de algas, pois este atua como nutriente para o fitoplâncton, facilitando a reprodução do mesmo. A proliferação desordenada de algas contribuí para eutrofização do ambiente (Schauser et al., 2004)

No intervalo 4, as concentrações de Ca e Mg aumentaram significativamente, entretanto, este enriquecimento não deve estar relacionado a processo antrópicos. Pinto et al. (2019) sugere que as concentrações de elementos como Ca, Na e K são produtos da erosão de rochas cálcio-alcálicas da Unidade Juiz de Fora. Já alguns outros elementos como Cr, Ni e Pb são relacionados a fração fina do sedimento e associados à sedimentos transportados por processos fluviais (Gonçalves et al., 2020).

Quando se trata da presença de microrganismos – como foraminíferos – estes não são observados nos intervalos 1 e 2. É provável que as condições não eram propícias para o desenvolvimento destes organismos. Apesar disso, a ocorrência de carbonatos nestes dois intervalos contribui para a hipótese de que tenha havido condições favoráveis à formação destes minerais. O conjunto de dados sugere que durante o período entre $\approx 1895-1935$ a área de estudo pode ter feito parte de uma planície costeira, podendo estar associada ao complexo deltaico do rio Guandu. Neste período o ambiente poder ter sofrido exposição subaérea, alternância no fluxo aquático, sendo dominado ora por água doce, ora por água marinha. Além desses fatores, os baixos valores de pH podem ter tornado o ambiente pouco favorável para o desenvolvimento de foraminíferos.

Já no Intervalo 3 e 4, a partir de ≈ 1935 , é observado a presença de carapaças de foraminíferos. Desta forma, os dados sugerem que a área se tornou mais favorável ao desenvolvimento destes organismos. Contudo, acredita-se que a variabilidade dos parâmetros físico-químicos e a instabilidade do substrato influenciaram diretamente o desenvolvimento pleno destes organismos durante o período de $\approx 1935-1974$ (Intervalo 3), em que a sua abundância é reduzida.

As condições apenas permitiram o desenvolvimento de assembleias pouco diversificadas de foraminíferos bentônicos e contribuíram para que houvesse a predominância de espécies oportunistas (Mojtahid et al., 2008), como por exemplo *Ammonia tepida*, *Bulliminella elegantissima*, *Bolivina striatula* e *Criboelphidium excavatum*, comuns em ambientes costeiros que sofreram ação antrópica (Alves Martins et al., 2019a; Castelo et al., 2021a)..

Dentre as espécies mencionadas, a *Ammonia tepida* é uma das espécies mais comuns em ambientes costeiros, uma vez que é resistente a variações físico-químicas, a variações na salinidade, temperatura e a disponibilidade de nutrientes (Zaninetti et al. 1977; Frontalini et al. 2009). Além de ser resistente aos parâmetros físico-químicos, a *A. tepida* também apresenta alta resistência quando inseridas em ambientes que sofreram de estresse ambiental, como é o caso da presença de PTEs (; Van der Zwann, 2000; Samir, 2000, Debenay et al., 2001).

Duleba et al. (2018, 2019) sugeriram que a maior proporção de *Ammonia* spp. em relação a *Elphidium* spp. revela condições ambientais estressantes. Com isso, os valores relativamente elevados da razão *Ammonia/Elphidium* no intervalo 4 sugerem que no local estudado existiram condições de estresse ambiental. Além disso, outras condições adversas como a tendência à eutrofização do ambiente, a baixa oxigenação, o enriquecimento em PTEs (Cd, Zn e Sn) e a presença de sedimentos com risco ecológico moderado a considerável podem ter sido um fator que contribuiu para o não-desenvolvimento de espécies tolerantes a essas condições.

A classificação da qualidade ambiental baseada no EQR, mostrou que as condições ambientais foram precárias em 1975. As condições pioraram após o evento de rompimento da barragem de acumulação de rejeitos da CIA Ingá que ocorreu em 1996 (Melo, 1996; Magalhães et al., 2001; Mounier et al., 2001; Molisani et al., 2004). Entretanto, a qualidade ambiental melhorou progressivamente após este evento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A tendência predominantemente crescente de concentrações de PTEs e valores de EF, como para Zn, Cd e, da base para o topo em vários testemunhos (SP3, SP5, SP7, SP8) da Baía de Sepetiba está principalmente relacionada ao crescimento do desenvolvimento industrial na região, principalmente nos últimos 25 anos e a fontes antropogênicas. Contrariando as expectativas, há registros de altas concentrações de metais de PTEs, bem como valores de EF e PERI, mais distantes da fonte potencial de contaminação, da Cia. Ingá (na Ilha da Madeira) e de outras empresas industriais localizadas próximas às margens internas da baía. Essa característica deve ser atribuída às condições hidrodinâmicas da baía que permitem a remobilização e dispersão dos sedimentos contaminados para áreas mais distais dos potenciais fontes de contaminação e legado ambiental ou para processos biogeoquímicos que contribuem para a retenção de metais.

Os dados apresentados neste trabalho mostram que o intervalo sedimentar superior \approx 50/20-0 cm (o mais antropizado) não é o único a ter alto enriquecimento e concentrações muito altas de PTEs. Há também sedimentos relativamente perigosos em camadas de sedimentos mais profundas.

A comparação das maiores concentrações de PTEs registradas na BS (neste trabalho e em estudos anteriores) com dezenas de locais de regiões brasileiras e mundiais revela que essa baía possui áreas/locais com concentrações relativamente altas de Zn, Co, Cd, Pb, Mn, e As. A causa desse enriquecimento deve ser não apenas devido a causas antropogênicas, mas também, em alguns casos, às fontes naturais desses metais. A dispersão de poluentes por meio de processos hidrodinâmicos naturais ou mesmo induzidos por atividades humanas pode contribuir para a expansão da área impactada pela atividade industrial na região. Por outro lado, é importante conhecer a real disponibilidade de metais e os fatores condicionantes dele, a fim de monitorar a evolução da qualidade ambiental desta baía. A SB não está contaminada como um todo, mas tem áreas poluídas irregulares cuja expressão deverá ser reduzida no futuro, devido ao soterramento e deposição de sedimentos menos contaminados. No entanto, é importante conhecer e localizar os pontos quentes de contaminação para evitar que os metais sejam de novo introduzidos na coluna d'água e dispersos por áreas maiores.

Já a área onde foi coletado o testemunho SP5 está moderada a fortemente poluída por Cd, Zn e Sn e apresenta moderado risco ecológico de acordo com PERI. A contaminação por PTEs tem sido amplamente documentada na literatura, sobretudo a partir dos anos 50. Os

mais altos índices de contaminação foram atingidos sobretudo a partir dos anos 70, acompanhando o desenvolvimento urbano e industrial da Baía de Sepetiba, principalmente pela Companhia Ingá Mercantil. As altas concentrações principalmente de Cd, Zn e Sn se dão pela proximidade do testemunho com a localização da Companhia Mercantil Ingá, uma das principais indústrias poluidoras da região, que foi responsável pela produção de rejeitos contendo principalmente Cd e Zn em sua composição.

O processo de contaminação por metais na região da baía de Sepetiba não é o único modificador que afeta a qualidade ambiental, além disso, a região vem sofrendo processos de eutrofização ao longo de sua evolução recente. Como consequência, este processo afeta o estabelecimento de associações diversificadas de foraminíferos e contribuem para o desenvolvimento de assembleias foraminíferas com comportamento oportunista e tolerante a um ambiente estressante e poluído, como é o caso da de *Ammonia*, que predomina em relação às outras espécies.

REFERÊNCIAS

- A.F.S.; TERROSO, D.; RAMALHO, J.C.M.; SILVA, L.; FERREIRA, C.; GERALDES, M.C.; DULEBA, W.; ROCHA, F.; RODRIGUES, M.A. (2019). Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro State, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 4, p. 480-500. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.47327>
- ALVES MARTINS, M.V.; PEREIRA, E.; FIGUEIRA, R.C.L.; OLIVEIRA, T.; PINTO SIMON, A.F.S.; TERROSO, D.; RAMALHO, J.C.M.; SILVA, L.; FERREIRA, C., GERALDES, M.C.; DULEBA, W.; ROCHA, F.; RODRIGUES, M.A. (2019). Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro State, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 4, p. 480-500. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.47327>
- ALVES MARTINS, M.V.; PINTO, A.F.S.; BORGHI, L.; CARELLI, T.G.; MORLOTE, M.; REY, D.; PEREIRA, E.; RAMALHO, J.C.R.; ROCHA, F.; GERALDES, M.; POTRATZ, G.L.; DULEBA, W.; REIS, A.T.; GUERRA J.V.; RODRIGUES, M.A.C. (2020). Influence of the Holocene relative sea level on the coastal plain of Sepetiba Bay (Southeast Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 5, p. 35-59. <https://doi.org/10.1007/s43217-019-00002-6>
- ALZIEU, C. (2000). Impact of Tributyltin on Marine Invertebrates. *Ecotoxicology*, v. 9, p. 71–76.
- ARARIPE, D. R., BELLIDO, A. V. B., PATCHINEELAM, S. R., LATINI, R. M., BELLIDO, L. F., AND FÁVARO, D. I. T. (2011) Trace and major elements in geological samples from Itinguassú River Basin, Sepetiba Bay—Rio de Janeiro. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 290, n. 2, p. 381–389. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1220-x>
- ARAÚJO, D.F., PERES, L.G.M., YEPEZ, S., MULHOLLAND, D.S., MACHADO, W., TONHÁ, M., GARNIER, J., (2017A). Assessing man-induced environmental changes in the Sepetiba Bay (Southeastern Brazil) with geochemical and satellite data. *Comptes Rendus Geoscience*, v. 349, n. 6-7, p. 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.09.007>
- ARAÚJO, D.F., BOAVENTURA, G.R., MACHADO, W., VIERS, J., WEISS, D., PATCHINEELAM, S.R., RUIZ, I., RODRIGUES, A.P.C., BABINSKI, M., DANTAS, E., (2017B). Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chemical Geology*, v. 449, p. 226-235. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004>
- BANFALVI, G. (2011). *Cellular Effects of Heavy Metals*. , New York, NY, USA: Springer.
- BARCELLOS, C.; LACERDA, L. D. (1997). Ceradini, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) an approach based on multielemental analysis. *Environmental Geology*, v. 32, n. 3, p. 203–209.

BARCELLOS, C.; LACERDA, L.D. (1994). Cadmium and zinc source assessment in the Sepetiba Bay and Basin. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 29, p. 183–199. <https://doi.org/10.1007/BF00546874>

BARCELLOS, C.; PEDLOWSKI, M.A.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. (1991). Sources and sinks of lead in Sepetiba Bay. *Heavy Metals in the Environment*, v. 1, p. 535-538.

BARROS G.V.; MARTINELLI L.A.; OLIVEIRA NOVAIS T.M.; OMETTO J.P.; ZUPPI, G.M. (2010). Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 2226-2232.

BOLTOVSKOY, E.; GIUSSANI, G.; WATANABE, S.; WRIGHT, R. (1980). Atlas of benthic shelf foraminifera of southwest Atlantic. The Hague: Dr W Junk bv Publishers.
BORGES, H.V.; NITTROUER, C.A. (2016A). Coastal Sedimentation in a Tropical Barrier-Island System During the Past Century in Sepetiba Bay, Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, v. 39, n. 2, p. 5-14.

BORGES, H.V.; NITTROUER, C.A. (2016B). Sediment accumulation in Sepetiba Bay (Brazil) during the Holocene: A reflex of the human influence. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 1, n. 1, p. 96-112.

BOUCHET, V.M.P.; FRONTALINI, F.; FRANCESCANGELI, F.; SAURIAU, P.-G.; GESLIN, E.; MARTINS, M.V.A.; ALMOGI-LABIN, A.; AVNAIM-KATAV, S.; DI BELLA, L.; CEARRETA, A.; COCCIONI, R.; COSTELLOE, A.; DIMIZA, M.D.; FERRARO, F.; HAYNERT, K.; MARTÍNEZ-COLÓN, M.; MELIS, R.; SCHWEIZER, M.; TRIANTAPHYLLOU, M.V.; TSUJIMOTO, A.; WILSON, B.; ARMYNOT DU CHÂTELET, E. (2021). Indicative value of benthic foraminifera for biomonitoring: assignment to ecological groups of sensitivity to total organic carbon of species from European intertidal areas and transitional waters. *Marine Pollution Bulletin*, v. 164, p. 112071. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112071>

BROWN, E.T.; LE CALLONNEC, L.; GERMAN C.R. (2000). Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: a diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 20, p. 3515-3523

BUAT-MENARD, P.; CHESSELET, R. (1979). Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 42, n. 3, p. 398–411.

BUENO, C.; FIGUEIRA, R.; IVANOFF, M.D.; TOLDO JUNIOR, E.E.; FORNARO, L.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F.G. (2019) A multi proxy assessment of long-term anthropogenic impacts in Patos Lagoon, southern Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 3, p. 276-290.

CAMPBELL, F.A.; WILLIAMS, G.D. (1965). Chemical composition of shales of Mannville group (lower Cretaceous) of central Alberta, Canada. *AAPG Bulletin*, v. 49, n. 1, p. 81–87.

CARDOSO, R.S.; MEIREIS, F.; MATTOS, G. (2019). Crustaceans composition in sandy beaches of Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Check List*. v. 7, n. 6, p. 778-781. <http://dx.doi.org/10.15560/11024>.

CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D., GOMES, M.E. (1992). Metals Pesados na Biota Bentica da Baía de Sepetiba e Angra dos Reis, RJ. *Acta Limnológica Brasiliensis*, v. 6, p. 222-229.

CASTELO, W.F.L.; ALVES MARTINS, M.V.; FERREIRA, P.A.L.; FIGUEIRA, R.; COSTA, C.F.; FONSECA, L.B.; BERGAMASHI, S.; PEREIRA, E.; TERROSO, D.; PINTO, A.F.S.; SIMON, M.B.; SOCORRO, O.A.A.; FRONTALINI, F.; SILVA, L.C.; ROCHA, F.; GERALDES, M.; GUERRA, J.G. (2021A). Long-term eutrophication and contamination of the central area of Sepetiba Bay (SW Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 193, p. 100. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-08861-1>

CASTELO, W.F.L., ALVES MARTINS, M.V., MARTÍNEZ-COLÓN, M., GUERRA, J.V., DADALTO, T.P., TERROSO, D., SOARES, M.F., FRONTALINI, F., DULEBA, W., SOCORRO, O.A.A., GERALDES, M.C., ROCHA, F., BERGAMASCHI, S., (2021B). Disentangling natural vs. anthropogenic induced environmental variability during the Holocene: Marambaia Cove, SE sector of the Sepetiba Bay (SE Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 22612–22640. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-12179-9>

CESAR, A.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; FERNÁNDEZ, N.; CHOUERI, R.B.; DELVALLS, T.A. (2006). Ecotoxicological Assessment Of Sediment From The Santos And São Vicente Estuarine System - Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 54, p. 55-63.

CHARETTE M.A; LAM, P.J.; LOHAN, M.C.; KWON, E.Y.; HATJE, V.; JEANDEL, C.; SHILLER, A.M.; CUTTER, G. A.; THOMAS, A.; BOYD, P.W.; HOMOKY, W.B.; MILNE, A.; THOMAS, H.; ANDERSSON, P.S.; PORCELLI, D.; TANAKA, T.; GEIBERT, W.; DEHAIRS, F.; GARCIA-ORELLANA, J. (2016). Coastal ocean and shelf-sea biogeochemical cycling of trace elements and isotopes: lessons learned from GEOTRACES. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 374, p. 20160076. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2016.0076>

CONAMA Resolution 454/2012. Resolução CONAMA Nº 454/2012 - “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional”.- Data da legislação: 01/11/2012 - Publicação DOU, de 08/11/2012, Seção 1, pág. 66. Status: Revoga as Resoluções nº 344 de 2004 e nº 421 de 2010. <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>

CONCEIÇÃO, F.T.; FERNANDES, A.M.; HISSLER, C.; LUPICCI, C.M.; MEGENÁRIO, A.A.; MORUZZI, R.B. (2020). Multi-tracer analysis to estimate the historical evolution of pollution in riverbed sediment of subtropical watershed, the lower course of the Piracicaba River, São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 743, p. 140730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140730>

COPELAND, G.; MONTEIRO, T.; COUCH, S.; BORTHWICK, A. (2003). Water quality in Sepetiba Bay, Brazil. *Marine environmental Research*, v. 55, p. 385-408. [https://10.1016/S0141-1136\(02\)00289-1](https://10.1016/S0141-1136(02)00289-1).

COTOVICZ JUNIOR, L.C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.A.; MIZERKOWSKI, B.D.; STERZA, J.M.; OVALLE, A.R.C.; MEDEIROS, P.R.P. (2013). Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 185, n.4, p. 3297-3311. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-2791-x>

CROSSLAND C.J.; BAIRD, D.; DUCROTOY, J.P.; LINDEBOOM, H.; BUDDEMEIER, R.W.; DENNISON, W. C.; MAXWELL, B. A.; SMITH, S. V.; SWANEY, D.P. (2005). The Coastal Zone — a Domain of Global Interactions. In: *Coastal fluxes in the Anthropocene: the land-ocean interactions in the coastal zone project of the International Geosphere-Biosphere Programme*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 1-37. https://doi.org/10.1007/3-540-27851-6_1

CUNHA, C.L.N.; ROSMAN, P.C.C.; FERREIRA, A.F.; MONTEIRO, T.C.N. (2006). Hydrodynamics and water quality models applied to Sepetiba Bay. *Continental Shelf Research*, v. 26, n. 16, p. 1940-1953. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.06.010>

DE CARVALHO GOMES, F.; GODOY, J.M.; GODOY, M.L.D.P.; CARVALHO, Z.L.; LOPES, R.T.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; LACERDA, L.D.; WASSERMAN, J.C. (2009). Metal concentrations, fluxes, inventories, and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin*, v. 59, n. 4-7, p. 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.03.015>

DE JESUS, W.B.; ANDRADE, T.S.O.M.; SORES, S. H.; PINHEIRO-SOUSA, D.B.; OLIVEIRA, S.R.S.; TORRES, H.S.; PROTAZIO, G.S.; SILVA, D.S.; SANTOS, D.M.S.; CARVALHO NETA, A.V.; BENJAMIN, L.A.; CARVALHO NETA, R. N. F. (2021). Biomarkers and occurrences of heavy metals in sediment and the bioaccumulation of metals in crabs (*Ucides cordatus*) in impacted mangroves on the Amazon coast, Brazil. *Chemosphere*, v. 271, p. 129444. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129444>

DEBENAY, J.P., GESLIN, E., EICHLER, B.B., DULEBA W., SYLVESTRE, F., EICHLER. P. (2001) Foraminifera assemblages in a hypersaline lagoon: the Lagoon of Araruama (RJ), Brazil. *Journal of Foraminiferal Research*. v. 31, n. 2, p. 133–155.

DEBENAY, J.P.; GESLIN, E.; EICHLER, B.B.; DULEBA W.; SYLVESTRE, F.; EICHLER. P. (2001). Foraminifera assemblages in a hypersaline lagoon: the Lagoon of Araruama (RJ), Brazil. *Journal of Foraminiferal Research*, v. 31 n. 2, p. 133–155.

DEINES, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J.C.H. Fontes (eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, vol. 1, p. 329-406.

DOURADO, F.; CUNHA, J.; LIMA, A.; PALERMO, N. (2012). Os novos empreendimentos na Baía de Sepetiba e o passivo ambiental da Cia. Mercantil e Industrial Ingá. *Baía de Sepetiba: Estado da Arte*. Rio de Janeiro: Corbã, p. 253-262.

DULEBA, W.; GUBITOSO, S.; ALVES MARTINS, M.V.; TEODORO, A.C.; PREGNOLATO, L.A.; PRADA, S.M. (2019). Evaluation of Contamination by Potentially Toxic Elements (PTE) of Sediments around the Petroleum Terminal Pipeline “Dutos e Terminais do Centro Sul (DTCS)”, SP, Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 4, p. 387-402. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.46539>

DULEBA, W.; TEODORO, A.C.; DEBENAY, J-P.; ALVES MARTINS M.V.; GUBITOSO, S.; PREGNOLATO, L.A.; LERENA, L.M.; PRADA, S. M.; BEVILACQUA, J. E. (2018). Environmental impact of the largest petroleum terminal in SE Brazil: A multiproxy analysis based on sediment geochemistry and living benthic foraminifera. *PLoS ONE*, v. 13, n. 2, p. e0191446. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191446> /

ELLIOTT, M. (2003). Biological pollutants and biological pollution - an increasing cause for concern. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, n. 3, p. 275-280. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00423-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00423-X)

ELLIS, B. F., MESSINA, A. (2015) Catalogue of Foraminifera. *Micropaleontology Press*, American Museum of Natural History, New York.

FATELA, F.; TABORDA, R. (2002). Confidence limits of species proportions in microfossil assemblages. *Marine Micropaleontology*, v. 45, n. 2, p. 169–174.

FERRARI, A. L.; RICCOMINI, C. (2002) Evolução tectônica do Graben da Guanabara-RJ. *Anais*, p. 380.

FERREIRA, P.A.L.; SIEGLE, E.; SCHETTINI, C.A.F.; DE MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L. (2014). Statistical validation of the model of diffusion-convection MDC of ¹³⁷Cs for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 1, p. 1-13. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3622-z>

FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G., MAHIQUES, M.M.; FUKUMOTO, M.M. (2007). Is there a technique for the determination of sedimentation rates based on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian shelf. *Soils and Foundations*, v. 47, p. 649–656. <https://doi.org/10.3208/sandf.47.649>

FOLK R.L.; WARD, W.C. (1957). Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 27, p. 3–26. <https://doi.org/10.1306/74D70646-2B21-11D7-8648000102C1865D>

FRAGOSO, M.R., (1999). Estudo numérico da circulação marinha da região das Baías de Sepetiba e Ilha Grande (RJ). MSc Thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 109p.

FRONTALINI, F.; BUOSI, C.; COCCIONI, R.; CHERCHI, A.; DA PELO, S.; BUCCI, C. (2009). Benthic foraminifera as a bioindicator of the environmental quality: a case study from the lagoon of Santa Gilla (Cagliari, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, p. 858-877. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.01.015>

- GEBREGIORGIS, D., GIOSAN, L., HATHORNE, E. C., ANAND, P., NILSSON-KERR, K., PLASS, A.. (2020) What can we learn from X-ray fluorescence core scanning data? A paleomonsoon case study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 21, n. 2, p. e2019GC008414. <https://doi.org/10.1029/2019GC008414>
- GLIBERT, P. M.; ALLEN, J. I.; BOUWMAN, A. F.; BROWN, C. W.; FLYNN, K. J.; LEWITUS, A. J.; MADDEN, C. J. (2010). Modeling of HABs and eutrophication: status, advances, challenges. *Journal of Marine Systems*, v. 83, n. 3–4, p. 262-275. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2010.05.004>
- GONÇALVES, R.A.; OLIVEIRA, D.F.; REZENDE, C.E.; ALMEIDA, P.; DE LACERDA, L.D.; GAMA, B.A.P.; GODOY, J.M. (2020). Spatial and temporal effects of decommissioning a zinc smelter on the sediment quality of an estuary system: Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 4, p. 683-693. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190232>
- HÅKANSON, L. (1980) Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, v. 14, p. 975-1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- HAYWARD, B-W.; LE COZE, F.; VANDEPITTE, L.; VANHOORNE, B. (2020). Foraminifera in the World Register of Marine Species (Worms) Taxonomic Database. *Journal of Foraminiferal Research*, v. 50, n. 3, p. 291–300. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.50.3.291>
- HEDGES, J.L.; KEIL, R.G. (1995). Sedimentary organic matter preservation, an assessment and speculative hypothesis. *Marine Chemistry*, v. 49, n. 2-3, p. 81-115.
- KJERFVE, B.; DIAS, G.T.M.; FILIPPO, A.; GERALDES, M.G. (2021). Oceanographic and environmental characteristics of a coupled coastal bay system: Baía de Ilha Grande-Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional. Studies in Marine Science*, v. 41, p. 101594. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101594>
- KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. (2006). World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 15, n. 3, p. 259-263. <http://dx.doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130>
- KÜKRER, S.; ERGINAL, A.E.; KILIÇ, Ş.; BAY, O.; AKARSU, T.; ÖZTURA, E. (2020). Ecological risk assessment of surface sediments of Çardak Lagoon along a human disturbance gradient. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 192, p. 359. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08336-9>
- KÜTTER, V. T.; ALMEIDA MOREIRA, V.; TAVARES KÜTTER, M.; VIEIRA SILVA-FILHO, E.; DUARTE MARQUES, E.; GARNIER, J.; DAUSACKER BIDONE, E. (2021). Metal bioavailability and distribution in the fish community in a tropical estuary, Sepetiba Bay, Rio De Janeiro, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 35, n. 1, p. 17–38. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2021351017>
- LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; BARCELLOS, C.; MOLISANI, M.M. (2004). Sepetiba Bay: A Case Study of the Environmental Geochemistry of Heavy Metals in a Subtropical

Coastal Lagoon. *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*, p. 293–318. doi:10.1007/978-3-662-07060-4_21

LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; PARAQUETTI, H.H.M.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J.; FEVRIER, D. (2001) Mercury distribution and reactivity in waters of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 12, n. 1, p. 93–98.

LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. (2006) A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, v. 75, p. 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>

LI, Y.; QU, X.; ZHANG, M.; PENG, W.; YU, Y.; GAO, B. (2018). Anthropogenic impact and ecological risk assessment of thallium and cobalt in Poyang Lake using the geochemical baseline. *Water*, v. 10, n. 11, p. 1703. <https://doi.org/10.3390/w10111703>.

LIMA JUNIOR, R.G.S., ARAUJO, F.G., MAIA, M.F., PINTO, A.S.S.B. (2002). Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*, v. 89, n. 2, p. 171–179. <https://doi.org/10.1006/enrs.2002.4341>

LOEBLICH, A. R.; TAPPAN, H. (1987). Foraminiferal Genera and their Classification. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 970pp.

LOPES, O.F.; ROCHA, F.A.; DE SOUSA, L.F.; DA SILVA, D.M.L.; AMORIM, A.F.; GOMES, R.L.; DA SILVA JUNIOR, A.L.S.; DE JESUS, R.M. (2019). Influence of land use on trophic state indexes in northeast Brazilian river basins. *Environmental Monitoring Assessment*, v. 191, n. 2, p. 77. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7188-7>

LYONS, T. W.; BERNER, R. (1992). A. Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology*, v. 99, p. 1–27.

MACHADO, W.; VILLAR, L.S.; MONTEIRO, F.F.; VIANA, L.C.A.; SANTELLI, R.E. (2010). Relation of acid-volatile sulfides (AVS) with metals in sediments from eutrophicated estuaries: Is it limited by metal-to-AVS ratios? *Journal of Soil Sediment*, v. 10, p. 1606–1610. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0297-0>

MAGALHÃES, V.F.; CARVALHO, C.E.V.; PFEIFFER, W.C. (2001). Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 129, n. 1/4, p. 83–90. <https://doi.org/10.1023/A:1010381902874>

MAGALHÃES, V.F.; PFEIFFER, W.C. (1995). Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 175–181.

MARCHAND, C.; FERNANDEZ, J.; MORETON, B. (2016). Trace metal geochemistry in mangrove sediments and their transfer to mangrove plants (New Caledonia). *Science of Total Environment*, v. 562, p. 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.206>

- MARTINELLI L.P.; OMETTO J.P.H.B.; FERRAZ E.S.; VICTORIA R.L.; CAMARGO P.B.; MOREIRA M.Z. (2009). Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis [Unraveling Environmental Issues with Stable Isotopes]. Oficina de Textos, São Paulo.
- MARTINS, M. V. A.; GOMES, V. C. R. D. (2004). Foraminíferos da margem continental NW Ibérica: sistemática, ecologia e distribuição. 4ª ed. Aveiro: Universidade de Aveiro.
- MARTINS, V.; DUBERT, J.; JOUANNEAU, J.-M.; WEBER, O.; SILVA, E. F.; PATINHA C.; ALVEIRINHO DIAS, J. M.; ROCHA, F. (2007). A multiproxy approach of the Holocene evolution of shelf–slope circulation on the NW Iberian Continental Shelf. *Marine Geology*, v. 239, p. 1–18.
- MASINDI, V.; MUEDI, K.L. (2018). Environmental contamination by heavy metals. Chapter 7, intechopen, p. 115-133. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76082>
- MELO, L. M. (1996) Comportamento de poluente metálicos dissolvidos nas águas da Baía de Sepetiba. Tese de Doutorado, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- MEYERS, P.A. (1997) Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v. 27, n. 5-6, p. 213-250.
- MILLIGAN, G.; COOPER, M., (1985). An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set. *Psychometrika*, v. 50, p. 159–179.
- MOJTAHID, M.; JORISSEN, F.; PEARSON, T. H. (2008). Comparison of benthic foraminiferal and macrofaunal responses to organic pollution in the Firth of Clyde (Scotland). *Marine Pollution Bulletin*, v. 56, n. 1, p. 42-76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.08.018>
- MOLISANI, M.M.; MARINS, R.V.; MACHADO, W.; PARAQUETTI, H.H.M.; BIDONE, E.D.; LACERDA L.D. (2004). Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Regional Environmental Change*, v. 4, p. 17–27. <https://doi.org/10.1007/s10113-003-0060-9>
- MOUNIER, S.; LACERDA, L.D.; MARINS, R.V.; BEMAIM, J. (2001). Copper and mercury complexing capacity of organic matter from a mangrove mud flat environment, Sepetiba Bay, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 67, p. 519–525. <https://doi.org/10.1007/s001280154>
- MÜLLER, V. G. (1986). Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*, v. 79, p. 107-126.
- NACE, T.E.; BAKER, P.A.; DWYER, G.S.; SILVA, C.G.; RIGSBY, C.A.; BURNS, S.J.; GIOSAN, L.; OTTO-BLIESNER, B.; LIU, Z.; ZHU, J. (2014). The role of North Brazil Current transport in the paleoclimate of the Brazilian Nordeste margin and paleoceanography of the western tropical Atlantic during the late Quaternary, Palaeogeography, *Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 415, p. 3-13. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.05.030>.
- NRIAGU, J. O. (2019). Encyclopedia of environmental health. Elsevier.

PARAQUETTI, H.; HELENA, M.; AYRES, G.A.; DE ALMEIDA, M.D.; MOLISANI, M.M.; DE LACERDA, L. D. (2004). Mercury distribution, speciation and flux in the Sepetiba Bay tributaries, SE Brazil. *Water Research*, v. 38, p. 1439–1448.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.039>

PARAQUETTI, H.H.M.; LACERDA, L.D.; ALMEIDA, M.D.; MARINS, R.V.; MOUNIER, S. (2007). Mercury speciation changes in waters of the Sepetiba Bay, SE Brazil during tidal events and different seasons. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 6, p. 1259–1269.

PEEL, M.C.; FINLAYSON, B.L.; MCMAHON, T.A. (2007). Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 11, n. 5, p. 1633–1644. <http://dx.doi.org/10.5194/hess-11-1633-2007>

PERILLO, G.M.E. (1995). Chapter 1 Geomorphology and Sedimentology of Estuaries: An Introduction. *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*, p. 1-16.

[https://doi.org/10.1016/s0070-4571\(05\)80021-4](https://doi.org/10.1016/s0070-4571(05)80021-4).

PINTO, A. F. S.; MARTINS, M. V. A.; FONSECA, M. C. M.; PEREIRA, E.; TERROSO D. L.; ROCHA, F.; RODRIGUES, M. A. C. (2017). Late Holocene Closure Of A Barrier Beach In Sepetiba Bay And Its Environmental Impact (Rio De Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 2, n. 1, p. 65 – 80.

PINTO, A.F.S.; RAMALHO, J.C.M.; BORGHI, L.; CARELLI, T.G.; PLANTZ, J.B.; PEREIRA, E.; TERROSO, D.; SANTOS, W.H.; GERALDES, M.C.; ROCHA, F.; RODRIGUES, M.A.C.; LAUT, L.; MARTINS, M.V.A. (2019) Background concentrations of chemical elements in Sepetiba Bay (SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4 n. 1, p. 108-123.

PRÓSPERI, V. A.; NASCIMENTO, I. A. (2008) Avaliação ecotoxicológica de ambientes marinhos e estuarinos. *Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações*, v. 2, p. 269-292.

PROTANO, C.; ZINNÀ, L.; GIAMPAOLI, S.; SPICA, V. R.; CHIAVARINI, S.; VITALI, M. (2014). Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks in Rivers: A Case Study from Southern Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 92, p. 75–80. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1150-0>

PRUDÊNCIO, M.I.; GONZALES, M.I.; DIAS, M.I.; GALÁN, E.; RUIZ, F. (2007). Geochemistry of sediments from El Melah lagoon (NE Tunisia): a contribution for the evaluation of anthropogenic inputs. *Journal of Arid Environments*, v. 69, p. 285–298.

REITERMAJER, D.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F. S. (2011). Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Sauípe River Estuary, North seashore of the Bahia State, Brazil. *Microchemical Journal*, v. 99, n. 2, p. 400-405. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.06.015>

REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C.; MARTINELLI, L.A.; TSAMAKIS, E.; HEDGES, J.I.; KEIL, R.G. (2010). Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay - RJ, Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 87, p. 479-486.

<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.02.008>

RIBEIRO, A.P.; FIGUEIREDO, A.M.; DOS SANTOS, J.O.; DANTAS, E.; COTRIM, M.E.; FIGUEIRA R.C.; SILVA FILHO, E.V.; WASSERMAN, J.C. (2013). Combined SEM/AVS and attenuation of concentration models for the assessment of bioavailability and mobility of metals in sediments of Sepetiba Bay (SE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 68, n. 1-2, p. 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.12.023>

RODRIGUES, S. K.; MACHADO, W.; GUERRA, J. V.; GERALDES, M.; MORALES, S.; VINZÓNA, S. B. (2020). Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 161, p. 111758. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111758>.

RODRÍGUEZ-ESPINOSA, P. F.; SHRUTI, V. C.; JONATHAN, M. P.; MARTINEZ-TAVERA, E. (2018). Metal concentrations and their potential ecological risks in fluvial sediments of Atoyac River basin, Central Mexico: volcanic and anthropogenic influences. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148, p. 1020–1033. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.068>.

ROMERO-ESTÉVEZ, D.; YÁNEZ-JÁCOME, G. S.; LANGDON, M.D.; SIMBAÑA-FARINANGO, K.; MONSALVE, E.R.; COBO, G.D.; NAVARRETE, H. (2020). An Overview of Cadmium, Chromium, and Lead Content in Bivalves Consumed by the Community of Santa Rosa Island (Ecuador) and Its Health Risk Assessment. *Frontiers in Marine Science*, v. 8, p. 134 <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00134>

RONCARATI, H., CARELLI, S.G. (2012) Considerações sobre o estado da arte dos processos geológicos cenozóicos atuantes na Baía de Sepetiba. In: Rodrigues, M.A.C, Pereira, S.D, Santos, S.B. (Eds.). *Baía de Sepetiba: Estado da Arte*, Corbã, Rio de Janeiro, p. 13-36.

RONCARATI, H.; BARROCAS, S. L. S. (1978) Estudo geológico preliminar dos sedimentos recentes superficiais da baía de Sepetiba, municípios do Rio de Janeiro, Itaguaí e Mangaratiba-RJ. *Relatório do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES)–PETROBRÁS*.

SAMIR, A.M. (2000). The response of benthic foraminifera and ostracods to various pollution sources: a study from two lagoons in Egypt. *The Journal of Foraminiferal Research*, v. 30, n. 2, p. 83-98.

SCHAUSER, I.; HUPFER, M.; BRÜGGEMANN, R. (2004). SPIEL - A model for phosphorus diagenesis and its application to lake restoration. *Ecological Modelling*. v. 173, n. 3-4, p. 389-407.

SEMADS, Rio De Janeiro (Estado). (2001). Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Bacia da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro: A Secretaria. 79p.

SILVA, M.A.; ARAÚJO, F.G. (2000). Distribution and Relative Abundance of Anchovies (Clupeiformes-Engraulididae) in the Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 43, p. 379-385 <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132000000400005>

SOUZA, A. C. B.; ESTEVES, M. C. B.; NASCIMENTO JUNIOR, D. R.; LIMA, N. O., SILVA, A. R. C. (2017). Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v. 17, n. 4, p. 44-60.

SOUZA, A.M.; ROCHA, D.S.; GUERRA, J.V.; CUNHA, B.A.; MARTINS, M.V.A.; GERALDES, M.C. (2021). Metal concentrations in marine sediments of the Rio de Janeiro Coast (Brazil): a proposal to establish new acceptable levels of contamination. *Marine Pollution Bulletin*, v. 165, p. 112113, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112113>

STEIN, R. (1991) Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the DSDP/ODP, Berlin, Springer-Verlag. 217p.

SUTHERLAND, R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, v. 39, n. 6, p. 611-627.

SWARNALATHA, K.; LETHA, J.; AYOUB, S. (2013). Ecological risk assessment of a tropical lake system. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, v. 7, n. 2, p. 323-329.

THOMSON, J.; NIXON, S.; CROUDACE, I.W.; PEDERSEN, T.F.; BROWN, L.; COOK G.T.; MACKENZIE, A.B. (2001). Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 184, n. 2, p. 535-547.

TONHÁ M.S.; GARNIER J.; ARAÚJO D.F.; CUNHA B.C.A.; MACHADO W.; DANTAS E.; ARAÚJO R.; KÜTTER V.T.; BONNET M-P.; SEYLER P. (2020). Behavior of metallurgical zinc contamination in coastal environments: A survey of Zn from electroplating wastes and partitioning in sediments. *Science of the Total Environment*, v. 743, p. 140610. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140610>

TRAMONTE, K.M.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAJER, A.P.; FERREIRA, P.A. DE L.; BATISTA, M.F.; RIBEIRO, A.P.; DE MAHIQUES, M.M.; (2018). Geochemical behavior, environmental availability, and reconstruction of historical trends of Cu, Pb and Zn in sediments cores of the Canéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 127, p. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.016>

TUGRUL, S.; OZHAN, K.; AKCAY, I. (2019). Assessment of trophic status of the northeastern Mediterranean coastal waters: eutrophication classification tools revisited. *Environmental Science Pollution Research International*, v. 26, p. 14742–14754. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2529-6>

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H., (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America Bulletin*, v. 72, p. 175-192.

URBAN, N.R.; ERNST, K.; BERNASCONI S. (1999). Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 63, p. 837-853

VALERIANO, C.M. ET AL. (2012). Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B-IV, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000, Belo Horizonte: CPRM.

VAN DE BUND, W.; SOLIMINI, A. (2007). Ecological Quality Ratios for ecological quality assessment in inland and marine waters. *Institute for Environment and Sustainability* (ed), Italy.

VAN DER ZWANN, G.J. (2000). Variation in natural vs. anthropogenic eutrophication of shelf areas in front of major rivers. In: *Environmental Micropaleontology: The application of microfossils to environmental geology*. Boston, MA: Springer US, p. 385-404.

VILLENA, H.H.; PEREIRA, S.D.; CHAVES, H. A. F.; DIAS, M.S.; GUERRA, J.V. (2012). Indícios da Variação do Nível do Mar na Baía de Sepetiba. In: Rodrigues, M.A.C.; Pereira, S.D.; Santos, S.B. (Eds.). *Baía de Sepetiba: Estado da Arte*. Rio de Janeiro: Corbã, p. 39-82.

WONG, M.H. (2012). *Environmental Contamination: Health Risks and Ecological Restoration*. United States of America: Taylor & Francis Group.

YUAN, G.L.; SUN, T.H.; LI, P.H.J.; LANG, X.X. (2014). Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 136, p. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.10.002>

ZANINETTI, L.; BRÖNNIMANN, P.; BEURLEN, G.; MOURA, J. A. (1977). La Mangrove de Guaratiba et la Baie de Sepetiba, État de Rio de Janeiro, Brésil: *Foraminifères et écologie*. *Archives des Science*, v. 30, p. 161–178.

ZHENG, Y.; ANDERSON, R.F.; VAN GEEN, A.; FLEISHER, M.Q. (2002). Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 66, n. 10, p. 1759-1772

ZHENG, X.-J.; CHEN, M.; WANG, J.-F.; LI, F.-G.; YAN, Y.; LIU, Y.-C. (2020). Ecological risk assessment of heavy metals in the vicinity of tungsten mining areas, Southern Jiangxi Province, soil and sediment contamination. *An International Journal*, v. 29, n. 6, p. 665-679. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1763912>

ZHENG, Y.; ANDERSON, R.F.; VAN GEEN, A.; KUWABARA J. (2000). Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 24, p. 4165-4178

APÊNDICE B – When the natural evolution has to deal with human-related transformations: multiproxy approach to unravel the pollution record in Sepitiba Bay (SE, Brazil) (Artigo científico – rascunho)

Layla Cristine da Silva¹, Maria Virginia Alves Martins^{1, 2*}, Rubens Figueira³, Fabrizio Frontalini⁴, Egberto Pereira¹, Thaise M. Senez-Mello⁵, Wellen Fernanda Louzada Castelo¹, Murilo Barros Saibro¹, Fabio Francescangeli⁶, Silvia Helena Mello e Sousa³, Sérgio Bergamaschi¹, Luzia Antonioli¹, Denise Terroso², Fernando Rocha²

1 Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Faculdade de Geologia, Av. São Francisco Xavier, 24, sala 2020A, Maracanã. 20550-013 Rio de Janeiro, RJ, Brazil. laylageologiauerj@gmail.com, virginia.martins@ua.pt, wellenflc@yahoo.com.br, murilosaiibro@id.uff.br, egberto@uerj.br, sergioberg7@hotmail.com, luantonioli7@gmail.com

2 Universidade de Aveiro, GeoBioTec, Departamento de Geociências, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal. tavares.rocha@ua.pt; laraterroso@ua.pt

3 Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (IOUSP). Address: Pça. do Oceanográfico, 191, Butantã, São Paulo, Brazil. Zip code: 05508 120. Phone: 55 11 30917182. rfigueira@usp.br; silviahelenamello@gmail.com

4 Department of Pure and Applied Sciences, Università degli Studi di Urbino “Carlo Bo”, 61029, Urbino, Italy, fabrizio.frontalini@uniurb.it

5 Marine Geology Lab – LAGEMAR, Federal Fluminense University (UFF), Rio de Janeiro, Brazil. thaise_senez@id.uff.br

6 Department of Geosciences, University of Fribourg, Chemin du Musée 6, 1700 Fribourg/Freiburg, Switzerland

*** Corresponding author: Virginia Martins**

Orcid:

Layla Cristine da Silva - <https://orcid.org/0000-0002-0747-5987>

Maria Virgínia Alves Martins - <http://orcid.org/0000-0001-8348-8862>

Wellen Fernanda Louzada Castelo – <https://orcid.org/0000-0001-7974-1546>

Egberto Pereira - <https://orcid.org/0000-0002-9705-2784>

Thaise M Senez-Mello - <https://orcid.org/0000-0002-2246-7117>

Fabrizio Frontalini - <http://orcid.org/0000-0002-0425-9306>

Luzia Antonioli - <https://orcid.org/0000-0002-7846-6324>

Abstract

Sepetiba Bay (SB), located in the Rio de Janeiro state (SE Brazil), is a transitional ecosystem protected from the direct oceanic action by a barrier island and several islands. The SB is highly anthropized and due to its great environmental, economic and social importance has been the target of several works aiming to study the sources of pollution and its environmental impact. The paleoenvironmental changes were inferred by a multiproxy approach (granulometric, mineralogical, geochemical and foraminiferal data) and a robust age model based on ^{210}Pb and ^{137}Cs data along the core SP5, collected in the inner central region of the SB. The evolution of the area has been quite complex; in the first half of the 20th century, it was influenced by the sedimentary processes associated to the Guandu River delta, whose mouth is located close to the study site and went through subaerial processes, greater or lesser influence of continental waters or overwash events. The moderate enrichment in lithogenic elements in this period should have been related not only to weathering and erosion of rocks but also to mining activities in the region. Since the second half of the 20th century, the study site has been influenced by oceanic processes identical to those of nowadays and has undergone progressive siltation processes due to anthropic interventions in the river courses, eutrophication and pollution by metals. The sinking of the area and the weak hydrodynamic conditions favored the progressive development of low diversified benthic foraminiferal assemblages composed mainly by opportunist species. The paleoecological conditions base on foraminiferal diversity metric were poor around 1970, worsened after the metal spill released by the largest polluting company, the Inga Mercantil, and after that progressively improved and became good in 2015. The results of this work indicate that the study site is recovering after a phase of major environmental impact. This work shows that benthic foraminifera and their application may represent a very useful to track paleoenvironmental changes and the determination of the Ecological Quality Status.

Keywords: environmental quality assessment, transitional water, sediment, tropical, multiproxy approach, meiofauna

1. Introduction

The degradation of coastal systems, often sanctuaries of life and nurseries for many species, is now a concern and has attracted the attention of the scientific community. In the last century, several Brazilian estuarine ecosystems have been affected by pollution due to the increasing human activities such as mining, installation of industrial complexes, burning of fossil fuels, emission of domestic liquid effluents and port activities, which have led to an overall worsening of environmental quality (Freret-Meurer et al., 2010; Quaresma et al., 2021).

The Sepetiba Bay (SB), located in the Southeast region of Brazil, is one of these areas negatively affected by anthropic activities. Since 1950, with the expansion of the industrial, urbanization and the enlargement of the Sepetiba Port activities, as well as those related to agriculture, a large amount of contaminants has been discharged into this bay and led to the overall degradation of this ecosystem (Wasserman et al., 2001; Castelo et al., 2021b). The SB has been therefore the target of several studies due to its economic importance and its value for the marine biodiversity (Araújo et al., 2002). The pollution effects on the biota in the SB region have been the object of different studies (e.g., Filho et al., 1999; Lacerda and Molisani, 2006; Carneiro et al., 2013). These investigations have identified metals as a major environmental issue for the biota in the SB. High concentrations of heavy metals were responsible for the reduction of 60% of the fish population in this bay (PACS, 2012). Metal contamination is in fact one of the main environmental liabilities generated by the industrial and urban development of the region. Although the Guandu rivers and the São Francisco canal are responsible for the metals input in this system the installation of the industrial complex and companies, such as Ingá Mercantil, is considered as the main source of the heavy metals discharge into the bay (Lacerda et al., 1987; Molisani et al., 2004; Paraquetti et al., 2004).

For an accurate assessment of the environmental impact and the ecological quality of a coastal ecosystem, it is necessary to consider the health of communities of organisms living within it. Recently, benthic foraminifera have been increasingly used as a witness of environmental degradation (Alve, 1995; Francescangeli et al., 2016, 2020; Bouchet et al., 2018, 2020). The last decade effort has produced the development of foraminiferal-based indices to quantitatively and qualitatively detect the environmental quality in a large range of marine ecosystems. (e.g., Schönfeld et al., 2012; Bouchet et al., 2021). Foraminifera are

mostly marine single-celled organisms with a short life and reproductive cycle and reflect the environmental conditions in the area in which they live (Murray, 2006). They commonly respond to a set of environmental characteristics such as concentration and quality of organic matter, metal pollution, among others (e.g., Martins et al., 2015). Furthermore, because of their fossilizable tests (e.g., shell), they are excellent paleoenvironmental indicators in the sedimentary record. In polluted coastal areas, they were successfully employed to distinguish pre-impacted (reference conditions) from impacted ones (Francescangeli et al., 2016). Several studies have addressed present and past (e.g., late Holocene) distribution of benthic foraminifera and their response to pollution in the SB (Amado-Filho et al., 1999; Barbosa, 2005; Martins et al., 2019; Castelo et al., 2021a). There is still however a great lack of knowledge on how the benthic foraminiferal fauna respond to the recent evolution of the SB.

As primary objective, this study uses a multiproxy approach (textural, mineralogical, geochemical and biological data) to unravel the paleoenvironmental changes over the last ≈ 150 years in the Sepetiba Bay. It also intends to reconstruct the PaleoEcological Quality Status (PaleoEcoQS) based on benthic foraminifera by revealing the deviation from the reference conditions.

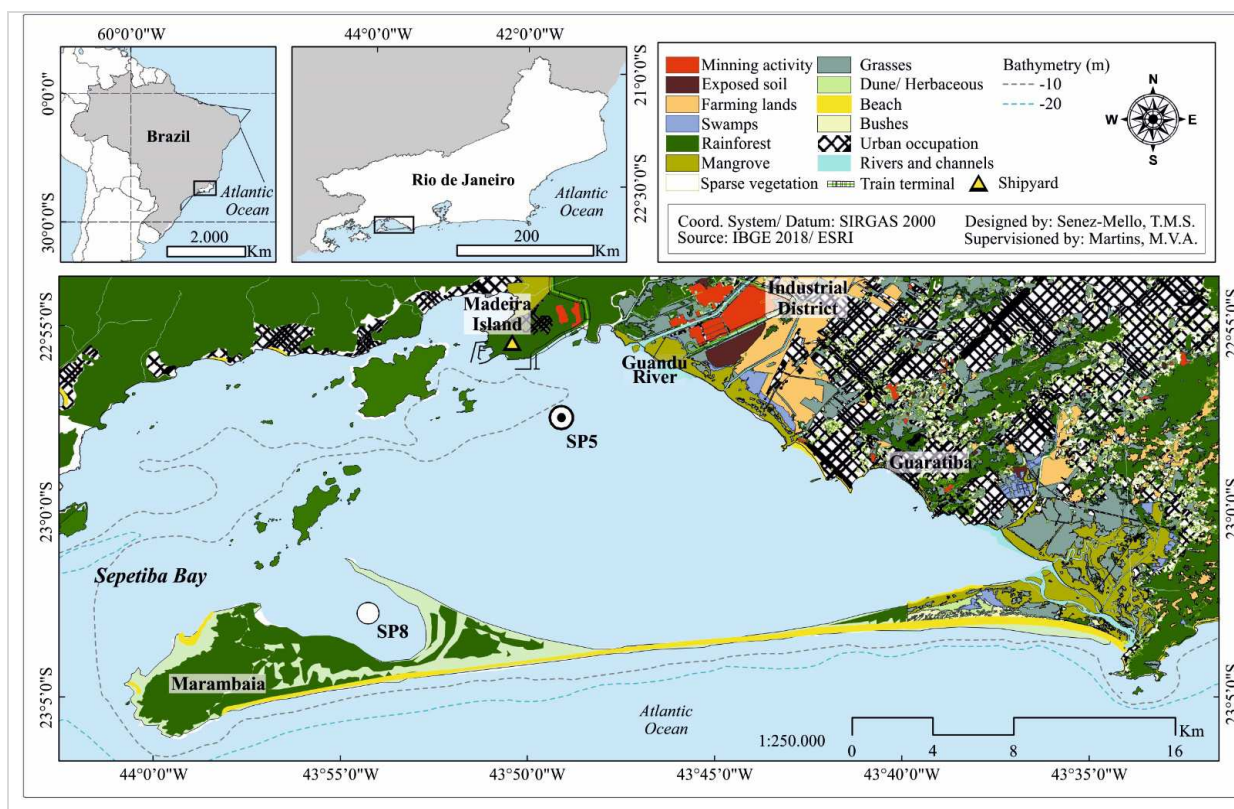


Figure 1. Study area and location of the core SP5, as well as the core SP8 used for the estimation of the Ecological Quality Ratio (EQR).

2. Study Area

The SB is an ellipsoidal coastal body in the southern coast of the Rio de Janeiro State (SE Brazil) (Fig. 1). Its east-west axis is 43 km long and its north-south axis is about 17 km wide (Paraquetti et al., 2004). The SB covers the region of Sepetiba, Itaguaí and Mangaratiba. The SB is a semi-confined coastal system, limited to the north by the continent, to the east by the Guaratiba coastal plain, to the south by the Marambaia Barrier Island and to the west by a system of islands with migmatitic rocks, which influence the internal hydrodynamic conditions, isolating the inner bay and protecting this environment from the direct action of marine hydrodynamic processes (Paraquetti et al., 2004). It is connected to the ocean through two channels located in opposite portions of this system. The first channel, in the western portion of the bay, is natural, whereas the second one, in the eastern sector of the bay, is artificial and connects the Barra de Guaratiba region to the ocean.

The climate of the region is characterized by a warm and humid subtropical climate (Kottek et al., 2006; Peel et al., 2007), with average annual rainfall varying between 1400 mm to 2500 mm (Lacerda et al., 2001; Paraquetti et al., 2004). The highest precipitation rates are recorded during spring, while autumn and winter present a drier climate (Villena et al., 2012). The SB is embedded in a complex hydrographic context. Its hydrographic basin with an area of 2,165 km² consists of nine rivers, being the most important the sub-basins of the rivers: Guandu, Guandu-Mirim and Guarda (Dourado et al., 2012). They contribute to an annual freshwater flow of approximately 7.6 million m³ (Lacerda et al., 2001). The Guandu River is responsible for providing much of the drinking water for the metropolitan region of Rio de Janeiro (Lacerda et al., 2004). The SB hydrodynamics is controlled by the fluvial contribution and by the action of winds and tides. The tides are semidiurnal (Kierfve et al., 2021) and their amplitude is <2.0 m. The water renewal time in the inner region of the SB is about 100 h (Paraquetti et al., 2004). The average wind speeds vary between 3 and 16 m/s. The strongest winds come from the southern direction of the bay and prevail during winter. The velocity of the currents varies between <20-40 cm/s throughout the bay, but higher velocities were recorded at the bay entrance (50 to 75 cm/s) (Molisani et al., 2004). The average water temperature and dissolved oxygen concentration in the water column are 25 °C and 8 mg/L, respectively. The average salinity value is about 32, but it reduces near the mouths of the main rivers (Cunha et al., 2006).

The SB encompasses two distinct geomorphological domains: mountainous and lowlands. The former is characterized by the mountains and escarpments of the Serra do Mar and by the coastal massifs of Pedra Branca, Mendanha and Marambaia Island. The lowlands domain, on the other hand, is characterized by the fluvio-marine plains that are intercepted by several rivers flowing into the SB (SEMADS, 2001). The lithology of the region is composed of Proterozoic rocks with NE-SW structural trend and the lowland areas are covered by Neogene sediments (Roncarati and Carelli, 2012). The sediments that make up the substrate of the bay vary from sand to mud. The muddy sediments occupy about 70% of the bottom sediment, being the predominant granulometry in the inner area of the bay (Borges and Nittrouer, 2016). Sandy sediments predominate next to the São Francisco Canal mouth, in the outermost areas and close to Marambaia Barrier Island (Villena et al., 2012; Borges and Nittrouer, 2016). Sedimentation in SB is controlled by a mixture of sources: fluvial, marine and autochthonous (for instance through biogenic and diagenetic contributions). The sediments of fluvial origin are predominant in the inner eastern region, while the marine contribution to the coastal deposits occurs mainly in the western part (Barcellos et al., 1997). Aluminosilicates, indicative of continental influence, are important constituents of the bottom sediments of SB and are in general related to high concentrations in trace metals (Rodrigues et al., 2020).

3. Materials and Methods

This work is based on the study of the core SP5 (140 cm long), collected in the western portion of the SB (UTM: 0621164/7460621; 23K, WGS84), near Madeira Island (Fig. 1). The SP5 core was collected by divers using the percussion probing method. After collection, this core was sealed at its ends and transferred to the Micropaleontology Laboratory of the Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculty of Geology (LabMicro/UERJ), where it remained stored and preserved (frozen) until the start of the analyses. After that, the core was defrosted, open and sampled at 2-3 cm intervals. Sixty sediment samples were obtained and devoted to granulometric, geochemical, mineralogical and benthic foraminiferal analyses. This core was dated by ^{210}Pb and ^{137}Cs .

3.1 Granulometry and Mineralogy

For the particle size analysis, about 10 g of total sediment per sample were used. The sediment was washed through a 63 μm mesh sieve, to separate the <63 μm and >63 μm fractions. Both fractions were collected and oven dried at low temperature (60 $^{\circ}\text{C}$) and after

drying were weighed and stored. The samples from the sedimentary fraction $>63 \mu\text{m}$ were separated by a set of sieves of different meshes ($63 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$ and $1000 \mu\text{m}$). The sediment contained in each sieve was weighed to determine the percentage of each particle size and stored. The textural classification of these sediments was based on the classifications of Folk and Ward (1957).

The sedimentary fraction $<63 \mu\text{m}$ (silt-clay fraction) was used in the mineralogical analysis. It was wetly separated with distilled water from the coarser sediment fractions. For the mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD) techniques about 3 g of sediment were dried in an oven at low temperature and disaggregated in an agate mortar. XRD measurements were performed using the Philips PW1130/90 and X'Pert PW3040/60 device, at the Aveiro University (Portugal), which used Cu K α radiation. Scans were performed between 2° and $60^\circ 2\theta$ (on unoriented powder assemblies). The identification and semi-quantification of minerals followed the methodology described by Martins et al. (2007).

3.3 Geochemical Analyses

3.3.1 Calcium carbonate, total organic carbon, total sulfur and insoluble residue

Samples (ca. 5 g) were macerated in an agate mortar and sieved with a $125 \mu\text{m}$ mesh sieve (to remove coarser particles). Samples were then decarbonated by acidification with 50% HCl, for a period of approximately 12 hours and washed with distilled water and dried in an oven at low temperature (60°C). This decarbonation process was repeated twice, aiming to completely eliminate the calcium carbonate (CaCO_3) present in the samples. After the decarbonation process, 10 mg aliquots of samples were used for total organic carbon (TOC) and total sulfur (S) analyses by the LECO SC-632 equipment. For these analyses, the samples were placed in the equipment and subjected to a temperature of $1,350^\circ\text{C}$, so that the sediment was completely burned. The combustion of sediment produced CO_2 and SO_2 ; these gases were detected by the infrared sensor present in the device. The values detected by the sensor were compared with standardized samples, which are inserted before and after the analysis, as a way of comparing and verifying the reliability of the obtained data. These analyzes were carried out in the Laboratory of Chemical Stratigraphy and Organic Geochemistry (LGQM) of the Faculty of Geology UERJ and allowed to determine TOC (%), S (%), insoluble residue (IR) and carbonates contents (CaCO_3). The C/S ratio, widely used as a paleoredox indicator of the environment and sediment (Lyons and Berner, 1992), was determined from the TOC (%) and S (%) values.

3.3.2 Elemental Geochemistry

About 5 g of sediment from each dry sample was macerated in an agate mortar and sieved with a 63 μm mesh sieve. Elemental geochemical analysis was performed after total digestion with four acids (HNO_3 , HClO_4 , HF and HCl) by plasma source mass spectrometry (ICP-MS) at the Bureau Veritas LTDA laboratory, Vancouver, Canada (in sediment fraction $<63 \mu\text{m}$). The concentrations of 45 chemical elements were determined.

The enrichment of chemical elements whose concentrations reached values above the world shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and the local baseline values (estimated by Pinto et al., 2019) in the core SP5, such as Al, As, Cd, Ce, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, P, Pb, S, Sn, Th, U, W, Zn and Zr were estimated with the Enrichment Factor (EF) according to the procedure suggested by Buat-Menard and Chesselet (1979), using the formula:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_n}\right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{C_x}{C_n}\right)_{\text{Baseline}}}$$

where C_x corresponds to the concentration of the element whose enrichment is to be determined (x) and C_n is the concentration of the normalizing element (n) in the sample. The baseline values estimated by Pinto et al. (2019; Table 1) were used. For the elements whose background values are not available in Pinto et al. (2019), the mean elemental concentrations of the worldwide shale of Turekian and Wedepohl (1961; Table 1) were considered. Scandium (Sc) was used as a normalizer because it is a lithogenic chemical element, and is correlated with fine sediments. In Sepetiba Bay, Sc has a higher correlation with fine grained sediments than Al (see Castello et al, 2021 a, b). The Geoaccumulation Index (Igeo), which is widely applied to assess environmental pollution, was determined (for Al, As, Cd, Ce, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, P, Pb, S, Sn, Th, U, W, Zn and Zr) according to Müller (1986):

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left[\frac{C_n}{B_n \times 1.5} \right]$$

where C_n is the metal concentration (“n”) in the sample and B_n the respective baseline concentration.

The ecological risk index (RI) of each potentially toxic metal with $EF > 2$ values (As, Cd, Pb, Sn and Zn) (Håkanson, 1980) was determined by the equation:

$$RI = T_{rf} \times CF$$

where T_{rf} is a metal's toxic response factor. The following values of T_{rf} were considered: Zn and Sn = 1; Pb = 5; As = 10 and Cd = 30 (Håkanson, 1980; Swarnalatha et al., 2013; Zheng et

al., 2020). The values of T_{rf} for Sn were considered 1, since it was not determined in the literature, as far as we know.

Table 1. Baseline values: A. for shale (according to Turekian and Wedepohl, 1961); B. to Sepetiba Bay (according to Pinto et al., 2019).

Elemental Concentrations		A.	B.
		Baseline Values	Baseline Values
Ag	mg kg ⁻¹	0.07	0.7
Al	%	8.0	8.3
As	mg kg ⁻¹	13	16.6
Ba	mg kg ⁻¹	580	160.3
Be	mg kg ⁻¹	3	2.3
Bi	mg kg ⁻¹
Ca	%	2.2	1.0
Cd	mg kg ⁻¹	0.3	0.5
Ce	mg kg ⁻¹	59
Co	mg kg ⁻¹	19	8.8
Cr	mg kg ⁻¹	90	68.1
Cu	mg kg ⁻¹	45	14.3
Fe	mg kg ⁻¹	4.7	4.9
Hf	mg kg ⁻¹	2.8
K	%	2.7	1.8
La	mg kg ⁻¹	92	40.7
Li	mg kg ⁻¹	66
Mg	%	1.5	1.4
Mn	mg kg ⁻¹	850	431.4
Mo	mg kg ⁻¹	2.6	3.8
Na	%	9.6	1.1
Nb	mg kg ⁻¹	24	19.3
Ni	mg kg ⁻¹	68	23.3
P	%	0.07	0.06
Pb	mg kg ⁻¹	20	24.2
Rb	mg kg ⁻¹	140
S	%	0.24	1.8
Sb	mg kg ⁻¹	1.5
Sc	mg kg ⁻¹	13	11.8
Sn	mg kg ⁻¹	6.0	3.7
Rb	mg kg ⁻¹	140
Re	mg kg ⁻¹	6	3.7
Sr	mg kg ⁻¹	300	121.3
Ta	mg kg ⁻¹	0.8
Th	mg kg ⁻¹	12	14.6
Ti	%	0.46	0.52
U	mg kg ⁻¹	3.7
V	mg kg ⁻¹	130	87.3
W	mg kg ⁻¹	1.8
Y	mg kg ⁻¹	26	16.9
Zn	mg kg ⁻¹	95	82.3
Zr	mg kg ⁻¹	160	80.1

The concentration factor (CF) estimates the increase of a chemical element “n” (C_n) in relation to its baseline concentration “B_n” in the sediments (Håkanson, 1980) and was calculated as:

$$CF = \frac{C_n}{B_n}$$

The potential ecological hazard index (PERI) was calculated as the sum of the individual potential hazards (RI), according to Swarnalatha et al. (2013): $PERI = \sum RI = \sum (T_{rf} \times CF)$. The classification of the referred geochemical indices is shown in Table 2.

Table 2. Reference for the classification of: Enrichment factor (EF; Sutherland, 2000); Geoaccumulation index (Igeo; Müller, 1986); ecological risk index (RI; Protano et al., 2014), individual by sample and; potential ecological risk index (PERI) as a whole per sample (Håkanson, 1980; Swarnalatha et al., 2013).

EF Levels	EF Classification	Igeo Levels	Igeo Classification	PERI Levels	PERI Effects
E <2	Null or minimal contamination	<0	Unpolluted	< 150	Low ecological risk
2<EF<5	Moderate enrichment	0-1	Unpolluted to moderately polluted	150-300	Moderate ecological risk
5<EF<20	Significant enrichment	1-2	Moderately polluted	300-600	Considerable ecological risk
20<EF<40	Very high enrichment, indicating high level of contamination	2-3	Moderately to strongly polluted	> 600	Very high ecological risk
EF>40	Extremely high enrichment, indicating extreme contamination	3-4	Strongly polluted
.....	4-5	Strongly to extremely polluted
.....	> 5	Extremely polluted

3.3.3 Stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and N concentration in organic matter

About 3 g of dry sediment was acidified in order to eliminate the carbonates and to determine the values of $\delta^{13}\text{C}$ in organic matter (hereafter referred to only as $\delta^{13}\text{C}$). For this analysis, the sediment was ground in an agate mortar and sieved through a 63 μm mesh sieve. The samples were stored in tin capsules and transferred to the FLASH EA 1112 SERIES instrument (responsible for elemental analysis) and the DELTA V ADVANTAGE (spectrophotometer) from Thermo Fisher Scientific. These analyses were carried out in the

Laboratory of Chemical Stratigraphy and Organic Geochemistry (LGQM) of the Faculty of Geology of UERJ. The standard deviation of the $\delta^{13}\text{C}$ data was ± 0.043 ‰.

Total (non-acidified) samples were used for the analysis of total nitrogen (TN) and to determine the $\delta^{15}\text{N}$ values. Between 6 and 8 mg of dry sediments were placed in tin capsules and then analyzed by the Advantage MS Thermo Scientific Delta V (EA-IRMS) equipment coupled to a Costech elemental analyzer, from the Oceanographic Institute, University of São Paulo (Brazil).

3.4 Dating by Pb^{210} and Cs^{137}

For the ^{210}Pb and ^{137}Cs analyses, ≈ 15 g of dry sediment was used. Twenty samples were disaggregated in an agate mortar and analyzed in an EGandG ORTEC® (Hyperpure Ge, model GMX25190P) gamma spectrometer at LaQIMar (Laboratory of Marine Inorganic Chemistry, University of São Paulo, Brazil). Ages were based on a constant sedimentation model, according to Figueira et al. (2007) and Ferreira et al. (2014).

3.5 Micropaleontological Analysis

Samples of 10 ml of sediment were used for micropaleontological analyses. Sediment samples were washed with distilled water in a 63 μm sieve. Fractions <63 μm and >63 μm were stored in beakers and oven dried at low temperature ($<60^\circ\text{C}$). Foraminifera were picked and placed in foraminifer slides with the aid of a mink hair brush and a Zeiss microscope, model Stemi SV11, with a maximum magnification of 200x.

For the species identification, the Ellis and Messina catalog (Ellis and Messina, 1940-2015) was consulted, as well as specific references, such as Loeblich and Tappan (1987) for the genera identification and for the species identification Boltovskoy et al. (1980), Debenay et al. (2001) and Martins and Gomes (2004) and Alves Martins et al. (2019b). The online catalog available at WoRMS (World Register of Marine Species; Hayward et al. 2020) was also used to update the species name. The absolute abundance of foraminifera is the number of tests and species found in 10 ml of sediment ($n^\circ/10$ ml). The species richness (SR; number of species present in a sample) was calculated for all the samples with foraminifera. Shannon diversity index (H') and evenness (J') were estimated only for samples with a number ≥ 100 specimens/10ml, since, according to Fatela and Taborde (2002), this is the smallest number of individuals that allow us to characterize the foraminifera assemblage with reliability. Thus, only these parameters were determined in samples between 0-32 cm, of the core SP5.

Diversity indices such as the species richness (number of species present in a sample; SR) and evenness (J') were determined with Primer 06 software.

The quality index based on foraminiferal diversity H'_{bc} (for details Bouchet et al. 2012 and Francescangeli et al., 2016) was used to evaluate the PaleoEcological Quality Status (PaleoEcoQS). The Ecological Quality Ratio (EQR) was calculated to determine class boundaries according to Van de Bund and Solimini, 2007. The EQR is the ratio between the value of a biological metric (diversity in our case), and the expected value under reference conditions. The EQR ranges from 0 to 1. EQR values close to 1 represent good PaleoEcoQS, while those close to zero represent bad PaleoEcoQS. Benthic foraminiferal assemblage from SB, found in the core SP8 (Castello et al., 2021 b; Fig. 1), was used as pre-impacted reference conditions. Five equal-size class boundaries were categorized as follow: 1-0.8 high, 0.8-0.6 good, 0.6-0.4 moderate, 0.4-0.2 poor and 0.2-0 bad EcoQs. The package “entropy” (Hausser and Strimmer, 2014) was used in R software (R Core Team, 2016) to calculate the H'_{bc} .

3.6 Statistical treatment

For the statistical analysis of the granulometry data, the Gradistat software (Blott and Pye, 2001) was used to obtain parameters such as sediment mean grain size, mode, sorting, skewness and kurtosis of the analyzed samples.

The relationship between mineralogical, geochemical, isotopic, and abundance of benthic foraminifera data in the upper part of the core SP5 (where foraminifera were found) was analyzed using the Principal Component Analysis (PCA) in Statistica v.13. (TIBCO Software Inc., 2018). The variables were categorized into layers converted into years according to ages estimations based on ^{210}Pb and ^{137}Cs (Table S1).

Variables were reduced according to the criteria: i) Element with concentration values below detection levels or sparse data (< 10 valid cases); ii) Redundancy – $r > 0.9$ (the variable with the highest correlation with the matrix – Pearson correlation was retained); iii) Invariance check (coefficient of variation threshold < 0.01). Data were standardized using the "ranging for variables with arbitrary zero" procedure. The goal of normalization was to change the values of numerical columns in the dataset to a standard scale without distorting differences in the ranges of values (Milligan and Cooper, 1985). The analyzed components were those that exhibited eigenvalues higher than 1. The foraminiferal abundance data were computed in the PCA as supplementary variables, not influencing, therefore, the other variables. The generated graphic is a representation in which the correlations between active

variables (environmental) and supplementary variables (species) with the cases (years) are observed. The components with eigenvalues greater than 1 were retained.

4. Results

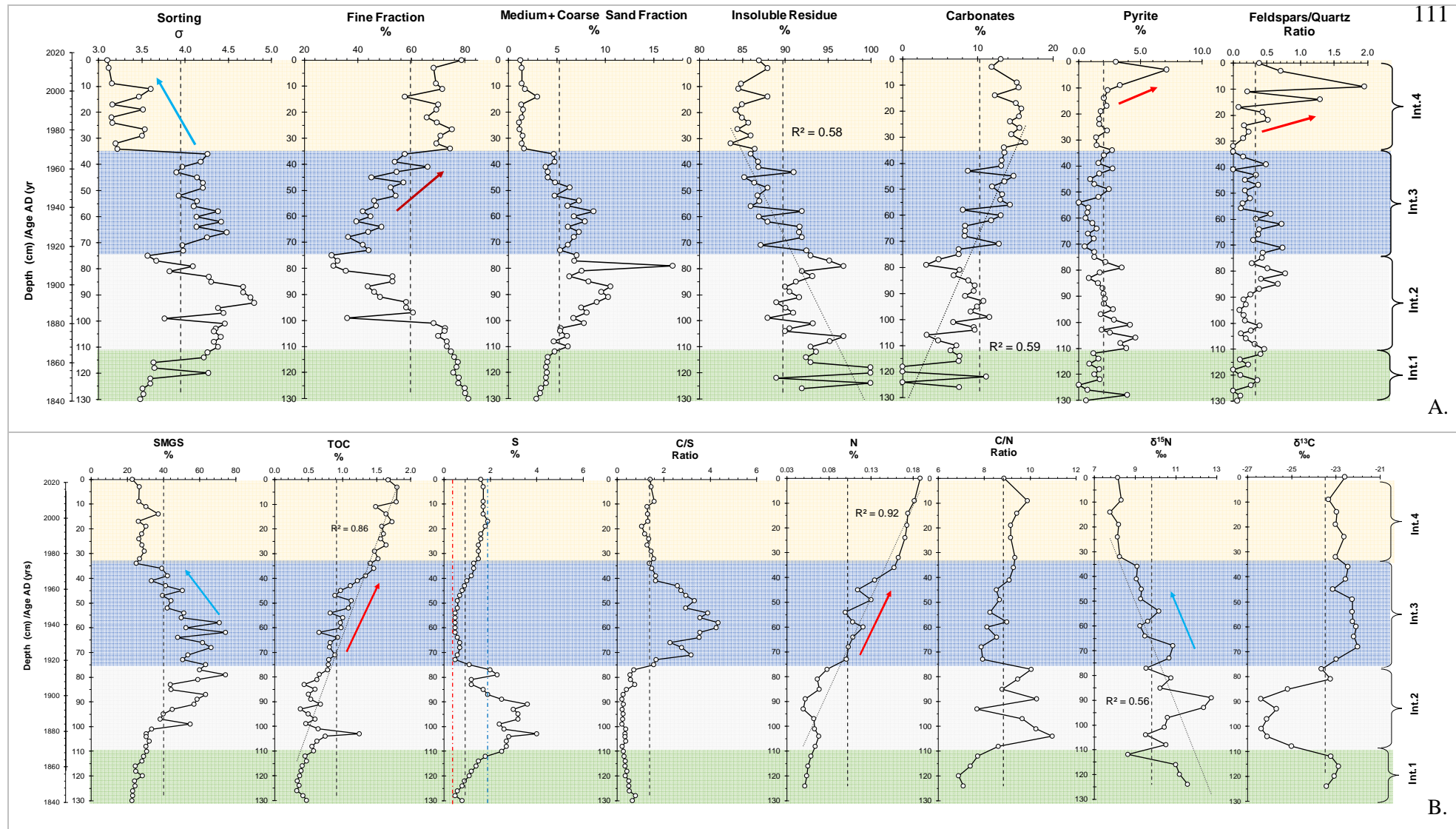
The core SP5 has a dark gray to black color. No abrupt transitions or apparent sedimentary structures were observed. The age model of this core, based on ^{210}Pb data, presented in Table S1, reveals that this core records the last ≈ 150 years, with an average accumulation rate of $\approx 0.83 \pm 0.13 \text{ cm yr}^{-1}$. The maximum fallout of ^{137}Cs , corresponding to 1963, was recorded at the 45 cm level.

4.1 Granulometry

The core SP5 is a sandy mud and muddy sand sedimentary sequence (Table S2). The percentage of the sedimentary fine fraction ($<63 \mu\text{m}$) varies between 30.4% and 81.1% (with an average equal to 59.6%). The fine sedimentary fraction is predominant both at the base and at the core top, while the sand fraction, namely medium and coarse sand fraction, increases in the middle section of the core (Fig. 2), where the sediment mean grain size reaches $74.4 \mu\text{m}$ (Table S2). At the top of the core, the sediments are bimodal, while at the intermediate portion and at the base of the core, the sediments are polymodal. The sediments are predominantly composed of 3 modes, at $76.5 \mu\text{m}$, $152.5 \mu\text{m}$ and $605 \mu\text{m}$. Sorting values (σ) reveal that the sediments are generally poorly sorted at the upper and lower sections of the core and are very poorly sorted in the intermediate zone, with coarser granulometry.

4.2 Mineralogy

The main mineralogical constituents are (Table S2): phyllosilicates (48.30% - 87.35% mean: $72.19 \pm 7.50\%$), followed by quartz (7.99% - 31.94%; mean: $16.82 \pm 4.84\%$), K-feldspar (0% - 16.45%; mean: $3.65 \pm 3.26\%$) and plagioclase (0% - 11.39%; mean: $1.50 \pm 2.51\%$). The accessory constituents are calcite (0% - 7.9%; mean: $0.69 \pm 1.49\%$), pyrite (0% - 7.13%; mean: $1.94 \pm 1.21\%$), zeolites (0% - 4.84%; mean: $0.27 \pm 0.88\%$), siderite (0% - 4.67% mean: $0.85 \pm 1.34\%$), anatase (0% - 4.39%; mean: $1.09 \pm 1.41\%$), anhydrite (0% - 4.25%; mean $0.78 \pm 1.17\%$), magnetite/maghemite (0% - 2.82%; mean: $0.19 \pm 0.57\%$), ilmenite (0% - 1.35%; mean: $0.09 \pm 0.31\%$) and dolomite (0% - 0.85%; mean: $0.03 \pm 0.15\%$). Significant changes in the mineralogical composition of the sediments along the core are not observed. However, it should be noted, the presence of pyrite and the increase of this mineral



A.

B.

Figure 2 – Graphs as a function of depth and age (Anno Domine or AD) of: A. sorting, percentage of fine fraction, medium and coarse sand, carbonates and pyrite and feldspar/quartz ratio; B. SMGS (%; sediment mean grain size), TOC (%; total organic carbon), C/S, N (%), $\delta^{15}\text{N}$ (‰) and $\delta^{13}\text{C}$ (‰). Based on the analyzed data four intervals (Int.) were highlighted. Red and blue dashed vertical lines correspond to global baseline values for shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and for local fine sediments (Pinto et al., 2019), respectively. The arrows highlight variables with increasing (in red) or decreasing (lower) concentration trends. The regression line for some variables and their R^2 value was presented

at the core top, as well as the rise of the feldspar/quartz ratio values. The values of this ratio also increase slightly in the middle part of the core (Fig. 2A).

4.3 Geochemical parameters

The TOC (0.33-1.80%; mean: $0.91 \pm 0.45\%$) and N (0.049-0.188%; mean: $0.104 \pm 0.046\%$) contents tend to continuously increase from 80 cm to the core top, while the $\delta^{15}\text{N}$ values (between 7.775‰ and 12.743‰; mean: $9.752 \pm 1.298\%$) show an inverse pattern (Fig. 2B and Table S2). Only punctual increases in TOC are recorded in the lower section, the most significant at 103 cm (Fig. 2B). The C/S ratio values (0.20-4.35; mean: 1.38 ± 1.20) rise in 35-75 cm interval, where the sediment mean grain size (SMGS) is relatively high (Fig. 2B). The carbonate content ($<16.3\%$; mean: $10.2 \pm 4.2\%$) increases upwards, while the IR values (83.7-100%; mean: $89.7 \pm 4.2\%$) show an inverse pattern (Fig. 2A). The $\delta^{13}\text{C}$ values (between -26,376‰ and -22,008‰; mean: $-23,495 \pm 1.442\%$) significantly reduce in the interval where S values (0.18-3.64%; mean: $1.13 \pm 0.77\%$) are at their highest values (≈ 75 -110 cm; Fig. 2B).

Some of the analyzed chemical elements (Table 1 and Table S2) show concentrations above the world shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and local baseline (estimated by Pinto et al., 2019) values. It can be observed, for example, for Cd, Zn, Mg and P, which increase in relation to the respective baseline values in the upper 70 cm (Fig. 3). The values of Ca and Cu are below the world shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and local baseline values (Pinto et al., 2019) but both elements show an increasing trend in the upper 75/80 cm (after ≈ 1915). Some elements, such as Zr, Nb, Hf, W, Th, Al and Ta reach higher concentrations in the lower portion of the core (80/75-130 cm), but above 80/75 cm their concentrations are relatively low (Fig.3). The SP5 core has generally higher Pb concentrations than the world shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and local baseline values (Pinto et al., 2019) (Fig. 3). Sn presents a distribution pattern similar to Pb; both elements decrease their concentrations in the intermediate section where the sediments are coarser (Figs. 2 and 3). Between $\approx 80/75$ -110 cm, peaks of U, Mn, Mo, Fe and S are observed, as well as the sharp decline in P and $\delta^{13}\text{C}$ values (Figs. 2 and 3). In addition to these elements, As concentrations (Fig. 3) also reach higher values than those of the world shale (Turekian and Wedepohl, 1961) in the first ≈ 40 cm (after ≈ 1965) and also to the local baseline value (Pinto et al., 2019) between ≈ 80 -75 cm (≈ 1917 -1940).

Some elemental ratios were selected to represent changes in the geochemical composition of the sediments such as Ti/Ca, Y/Ni, Cr/V, La/Sc, Th/Co and Rb/K (Fig. 4A). The Ti/Ca and Th/Co values reach higher values in the lower part (below 85 cm), whereas Y/Ni and Cr/V

display higher values in the upper 85/90 cm (Fig. 4A). Rb/K values decrease sharply in the mid-part of the core, between 80-110 cm. On the contrary, La/Sc ratio shows higher values in this interval characterized by relatively coarser sediments (Fig. 4A).

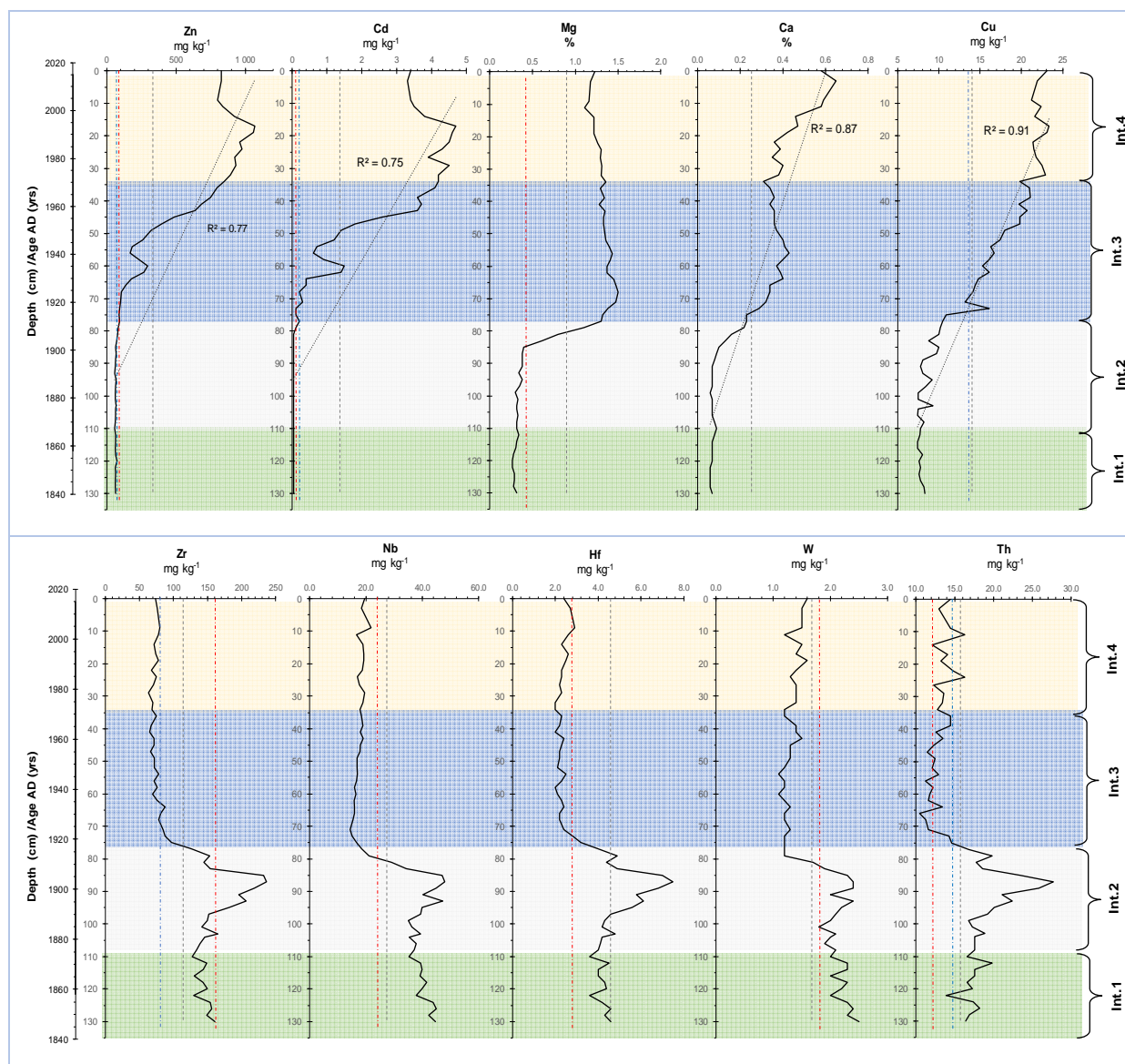


Figure 3. Chemical element concentrations as a function of depth and age (Anno Domine or AD). Based on the analyzed data four intervals (Int.) were highlighted. Red and blue dashed vertical lines correspond to global baseline values for shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and for local fine sediments (Pinto et al., 2019), respectively.

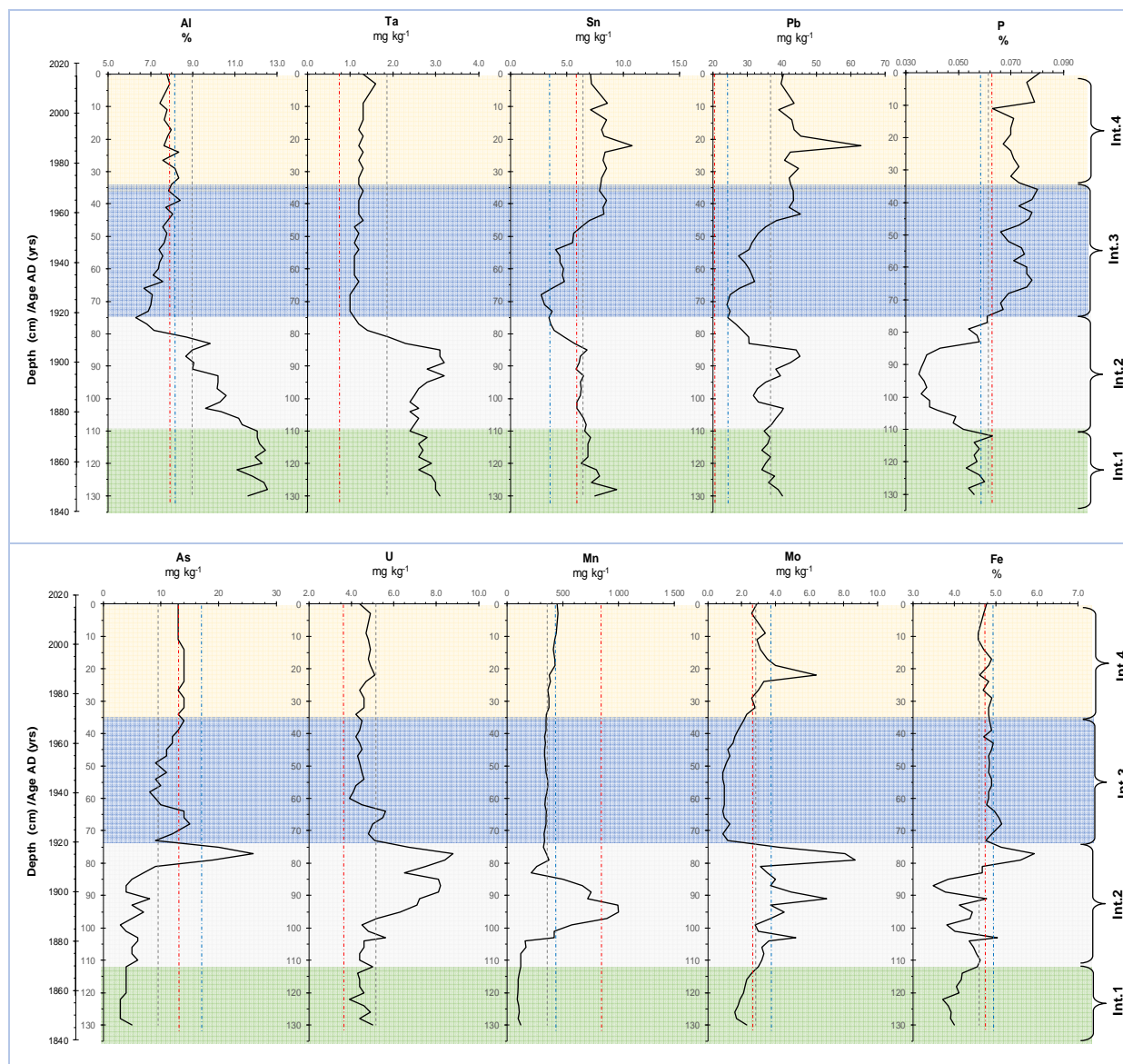


Figure 3 (cont). Chemical element contents as a function of depth. Based on the analyzed data four intervals (Int.) were highlighted. Red and blue dashed vertical lines correspond to global baseline values for shale (Turekian and Wedepohl, 1961) and for local fine sediments (Pinto et al., 2019), respectively. The gray dashed vertical line represents the average value for the core.

4.4 Enrichment factor

Considering the classification ranges presented in Table 2, EF values are categorized as: $1 < EF < 2$ by Al, As, Fe, P, and Mg; $2 < EF < 5$ by Ce, Hf, Mn, Mo, Nb, Pb, S, Sn, Th, U, W and Zr and; $5 < EF < 20$ for Zn and Cd (Table S3). Most of the elements reach maximum Igeo values < 1 (Table S3), except Sn and Zr (up to 1), Cd (up to 2.7) and Zn (up to 3.1). Some elements exhibit maximum CF values > 1 , between: 1-2 for Al, Th, Hf, Ce, U, Nb, Zr, P, Pb and Sn; 2-3 for Cd and; 3-4 for Zn (Table S3). Higher PERI values (up to 329) are found in the upper core part (Table S3; Fig. 4B).

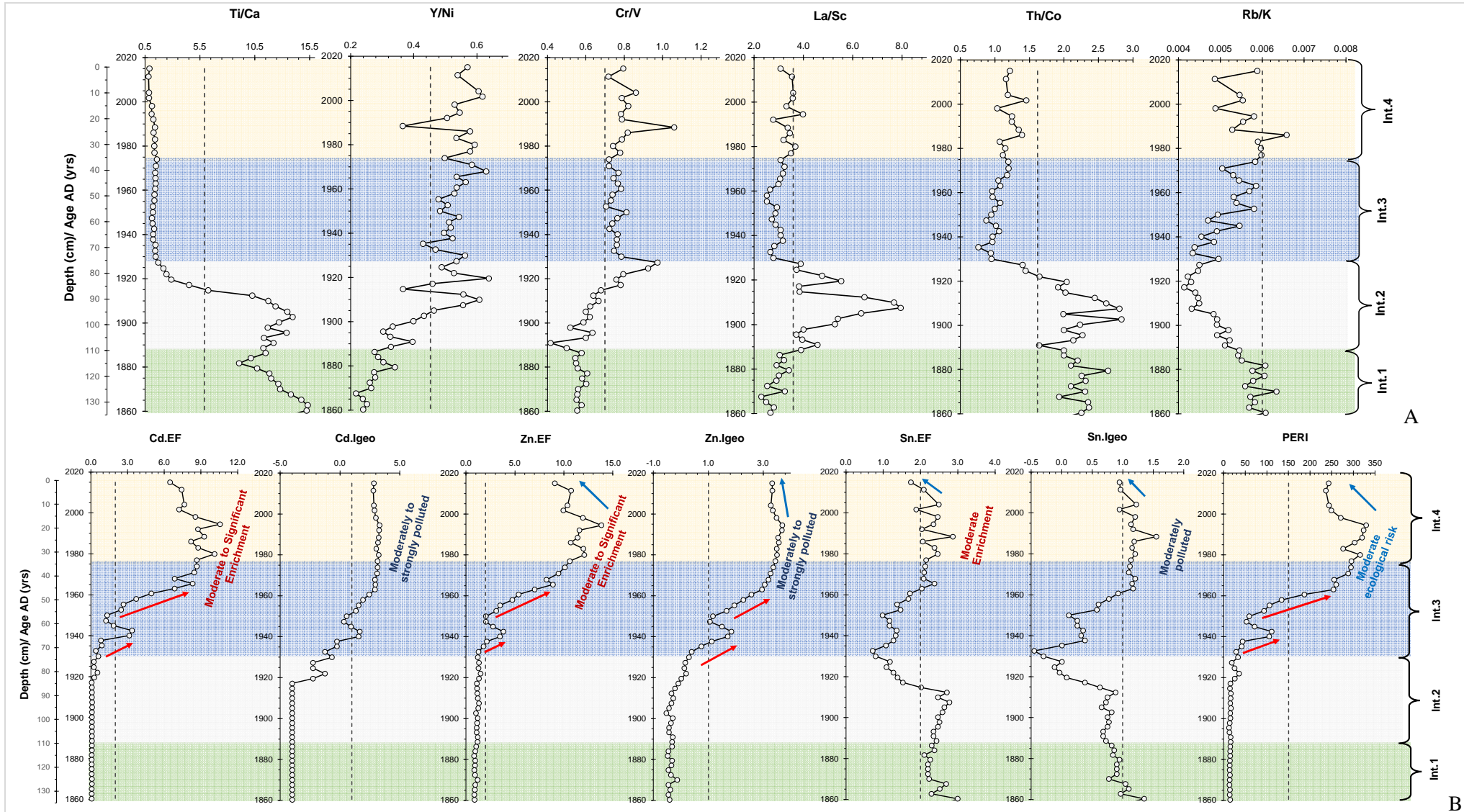


Figure 4. Graphs as a function of depth and age (Anno Domine or AD) of: A. Ratios of chemical elements Cr/V, Y/Ni, Ti/Ca, Th/Co and Rb/K; Igeo values of enrichment factors and Igeo values of Cd, Zn and Sn, as well as PERI values. Dashed vertical line in EF Igeo and PERI values represents significant values according to Table 2: EF>2 and Igeo>1. In the PERI graph the dashed line signals the value of 150, above which ecological risk may be moderate to high. Red or blue arrows show significant changes in the values shown. Indications on sediment classification according to Table 2 have been placed in the figure. Vertical dashed lines represent average values of each variable for the core. Based on the analyzed data four intervals (Int.) were highlighted.

The EF and Igeo values of Cd and Zn and PERI values significantly increase in the upper 80 cm and particularly mostly in the uppermost 50 cm. The EF and Igeo values of Sn are relatively higher at both ends of the core and decrease in the middle interval where the sediments are coarser.

4.5 Benthic foraminifera

The density (FD) of benthic foraminifera ranges from 0 to 446 specimens/10 ml (Table S4). Samples are devoid of foraminiferal tests below 66 cm (Fig. 5). The highest SR is identified at the layers with highest FD. A total of 38 species is identified, 33 of which with a carbonate test wall and 5 agglutinants (Table S4). The most abundant species are *Ammonia tepida*, *Buliminella elegantissima*, *Bolivina striatula* and *Criboelphidium excavatum* (Fig. 5; S1A). *Ammonia rolshauseni*, *Pararotalia sarmientoi* and *Ammonia parkinsoniana* are also recognized (FD <19 specimens/10 ml). Other bolivinids and buliminids are identified (density <10 specimens/10 ml); the abundance of this group increased after 1998. The plot of *Ammonia/Elphidium* index (AEI) shows the predominance of the first group over the second one, with a sharp peak at 30-20 cm depth (Fig. 5).

In the 0-32 cm interval, FD is >148 specimens/10 ml, the SR vary between 9 and 22 species (Fig. 5) and the H'bc and J indices oscillated between 1.12-1.49 and 0.46-0.56, respectively (Table S4). The most abundant species is *A. tepida*; its frequency is >50% from 1974 and up to 78% (Fig. S1B). This species is followed by *B. elegantissima* (up to 32%) and *P. sarmientoi*, *B. striatula* and *C. excavatum*, which do not exceed 6% (Fig. S1B).

The EQR values in core SP5 as a function of year are shown in Figure 6. The EQR values varies between 0.21 and 0.67 with the highest values in the upper layers of the core (Table S5).

4.6 PCA Results

The first two PCA components explain about 83% of the total variance of the data (Fig. 7). The first component (PC1; ca. 66% of variance) is positively related to the C/S, $\delta^{13}\text{C}$, coarser grain size (medium + coarse sand), $\delta^{15}\text{N}$, Mg and Fe (Table 3). These variables have the highest correlation with the layers corresponding to the periods around 1943, 1947, 1938, 1953 and 1958, in this order of importance (Table 4). No foraminiferal species show a positive correlation with these cases (years). The PC1 is also negatively related to fine fraction, TOC and most of the heavy metals (Fig. 5). The cases with the highest correlation with these variables are in 2004, 1998, 2001 2015, 1980, 1989, 1974. Foraminiferal species

with the highest negative correlation with PC1 are *A. tepida*, *P. sarmientoi*, *B. elegantissima*, *A. parkinsoniana*, *C. excavatum*, *B. striatula* and *A. rolshauseni*.

The second component (PC2; ca. 17% of variance) is positively related to K-feldspar and Hf but exhibits a negative correlation with Al (Table 3). *Bolivina striatula* and *C. excavatum* are correlated with the period around 2004. No species have a relevant correlation with the negative axis of the PC2.

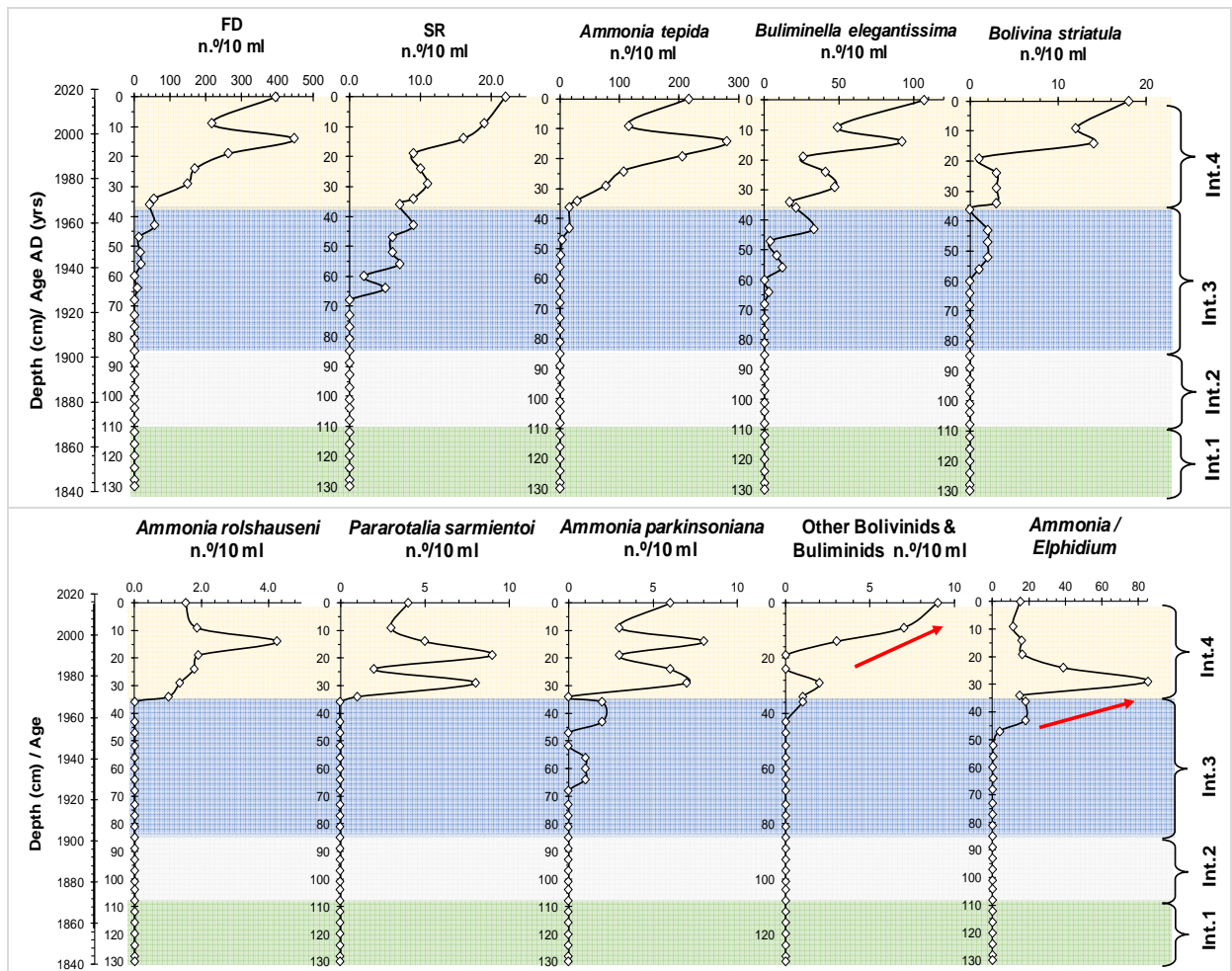


Figure 5. Graphs as a function of depth and age (Anno Domine or AD) of: total benthic foraminifera density (FD) and abundance of several species and taxa, as well as species richness (SR) and *Ammonia/Elphidium* ratio found along the core SP5. Based on the analyzed data four intervals (Int.) were highlighted. The red arrows show a significant increase in the abundance of *Bolivinids* and *Buliminids* and *Ammonia/Elphidium* ratio.

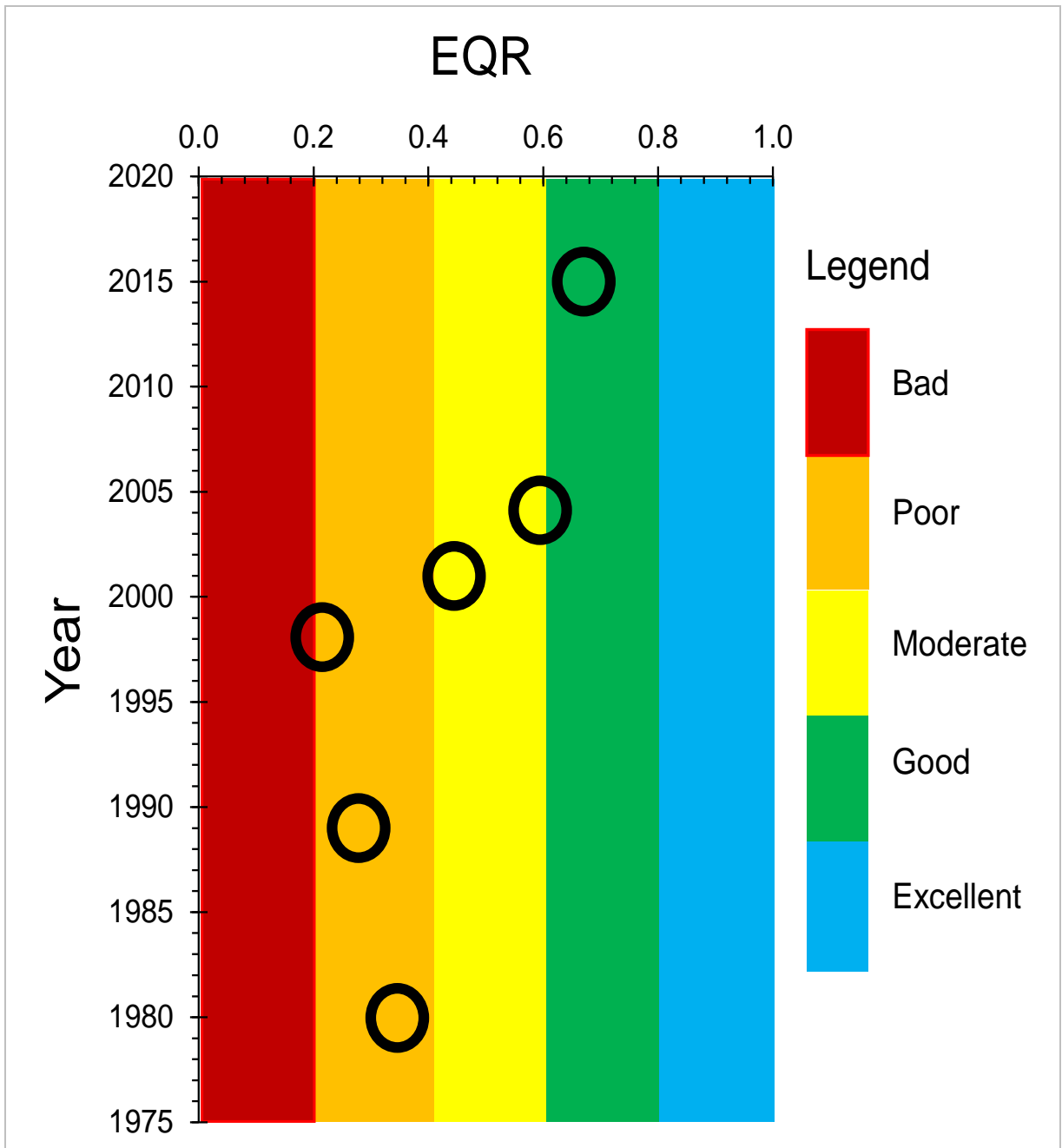


Figure 6. Ecological Quality Ratio (EQR) in core SP5 as a function of year. The classification of EQR values (according to Van de Bund and Solimini (2007) are shown

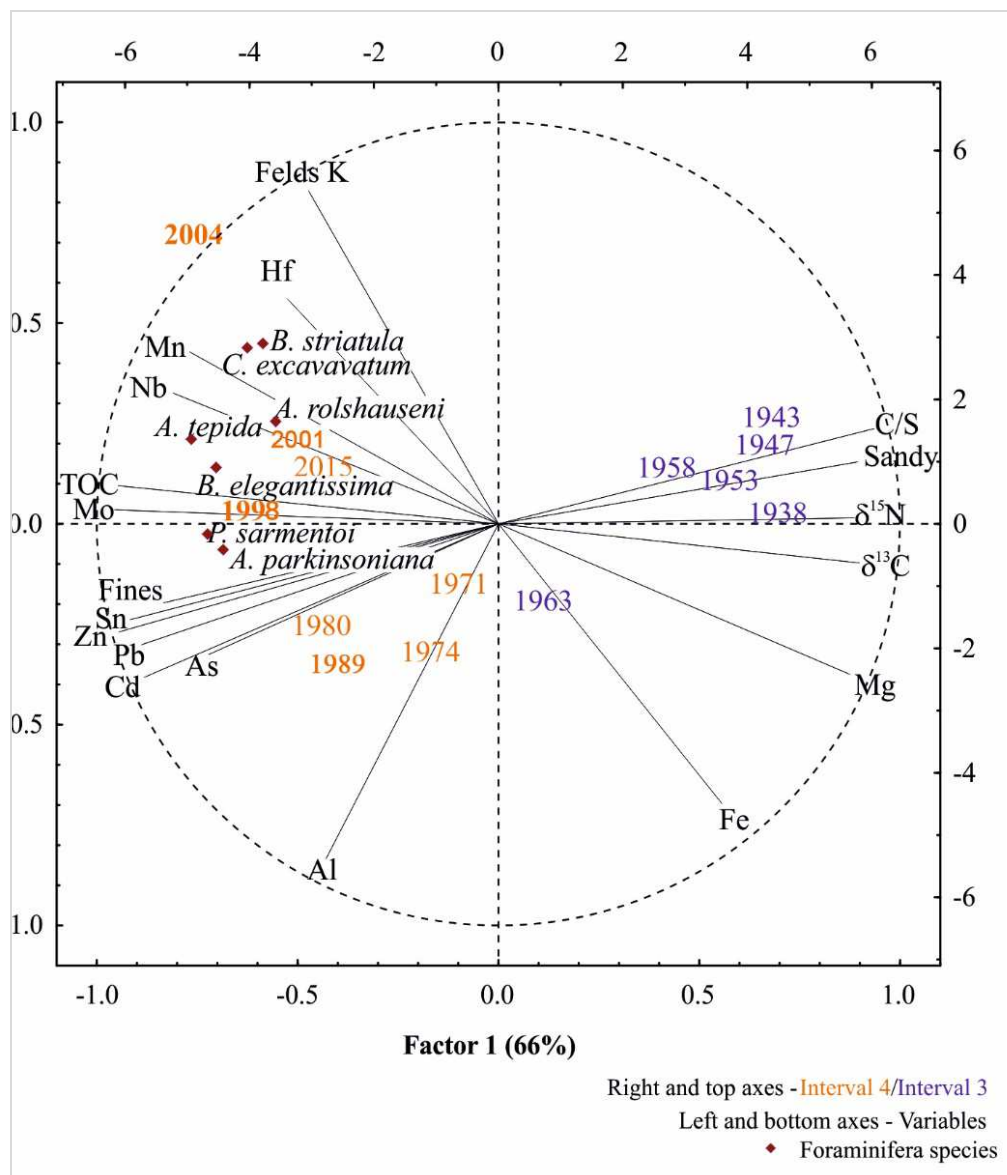


Figure 7. Factor 1 against Factor 1 of the PCA.

5. Discussion

Foraminifera were not found in the lower part of the core SP5. Instead, the remains of these organisms were only found in the upper part of this core, which is characterized by high concentrations of PTEs and TOC (indicative of contamination as discussed as follow). One would expect that increased stress caused by adverse conditions would have the opposite effect. Thus, based on the obtained data, we tried to identify environmental changes in the period registered in this core and to understand how foraminifera responded to these changes. In addition, from recorded alterations of foraminifera diversity indices, the environmental conditions in the last decades were classified.

5.1 Changes in the sedimentary environment

In Madeira Island, the Itaguaí is one of the most important iron ore loading port of the world that receive and exports ore resulting from the mining activity from various regions of Brazil, namely from Minas Gerais State (southeastern Brazil). The relatively high Fe concentrations in the upper section of the SP5 core, is probably related to this activity. But Fe is a mobile element, which can be scavenged in several sedimentary phases (Root et al., 2007; Morgan et al., 2012) some lithogenic elements and ratios were analyzed to trace the main sources of the sediments in the study area.

Tabela 3. Correlations between Factors and Variables (factor loadings) based on the inverse matrix (Product-moment/ Pearson).

<i>Variable</i>	<i>PC1</i>	<i>PC2</i>
<i>Fine Fraction</i>	-0.83	-0.20
<i>Sand Fraction</i>	0.89	0.15
<i>K-Feldspar</i>	-0.47	0.83
<i>TOC</i>	-0.95	0.10
<i>C/S</i>	0.94	0.24
$\delta^{15}N$	0.89	0.02
$\delta^{13}C$	0.90	-0.10
<i>Al</i>	-0.43	-0.83
<i>As</i>	-0.72	-0.33
<i>Cd</i>	-0.88	-0.38
<i>Fe</i>	0.56	-0.70
<i>Hf</i>	-0.53	0.56
<i>Mg</i>	0.88	-0.38
<i>Mn</i>	-0.77	0.43
<i>Mo</i>	-0.96	0.04
<i>Nb</i>	-0.81	0.33
<i>Pb</i>	-0.89	-0.30
<i>Sn</i>	-0.92	-0.24
<i>Zn</i>	-0.95	-0.27
<i>A. parkinsoniana</i>	-0.69	-0.07
<i>A. rolshauseni</i>	-0.56	0.26
<i>A. tepida</i>	-0.76	0.21
<i>B. striatula</i>	-0.59	0.45
<i>B. elegantissima</i>	-0.70	0.14
<i>C. excavatum</i>	-0.63	0.44
<i>P. sarmientoi</i>	-0.73	-0.03

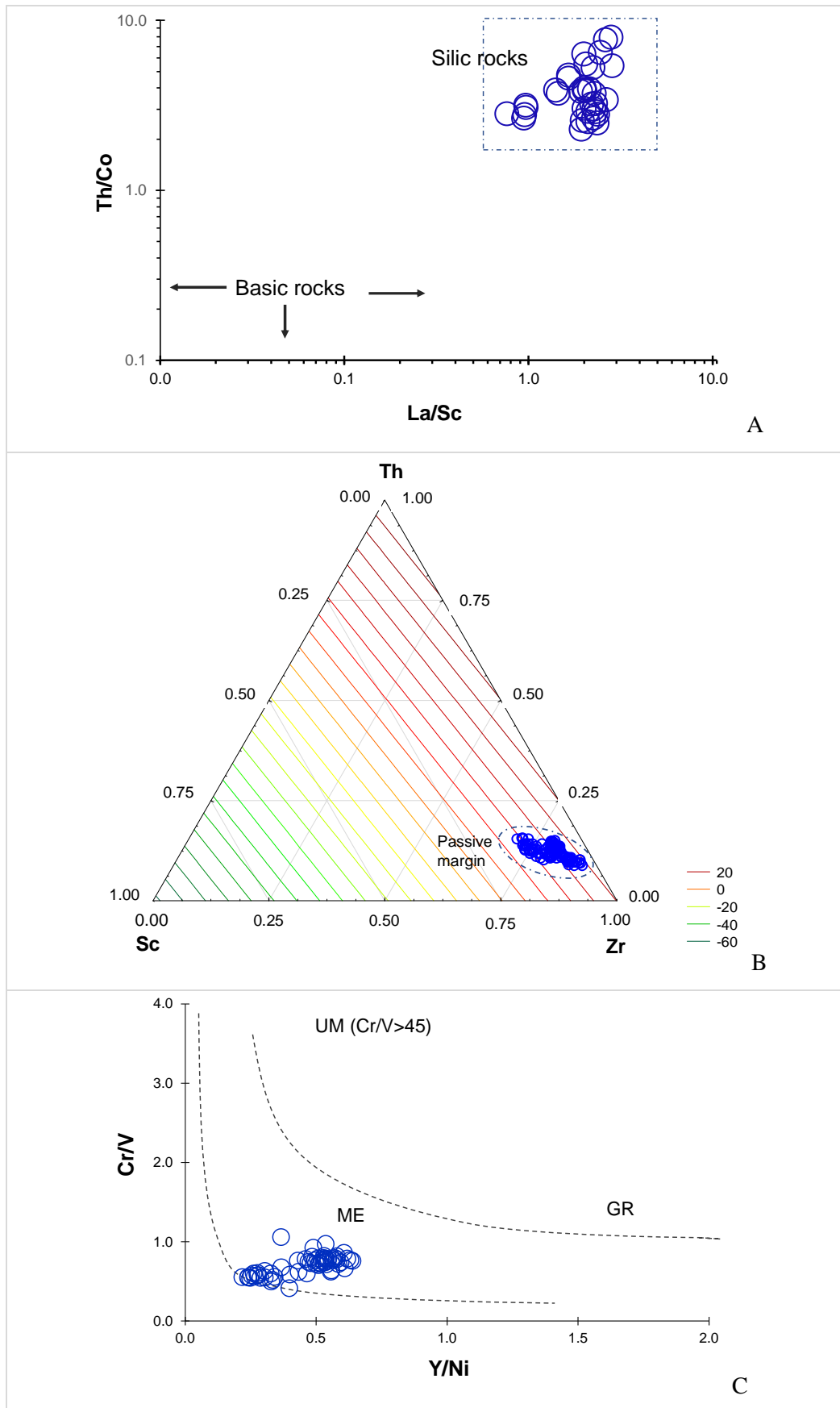


Figure 8. A. Biplot of La/Sc against Th/Co ratio based on Cullers (2002) and Okunlola and Idowu (2012). B. Zr-Th-Sc ternary diagram, based on Bhatia and Crook (1986) and Okunlola and Idowu (2012). C. Hiscott diagram (Hiscott, 1984) of Cr/V against Y/Ni , indicating ultramafic (UM), metamorphic felsic (ME) and granitic (GR) rock fields.

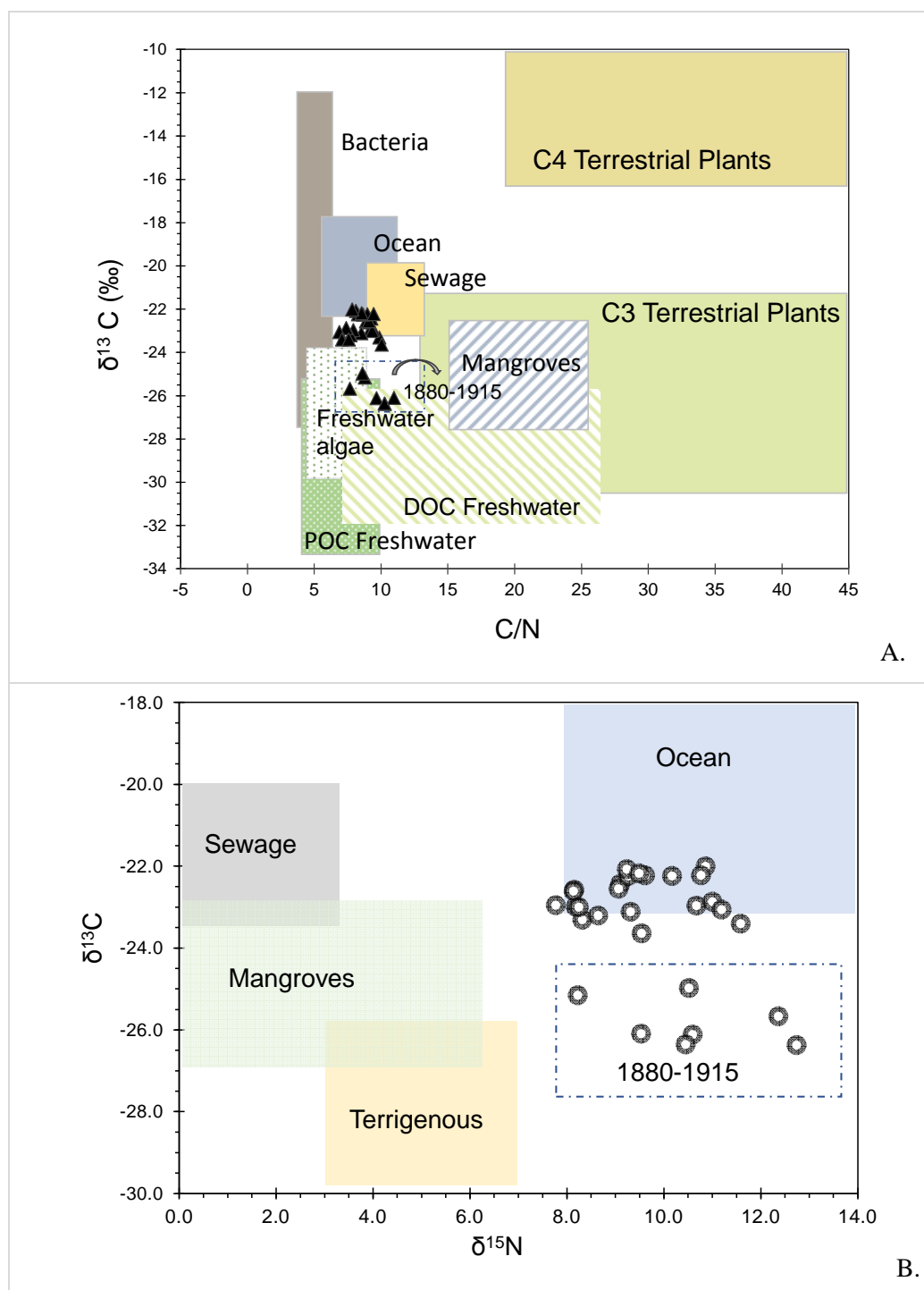


Figura 9. Gráfico dos valores de: A. $\delta^{13}\text{C}$ contra a razão C/N e B. $\delta^{13}\text{C}$ contra $\delta^{15}\text{N}$. Os campos sugeridos têm por base Deines (1980), Lamb et al. (2006), Martinelli et al. (2009), Barros et al. (2010), Bueno et al. (2019). Legenda. Pontos são níveis analisados no testemunho SP5. DOC – Carbono orgânico dissolvido. POC – Carbono orgânico particulado. Os valores relativos ao período registrado no core SP5 entre 1880-1915 foram assinalados a tracejado azul.

The mineralogical and geochemical results reveal that the sediments of the SP5 core are essentially siliciclastic. Chromium (<110 ppm) and Ni (<65 ppm) concentrations (Table S2)

are below the North American shale composite values (NASC; Garver et al., 1996) and indicate that the main source of the sediments are felsic rocks (Hossain et al., 2017). The La/Sc vs. Th/Co graph (Fig. 8A) based on Cullers (2002) and Okunlola and Idowu (2012), the Zr-Th-Sc ternary diagram (Fig. 8B) based on Bhatia and Crook (1986) and Okunlola and Idowu (2012) and the Hiscott diagram (Hiscott, 1984) of Cr/V vs. Y/Ni (Fig. 8C), also point to metamorphic felsic rocks (formed in a context of passive margin) as main source of the sediments, which agrees with the geological evolution and the lithological composition of this region (Heilbron et al., 2020; Fig. 6). These geochemical data indicate that the sediments are supplied mostly by the erosion of local and regional rocks. Gonçalves et al. (2020) suggested that the presence of some elements such as Cr, Cu, Ni and Pb were correlated to fine fraction of the sediment, probably associated with fluvial inputs of eroded materials from the drainage basin. However, Pinto et al. (2019) inferred that the sources of elements such as Ca, Na and K could be calcium-alkaline rocks of the Juiz de Fora Unit (Minas Gerais, Brazil), described by Duarte et al. (2000). These authors also related these rocks with Zn mineralization, which may have contributed to the enrichment of this element in the sediments.

The mean sediment accumulation rate estimated in core SP5 was $\approx 0.83 \pm 0.13 \text{ cm yr}^{-1}$. Similar values have been found by other authors (e.g., Barcellos et al., 1997; Marques et al., 2006). Castelo et al. (2021b) documented higher values ($\sim 1.36 \pm 0.05 \text{ cm yr}^{-1}$) of the sediment accumulation rates in a core located in the most central area of the bay (SP3). Gonçalves et al. (2020) obtained much lower values (e.g., 0.13 cm yr^{-1} before the 80's to 0.255 cm yr^{-1} after this period) in the eastern region of the bay, near Guaratiba. Borges and Nittrouer (2016 a, b) suggested that the average sediment accumulation rate in the bay varied from the Holocene transgression period until part of the last century. According to these authors, during this period, the sediment accumulation rate in the bay was $< 0.17 \text{ cm yr}^{-1}$, significantly increased during the 1970s ($\sim 0.37 \text{ cm yr}^{-1}$) and in the last 20 years the region has achieved even higher sediment accumulation rates, ranging from $0.10\text{-}2.00 \text{ cm yr}^{-1}$ in muddy areas to $0.4\text{-}1.2 \text{ cm yr}^{-1}$ on tidal flats. Borges and Nittrouer (2016 a, b) suggested that the increase in sedimentation in the last 20 years was related to the accumulation of muddy sediments in the northwestern part of the bay and the consequent progradation of 400 m of the coastline since 1868. Barcellos et al. (1997) noticed higher accumulation rates in the estuarine area, at north of the bay, associated to a prograding event related to the Guandú River delta (recognized by Borges and Nittrouer (2016 a).

On the basis of textural, mineralogical, geochemical and foraminiferal results, four main intervals along the core SP5 can be identified:

- Interval 1 (Int. 1) between ≈ 133 - 110 cm (≈ 1858 - 1882) characterized by polymodal, and poorly sorted fine-grained sediments, relatively low TOC (around 0.5%), N, carbonate (generally $<10\%$), pyrite and feldspars/quartz values and by low concentrations of Zn, Cd, Mg, Ca and Cu. By contrast, it is marked by relatively high $\delta^{13}\text{C}$ values and concentrations of for instance Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta and IR and is devoid of foraminifera, mollusk and ostracods remains.
- Interval 2 (Int. 2) between ≈ 110 - 75 cm (≈ 1882 - 1925) is distinguished mainly by the accentuated decrease of the $\delta^{13}\text{C}$ values; it has geochemical characteristics (e.g., Zn, Cd, Mg, Ca, Cu, N, C/S and TOC values) similar to the Int. 1 but shows a sharp increase in Zr, Nb, Hf, W, Th, Ta, Pb, S and SMGS (due to the rise medium to coarse sand fractions of the sediment). It is also denoted by an overall decrease of Al and fine fraction, sharp reduction of P, peaks of As, V, Mn, Mo, Fe, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N and again absence of foraminifera.
- Interval 3 (Int. 3) between ≈ 75 - 34 cm (≈ 1925 - 1974) is characterized by the presence of sandy sediments, but the SMGS starts to descend; it is also marked, for example, by an increase trend in TOC, N, Zn, Cd, Cu and relatively high values of $\delta^{13}\text{C}$, Mg, Ca, carbonates and P, an abrupt rise in C/N ratio values, a reduction of IR, $\delta^{15}\text{N}$, relatively low concentrations of Zr, Nb, Hf, W, Th, Al and Ta and the presence of foraminifera in the sedimentary record.
- Interval 4 (Int. 4) between ≈ 34 - 0 cm (≈ 1974 - 2015) is marked by a significant increase in FD, the occurrence of fine-grained sediments, relatively high values of TOC, N, Zn, Cd, Cu, $\delta^{13}\text{C}$, Mg, Ca, carbonates and P and relatively low values of Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta, RI, C/S and $\delta^{15}\text{N}$.

In the Int. 1 and 2, the high values of Ti/Ca ratio coupled with relatively high concentrations of Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta and IR (Figs. 3, 4) indicate the accumulation of essentially lithogenic particles (Nace et al., 2014; Gebregiorgis et al., 2020) and the presence of a quite low biogenic component as supported by low carbonate contents, absence of carbonatic foraminiferal tests (Table S4), ostracods and mollusks (Table S2). The sediments deposited in these intervals may be associated to the Guandu River delta, in a period when the coastline was probably located closer to the study site. Araripe et al. (2011) suggested that the elements Hf and U are associated with the mineral zircon, which is a possible product of erosion of igneous rocks located in the surroundings of the bay. Thus, the increased concentration of these elements in Int. 1 indicates the supply mainly of materials from continental provenance. On the other hand, these elements (e.g., Zr, Nb, Hf, W, Th, Al, Ta)

reach higher concentrations than the world shale, and show moderate enrichment in Int. 1 and Int. 2. This enrichment might have been produced by the remobilization prompted by engineering works and/or by mining activities in the region.

However, the mineralogical results suggest changes in the proximity of the source area of the sediments or alterations in their reworking. The higher values of the feldspars/quartz ratio in Int. 4 (Fig. 2) may indicate a higher sedimentary input from the drainage network, adjacent to the study area and the presence of less weathered sediments, since the minerals from the feldspar group are less resistant to weathering than quartz (Lira and Neves, 2013). This change may be due to the natural evolution of the Sepetiba Bay, but it may also have been influenced by anthropic actions. The population increase on the river margins, as well as the works carried out along the Guandu River (Barcellos et al., 1997; Borges and Nittrouer, 2016 a, b) may have facilitated the transport of less reworked sediments to the study area. The exploration of sand on the river margins have promoted the disfigurement of the river channels and the collapse of the margins, which generated holes and lateral creeks (SEMADS, 2001) and enhanced a greater contribution of sediments of continental origin to the study area (Barcellos et al., 1997). On the other hand, the sediments from the lower part of the core (Int. 1-Int. 3) have relatively low feldspars/quartz ratios (Fig. 2) indicating that the sediments have undergone greater reworking than those of Int. 4.

Transitional waters are normally exposed to both continental drainage and marine action (Perillo, 1995). Periods of greater or lesser continental/oceanic influence may have influenced sedimentation in the study area. Changes of this kind were inferred from the Rb/K ratio, which has been used to interpret varying levels of salinity (Campbell and Williams, 1965) in the study area. The use of this ratio is based on the assumption that fine marine sediments contain higher Rb contents due to increased concentrations of this element in seawater (0.12 ppm) compared to freshwater environments (0.0013 ppm). On the other hand, K concentrations are used to represent the clay fraction. Values of the ratio Rb/K are interpreted as the following: (1) Rb/K ratio of ≤ 0.004 indicates freshwater conditions; (2) > 0.004 to ≤ 0.006 suggests the influence of fresh to brackish water, and; (3) > 0.006 refers up to fully marine developed environments (Campbell and Williams, 1965). Thus, the reduction of the Rb/K ratio values in the Int. 2 (Fig. 4) likely suggest the influence of less saline water. This inference is also supported by the stable isotopes results of organic matter.

The graphs of $\delta^{13}\text{C}$ vs. C/N and $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$, as well as the suggested fields based on Deines (1980), Lamb et al. (2006), Martinelli et al. (2009), Barros et al. (2010) and Bueno et al. (2019), allow us to infer that the study area received a contribution of organic matter from

several sources, including terrestrial C3 plants, freshwater algae but also from oceanic productivity and sewage discharge (Fig. 9). According to the diagram of Figure 9, the more negative $\delta^{13}\text{C}$ values (Meyers, 1997) may be related to a greater supply of organic material of continental origin, corroborating the inference regarding the lower Rb/K values (Fig. 4). However, the fact that these more negative values are simultaneously recorded with higher levels of S and the slight increase of pyrite (Fig. 2A, B) allows us to deduce that they may have been also influenced by diagenetic changes in the sediment, which led to the production of sulfides in anoxic sedimentary environments and sub-environments. On the other hand, according to Stein (1991), $\delta^{13}\text{C}$ values around -20.00‰ may be related to marine plankton. Thus, the less negative values of $\delta^{13}\text{C}$ recorded: in Int. 3 associated with lower values of the C/N ratio may represent a higher contribution of organic matter from marine organisms and; in Int. 4 associated with relatively higher values of the C/N ratio should indicate a greater contribution of waste to the study area.

The highest TOC contents reaching ca. 1.8% are found in Int. 4, associated with fine grained sediments. Since the concentration of TOC can reach up to 12.5% in coastal areas influenced by human activities, such as domestic or industrial sewage discharges (Kennish, 1997), this enrichment can be considered as moderate. The TOC contents are in general <0.8% before \approx 1930 that may indicate low organic matter preservation and/or high heterotrophic activity and/or remobilization after deposition (Souza et al., 2017). However, the presence of pyrite in Int. 1 and Int. 2 and along the entire core indicates low oxic condition of the sediments, even at the sandiest layers. This mineral is formed in anoxic sediments and its preservation also occurs in oxygen-scarce environments (Wang and Morse, 1996).

The prevailing low-oxygenated conditions are also corroborated by the low values of the C/S ratio. According to Lyons and Berner (1992), C/S ratios below 2.8 ± 0.8 indicate sediments deposited under reducing conditions. Most part of this core has C/S values <2.8. However, a peak of the C/S ratio occur in the middle part of the core (Int. 3), associated with coarser grained sediments (Fig. 2) indicating the presence of more “oxic” sediments when compared to the other intervals, namely the Int. 1. However, the presence of oxic boundaries is already noticed in the previous interval (in Int. 2) through the increase in redox sensitive elements, such as U, Mn, Mo, S and Fe (e.g., Urban et al., 1999; Brown et al., 2000; Zheng et al., 2000, 2002; Adelson et al., 2001; Thomson et al., 2001). The high enrichment of these metals is usually attributed to changes in the redox condition of the sediment. Thus, the increase in redox-sensitive metals, especially U and Mn, the depletion of Ti/Ca values associated to coarser sediments grain size indicate a strengthening of hydrodynamics in Int. 2,

probably due to higher connection of the study area with oceanic waters. This would have been favorable to the progressive enrichment in biogenic carbonates from Int. 3 onwards due to the development of organisms with carbonated protections.

5.2. Impact caused by anthropogenic influence

On the basis of the EF values and the classification criteria of Sutherland (2000), the Int. 4 has sediments moderately to significantly enriched in Cd, Zn and Sn. Similarly, the Igeo values and Müller's (1986) classification criteria suggest moderately to heavily polluted conditions by these PTEs in this interval. The contamination by Cd and Zn metals is widely documented in the study area (e.g., Mounier et al. 2001; Lacerda et al. 2001; Martins et al. 2019, Castelo et al., 2021 a, b). The Companhia Ingá Mercantil (or CIA Ingá, currently inactive) may have significantly contributed to this situation. This company, installed in the 1950s, in Madeira Island (Fig. 1) was responsible for the production of high purity zinc (Magalhães et al., 2001, Mounier et al., 2001; Molisani et al., 2004; Araújo et al., 2017 a, b). The liability generated by the Ingá company was the target of tailings leaks in February 1996, where 50 million liters of contaminated water and mud were dumped into the Sepetiba Bay (Melo, 1996). Cadmium and Zn concentrations tended to decline at the top of the core SP5, probably due to the company's inactivity since 1998.

Higher concentrations of Zn and Cd that found in core SP5 were recorded for instance by Araújo et al. (2017 a, b) in areas close to the Cia Ingá. Barcellos et al. (1997) suggested the presence of internal vertical flows that promote the remobilization of fine particles, enhancing the dispersion of metals and also the resuspension and transport of sediments contaminated along the bay. It is possible that the presence of these contaminants in the core SP5 has resulted from the dispersion of pollutants from the source areas because sediment destabilization through ship traffic, heavy swell, and dredging operations in the navigable channels to give access to the Itaguaí port, which may have released contaminants to the water column which were transported by the currents to the study area.

Tin contamination may be associated with the use of biocides such as tributyltin (TBT), a biocide that is used as the main agent in antifouling paints applied on ships. The ban on the use of paints with antifouling properties based on TBT started in Europe and Asia during the 70s and 80s (Alzieu, 2000). However, the restriction of the use of TBT only occurred in Brazil in 2007, from NORMAM-23/DPC (2007). There is also a tendency to decline of the enrichment of this metal at the core top, perhaps due to restrictions caused by this regulation.

Phosphorus contents increased in Int. 3 and remained relatively high (generally above local and world shale baseline values) in Int. 4. Phosphorous contents in these intervals are associated with increased TOC contents and other chemical elements such as Cd and Zn. This suggests that the increase in P in Int. 3 and Int. 4 may have been influenced by municipal sewage, diffuse (fertilizers) runoff from agricultural soils. Phosphorus is a chemical element that acts as a nutrient for phytoplankton and facilitates the reproduction of algae and vascular plants, contributing to the eutrophication process (Schauser et al., 2004), that is, a high supply of organic matter to the bottom and decrease in oxygen content in the sediment.

High concentrations of As were previously observed by Magalhães and Pfeiffer (1995), in the vicinity of Madeira Island (Fig. 1). The high concentrations of As recorded in core SP5 can be associated with the high purity Zn and Cd treatment process by metallurgical companies in the region (Barcellos et al., 1991). However, the higher enrichment of As in core SP5 occurred in Int. 2, before the operation of the CIA Ingá. So, this enrichment is probably associated with lithological sources and to the weathering of the rocks of the region (as also observed by Pinto et al., 2019) or mining activities.

The enrichment of sediments in PTEs, in the inner region of the Sepetiba Bay, may have mainly occurred from the 1950s, but especially from the 1970s. Castelo et al. (2021a) suggested that the supply of organic matter favored suboxic conditions in the region and the occurrence of pyrite was the result of anoxic condition in the bay's microenvironments and contributed to the retention of PTEs.

5.3 Recent evolution of the study area

The absence of foraminifera in Int. 1 and Int. 2 suggests that the environmental conditions were not suitable for the presence of these organisms. The presence of carbonates in the two oldest intervals (Int.1 and Int. 2) should indicate the occurrence of greater salinity or a more restricted phase in this inner area of the bay. According to Silva et al. (2000), precipitation of evaporitic minerals occurs in a predictable order, as salt water evaporates, with calcite being the first mineral to be deposited. The dataset suggests that the study area in the \approx 1895-1935 period may have been part of a coastal plain or associated to processes of the deltaic complex of the Guandu River, passing through phases of subaerial exposure, periods of freshwater presence alternating with others in which the area was invaded by marine waters. The presence of marine waters, through oceanic overwash, may have however allowed the deposition of inorganic carbonates. Such conditions were not favorable to the development of foraminifera.

From ≈ 1935 (Int. 3 to Int. 4), the occurrence of foraminifera is observed in the study record. These data indicate that the area became more favorable to the flourishing of these organisms due to a higher oceanic influence in the area. However, the large variability of the physicochemical parameters and the instability of the substrate prevented the significant development of a stable community in the study area in Int. 3 (≈ 1935 -1974) affected by the extreme complexity of the hydrodynamics of shallow waters, with large asymmetries in the distribution of ebb-flood currents caused by the semi-diurnal variation of tides and friction with the bed forms (Cunha et al., 2006) generating in general polymodal and very poorly sorted sediments in Int. 2 and Int. 3.

However, the supply of progressively finer sediments of proximal sources (as suggested by the increase of feldspars/quartz ratio) to the study area, induced by the interventions in the river courses, more accentuated from 1950 onwards, associated with the prevalence of calm hydrodynamic conditions in Int. 4, after ≈ 1974 (Fig. 5) combined with abundant food supply allowed the development of poorly diversified assemblages of benthic foraminifera. The flourishing of species with opportunistic behavior (Mojtahid et al., 2008) in the study area, such as *Ammonia tepida*, *Buliminella elegantissima*, *Bolivina striatula* and *Cribrorhynchium excavatum*, common in anthropized coastal environments was observed (e.g., Vilela et al., 2003; Duleba and Debenay, 2003; Alves Martins et al., 2019a; Castelo et al., 2021a).

Ammonia tepida is a quite common species in coastal environments, as it is tolerant to physicochemical variations such as salinity, temperature and nutrient availability (Zaninetti et al. 1977; Frontalini et al. 2009). Furthermore, *A. tepida* can survive in environments under environmental stress due to the presence of several kind of pollutants, namely PTEs (; Van der Zwaan, 2000; Samir, 2000, Debenay et al., 2001). According to Duleba et al. (2018, 2019) the highest proportion of *Ammonia* spp. in relation to *Elphidium* spp. suggests the presence of stressful coastal environmental conditions. Thus, the relatively high values of the *Ammonia/Elphidium* ratio in Int. 4 supports a shallow confined transitional environment. However, the progressive trend towards the occurrence of eutrophication and the consequent reduction in oxygen, associated with the presence of sediments with moderate to considerable ecological risk, according to the PERI values, and the enrichment of PTEs (namely, Cd, Zn and Sn) seems to have been a conditioning factor for the establishment of diversified assemblages and the presence of species intolerant to these adverse environmental conditions. The most abundant species found in this work are known by tolerating the high instability of transitional waters and the presence in the sedimentary environments of high TOC and low oxygen contents (Brönnimann et al., 1981; Murray, 1991, 2006; Moodley and Hess, 1992;

Alve and Murray, 1999; Frontalini et al., 2009) and even pollution by metals (Vilela et al., 2004), as already observed by some authors such as Van der Zwaan (2000), Orabi et al. (2017), and Martins et al. (2019).

The PCA results and isotopes data (Figs. 7, 9) show that the augmented density of the most frequent species in the foraminiferal assemblages found in the upper part of core SP5 is associated with the increasing of organic matter of mixed sources also including those of marine origin materials and sewage materials, in addition to calm hydrodynamic conditions. Although these assemblages were found in sediments moderately to strongly polluted mainly by Cd and Zn, the factor 2 of the PCA (Fig. 7) shows that the higher abundance of these organisms is reached in less polluted sediments by PTEs.

The classification of the environmental quality based on EcoQS, with the analysis resolution used in this work, show that the environmental conditions were poor in 1975. They worsened after the metal spill event from the CIA Ingá tailings accumulation area that occurred in 1996 (Melo, 1996; Magalhães et al., 2001; Mounier et al., 2001; Molisani et al., 2004), but since then the environmental quality progressively improved, and became good at the study site.

6. Conclusion

The area where the SP5 core was collected presents a complex recent evolution, possibly associated with geomorphological changes related to the position of the coastline and the structure of the Guandu River delta, whose mouth is located close to the study area. The establishment of a circulation pattern similar to the current one, from the 1970s onwards, favored the accumulation of fine sediments, rich in organic matter, and the development of foraminiferal community. From 1970 onwards, the area became moderately to heavily polluted by PTEs, such as by Cd, Zn and Sn and presented a moderate to considerable ecological risk, according to the estimated PERI values. Contamination by PTEs in the Sepetiba Bay has been widely documented in the literature, and is mainly due to the urban and industrial development surrounding this region. In addition to the process of contamination by metals, the inner area of the Sepetiba Bay has been undergoing a process of silting and eutrophication due to anthropic activities that conditioned the establishment of diversified assemblages of foraminifera. The opportunistic species, such as *Ammonia tepida*, *Buliminella elegantissima*, *Bolivina striatula* and *Cribrorhynchium excavatum* benefitted from the abundant supply of organic matter. The EcoQS values applied for the first time in the Sepetiba Bay has allowed us to reconstruct the ecological quality based on benthic

foraminiferal assemblages in Int. 4. These values indicate that the environmental conditions were poor around 1975, worsened after the metal spill event from the CIA Ingá tailings but became much better and turned good in 2015. The changes in EcoQS suggest that the Sepetiba Bay was strongly more degraded and is now in a recovering phase. The Sepetiba Bay is an invaluable environment, both socially, economically and environmentally, the monitoring of this area is of great importance to take preventive actions and mitigate the environmental degradation of this system. This work shows that benthic foraminifera and the application of EcoQS may be a very useful tool in the classification of past environments and in the analysis of their temporal evolution.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico of Brazil, CNPq (project processes # 443662/2018-5 and #302676/2019-8 to MVAM) and Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ (project processes: E-26/202.927/2019 to MVAM) Brazil, for financial support. The EP thanks to CNPq and FAPERJ by support to the LGQM. The authors also would like to thank the Fundação para a Ciência e a Tecnologia - FCT, Portugal (GeoBioTec funding UID/GEO/04035/2019; UIDB/04035/2020) for financial support. The authors would like to thank Professor Maria Antonieta Rodrigues for materials transfer and to Mr. Marcos Gonçalves, of LGQM-UERJ for technical support

Declaration of conflicts of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest.

CRedit roles

Layla Cristine da Silva - Formal analysis; Writing - original draft

Maria Virginia Alves Martins Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Funding acquisition; Investigation; Methodology; Project administration; Resources; Supervision; Writing - original draft

Rubens Figueira – Data acquisition, Formal analysis; Writing - original draft

Egberto Pereira - Data acquisition, Formal analysis; Writing - original draft

Fabrizio Frontalini - Formal analysis; Writing - original draft

Thaise M. Senez-Mello - Formal analysis; Writing - original draft

Wellen Fernanda Louzada Castelo - Writing - original draft

Murilo Barros Saibro - Writing - original draft
 Fabio Francescangeli - Writing - original draft
 Silvia Helena Mello e Sousa- Investigation
 Sergio Bergamaschi - Investigation
 Denise Terroso - Formal analysis; Data curation;
 Luzia Antonioli - Writing - original draft
 Fernando Rocha – Resources

References

- Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (2), 237-252.
- Alve, E., 1995. Benthic foraminiferal distribution and recolonization of formerly anoxic environments in Drammensfjord, southern Norway. *Mar. Micropaleontol.* 25, 169–186. [https://doi.org/10.1016/0377-8398\(95\)00007-N](https://doi.org/10.1016/0377-8398(95)00007-N).
- Alve, E.; Murray, J.W. Marginal marine environments of the Skagerrak and Kattegat: a baseline study of living (stained) benthic foraminiferal ecology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.146, p. 171-193, 1999.
- Alves Martins, M.V., Hohenegger, J., Frontalini, F., Sequeira, C., Miranda, P., Rodrigues, M.A.C., Duleba, W., Laut, L., Rocha, F. Foraminifera check list and the main species distribution in the Aveiro Lagoon and Adjacent Continental Shelf (Portugal). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4 n. 1, p. 1-52, Jan-Mar 2019b
- Alves Martins, M.V., Pereira, E., Figueira, R.C.L., Oliveira, T., Pinto Simon, A.F.S., Terroso, D., Ramalho, J.C.M., Silva, L., Ferreira, C., Geraldes, M.C., Duleba, W., Rocha, F., Rodrigues, M.A. Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro State, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, 4 (4): 480-500. 2019a. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.47327>
- Alves Martins, M.V., Pinto, A.F.S., Borghi, L. et al. Influence of the Holocene relative sea level on the coastal plain of Sepetiba Bay (Southeast Brazil). *Journal of Sedimentary Environments. J. Sediment. Environ.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s43217-019-00002-6>
- Alzieu, C. Impact of Tributyltin on Marine Invertebrates. *Ecotoxicology*, v. 9, p. 71–76. Apr. 2000.

- Amado-Filho, G.M., Andrade, L.R., Karez, C.S., Farina, M., Pfeiffer, W.C., Brown algae species as biomonitors of Zn and Cd at Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environmental Research*, 48, 213–224. 1999.
- Araripe, D. R., Bellido, A. V. B., Patchineelam, S. R., Latini, R. M., Bellido, L. F., and Fávoro, D. I. T. *Trace and major elements in geological samples from Itinguassú River Basin, Sepetiba Bay—Rio de Janeiro. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290(2), 381–389. (2011). doi:10.1007/s10967-011-1220-x
- Araújo, D.F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S.R., Ruiz, I., Rodrigues, A.P.C., Babinski, M., Dantas, E. 2017 b. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. *Chemical Geology*, 449, 226-235. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004>
- Araújo, D.F., Peres, L.G.M., Yopez, S., Mulholland, D.S., Machado, W., Tonhá, M., Garnier, J., 2017 a. Assessing man-induced environmental changes in the Sepetiba Bay (Southeastern Brazil) with geochemical and satellite data. *Comptes Rendus Geoscience*, 349, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.09.007>
- Araújo, F.G., de Azevedo, M.C.C., de Araújo Silva, M., Pessanha, A.L.M., Gomes, I.D., Da Cruz-Filho, A.G., 2002. Environmental influences on the demersal fish assemblages in the Sepetiba Bay, Brazil. *Estuaries* 25, 441–450. <https://doi.org/10.1007/BF02695986>
- Barbosa, C., Foraminiferal zonation as base lines for Quaternary sea-level fluctuations in south-southeast Brazilian mangroves and marshes. *Journal of Foraminiferal Research*, v. 35, no. 1, p. 22-43. 2005.
- Barcellos, C.; Lacerda, L. D.; Ceradini, S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) an approach based on multielemental analysis. *Environmental Geology*, v. 32, n. 3, p. 203–209, 1997.
- Barcellos, C.; Pedlowski, M.A; Rezende, C.E.; Pfeiffer, W.C. and Lacerda, L.D. Sources and sinks of lead in Sepetiba Bay. In: CEP Consultants, *Heavy Metals in the Environment*. pp. 535-538, Edinburgh. 1991.
- Barros G.V., Martinelli L.A., Oliveira Novais T.M., Ometto J.P., Zuppi, G.M. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, 408, 2226-2232. 2010.
- Bhatia, M. R., and Crook, K. A., Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to mineralogy and petrology*, 92(2), 181–193. 1986.

- Blott, S.J., Pye, K. Gradstat: A Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 26, p. 1237-1248 June 2001.
- Boltovskoy E, Giussani G, Watanabe S and Wright R. Atlas of benthic shelf foraminifera of southwest Atlantic. The Hague: Dr W Junk bv Publishers. 1980.
- Borges, H.V.; Nittrouer, C.A. Coastal Sedimentation in a Tropical Barrier-Island System During the Past Century in Sepetiba Bay, Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, v.39, n.2, p.5-14, 2016 a.
- Borges, H.V.; Nittrouer, C.A. Sediment accumulation in Sepetiba Bay (Brazil) during the Holocene: A reflex of the human influence. *Journal of Sedimentary Environments*, v.1, n.1, p. 96-112, 2016b.
- Bouchet, V.M., Alve, E., Rygg, B. and Telford, R.J., 2012. Benthic foraminifera provide a promising tool for ecological quality assessment of marine waters. *Ecological indicators*, 23, pp.66-75.
- Bouchet, V.M.P., Deldicq, N., Baux, N., Dauvin, J.-C., Pezy, J.-P., Seuront, L., M'ear, Y., 2020. Benthic
- Bouchet, V.M.P., Frontalini, F., Francescangeli, F., Sauriau, P.-G., Geslin, E., Martins, M.V.A., Almogi-Labin, A., Avnaim-Katav, S., Di Bella, L., Cearreta, A., Coccioni, R., Costelloe, A., Dimiza, M.D., Ferraro, F., Haynert, K., Martínez-Colón, M., Melis, R., Schweizer, M., Triantaphyllou, M.V., Tsujimoto, A., Wilson, B., Armynot du Châtelet, E., 2021. Indicative value of benthic foraminifera for biomonitoring: assignment to ecological groups of sensitivity to total organic carbon of species from European intertidal areas and transitional waters. *Marine Pollution Bulletin*, 164, 112071. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112071>
- Bouchet, V.M.P., Goberville, E., Frontalini, F., 2018a. foraminifera to assess ecological quality statuses: the case of salmon fish farming. *Ecol. Indic.* 117, 106607. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106607>
- Bouchet, V.M.P., Goberville, E., Frontalini, F., 2018b. Benthic foraminifera to assess Ecological Quality Statuses in Italian transitional waters. *Ecol. Indic.* 84, 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.07.055>.
- Brönnimann, P., Moura, J. A., Dias-Brito, D. *Ecologia dos foraminíferos e microrganismos associados da área de Guaratiba/Sepetiba: Modelo ambiental e sua aplicação na pesquisa de hidrocarbonetos*. PETROBRAS, 1981, 81 p. Relatório 3549

- Brown, E.T., Le Callonnec, L., German C.R. 2000. Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: a diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (20), 3515-3523
- Buat-Menard, P., Chesselet, R. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 42, n. 3, p. 398–411, March 1979.
- Bueno, C., Figueira, R., Ivanoff, M.D., Toldo Junior, E.E., Fornaro, L., García-Rodríguez, F.G. A multi proxy assessment of long-term anthropogenic impacts in Patos Lagoon, southern Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*, 4 (3): 276-290. 2019.
- Campbell, F.A.;Williams, G.D. Chemical composition of shales of Mannville group (lower Cretaceous) of central Alberta, Canada. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 1965, 49, 81–87.
- Carneiro, C. S., Mársico, E. T, Ribeiro, R. O. R., Jesus, E. F. O (2013). Total Mercury Bioaccumulation in Tissues of Carnivorous Fish (*Micropogonias furnieri* and *Cynoscion acoupa*) and Oysters (*Crassostrea brasiliana*) from Sepetiba Bay, Brazil. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22(1), 96–102. doi:10.1080/10498850.2011.627007
- Cullers, R. L. Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chemical Geology*, 191(4), 305-327. 2002.
- Cunha, C.L.N., Rosman, P.C.C., Ferreira, A.F., Monteiro, T.C.N. Hydrodynamics and water quality models applied to Sepetiba Bay. *Continental Shelf Research* 26 (16), 1940-1953. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.06.010>
- Debenay, J.P., Geslin, E., Eichler, B.B., Duleba W., Sylvestre, F., Eichler. P. Foraminifera assemblages in a hypersaline lagoon: the Lagoon of Araruama (RJ), Brazil. *Journal of Foraminiferal Research*. v. 31 n. 2, p. 133–155. April 2001.
- Deines, P. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J.C.H. Fontes (eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, vol. 1, p. 329-406. 1980.
- Duleba, W. E Debenay J.P. Hydrodynamic Circulation In the Estuaries of Estação Ecológica Jureia-Itatins, Brazil, Inferred from Foraminifera and Thecamoebian Assemblages. *Journal of Foraminiferal Research*, 33(1): 62–93. 2003.
- Duleba, W., Gubitoso, S., Alves Martins, M.V., Teodoro, A.C., Pregolato, L.A., Prada, S.M. Evaluation of Contamination by Potentially Toxic Elements (PTE) of Sediments around the Petroleum Terminal Pipeline “Dutos e Terminais do Centro Sul (DTCS)”, SP, Brazil.

- Journal of Sedimentary Environments, 4 (4): 387-402. 2019.
<https://doi.org/10.12957/jse.2019.46539>
- Duleba, W., Teodoro, A.C., Debenay, J-P, Alves Martins M.V., Gubitoso, S., Pregnolato, L.A., Lerena, L.M., Prada, S. M., Bevilacqua, J. E. Environmental impact of the largest petroleum terminal in SE Brazil: A multiproxy analysis based on sediment geochemistry and living benthic foraminifera. PLoS ONE 13(2): e0191446. 2018.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191446/>
- Duleba, W., Teodoro, A.C., Debenay, J-P, Alves Martins M.V., Gubitoso, S., Pregnolato, L.A., Lerena, L.M., Prada, S. M., Bevilacqua, J. E. Environmental impact of the largest petroleum terminal in SE Brazil: A multiproxy analysis based on sediment geochemistry and living benthic foraminifera. PLoS ONE 13(2): e0191446. 2018.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191446/>
- Ellis, B. F., Messina, A. Catalogue of Foraminifera. Micropaleontology Press, American Museum of Natural History, New York. (1940-2015).
- Ellison, R.L.; Nichols, M.M., Modern and Holocene foraminifera in the Chesapeake Bay region. In: Schafer, C.T., Pelletier, B.R. Eds., First International Symposium on Benthic foraminifera of the Continental Margins, Part A, Ecol Biol Mar Sed Sp Publ, 131-151. 1976.
- Fatela, F., Taborda, R., Confidence limits of species proportions in microfossil assemblages. *Marine Micropaleontology*, v. 45 n° 2: p. 169–174. October 2002.
- Ferreira, P.A.L., Siegle, E., Schettini, C.A.F., de Mahiques, M.M., Figueira, R.C.L.. Statistical validation of the model of diffusion-convection MDC of ¹³⁷Cs for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 1, 1-13. 2014. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3622-z>
- Figueira, R.C.L., Tessler, M.G., Mahiques, M.M., Fukumoto, M.M. Is there a technique for the determination of sedimentation rates based on calcium carbonate content? A comparative study on the Southeastern Brazilian shelf. Soils and Foundations 47, 649–656. 2007. <https://doi.org/10.3208/sandf.47.649>
- Folk, R.L., Ward, W.C., Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, v 27, n. 1 p. 3-26. March 1957.
- Francescangeli, F., et al. (2016). "Palaeo-ecological quality status based on foraminifera of Boulogne-sur-Mer harbour (Pas-de-Calais, Northeastern France) over the last 200 years." *Marine Environmental Research* **117**: 32-43.

- Francescangeli, F., Quijada, M., Armynot du Ch[^]atelet, E., Frontalini, F., Trentesaux, A., Billon, G., Bouchet, V.M.P., 2020. Multidisciplinary study to monitor consequences of pollution on intertidal benthic ecosystems (Hauts de France, English Channel, France): comparison with natural areas. *Mar. Environ. Res.* 160, 105034. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105034>
- Freret-Meurer, N. V., Andreatta, J.V., Meurer, B.C., Manzano, F.V., Baptista, M.G.S., Teixeira, D.E., Longo M.M. Spatial distribution of metals in sediments of the Ribeira Bay, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (4), 627–629. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.01.023>
- Frontalini, F.; Buosi, C.; Da Pelo, S.; Coccioni, R.; Cherchi, A.; Bucci, C. Benthic foraminifera as bio-indicators of trace element pollution in the heavily contaminated Santa Gilla lagoon (Cagliari, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, p. 858-877, 2009.
- Garver, J. I., Royce, P. R., and Smick, T. A. Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland, a case study for the provenance of fine-grained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research*, 66(1), 100–106. 1996.
- Gebregiorgis, D., Giosan, L., Hathorne, E. C., Anand, P., Nilsson-Kerr, K., Plass, A.. What can we learn from X-ray fluorescence core scanning data? A paleomonsoon case study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21,2019GC008414, 2020. [doi: 10.1029/2019GC008414](https://doi.org/10.1029/2019GC008414)
- Gonçalves, R.A., Oliveira, D.F., Rezende, C.E., Almeida, P., de Lacerda, L.D., Gama, B.A.P., Godoy, J.M. Spatial and temporal effects of decommissioning a zinc smelter on the sediment quality of an estuary system: Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 31, No. 4, 683-693, 2020. <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190232>
- Håkanson, L. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001. 1980. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hausser, J. and K. Strimmer (2014). Entropy: Estimation of Entropy, Mutual Information and Related Quantities. R package version. Vienna, Austria, R foundation for statistical computing.
- Hayward, B-W., Le Coze, F., Vandepitte, L., Vanhoorne, B., 2020. Foraminifera in the World Register of Marine Species (Worms) Taxonomic Database. *Journal of Foraminiferal Research*, 50 (3): 291–300. <https://doi.org/10.2113/gsjfr.50.3.291>

- Heilbron, M., Silva, I.G.E., Almeida, J.C.H., Tupinambá, M., Peixoto, C., Valeriano, C.M., Lobato, M., Rodrigues, S.W.O., Ragatky, C.D., Silva, M.A., Monteiro, T., Freitas, N.C., Miguens, D., Girão, R., 2020. Proterozoic to Ordovician geology and tectonic evolution of Rio de Janeiro State, SE-Brazil: insights on the central Ribeira Orogen from the new 1:400,000 scale geologic map. Special Session, “A tribute to Edilton Santos, a leader in Precambrian Geology in Northeastern Brazil”, edited by A.N. Sial and V.P. Ferreira, *Brazilian Journal of Geology* 50 (2). <https://doi.org/10.1590/2317-4889202020190099>
- Hiscott, R. Ophiolitic source rocks for Taconic-age flysch: trace element evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* 95, 1261–1267. 1984.
- Hossain, H. Z., Kawahata, H., Roser, B. P., Sampei, Y., Manaka, T., and Otani, S. Geochemical characteristics of modern river sediments in Myanmar and Thailand: implications for provenance and weathering. *Geochemistry*, 77(3), 443–458. 2017.
- Kehrig, H. A., Pinto, F.N., Moreira, I., Malm, O., Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. *Organic Geochemistry*, 34 (5), 661–669. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(03\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(03)00021-4)
- Kennish, M. J. Estuarine and Marine Pollution, Practical Handbook. CRC Press, 524 p. 1997.
- Kjerfve, B., Dias, G.T.M., Filippo, A.F., Geraldes, M.C., 2021. Oceanographic and environmental characteristics of a coupled coastal bay system: Baía de Ilha Grande-Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil. *Regional Studies in Marine Science* 41, 101594. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101594>
- Klaja, J., Dudek, L. Geological interpretation of spectral gamma ray (SGR) logging in selected boreholes. *NAFTA-GAZ, ROK LXXII, Nr 1 / 2016*. DOI: 10.18668/NG2016.01.01
- Lacerda, L.D., Marins, R.V., Barcellos, C., Molisani, M.M., 2004. Sepetiba Bay: A Case Study of the Environmental Geochemistry of Heavy Metals in a Subtropical Coastal Lagoon. *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*, 293–318. doi:10.1007/978-3-662-07060-4_21
- Lacerda, L.D., Marins, R.V., Paraquetti, H.H.M., Mounier, S., Benaim, J., Fevrier, D., Mercury distribution and reactivity in waters of a subtropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, São Paulo. v. 12 n. 1, p. 93–98. 2001.
- Lacerda, L.D., Molisani, M.M., 2006. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin* 52, 969–987. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.04.007>

- Lamb, A.L., Wilson, G.P. Leng, M.J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth- Science Reviews* 75, 29–57. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>
- Leonardos, J.O.H., Santos, L.C.S., 1972. Proveniência dos depósitos de monazita do estado da Guanabara. *Revta. Miner. Met.* 333, 28-30
- Lira, H. L., Neves, G. A., Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.8. n. 3, p. 110 –117, Nov. 2013.
- Loeblich, A. R.; Tappan, H. (1987). *Foraminiferal Genera and their Classification*. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 970pp.
- Lyons, T. W.; Berner, R. A. Carbon-sulfur-iron systematics of the uppermost deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology*, v. 99, p. 1-27, 1992.
- Magalhães, V.F. and Pfeiffer, W.C. Arsenic concentration in sediments near a metallurgical plant (Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil). *J. of Geochemical Exploration*, 52: 175-181. 1995.
- Magalhães, V.F., Carvalho, C.E.V., Pfeiffer, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water, Air, Soil Pollution* 129 (1/4), 83–90. 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1010381902874>
- Marques AN Jr, Monna F, Silva-Filho EV, Fernex FE, Simões Filho FFL (2006) Apparent discrepancy in contamination history of a sub-tropical estuary evaluated through 210 Pb profile and chronostratigraphical markers. *Mar Pollut Bull* 52, 532–539.
- Martinelli L.P., Ometto J.P.H.B., Ferraz E.S., Victoria R.L., Camargo P.B., Moreira M.Z. *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis [Unraveling Environmental Issues with Stable Isotopes.]*. Oficina de Textos, São Paulo. 2009.
- Martins, M. V. A.; Gomes, V. C. R. D. *Foraminíferos da margem continental NW Ibérica: sistemática, ecologia e distribuição*. 4ª ed. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2004.
- Martins, M.V.A.; Pereira, E.; Figueira, R.C.L.; Oliveira, T.; Simon, A.F.S.P.; Terroso, D.; Ramalho, J.C.M.; Silva, L.; Ferreira, C.; Geraldés, M.C.; Duleba, W.; Rocha, F.; Rodrigues, M.A., Impact of eutrophication on benthic foraminifera in Sepetiba Bay (Rio de Janeiro State, SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments* 4(4): 480-500. October-December, 2019, doi: 10.12957/jse.2019.47327.
- Martins, M.V.A.; Silva, F.; Laut, L.L.M.; Frontalini, F.; Clemente, L.M.M.M.; Miranda, P.; Figueira, R.; Sousa, S.H.M.; Dias, J.M.A., Response of benthic foraminifera to organic

- matter quantity and quality and Bioavailable concentrations of metals in Aveiro Lagoon (Portugal). *PLOS ONE*, 10(2), february 2015, doi: 10.1371/journal.pone.0118077.
- Martins, V., Dubert, J., Jouanneau, J.-M., Weber, O., Silva, E. F., Patinha C., Alveirinho Dias, J. M., Rocha, F. A multiproxy approach of the Holocene evolution of shelf–slope circulation on the NW Iberian Continental Shelf. *Marine Geology*, v. 239, p. 1–18. Nov. 2007
- Martins, V.A., Frontalini, F., Tramonte, K.M., Figueira, R.C.L., Miranda, P., Sequeira, C., Fernández-Fernández, S., Dias, J.A., Yamashita, C., Laut, L.M., Sobrinho, F., Rodrigues, M.A., Bernardes, C., Nagai, R., Sousa, S.H.M., Mahiques, M., Rubio, B., Bernabeu, A., Daniel Rey, D., Rocha, F. Assessment of the health quality of Ria de Aveiro (Portugal): heavy metals and benthic foraminifera. *Marine Pollution Bulletin* 70, pp. 18-33. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.003>.
- Melo, L. M. Comportamento de Poluentes Metálicos Dissolvidos nas Águas da Baía de Sepetiba. 1996, 98p. Dissertação de Mestrado em Geociências - Geoquímica. Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1996.
- Meyers, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* v. 27, n. 5-6, p. 213-250, Nov. 1997.
- Milligan, G., Cooper, M., 1985. An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set. *Psychometrika* 50, 159–179.
- Mojtahid, M., Jorissen, F., Pearson, T. H. Comparison of benthic foraminiferal and macrofaunal responses to organic pollution in the Firth of Clyde (Scotland). *Marine Pollution Bulletin* 56(1): 42-76. 2008. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2007.08.018
- Molisani, M.M.; Marins, R.V.; Machado, W.; Paraquetti, H.H.M.; Bidone, E.D.; Lacerda, L.D. Environmental changes in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Reg Environ Changes*, 4:17–27. 2004.
- Moodley, L., Hess, C. Tolerance of infaunal benthic foraminifera for low and high oxygen concentrations. *Biological Bulletin*, vol. 183, pp. 94-98. 1992
- Morgan B, Rate AW, Burton ED (2012) Water chemistry and nutriente release during the resuspension of FeS-rich sediments in a eutrophic estuarine system. *Sci Total Environ* 432, 47–56
- Mounier, S., Lacerda, L.D., Marins, R.V., Benaim, J. Copper and Mercury Complexing Capacity of Organic Matter From a Mangrove Mud Flat Environment, Sepetiba Bay, Brazil. *Bull. Environ. Contaminat. Toxicol.* v. 67, n. 4, p. 519–525. Oct. 2001.

- Müller, V. G. (1986). Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*, 79, 107-126.
- Murray Jw. Ecology and Applications of Benthic Foraminifera. Cambridge University Press, New York, Melbourne xi + 426 pp. 2006.
- Murray, J. W. Ecology and palaeoecology of benthic foraminifera. London, Longman Scientific and Technical, 397 pp. 1991.
- Nace, T.E., Baker, P.A., Dwyer, G.S., Silva, C.G., Rigsby, C.A., Burns, S.J., Giosan, L., Otto-Bliesner, B., Liu, Z., Zhu, J., 2014. The role of North Brazil Current transport in the paleoclimate of the Brazilian Nordeste margin and paleoceanography of the western tropical Atlantic during the late Quaternary, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, doi: [10.1016/j.palaeo.2014.05.030](https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.05.030).
- Nobre, J.A.; Freire, A.F.M.; Ayres Neto, A.; Martins, M.S.; Guizan Silva, C.; Vieira, R., Normam-23/Dpc, Portaria nº 76/DPC, de 30 de julho de 2007. normas da autoridade marítima para o controle de sistemas antiincrustantes danosos em embarcações. Marinha do Brasil. Diretoria de Portos e Costas. 2007
- Okunlola, O. A., and Idowu, O. (2012). The geochemistry of claystone-shale deposits from the Maastrichtian Patti formation, Southern Bida basin, Nigeria. *Earth Sciences Research Journal*, 16(2), 139-150.
- Orabi OH, El-Badry AA, Badr-ElDin AM. Benthic foraminifera for heavy metal pollution monitoring: A case study from Burullus Lagoon of Egypt. *Mar Pollut Bull.* 2017 Aug 15;121(1-2):411-417. doi: [10.1016/j.marpolbul.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.015). Epub 2017 Jun 16. PMID: 28629812.
- Pellegatti, F., Figueiredo, A.M.G., Wasserman, J.C., 2001. Neutron Activation Analysis Applied to the Determination of Heavy Metals and Other Trace Elements in Sediments from Sepetiba Bay (RJ), Brazil. *Geostandards Newslette*, 25 (2-3), 307-315. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00607.x>
- Perillo, G.M.E., Chapter 1 Geomorphology and Sedimentology of Estuaries: An Introduction. *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*, 1-16, 1995, doi: [10.1016/s0070-4571\(05\)80021-4](https://doi.org/10.1016/s0070-4571(05)80021-4).
- Petró, S.M.; Pivel, M.A.G.; Coimbra, J.C.; Mizusaki, A.M.P., Paleoceanographic changes through the last 130 ka in the Western South Atlantic based on planktonic foraminifera. *Rev. Bras. Paleontol.* 19(1):3-14, Janeiro/Abril 2016. Doi: [10.4072/rbp.2016.1.01](https://doi.org/10.4072/rbp.2016.1.01).
- Pinto, A. F. S., Martins, M. V. A., Fonseca, M. C. M., Pereira, E., Terroso D. L., Rocha, F., Rodrigues, M. A. C., Late Holocene Closure Of A Barrier Beach In Sepetiba Bay And Its

- Environmental Impact (Rio De Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 2, n. 1, p. 65 – 80. March 2017.
- Pinto, A.F.S., Ramalho, J.C.M., Borghi, L., Carelli, T.G., Plantz, J.B., Pereira, E., Terroso, D., Santos, W.H., Geraldés, M.C., Rocha, F., Rodrigues, M.A.C., Laut, L., Martins, M.V.A.. Background concentrations of chemical elements in Sepetiba Bay (SE Brazil). *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4 n. 1, p. 108-123. March, 2019.
- Protano, C., Zinnà, L., Giampaoli, S. et al. 2014. Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks in Rivers: A Case Study from Southern Italy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 92, 75–80. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1150-0>
- Quaresma, V.S.; Aguiar, V.M.C.; Bastos, A.C.; Oliveira, K.S.; Vieira, F.V.; Sá, F.; Baptista Neto, J.A., The impact of trace metals in marine sediments after a tailing dam failure: the Fundão dam case (Brazil). *Environment Earth Sciences*. 2021. 80:571, doi: 0.1007/s12665-021-09817-x.
- Rodrigues, S. K., Machado, W., Guerra, J. V., Geraldés, M., Morales, S., and Vinzóna, S. B. (2020). Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 161, 111758. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111758>
- Root RA, Dixit S, Campbell KM, Jew AD, Hering JG, O'Day PA (2007) Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 71, 5782–5803. doi:10.1016/j.gca.2007.04.038
- Sabbatini, A.; Bonatto, S.; Bianchelli, S.; Pusceddu, A.; Danovaro, R.; Negri, Alessandra, Foraminiferal assemblages and trophic state in coastal sediments of the Adriatic Sea. *Journal of Marine Systems*, 105-108, 163-174, 2012, doi: 10.1016/j.jmarsys.2012.07.009.
- Samir A.M. The response of benthic foraminifera and ostracods to various pollution sources: a study from two lagoons in Egypt. *J For Res* 30: 83-98. 2000.
- Schauser, I.; Hupfer, M.; Brüggemann, R. Spiel - A model for phosphorus diagenesis and its application to lake restoration. *Ecological Modelling*. v. 173, n. 3-4, p. 389-407, Sep. 2004.
- SEMADS, Rio De Janeiro (Estado). Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Bacia da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro: A Secretaria. 79p. 2001.
- Silva, M. A. M. da; Schreiber, B. C.; Santos, C. L. Evaporitos como recursos minerais. *Rev. Bras. Geof.*, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 338-350, 2000.

- Souza, A. C. B., Esteves, M. C. B., Nascimento Junior, D. R., Lima, N. O., Silva, A. R. C. Geoquímica inorgânica e orgânica dos folhelhos da Formação Pimenteiras: implicações para um sistema petrolífero não convencional. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, São Paulo, v. 17, n. 4, p. 44-60, Dezembro 2017.
- Stein, R. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the DSDP/ODP, Berlin, Springer-Verlag. 217p. 1991.
- Sutherland, R.A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, v. 39, n. 6, p. 611-627. Apr. 2000.
- Swarnalatha, K., Letha, J., Ayoob, S., 2013. Ecological risk assessment of a tropical lake system. *Journal of Urban and Environmental Engineering*, 7 (2), 323-329.
- Taylor and McLennan, 1985
- Team, R. C. (2016). R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria, R foundation for statistical computing.
- Thomson, J., Nixon, S., Croudace, I.W., Pedersen, T.F., Brown, L., Cook G.T., MacKenzie, A.B., 2001. Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites). *Earth and Planetary Science Letters*, 184 (2), 535-547.
- TIBCO Software Inc. (2018). Statistica (data analysis software system), version 13. <http://tibco.com>.
- Trento, A. E. Dinâmica da floculação no transporte de sedimentos finos. 2005. 185p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- Tucker, M.E. Sedimentary rocks in the field: A practical guide, 3a Ed. Chichester: John Wiley and Sons, 234p, 2003.
- Turekian, K.K., Wedepohl K. H., 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geological Society of America Bulletin*, 72, 175–192.
- Urban, N.R., Ernst, K., Bernasconi S., 1999. Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 837-853
- Van de Bund, W. and Solimini, A., 2007. Ecological Quality Ratios for ecological quality assessment in inland and marine waters. Institute for Environment and Sustainability (ed), Italy.
- Van der Zwann GJ. 2000. Variation in natural vs. anthropogenic eutrophication of shelf areas in front of major rivers. In: Martin RE (Ed.), *Environmental Micropaleontology*, Topics in Geobiology 15, New York: Kluwer Acad. and Plenum Publ., p. 385-404.

- Vilela, C. G., Batista, D. S., Batista-Neto, J. A., Crapez, M., and Mcallister, J. J. (2004). *Benthic foraminifera distribution in high polluted sediments from Niterói Harbor (Guanabara Bay), Rio de Janeiro, Brazil. Anais Da Academia Brasileira de Ciências, 76(1), 161–171.* doi:10.1590/s0001-37652004000100014
- Wang, Q., Morse, J.W., 1996. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry, 52 (2), 99-121.* [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00082-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00082-8)
- Wasserman, J.C.; Figueiredo, A.M.G.; Pellegatti, F.; Silva-Filho, E.V., Environmental composition of sediments cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration, 72, 129-146,* doi: 0.1016/S0375-6742(01)00158.
- Zaninetti, L., Brönnimann, P., Beurlen, G., and Moura, J. A. (1977). La Mangrove de Guaratiba et la Baie de Sepetiba, État de Rio de Janeiro, Brésil: Foraminifères et écologie. *Archives des Science, 30, 161–178.*
- Zheng Y., Anderson, R.F. Van Geen, A., Fleisher, M.Q., 2002. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 66 (10), 1759-1772*
- Zheng, X.-J., Chen, M., Wang, J.-F., Li, F.-G., Yan, Y., Liu, Y.-C., 2020. Ecological risk assessment of heavy metals in the vicinity of tungsten mining areas, Southern Jiangxi Province, soil and sediment contamination. *An International Journal, 29 (6), 665-679.* <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1763912>
- Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Kuwabara J. 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (24), 4165-4178*