

10.RESULTADOS: Baía de Ilha Grande - Enseadas da Ribeira

A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, e sim ter novos olhos
Marcel Proust

10.1. Introdução

A enseada da Ribeira é uma enseada abrigada, onde se localiza a estação de arrefecimento da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto (CNAAA). Os limites dessa enseada são definidos pela Ilha do Tucum a oeste, e inclui, Saco de Piraquara de Fora, o Saco do Bracuí, enseada de Ariró, a Ilha da Jipóia. Para este trabalho a área de amostragem foi estendida até a Ilha Grande.

A CNAAA localiza-se no município de Angra dos Reis, na Praia de Itaorna (fora da enseada da Ribeira). Porém o resfriamento das usinas de Angra I e II é realizado através da circulação de água do mar a partir do ponto de descarte da água servida (aquecida em relação ao ambiente) em saco de Piraquara de Fora (GODOY, 2009; GOMES, 2010).

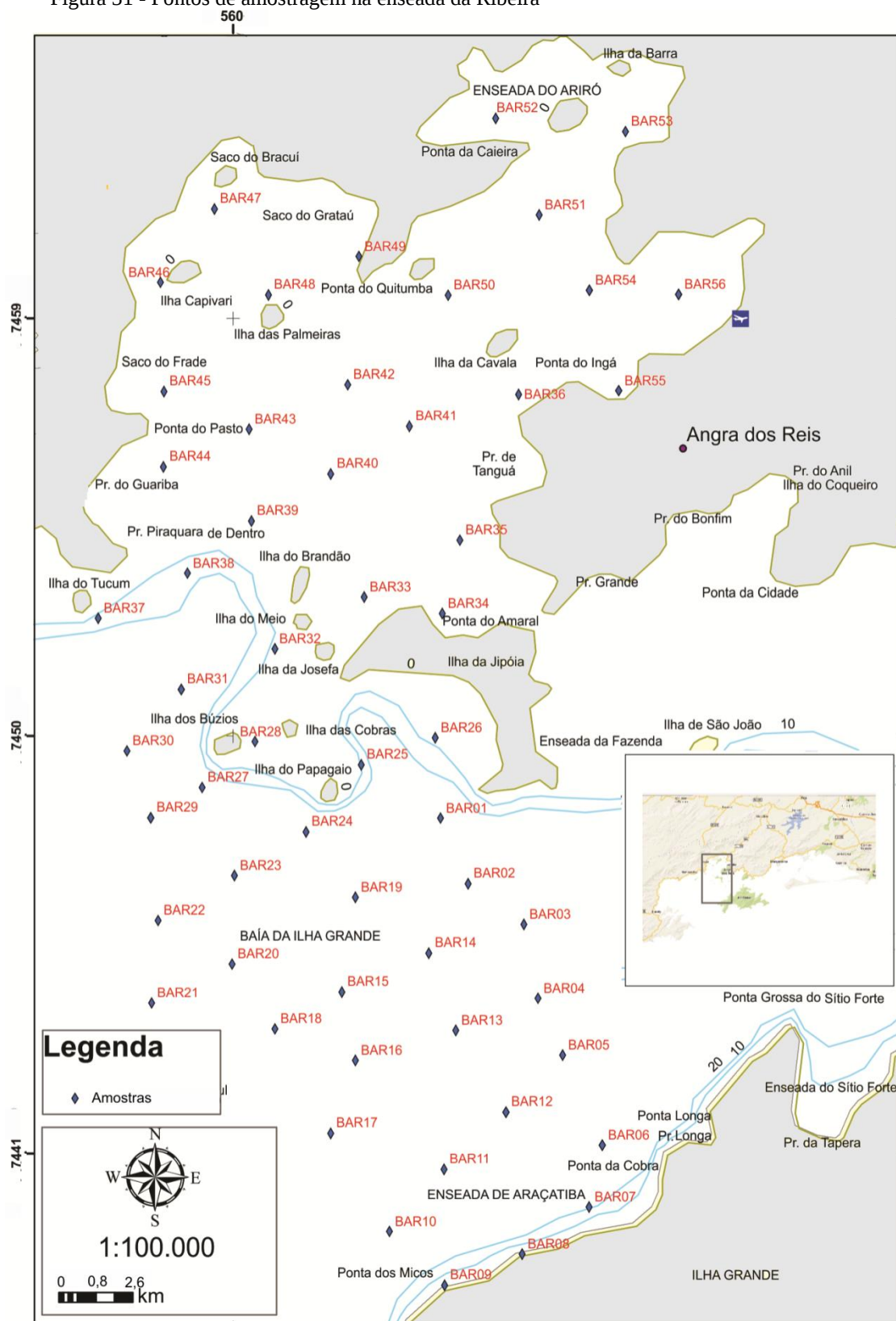
10.2. Amostragem

Na enseada da Ribeira foram coletadas 56 amostras de sedimentos (Figura 31), especificamente no mês de dezembro de 2011, durante uma campanha de três dias.

Os dados geoestatísticos foram trabalhados segundo os seguintes parâmetros: índice de correlação, gráfico de dispersão (x-y) e linhas de tendência com utilização da curva de polinomial de ordem 2. Dados e diagramas de agrupamento foram obtidas pelo método de distância Euclidiana, bem como as matrizes e fatores de correlação. As exceções são descritas no texto.

As concentrações foram representadas com precisão de duas casas decimais e assinaturas com precisão de 3 casas decimais. As análises de isótopos de chumbo foram realizadas com o objetivo de definir as assinaturas isotópicas e as razões isotópicas dos sedimentos e posteriormente relacionadas com as respectivas concentrações de metais.

Figura 31 - Pontos de amostragem na enseada da Ribeira



Fonte: A autora, 2015

10.3. Resultados

O estudo da correlação entre os elementos analisados permite a identificação dos possíveis processos atuantes na enseada da Ribeira e a relação com as prováveis fontes de metais através do uso das assinaturas isotópicas. Os dados obtidos apresentam coerência sob a ótica da geoestatística e de sua distribuição espacial.

10.3.1. Metais

Os resultados de análises de concentração de metais observados na enseada da Ribeira demonstram concentração elevada de Mn em comparação a concentração dos demais elementos na enseada (Tabela 13). A concentração dos metais tem pouca variação conforme observado nos valores de coeficiente de variação.

Tabela 13 - Concentração de metais na enseada da Ribeira

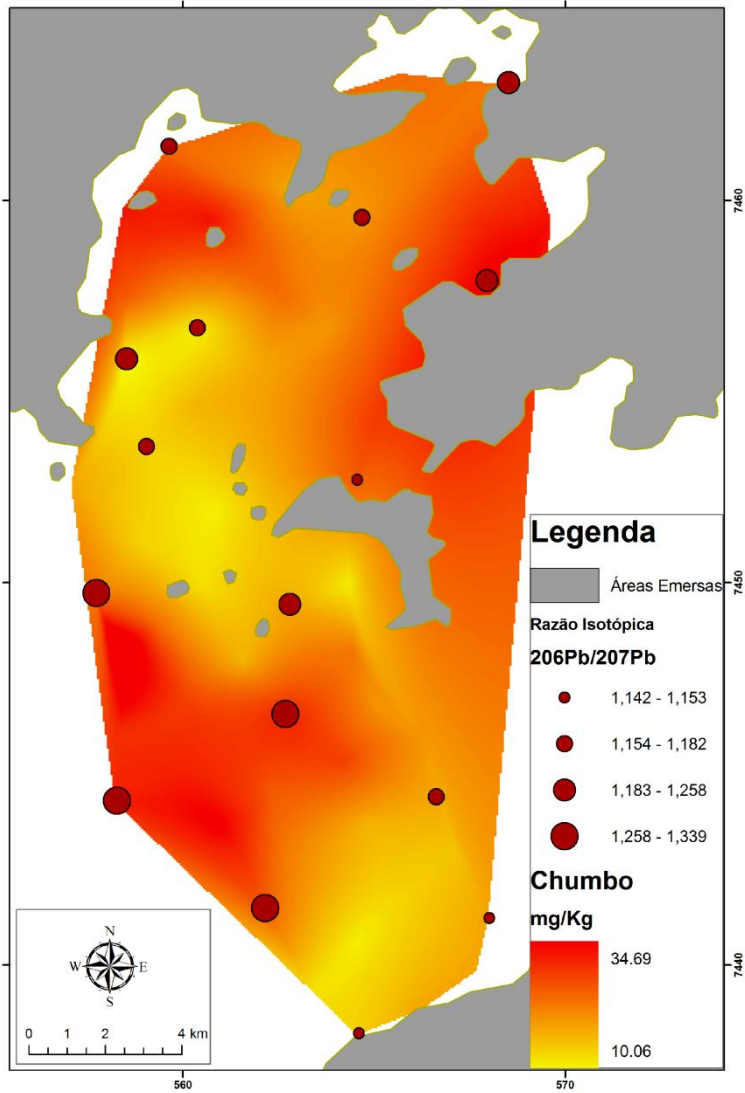
Elemento	Máximo (mg/Kg)	Mínimo (mg/Kg)	Média (mg/Kg)	Coef. de Variação (%)
Cádmio	0,7	0	0,31	17,56
Cobalto	14	5	9,98	23,98
Cobre	66	8	19,59	53,04
Chumbo	35	10	18,70	28,46
Cromo	243	36	91,11	56,45
Enxofre	16700	300	4200	80,76
Manganês	1780	326	639	52,43
Níquel	44	7	21,88	49,05
Vanádio	120	11	52,62	57,23
Urânio	20	0	0,54	548,74
Zinco	106	29	66,57	33,14

Fonte: A autora, 2015

As maiores concentrações de Cd, Co, Ni e S se encontram na parte mais abrigada da enseada da Ribeira, próximo ao centro urbano de Angra dos Reis. Essa região se caracteriza por uma fração de sedimento mais argilosa. Os elementos Co e Pb também se encontram na porção mais distal da enseada, em direção ao mar aberto (Figura 32 e Figura 33). Em adição, os metais Cu, Cr e Mn também ocorrem em alta concentração na porção distal da enseada, o que coincide com a ocorrência da fração de sedimento que varia entre areno-argilosa e areia

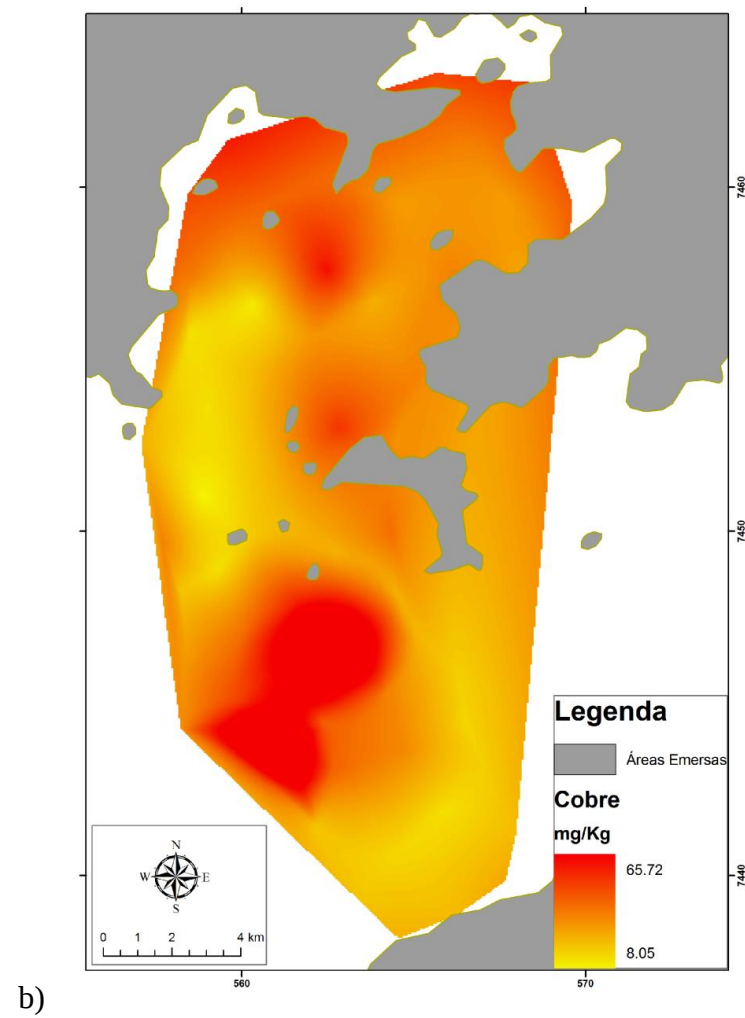
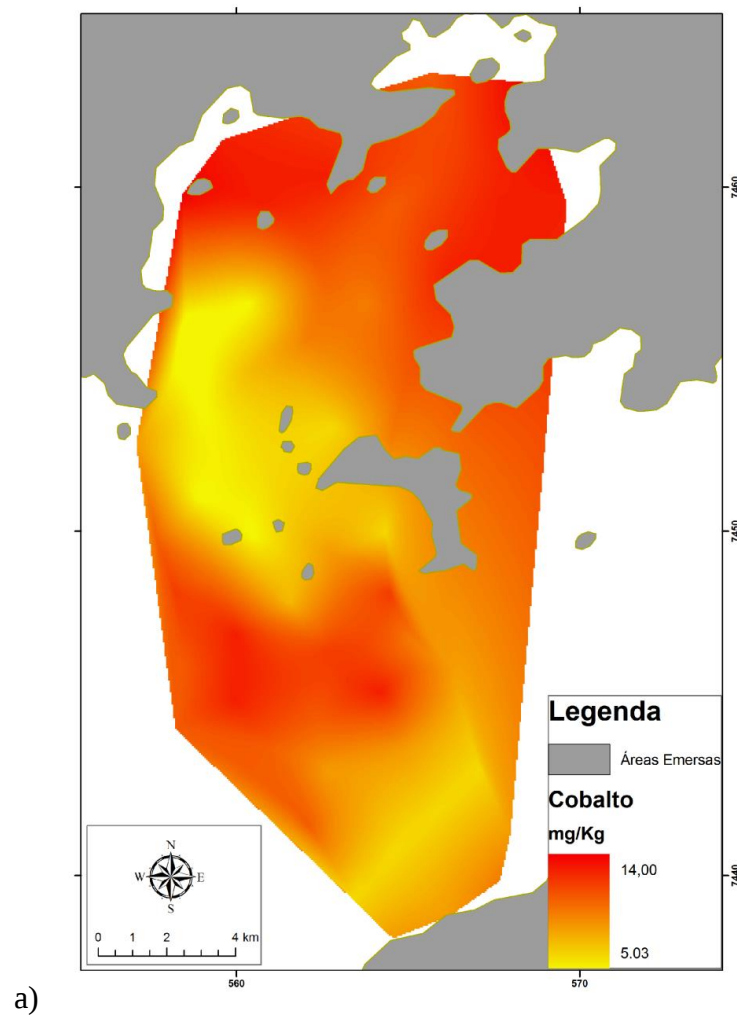
final.

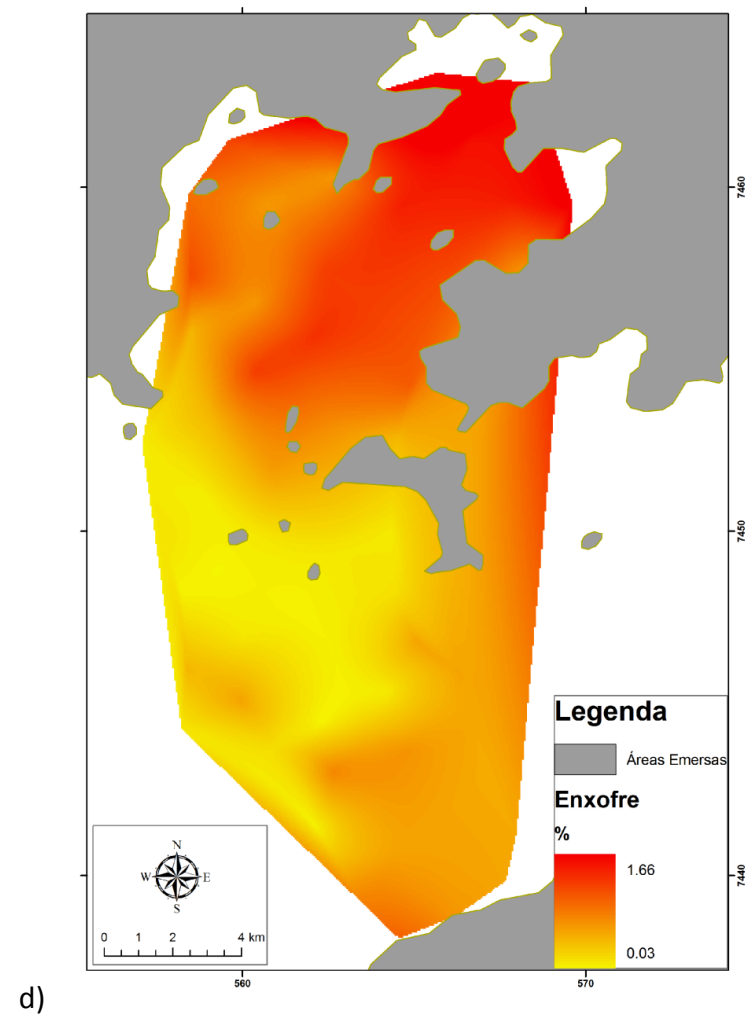
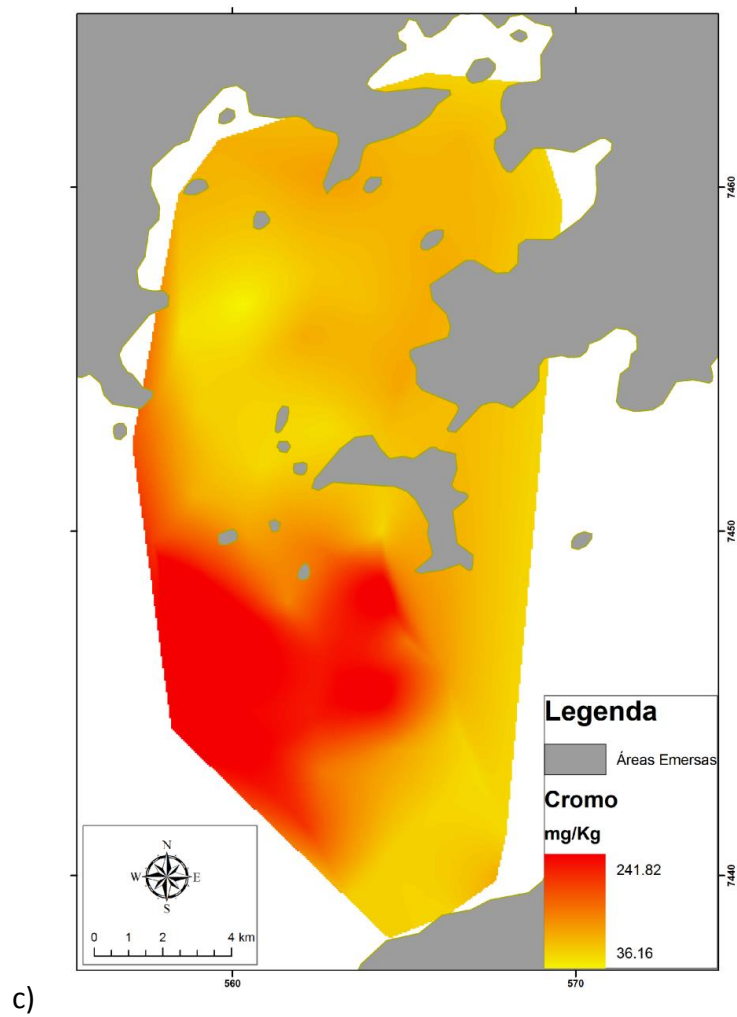
Figura 32 - Mapa de distribuição de Pb e assinaturas isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da enseada da Ribeira

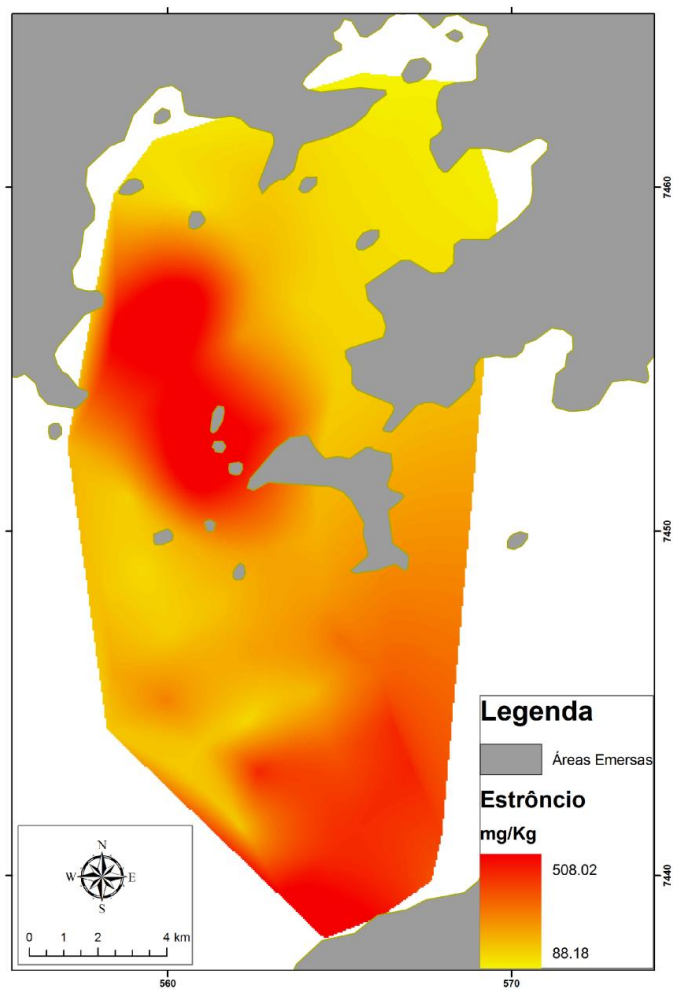


Fonte: A autora, 2015

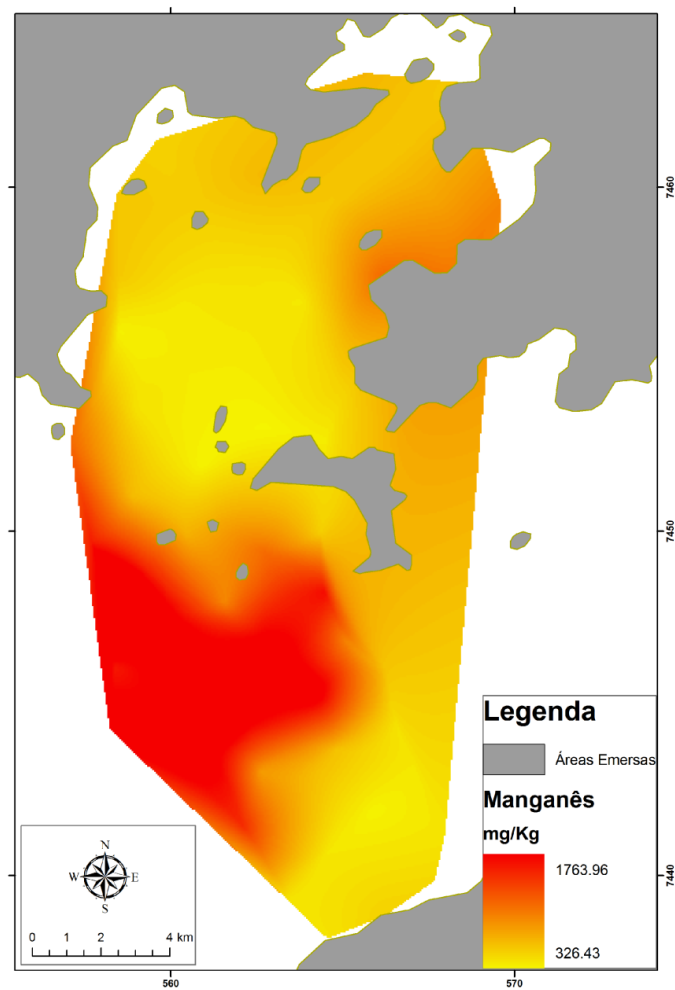
Figura 33 - Concentração de metais na enseada da Ribeira. a) Cobalto; b) cobre; c) cromo; d) enxofre; e) estrôncio; f) manganês; g) níquel; h) vanádio e urânio; i) Zinco.



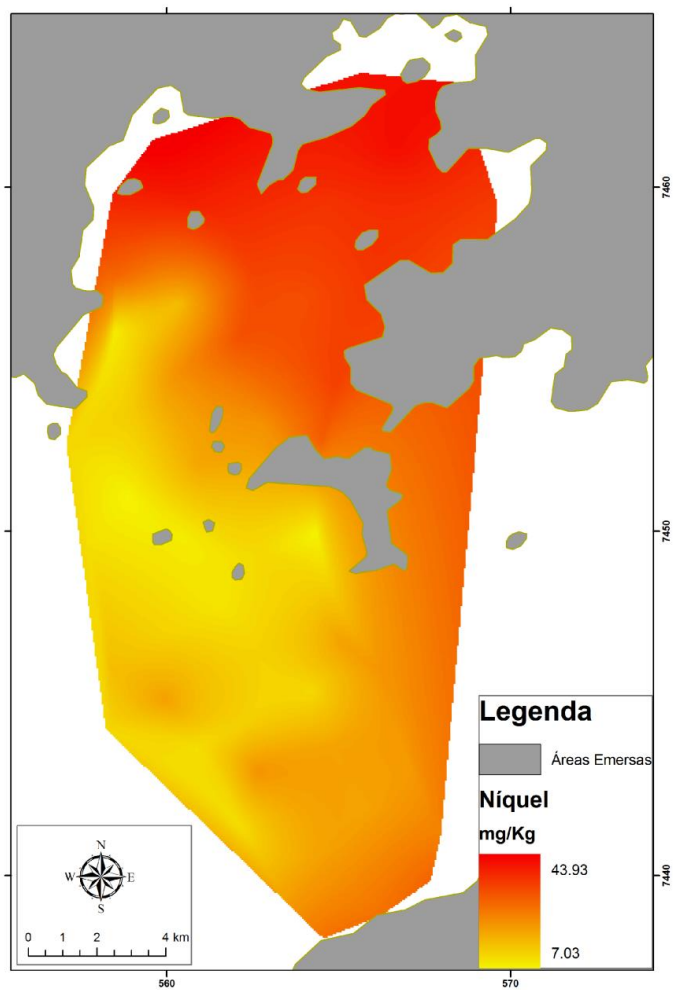




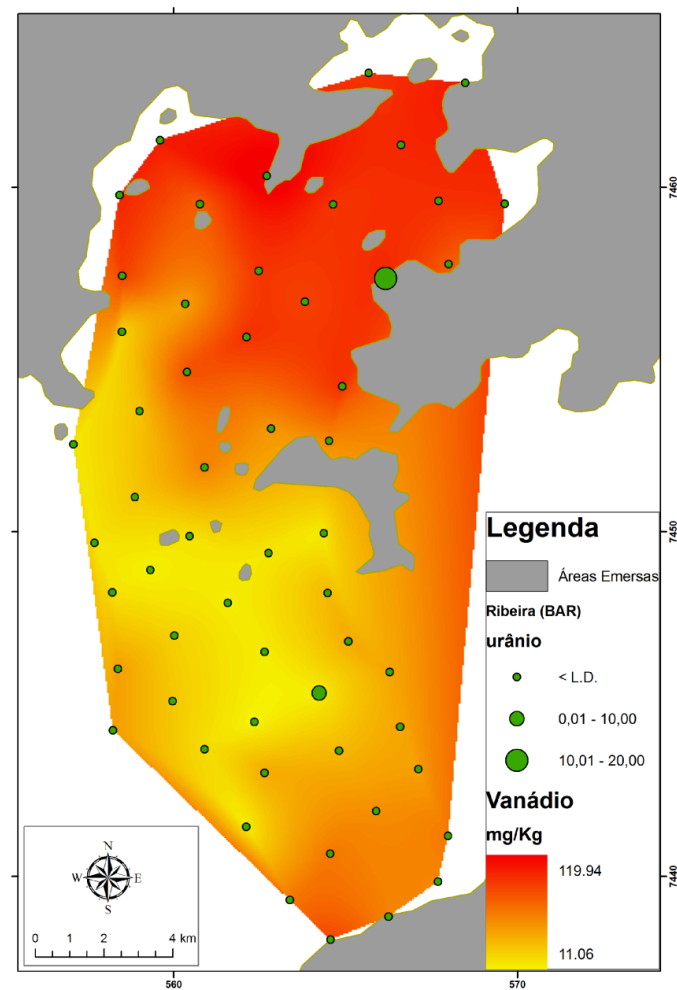
e)



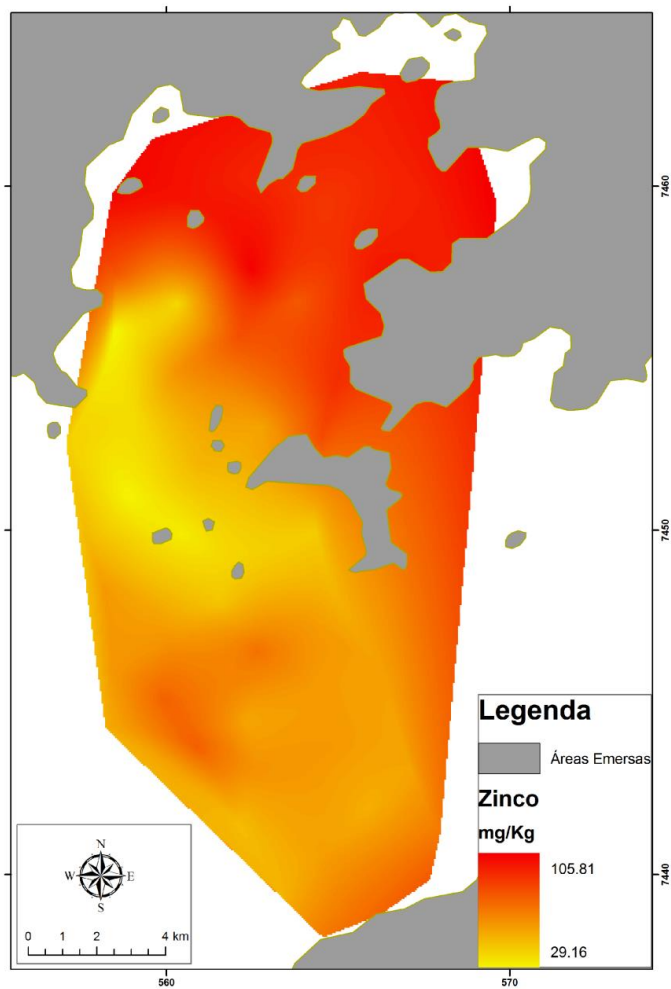
f)



g)



h)



i)

Fonte: A autora, 2015

A região que apresenta as menores concentrações da maioria dos elementos analisados está entre Saco de Piraquara de fora, Ilha da Jipóia e Ilha Grande. As exceções a essa regra são os elementos S e Sr. Esta região apresenta a fração de sedimento predominantemente areia fina. Em adição aos metais representados nas Figura 32 e Figura 33), os elementos Ca, K e Na, apresentam altas concentrações (vide ANEXO III).

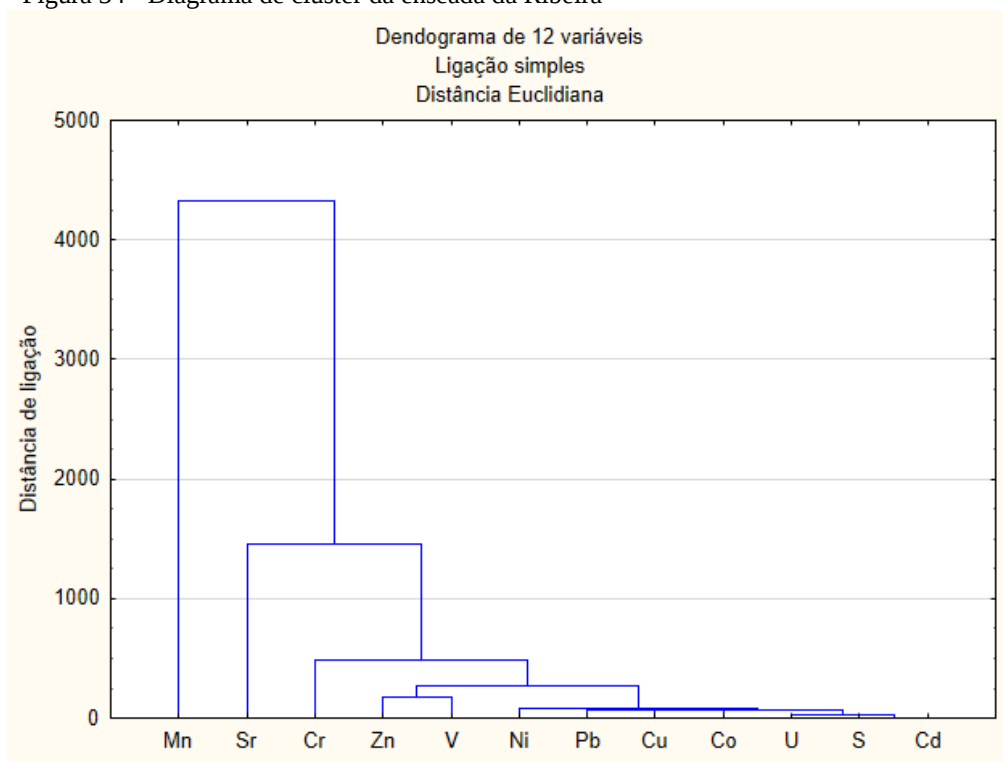
A distribuição das concentrações de Pb e V não é bem definida espacialmente, de maneira que se observam altas concentrações desses elementos em toda a enseada (Figura 32). Cu, Cr, Mn se concentram na saída da enseada em conexão com o mar aberto. Cu, S, Ni, V e Zn têm maiores concentrações em regiões próximas ao continente, enquanto Sr tem maior concentração na região entre Piraquara de Fora e Ilha da Jipóia.

Em análise estatística as amostras Bar20, 22, 32, 38, 55 e 56 foram consideradas como valores anômalos ao apresentarem desvio padrão superiores a 2,58 para o elemento Pb. As duas primeiras amostras (Bar20 e 22) foram coletadas na zona de interferência entre a Ilha Grande e a Ilha do Tucum e apresentam relação com altos valores de Cr, Mn e Pb. As duas últimas (Bar55 e 56) foram coletadas em área recuada próximo ao continente, junto a cidade de Angra dos Reis (Figura 31) e apresentam também valores altos de Co, Ni, Pb e S. As amostras Bar32 e 38, por sua vez, nas proximidades de Saco de Piraquara de Fora, e são associadas a baixas concentrações de Pb, além de apresentarem desvio padrão entre 1,96 e mais de 2,58 para o elemento Zn. As amostras com valores anômalos para Pb também apresentam desvio padrão, superior a 2,58 para o elemento Zn, conjuntamente às amostras Bar46, 47 e 48.

Os elementos analisados quando observados em diagrama de agrupamento apresentam a seguinte correlação: $Cd > S = U$, $Co = Cu = Pb = Ni > Zn = V > Cr > Sr$, Mn (Figura 34). O comportamento geral dos elementos é heterogêneo, contudo é possível diferenciar alguns padrões. O Cd não tem relação com nenhum elemento e portanto é o único que não apresenta afinidade. Co, Cu, Ni, Pb, S e U apresentam distância de ligação inferior a 100, enquanto V e Zn, têm distância de ligação próxima a 100. Os elementos que apresentam maior distância são Cr, Sr e Mn, onde Sr e Mn têm distância até 8 vezes superior aos demais elementos.

A análise estatística multifatorial demonstra que os elementos Ni, S, V, Zn e, secundariamente Co, estão relacionados ao fator 1 (Tabela 14), e em matriz de correlação se relacionam entre si e aos elementos K e Sr (Tabela 15). É importante destacar que Zn se relaciona com valores positivos a Cr, Na e Pb.

Figura 34 - Diagrama de cluster da enseada da Ribeira



Fonte: A autora 2015

Tabela 14 - Fator de correlação da enseada da Ribeira

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Cd	-0,369685	0,022017	0,555002
Co	-0,679192	0,661096	-0,088385
Cr	0,289357	0,878873	-0,030903
Cu	-0,283437	0,487211	0,263040
Mn	0,219643	0,940536	0,009524
Ni	-0,941272	-0,251442	-0,084758
Pb	-0,431366	0,807146	0,050228
S	-0,814932	-0,392985	0,074483
Sr	0,439580	-0,640409	-0,021677
U	-0,161242	0,184909	-0,799513
V	-0,867083	-0,378073	-0,104404
Zn	-0,974177	0,093306	-0,019732
Expl.Var	4,466541	3,797037	1,052309
Prp.Totl	0,372212	0,316420	0,087692

Fonte: A autora, 2015

Tabela 15 - Matriz de correlação entre elementos analisados na enseada da Ribeira

	Média	Desv. Pad.	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sr	U	Vn	Zn
Ca	3,2930	2,6009	1,000000														
Cd	0,3089	0,0549	-0,182534	1,000000													
Co	9,9821	2,4158	-0,712730	0,179568	1,000000												
Cr	91,1071	51,8942	-0,359967	-0,123599	0,414078	1,000000											
Cu	19,5893	10,4842	-0,340209	0,076035	0,413194	0,229932	1,000000										
K	1,2670	0,4186	0,178452	0,075626	0,104770	-0,595061	-0,078054	1,000000									
Mn	639,0000	338,0862	-0,438471	0,006078	0,471851	0,931134	0,340546	-0,635298	1,000000								
Na	1,9564	0,7769	-0,179608	0,166700	0,342412	-0,381751	0,006870	0,479219	-0,384698	1,000000							
Ni	21,8750	10,8277	-0,250103	0,203927	0,507331	-0,471498	0,089071	0,718472	-0,453472	0,777732	1,000000						
Pb	18,6964	5,3697	-0,618114	0,188356	0,794292	0,564583	0,444725	-0,026303	0,670270	0,130832	0,215111	1,000000					
S	0,4254	0,3466	-0,079372	0,377008	0,252847	-0,516568	0,039990	0,549804	-0,483760	0,771688	0,829764	0,022770	1,000000				
Sr	221,2143	117,7694	0,976220	-0,177309	-0,697080	-0,367344	-0,323166	0,161190	-0,431511	-0,152676	-0,243740	-0,619858	-0,073628	1,000000			
U	0,5357	2,9663	-0,158818	-0,029927	0,229715	0,076396	0,007204	-0,098242	0,156100	0,117611	0,087038	0,147377	0,044902	-0,138259	1,000000		
Vn	52,6250	30,3899	-0,114665	0,205976	0,358017	-0,510106	-0,003403	0,702095	-0,522496	0,722071	0,926925	0,063133	0,837085	-0,096825	0,088999	1,000000	
Zn	66,5714	22,2595	-0,449690	0,278632	0,733224	-0,215077	0,376309	0,572952	-0,144826	0,716067	0,911358	0,511977	0,708848	-0,442669	0,152239	0,807110	1,000000

Fonte: A autora, 2015

Cr, Mn e Pb seguido de Co e Sr têm relação com o fator 2. Estes elementos na matriz de correlação se associam positivamente entre si, e com valores negativos a K, S e V. O Sr está ligado ainda ao Ca com valores positivo e ao Co com valores negativos. O fator 3 controla o comportamento de Cd e U, onde esses elementos não são relacionáveis a qualquer elemento analisado.

10.3.2. Assinatura Isotópica

A enseada da Ribeira apresenta as seguintes razões isotópicas (Tabela 16):

Tabela 16 - Assinatura isotópica Pb/Pb da enseada da Ribeira

	Enseada da Ribeira			
	206/204	207/204	208/204	206/207
Máxima	21,27	16,33	44,77	1,339
Mínima	17,71	15,46	37,92	1,142

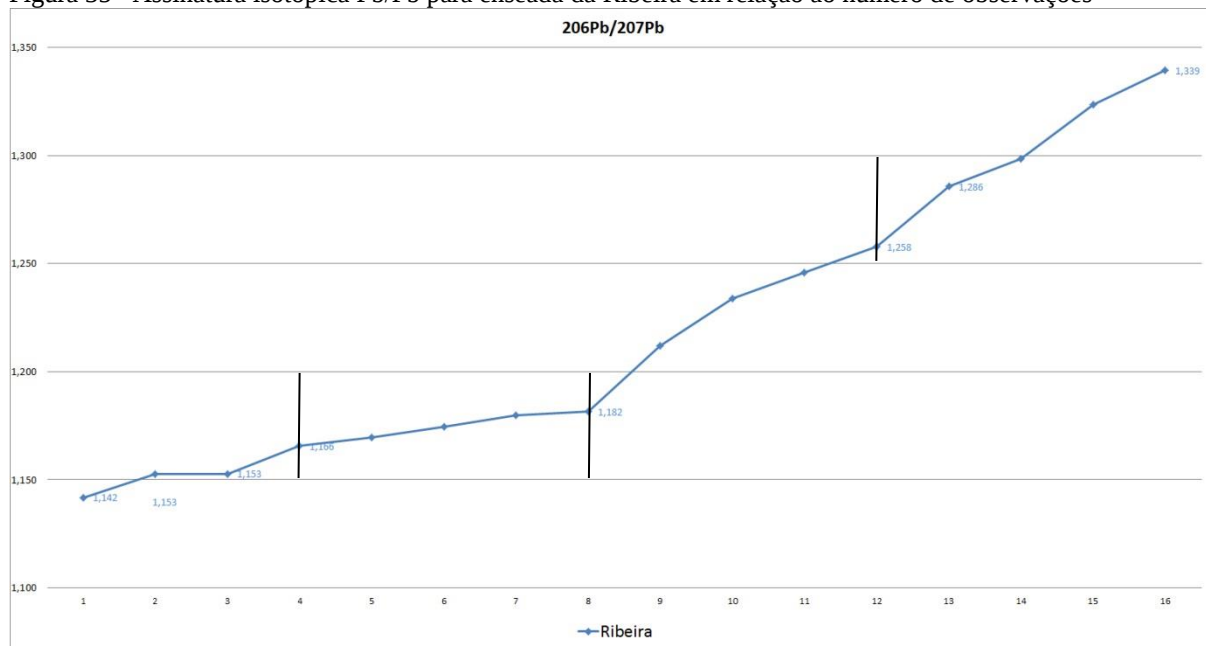
Fonte: A autora, 2015

Através da representação gráfica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ x amostras - Figura 35) é possível visualizar dois grupos bem definidos. Estes grupo podem ainda ser compartimentados em dois outros subgrupos, caracterizando 4 grupos ou intervalos de comportamento distintos que são: (1º) 1,142 a 1,153; (2º) 1,166 a 1,182; (3º) 1,212 a 1,258 e; (4º) 1,258 a 1,339. As divisões são bem definidas analisando a inclinação de cada intervalo na curva formada por todas as amostras.

Por análise estatística se obtém o índice de correlação entre a assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) e alguns elementos como se segue: Co: 17,21%; Ni: 43,24%; Pb: 31,69%; Zn: 3%, com uma tendência ao comportamento inversamente proporcional (quanto mais radiogênica a amostra, menor a concentração de metais associados a ela, com exceção do Pb).

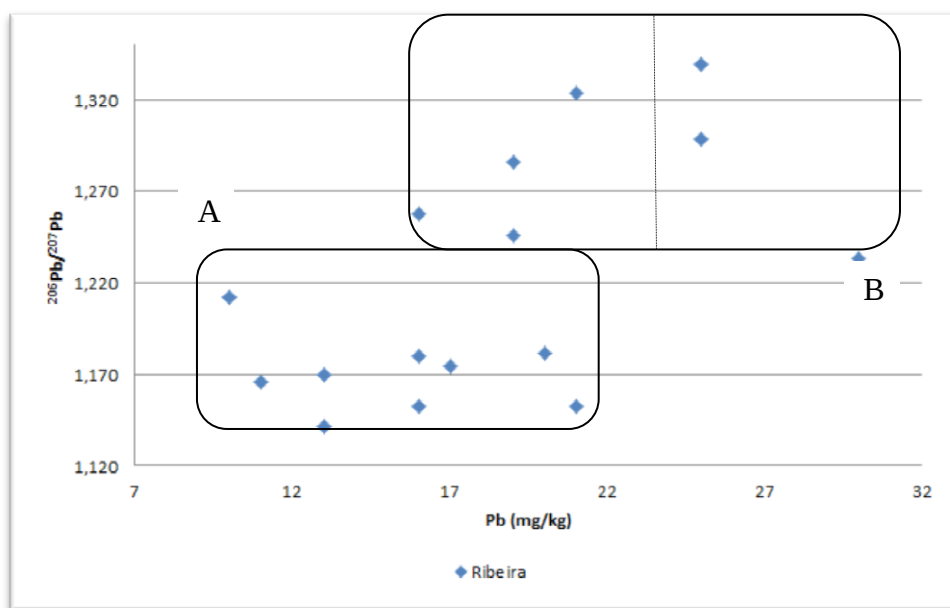
Correlacionando as assinaturas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ às concentrações de Pb (Figura 36) observa-se um índice de correlação 31,69%, onde se nota dois grandes grupos, sendo o grupo mais radiogênico (B) compartimentado em outros dois que são correspondentes aos terceiro e quarto intervalo identificado no gráfico da Figura 35.

Figura 35 - Assinatura isotópica Pb/Pb para enseada da Ribeira em relação ao número de observações



Fonte: A autora, 2015

Figura 36 - Dispersão de chumbo em função da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$



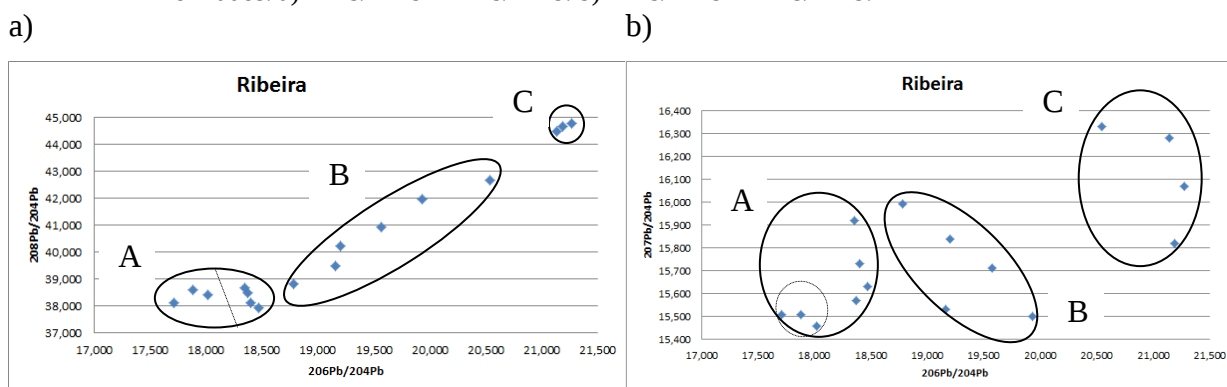
Fonte: A autora, 2015

Todas as amostras quando plotadas no diagrama da Figura 36 tendem a um comportamento diretamente proporcional. As concentrações mais elevadas de Pb estão igualmente relacionadas às razões mais radiogênicas, com preferência a se concentrarem na

porção mais distal da enseada (Figura 32). O grupo A tem uma dispersão de dados plotados que apresentam um comportamento diretamente proporcional. O grupo B forma dois subgrupos, onde o primeiro tem comportamento diretamente proporcional e o segundo inversamente proporcional. No segundo subgrupo de B duas amostras mais radiogênicas também têm as maiores concentrações de chumbo.

O índice de correlação ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) é de 44,53%, com uma melhor correlação (97,71%) entre as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. No diagrama da Figura 37a ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) são individualizados três grupos de assinaturas onde o grupo A pode ser compartimentado em outros dois. Os grupos B e C apresentam comportamento diretamente proporcional. Na Figura 37b ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) também são observados três grupos e uma subdivisão no grupo A. O grupo B apresenta comportamento inversamente proporcional. Em ambos os diagramas da Figura 37 o grupo menos radiogênico pode ser compartimentado em dois subgrupos, que são correspondentes aos primeiro e segundo intervalo identificado em Figura 35.

Figura 37 - Gráfico de dispersão das razões isotópicas da enseada da Ribeira com destaque aos três grupos formados. a) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. b) $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.



Fonte: A autora, 2015

10.4. Discussão

10.4.1. Metais

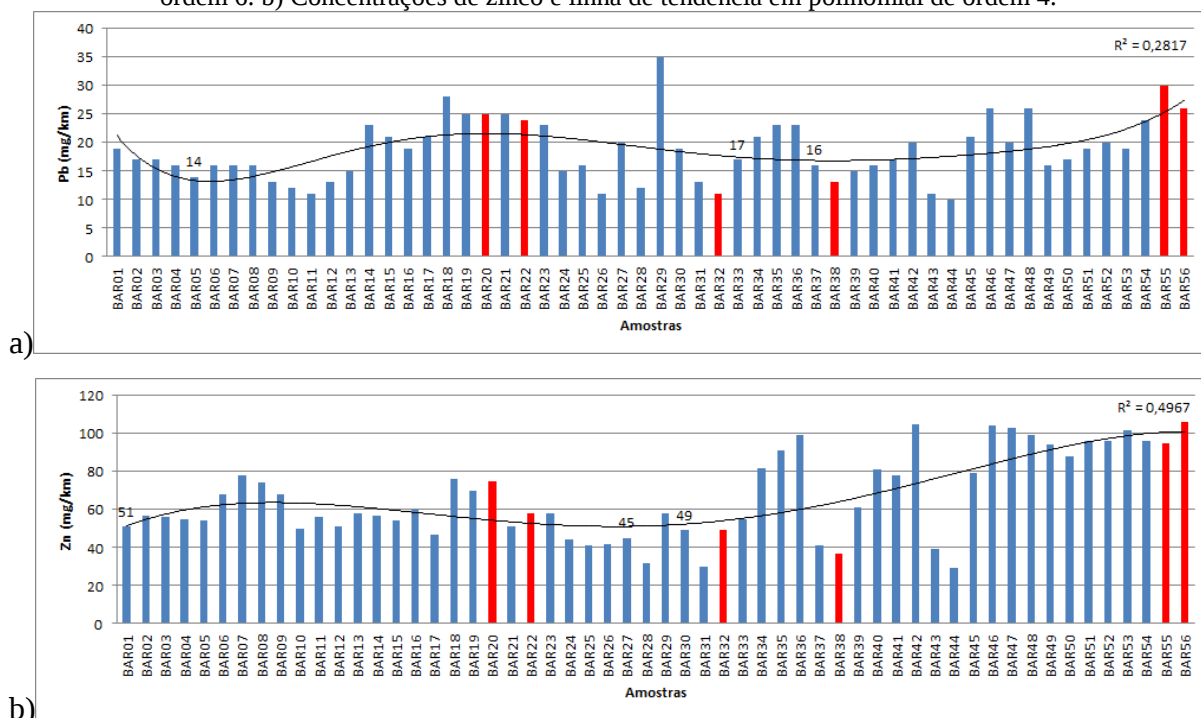
Na análise das concentrações de metais obtidas em comparação às concentrações médias em ambiente marinho descritas por Fortescue (1980), percebe-se que Ni, Pb, U e Zn têm valores dentro do intervalo reportado pelo autor, enquanto Co, V e Mn apresentam

concentrações média muito superiores a esse intervalo.

Segundo a resolução CONAMA n. 344/2004 (ANEXO I) observa-se que Cd, Cr, Pb e Zn apresentam valores abaixo do nível 1, no entanto os valores máximos podem ser superiores a esse nível, enquanto Cu e Ni apresentam concentrações acima do nível 1 e abaixo do nível 2. Vale lembrar que a definição de nível 1 e nível 2 do CONAMA são balizados pelo nível de impacto que esses metais causam na biota.

O *background* usualmente é obtido através dos menores valores, contudo como foi identificado um processo muito acentuado de dispersão e a possibilidade de contaminação por metais na enseada estudada, assumiu-se que a concentração padrão compreende os menores valores obtidos pela concavidade inferiores da curva de tendência de polinomial de ordem 6 e 4 (escolhida pelo melhor ajuste ao intervalo) para Pb e Zn, respectivamente.

Figura 38 - Distribuição das concentrações de Pb e Zn com destaque às amostras com valores aberrantes positivos (em vermelho). a) Concentrações de chumbo e linha de tendência em polinomial de ordem 6. b) Concentrações de zinco e linha de tendência em polinomial de ordem 4.



Fonte: A autora, 2015

Utilizando a análise estatística dos desvios padrões das amostras para os elementos Pb e Zn (Figura 38) é possível inferir quais amostras configuram uma contaminação, pois nas amostras que apresentaram valores anômalos (desvio padrão superior a 2,85) pode-se admitir

concentrações muito superiores (ou inferiores) a concentração padrão (e a média), sendo a concentração padrão de Pb definido entre 14 e 17 mg/Kg e Zn entre 45 a 51 mg/Kg.

Em relação à distribuição espacial das concentrações de metais, a enseada da Ribeira pode ser compartimentada em três seguimentos: proximal – que representa a parte abrigada da enseada, próxima ao continente; médio – abrange desde Saco Piraquara de Fora até o canal da Ilha Grande e engloba a Ilha da Jipóia e; Distal – entre a Ilha Grande a Ilha do Tucum.

A porção proximal da enseada tem fração de sedimento argiloso e, as porções média e distal têm fração com grande variação de granulometria, predominando a fração areia fina (DIAS et al. 1999 apud GOMES, 2010). A mudança na fração granulométrica pode estar influenciando na fixação dos elementos, pois a característica de maior poder de adsorção das argilas permite a melhor fixação de elementos químicos (principalmente cátions) e matéria orgânica.

A principal característica a ser observada nos mapas de concentração de metais é o padrão de dispersão que atende parcialmente o sentido da corrente (ANEXO IV). Há uma preferência às altas concentrações dos elementos Cd, Co, Ni, S, V e Zn, e concentrações intermediárias a altas de Pb na porção mais proximal da enseada. A exceção de S, esses elementos têm mobilidade intermediária a baixa (GOLDSCHMIDT, 1958) tendendo a se concentrar próximo às fontes. Considerando que nesta localidade se encontra o porto de Bracuhy, além dos centros urbanos Itinga e Bracui, é possível que esses elementos sejam originários desses locais através de emissões de efluentes domésticos (como esgoto) e combustíveis das embarcações.

Devido a sua morfologia, os ambientes dessas localidades apresentam menor energia e Eh mais redutor, possibilitando a precipitação do S. A precipitação do S permite a formação de fases sulfetadas que assimilam Cd, Ni e Pb, da mesma maneira que o V pode contribuir como processo de redução do meio, bem como a formação de complexos, principalmente com Pb, possibilidade essa baseada no comportamento de metais descrito por Goldschmidt (1958).

A porção proximal apresenta fração argilosa de sedimento e baixa energia de corrente. A dispersão a partir da porção mais proximal em direção a porção distal também foi observado por Franklin (2001) para radionuclídeos não conservativos, que ao atingirem a porção de maior dispersão, tendem a se manter em suspensão sendo transportado para saída da baía da Ilha Grande, em direção ao mar aberto.

A porção média apresenta baixa a média concentração de todos os elementos

analisados a exceção de Sr. A forte dispersão observada na área de arrefecimento da CNAAA (porção média) pode estar sendo influenciada pela elevação da temperatura do meio que segundo Carvalho et al. (2013) pode chegar a 40°C nos efluentes da CNAAA. O impacto da elevação da temperatura já havia sido identificado por Teixeira et al. (2009) na biota, principalmente nos organismos bentônicos, ao qual caracterizou como contaminação térmica, enquanto as correntes também influenciam na geração da dispersão localizada entre Saco de Piraquara de Fora ao canal da Ilha Grande.

A dispersão também pode ter como influência a turbulência gerada durante a descarga das águas servidas que, segundo Teixeira et al. (2009) tem vazão de até 40 a 80m³/s e segundo Franklin (2001) atinge a vazão de 120m³/s. A alta vazão intensifica a ação das correntes na área, com formação de vórtice e direcionamento, pela hidrodinâmica, do transporte de material mais fino e em suspensão para fora de Saco de Piraquara de Fora.

A variação de temperatura, conjuntamente ao vórtice gerado pelos efluentes da CNAAA, pode estar influenciando na mudança de fração granulométrica observada entre Saco de Bracuí e Ilha da Jipóia, através da modificação de energia de transporte de sedimento e reduzindo o processo de sedimentação. Esta redução pode ser amenizada pela diferença de densidade da partícula e o meio, conforme processo descrito por Carbonel (2008). O padrão de modificação do ambiente da enseada da Ribeira já foi descrito por Carvalho et al. (2013), que também atribui aos efluentes da usina a criação de novas zonas de acúmulo e carreamento das partículas mais finas para fora da área de influência dos efluentes. Também segundo Godoy (2009) esta modificação é responsável pelo aumento na atividade algálica e, consequentemente, favorece a permanência de matéria orgânica.

O Sr pode ser igualmente influenciado pela elevação da temperatura, através de uma maior evaporação do meio e proliferação de alguns organismos. Na mesma localidade a maior concentração de Ca favorece a formação de bancos carbonáticos e proliferação de organismos com carapaças. A presença de Sr nos bancos carbonáticos ocorre por sua afinidade ao Mg e, eventualmente o Ca, podendo substituí-los na composição dos organismos (BURDGE, 2006). O aumento da atividade biótica contribui para uma maior fixação de Ca e S, sobretudo em uma região com alto grau de oxidação, uma vez que ambos apresentam alta mobilidade (GOLDSCHMIDT, 1958).

O Sr também tem relação com a irradiação na planta da usina, conforme definido pela IAEA (2009), sendo assim, a presença de Sr entre os insumos da CNAAA pode resultar em

um aumento nos efluentes. Caso a concentrações de Sr seja proveniente dos efluentes da CNAAA, haverá uma preferência por concentrar ^{90}Sr , algo que só pode ser confirmado com estudo deste isótopo.

Altas concentrações de Co, Cr, Cu, Mn, Pb e Sr são observadas na parte mais distal da enseada da Ribeira. Essa região é definida por Franklin (2001) como a região de retorno das correntes que circulam dentro da baía da Ilha Grande, com uma velocidade de corrente mais elevada. Junto a Saco de Piraquara de Fora a velocidade de corrente é maior em relação ao restante da enseada.

A associação de metais a carbonatos também foi encontrada por Muniz et al. (2004) na baía de Montevideo e por Nasr et al. (2006) no porto de Aden no Iêmen, que identificou ainda concentrações elevadas de Co, Cr, Mn, Ni e Pb associado a rejeito industrial e usinas de dessalinização, além do transporte e movimentação de massa das áreas emersas da costa.

O Mn pode se precipitar na forma de bicarbonato e, em segunda instância, óxidos e hidróxidos, funcionando como elemento essencial a diversos organismos, dentre eles algálicos (GOLDSCHIMDT, 1958) de maneira que sua alta concentração pode ser justificada pela deposição de carapaças e restos de organismos marinhos (tal qual o Ca), pois na área de estudo foram encontradas diversas ocorrências com alta concentração dessas carapaças. Nesse sentido, os compostos de Mn podem se comportar como material detrítico biológico influenciando na estratificação da coluna d'água e intercâmbio entre as camadas formadas na lâmina d'água (MANN; LAZIER, 2005).

A fixação dos metais, principalmente para Co, Cu, Cr, Pb e Mn, pode atender a duas possíveis explicações; (i) ou existe uma outra fonte de metais que está trazendo metais de fora da enseada, (ii) ou a dispersão resultado da corrente associada aos efluentes da CNAAA estão transportando os elementos para uma zona de convergência (encontro de duas correntes), permitindo a precipitação de elementos, influenciados por uma barreira geoquímica gerada pela diferença de temperatura, de granulometria dos sedimentos, pela oxidação, uma vez que a área mais distal apresenta baixa concentração de S e V.

Em diagrama de agrupamento (Figura 34) e distribuição de concentração de metais (Figura 38) foi observada a formação de quatro domínios geoquímicos. A afinidade de alguns grupos identificados no diagrama de agrupamento está possivelmente vinculada a fontes naturais, considerando que se trata de análise por abertura total, onde se destaca o grupo calcófilo formado por Cu, Ni, Pb e, secundariamente V e Zn.

Em análise multifatorial os elementos Ni, S, V e Zn estão ligados com valores negativo ao fator 1, enquanto Sr está ligado (ainda que em baixa correlação – 43,98%) positivamente ao mesmo fator. O S tem alta correlação a V e Zn em matriz de correlação, indicando que este elemento pode estar formando complexos precipitados tal como sulfeto de Zn. Pela correlação apresentada é possível inferir que o fator 1 corresponde a variação de temperatura no meio e processo de precipitação, associado a fração sedimentar mais argilosa.

Há a tendência na formação de complexos de metais, conforme descrição de Goldschmidt (1958). A precipitação do V se dá pela presença de agentes redutores, tais como matéria orgânica e concentração local de cátions de metais pesados que formam componentes insolúveis com ânions de V, a partir da oxidação para íons de vanadato, sendo estes íons imóveis. O comportamento de S e V pode indicar que a precipitação de sulfeto permite o enriquecimento de V e outros compostos, através de uma redução do Eh, conforme processo descrito por Morford e Emerson (1999). Ainda segundo os autores o ambiente reduzido transforma vanadato em vanadila que apresenta maior potencial de quelação (ligação de metais com matéria orgânica).

Nas análises fatoriais os elementos Co, Cr, Mn e Pb têm correlação com valores positivos ao fator 2, enquanto o Sr tem comportamento negativo em relação ao mesmo fator. Os elementos Cr e Pb têm baixa mobilidade de maneira que, tendem a se acumular junto às áreas fontes (GOLDSCHMIDT, 1958). Este comportamento pode estar associado a fonte como fator de acumulação desses elementos, pois a baixa correlação de Cr e Pb ao Sr e comportamento inverso do Pb em relação ao Ca indica que não há vínculo entre esses elementos e a precipitação no meio.

Em relação às concentrações de Co, Ni e Sr, nota-se que Co e Ni se correlacionam entre si negativamente em 92,58 e 67,73%, respectivamente em matriz de correlação. O Sr se correlaciona em 82% aos dois elementos. Esses elementos têm comportamentos similares em análise de agrupamento por ligação completa (100), embora com menor influência de Sr (2000). Os três elementos têm importância por serem associados às atividades de usinas nucleares (IAEA, 2009). Os resultados do estudo de Co, Ni e Sr demonstram que eles têm mesma origem e o padrão de dispersão tem causas similares. Contudo para se atribuir as suas concentrações a CNAAA são necessários estudos complementares de seus isótopos.

No fator 3 os elementos Cd e U são os únicos que apresentam valores considerados como correlacionáveis para esse fator (acima de 50%). Ambos os elementos apresentam baixa

concentração no ambiente, onde a maior parte das amostras analisadas apresentaram valores abaixo do limite de detecção. Pode-se inferir que estatisticamente o fator 3 seja influenciado pelo limite de detecção analítico, de maneira que está relacionado ao método adotado.

10.4.2. Assinaturas isotópicas

As definições de fontes foram feitas com base na correlação das assinaturas isotópicas e suas respectivas distribuições espaciais, associadas aos empreendimentos localizados na enseada da Ribeira, e as unidades litológicas da região.

Analisando os intervalos obtidos na Figura 35 observa-se que o primeiro intervalo apresenta razões pouco radiogênicas em relação a maioria das influências antrópicas identificadas na literatura abordando este tema. No entanto o primeiro intervalo é equiparável às assinaturas identificadas por Souza (2011) para rochas do Terreno Oriental (Figura 39), a baía de Guanabara descrito por Geraldles et al. (2006), além de processos de mineração identificado por Moraes (1997). As amostras que apresentam assinaturas nesse intervalo se localizam próximos aos corpos emersos (continente e Ilha Grande), associadas às menores concentrações dos metais Co, Cr, Cu, Mn, Pb e S.

O primeiro intervalo é uma assinatura que pode ter as concentrações de metais associadas ao *background* do ambiente, de maneira que representam a assinatura geogênica dos sedimentos. Não se ignora, contudo que a BR-101 esteja próxima a costa de maneira que é provável existir uma pequena contribuição das emissões de combustíveis. Caso a contribuição de veículos exista, ela é decorrente das emissões atmosféricas regionais, pois na região da Ilha Grande onde ocorre o mesmo padrão, e esta não apresenta trânsito de veículos terrestres.

Os elementos Ni, Sr, V e Zn podem ser, em parte, provenientes da fonte natural, pois têm maiores concentrações nas áreas onde essas assinaturas (primeiro intervalo) são predominantes, que é próxima a Ilha Grande. Neste caso esses elementos provavelmente são associáveis aos minerais biotita e hornblenda, ocorrendo como elementos traço em suas estruturas e no produto de alteração destes minerais já que são elementos de baixa mobilidade (GOLDSCHMIDT, 1958). As características de contribuição natural são completamente compatíveis à geologia da suíte Serra dos Órgãos e suíte Ilha Grande que afloram na região (CPRM, 2000).

A porção proximal da enseada tem maior ocorrência das assinaturas do segundo e

terceiro intervalos identificados para as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Ambos os intervalos podem ser comparados aos resultados encontrados por Aily (2001), Bolhöfer et al. (1999) identificados como provenientes de combustíveis pelos autores.

O segundo e terceiro intervalo também podem ser comparáveis aos resultados de Aily (2001) e Moraes et al. (2004) para rejeitos industriais e, de Souza (2011) para rochas do Terreno Oriental. As assinaturas do segundo e terceiro intervalo são ligados a altas concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb, S, V e Zn. Esses elementos são associados às atividades antrópicas, sendo assim é possível inferir que, os metais encontrados na parte mais proximal da enseada podem ser vinculados ao porto de Bracuhy e a desembocadura do canal de Bracuhy que fornece aporte de material natural ao meio. Portanto, embora, tenha uma correlação de metais e assinaturas bem definida, essa região está sob influência de, ao menos, três fontes de metais. São áreas abrigadas e de baixa circulação, permitindo maior controle dos agentes redox.

Os membros mais radiogênicos do terceiro intervalo estão localizados na porção média da enseada. Os metais encontrados nessa localidade podem ter seus comportamentos influenciados pela temperatura dos efluentes da usina (CNAAA), relacionado a uma diluição na concentração desses metais. As amostras do terceiro intervalo também apresentam um comportamento mais linear nos demais diagramas de assinaturas isotópicas, sendo diretamente proporcional na Figura 37a e inversamente proporcional na Figura 37b. O grupo C representado na Figura 37b apresenta pouca variação de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em relação a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

O comportamento de Figura 37a chama atenção em função ao fato do ^{208}Pb ser proveniente do ^{232}Th que possui meia-vida de 14 Ga, sendo o Th um elemento insolúvel e de baixa mobilidade em ambiente aquoso (FAURE, 1988) de maneira que, vias de regra, estão associados às fontes.

O enriquecimento da razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ é um comportamento pouco esperado, uma vez que os isótopos radioativos U (pai) dos dois elementos radiogênicos Pb (filho) tem comportamento igual em ambiente aquoso e abundâncias similares. Os resultados indicam que, (i) ou houve um fracionamento isotópico que diferenciou os isótopos de Pb, (ii) ou há uma fonte muito mais enriquecida em ^{207}Pb ou ^{235}U em relação ao ambiente. Caso exista um fracionamento isotópico, este pode ter sido causado pela elevação da temperatura e taxa de evaporação identificados na enseada conforme processos descritos por Faure (1991) e Burdige

(2006), o que permitiria a precipitação de elementos e isótopos de maior densidade.

Por outro lado, caso o fracionamento isotópico tenha como condicionador as concentrações originais de U, esta pode estar associada a corpos mineralizados. Pode-se fazer uma associação à atividade da CNAAA, uma vez que o elemento combustível é enriquecido em ^{235}U em relação à ^{238}U (INB, 2012), contudo é importante ressaltar que em condições normais, não haveria tempo hábil para o decaimento do U originado na usina, gerar isótopos radiogênicos de Pb.

O quarto intervalo está associado, exclusivamente a zona mais distal, e também está vinculada às maiores concentrações de Co Cr, Mn, Pb e parcialmente Cu. A zona distal se caracteriza por uma mudança na granulometria do sedimento e uma modificação de profundidade do assoalho marinho. Soma-se a esse fato a modificação de temperatura, velocidade e turbidez da água em contraste aos causados pelo efluente de arrefecimento da usina, na porção média da enseada da Ribeira.

A modificação de parâmetros físicos pode funcionar como uma barreira geoquímica permitindo a precipitação dos metais. Também é uma região de convergência de correntes, que pode influenciar em uma mistura de metais de diferentes fontes.

O quarto intervalo está ligado às concentrações de Co, Cu, Cr, Mn e Pb e, em menor proporção ao U, o que reforça o conceito de barreira geoquímica, pois Cu, Mn e U têm alta mobilidade, além de Mn e U se tornarem mais imóveis quanto mais oxidante for o meio (GOLDSCHMIDT, 1958).

Às diversas possíveis fontes antrópicas da enseada da Ribeira somam-se as unidades litológicas do Terreno Oriental, principalmente as associadas ao Complexo Paraíba do Sul (CPRM, 2000), pois o quarto intervalo tem como termo menos radiogênico valores correspondentes ao encontrado por Souza (2011) para mármore do domínio Cambuci, embora não haja afloramentos dessa unidade na área. Os termos intermediários têm assinaturas que se equiparam a rejeitos industriais identificados por Aily (2001). Enquanto os termos mais radiogênicos não têm correlação com a literatura disponível.

Apesar de ser considerado como mistura, o quarto intervalo indica que existe uma fonte mais radiogênica contribuindo com as concentrações de metais disponíveis. Uma possibilidade são os efluentes da usina (CNAAA). A contribuição da usina, não necessariamente, implica em incremento de isótopos ao meio, mas sim no fracionamento isotópico decorrente do gradiente térmico, assim como identificado por Gomes et al. 2011 e

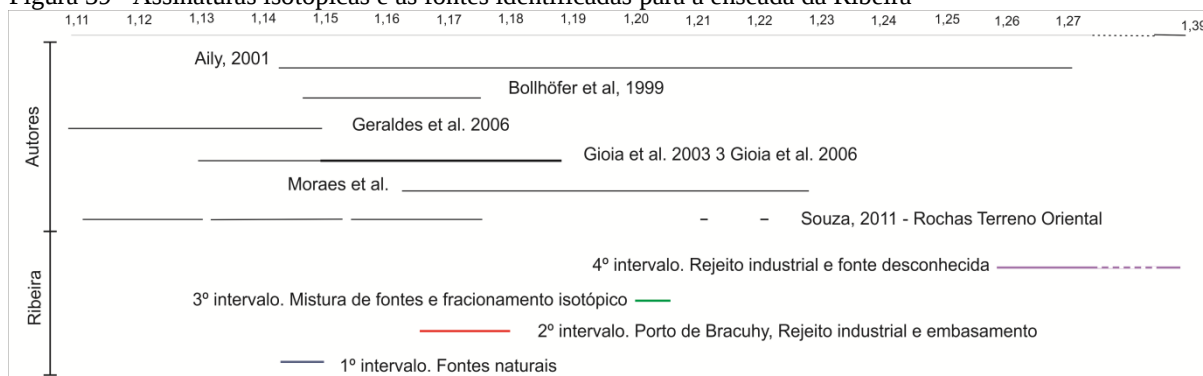
Gomes et al. 2014.

O fracionamento isotópico obedece aos processos: (i) equilíbrio entre reações isotópicas com redistribuição de isótopos em diferentes moléculas; (ii) processos cinéticos irreversíveis, ligado a composição isotópica do reagente e do produto e; (iii) processos físico-químicos cuja difusão ou evaporação/precipitação são controlados pela relação entre diferença de massa e temperatura ou concentração (BURDIGE, 2006), sendo este último o processo de maior influência na enseada da Ribeira.

A ação da corrente de turbidez e da temperatura pode diluir as concentrações de metais ao longo de uma faixa bem definida com direção NW-SE, gerar o fracionamento isotópico e reconcentrarem os metais de forma enriquecida ao redor desta faixa (caracterizada como porção média). Essa interpretação é embasada pela descrição de Chester (2000) quanto aos mecanismos de distribuição de elementos traços, que englobam as fontes, remoção dos elementos, a circulação superficial e os ciclos de suspensão e ressuspensão com a redistribuição interna de sedimento, que segundo Luoma e Rainbow (2008) também pode ocorrer por influência de variações sazonais.

Portanto as análises isotópicas indicam as seguintes fontes (Figura 39): Naturais (rochas do embasamento); Rejeito industrial que inclui porto Bracuhy e estaleiro; Mistura de fontes, natural – antrópico.

Figura 39 - Assinaturas isotópicas e as fontes identificadas para a enseada da Ribeira



Fonte: A autora, 2015

10.5. Conclusões Parciais

A corrente marinha pode ser responsável pela distribuição dos metais que são

fornecidos à enseada, sendo elementos de origem natural (Ni, Sr e S) e antrópica (demais elementos). Enquanto a fração sedimentar fina é responsável pela fixação desses elementos.

A influência de atividades antrópicas na enseada inclui o incremento de metais e na dinâmica de dispersão dos metais analisados, bem como na modificação do regime sedimentar e comportamento geoquímico dos mesmos.

Os efluentes da CNAAA têm influência muito acentuada quanto ao retrabalhamento, dispersão e precipitação de metais, tanto pela elevação da temperatura, quanto pela turbidez gerada com suspensão e ressuspensão de material particulado.

Zonas de mistura e acumulação de metais na saída da enseada foram observadas e são controladas por barreira geoquímica formada pelos efluentes da CNAAA e corpos de águas vizinhos.

As fontes de metais são: embasamento rochoso, por intemperismo das rochas e deságue dos rios; Portos e empreendimentos localizados na costa e porto de Bracuhy, além de efluentes domésticos e combustíveis em geral.

A partir dos dados analisados é possível fazer as seguintes associações para concentrações de metais:

- O fator 1 corresponde a precipitação de elementos controlados pela morfologia e condições redox do meio.
- As fontes dos metais corresponde ao fator 2 controlado pelo comportamento geoquímico desses metais.
- O fator 3 corresponde ao método analítico que é influenciado pelo limite de detecção que não foram obtidas em várias amostras.

As seguintes interpretações foram obtidas para os dados isotópicos e concentrações de metais:

- 1º Intervalo – Fontes naturais, ligado a Ni, Sr, V e Zn.
- 2º Intervalo – Porto de Bracuhy através de rejeito industrial, gasolina e embasamento (com contribuição dos rios), relacionado a Cd, Co, Cu, Ni, Pb, S, V e Zn.
- 3º Intervalo – Mistura de fontes de metais e fracionamento isotópico gerados pelos efluentes da usina.
- 4º Intervalo – Rejeito industrial e uma fonte não identificada, tem associação com Co, Cu, Cr, Mn e Pb.