

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CAMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA - PGEAGRI

GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO DO PANTANAL BRASILEIRO

MARCELO BEVILACQUA REMOR

CASCAVEL – PARANÁ – BRASIL

2017

MARCELO BEVILACQUA REMOR

GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO DO PANTANAL BRASILEIRO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

Co-orientador: Prof. Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis

CASCADEL - PARANÁ - BRASIL

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

R289g

Remor, Marcelo Bevilacqua
Geoquímica do Sedimento do Pantanal Brasileiro. / Marcelo Bevilacqua
Remor.— Cascavel, 2017.
42 p.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Cesar Sampaio

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus
de Cascavel, 2017
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Agrícola, área
de Concentração em Recursos Hídricos e saneamento Ambiental

1. Elementos-traço. 2. Carbono orgânico. 3. Eutrofização. 4. Planície
aluvial. I. Sampaio, Silvio Cesar. II. Universidade Estadual do Oeste do
Paraná. III. Título.

CDD 20.ed. 550.9

550.90981

Ficha catalográfica elaborada por Rosângela A. A. Silva – CRB 9ª1810

MARCELO BEVILACQUA REMOR

Geoquímica do Sedimento do Pantanal Brasileiro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Recursos Hídricos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Silvio César Sampaio

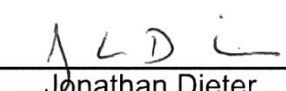
Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Marcio Antonio Vilas Boas

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Ralphe Rinaldo dos Reis

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Jonathan Dieter

Universidade Federal do Paraná (UFPR)


Jiam Pires Frigo

Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Cascavel, 17 de fevereiro de 2017

BIOGRAFIA

Marcelo Bevilacqua Remor, possui graduação em Tecnologia em Gerenciamento Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2008), mestrado em Conservação e Manejo de Recursos Naturais, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE (2013). Atualmente cursa doutorado no programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola, Área de concentração: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental na Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE.

*Somos a memória que temos e a
responsabilidade que assumimos. Sem
memória não existimos, sem responsabilidade
talvez não mereçamos existir.*

(José Saramago)

*Aos meus familiares, em especial a minha mãe
Rosane Bevilacqua e aos meus avós
Laurindo Angelim Bevilacqua e Albina Bevilacqua
que sempre me apoiaram incondicionalmente em
todas as etapas da minha vida.*

Vocês serão, sempre, meus exemplos

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior;

Ao 6º Distrito Naval da Marinha do Brasil, pelo apoio logístico na realização da coleta de sedimento;

À Deltares – Utrecht, por ter aberto as portas e realizado as análises físico-químicas no sedimento;

Ao meu orientador professor Dr. Silvio César Sampaio que, em todo este período de convivência, sempre me apoiou e me deu liberdade para que eu escolhesse os caminhos que me eram mais interessantes no desenvolvimento da pesquisa. A ele serei eternamente grato pelos ensinamentos, conversas e “puxões de orelha” que muito contribuíram para a minha formação científica, profissional e pessoal.

Aos meus professores, que construíram este trabalho comigo e possibilitaram com muita paciência que eu superasse minhas deficiências, propondo novos rumos que me ensinando como se faz ciência. Neste momento, peço-lhes humildemente desculpas por aquilo que consciente ou inconscientemente fiz e que possa ter desagradado ou chateado, pois, infelizmente, as relações humanas produzem fatos desta natureza.

Aos professores componentes da banca examinadora: Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis, Dr. Jiam Pires Frigo, Dr. Marcio Antônio Vilas Boas e Dr. Jonathan Dieter, por terem aceitado o convite de participar e contribuir com seus conhecimentos para melhoria do trabalho.

Aos amigos conquistados ao longo da vida, por todas os momentos alegres que passamos juntos e os momentos de dificuldades que não seriam superados sem o apoio deles.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade de realizar um doutoramento de qualidade e com destaque no mercado de trabalho.

A todos que estão nestas linhas e a alguém que eventualmente posso ter esquecido,

MUITO OBRIGADO!

GEOQUÍMICA DO SEDIMENTO DO PANTANAL BRASILEIRO

RESUMO

As planícies aluviais apresentam elevado potencial de transformação dos nutrientes, entretanto, o seu acúmulo em níveis críticos gera a degradação do ecossistema. O regime hidrológico que controla a dinâmica de nutrientes nas planícies aluviais, é muito sensível às mudanças no uso e ocupação do solo ou por mudança no padrão climático. Nesse contexto, o presente estudo tem por objetivo reconstruir o histórico do acúmulo de nutrientes e da eutrofização do Pantanal brasileiro, identificando os fatores e/ou fenômenos que influenciaram essas variáveis. Perfis de sedimento foram coletados em lagoas com ligações permanentes ao curso principal dos rios Paraguai, São Lourenço e Cuiabá. Os perfis de sedimento foram fatiados em intervalos uniformes de dois centímetros e as quantificações do carbono orgânico total e nitrogênio total foram realizadas por leituras em analisador elementar CNS. A quantificação do fósforo foi realizada por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente. Observou-se que o carbono orgânico total no sedimento do Pantanal brasileiro é principalmente de origem alóctone, sendo o nitrogênio e o fósforo os nutrientes limitantes da produtividade no sistema, cuja origem são as práticas agrícolas na bacia de drenagem. O estabelecimento de valores geoquímicos de referência é indispensável para determinar o real estado de contaminação dos solos e sedimentos. Entretanto, não existe consenso científico quanto à metodologia de determinação destes valores. Nesse sentido, esta pesquisa busca estabelecer os valores geoquímicos de referência dos sedimentos do Pantanal brasileiro a partir do método integrado, a fim de identificar a metodologia de cálculo mais apropriada para a região. A utilização dos métodos integrados, principalmente a utilização de estatística não paramétrica, demonstrou-se útil para determinar, de forma confiável, os valores geoquímicos de referência. Sendo assim, os autores recomendam o uso de métodos integrados para que se estabeleçam os valores geoquímicos de referência para outros pontos no Pantanal brasileiro.

PALAVRAS-CHAVE: elementos-traço; carbono orgânico; eutrofização; planície aluvial.

SEDIMENT GEOCHEMISTRY IN BRAZILIAN PANTANAL

ABSTRACT

Floodplains have a high potential for nutrients transformation, however, when they accumulate at critical levels, generates an ecosystem degradation. The hydrological regime that controls nutrient dynamics in floodplains it is very responsive to changes in soil use and soil occupation or by changes climate pattern. In this context, this research aimed at reconstructing the history of nutrient accumulation and eutrophication of the Brazilian Pantanal, identifying the factors and/or phenomena that have influenced those variables. The sedimentation cores were collect in ponds that showed permanent connections to the main channel of Paraguai, São Lourenço and Cuiabá Rivers. The sediment cores were sliced in two-centimeter uniform intervals and quantification of total organic carbon and total nitrogen were carried out by readings in CNS elemental analyzer. Quantification of phosphorus was carried out by mass spectroscopy by inductively coupled plasma. The organic carbon in sediment of Brazilian Pantanal is mainly from allochthonous origin, being the nitrogen and phosphorus nutrients limiting of the productivity in the system, elements whose origins are agricultural practices in the drainage basin. The establishment of geochemical background is indispensable to determine the actual state of soils and sediments contamination. However, there is no scientific consensus about the methodology to determine those values. In this sense, this paper has established the geochemical background in Brazilian Pantanal sediments, based on the integrated method, in order to identify the appropriate calculation methodology for that region. The use of integrated methods, mainly the non-parametric statistics, has proved be useful in reliably determining geochemical reference values. Therefore, the authors recommend integrated methods to establish the geochemical background for others points in the Brazilian Pantanal.

KEYWORDS: trace elements; organic carbon; eutrophication; floodplain.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Planícies aluviais	4
3.2 Pantanal brasileiro	5
3.3 Eutrofização	6
3.4 Elementos-traço.....	8
REFERÊNCIAS	9
ARTIGO 1: NUTRIENTES NO SEDIMENTO DO PANTANAL BRASILEIRO	13
1 INTRODUÇÃO	13
2 MATERIAL E MÉTODOS	14
2.1 Coleta e preparação das amostras	14
2.2 Análise das amostras.....	16
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4 CONCLUSÕES	21
REFERÊNCIAS	22
ARTIGO 2: VALORES DE REFERÊNCIA GEOQUÍMICOS DO SEDIMENTO NO PANTANAL BRASILEIRO	25
1 INTRODUÇÃO	25

2	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
2.1	Área de estudos.....	26
2.2	Coleta e preparação das amostras.....	27
2.3	Análises dos elementos químicos.....	28
2.4	Análise dos dados.....	28
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4	CONCLUSÕES.....	34
	REFERÊNCIAS.....	35
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
	APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR ARTIGO 2.....	38

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 2

Tabela 1	Cálculo dos valores de referência geoquímicos do sedimento do Pantanal brasileiro	32
Tabela 2	Valores de referência geoquímicos do sedimento no Pantanal brasileiro e valor de referência geoquímico global – VRGG, em ppm.....	33

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

- Figura 1** Localização da área de estudo, e coleta dos perfis. 15
- Figura 2** Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Caracará no rio Paraguai. 17
- Figura 3** Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Base do IBAMA, no rio São Lourenço. 18
- Figura 4** Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Ferradura no rio Cuiabá. 19

ARTIGO 2

- Figura 1** Localização da área de estudo e coleta dos perfis. 27
- Figura 2** Análise de componentes principais dos elementos químicos no sedimento do Pantanal brasileiro. 31

1 INTRODUÇÃO

O Pantanal brasileiro é a maior área inundada de água doce do mundo. Em função da sua rica biodiversidade e por ser importante para o ciclo biogeoquímico de diversos elementos, é considerado Reserva da Biosfera pela UNESCO, desde 2000. Abriga inúmeras espécies de plantas e animais, muitas delas endêmicas. O pulso de inundação é o fator que regula a ecologia e as atividades antrópicas da região. As características singulares o tornaram objeto de estudo, principalmente de cunho taxonômico e ecológico.

Em 1970, iniciou-se a expansão das fronteiras agrícolas brasileiras, impulsionadas pelo governo militar. As mudanças no uso do solo do planalto adjacente ao Pantanal brasileiro causaram e ainda causam inúmeros impactos ao frágil ecossistema. Os solos da região são facilmente erodidos, causando em muitos casos voçorocas que carregam terra para dentro dos corpos hídricos, depositando-a em ambientes de baixa energia e causando o assoreamento, como é caso da região baixa do rio Taquari (MS). Com o assoreamento de parte dos rios da região, começam a aparecer áreas permanentemente inundadas, causando impactos ambientais e socioeconômicos. Os nutrientes e produtos químicos utilizados na agropecuária, adsorvidos ao solo, entram no sistema causando desequilíbrio na biota aquática e no fluxo de energia do ecossistema.

Outra atividade que impacta a região do Pantanal brasileiro é a mineração de ouro. Na separação do ouro é utilizado o mercúrio, em um processo conhecido como amalgamação. O mercúrio é um elemento tóxico à biota e extremamente volátil, o que facilita sua dispersão no ambiente. Estudos mostram que a região norte do Pantanal, principalmente aquela próxima à cidade de Poconé (MT), apresenta os maiores valores de mercúrio ligado ao sedimento.

Registros sobre poluição com nutrientes, poluentes orgânicos e elementos-traço são preservados em vários tipos de depósitos naturais, especialmente em camadas de gelo polar, na turfa *peat bog* e em sedimentos aquáticos. Os depósitos de gelo propiciam um registro de poluição fóssil mais detalhado, enquanto as turfas e os sedimentos são depositados lentamente, tornando-se registros mais compactos.

Considerando-se períodos mais recentes da atividade humana, os sedimentos aquáticos encontrados são os arquivos ambientais mais usados para a avaliação da contaminação antropogênica, pois congrega os componentes de contaminação oriundos da atmosfera, solo e água. Este aporte dos contaminantes pode ocorrer a partir de fontes pontuais (facilmente identificadas e monitoradas, como o efluente de indústrias) ou difusas (difíceis de serem determinadas e quantificadas, como as áreas agrícolas).

No Brasil, as planícies aluviais do rio Amazonas e do rio Paraguai (Pantanal) se destacam por seu tamanho, diversidade de espécies que abrigam e pelos processos que realizam, como a ciclagem de nutrientes. Embora possuam grande importância ambiental e econômica, poucos estudos foram realizados nessas regiões, principalmente pela dificuldade de acesso. Estudos em perfis de sedimentos são pouco realizados no Pantanal. Esse tipo de estudo é importante, pois é uma das poucas formas de se observar a evolução dos eventos e fenômenos que impactam o ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Identificar alterações na geoquímica do Pantanal brasileiro e correlacioná-las às mudanças no uso do solo e outras ações antrópicas perpetradas na região nos últimos 150 anos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a distribuição de nutrientes em perfis de sedimento, identificando alterações no processo de eutrofização natural de três lagoas do Pantanal brasileiro;
- Determinar os valores de referência geoquímicos no sedimento do Pantanal brasileiro;
- Avaliar a distribuição dos elementos-traço em perfis de sedimento de três lagoas do Pantanal brasileiro;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Planícies aluviais

As planícies aluviais são áreas periodicamente inundadas e são caracterizadas por constituir um mosaico de ambientes aquáticos, semiaquáticos e terrestres interligados. Elas estão entre os ecossistemas continentais mais produtivos e heterogêneos. Em escala global, ocupam uma área maior que 2×10^6 km², equivalente a 1,3 % da superfície terrestre do planeta. Estas áreas demonstram forte alteração e degradação em função do aumento da densidade populacional humana.

Na Europa e na Ásia entre 60 e 99% da área ribeirinha são intensamente cultivadas ou urbanizadas, o que força o aumento dos fluxos de nutrientes e contaminantes associados ao sistema aquático. Nos últimos anos, tornou-se evidente que a poluição das planícies aluviais prejudicou gravemente a integridade da água doce e dos ecossistemas costeiros, representando séria ameaça para a segurança alimentar, saúde humana e ambiental (ATAPATTU; KODITUWAKKU, 2009).

As atividades antrópicas como desmatamento durante o último milênio, as medidas de proteção contra inundações adotadas desde a Idade Média e a construção de barragens para instalação de usinas hidrelétricas no século passado, mudaram fortemente características de escoamento e dinâmicas de várzea, ao longo da maioria dos rios na Europa (WILLIAMS, 2000). Um exemplo que demonstra os impactos provocados nos últimos dois séculos é a seção do rio Danúbio no Parque Nacional Donau-Auen, localizado entre a Áustria e Eslováquia. Até 1830, essa seção representou um sistema com complexa rede de canais retos e sinuosos. Devido à migração do canal principal e as diferentes formas de inundação de várzea, os sistemas geralmente apresentam grande variedade de processos erosivos e deposicionais, associados a frações de sedimentos específicos. No longo prazo, tais planícies aluviais geralmente permaneceram em equilíbrio dinâmico de processos de assoreamento e erosão. Porém, com a canalização do rio para o transporte e proteção contra inundações iniciada em 1830 e concluída em 1875, a relação erosão e deposição diminuí consideravelmente. Isso resultou em rebaixamento significativo dos níveis de água no canal do rio principal e do lençol freático (HOHENSINNER et al., 2008).

Os esforços internacionais têm demonstrado o valor da conservação das zonas húmidas, especialmente para a proteção de diversas espécies aquáticas e para a manutenção de recursos hídricos, fundamental para as populações humanas. Atualmente,

vastas zonas húmidas tropicais são reconhecidas pelo papel único que desempenham em ciclos biogeoquímicos globais, particularmente na produção e sequestro de gases de efeito estufa (MITSCH et al., 2009). As mudanças globais na temperatura ou aumento da variabilidade no ciclo da água, como previstos no Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC AR4), podem colocar os ecótonos de zonas húmidas em risco substancial (BATES; KUNDZEWICZ; PALUTIKOF, 2008). Poucos paleoregistros em profundidade de zonas húmidas tropicais inalteradas estão disponíveis, para avaliar a resposta destes sistemas sensíveis a perturbações climáticas conhecidas do Quaternário (DONNERS et al., 2005).

O radionuclídeo ^{210}Pb tem sido utilizado em estudos sobre dinâmicas de sedimentação, fornecimento de nutrientes e contaminantes em ambientes como lagos (MORTENSEN et al., 2004; TRABELSI et al., 2012), mares (BARSANTI et al., 2011; BASILE et al., 2011), estuários (DÍAZ-ASENCIO et al., 2009), e planícies aluviais (TAMTAM et al., 2011; NAVRATIL et al., 2012). Destaca-se, neste estudo, as planícies aluviais, cuja taxa de sedimentação regula o acúmulo de nutrientes e contaminantes associados aos sedimentos. O enriquecimento dos sedimentos superficiais e a potencial remobilização de elementos-traço para o sistema são reconhecidos como consequências desse fenômeno (WALLING; OWENS, 2003). As planícies aluviais são sistemas singulares e diferem umas das outras por possuírem características climáticas, geomorfológicas e ações antrópicas distintas.

3.2 Pantanal brasileiro

O Pantanal brasileiro é a maior zona úmida de água doce do mundo (HECKMAN, 1998). É considerado na Constituição Federal de 1988 como Patrimônio Nacional e definido como Reserva da Biosfera pela UNESCO no ano de 2000. Está localizado na bacia hidrográfica do rio Paraguai e possui como os principais afluentes, além do rio Paraguai, os rios Cuiabá, Itaquira, Taquari, Negro e Miranda.

O rio Paraguai nasce em território brasileiro e sua região hidrográfica abrange uma área de 1.095.000 km², sendo 33% no Brasil (363.446 km²) e o restante na Argentina, Bolívia e Paraguai. O relevo da Bacia do Rio Paraguai apresenta a mesma característica da região Centro Oeste brasileira. Na horizontalidade dos topos dos chapadões, não há uma separação nítida nos divisores de água. A bacia compreende uma grande depressão e o Pantanal, tendo em seu entorno, no lado brasileiro, terras soerguidas constituídas de um planalto formado por depressões, patamares e depressões interpatamares. Os solos das partes elevadas são compostos principalmente por latossolos e areias quartzosas, enquanto nas áreas com relevo movimentado predominam os podzólicos e nos trechos de maior

rugosidade e bordas do planalto sobressaem solos litólicos e cambissolos (MATO GROSSO DO SUL, 1999). No Pantanal, predominam os solos glei e as lateritas hidromórficas.

O clima predominante é tropical úmido (AW), segundo classificação de Koppen, caracterizado por estação chuvosa no verão e seca no inverno. A temperatura se acentua do sul para o norte da bacia. A precipitação é mais intensa na porção norte da bacia, podendo ultrapassar 2000 mm ano^{-1} , enquanto na porção sul, em alguns lugares atinge aproximadamente 1000 mm ano^{-1} .

A população do Alto Paraguai é composta por 1. 839. 050 habitantes, compreendendo 76 municípios, sendo 31 no estado de Mato Grosso do Sul e 45 em Mato Grosso, estando neste último as maiores aglomerações urbanas, incluindo a capital, Cuiabá.

Sequências estratigráficas de grandes lagos do Pantanal podem fornecer uma lente única, através da qual, a resposta das zonas húmidas tropicais às mudanças ambientais podem ser visualizadas. As primeiras tentativas de exploração foram dissuadidas por condições adversas ao longo da fronteira brasileira e a investigação científica na região teve início somente no século XX. Mapas do século XVI descrevem o Pantanal como um único grande lago. Levantamentos realizados posteriormente revelaram que milhares de lagos pontilham a paisagem do Pantanal (ASSINE; SOARES, 2004). Conjuntos de dados limnológicos do Pantanal, geralmente ausente, limitam a compreensão dos lagos e suas ligações com a várzea do rio Paraguai.

O Pantanal vem sofrendo impactos com as ações antrópicas, principalmente da agropecuária. A rápida e desordenada expansão da atividade agropecuária, iniciada em meados da década de 1970, no planalto da Bacia do Rio Taquari, intensificou a entrada de sedimentos na Planície Pantaneira, dando origem ao mais grave problema ambiental e socioeconômico do Pantanal. O assoreamento do leito do Rio Taquari no seu baixo curso fez com que milhares de km^2 de terras localizadas no Pantanal passassem a ficar inundadas permanentemente, acarretando sérios impactos ambientais e socioeconômicos. Outra ameaça da agropecuária para o Pantanal são os resíduos de pesticidas. As causas da queda da produção pesqueira, que constitui importante atividade socioeconômica da bacia. Os impactos ambientais e socioeconômicos não se limitam somente a bacia do rio Taquari, mas se estendem por toda a região do Pantanal, decorrentes da ineficiência do planejamento para sustentabilidade dos recursos naturais desse importante bioma.

3.3 Eutrofização

Possivelmente a mudança mais significativa em ecossistemas aquáticos de todo o mundo é a eutrofização antrópica (SCHINDLER, 2012), sendo desencadeada pelo

enriquecimento artificial dos ecossistemas com fósforo e nitrogênio. Esse processo é causado, principalmente, pelo despejo de esgoto doméstico, excremento de animais e fertilizantes minerais utilizados em práticas agrícolas, nos ambientes aquáticos (SCHINDLER, 2012). Dois paradigmas sugerem que a produção primária dos ecossistemas aquáticos é limitada por apenas um nutriente, sendo esse o gatilho da eutrofização. Nos ambientes aquáticos continentais a eutrofização seria causada pela disponibilidade de fósforo, em contraponto, a eutrofização de ambientes marinhos seria causada pelo nitrogênio (GOODDY et al., 2016). No entanto, existem evidências de eutrofização causada por nitrogênio em ambientes continentais (MISCHLER; TAYLOR; TOWNSEND, 2014) e por fósforo em ambientes costeiros (BURSON et al., 2016). Além de casos que comprovam que tanto o fósforo quanto o nitrogênio são responsáveis pela eutrofização (PAERL et al., 2014).

A alta produtividade e as taxas de processamento das planícies aluviais fornecem alto potencial de transformação dos nutrientes. Ainda assim, o acúmulo desses elementos, devido ao aumento das cargas, pode atingir níveis críticos e levar à degradação desses ecossistemas (VERHOEVEN et al., 2006). À medida que o regime hidrológico controla a dinâmica de nutrientes e os processos de transformação, as planícies aluviais tornam-se muito sensíveis a mudanças hidrológicas, induzidas pela regulação do fluxo ou por mudança no padrão climático.

A capacidade de remoção de nutrientes das planícies aluviais é atribuída principalmente a processos como a desnitrificação e a absorção pela vegetação, bem como à sedimentação (VERHOEVEN et al., 2006). A maioria desses processos engloba os ciclos biogeoquímicos e interação dos nutrientes com outros elementos. demonstram a inserção do ferro e enxofre na ciclagem microbiana do nitrogênio, enquanto Walling e Owens (2003) demonstram interações entre fósforo e contaminantes em sedimentos de planícies aluviais.

Partes dos nutrientes são adsorvidos por partículas orgânicas e inorgânicas que acabam sedimentando em ambientes de baixa energia, formando registros históricos das condições geoquímicas do ambiente. Portanto, os sedimentos podem agir como um registro do impacto humano nas áreas onde a formação de camadas consecutivas se processe de forma imperturbável (ZALEWSKA et al., 2015) como nas planícies aluviais. Os registros históricos sedimentares possibilitam a identificação de mudanças ambientais significativas (LI et al., 2012). A taxa de sedimentação associada à concentração de nutrientes no sedimento indica as alterações ocorridas no ambiente aquático, como alteração no regime hidrológico, aumento ou redução da produção primária, construções de barragens e entrada de contaminantes; no ambiente terrestre indica as mudanças no uso e ocupação do solo da bacia de drenagem do corpo hídrico em estudo (AYRAULT et al., 2012).

A forma mais segura de identificar se a eutrofização, do local em estudo, possui influência antrópica ou natural é a realização de estudo de longa duração e em perfis de

sedimentos, porquanto, a partir desses métodos, pode-se inferir e quantificar a real carga de nutrientes provenientes de origem antrópica e natural.

3.4 Elementos-traço

A concentração de elementos-traço em sedimentos está diretamente ligada à configuração geológica e às atividades antrópicas (WIJAYA et al., 2013). As concentrações naturais de elementos-traço em estudos ambientais são comumente chamados de "valores de referência geoquímicos". Entretanto, atividades humanas como agricultura, mineração, urbanização, tráfego, atividade industrial, estações de tratamento de águas residuais, aterros de resíduos, entre outras, aumentam as concentrações de elementos-traço em solos e sedimentos acima dos valores de referência geoquímicos (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015). Desta forma a concentração dos elementos-traço em sedimento merece atenção devido à sua toxicidade, persistência e bioacumulação (LI et al., 2013).

Índices de qualidade são amplamente utilizados para avaliar o estado de contaminação dos sedimentos aquáticos por elementos-traço (SAEEDI; JAMSHIDI-ZANJAN, 2015). Entre eles, podem ser citados: *enrichment factor* (HAKANSON, 1980), *Potential Ecological Risk Index* (FIORI et al., 2013), *pollution load index* (MAFTEI; IANCU; BUZGAR, 2014) e *geoaccumulation index* (HANIF et al., 2016). Entretanto, esses índices consideram apenas a concentração total dos elementos-traço, negligenciando, assim, o potencial de mobilidade e biodisponibilidade. As diferentes frações de elementos-traço em sedimentos fornecem informações mais precisas sobre a contaminação, potencial de mobilidade e biodisponibilidade (SAEEDI et al., 2013).

Procedimentos de extração sequencial dos elementos-traço em sedimentos permitem a identificação de frações biodisponível e residual, com a vantagem de caracterizar as diferentes frações lábeis desses elementos. Estes procedimentos são ferramentas úteis para estudar a origem, o destino, a biodisponibilidade e a cinética de elementos-traço adsorvidos em sedimentos (LELEYTER et al., 2012). Entretanto, os procedimentos de extração sequencial apresentam alto custo, pois é necessário realizar entre quatro e oito extrações aplicando-se diferentes reagentes na mesma amostra, consumindo recursos. Outra forma de avaliar a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos-traço é a extração por meio de ácidos fracos a frio, que simula o processo de remoção destes elementos em sedimentos, isolando sua fase não residual. A solução de HCl é um dos reagentes mais utilizados nesta técnica. Leleyter et al. (2012) demonstraram que a utilização do HCl ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$) em sedimentos fluviais é suficiente para avaliar a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos-traço.

Os índices de qualidade utilizam os valores de referência geoquímicos para determinar a efetiva contribuição das atividades humanas nas concentrações de elementos-traço em sedimentos. Diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para determinar os valores de referência geoquímicos. Os métodos são geralmente classificados em direto ou indireto, há também aqueles que integram as duas formas (DUNG et al., 2013). Os métodos diretos utilizam as médias ou medianas das concentrações dos elementos-traço em amostras da era pré-industrial ou de áreas preservadas, para estimar os valores de referência (GALUZSKA; MILASZEWSKI, 2011). Em contrapartida, os métodos indiretos utilizam grande número de amostras, ferramentas estatísticas e análise espacial para separar, dentro do conjunto de dados, os valores de referência geoquímicos dos valores referente à contaminação antropogênica (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015). O uso de métodos diretos é criticado por: 1) requerer conhecimento especializado da área de amostragem, podendo haver subjetividade na seleção de amostras e incerteza quanto ao real estado de preservação da área (GALUZSKA; MIGASZEWSKI, 2011); 2) não considerar a variabilidade e a distribuição natural dos elementos-traço nos solos e sedimentos. Os métodos indiretos apresentam alto custo, exigem grandes quantidades de amostras e análises e não representam as concentrações reais, pois os dados estão muitas vezes sujeitos a tratamentos estatísticos. Nesse sentido, os métodos integrados que combinam abordagens diretas e indiretas demonstram maior conveniência e confiabilidade.

A melhor metodologia para obtenção dos valores de referência geoquímicos em planícies aluviais é a utilização de perfis de sedimento, pois, por esse método, é possível quantificar a concentração dos elementos-traço na área de estudo em períodos anteriores à revolução industrial, inferindo que esses valores são de origem geogênica. Sendo assim, os valores de concentração maiores que os valores de referência geoquímicos são de origem antropogênica.

REFERÊNCIAS

- ASSINE, M. L.; SOARES, P. C. Quaternary of the Pantanal, west-central Brazil. **Quaternary International**, v. 114, p. 23–34, 2004.
- ATAPATTU, S. S.; KODITUWAKKU, D. C. Agriculture in South Asia and its implications on downstream health and sustainability: a review. **Agricultural Water Management**, v. 96, p. 361–373, 2009.
- AYRAULT, L. E.; CLOAREC, S.; RIANI PRIADI, M. F.; BONTÉ, C.; GÖPEL, P. C. H.; Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical

- perspective. **Chemosphere**, v. 87, p. 902-910, 2012. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2012. 01. 043.
- BARSANTI, M.; DELBONO, I.; SCHIRONE, A.; LANGONE, L.; MISEROCCHI, S.; SALVI, A.; DEFANTI, R. Sediment reworking rates in deep sediments of Mediterranean Sea. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 2959-2970, 2011.
- BASILE, S.; BRAI, M.; RIZZO, S.; SPANÒ, M.; TRANCHINA, L. Cycli influences on the heavy metal chronology in a Central Mediterranean area (Palermo Gulf, Italy). **Journal Soils Sediments**, v. 11, p. 174-184, 2011.
- BATES, B. C.; KUNDZEWICZ, W. U. S.; PALUTIKOF, J. P. (eds.). **Climate change and water. Technical paper of the intergovernmental panel on climate change**. Geneva: IPCC Secretariat, 2008. 210 p.
- BURSON, A.; STOMP, M.; AKIL, L.; BRUSSAARD, C. P. D.; HUISMAN, J.; Unbalanced reduction of nutrient loads has created an offshore gradient from phosphorus to nitrogen limitation in the North Sea. **Limnol. Oceanogr.**, v. 61, p. 869–888. 2016. DOI: 10. 1002/lno. 10257.
- DÍAZ-ASENCIO, M.; ALONSO-HERNÁNDEZ, C. M.; BOLANOS-ÁLVAREZ, Y.; GÓMEZ-BATISTA, M.; PINTO, V.; MORABITO, R.; HERNÁNDEZ-ALBERNAS, J. I.; ERIKSSON, M.; SANCHEZ-CABEZA, J. Á. One century sedimentary record of Hg and Pb pollution in the Sagua estuary (Cuba) Derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. **Marine Pollution Bulletin**, v. 59, p108-115, 2009.
- DONDERS, T. H.; WAGNER, F.; DILCHER, D. L.; VISSCHER, H. Mid- to late-Holocene El Niño-Southern Oscillation dynamics reflected in the subtropical terrestrial realm. NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA, 2005. **Proceedings...** Washington DC.: PNAS, 2005. v. 102, p. 10904–10908.
- DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, p. 335–353, dez. 2013. DOI: 10. 1007/s11157-013-9315-1.
- FIORI, C. S.; RODRIGUES, A. P. C.; SANTELLI, R. E.; CORDEIRO, R. C.; CARVALHEIRA, R. G.; ARAÚJO, P. C.; CASTILHOS, Z. C.; BIDONE, E. D. Ecological risk index for aquatic pollution control: a case study of coastal water bodies from the Rio de Janeiro State, southeastern Brazil. **Geochim. Bras.**, 27, 24-36. 2013. DOI: 10. 5327/Z0102-9800201300010003.
- GALUZSKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**, v. 42, p. 7–17, 2011. DOI: 10. 2478/v10002-011-0002-y.
- GOODDY, D. C.; LAPWORTH, D. J.; BENNETT, S. A.; HEATON, T. H. E.; WILLIAMS, P. J.; SURRIDGE, B. W. J. A multi-stable isotope framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. **Water Res.**, v. 88, p. 623-633, 2016. DOI: 10. 1016/j. watres. 2015. 10. 046.
- HAKANSON, L. Ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. **Water Res.** v. 14, p. 975–1001, 1980. DOI: 10. 1016/0043-1354(80)90143-8.
- HANIF, N.; EQANI, S. A. M. A. S.; ALI, S. M.; CINCINELLI, A.; ALI, N.; IOANNIS A.; KATSOYIANNIS, I. A.; TANVEER, Z. I.; HABIB BOKHARI, H. Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan. **J. Geochem. Explor.**, v. 165, p. 62–70, 2016. DOI: 10. 1016/j. gexplo. 2016. 02. 006.
- HECKMAN, C. W. The seasonal succession of biotic communities in wetlands of the tropical wet-and-dry climatic zone: V. Aquatic invertebrate communities in the Pantanal of Mato Grosso, Brazil. **International Review of Hydrobiology**, v. 18, p. 31-63. 1998. DOI: 10. 1002/iroh. 19980830105.

- HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; MARTÍN, M. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. **Catena**, v. 133, p. 206–214, 2015. DOI: 10.1016/j.catena.2015.05.013.
- HOHENSINNER, S.; HERRNEGGER, M.; BLASCHKE, A. P.; HABEREDER, C.; HAIDVOGL, G.; HEIN, T.; JUNGWIRTH, M.; WEIR, M. Type-specific reference conditions of fluvial landscapes: a search in the past by 3D-reconstruction. **Catena**, v. 75, p. 200–215, 2008.
- LELEYTER, L.; ROUSSEAU, C.; BIREE, L.; BARAUD, F.. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. **J. Geochem. Explor.**, v. 116–117, p. 51–59, 2012. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.03.006.
- LI, F.; HUANG, J.; ZENG, G.; YUAN, X.; LI, X.; LIANG, J.; WANG, X.; TANG, X.; BAI, B. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. **J. Geochem. Explor.**, v. 132, p. 75–, 2013. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.05.007.
- LI, H. B.; YU, S.; LI, G. L.; DENG, H. Lead contamination and source in Shanghai in the past century using dated sediment cores from urban park lakes. **Chemosphere**, v. 88, p. 1161–1169, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.061.
- MAFTEI, A. E.; IANCU, O. G.; BUZGAR, N. Assessment of minor elements contamination in Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity. **J. Geochem. Explor.**, v. 145, p. 25–34, 2014. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.05.001.
- MATO GROSSO DO SUL. Secretária de Meio Ambiente do Mato Grosso do Sul /IMAP. Fundação Estadual de Meio Ambiente Pantanal – FEMAP. **Análise da qualidade da água da bacia do Alto Paraguai**. Campo Grande (MS): SEMA, 1999.
- MISCHLER, J. A.; TAYLOR, P. G.; TOWNSEND, A. R. Nitrogen limitation of pond ecosystems on the plains of eastern Colorado. **PLoS One**, v. 9 n. 5, 2014. e95757. DOI: 10.1371/journal.pone.0095757.
- MITSCH, W. J.; NAHLIK, A.; WOLSKI, P.; BERNAL, B.; ZHANG, L.; RAMBERG, L. Tropical wetlands: seasonal hydrologic pulsing, carbon sequestration, and methane emissions. **Wetlands Ecology and Management**, v. 18, p. 573–586, 2009.
- MORTENSEN, P. B.; SCHLÜTER, L.; JENSEN, A.; AASER, H. F.; HANSEN, K. S. Historical development and past ecological state of two Danish Sallow Lakes. **Journal of Soils Sediments**, v. 4, p. 101–106, 2004.
- NAVRATIL, O.; EVRARD, O.; ESTEVES, M.; AYRAULT, S.; LEFÈVRE, I.; LEGOUT, C.; REYSS, J. L.; GRATIOT, N.; NEMERY, J.; MATHYS, N.; POIREL, A.; BONTÉ, P. Core-derived historical records of suspended sediment origin in a mesoscale mountainous catmint: the River Bléone French Alps. **Journal of Soils Sediments**, v. 12, p. 1463–1478, 2012.
- PAERL, H. W.; XU, H.; HALL, N. S.; ROSSIGNOL, K. L.; JOYNER, A. R.; ZHU, G.; QIN, B. Nutrient limitation dynamics examined on a multi-annual scale in Lake Taihu, China: implications for controlling eutrophication and harmful algal blooms. **J. Freshwater Ecol.**, v. 30, p. 5–24, 2014. DOI: 10.1080/02705060.2014.994047.
- SAEEDI, M.; JAMSHIDI-ZANJAN, A. Development of a new aggregative index to assess potential effect of metals pollution in aquatic sediments. **Ecol. Indic.**, v. 58, p. 235–243, 2015. DOI: 10.1016/j.ecolind.2015.05.047.
- SAEEDI, M.; LI, L. Y.; KARBASSI, A. R.; JAMSHIDI-ZANJAN, A. Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. **Environ. Monit. Assess.** v. 185, p. 1737–1754, 2013. DOI: 10.1007/s10661-012-2664-3.
- SCHINDLER, D. W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proc. R. Soc. B.**, v. 279, p. 4322–4333, 2012. DOI: 10.1098/rspb.2012.1032.

- TAMTAM, F.; BOT, B. L.; DINH, T.; MOMPÉLAT, S.; EURIN, J.; CHEVREUIL, M.; BONTÉ, P.; MOUCHEL, J. M.; AYRAULT, S. A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediment. **Journal of Soils Sediments**, v. 11, p. 852-859, 2011.
- TRABELSI, Y.; GHARBI, F.; GHALI, A. E.; OUESLATI, M.; SAMAALI, M.; ABDELLI, W.; BACCOUCHE, S.; TEKAYA, M. B.; BENMANSOUR, M.; MABIT, L.; M^BBAREK, N. B.; REGUIGUI, N.; ABRIL, J. M. Recent sedimentation rates in Garaet El Ichkeul Lake, NW Tunisia, as affected by the construction of dams and a regulatory sluice. **Journal of Soils Sediments**, v. 12, p. 784-796, 2012.
- VERHOEVEN, J. T. A.; ARHEIMER, B.; YIN, C.; HEFTING, M. M. Regional and global concerns over wetlands and water quality. **Trends in Ecology and Evolution**, v. 21, p. 96-103, 2006.
- WALLING, D. E.; OWENS, P. N. The role of overbank floodplain sedimentation in catchment contaminant budgets. **Hydrobiologia**, v. 494, p. 83–91, 2003.
- WIJAYA, A. R.; OUCHI, A. K.; TANAKA, K.; COHEN, M. D.; Sirirattanachai, S.; Shinjo, R.; Ohde, S. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: implications for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. **J. Geochem. Explor.**, v. 126-127, p. 45–54, 2013. DOI: 10. 1016/j. gexplo. 2012. 12. 009.
- WILLIAMS, M. Dark ages and dark areas: global deforestation in the deep past. **Journal of Historical Geography**, v. 26, p. 28-46, 2000.
- ZALEWSKA, T.; WORÓŃ, J.; DANOWSKA, B.; SUPLIŃSKA, M. Temporal changes in Hg, Pb, Cd and Zn environmental concentrations in the southern Baltic Sea sediments dated with ²¹⁰Pb method. **Oceanologia**, v. 57, p. 32-43, 2015. DOI: 10. 1016/j. oceano. 2014. 06. 003.

ARTIGO 1: NUTRIENTES NO SEDIMENTO DO PANTANAL BRASILEIRO

1 INTRODUÇÃO

Possivelmente, a mudança mais significativa em ecossistemas aquáticos de todo o mundo seja a eutrofização antrópica (SCHINDLER, 2012). O processo é desencadeado pelo enriquecimento artificial dos ecossistemas com fósforo e nitrogênio. Sendo causado, principalmente, pela entrada em ambientes aquáticos de esgoto doméstico, excrementos de animais e fertilizantes minerais utilizados em práticas agrícolas (SCHINDLER, 2012). Dois paradigmas sugerem que a produção primária dos ecossistemas aquáticos é limitada por apenas um nutriente, sendo esse o gatilho da eutrofização. Nos ambientes aquáticos continentais a eutrofização seria causada pela disponibilidade de fósforo, em contraponto, a eutrofização de ambientes marinhos seria causada pelo nitrogênio (GOODDY et al., 2016). No entanto, existem evidências de eutrofização causada por nitrogênio em ambientes continentais (MISCHLER; TAYLOR; TOWNSEND, 2014) e por fósforo em ambientes costeiros (BURSON et al., 2016).

Além de casos que comprovam que tanto o fósforo quanto o nitrogênio são responsáveis pela eutrofização (PAERL et al., 2014). Parte dos nutrientes são adsorvidos por partículas orgânicas e inorgânicas que acabam sedimentando em ambientes de baixa energia, formando registros histórico das condições geoquímicas do ambiente. Portanto, os sedimentos podem agir como um registro do impacto humano nas áreas onde a formação de camadas consecutivas se processe de forma imperturbável (ZALEWSKA et al., 2015).

A concentração de nutrientes no sedimento indica as alterações ocorridas no ambiente aquático, como alteração no regime hidrológico, aumento ou redução da produção primária, construções de barragens e entrada de contaminantes; no ambiente terrestre indica as mudanças no uso e ocupação do solo da região de influência da bacia (AYRAULT et al., 2012). Estudos em perfis de sedimento são utilizado para interpretar os efeitos das alterações antrópicas em ambientes marinhos (ZHOU et al., 2015; PATIRIS et al., 2016), estuários (MARSAN; RIGAUD; CHURCH, 2014), mangues (SANDERS et al., 2016), rios (OLLEY et al., 2013; VREL et al., 2013), lagos (PUTYRSKAYA et al., 2015; BEGY et al., 2016) e planícies aluviais (DU; WALLING, 2012; REMOR et al., 2015).

As planícies aluviais são ambientes importantes para a biodiversidade, além contribuírem para controlar a retenção e transformação de nutrientes em sistemas fluviais (SCHINDLER et al., 2014). O Pantanal brasileiro é a maior zona úmida de água doce do

mundo (HECKMAN, 1998). É considerado na Constituição Federal de 1988 como Patrimônio Nacional e definido como Reserva da Biosfera pela UNESCO no ano de 2000. Está localizado na bacia hidrográfica do rio Paraguai e possui como os principais afluentes, além do rio Paraguai, os rios Cuiabá, Itaquira, Taquari, Negro e Miranda.

O Pantanal abrange uma considerável variabilidade de habitats, conservando grande diversidade de espécies terrestres e aquáticas, sendo o pulso de inundação o principal fator regulador da estrutura das comunidades e do funcionamento do ecossistema pantaneiro (McGLUE et al., 2011).

A alta produtividade e as taxas de processamento das planícies aluviais fornecem alto potencial de transformação dos nutrientes. Ainda assim, o acúmulo desses elementos, devido ao aumento das cargas, pode atingir níveis críticos e levar à degradação desses ecossistemas (VERHOEVEN et al., 2006). À medida que o regime hidrológico controla a dinâmica de nutrientes e os processos de transformação, as planícies aluviais tornam-se muito sensíveis a mudanças hidrológicas, induzidas pela regulação do fluxo ou por mudança no padrão climático.

Neste contexto, o presente estudo tem o objetivo de reconstruir o histórico do acúmulo de nutrientes e da eutrofização do Pantanal brasileiro, identificando os fatores e/ou fenômenos que influenciaram essas variáveis.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparação das amostras

As amostras de sedimento foram coletadas em uma lagoa com ligação permanente à calha principal dos rios: Paraguai (Lagoa Caracará; 10°53'14. 30"S e 57°28'06. 83"O), São Lourenço (Lagoa Base do IBAMA; 17°50'12. 71"S e 57°23'49. 20"O) e Cuiabá (Lagoa Ferradura; 16°31'35. 19"S e 56°23'26. 75"O) (Figura 1).

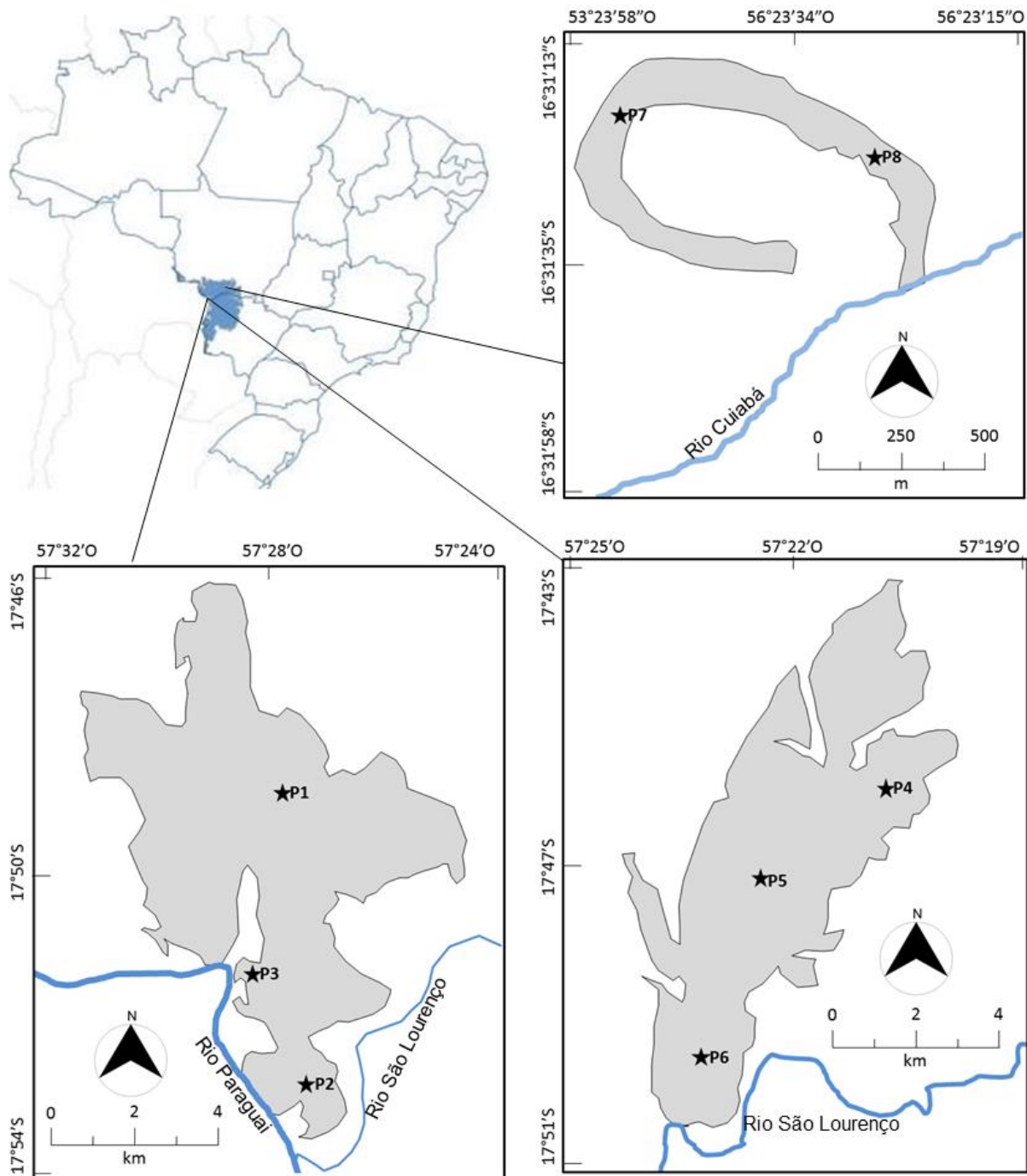


Figura 1 Localização da área de estudo, e coleta dos perfis.

A coleta do sedimento foi realizada em março de 2015. Nas lagoas referentes aos rios Paraguai e São Lourenço foram coletados três perfis de sedimento e na lagoa referente ao rio Cuiabá foram coletados dois perfis, conforme destacados na Figura 1. Os perfis de sedimento foram coletados com auxílio de *handcorers* de policloreto de vinila (PVC), com 60 mm de diâmetro e 1,2 m de comprimento. Os *handcorers* foram cravados perpendicularmente ao sedimento e extraídos de modo a manterem a estrutura do sedimento, por mergulhadores. Imediatamente após a retirada dos *handcorers* do nível do sedimento, as extremidades foram fechadas com rolhas, minimizando a deformação dos

perfis. Os perfis de sedimento extraídos foram fatiados em intervalos uniformes de 2 cm, para a formação das subamostras. As subamostras foram secas à temperatura ambiente em local fechado, ao abrigo do sol, em bandejas de poliestireno expandido, evitando a perda de elementos e compostos voláteis.

2.2 Análise das amostras

A análise do carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foi realizada por meio de um analisador elementar CNS LECO®, utilizando-se alíquotas de 250 mg de sedimento seco. A acurácia da análise foi determinada com auxílio de materiais de referência certificados ISE 921 (sedimento de rio) e obteve-se 98,5% e 95,6% de recuperação para COT e NT, respectivamente.

A extração fósforo total (PT) nas amostras de sedimento foi realizada por via úmida, com ácido fluorídrico (HF). Esse método permitiu a extração de elementos químicos ligados até nas estruturas primárias do sedimento, como o quartzo.

A quantificação do PT no extrato referente à cada amostra foi realizada por meio de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A acurácia da análise foi determinada com auxílio de materiais de referência certificados ISE 921 (sedimento de rio) e obteve-se 96,5% de recuperação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na lagoa Caracará no rio Paraguai foram amostrados três perfis de sedimento, sendo P1 com 30 cm de profundidade, P2 com 38 cm e P3 com 24 cm. A concentração de COT no sedimento da lagoa Caracará (rio Paraguai) manteve-se entre 2 e 4,5% nos três perfis de sedimentos amostrados, sem apresentar picos expressivos (Figura 2). O COT apresentou redução na concentração nos três perfis, sendo encontrados os maiores valores nas amostras com profundidade maior que 20 cm em P1 e P2 e 16 cm em P3.

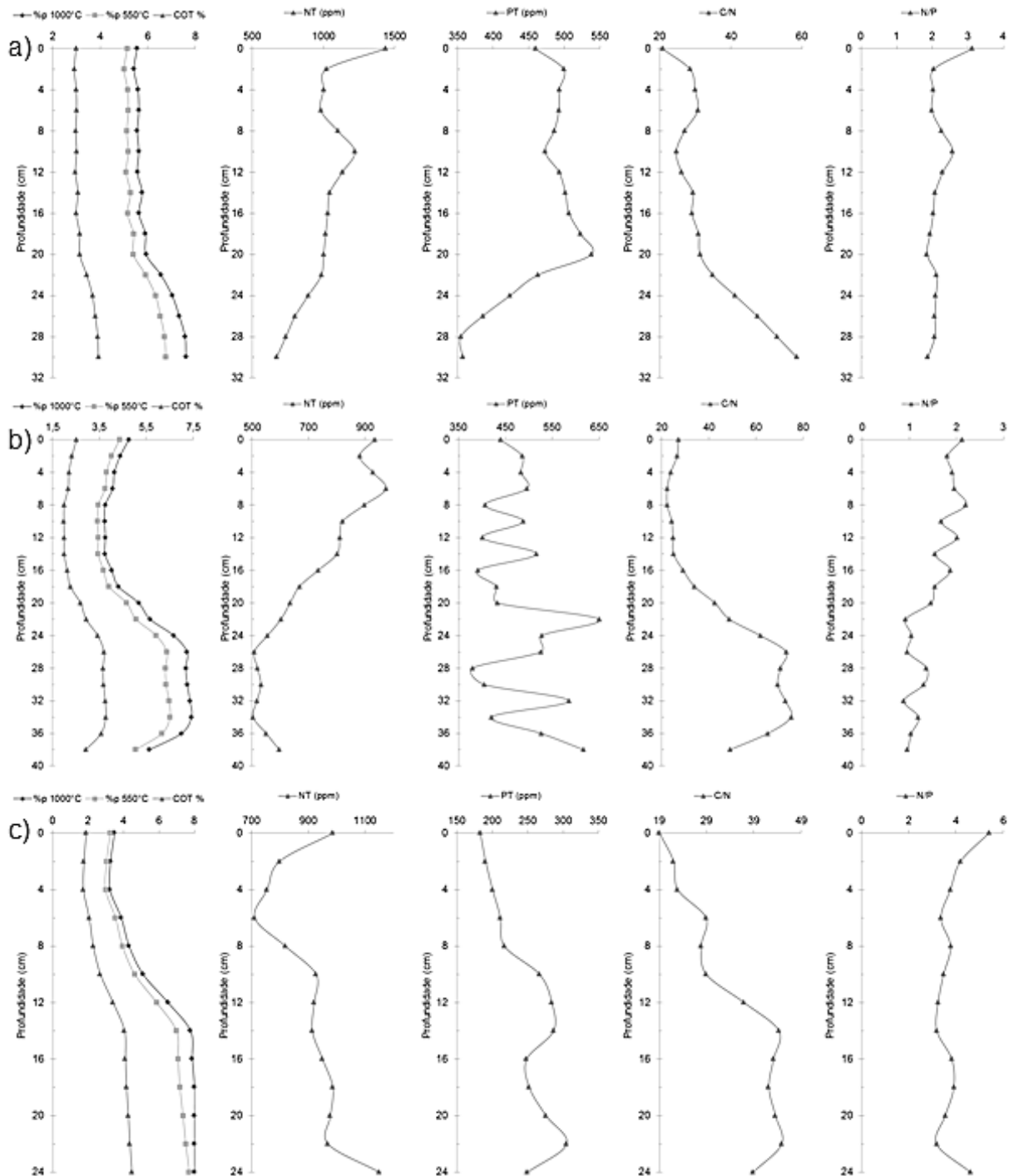


Figura 2 Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Caracará no rio Paraguai.

Nota: a) perfil 1; b) perfil 2; e c) perfil 3.

A concentração de NT (Figura 2) apresentou aumento na concentração em P1 e P2, sendo os menores valores encontrados nas amostras com profundidade maior que 26 cm, em P1 e P2. A concentração de PT no sedimento de fundo da lagoa Caracará (Figura 2) foi determinada entre 350 e 650 ppm, em P1 e P2. No P1 foi identificado um aumento na concentração do PT entre 30 e 20 cm; entre 0 e 20 cm a concentração permanece praticamente constante. P2 não apresentou tendência definida.

Na lagoa Base do IBAMA, do rio Paraguai, três perfis de sedimento P4, P5 e P6 com 44, 64 e 48 cm de profundidade, respectivamente, foram amostrados. A concentração de COT no sedimento da lagoa Base do IBAMA manteve-se entre 2 e 4,5% nos três perfis de sedimentos amostrados, sem apresentar picos expressivos (Figura 3).

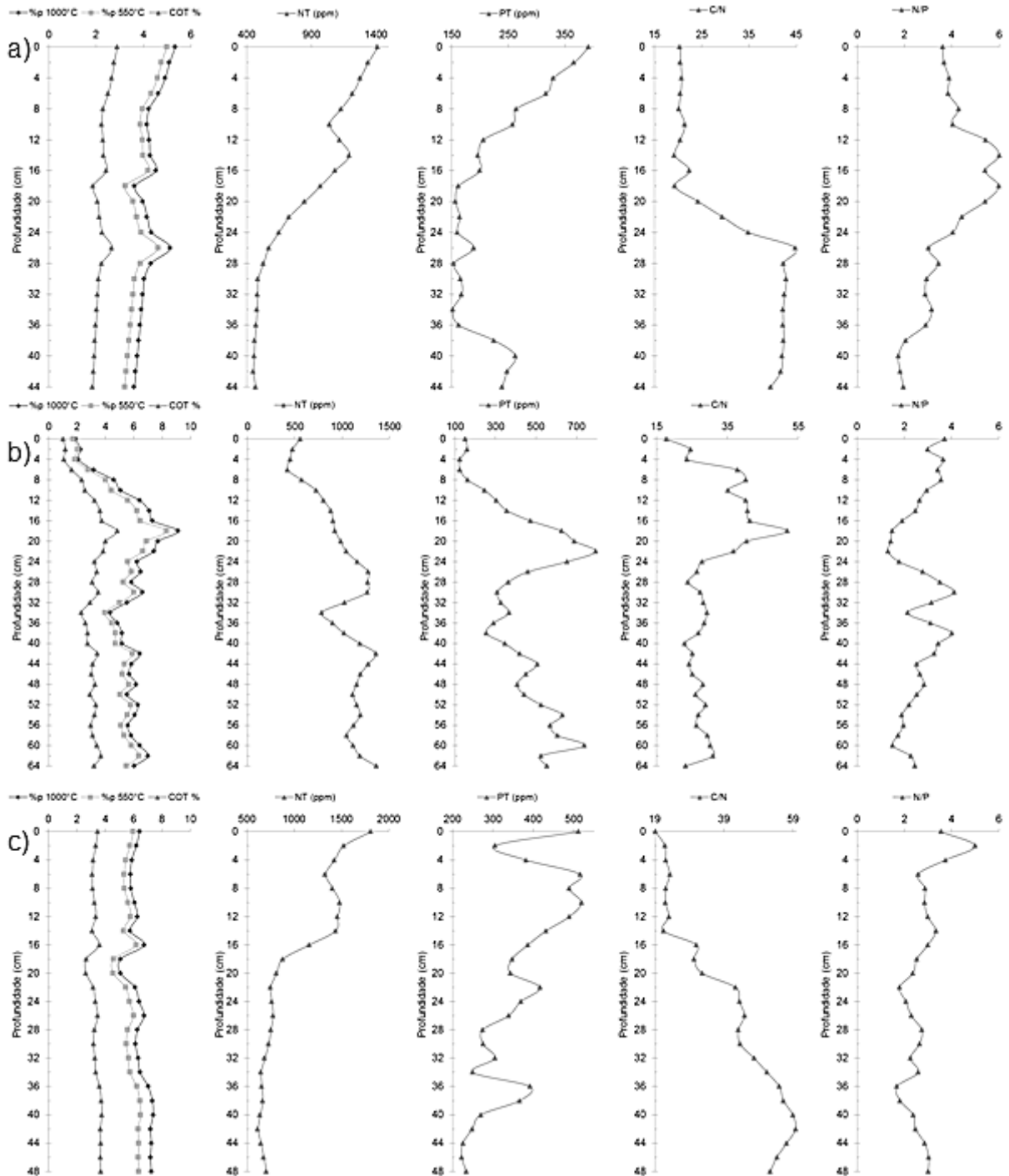


Figura 3 Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Base do IBAMA, no rio São Lourenço.

Nota: a) perfil 4; b) perfil 5; e c) perfil 6.

A concentração de NT (Figura 3) apresentou aumento na concentração em P4 e P6, sendo os menores valores encontrados nas amostras com profundidade maior que 24 cm em P4 e 20 cm em P6. A concentração de PT no sedimento da lagoa Base do IBAMA (Figura 3) encontra-se entre 150 e 500 ppm em P4 e P6. Ambos os perfis de sedimento apresentaram aumento na concentração de PT nas amostras superficiais.

Na lagoa Ferradura do rio Cuiabá foram amostrados dois perfis de sedimento P7 e P8, com 66 e 52 cm de profundidade, respectivamente. A concentração de COT no sedimento da lagoa Ferradura manteve-se entre 2 e 4,5%, nos dois perfis de sedimento amostrados, sem apresentar picos expressivos (Figura 4).

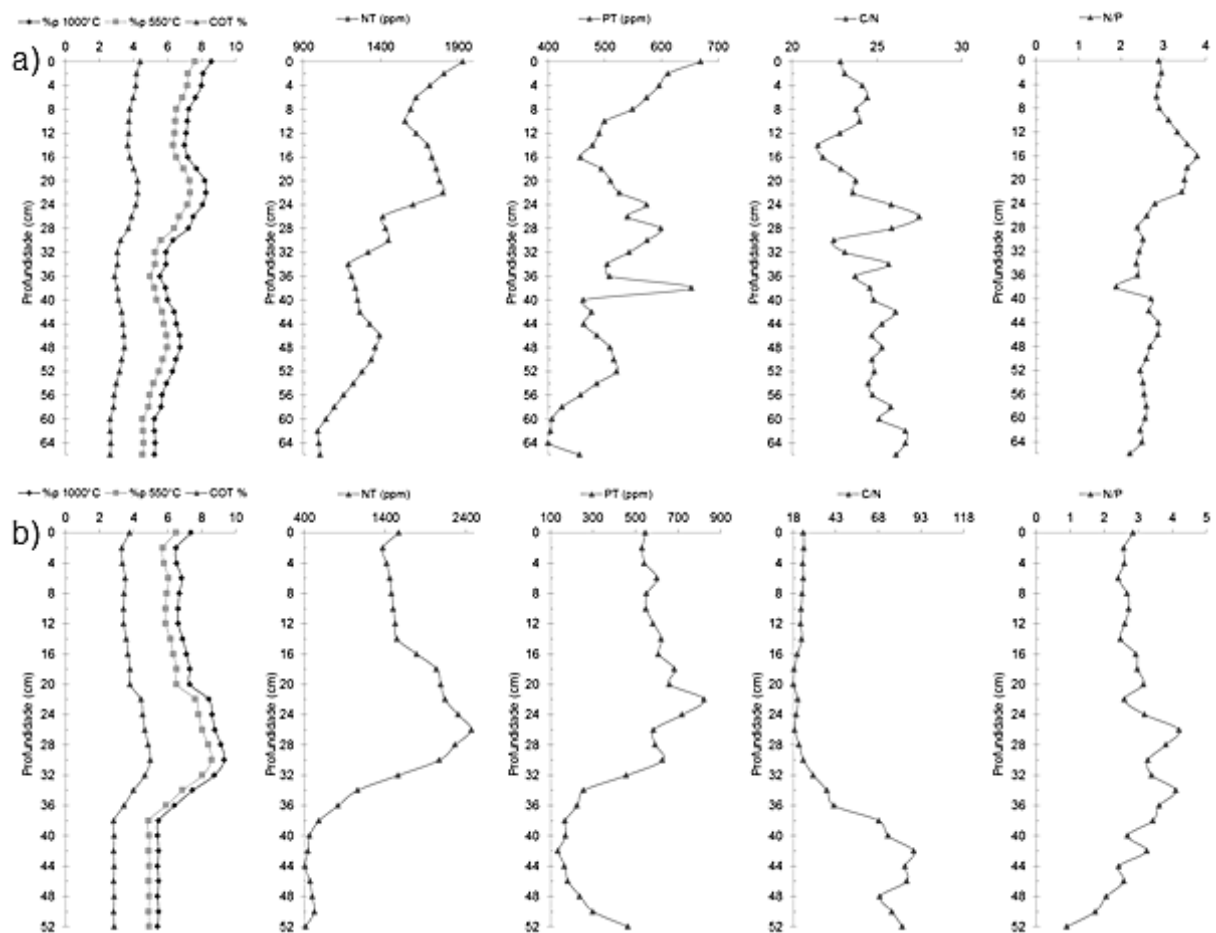


Figura 4 Concentração de carbono, nitrogênio e fósforo no sedimento da lagoa Ferradura no rio Cuiabá.

Nota: a) perfil 7; b) perfil 8.

A concentração de NT (Figura 4) apresentou aumento na concentração em P7 e P8, sendo os menores valores nas amostras com profundidade maior que 34 cm em P7 e 38 cm em P8. A concentração de PT no sedimento da lagoa Ferradura (Figura 4) encontra-se entre 100 e 800 ppm. Ambos os perfis de sedimento apresentam aumento na concentração de PT nas amostras superficiais.

Os valores de COT e NT encontrados no sedimento das três lagoas são condizentes com os valores reportados por McGlue et al. (2011) em seu estudos nas lagoas da Gavia, Mandioré e Baía Vermelha, no Pantanal brasileiro. A relação C/N no sedimento das três lagoas amostradas apresenta valores entre 18 e 88 (Figuras 2, 3 e 4). Segundo Kraushal e Binford (1999), a matéria orgânica, em sedimentos, derivada do fitoplâncton possui relação C/N baixa (<10), enquanto a matéria orgânica derivada de plantas terrestres possui relação C/N >20 . Nesse sentido, pode-se concluir que o COT no sedimento das lagoas é proveniente, principalmente, de origem alóctone. Esse resultado é justificado em função da condição turva da água nas lagoas. Devido à pouca entrada de luz, o desenvolvimento do fitoplâncton é limitado nas lagoas. Wang et al. (2014) e Yang et al. (2014) encontraram resultados semelhantes, com relação C/N >20 em lagos de planícies aluviais de Taiwan. As planícies aluviais, geralmente, localizam-se na porção média e baixa dos rios. Nessas regiões o rio encontra-se com grande carga de sedimento suspenso, limitando a entrada de luz e subsequentemente o desenvolvimento de microrganismos fitoplânctônicos.

A redução na concentração de COT no sedimento da lagoa Caracará (Figura 2) pode ter relação com o desmatamento nas zonas de influência da bacia. A relação C/N demonstra que o COT é, principalmente, de origem alóctone. A remoção da floresta para introdução de pastagens e agricultura reduziu a quantidade de matéria orgânica que entra no sistema, refletindo na concentração de COT encontrado no sedimento. Essa hipótese pode ser confirmada, pois ocorre um aumento na concentração de nitrogênio e fósforo (Figura 2), possivelmente, de origem agrícola. Além disso, o COT possui correlação linear negativa com o nitrogênio ($-0,83$; p-valor $<0,05$) e fósforo ($-0,89$; p-valor $<0,05$). Outra hipótese para a redução do COT no sedimento da lagoa Caracará está associada ao fechamento gradativo dos canais de conexão entre a lagoa e o rio. Esse processo, além de reduzir o fluxo de água e de material particulado suspenso procedente do canal do rio, reduz a velocidade e, conseqüentemente, a competência do fluxo, pelo aumento da rugosidade, devido à implantação de vegetação (DRAGO 1981).

Na lagoa Base do IBAMA (rio São Lourenço) observou-se o aumento da concentração de COT no sedimento do perfil P4, juntamente com o aumento da concentração de nitrogênio e fósforo. O P4 demonstrou correlação linear positiva entre o COT e o nitrogênio ($0,72$; p-valor $<0,05$) e entre COT e fósforo ($0,70$; p-valor $<0,05$). No perfil P7 coletado na lagoa Ferradura (rio Cuiabá) ocorre o mesmo fenômeno, o COT possui correlação linear positiva com nitrogênio ($0,95$; p-valor $<0,05$) e com o fósforo ($0,72$; p-valor $<0,05$).

O aumento na concentração de nitrogênio e fósforo no sedimento das três lagoas estudadas está relacionado ao aumento da atividade agrícola na bacia de drenagem. Pois esses elementos são amplamente utilizados na agricultura. Em seu estudo, Ni e Wang

(2015) relatam o aumento na concentração de nitrogênio após 1970, devido ao aumento da atividade agrícola na bacia de drenagem do Lago Erhai na China.

Os perfis P2, P6 e P8 apresentam maior variabilidade nas concentrações de COT, nitrogênio e fósforo quando comparados com os demais perfis (P1, P4 e P7), coletados nas respectivas lagoas. Esse dado ocorre, pois, os perfis P2, P6 e P8 foram coletados mais próximos aos canais de conexão das lagoas com os respectivos rios. Sofrendo, assim, maior influência dos pulsos de inundação dos rios (JUNK; BAYLEY; SPARKS, 1989, NEIFF, 1990)

A relação N/P no sedimento nas lagoas amostradas apresenta valores entre 1 e 6. Segundo Carstensen et al. (2011), ambientes com relação N/P baixas (<20) o nitrogênio é o nutriente limitante da produtividade e, em ambientes com relação N/P >50, o fósforo é o nutriente limitante. Entretanto, o COT apresenta correlação significativa com NT e PT em todas as lagoas. Nesse sentido, pode-se concluir que tanto o nitrogênio quanto o fósforo são elementos limitantes da produtividade no Pantanal brasileiro.

4 CONCLUSÕES

O carbono orgânico total no sedimento do Pantanal brasileiro é principalmente de origem alóctone. Sendo, o nitrogênio e o fósforo os nutrientes limitantes da produtividade no sistema, tendo como principal fonte, as práticas agrícolas na bacia de drenagem. A região das lagoas mais próximas aos canais de conexão com o rio apresentam maior variabilidade, indicando que os pulsos de inundação exercem maior influência nesses locais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) e PGEAGRI (Pós-graduação de Engenharia Agrícola). O apoio logístico do 6º Distrito Naval da Marinha do Brasil na realização da coleta. A Deltares - Utrecht pela realização das análises de carbono, nitrogênio e fósforo.

REFERÊNCIAS

- AYRAULT, L. E.; CLOAREC, S.; RIANI PRIADI, M. F.; BONTÉ, C.; GÖPEL, P. C. H.; Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical perspective. **Chemosphere**, v. 87, p. 902-910, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.043.
- BEGY, R. C.; PREOTEASA, L.; TIMAR-GABOR, A.; MIHAIESCU, R.; TĂNĂSELIA, C.; KELEMEN, S.; SIMON, H. Sediment dynamics and heavy metal pollution history of the Cruhlig Lake (Danube Delta, Romania). **J. Environ. Radioact.**, v. 153, p. 167-175, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.12.020.
- BURSON, A.; STOMP, M.; AKIL, L.; BRUSSAARD, C. P. D.; HUISMAN, J. 2016. Unbalanced reduction of nutrient loads has created an offshore gradient from phosphorus to nitrogen limitation in the North Sea. **Limnol. Oceanogr.**, v. 61, p. 869–888, 2016. DOI: 10.1002/lno.10257.
- CARSTENSEN, J.; SANCHEZ-CAMACHO, M.; DUARTE, C. M.; KRAUSE-JENSEN, D.; MARB, N. Connecting the Dots: Responses of Coastal Ecosystems to Changing Nutrient Concentrations. **Environ. Sci. Technol.**, v. 45, p. 9122–9132, 2011. DOI: 10.1021/es202351y.
- DRAGO, E. C. Grados de conexión y fases hidrológicas ambientes leníticos de la llanura aluvial del río Paraná (Argentina). **Ecología Argentina**, v. 6, p. 27-33, 1981.
- DU, P.; WALLING, D. E. Using ^{210}Pb measurements to estimate sedimentation rates on river floodplains. **J. Environ. Radioact.**, v. 103, p. 59-75, 2012. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.08.006.
- GOODDY, D. C.; LAPWORTH, D. J.; BENNETT, S. A.; HEATON, T. H. E.; WILLIAMS, P. J.; SURRIDGE, B. W. J. A multi-stable isotope framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. **Water Res.**, v. 88, p. 623-633, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2015.10.046.
- HECKMAN, C. W. The seasonal succession of biotic communities in wetlands of the tropical wet-and-dry climatic zone: V. Aquatic invertebrate communities in the Pantanal of Mato Grosso, Brazil. **International Review of Hydrobiology**, v. 18, p. 31-63, 1998. DOI: 10.1002/iroh.19980830105.
- JUNK, W. J.; BAYLEY, P. B.; SPARKS, R. E. The flood pulse concept in river-floodplain systems. **Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.**, v. 106, p. 110-127, 1989.
- KRAUSHAL, S.; BINFORD, M. W. Relationships between C:N ratios of lake sediments, organic matter sources and historical deforestation in Lake Pleasant, Massachusetts, USA. **J. Paleolimnol.**, v. 22, p. 439-442, 1999. DOI: 10.1023/A:1008027028029.
- MARSAN, D.; RIGAUD, S.; CHURCH, T. Natural radionuclides ^{210}Po and ^{210}Pb in the Delaware and Chesapeake Estuaries: modeling scavenging rates and residence times. **J. Environ. Radioact.**, v. 138, p. 447-455, 2014. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2014.08.014.
- McGLUE, M. M.; SILVA, A.; CORRADINI, F. A.; ZANI, H.; TREES, M. A.; ELLIS, G. S.; PAROLIN, M.; SWARZENSKI, P. W.; COHEN, A. S.; ASSINE, M. L. Limnogeology in Brazil's "forgotten wilderness": a synthesis from the large floodplain lakes of the Pantanal. **J. Paleolimnol.**, v. 46, p. 273–289, 2011. DOI: 10.1007/s10933-011-9538-5.

MISCHLER, J. A.; TAYLOR, P. G.; TOWNSEND, A. R. Nitrogen limitation of pond ecosystems on the plains of eastern Colorado. **PLoS One**, v. 9 n. 5, 2014. e95757. DOI: 10.1371/journal.pone.0095757.

NEIFF, J. J. (1990) Ideas para la interpretación ecológica del Paraná. **Interciencia** 15:424–441.

NI, Z.; WANG, S. Historical accumulation and environmental risk of nitrogen and phosphorus in sediments of Erhai Lake, Southwest China. **Ecol. Eng.**, v. 79, p. 42-53, 2015. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.03.005.

OLLEY, J.; BROOKS, A.; SPENCER, J.; PIETSCH, T.; BOROMBOVITS, D. Subsoil erosion dominates the supply of fine sediment to rivers draining into Princess Charlotte Bay, Australia. **J. Environ. Radioact.**, v. 124, p. 121-129, 2013. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2013.04.010.

PAERL, H. W.; XU, H.; HALL, N. S.; ROSSIGNOL, K. L.; JOYNER, A. R.; ZHU, G.; QIN, B. Nutrient limitation dynamics examined on a multi-annual scale in Lake Taihu, China: implications for controlling eutrophication and harmful algal blooms. **J. Freshwater Ecol.**, v. 30, p. 5-24, 2014. DOI: 10.1080/02705060.2014.994047.

PATIRIS, D. L.; TSABARIS, C.; ANAGNOSTOU, C. L.; ANDROULAKAKI, E. G.; PAPPA, F. K.; ELEFThERIOU, G.; SGOUROS, G. Activity concentration and spatial distribution of radionuclides in marine sediments close to the estuary of Shatt al-Arab/Arvand Rud River, the Gulf. **J. Environ. Radioact.**, v. 157, p. 1-15, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.02.025.

PUTYRSKAYA, V.; KLEMT, E.; RÖLLIN, S.; ASTNER, M.; SAHLI, H. 2015. Dating of sediments from four Swiss prealpine lakes with ^{210}Pb determined by gamma-spectrometry: progress and problems. **J. Environ. Radioact.**, v. 145, p. 78-94, 2015. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.03.028.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; DAMATTO, S. R.; CASTILHOS, Z. C.; STEVAUX, J. C.; VILAS BOAS, M. A.; DOS REIS, R. R. Geochemistry of the Upper Paraná River floodplain: study of the Garças Pond and Patos Pond. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 305, p. 409-418, 2016. DOI: 10.1007/s10967-015-4021-9.

SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; MAHER, D.; TBREITHAUPT, J. L.; SMOAK, J. M.; KETTERER, M.; CALL, M.; SANDERS, L.; EYRE, B. D. Examining $^{239+240}\text{Pu}$, ^{210}Pb and historical events to determine carbon, nitrogen and phosphorus burial in mangrove sediments of Moreton Bay, Australia. **J. Environ. Radioact.**, v. 151, p. 623-629, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2015.04.018.

SCHINDLER, D. W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proc. R. Soc. B.**, v. 279, p. 4322-4333, 2012. DOI: 10.1098/rspb.2012.1032.

SCHINDLER, S.; SEBESVARI, Z.; DAMM, C.; EULLER, K.; MAUERHOFER, V.; SCHNEIDERGRUBER, A.; BIRÓ, M.; ESSL, F.; KANKA, R.; LAUWAARS, S. G.; SCHULZ-ZUNKEL, C.; VAN DER SLUIS, T.; KROPIK, M.; GASSO, V.; KRUG, A.; PUSCH, M. T.; ZULKA, K. P.; LAZOWSKI, W.; HAINZ-RENETZEDER, C.; HENLE, K.; WRBKA, T. Multifunctionality of floodplain landscapes: relating management options to ecosystem services. **Landsc. Ecol.** v. 29, p. 229-244, 2014. DOI: 10.1007/s10980-014-9989-y.

VERHOEVEN, J. T. A.; ARHEIMER, B.; YIN, C.; HEFTING, M. M. Regional and global concerns over wetlands and water quality. **Trends in Ecology and Evolution**, v. 21, p. 96-103, 2006.

VREL, A.; BOUST, D.; LESUEUR, P.; DELOFFRE, J.; DUBRULLE-BRUNAUD, C.; SOLIER, L.; ROZET, M.; THOUROUDE, C.; COSSONNET, C.; THOMAS, S. Dating of sediment record at two contrasting sites of the Seine River using radioactivity data and hydrological time series. **J. Environ. Radioact.**, v. 126, p. 20-31, 2013. DOI: 10. 1016/j. jenvrad. 2013. 06. 005.

WANG, L. G.; BEHLING, H.; CHEN, Y. M.; HUANG, M. S.; CHEN, C. T. A.; LOU, J. Y.; CHANG, Y. P.; LI, H. C. Holocene monsoonal climate changes tracked by multiproxy approach from a lacustrine sediment core of the subalpine Retreat Lake in Taiwan. **Quat. Int.** v. 333, p. 69-76, 2014. DOI: 10. 1016/j. quaint. 2014. 02. 014.

YANG, T. -N.; LEE, T. -Q.; LEE, M. -Y.; HUH, C. -A.; MEYERS, P. A.; LÖWEMARK, L.; WANG, L. -C.; KAO, W. -Y.; WEI, K. -Y.; CHEN, R. -F.; CHEN, H. -F.; CHEN, S. -H.; WU, J. -T.; SHIAU, L. -J.; CHEN, Y. -G.; HSIEH, Y. -C. Paleohydrological changes in northeastern Taiwan over the past 2ky inferred from biological proxies in the sediment record of a floodplain lake. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, v. 410, p. 401-411, 2014. DOI: 10. 1016/j. palaeo. 2014. 06. 018.

ZALEWSKA, T.; WORON, J.; DANOWSKA, B.; SUPLIŃSKA, M. Temporal changes in Hg, Pb, Cd and Zn environmental concentrations in the southern Baltic Sea sediments dated with ²¹⁰Pb method. **Oceanologia**, v. 57, p. 32-43, 2015. DOI: 10. 1016/j. oceano. 2014. 06. 003 .

ZHOU, P.; LI, D.; LI, H.; FANG, H.; HUANG, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; ZHAO, L.; ZHOU, J.; WANG, H.; YANG, J. Distribution of radionuclides in a marine sediment core off the waterspout of the nuclear power plants in Daya Bay, northeastern South China Sea. **J. Environ. Radioact.**, v. 145, p. 102-112, 2015. DOI: 10. 1016/j. jenvrad. 2015. 03. 018.

ARTIGO 2: VALORES DE REFERÊNCIA GEOQUÍMICOS DO SEDIMENTO NO PANTANAL BRASILEIRO

1 INTRODUÇÃO

Elementos-traço são encontrados em solos e sedimentos mesmo em locais sem interferência antrópica. A existência desses elementos depende dos processos de intemperismo e das características das rochas de formação do solo (NANOS; RODRÍGUEZ-MARTÍN, 2012). Em estudos ambientais, as concentrações naturais de elementos químicos são comumente chamadas de valores de referência geoquímicos. Atividades humanas como mineração, tráfego, agricultura, atividade industrial, estações de tratamento de águas residuais, aterros de resíduos, entre outras, aumentam as concentrações de elementos-traço em solos e sedimentos acima dos valores de referência geoquímicos (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015). Em ambientes aquáticos, os elementos-traço ligam-se às partículas coloidais e, por meio da sedimentação, acumulam-se nos sedimentos. Os valores de referência estabelecem os parâmetros comparativos para que se possa determinar o real estado de contaminação dos ambientes.

Diferentes abordagens têm sido desenvolvidas para determinar os valores de referência geoquímicos. Os métodos são geralmente classificados em direto ou indireto, há também aqueles que integram as duas formas (DUNG et al., 2013). Os métodos diretos utilizam as médias ou medianas das concentrações dos elementos-traço em amostras da era pré-industrial ou de áreas preservadas, para estimar os valores de referência (GALUZSKA; MILASZEWSKI, 2011). Em contrapartida, os métodos indiretos utilizam grande número de amostras, ferramentas estatísticas e análise espacial para separar, dentro do conjunto de dados, os valores de referência geoquímicos dos valores referente à contaminação antropogênica (HERNÁNDEZ-CRESPO; MARTÍN, 2015). O uso de métodos diretos é criticado por: 1) requerer conhecimento especializado da área de amostragem, podendo haver subjetividade na seleção de amostras e incerteza quanto ao real estado de preservação da área (GALUZSKA; MIGASZEWSKI, 2011); 2) não considerar a variabilidade e a distribuição natural dos elementos-traço nos solos e sedimentos. Os métodos indiretos apresentam alto custo, exigem grandes quantidades de amostras e análises e não representam as concentrações reais, pois os dados estão muitas vezes sujeitos a tratamentos estatísticos. Nesse sentido, os métodos integrados que combinam abordagens diretas e indiretas demonstram maior conveniência e confiabilidade.

Vários autores têm demonstrado a eficiência em integrar métodos diferentes para fornecer valores de referência geoquímicos mais confiáveis. Por exemplo, Hernández-Crespo e Martín (2015), que amostraram perfis de sedimento e utilizaram análise estatística não paramétrica em lagos da costa do mediterrâneo; Reimann, Filzmoser e Garrett (2005) propuseram uma abordagem composta por amostragem em diferentes locais e aplicação de análise estatística não-paramétrica e espacial; e Paula Filho et al. (2015) amostraram perfis de sedimento no estuário do rio Parnaíba e utilizando o intervalo de confiança 95% da média para o estabelecimento dos valores de referência geoquímicos.

Nesse contexto, a pesquisa buscou estabelecer os valores de referência geoquímicos dos sedimentos do Pantanal brasileiro, utilizando o método integrado e identificando a metodologia de cálculo mais apropriada para a região.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Área de estudos

O Pantanal brasileiro é a maior zona úmida de água doce do mundo (HECKMAN, 1998). É considerado na Constituição Federal de 1988 como Patrimônio Nacional e definido como Reserva da Biosfera pela UNESCO no ano de 2000. Está localizado na bacia hidrográfica do rio Paraguai e possui como os principais afluentes, além do rio Paraguai, os rios Cuiabá, Itaquira, Taquari, Negro e Miranda (Figura 1).

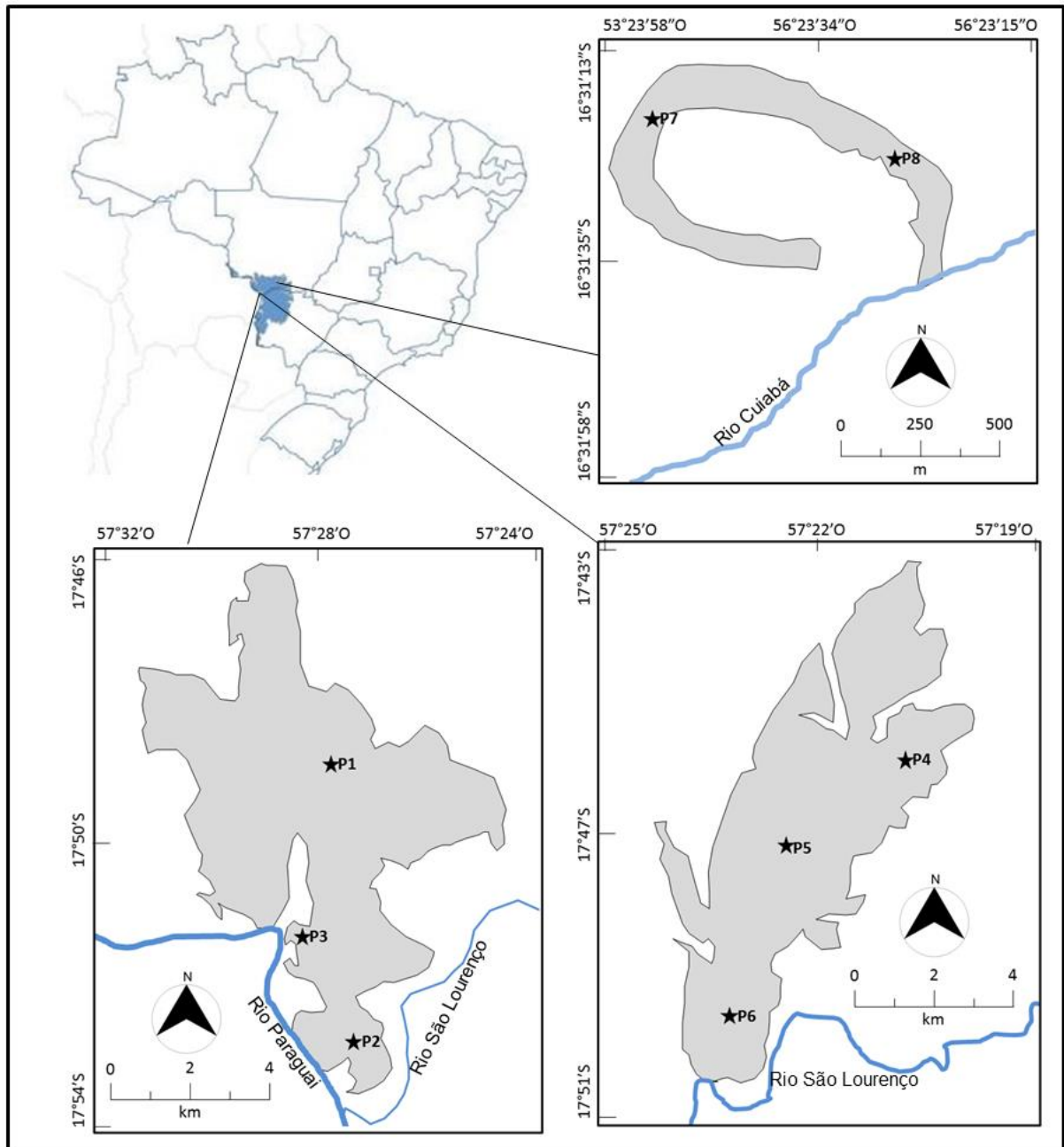


Figura 1 Localização da área de estudo e coleta dos perfis.

2.2 Coleta e preparação das amostras

As amostras de sedimento foram coletadas em uma lagoa com ligação permanente à calha principal dos rios: Paraguai (Lagoa Caracará; $10^{\circ}53'14.30''\text{S}$ e $57^{\circ}28'06.83''\text{O}$), São Lourenço (Lagoa Base IBAMA; $17^{\circ}50'12.71''\text{S}$ e $57^{\circ}23'49.20''\text{O}$) e Cuiabá (Lagoa Ferradura; $16^{\circ}31'35.19''\text{S}$ e $56^{\circ}23'26.75''\text{O}$) (Figura 1).

A coleta do sedimento foi realizada em março de 2015. Nas lagoas referentes aos rios Paraguai e São Lourenço foram coletados três perfis de sedimento e na lagoa referente

ao rio Cuiabá foram coletados dois perfis, conforme destacados na Figura 1. Os perfis de sedimento foram coletados com auxílio de *handcorers* de policloreto de vinila (PVC), com 60 mm de diâmetro e 1,2 m de comprimento. Os *handcorers* foram cravados perpendicularmente ao sedimento e extraídos de modo a manterem a estrutura do sedimento, por mergulhadores. Imediatamente após a retirada dos *handcorers* do nível do sedimento, as extremidades foram fechadas com rolhas, minimizando a deformação dos perfis. Os perfis de sedimento extraídos foram fatiados em intervalos uniformes de 2 cm, para a formação das subamostras. As subamostras foram secas à temperatura ambiente em local fechado, ao abrigo do sol, em bandejas de poliestireno expandido, evitando a perda de elementos e compostos voláteis.

2.3 Análises dos elementos químicos

A quantificação dos elementos químicos para o estabelecimento dos valores de referência geoquímicos (VRG) foi realizada nas subamostras de cada perfil com data de formação (sedimentadas) anterior ao ano de 1940.

A extração dos elementos químicos nas amostras de sedimento foi realizada por via úmida, com ácido fluorídrico (HF). Esse método permitiu a extração dos metais ligados até nas estruturas primárias do sedimento, como o quartzo.

A quantificação dos elementos químicos, no extrato referente à cada amostra, foi realizada por meio de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os elementos químicos analisados foram: Li/7, B/11, Na/23, Mg/26, Al/27, P/31, K/39, Ca/44, Sc/45, Ti/48, V/51, Cr/52, Mn/55, Fe/57, Co/59, Ni/60, Cu/63, Zn/66, Ga/71, As/75, Se/82, Rb/85, Sr/88, Y/89, Zr/90, Nb/93, Mo/95, Ag/107, Cd/114, Sn/118, Sb/121, Te/125, Cs/133, Ba/137, La/139, Ce/140, Pr/141, Nd/146, Sm/147, Eu/153, Gd/157, Tb/159, Dy/163, Ho/165, Er/166, Tm/169, Yb/172, Lu/175, Hf/178, W/182, Hg/204, Tl/205, Pb/208, Th/232, U/238. A acuracidade da análise foi determinada com auxílio de materiais de referência certificados (Tabela 1S do material suplementar – Apêndice A).

2.4 Análise dos dados

O conjunto de variáveis químicas originais das amostras de sedimento foi simultaneamente sumarizado em uma única Análise de Componentes Principais (ACP). Esta análise reduz o conjunto de variáveis originais, em um conjunto de Componentes

Principais (CPs), que busca representar o máximo da variabilidade do conjunto original. A ACP foi realizada sobre a matriz de correlação Pearson das variáveis e o critério de retenção de CPs adotado foi o de *broken-stick*, ou seja, com autovalores maiores que os esperados ao acaso (JACKSON, 1993). A fim de interpretar o significado dos CPs retidos das variáveis originais, apenas os coeficientes de correlação de Pearson maiores que 70% foram considerados (JOLLIFFE, 1986).

O gráfico Boxplot de Tukey foi utilizado para identificar *outliers* no conjunto de dados de cada variável. Após o número de *outliers* ser quantificado, foi calculada a porcentagem em função do número de observações da respectiva variável.

Os valores de referência geoquímico (VRG) do solo foram calculados segundo as equações utilizadas por: Hernández-Crespo e Martín (2015) e Remor et al. (2015) equação 1; Redon et al. (2013) equação 2; Reimann, Filzmoser e Garrett (2005) e Ander et al. (2013) equação 3; e Reimann, Filzmoser e Garrett (2005) e Rothwell e Cooke (2015) equação 4.

$$VRG = \bar{X} + \sigma \quad (1)$$

em que,

\bar{X} = média;

σ = desvio padrão.

$$VRG = \bar{X} + (2 * \sigma) \quad (2)$$

$$VRG = Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1) \quad (3)$$

em que,

Q_3 = terceiro quartil;

Q_1 = primeiro quartil.

$$VRG = Q_2 + (2 * DAM) \quad (4)$$

em que,

Q_2 = mediana;

DAM = desvio absoluto da mediana.

$$DAM = 1,4826 * Q_{2i} (|X_i - Q_{2j(X_i)}|) \quad (5)$$

em que,

Q_{2i} = mediana;

X_i = valor da amostra;

$Q_{2j(x_j)}$ = mediana da variável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ACP do conjunto de variáveis químicas do solo está apresentada na Figura 2. Dois CPs foram considerados aptos a serem avaliados, segundo o critério de *broken-stick*, totalizando 82% da variabilidade do conjunto de dados. De maneira geral, a ACP indica que a variabilidade entre os lagos amostrados é maior que a variabilidade entre os perfis de cada lago (Figura 2). O CP 1 é composto pelos elementos químicos: Li/7, Mg/26, Ca/44, Sc/45, Ti/48, V/51, Cr/52, Fe/57, Co/59, Ni/60, Cu/63, Zn/66, Ga/71, As/75, Se/82, Sr/88, Y/89, Zr/90, Nb/93, Mo/95, Cd/114, Sn/118, Sb/121, Cs/133, Ba/137, La/139, Ce/140, Pr/141, Nd/146, Sm/147, Eu/153, Gd/157, Tb/159, Dy/163, Ho/165, Er/166, Tm/169, Yb/172, Lu/175, Hf/178, W/182, Hg/204, Tl/205, Pb/208, Th/232, U/238, no quadrante negativo (Figura 2). O CP 2 é composto pelas variáveis Na/23 e K/39 no quadrante positivo (Figura 2). Os elementos B/11, Al/27, P/31, Mn/55, Rb/85, Ag/107 e Te/125 estão correlacionados às componentes principais não interpretáveis, segundo o teste de *broken-stick*. Neste sentido, esses elementos possuem variabilidade entre os pontos e as lagoas de coleta menor que as geradas ao acaso. Sendo assim, não possuem diferença estatística significativa entre os fatores e seus níveis (JACKSON, 1993).

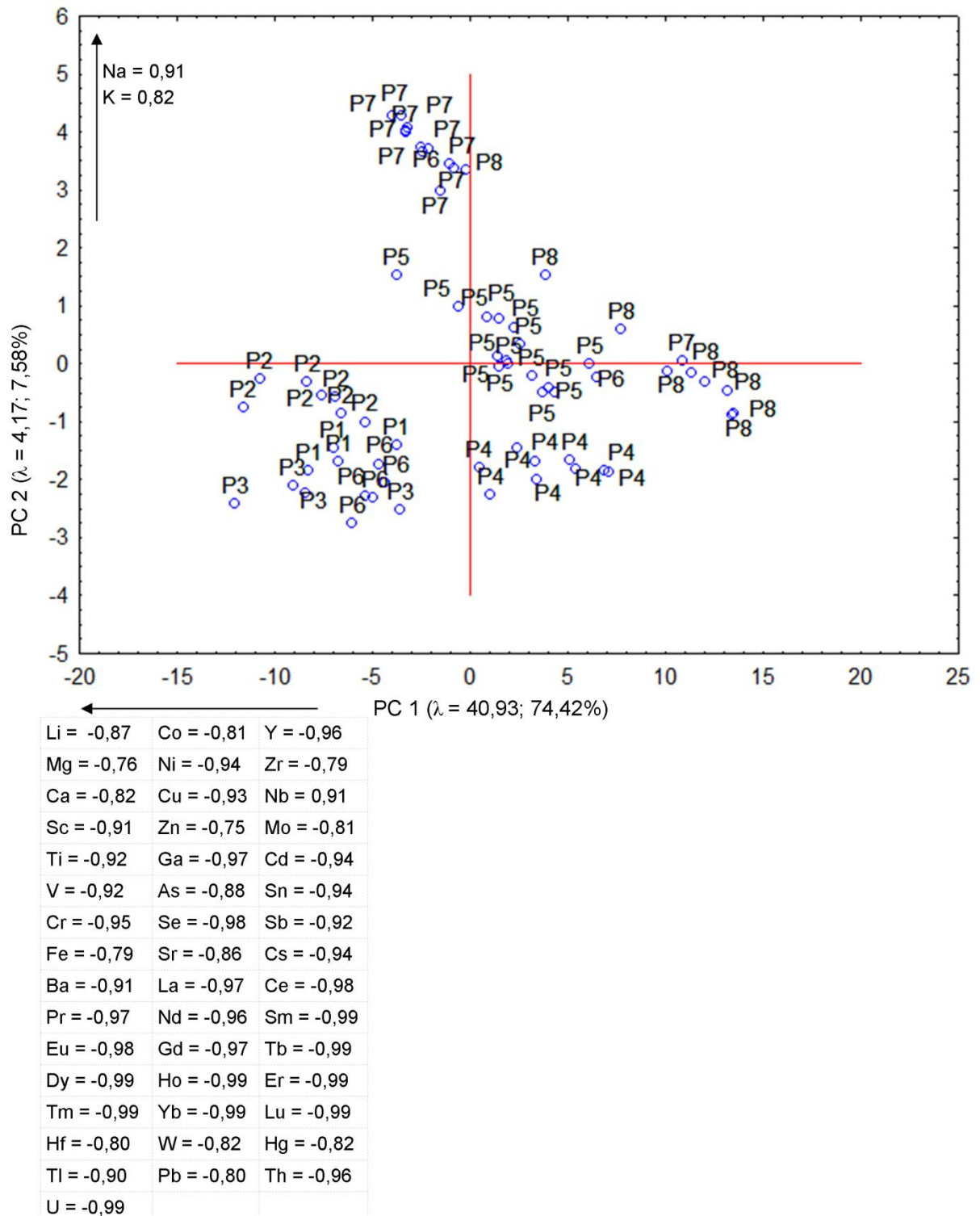


Figura 2 Análise de componentes principais dos elementos químicos no sedimento do Pantanal brasileiro.

A ACP (Figura 2) demonstrou que existe diferença nas concentrações dos elementos químicos no sedimento dos rios Paraguai, São Lourenço e Cuiabá. As amostras de sedimento referentes à lagoa do rio Paraguai apresentam as maiores concentrações dos elementos que compõem o PC 1 e os menores valores dos elementos químicos que compõem o CP 2; as amostras da lagoa referentes ao rio Cuiabá apresentaram os menores

valores dos elementos químicos que compõem o CP 1 e as maiores concentrações dos elementos químicos que compõem o CP 2. As amostras referentes ao rio São Lourenço apresentaram valores intermediários nos dois CPs. Nesse sentido, é obrigatório realizar os cálculos para determinar os VRG para cada rio em específico. A Tabela 1 apresenta os resultados dos VRG, seguindo as metodologias de cálculo para cada rio separadamente.

Tabela 1 Cálculo dos valores de referência geoquímicos do sedimento do Pantanal brasileiro

Elemento	Métodos paramétricos			Métodos não paramétricos	
	$\bar{X}+\sigma$	$\bar{X}+2\sigma$	$\bar{X}+IC$	$Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1)$	$Q_2 + (2*DAM)$
Rio Paraguai					
Cr/52	67,80	74,25	64,51	68,63	71,01
Mn/55	351,01	439,31	305,98	563,07	521,60
Ni/60	25,92	28,19	24,77	30,66	26,96
Cu/63	25,85	27,88	24,82	28,30	28,79
Zn/66	61,89	71,61	56,93	74,42	65,99
As/75	12,56	13,84	11,91	14,27	13,93
Se/82	5,51	6,03	5,24	6,20	6,05
Cd/114	0,18	0,20	0,17	0,19	0,18
Sn/118	4,34	4,69	4,17	4,50	4,35
Hg/204	0,12	0,13	0,12	0,13	0,14
Pb/208	33,53	36,86	31,82	37,37	39,44
Rio São Lourenço					
Cr/52	53,02	66,37	44,45	55,69	48,61
Mn/55	372,03	512,84	281,62	507,98	215,24
Ni/60	19,93	24,20	17,19	23,25	22,35
Cu/63	17,05	19,89	15,23	20,89	18,94
Zn/66	51,10	57,52	46,97	60,21	56,08
As/75	8,22	9,81	7,20	10,06	8,95
Se/82	3,85	4,40	3,50	4,23	4,01
Cd/114	0,13	0,15	0,12	0,17	0,14
Sn/118	2,89	3,53	2,49	3,06	2,77
Hg/204	0,11	0,14	0,09	0,11	0,10
Pb/208	29,04	38,41	23,02	24,62	20,45
Rio Cuiabá					
Cr/52	50,18	65,03	41,68	93,37	69,03
Mn/55	334,09	438,69	274,23	247,55	237,61
Ni/60	19,88	25,87	16,45	36,45	27,09
Cu/63	20,69	26,75	17,22	39,25	27,02
Zn/66	67,61	88,51	55,65	132,87	94,32
As/75	7,24	9,09	6,17	12,66	8,78
Se/82	3,91	4,99	3,29	7,12	4,92
Cd/114	0,15	0,19	0,13	0,25	0,19
Sn/118	2,95	3,76	2,48	5,34	3,80
Hg/204	0,09	0,11	0,07	0,13	21,69
Pb/208	21,26	26,94	18,01	28,98	38,58

Notas: \bar{X} : Média; σ : Desvio Padrão; **IC95%**: Intervalo de Confiança; **Q₃**: terceiro quartil; **Q₁**: primeiro quartil; **Q₂**: Mediana; **DAM**: Desvio Absoluto da Mediana (equação 5).

Os resultado dos cálculos de todos os elementos estão no material suplementar (Tabela 2S: rio Paraguai; Tabela 3S: rio São Lourenço; e Tabela 4S: rio Cuiabá - Apêndice A).

Os resultados das concentrações dos elementos químicos nas amostras de sedimento foram utilizados para calcular os VRG (Tabela 1) de cada rio. Existem vários métodos pelos quais o VRG pode ser calculado. Entretanto, o método deve considerar as propriedades estatísticas dos valores de referência geoquímicos, pois são espacialmente dependentes, influenciados por vários processos e imprecisos, devido à amostragem e aos erros analíticos (REIMANN; FILZMOSE; GARRETT, 2005). Os cálculos estatísticos paramétricos (equações 1, 2) exigem distribuição normal e a independência dos pontos amostrados não é adequada para uso em conjuntos de dados geoquímicos (REIMANN; FILZMOSE, 2000). Devido à composição dos dados geoquímicos, os métodos que utilizam a média, desvio padrão ou métodos baseados na escolha de percentil, são considerados subjetivos (ROTHWELL; COOKE, 2015). Reimann, Filzmoser e Garrett (2005) propuseram dois métodos não-paramétricos: o primeiro (equação 3), baseado no limite superior do gráfico *Boxplot* de Tukey, é mais apropriado quando o número de *outliers* é inferior a 10%, foi utilizado por Ander et al. (2013) e Mcilwaine et al. (2014); o segundo método (equação 4), baseado na mediana e no DAM, é indicado quando o número de *outliers* é superior a 15%, pois fornece estimativas mais conservadoras do VRG (ROTHWELL; COOKE, 2015; ESMAEILI et al., 2014). Caso o número de *outliers* esteja entre 10 e 15%, a escolha da equação fica a critério do pesquisador.

As concentrações dos elementos químicos no sedimento dos rios Paraguai e São Lourenço apresentaram menos que 10% de *outliers* em cada variável. Neste contexto, os VRG calculados pela equação 3 foram considerados os mais adequados (Tabela 2). Enquanto, os elementos químicos no sedimento do rio Cuiabá apresentaram mais de 15% de *outliers* em cada variável. Neste sentido, o método baseado na mediana e no DAM (equação 4) foi o mais apropriado para o estabelecimento do VRG no rio Cuiabá (Tabela 2).

Tabela 2 Valores de referência geoquímicos do sedimento no Pantanal brasileiro e valor de referência geoquímico global – VRGG, em ppm

Elemento	Rio Paraguai	Rio São Lourenço	Rio Cuiabá	VRGG
Cr/52	68,63	55,69	69,03	4,10
Mn/55	563,07	507,98	237,61	390,00
Ni/60	30,66	23,25	27,09	4,50
Cu/63	28,30	20,89	27,02	10,00
Zn/66	74,42	60,21	94,32	39,00
As/75	14,27	10,06	8,78	1,50
Se/82	6,20	4,23	4,92	0,05
Cd/114	0,19	0,17	0,19	0,13
Sn/118	4,50	3,06	3,80	3,00
Hg/204	0,13	0,11	0,13	0,08
Pb/208	37,37	24,62	27,96	19,00

Nota: A Tabela 5S do material suplementar (Apêndice A) apresenta valores de referência geoquímico para todos os elementos analisados nesse estudo, nos três rios, juntamente com o VRGG de cada elemento.

Fonte: Turekian e Wedepohl (1961).

A concentração de elementos químicos em solos e sedimentos sem presença de ação antrópica é influenciada, principalmente, pelo tipo e propriedades mineralógicas do material de origem (rocha mãe), bem como os processos físico, químico e biológico pelos quais o solo e sedimento foram formados, além da proporção de constituintes minerais na fase sólida (NANOS; RODRÍGUEZ-MARTÍN, 2012). Os diversos fatores de formação do solo e sedimento resultam em alta variabilidade espacial, tornando-se assim, necessário o estabelecimento de VRGs regionais para avaliação da contaminação de solos e sedimentos. Esse fato pode ser confirmado pela diferença na concentração de elementos químicos nos sedimentos de cada lago (Tabela 2), principalmente quando se comparam os VRGs regionais obtidos nesses estudos com os valores de referência geoquímicos globais estabelecidos por Turekian e Wedepohl (1961) (Tabela 2). Os resultados encontrados neste estudo reforçam a necessidade da determinação de VRGs regionais para realizar a adequada avaliação do ambiente.

4 CONCLUSÕES

A determinação dos valores de referência geoquímicos em lagoas do Pantanal é um avanço significativo para a adequada avaliação do grau de contaminação dos sedimentos, sendo indispensável para a proposição de medidas de recuperação ecológicas. A utilização dos métodos integrados, principalmente a utilização de estatística não paramétrica, demonstrou-se útil para determinar, de forma confiável, os valores de referência geoquímicos. A integração dos métodos permitiu a validação valores de referência geoquímicos. Sendo assim, os autores recomendam o uso de métodos integrados para estabelecer os valores de referência geoquímicos para outros pontos no Pantanal brasileiro.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), UNIOESTE (Universidade Estadual do Oeste do Paraná) e PGEAGRI (Pós-graduação de Engenharia Agrícola). O apoio logístico do 6º Distrito Naval da Marinha do Brasil na realização da coleta. A Deltares - Utrecht pela realização das análises dos elementos químicos.

REFERÊNCIAS

- ANDER, E. L.; JOHNSON, C. C.; CAVE, M. R.; PALUMBO-ROE, B.; NATHANAIL, C. P.; LARK, R. M. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. **Science of the Total Environment**, v. 454–455, p. 604–618, jun. 2013. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2013. 03. 005.
- DUNG, T. T. T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. K. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 12, p. 335–353, dez. 2013. DOI: 10. 1007/s11157-013-9315-1.
- ESMAEILI, A.; MOORE, F.; KESHAVARZI, B.; JAAFARZADEH, N.; KERMANI, M. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. **Catena**, v. 121, p. 88–98, out. 2014. DOI: 10. 1016/j. catena. 2014. 05. 003.
- GALUZSKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. M. Geochemical background – an environmental perspective. **Mineralogia**, v. 42, p. 7–17, 2011. DOI: 10. 2478/v10002-011-0002-y.
- HECKMAN, C. W. The seasonal succession of biotic communities in wetlands of the tropical wet–and–dry climatic zone: V. Aquatic invertebrate communities in the Pantanal of Mato Grosso, Brazil. **International Review of Hydrobiology**, v. 18, p. 31-63. 1998. DOI: 10. 1002/iroh. 19980830105.
- HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; MARTÍN, M. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. **CATENA**, v. 133, p. 206–214, out. 2015. DOI: 10. 1016/j. catena. 2015. 05. 013.
- JACKSON, D. A. Stopping Rules in Principal Components Analysis: A comparison of heuristical and statistical approaches. **Ecology**, v. 74, n. 8, p. 2204-2214, dez. 1993. DOI: 10. 2307/1939574.
- JOLLIFFE, I. T. 1986. Principal Component Analysis. Springer-Verlag, New York.
- McILWAINE, R.; COX, S. F.; DOHERTY, R.; PALMER, S.; OFTERDINGER, U.; MCKINLEY, J. M. Comparison of methods used to calculate typical threshold values for potentially toxic elements in soil. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 36, n. 5, p. 953–971, out. 2014. DOI: 10. 1007/s10653-014-9611-x.
- NANOS, N.; RODRÍGUEZ MARTÍN, J. A. Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: spatial variability in the Duero river basin (Spain). **Geoderma**, v. 189–190, p. 554–562, nov. 2012. DOI: 10. 1016/j. geoderma. 2012. 06. 006.
- PAULA FILHO, F. J.; MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; AGUIAR, J. E.; PERES, T. F. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil, **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, p. 424-428. DOI: 10. 1016/j. marpolbul. 2014. 08. 022.

REDON, P. O.; BUR, T.; GUIRESSE, M.; PROBST, J. L.; TOISER, A.; REVEL, J. C.; JOLIVET, C.; PROBST, A. Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. **Geoderma**, v. 206, p. 112–122, set. 2013. DOI: 10. 1016/j. geoderma. 2013. 04. 023.

REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the Total Environment**, v. 346, n. 1–3, p. 1–16, jun. 2005. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2004. 11. 023.

REIMANN, C.; FILZMOSER, P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. **Environmental Geology**, v. 39, n. 9, p. 1001–1014, jul. 2000. DOI: 10. 1007/s002549900081.

REMOR, M. B.; SAMPAIO, S. C.; DAMATTO, S. R.; CASTILHOS, Z. C.; STEVAUX, J. C.; VILAS BOAS, M. A.; DOS REIS, R. R. Geochemistry of the Upper Paraná River floodplain: study of the Garças Pond and Patos Pond. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 305, n. 2, p. 409-418, ago. 2015. DOI: 10. 1007/s10967-015-4021-9.

ROTHWELL, K. A.; COOKE, M. P. A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 625–634, nov. 2015. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2015. 06. 083.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, p. 175-192, fev. 1961. DOI: 10. 1130/0016-7606(1961)72[175: DOTEIS]2. 0. CO; 2.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O carbono orgânico total no sedimento do Pantanal brasileiro é principalmente de origem alóctone. Sendo, o nitrogênio e o fósforo os nutrientes limitantes da produtividade no sistema, tendo como principal fonte, as práticas agrícolas na bacia de drenagem. A região das lagoas mais próximas os canais de conexão com o rio apresentam maior variabilidade indicando que os pulsos de inundação exercem maior influência nesses locais.

A determinação dos valores de referência geoquímicos em lagoas do Pantanal é um avanço significativo para a adequada avaliação do grau de contaminação dos sedimentos, sendo indispensável para a proposição de medidas de recuperação ecológicas. A utilização dos métodos integrados, principalmente a utilização de estatística não paramétrica, demonstrou-se útil para determinar, de forma confiável, os valores de referência geoquímicos. A integração dos métodos permitiu a validação valores de referência geoquímicos. Sendo assim, os autores recomendam o uso de métodos integrados para estabelecer os valores de referência geoquímicos para outros pontos no Pantanal brasileiro.

O Pantanal brasileiro vem sofrendo impactos das atividades antrópicas como agricultura, pecuária, mineração e urbanização. Entretanto, devido ao grande fator de diluição e as altas taxas de processamento de nutrientes, os impactos não ficaram visíveis no estudo.

APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR ARTIGO 2

Tabela 1S Média (n=5) da porcentagem de recuperação dos elementos químicos no material de referência ISE 921

Elemento	% recuperação	Elemento	% recuperação	Elemento	% recuperação
Li	100,2	As	99,9	Sm	99,9
B	98,9	Se	100,4	Eu	100
Na	99,1	Rb	99,6	Gd	99,9
Mg	99,8	Sr	99,6	Tb	98,4
Al	100,2	Y	99,3	Dy	99,9
P	99,7	Zr	98,3	Ho	98,5
K	99,2	Nb	95,9	Er	99,9
Ca	100,1	Mo	99,9	Tm	98,4
Sc	100,2	Ag	99,9	Yb	99,9
Ti	98,1	Cd	100,1	Lu	98,4
V	100	Sn	100	Hf	99,5
Cr	100,1	Sb	100	W	97,8
Mn	98,3	Te	100	Hg	100
Fe	100,2	Cs	100	Tl	99,5
Co	98,3	Ba	99,3	Pb	99,4
Ni	98,8	La	99,4	Th	99,6
Cu	99,6	Ce	99,3	U	99,8
Zn	100	Pr	99,7	*	*
Ga	100,7	Nd	98,7	*	*

Tabela 2S Cálculo dos valores de referência geoquímicos do rio Paraguai, em ppm

Elemento	Métodos paramétricos			Métodos não paramétricos	
	$\bar{X}+\sigma$	$\bar{X}+2\sigma$	$\bar{X}+IC$	$Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1)$	$Q_2 + (2*DAM)$
Li/7	76,50	87,59	70,84	87,16	86,46
B/11	86,43	116,74	70,97	180,51	89,10
Na/23	413,96	463,55	388,68	517,59	484,36
Mg/26	3859,27	4417,68	3574,47	4406,00	4507,36
Al/27	111625,73	124607,27	105005,03	110997,23	112770,09
P/31	515,67	625,53	459,64	692,09	623,35
K/39	10092,55	11476,82	9386,56	12128,31	12733,28
Ca/44	1530,75	1730,71	1428,77	1934,25	1898,96
Sc/45	42,82	47,18	40,60	43,11	43,93
Ti/48	6531,71	7227,01	6177,10	7250,57	7544,33
V/51	112,02	123,97	105,93	126,28	129,83
Cr/52	67,80	74,25	64,51	68,63	71,01
Mn/55	351,01	439,31	305,98	563,07	521,60
Fe/57	54146,92	61458,00	50418,21	66460,70	64067,04
Co/59	16,70	18,61	15,72	19,64	19,44
Ni/60	25,92	28,19	24,77	30,66	26,96
Cu/63	25,85	27,88	24,82	28,30	28,79
Zn/66	61,89	71,61	56,93	74,42	65,99
Ga/71	15,43	16,92	14,67	16,45	16,34
As/75	12,56	13,84	11,91	14,27	13,93
Se/82	5,51	6,03	5,24	6,20	6,05
Rb/85	83,79	94,60	78,28	96,91	100,21
Sr/88	55,27	60,44	52,63	63,35	63,40
Y/89	38,03	42,41	35,80	44,89	41,95
Zr/90	209,41	232,84	197,45	223,83	215,80
Nb/93	34,57	39,45	32,09	39,60	38,76
Mo/95	0,86	1,00	0,79	1,14	1,02
Ag/107	0,69	0,76	0,65	0,73	0,74
Cd/114	0,18	0,20	0,17	0,19	0,18
Sn/118	4,34	4,69	4,17	4,50	4,35
Sb/121	0,92	1,01	0,88	0,98	1,03
Te/125	0,13	0,15	0,12	0,17	0,14
Cs/133	7,96	8,85	7,50	8,66	8,29
Ba/137	451,23	509,20	421,66	526,87	488,14
La/139	60,67	67,61	57,13	65,75	66,92
Ce/140	125,17	138,29	118,49	142,37	131,89
Pr/141	14,87	16,54	14,02	16,92	16,14
Nd/146	53,20	59,37	50,06	66,06	61,18
Sm/147	10,32	11,30	9,83	11,53	11,32
Eu/153	2,08	2,27	1,98	2,31	2,24
Gd/157	9,71	10,66	9,22	11,18	10,48
Tb/159	1,26	1,38	1,20	1,47	1,38
Dy/163	7,02	7,68	6,68	8,03	7,55
Ho/165	1,38	1,52	1,31	1,59	1,46
Er/166	3,98	4,37	3,79	4,51	4,21
Tm/169	0,58	0,64	0,55	0,64	0,62
Yb/172	3,91	4,28	3,72	4,16	4,28
Lu/175	0,59	0,65	0,56	0,63	0,65
Hf/178	6,14	6,83	5,79	6,62	6,21
W/182	3,11	3,53	2,90	3,74	3,53
Hg/204	0,12	0,13	0,12	0,13	0,14
Tl/205	0,81	0,89	0,77	0,88	0,85
Pb/208	33,53	36,86	31,82	37,37	39,44
Th/232	22,05	24,16	20,98	23,65	23,66
U/238	4,48	4,85	4,29	4,59	4,65

Tabela 3S Cálculo dos valores de referência geoquímicos do rio São Lourenço, em ppm

Elemento	Métodos paramétricos			Métodos não paramétricos	
	$\bar{X}+\sigma$	$\bar{X}+2\sigma$	$\bar{X}+IC$	$Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1)$	$Q_2 + (2*DAM)$
Li/7	52,47	65,71	43,96	60,61	53,06
B/11	145,21	184,26	120,14	171,88	159,99
Na/23	465,99	557,64	407,13	664,18	609,00
Mg/26	2581,74	3171,11	2203,27	3196,62	2948,00
Al/27	60993,67	72384,89	53678,67	82175,22	79071,02
P/31	528,23	690,67	423,92	905,23	797,28
K/39	9334,44	11001,36	8264,00	13763,25	12480,39
Ca/44	1093,05	1334,74	937,85	1392,40	1258,36
Sc/45	37,32	48,30	30,27	32,55	27,86
Ti/48	5339,22	6283,86	4732,61	6819,48	5621,25
V/51	93,04	114,51	79,26	95,84	89,01
Cr/52	53,02	66,37	44,45	55,69	48,61
Mn/55	372,03	512,84	281,62	507,98	215,24
Fe/57	44261,74	55117,66	37290,48	60328,15	46850,12
Co/59	14,57	16,74	13,17	17,16	16,11
Ni/60	19,93	24,20	17,19	23,25	22,35
Cu/63	17,05	19,89	15,23	20,89	18,94
Zn/66	51,10	57,52	46,97	60,21	56,08
Ga/71	10,89	13,27	9,35	11,09	10,00
As/75	8,22	9,81	7,20	10,06	8,95
Se/82	3,85	4,40	3,50	4,23	4,01
Rb/85	64,67	78,41	55,85	82,31	75,79
Sr/88	49,95	57,91	44,84	62,51	58,20
Y/89	26,55	30,33	24,12	34,05	29,30
Zr/90	193,91	231,19	169,98	256,49	227,81
Nb/93	19,28	22,92	16,95	24,64	20,13
Mo/95	0,50	0,59	0,45	0,56	0,54
Ag/107	0,68	0,79	0,60	0,80	0,74
Cd/114	0,13	0,15	0,12	0,17	0,14
Sn/118	2,89	3,53	2,49	3,06	2,77
Sb/121	0,72	0,85	0,65	0,80	0,76
Te/125	0,12	0,14	0,11	0,16	0,12
Cs/133	5,72	7,19	4,78	5,46	5,32
Ba/137	345,24	391,43	315,58	404,36	367,48
La/139	42,35	49,02	38,07	49,16	46,54
Ce/140	85,60	98,05	77,60	104,04	97,32
Pr/141	10,14	11,71	9,13	11,80	11,17
Nd/146	34,13	37,84	31,75	39,79	36,28
Sm/147	7,23	8,25	6,58	8,69	7,70
Eu/153	1,49	1,71	1,35	1,90	1,65
Gd/157	6,86	7,78	6,27	8,25	7,39
Tb/159	0,90	1,03	0,82	1,11	0,95
Dy/163	5,11	5,82	4,65	6,16	5,36
Ho/165	1,00	1,13	0,91	1,18	1,05
Er/166	2,90	3,30	2,65	3,41	3,22
Tm/169	0,43	0,49	0,40	0,50	0,49
Yb/172	2,97	3,38	2,70	3,60	3,38
Lu/175	0,45	0,51	0,41	0,55	0,52
Hf/178	5,58	6,63	4,90	7,66	6,62
W/182	2,95	3,78	2,41	2,58	2,39
Hg/204	0,11	0,14	0,09	0,11	0,10
Tl/205	0,62	0,75	0,54	0,70	0,66
Pb/208	29,04	38,41	23,02	24,62	20,45
Th/232	16,22	19,94	13,83	19,78	15,24
U/238	3,30	3,90	2,92	3,34	3,23

Tabela 4S Cálculo dos valores de referência geoquímicos do rio Cuiabá em ppm

Elemento	Métodos paramétricos			Métodos não paramétricos	
	$\bar{X}+\sigma$	$\bar{X}+2\sigma$	$\bar{X}+IC$	$Q_3 + 1,5*(Q_3 - Q_1)$	$Q_2 + (2*DAM)$
Li/7	36,10	46,45	30,17	66,27	51,29
B/11	116,85	150,86	97,39	199,56	163,41
Na/23	2457,04	3271,07	1991,17	4880,90	3099,12
Mg/26	4495,03	5941,29	3667,34	8450,01	6104,21
Al/27	90410,15	109537,69	79463,44	131557,80	107490,29
P/31	495,81	634,92	416,20	874,27	734,54
K/39	16284,49	20755,04	13725,99	28871,23	21264,81
Ca/44	1062,25	1305,27	923,17	1723,40	1279,66
Sc/45	36,27	47,20	30,02	66,89	46,98
Ti/48	4300,73	5467,36	3633,07	7722,11	5128,99
V/51	79,35	102,68	66,00	147,60	107,45
Cr/52	50,18	65,03	41,68	93,37	69,03
Mn/55	334,09	438,69	274,23	247,55	237,61
Fe/57	41649,34	53049,37	35125,10	72982,26	51653,79
Co/59	11,40	14,54	9,60	19,83	14,15
Ni/60	19,88	25,87	16,45	36,45	27,09
Cu/63	20,69	26,75	17,22	39,25	27,02
Zn/66	67,61	88,51	55,65	132,87	94,32
Ga/71	10,56	13,68	8,77	19,28	13,50
As/75	7,24	9,09	6,17	12,66	8,78
Se/82	3,91	4,99	3,29	7,12	4,92
Rb/85	106,04	136,24	88,75	191,02	144,59
Sr/88	37,59	46,65	32,41	62,99	43,55
Y/89	27,50	35,11	23,14	49,77	35,98
Zr/90	189,06	230,42	165,39	311,12	199,95
Nb/93	17,57	22,30	14,86	30,12	22,09
Mo/95	0,39	0,47	0,34	0,66	0,50
Ag/107	0,46	0,54	0,40	0,69	0,52
Cd/114	0,15	0,19	0,13	0,25	0,19
Sn/118	2,95	3,76	2,48	5,34	3,80
Sb/121	0,77	0,92	0,68	1,22	0,92
Te/125	0,13	0,16	0,11	0,22	0,19
Cs/133	5,31	6,94	4,38	9,85	7,38
Ba/137	412,37	518,36	351,71	702,30	524,14
La/139	45,15	57,62	38,02	81,78	56,52
Ce/140	92,07	116,55	78,07	166,12	113,73
Pr/141	10,77	13,67	9,11	19,45	13,12
Nd/146	36,12	45,53	30,74	65,05	45,84
Sm/147	7,90	10,04	6,67	14,15	10,00
Eu/153	1,52	1,94	1,29	2,70	1,89
Gd/157	7,38	9,38	6,24	13,27	9,31
Tb/159	0,96	1,22	0,81	1,71	1,19
Dy/163	5,38	6,82	4,56	9,51	6,64
Ho/165	1,05	1,33	0,89	1,85	1,29
Er/166	3,07	3,88	2,61	5,41	3,73
Tm/169	0,46	0,58	0,39	0,81	0,56
Yb/172	3,16	3,98	2,69	5,53	3,79
Lu/175	0,48	0,61	0,41	0,85	0,59
Hf/178	5,66	6,85	4,97	8,77	5,84
W/182	2,51	3,22	2,11	4,06	3,75
Hg/204	0,09	0,11	0,07	0,13	0,13
Tl/205	0,75	0,94	0,63	1,31	1,00
Pb/208	21,26	26,94	18,01	28,98	27,96
Th/232	18,16	23,73	14,97	35,16	37,85
U/238	3,26	4,10	2,78	5,70	3,79

Tabela 5S Valores de referência geoquímicos do sedimento no Pantanal brasileiro, em ppm

Elemento	Rio Paraguai	Rio São Lourenço	Rio Cuiabá	VRGG
Li/7	87,16	60,61	51,29	40,00
B/11	180,51	171,88	163,41	10,00
Na/23	517,59	664,18	3099,12	25800,00
Mg/26	4406,00	3196,62	6104,21	1600,00
Al/27	110997,23	82175,22	107490,29	72000,00
P/31	692,09	905,23	734,54	600,00
K/39	12128,31	13763,25	21264,81	42000,00
Ca/44	1934,25	1392,40	1279,66	5100,00
Sc/45	43,11	32,55	46,98	7,00
Ti/48	7250,57	6819,48	5128,99	1200,00
V/51	126,28	95,84	107,45	44,00
Cr/52	68,63	55,69	69,03	4,10
Mn/55	563,07	507,98	237,61	390,00
Fe/57	66460,70	60328,15	51653,79	14200,00
Co/59	19,64	17,16	14,15	1,00
Ni/60	30,66	23,25	27,09	4,50
Cu/63	28,30	20,89	27,02	10,00
Zn/66	74,42	60,21	94,32	39,00
Ga/71	16,45	11,09	13,50	17,00
As/75	14,27	10,06	8,78	1,50
Se/82	6,20	4,23	4,92	0,05
Rb/85	96,91	82,31	144,59	170,00
Sr/88	63,35	62,51	43,55	100,00
Y/89	44,89	34,05	35,98	40,00
Zr/90	223,83	256,49	199,95	175,00
Nb/93	39,60	24,64	22,09	21,00
Mo/95	1,14	0,56	0,50	1,30
Ag/107	0,73	0,80	0,52	0,04
Cd/114	0,19	0,17	0,19	0,13
Sn/118	4,50	3,06	3,80	3,00
Sb/121	0,98	0,80	0,92	0,20
Te/125	0,17	0,16	0,19	*
Cs/133	8,66	5,46	7,38	4,00
Ba/137	526,87	404,36	524,14	840,00
La/139	65,75	49,16	56,52	55,00
Ce/140	142,37	104,04	113,73	92,00
Pr/141	16,92	11,80	13,12	8,80
Nd/146	66,06	39,79	45,84	37,00
Sm/147	11,53	8,69	10,00	10,00
Eu/153	2,31	1,90	1,89	1,60
Gd/157	11,18	8,25	9,31	10,00
Tb/159	1,47	1,11	1,19	1,60
Dy/163	8,03	6,16	6,64	7,20
Ho/165	1,59	1,18	1,29	2,00
Er/166	4,51	3,41	3,73	4,00
Tm/169	0,64	0,50	0,56	0,30
Yb/172	4,16	3,60	3,79	4,00
Lu/175	0,63	0,55	0,59	1,20
Hf/178	6,62	7,66	5,84	3,90
W/182	3,74	2,58	3,75	2,20
Hg/204	0,13	0,11	0,13	0,08
Tl/205	0,88	0,70	1,00	2,30
Pb/208	37,37	24,62	27,96	19,00
Th/232	23,65	19,78	37,85	17,00
U/238	4,59	3,34	3,79	3,00