



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**CARLOS VALÉRIO SILVEIRA MENDONÇA FILHO**

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE ISÓTOPOS  
DE Pb: USO DO *CORAL SIDERASTREA STELLATA*  
VERRILL, 1868 COMO INDICADOR PALEOAMBIENTAL  
DE ALTA RESOLUÇÃO, DA OCUPAÇÃO ANTRÓPICA  
NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BRASIL**

Salvador  
2012

**CARLOS VALÉRIO SILVEIRA MENDONÇA FILHO**

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE ISÓTOPOS  
DE Pb: USO DO *CORAL SIDERASTREA STELLATA*  
VERRILL, 1868 COMO INDICADOR PALEOAMBIENTAL  
DE ALTA RESOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO ANTRÓPICA NA  
BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Ruy Kenji Papa de Kikuchi  
Co-orientador: Prof. Moacir José Buenano Macambira

Salvador  
2012

TERMO DE APROVAÇÃO

CARLOS VALÉRIO SILVEIRA MENDONÇA FILHO

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE ISÓTOPOS  
DE Pb: USO DO CORAL *SIDERASTREA STELLATA*  
VERRILL, 1868 COMO INDICADOR PALEOAMBIENTAL  
DE ALTA RESOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO ANTRÓPICA NA  
BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BRASIL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geologia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Ruy Kenji Papa de Kikuchi - Orientador  
Livre Docente e Doutor em Geologia pela Universidade Federal da Bahia - UFBA  
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Jean-Michel Lafon  
Doutor em Geologia pela Université Montpellier 2 Sciences et Techniques, UM2,  
França  
Universidade Federal do Pará

Zelinda Margarida de Andrade Nery Leão  
Doutora em Marine Geology and Geophysics pela University of Miami - UM,  
Estados Unidos  
Universidade Federal da Bahia - UFBA



Dedico este trabalho ao meu Avô Théo, que não se encontra mais aqui entre nós, e aos meus pais.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar a oportunidade de estar aqui neste planeta, evoluindo meu espírito.

A minha família e a minha esposa Karina, que me deram apoio nos momentos difíceis.

A meu Avô Théo, que foi responsável pela minha formação intelectual desde pequeno.

Ao meu orientador Ruy Kikuchi por sempre me direcionar nos momentos de tempestade mental.

Ao meu Co-Orientador, Prof. Moacir Macambira, por abrir as portas do laboratório Para-Iso e me apresentar ao mundo da geologia isotópica. Sem seu apoio este trabalho não chegaria ao fim.

Aos Professores Cândido Moura, Jean-Michel Lafon, Thomas Scheller, Marco Antônio Galarza, por sempre estarem disponíveis em me ajudar nas dificuldades enfrentadas ao longo dos 4 meses que trabalhei no laboratório.

Aos técnicos que trabalham no laboratório Pará-Iso, em especial a Rosemary, a quem eu devo meus sinceros agradecimentos por ter muita paciência em me ensinar os rigores de se trabalhar num laboratório de geologia isotópica.

Aos amigos Julieta e Neto por me receberem em Belém.

Aos Professores Vanessa Hatje e Aroldo Misi por me cederem as amostra de sedimento e minério de galena, utilizadas neste trabalho.

Ao amigo Igor Cristiano, por ceder as amostras de sedimentos recifais.

"Não pode haver nenhuma paz interior sem o verdadeiro conhecimento".  
(Mahatma Gandhi)

## Índice Geral

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>13</b>
<b>CORAIS COMO FERRAMENTA PARA ESTUDOS AMBIENTAIS .....</b>	<b>15</b>
<b>PB, SEUS ISÓTOPOS E APLICAÇÃO EM ESTUDOS AMBIENTAIS .....</b>	<b>18</b>
<b>BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BA): IMPACTOS DA OCUPAÇÃO ANTROPOGÊNICA .</b>	<b>21</b>
<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>22</b>
<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>23</b>
<i>Destilação dos ácidos e limpeza dos materiais .....</i>	<i>23</i>
<b>COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>26</b>
<i>Amostras de corais.....</i>	<i>26</i>
<i>Descontaminação e dissolução das amostras de corais.....</i>	<i>26</i>
<i>Separação e teste de Eficiência da resina Sr.Spec<sup>TM</sup> (Eichrom).....</i>	<i>30</i>
<b>AMOSTRAS DE SEDIMENTO .....</b>	<b>36</b>
<b>AMOSTRAS DE GALENA .....</b>	<b>37</b>
<b>ANÁLISE ISOTÓPICA .....</b>	<b>38</b>
<b>DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE ISÓTOPOS DE PB: USO DO CORAL <i>SIDERASTREA STELLATA</i> VERRILL, 1868 COMO INDICADOR PALEOAMBIENTAL DE ALTA RESOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO ANTRÓPICA NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BRASIL.....</b>	<b>39</b>
<b>RESUMO: .....</b>	<b>39</b>
<b>ABSTRACT: .....</b>	<b>40</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>43</b>
<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>

<b>INSTALAÇÕES E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES.....</b>	<b>47</b>
<b>COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>48</b>
<i>Amostras de corais.....</i>	<i>48</i>
<i>Amostras de sedimento.....</i>	<i>50</i>
<i>Amostras de Galena.....</i>	<i>51</i>
<b>ANÁLISE ISOTÓPICA .....</b>	<b>51</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>52</b>
<b>RAZÃO ISOTÓPICA DE PB NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E DA GALENA.....</b>	<b>52</b>
<b>INFLUÊNCIA CONTEMPORÂNEA DA INDÚSTRIA PLUMBUM NAS RAZÕES ISOTÓPICAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....</b>	<b>54</b>
<b>RAZÕES ISOTÓPICAS DE PB NAS AMOSTRAS DAS COLÔNIAS DO CORAL SIDERASTREA STELLATA.....</b>	<b>56</b>
<b>RAZÕES ISOTÓPICAS DAS AMOSTRAS DE CORAIS: INDICADORES PALEOAMBIENTAIS DE ALTA RESOLUÇÃO .....</b>	<b>61</b>
<i>Influência da Indústria Plumbum .....</i>	<i>61</i>
<i>Influência da evolução da indústria baiana na razão isotópica dos corais .....</i>	<i>63</i>
<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## Índice de Figuras

Figura 1: Mecanismos de incorporação de metais nas colônias dos corais (Eça et al., 2011). .....	17
Figura 2: Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \times ^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para os aerossóis de grandes centros urbanos do Brasil (Bollhöfer et al., 2000). .....	21
Figura 3: Destilador de quartzo com resistências elétricas revestidas com tubos de quartzo. ....	24
Figura 4: Processo de destilação do HCl em frascos de Teflon Savillex <sup>®</sup> PFA. ....	24
Figura 5: Mergulhador coletando uma colônia do coral <i>Siderastrea stellata</i> . ....	27
Figura 6: Processo de corte da colônia de <i>Siderastrea stellata</i> em serra petrográfica (A) para obtenção da placa esquelética de 3,5 mm (B) e radiografia (C) para estudo esclerocronológico. ....	27
Figura 7: Motor de bancada utilizado para subamostragem das placas em intervalos de 2mm. ....	28
Figura 8: Amostras de corais em tubos de polietileno para descontaminação com os reagentes. ....	29
Figura 9: Protocolo para separação de Pb em amostras de corais utilizado no teste de eficiência da resina Sr.Spec <sup>TM</sup> . ****Ácido tetradestilado; ***Ácido tridestilado. ....	33
Figura 10- Intensidade do sinal em Volts para a solução Tune durante as etapas de separação cromatográfica com 300 e 750 µL de resina Spec Eichrom. ....	34
Figura 11: Perfil de eluição do Pb da resina Sr.Spec <sup>TM</sup> , em colunas de teflon. Não há perda de Pb nas etapas de lavagem da matrix para retirada dos elementos Cu, Fe e Sn com HCl 2molL <sup>-1</sup> . Adaptado (Gale, 1996). ....	34
Figura 12: Processo de separação cromatográfica das amostras de coral dissolvidas. ....	35
Figura 13: MC-ICP-MS utilizado na determinação da razão isotópica das amostras de corais.....	36

Tabela 1– Variáveis ambientais que podem ser reconstruídas através da composição isotópica e incorporação de metais traço no esqueleto dos corais. ....15

## Artigo

### Figuras

Figura 1- Mapa de localização das estações de coleta de amostras de corais deste estudo. No mapa estão ilustrados os testemunhos de sedimento coletados por Argollo (2001).....**Erro! Indicador não definido.**5

Figura 2: Raio-X das colônias Caramuanas (Car), Poste 4 (P4) e Pedra Cardinal (PC). Em cada imagem está ilustrado o eixo escolhido para o estudo esclerocronológico pelo programa Coral XDS®.....49

Figura 3: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  do minério de galena beneficiado na metalúrgica PLUMBUM e amostras de sedimento coletadas na região de Santo Amaro e nos recifes internos à BTS.....54

Figura 4: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  para as amostras de sedimentos coletados nos recifes internos à BTS. A seta indica o sentido de enriquecimento de  $^{206}\text{Pb}$ .....55

Figura 5: Razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus *tempo* para as amostras de corais coletadas nos recifes de Poste 4, Pedra Cardinal e Caramuanas. **Erro! Indicador não definido.**57

Figura 6: Série temporal da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral dos recifes Poste 4(P4) e Pedra Cardinal (PC), internos à BTS e Caramuanas (Car) externo à BTS. Seta aponta no sentido da razão isotópica da galena.....63

Figura 7: Participação do estado da Bahia no VAB da Indústria de Transformação do Brasil, (Uderman, 2005). .....64

Figura 8: Série temporal para os perfis verticais de concentração de Pb nos testemunhos coletados por Argollo (2001). .....65

Figura 9: Série histórica da vazão média para o Rio Jaguaripe. (ANA), 2011.....66

Figura 10: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral dos recifes Poste 4(P4) e Pedra Cardinal (PC), internos à BTS e Caramuanas (Car) externo à BTS. ....68

Figura 11: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral P4, PC e Car, juntamente com as amostras de sedimentos recifais e aerossóis da grandes centros urbanos do Brasil (Bollhöfer, et al., 2000).... **Erro! Indicador não definido.**69

#### Tabelas

Tabela 1: Resultados das razões isotópicas de chumbo para as amostras de sedimento recifal, sedimento do rio Subaé e de galena da Mina de Boquira, Chapada Diamantina.....53

Tabela 2: Razões isotópicas de Pb nas amostras de corais.....58

## INTRODUÇÃO GERAL

“Gaia! Romanticamente pensando, a Terra pode ser chamada de Gaia”. Esta expressão utilizada na década de 60 pelo cientista James Lovelock para a formulação da hipótese de Gaia, refere-se à Terra como um “ser vivo”, onde biosfera, hidrosfera, criosfera, atmosfera e litosfera estão intimamente integrados, formando um complexo sistema que mantém as condições climáticas e biogeoquímicas preferivelmente em homeostase.

Adicionando um pouco de racionalidade ao assunto, pode-se, de maneira geral, assumir que estes compartimentos realmente coexistem e que o equilíbrio biogeoquímico planetário é uma interação entre os respectivos “compartimentos” e a energia emanada pelo Sol. Mas como observar esta interação?

Investigando o planeta Terra, podemos encontrar evidências valiosas, onde tal pergunta pode, pelo menos em parte, ser respondida. Tais evidências estão relacionadas a processos geológicos, climáticos e biológicos, os quais têm o potencial de criar registros ambientais (Bradley et al., 1995), que compartilham algumas características comuns, como:

- Preservam informações sobre as condições ambientais pretéritas (paleoceanográficas, paleoatmosféricas etc);
- Estas informações estão relacionadas com alguns elementos químicos chave (isótopos de O, C, B, Pb além de outros elementos traço) que refletem condições climáticas e ambientais do planeta e são incorporados nos registros;
- As informações podem ser calibradas em séries temporais através de métodos de datação;
- Os registros podem ser calibrados com outras fontes de informações (por exemplo, registros instrumentais e históricos), permitindo assim a elaboração de princípios e procedimentos para recuperação e interpretação das informações ambientais acessadas.

Os testemunhos de gelo e a dendrologia fornecem registros paleoambientais importantes das regiões temperadas do planeta. Todavia, o sistema tropical

oceano-atmosfera conta com escassos registros ambientais de alta resolução (*proxy*) (Reynolds et al., 2002; Rayner et al., 2003) tornando altamente importante o desenvolvimento de ferramentas que possam suprir esta necessidade. Uma alternativa para o preenchimento desta lacuna é a utilização dos corais. O esqueleto dos corais é um excelente registro de condições paleoambientais em regiões tropicais (Druffel 1997a; Gagan et al., 2000; Grottoli et al., 2007). A composição isotópica e a concentração de elementos traço são influenciadas pela temperatura da superfície do mar - TSM, salinidade, nebulosidade, drenagem continental, ressurgência, circulação oceânica, poluição etc., constituindo um arquivo natural das condições paleoclimáticas e paleoceanográficas nos trópicos (Grottoli et al., 2007). Tais características são aplicáveis porque: 1) os corais são amplamente distribuídos por todo o trópico; 2) a deposição contínua do CaCO<sub>3</sub> formam bandas anuais (Knutson et al., 1972), resultando em um excelente controle cronológico; 3) os corais incorporam uma variedade de isótopos (inclusive os isótopos de Pb) e elementos traço utilizados para reconstruções paleoclimáticas e paleoceanográficas; 4) os registros ambientais podem ser facilmente recuperados e interpretados, podendo cobrir intervalos de tempo de vários séculos; 5) as altas taxas de crescimento da estrutura esquelética (5 a 25 mm/ano) permitem uma resolução sazonal ou até mesmo semanal das amostragens (Grottoli, et al., 2007).

Hoje, em plena era antropocênica, quando as atividades humanas têm um impacto global significativo na homeostase das condições climáticas e biogeoquímicas, o desenvolvimento de ferramentas que possuam o potencial de registrar as condições ambientais pretéritas, é essencial para o entendimento destas mudanças ao longo do tempo. Desta forma, este trabalho aprimora a utilização do coral *Siderastrea stellata*, como ferramenta paleoambiental da Baía de Todos os Santos – BTS (Figura 1 do artigo), iniciada com o trabalho de Domingues (2010), que explorou as possibilidade proporcionadas pelos isótopos de O e C. O uso do coral como indicador de parâmetros ambientais marinhos é amplamente difundido no meio científico mundial. Contudo, este potencial é pouco explorado no Brasil, principalmente na costa do estado da Bahia, que abriga os recifes com maior diversidade biológica do Atlântico Sul. Assim, este estudo propõe uma tentativa inédita do uso desta espécie coralínea endêmica da costa brasileira, como

ferramenta paleoambiental de interpretação da razão isotópica de Pb para a BTS. Trata-se do primeiro trabalho com este enfoque para a costa do Brasil.

### **Corais como ferramenta para estudos ambientais**

A partir da descoberta das bandas de densidade esclerocronológicas nos corais (Knutson et al., 1972), reveladas por Raios-X, dois potenciais de aplicações puderam ser estabelecidos; (i) recuperar informações sobre o crescimento dos corais; (ii) resgatar registros paleoclimáticos e ambientais (Barnes et al., 1996). Isso foi possível pelo fato das bandas de densidade (um par de bandas de alta e baixa densidade) serem anuais, estabelecendo uma cronologia no crescimento da estrutura esquelética dos corais. Além disso, este crescimento sofre influência de fatores físicos e químicos da água do mar (temperatura, salinidade, turbidez, etc.), ocorrendo também, incorporação de elementos traço em sua estrutura esquelética. Isto representa uma série temporal contínua de registro de parâmetros oceanográficos marinhos. Registros geoquímicos preservados no esqueleto do coral e utilizados como indicadores ambientais por diversos pesquisadores estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1– Variáveis ambientais que podem ser reconstruídas através da composição isotópica e incorporação de metais traço no esqueleto dos corais.

<b>“Proxy”</b>	<b>Variável ambiental</b>	<b>Referências</b>
<b>Isótopos</b>		
$\delta^{18}\text{O}$	*TSM, **SSA	(Quinn et al., 2002; Dunbar et al., 1994; Swart et al., 1996a; Evans et al., 1999; Cole et al., 2000; LeBec et al., 2000)
$\delta^{13}\text{C}$	Nebulosidade, predação de plâncton	(Cole et al., 1990; Felis et al., 1998; Boiseau et al., 1999; Grottoli et al., 1999)
$\delta^{14}\text{C}$	Ressurgência, circulação oceânica	(Grumet et al., 2004)
$\delta^{11}\text{B}$	pH	(Honisch et al., 2004)

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Traçador de Pb antropogênico	(Shen et al., 1987; Inoue et al., 2008)
<b>Metais traço</b>		
<b>Sr/Ca</b>	TSM	(McCulloch et al., 1994; Alibert et al., 1997; Linsley et al., 2000a; Hendy et al., 2002)
<b>U/Ca</b>	TSM	(Hendy et al., 2002)
<b>Mg/Ca</b>	TSM	(Mitsuguchi et al., 1996; Wei et al., 2000)
<b>Mn/Ca</b>	Anomalias de vento, ressurgência	(Shen et al., 1991; Shen et al., 1992b; Delaney et al., 1993)
<b>Cd/Ca</b>	Ressurgência, contaminação	(Shen et al., 1987; Reuer et al., 2003; Shen et al., 1992b)
<b>Ba/Ca</b>	Ressurgência, drenagem continental	(McCulloch et al., 2003)
<b>Pb/Ca</b>	Combustão de gasolina, poluição	(Medina-Elizalde et al., 2002; Desenfant et al., 2003)
<b>Esqueleto</b>		
<b>Bandamento</b>	Variação de luminosidade, estresse biológico, sedimentação, TSM	(Dodge et al., 1974; Dodge et al., 1975; Hudson et al., 1976; Hudson et al., 1989; Lough 2004)

\*TSM – Temperatura da superfície do mar; \*\*SSA – Salinidade da superfície do mar

Os dados da Tabela 1 mostram o grande potencial do coral em fornecer informações ambientais. Estas informações estão relacionadas a alguns elementos chave que podem ser incorporados na estrutura esquelética (aragonita) através de vários mecanismos (Figura 1):

1) Substituição do Ca, por espécies iônicas de metais dissolvidos na estrutura cristalina, no momento da formação da aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta reação de substituição iônica ocorre da seguinte maneira:  $\text{CaCO}_3 + \text{Me}^{2+} \leftrightarrow \text{MeCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$  (onde Me seria o íon metálico dissolvido na água do mar). A razão Me/Ca na aragonita dos corais é controlada, principalmente, por três fatores: (i) o coeficiente de distribuição do íon metálico entre a aragonita e a água do mar; (ii) a razão  $\text{Me}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  na superfície oceânica e (ii) processos biológicos (Ramos, et al., 2004).

- 2) Adsorvido na superfície dos cristais de aragonita, através do aprisionamento de partículas nas cavidades esqueléticas (Hanna et al., 1990) e,
- 3) Incorporação de matéria orgânica, no tecido coralíneo, pela alimentação do coral (Hanna et al., 1990).

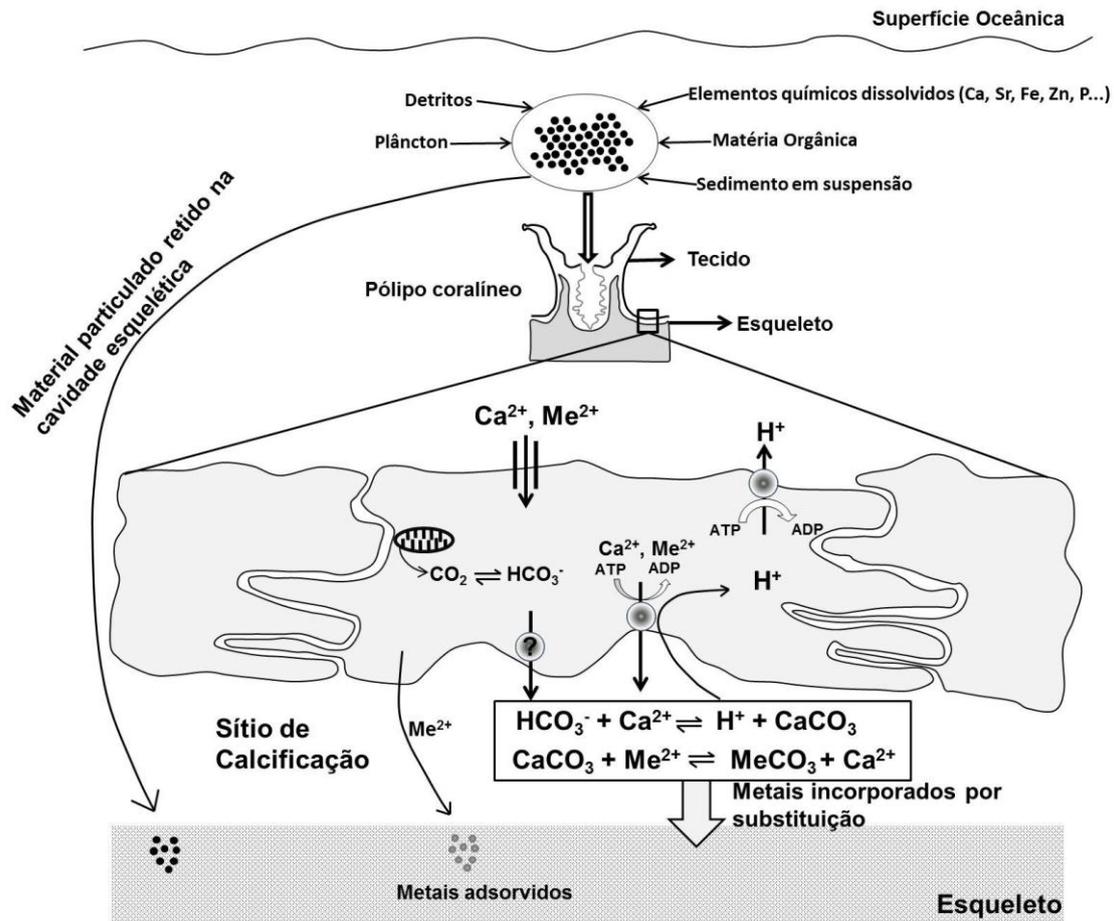


Figura 1: Mecanismos de incorporação de metais nas colônias dos corais (Eça et al., 2011).

O biomonitoramento das condições ambientais pode ser realizado através da aferição dos metais traço como Hg, Cu, Zn, Pb e seus isótopos, Mn, Fe, V, Cd, incorporados na estrutura esquelética dos corais (Hanna et al., 1990; Scott, 1990; Guzmán, 1996; Bastidas, 1999; Al-Rousan et al., 2007; Kelly et al., 2009; Ali et al., 2011). Diversos trabalhos de biomonitoramento paleoambiental, utilizando as razões isotópicas do Pb incorporadas no esqueleto coralíneo, foram realizados, principalmente no hemisfério norte. Dentre eles, podemos destacar o trabalho pioneiro de Shen et al. (1987), que reconstruíram a história de aporte de Pb em

bacias oceânicas do Pacífico, Atlântico Norte e Índico, mostrando o impacto da industrialização mundial na emissão do Pb antropogênico para os oceanos. Além deste, outros autores posteriormente também obtiveram sucesso no uso da razão isotópica do Pb em corais para biomonitoramento. Estes trabalhos serão citados no decorrer do texto.

### **Pb, seus isótopos e aplicação em estudos ambientais**

O Pb possui quatro isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias médias:  $^{204}\text{Pb}$  (1,38 %),  $^{206}\text{Pb}$  (25,28%),  $^{207}\text{Pb}$  (21,13%) e  $^{208}\text{Pb}$  (52,23%), dentre os quais o único não radiogênico é o  $^{204}\text{Pb}$ . Os isótopos  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ , variam de acordo com a presença e o decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente.

As principais fontes antropogênicas de Pb estão relacionadas à combustão da gasolina aditivada com Pb-tetraetila ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ) proveniente de minérios de chumbo, processos industriais de alta temperatura, fabricação de baterias, produção de aço, mineração, fundição de Pb, queima de carvão, pesticida contendo Pb etc. Dentre as fontes antropogênicas supracitadas, a combustão da gasolina aditivada com Pb-tetraetila foi considerada a principal fonte em as áreas urbanizadas até os anos 80 (período em que houve a eliminação gradual da adição de Pb na gasolina) (Mirlean et al., 2005). Já para o chumbo natural ou geogênico, as principais fontes são os particulados (poeira de material geogênico), erupções vulcânicas, incêndios florestais, vapores da água do mar, Pb proveniente do intemperismo das rochas etc. (Flora et al., 2006).

O chumbo possui tempo de residência distinto, a depender do ambiente que se encontre. Na atmosfera o tempo de residência é estimado em 10 dias (Settle et al., 1982), sendo removido por precipitação seca e/ou úmida. Nos oceanos, estima-se que o tempo de residência na zona eufótica, não ultrapassa dois anos, sendo a ação eólica dominante no transporte do chumbo para os oceanos (Flegal et al., 1983; Inoue et al., 2006). Nos solos o tempo de residência pode variar entre 17 a 80 anos (Flegal et al., 1983).

No meio ambiente, as razões isotópicas variam em função da mistura de Pb proveniente de fontes geogênicas e antropogênicas. Conseqüentemente, a assinatura isotópica provê informações sobre suas fontes. Esta característica pode

ser empregada em virtude da composição isotópica do chumbo de diferentes depósitos minerais apresentarem razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  característica do seu ambiente de origem e de sua época de formação (Erel & Paterson, 1994) e, mesmo o minério sendo manufaturado pela indústria, a sua composição isotópica não é alterada. Em Geoquímica Ambiental, prefere-se usar a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  por ser a mais sensível a variações ambientais.

Estudos ambientais utilizando a composição isotópica do Pb vêm sendo amplamente aplicados, principalmente no hemisfério norte. Komarek *et. al.* (2008) fez uma revisão detalhada do emprego dos isótopos de chumbo como traçadores de fontes de poluição em diversas amostras ambientais (solo, sedimentos marinhos, aerossóis atmosféricos, anéis de crescimento de árvore, depósitos de turfa, etc.), resumindo as principais técnicas analíticas para determinação dos isótopos. Estes autores mostraram a importância dos “arquivos naturais” como ferramentas para compreensão e distinção da evolução das fontes pré-antropogênicas e antropogênicas deste metal. Kylander *et. al.* (2010) analisando amostras de turfa da Europa, Américas do Norte e do Sul, além da Austrália, avaliaram a dinâmica de aerossóis na atmosfera e seu reflexo no “input” de chumbo para os solos. Os resultados encontrados por estes autores mostraram que as assinaturas isotópicas de Pb presentes nos “arquivos” das amostras de turfa, representam fontes do transporte atmosférico local (< 10Km) e regional (10-500 km), indicando a limitação do estudo para processos de maior escala (intercontinental). Estes autores ainda mostraram que a análise das razões isotópicas de Pb nas amostras de turfa, em combinação com “arquivos ambientais” climáticos, podem ser utilizados para compreensão da dinâmica regional dos aerossóis, em respostas a mudanças climáticas passadas. Bird (2011), fez uma revisão detalhada do emprego dos isótopos de Pb em ambientes fluviais. Este autor mostrou que devido a complexidade dos processos de dispersão em ambientes fluviais, o uso dos isótopos como traçadores geoquímicos tem sido relativamente limitado. O sucesso da aplicação destes isótopos como traçadores geoquímicos em ambientes fluviais requer uma caracterização detalhada das fontes potenciais e uma boa diferenciação entre as fontes antropogênicas e naturais deste metal. Outra característica importante é que as amostras de sedimentos fluviais são complexas e representam uma mistura de uma grande variedade de materiais particulados (minerais, matéria

organânica etc.). Novas técnicas analíticas de análises, focadas em analisar partículas individuais dos minerais constituintes das amostras fluviais, poderiam fornecer a resolução necessária para uma caracterização mais completa das amostras e conseqüente identificação das fontes potenciais para este ambiente, diferenciando com maior precisão o Pb proveniente de fontes naturais e antropogênicas. Outro fator importante abordado por este autor, se refere ao emprego conjunto dos isótopos de Pb com outros traçadores geoquímicos (Cu e Zn), ajudando a elucidar o comportamento geoquímico destes traçadores nos ambientes fluviais.

No hemisfério sul, podemos destacar o trabalho de Bollhofer e Rosman (2000) com aerossóis coletados em países do sul da África, Austrália e América do Sul (Brasil e Argentina). Através da análise da composição isotópica e das concentrações de Pb, estes autores observaram que existem diferenças na assinatura isotópica dentro e entre os continentes, além de estabelecerem as assinaturas isotópicas de fontes antropogênicas e geogênicas (naturais). Na Figura 2 estão apresentadas as razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , de aerossóis coletados em grandes centros urbanos do Brasil. Os valores variam entre 1.141 – 1.156 para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e 2.416 – 2.428 para a razão  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , representando a assinatura isotópica de fontes antropogênicas, como emissões industriais (São Paulo) e queima de combustíveis fósseis (Bollhöfer et al., 2000). Para as fontes geogênicas ou naturais, estes autores estabeleceram valores de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  em torno de 1.200.

Moura et. al. (2004), através da composição isotópica do Pb em amostras de sedimento e solo, investigou os impactos antropogênicos na região metropolitana de Belém (PA). Estes autores observaram que as maiores razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mais altas estavam associadas ao intemperismo das rochas, enquanto que as menores estavam associadas a atividades industriais e ocupação urbana.

Oskierski et. al. (2009), através da análise da composição isotópica de sedimentos dos rios Potengi e Jundiáí, em Natal-RN, identificaram as principais fontes geogênicas e antropogênicas que compõem a mistura de chumbo desses sedimentos. A assinatura isotópica das fontes antropogênicas foram representadas

principalmente pelo Pb emitido em processos de queima de lixo e carvão em regiões da cidade de Natal.

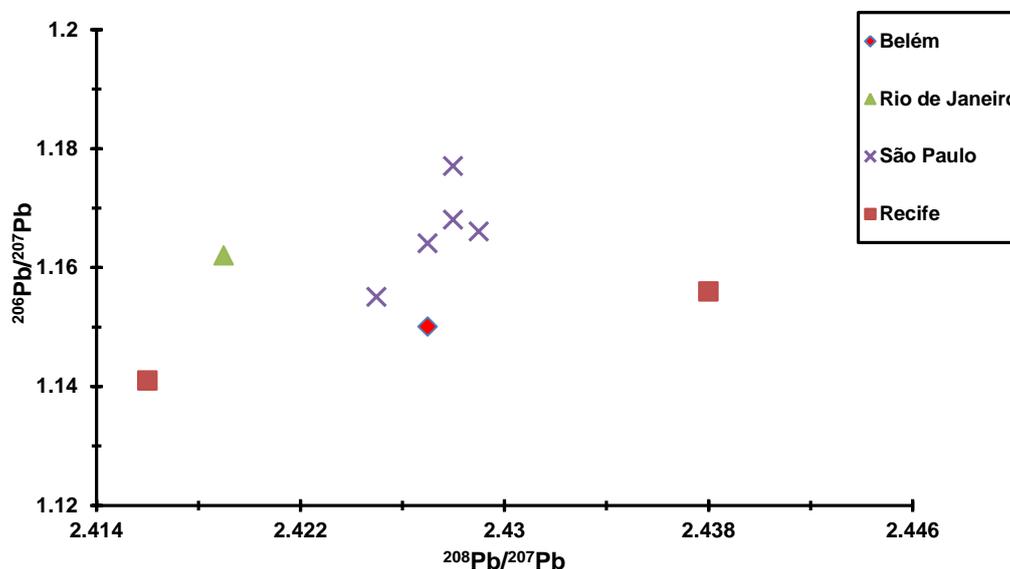


Figura 2: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para os aerossóis de grandes centros urbanos do Brasil (Bollhöfer et al., 2000).

### **Baía de Todos os Santos (BA): Impactos da ocupação antropogênica**

O início de atividades impactantes na Baía de Todos os Santos (BTS) data do século XVI, com a construção da cidade de Salvador, o surgimento dos primeiros engenhos de cana-de-açúcar e da “indústria” da construção naval (Hatje et al., 2009). Contudo, a aceleração do processo de alteração ambiental ocorreu na metade do século XX, com a implementação da exploração de petróleo na Bacia do Recôncavo pela Petrobras (Hatje et al., 2009). Hoje, a BTS possui em seu entorno cerca de 12 municípios com população aproximada de 3,1 milhões de habitantes (IBGE, 2010), além de um grande pólo industrial, concentrados nos municípios de Simões Filho, Feira de Santana e Candeias, com mais de 200 indústrias de metalúrgicas, fábricas de fibras sintéticas, indústrias químicas, cerâmica, produção e refino de petróleo (Souza Santos et al., 2000). As atividades em torno da BTS tem causado intensa degradação em algumas áreas da baía, resultante do crescimento no lançamento de efluentes industriais e domésticos e, conseqüentemente, de espécies metálicas como o chumbo.

Os primeiros estudos sobre a concentração de espécies metálicas com potencial de impacto na BTS datam de 1975 (Reis, 1975). Nas últimas três décadas um volume significativo de informações, envolvendo diversas espécies metálicas (incluindo o Pb), foram obtidas através das análises de amostras de água, sedimento, material particulado em suspensão e em várias espécies de bivalves, peixes, crustáceos e flora de manguezal (Freire Filho, 1979; UFBA, 1996; Argollo, 2001; Alves, 2002; Argollo, 2001; Queiroz et al., 2008b). Contudo, a maioria destes estudos são descritivos e restritos a caracterização da concentração de metais no ambiente, sendo que estudos utilizando a razão isotópica de Pb para identificação de fontes potenciais são inexistentes. Outro ponto importante é que a maioria dos estudos que objetivou uma caracterização de variabilidade temporal realizou apenas campanhas sazonais (verão e inverno) em apenas uma ocasião (Queiros, 1992; CRA, 2004; Silva, 2006), logo esta resolução amostral representa apenas réplicas espaciais e não temporais. Uma exceção a este fato são os poucos estudos realizados com testemunhos de sedimento, podendo-se destacar o trabalho realizado por Argollo (2001), que possibilitou estimativas de valores de *background* na ordem de  $27 \mu\text{g.g}^{-1}$  e interpretação de mais de 100 anos de registro da concentração de Pb na região norte da BTS, próximo à refinaria Landulpho Alves - RLAM. Consequentemente, existe uma grande dificuldade para se realizar uma avaliação da evolução temporal das principais fontes de Pb para a BTS. Dentro deste escopo, este trabalho tenta suprir esta lacuna investigando o potencial de registro paleoambiental de alta resolução do coral *Siderastrea stellata*, examinando a distribuição temporal recente (últimos 23 anos) da razão isotópica de Pb na Baía de Todos os Santos.

## **METODOLOGIA**

Trabalhos utilizando as razões isotópicas de Pb para interpretações ambientais exigem laboratórios e procedimentos extremamente limpos, uma vez que contaminações na ordem de nanogramas podem alterar significativamente a razão isotópica original da amostra empregada no estudo. Quando se trabalha com amostras de corais, que possuem concentração na ordem de partes por bilhão (ppb), isto pode se tornar ainda mais crítico. Neste capítulo são descritos alguns

procedimentos adotados ao decorrer do desenvolvimento deste estudo, para garantir a confiabilidade dos resultados alcançados.

## PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### *Destilação dos ácidos e limpeza dos materiais*

Um dos pontos fundamentais para o sucesso do trabalho é a destilação dos ácidos e limpeza dos utensílios que serão utilizados para manipulação, abertura e separação, das amostras.

Os ácidos devem ser destilados com a máxima atenção e cuidado. Para as amostras de corais, foram utilizados os ácidos nítrico e clorídrico. Primeiramente estes ácidos foram destilados em um destilador de quartzo com resistências elétricas revestidas com tubos de quartzo (Figura 3). Nesta etapa, o ácido nítrico é destilado três vezes e o clorídrico, duas vezes. Antes de colocar os ácidos no destilador pela primeira vez, deve-se enxaguar o destilador com água ultra pura (Milli-Q<sup>®</sup>) por três vezes. Esta limpeza deverá ser realizada todas as vezes que se iniciar o procedimento, seja para a primeira, segunda ou terceira destilação. Após esta etapa, os ácidos são introduzidos no destilador e as resistências ligadas. É importante salientar que para o ácido clorídrico, a destilação deve ser lenta e, para isso, deve-se ligar somente uma resistência. Aconselha-se, para os dois ácidos, que os primeiros 30 mL do destilado sejam descartados, bem como cerca de 100 mL que restam ao final da destilação do total de 500 ml de ácido, eliminando-se assim as impurezas (dentre elas o Pb) que existem nos ácidos. Este procedimento deve ser seguido durante todas as etapas de destilação. Posteriormente o ácido clorídrico é destilado mais duas vezes, em frascos de Teflon Savillex<sup>®</sup> PFA conectados em alto ângulo e aquecidos com um sistema de resistência em fita (Figura 4). O mesmo processo de limpeza e descarte aplicados na destilação com destilador de quartzo deve ser seguido nesta etapa, porém devido ao menor volume do destilador de Teflon, as quantidades de ácidos descartados no início e ao final serão menores.

Após a destilação completa, devem-se fazer “brancos” dos ácidos para verificar se a quantidade de Pb ainda existente é recomendável para o início dos estudos. Para as amostras de corais, é necessário que estas quantidades estejam

na ordem de picogramas ( $10^{-12}$ g) para um volume de 5 ml de ácido (concentração ideal variando entre 50 a 10 pg/mL).



Figura 3: Destilador de quartzo com resistências elétricas revestidas com tubos de quartzo.

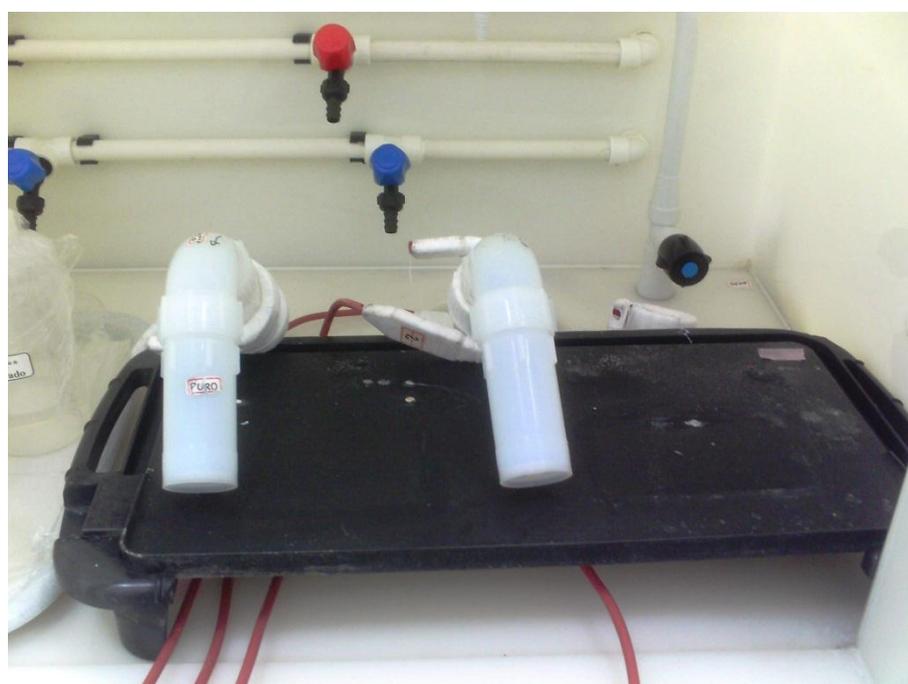


Figura 4: Processo de destilação do HCl em frascos de Teflon Savillex® PFA conectados em alto ângulo e aquecidos com um sistema de resistência em fita.

Após a destilação, outra importante etapa é a limpeza dos utensílios que serão utilizados. Cada laboratório tem o seu método de descontaminação do material, adequado a sua necessidade. Contudo, deve-se salientar que é aconselhável que os cadinhos e os béqueres sejam todos de Teflon Savillex<sup>®</sup> PFA e limpos com os mais rigorosos padrões de descontaminação. Para este estudo, primeiramente foi feita uma limpeza interna dos cadinhos e dos béqueres, utilizando cotonete e água bi-destilada, a fim de remover qualquer vestígio de amostras, anteriormente processadas. Após esta etapa inicial, os cadinhos e suas tampas foram descontaminados em um grande béquer de teflon grande, exclusivo para material utilizado na análise de Pb, em diversas etapas, como a seguir:

- Uma vez com acetona por 5 min em ultrassom.
- Duas vezes com água monodestilada, em 10 min de ultrassom, para remoção da acetona
- Duas vezes com água Milli-Q<sup>®</sup> em 2 min de ultrassom
- 24 horas em chapa aquecedora à 100 °C, com HNO<sub>3</sub> 50% + HF 50% 1:1
- Enxaguar duas vezes com água Milli-Q<sup>®</sup> para remoção dos ácidos
- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com água Milli-Q<sup>®</sup>
- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com HNO<sub>3</sub> 50%
- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com água Milli-Q<sup>®</sup>
- Os cadinhos foram secos a temperatura ambiente, em clean-box (caixa em PVC com filtros HEPA e fluxo de ar contínuo).

Após estas etapas, foi feita a limpeza interna dos cadinhos, através das seguintes etapas:

- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (13N) tridestilado
- Enxaguar duas vezes com água Milli-Q<sup>®</sup> para remoção do ácido
- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com 1 ml de água Milli-Q<sup>®</sup>
- 24 horas em chapa aquecedora a 100 °C com 1 ml de HCL concentrado (7N) tridestilado
- Enxaguar duas vezes com água Milli-Q<sup>®</sup> para remoção do ácido

Após estas etapas, os cadinhos foram secos à temperatura ambiente, em um clean-box.

## **Coleta e Preparação das amostras**

### *Amostras de corais*

Três colônias do coral *Siderastrea stellata*, foram coletadas vivas na BTS no ano de 2007, durante mergulho com de equipamento scuba (Figura 5). Em laboratório, as colônias foram seccionadas com uma serra petrográfica, em placas de 3,5 mm de espessura, paralelamente ao maior eixo de crescimento e radiografadas (46 Kva, 100 mA e tempo de exposição de 0,07 ms) (Figura 6). As radiografias foram digitalizadas para a o estudo esclerocronológico (Knutson et al., 1972) com o Software Coral XDS®, desenvolvido pela New Southeastern University Oceanographic Center (NSUOC). O estudo esclerocronológico definiu o intervalo de crescimento nos anos 1984 a 2007 para a colônia coletada no recife Caramuanas (Car.), 1993 a 2007 para a colônia coletada no recife de Pedra Cardinal (Pc.) e 1991 a 2007 para a colônia coletada no recife do Posto 4 (P4). Posteriormente, as placas foram subamostradas em intervalos de 2 mm de largura do topo até a base ( Figura 7) e as amostras agrupadas por ano de crescimento em tubos de polipropileno de 2 mL.

### *Descontaminação e dissolução das amostras de corais*

Os processos envolvidos na coleta, manuseio e pré-tratamento das amostras de corais, são fontes potenciais de contaminação. Estes processos podem levar à adsorção de metais traço na matriz esquelética dos corais, uma vez que se utilizam ferramentas metálicas para coleta e/ou testemunhagem das colônias, assim como para a amostragem das bandas de densidade. Estas contaminações podem comprometer a qualidade dos resultados das concentrações e composições isotópicas do chumbo, especialmente em consequência das baixas concentrações que este elemento geralmente ocorre na matriz esquelética de amostras de corais.



Figura 5: Mergulhador coletando uma colônia do coral *Siderastrea stellata*.

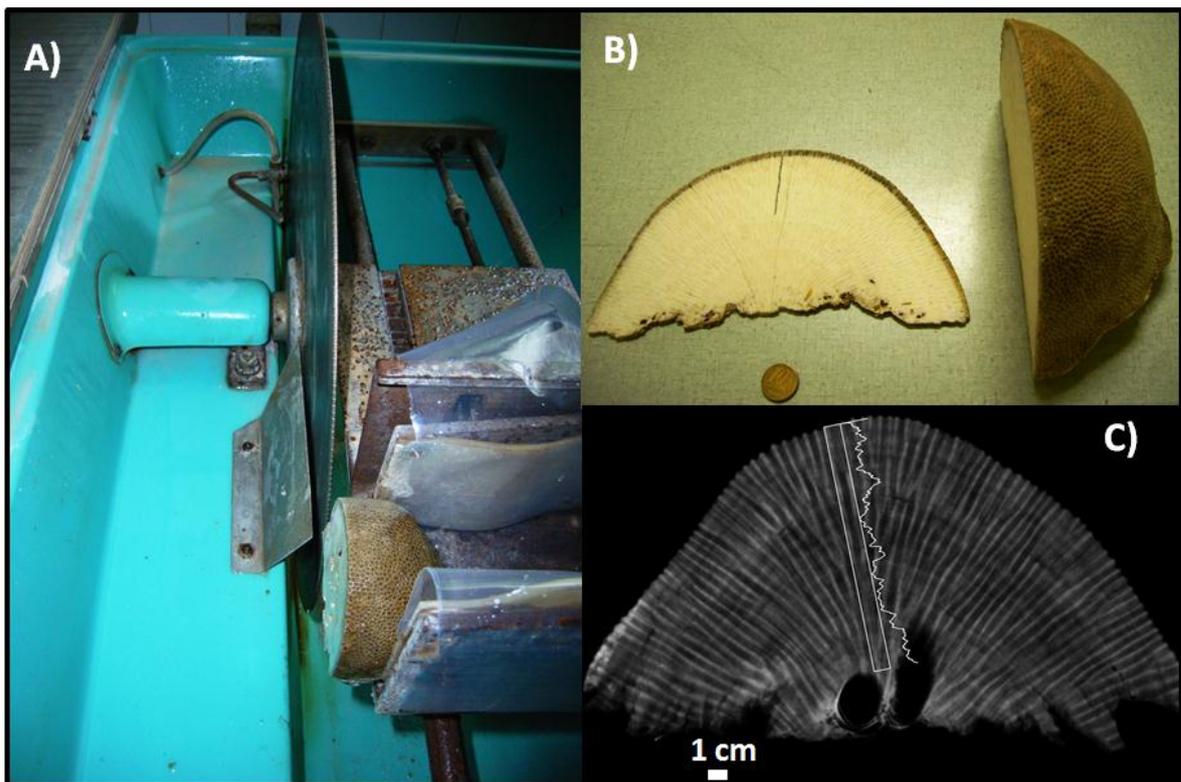


Figura 6: Processo de corte da colônia de *Siderastrea stellata* em serra petrográfica (A) para obtenção da placa esquelética de 3,5 mm (B) e radiografia (C) para estudo esclerocronológico.



Figura 7: Motor de bancada utilizado para subamostragem das placas em intervalos de 2mm.

Com o intuito de reduzir esta interferência, procedimentos de descontaminação foram desenvolvidos para o pré-tratamento das amostras coralíneas. Assim, neste estudo foi utilizada uma adaptação do método proposto por Reuer et al. (2003). Para o procedimento de descontaminação, foram pesados cerca de 600 mg de amostra de esqueleto coralíneo e transferidos para tubos de polietileno de 2,5 mL, rigorosamente limpos. A massa foi definida com base na perda existente no processo de descontaminação (cerca de 50 %) e num intervalo de segurança, para que a quantidade de Pb existente na massa de coral após todo o procedimento de descontaminação, fosse suficiente para a determinação da razão isotópica. Após a pesagem, as amostras foram limpas com cerca de 2 mL de reagentes (descartados no decorrer do procedimento) (Figura 8), conforme as seguintes etapas:

1. Três vezes água Milli-Q<sup>®</sup> com ultrassom por 10 min, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm.
2. Duas vezes HNO<sub>3</sub> 0,05 mol.L<sup>-1</sup> tridestilado com 5 min de ultrassom, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm
3. Uma vez solução 1:1 de 15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> por 30 min em “banho Maria” a 60°C, intercalado com 1 min de ultrassom a cada 5 min e ao final 10 min de centrifugação a 3000 rpm.

4. Uma vez  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  tridestilado com 5 min de ultrassom, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm.
5. Uma vez solução 1:1 de 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  por 30 min em “banho Maria” a  $60^\circ\text{C}$ , intercalado com 1 min de ultrassom a cada 5 min e ao final 10 min de centrifugação a 3000 rpm.
6. Uma vez  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  tridestilado com 5 min de ultrassom, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm
7. Uma vez solução 1:1 de 15%  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  por 30 min em banho maria a  $60^\circ\text{C}$ , intercalado com 1 min de ultrassom a cada 5 min e ao final 10 min de centrifugação a 3000 rpm.
8. Cinco vezes com  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  tridestilado com 5 min de ultrassom, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm
9. Três vezes Milli-Q<sup>®</sup> com ultrassom por 10 min, intercalados com 10 min de centrifugação a 3000 rpm.

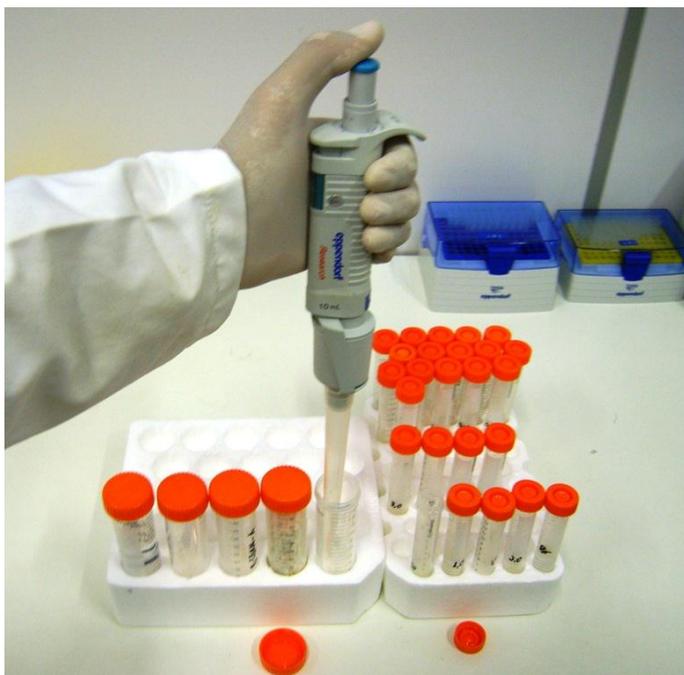


Figura 8: Amostras de corais em tubos de polietileno para descontaminação com os reagentes.

Ao término da descontaminação, as amostras foram colocadas em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 12 horas. Posteriormente, foram retiradas e guardadas num dessecador antes

de serem dissolvidas. A dissolução foi realizada com cerca de 300 mg de amostra de coral e 700  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  9,5  $\text{mol.L}^{-1}$  tridestilado, adicionados de 100 em 100  $\mu\text{L}$ , em cadinhos de Teflon Savillex<sup>®</sup> PFA à temperatura ambiente. Os cadinhos foram fechados com tampas rosqueadas e guardados cuidadosamente por 12 horas para garantir a total dissolução da amostra. Posteriormente foram colocados em uma placa aquecedora de grafite a 100°C até secar completamente. Após estarem secas, o sólido depositado foi dissolvido com cerca de 2 ml de  $\text{HCL}$  2,0  $\text{mol.L}^{-1}$  tetradestilado e guardado novamente para separação do Pb purificado.

#### *Separação e teste de Eficiência da resina Sr.Spec<sup>TM</sup> (Eichrom)*

Antes do emprego da técnica de separação do Pb, as colunas cromatográficas de teflon retrátil e a resina foram descontaminadas através dos seguintes procedimentos:

- As colunas foram colocadas em um recipiente de teflon com tampa rosqueada e posteriormente foi adicionada água ultra pura até cobrir totalmente todas as colunas. O recipiente foi levado para cuba ultrassônica por 10 min e o sobrenadante descartado. Esse procedimento foi repetido por três vezes. Após esta etapa foi adicionada uma solução de  $\text{HCL}$  6  $\text{mol.L}^{-1}$  tetradestilado ( $\text{HCl}^{****}$ ) até cobrir totalmente todas as colunas e o recipiente foi novamente levado para o ultrassom por 10 min. Posteriormente o recipiente com as colunas foi deixado descansar por 12 horas e o sobrenadante descartado. Esta etapa foi repetida mais duas vezes e ao final foi adicionada uma nova solução de  $\text{HCl}^{****}$  6  $\text{mol.L}^{-1}$  para acondicionar as colunas.
- Foi preparada uma solução com cerca de 50 mL com 50% de resina Sr.Spec<sup>TM</sup> (Eichrom) e 50 % de água ultra pura, num recipiente de teflon. Esta solução foi agitada e deixada em descanso por 2 horas. Posteriormente o sobrenadante foi cuidadosamente descartado sendo adicionada uma solução de  $\text{HCl}^{****}$  6  $\text{mol.L}^{-1}$  e novamente agitada e deixada em descanso por mais duas horas. Este procedimento foi repetido no máximo por quatro vezes em um mesmo dia, durante cinco dias, totalizando 20 etapas de limpeza com água ultra pura e  $\text{HCl}^{****}$  6  $\text{mol.L}^{-1}$ . Ao final a resina foi acondicionada com uma solução de  $\text{HCl}^{****}$  6  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Antes do início da separação, foi preparada a solução padrão para o teste conforme a seguinte etapa: foram evaporados 0,5 mL de solução NBS 981 em dois cadinhos de teflon Savillex<sup>®</sup>, numa placa aquecedora de grafite a 100 °C e posteriormente adicionado 2 mL de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 2 mol.L<sup>-1</sup>. Esta solução foi reservada para a separação.

Duas colunas foram retiradas do recipiente de acondicionamento, com auxílio de uma pinça de teflon previamente limpa, e posteriormente foram enxaguadas com água ultra pura, através de jatos provenientes de uma pisseta. Após esta lavagem inicial, as colunas foram colocadas em um suporte de acrílico específico, previamente limpo, e foi adicionada água ultra pura até o topo das colunas para o início do teste de eficiência.

O procedimento de separação cromatográfica está ilustrado na Figura 9. Primeiramente adicionou-se duas vezes 3ml de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup> para eluir o Pb que ainda estivesse fixado na parede da coluna. Vale salientar que se deve introduzir um ml de ácido de cada vez, sendo que a seguinte adição deverá ocorrer após todo o ácido ter passado pelo filtro existente na coluna. Outro fator importante é checar se existe alguma bolha de ar no interior da coluna cromatográfica. Após as etapas anteriores, com metade da coluna ainda preenchida com HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup>, adicionou-se em uma coluna 350 µL da solução contendo 50% de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup> e 50% de resina Sr.SpecTM (Eichrom) e em outra 750 µL da mesma solução. Posteriormente esperou-se que a resina decantasse e o ácido chegasse em um nível próximo ao da resina. Só então, se adicionou mais duas vezes 3mL de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup>. Vale destacar que a partir deste momento, a adição de todos os ácidos, bem como das amostras, deve ser feita com o máximo de cuidado, com um gotejamento bem suave, para que a resina decantada no fundo da coluna não seja agitada e volte a ficar em suspensão. Esta etapa visa criar uma ambientação com 2 mL de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> a fim de preparar o meio para receber as amostras previamente preparadas. Depois de introduzir a amostra, foi adicionado duas vezes 0,5 ml de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e depois mais 2ml de HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 2,0 mol.L<sup>-1</sup>. Após todo o ácido ter saído da coluna, foi colocado o béquer de teflon sob a mesma, para coletar o Pb purificado eluído da resina com o HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup>. A coleta foi feita em etapas, sendo que a cada 1 mL de solução de Pb eluído com HCl<sup>\*\*\*\*</sup> 6,0 mol.L<sup>-1</sup>, foi

trocado o béquer de coleta, totalizando três béqueres de amostra eluída por coluna. Após a coleta, foi adicionada 1 gota de  $\text{HNO}_3^{***}$  concentrado e a amostra foi levada para a chapa aquecedora a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Os resultados mostraram, de modo geral, um comportamento semelhante na intensidade do sinal para os três isótopos  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$  (Figura 10). No teste realizado com  $300\text{ }\mu\text{L}$  de resina, os valores do sinal começaram mais intensos e posteriormente decresceram de forma contínua. Na etapa 4, ocorre novamente um pico seguido por uma queda abrupta do sinal com valores próximos a zero nas etapas 5 e 6 (Figura 10).

No teste realizado com  $750\text{ }\mu\text{L}$  de resina observou-se um comportamento em parte distinto. Entre as etapas 1 e 3 as intensidades do sinal permaneceram contínuos, próximos a zero. Posteriormente, ocorre um pico mais acentuado, seguido novamente por uma queda abrupta do sinal com valores próximos a zero nas etapas 5 e 6 (Figura 10).

O teste de eficiência da separação de chumbo utilizado neste trabalho é uma adaptação da técnica proposta por Gale (1996), que mostrou a porcentagem de recuperação de Pb em uma solução com  $4\text{ }\mu\text{g}$  de Pb em  $0,05\text{ mL}$  de  $\text{HCl } 2\text{ molL}^{-1}$ . Em seu ensaio, essa solução foi introduzida em uma coluna de Teflon-FEP<sup>TM</sup>, contendo a resina Sr.Spec<sup>TM</sup> previamente lavada com  $\text{HCl } 6\text{ molL}^{-1}$  e equilibrada com  $\text{HCl } 2\text{ molL}^{-1}$ . Foi então introduzido no sistema  $3\text{ mL}$  de  $\text{HCl } 2\text{ molL}^{-1}$  para lavagem e retirada de possíveis elementos interferentes e posteriormente o chumbo foi eluído com  $3\text{ mL}$  de  $\text{HCl } 6\text{ molL}^{-1}$ . Durante a lavagem e eluição, foram recolhidas as soluções para avaliação da porcentagem de recuperação. Os resultados mostraram que durante a etapa de lavagem com  $\text{HCl } 2\text{ molL}^{-1}$  o Pb ficou retido na resina e que durante a eluição, cerca de 98% do chumbo foi recuperado (Figura 11).

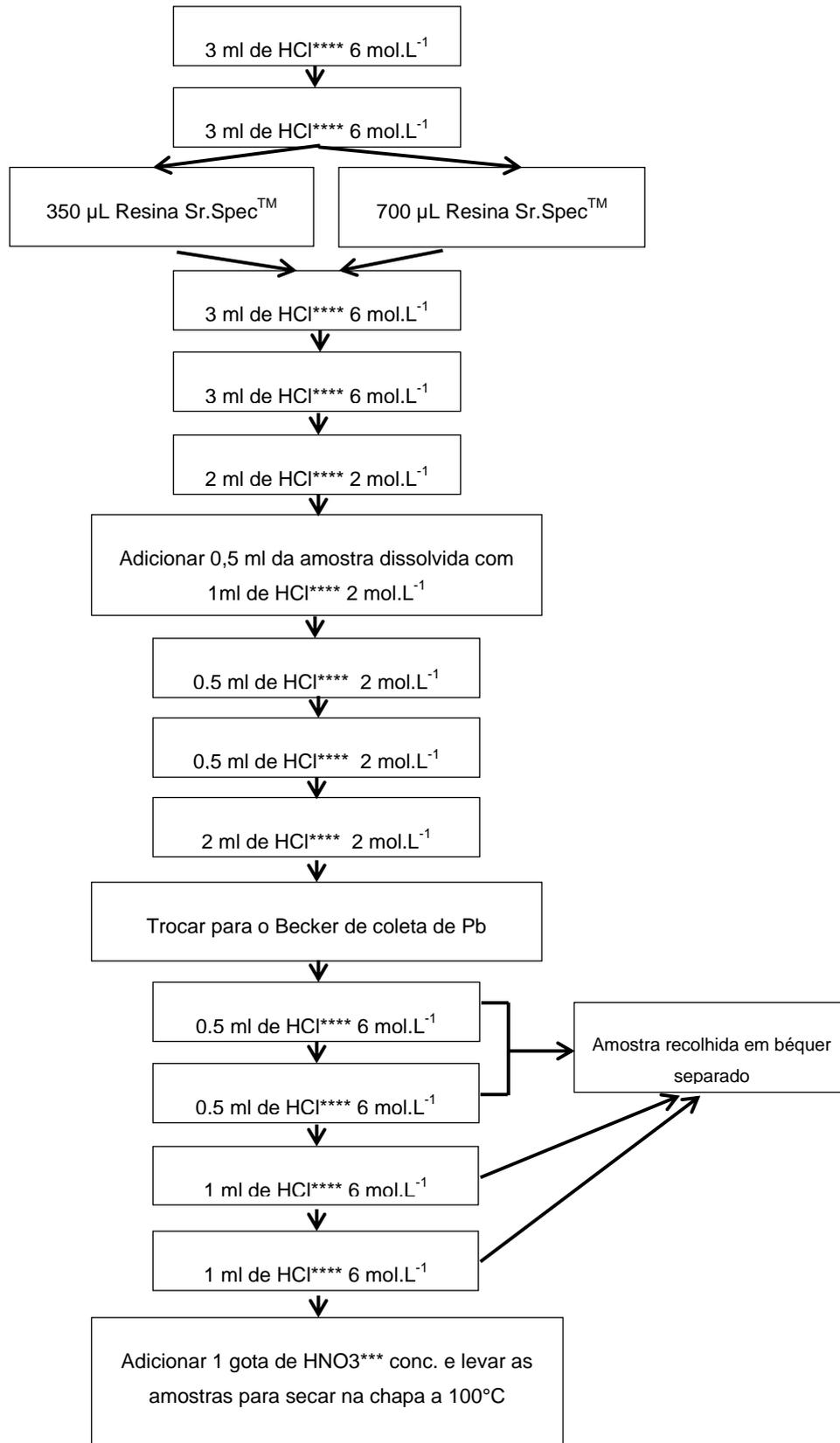


Figura 9: Protocolo para separação de Pb em amostras de corais utilizado no teste de eficiência da resina Sr.Spec™. \*\*\*\*Ácido tetradestilado; \*\*\*Ácido tridestilado.

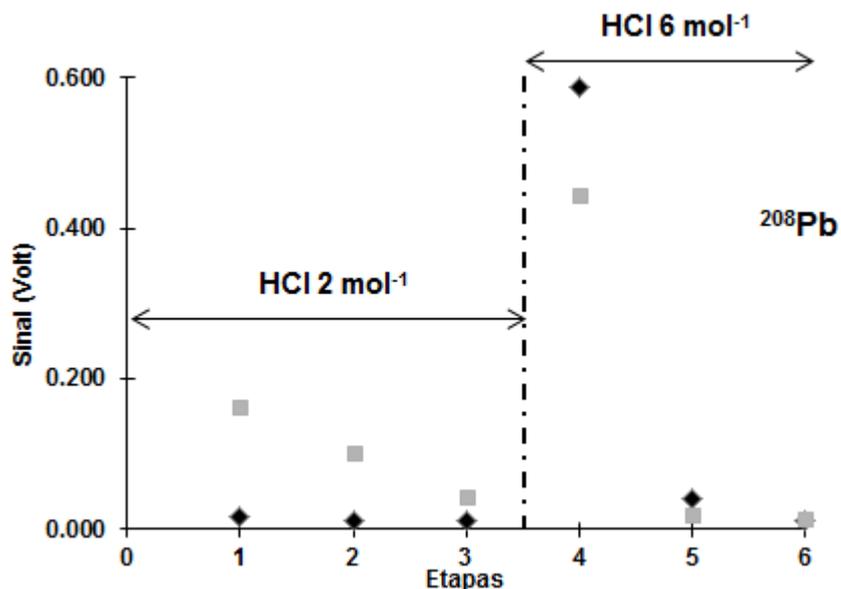


Figura 10- Intensidade do sinal em Volts para a solução Tune durante as etapas de separação cromatográfica com 300 e 750  $\mu\text{L}$  de resina Spec Eichrom (pontos em cinza e preto respectivamente) para o  $^{208}\text{Pb}$ . A linha tracejada indica o momento de eluição do Pb purificado com  $\text{HCl } 6 \text{ molL}^{-1}$  tetradestilado.

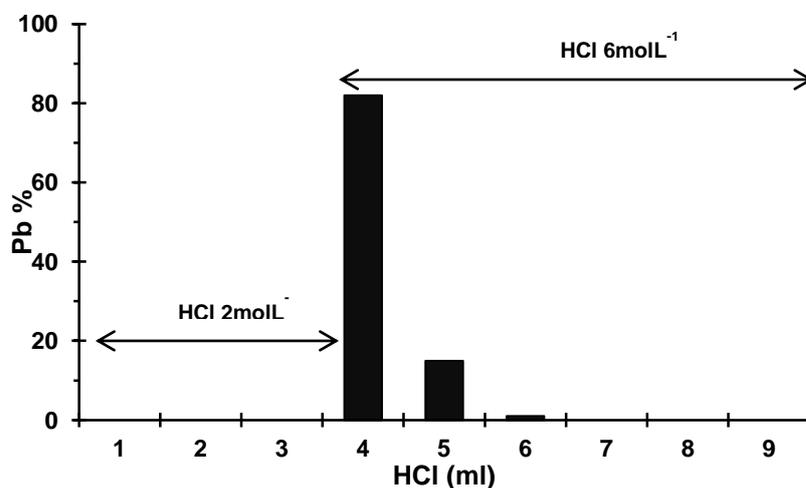


Figura 11: Perfil de eluição do Pb da resina Sr.Spec<sup>TM</sup>, em colunas de teflon. Não há perda de Pb nas etapas de lavagem da matrix para retirada dos elementos Cu, Fe e Sn com  $\text{HCl } 2 \text{ molL}^{-1}$ . Adaptado (Gale, 1996).

Comparando-se o gráfico da Figura 11, obtido por Gale (1996), com os resultados do teste realizado neste trabalho (Figura 10), observa-se um

comportamento similar aos resultados do teste com 750  $\mu\text{L}$  de resina Sr.Spec<sup>TM</sup> (i.e. durante as etapas de eluição de com  $\text{HCl } 2 \text{ molL}^{-1}$  o chumbo permanece na resina, sendo liberado somente com o  $\text{HCl } 6 \text{ molL}^{-1}$ ). Já para os resultados obtidos com 350  $\mu\text{L}$  de resina, observa-se uma perda de chumbo nas etapas de lavagem (etapas 1 à 3), mostrando que o Pb não estava retido na resina e que esta quantidade de resina não é ideal para o processo de separação do chumbo. Consequentemente, a partir deste momento, a purificação do chumbo na matriz carbonática foi realizado com 750  $\mu\text{L}$  de resina.

Para a separação das amostras do esqueleto de coral dissolvidas, seguiu-se o mesmo procedimento da Figura 9, porém nas três etapas de eluição do Pb purificado com  $\text{HCl}^{****} 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizou-se apenas um béquer de coleta (Figura 12).



Figura 12: Processo de separação cromatográfica das amostras de coral dissolvidas.

Para cada lote de 10 amostras foi feito um “branco” seguindo os mesmos procedimentos de tratamento e separação descritos posteriormente.

Na solução de Pb purificado proveniente da diluição do esqueleto do coral e dos “brancos”, foi adicionado 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3 9 \text{ mol. L}^{-1}$  e posteriormente evaporada. Ao final, foi adicionado às amostras 2 mL de solução  $\text{HNO}_3 3\%$  e a razão isotópica

do Pb foi determinada por MC-ICP-MS (ThermoFinnigan Neptune) do laboratório Para-Isso (Figura 13).



Figura 13: MC-ICP-MS utilizado na determinação da razão isotópica das amostras de corais.

#### AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As amostras de sedimentos recifais são sedimentos em suspensão coletados por armadilhas cilíndricas de PVC, com 26 cm de altura e 6 cm de diâmetro, fixadas com vergalhões de aço no topo da estrutura recifal. As armadilhas foram instaladas nos topos dos recifes Poste 4 e 6, Pedra Cardinal e Pedra Alva (Figura 1 do artigo) em abril de 2007 e recolhidas após 30 dias. No laboratório, as armadilhas de sedimento foram abertas e a água e do sedimento foi retirada por filtração com o auxílio de filtros qualitativos de celulose acoplados em um funil ligado a uma bomba de vácuo. Em seguida, a água restante no sedimento foi retirada, desta vez usando-se filtros de fibra de vidro de 45 $\mu$ m acoplados em um conjunto de filtração MILLIPORE. Os filtros foram colocados em estufa em temperatura média de 100°C durante 2 a 3 horas e posteriormente transferidos para um dissecador com sílica gel.

As amostras de sedimento da região da cidade de Santo Amaro compõem amostras coletadas ao longo do rio Subaé e uma amostra coletada na lagoa de

decantação da antiga empresa PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., em junho de 2004 (Figura 1 do artigo). As amostras foram coletadas num estudo elaborado por Hatje et al. (2006a), que descreve os detalhes sobre os procedimentos de coleta e separação da fração fina (menor que 63  $\mu\text{m}$ ).

Para a determinação da razão isotópica de Pb, as amostras de sedimento foram tratadas com procedimentos analíticos desenvolvidos no Para-Iso. Primeiramente as amostras foram pesadas (cerca de 1 g para amostras de sedimento recifal e 300 mg para as amostras de Santo Amaro) e transferidas para tubos rosqueados de teflon Savillex<sup>®</sup> com fundo côncavo, previamente limpos. Foi então adicionado 3 mL de  $\text{HNO}_3$  5  $\text{molL}^{-1}$  tridestilado para lixiviação por 12 horas em agitador orbital. Posteriormente as amostras foram centrifugadas por 15 min e o sobrenadante foi transferido, com auxílio de pipeta automática, para cadinhos de teflon Savillex<sup>®</sup> e evaporadas a 100°C. O sólido depositado foi dissolvido com  $\text{HBr}$  8  $\text{molL}^{-1}$  tetradestilado e novamente evaporado a 100°C. As amostras então foram dissolvidas com  $\text{HBr}$  0,5  $\text{molL}^{-1}$  tetradestilado e o Pb foi separado através da técnica de troca iônica utilizando 40  $\mu\text{L}$  de resina Dowex<sup>®</sup> (1X8 200-400  $\mu\text{m}$ ) em colunas cromatográficas de teflon. Ao final, foi adicionado 2 mL de solução  $\text{HNO}_3$  3% e a razão isotópica do Pb foi determinada pelo equipamento MC-ICP-MS (ThermoFinnigan Neptune) do laboratório Para-Iso.

#### AMOSTRAS DE GALENA

As amostras de galena (n=5) foram pesadas ( $\approx 1$  mg), dissolvidas com três gotas de  $\text{HBr}$  8  $\text{molL}^{-1}$  e evaporadas a 100°C. Posteriormente, foram adicionados às amostras, 6 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  2  $\text{molL}^{-1}$ . Uma alíquota de 30  $\mu\text{L}$  da solução resultante foi transferida para cadinhos de teflon Savillex<sup>®</sup>, adicionado 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,125  $\text{molL}^{-1}$  e evaporada a 100°C. Posteriormente, as amostras foram depositadas em filamentos de rênio, previamente degaseificado, utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,125  $\text{molL}^{-1}$  e sílica gel e a razão isotópica foi determinada através do espectrômetro de massa por ionização termal – TIMS (Finnigan MAT262), com um fator de discriminação de massa de 0,12%  $\pm$  0,03 por u.m.a. e com correção do fracionamento pela lei exponencial.

## ANÁLISE ISOTÓPICA

As razões isotópicas de Pb para as amostras de corais e sedimentos foram determinadas através do MC–ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune). Foram corrigidas a interferência isobárica do  $^{204}\text{Hg}$  e o fracionamento foi normalizado com adição de “spike”  $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$  em todas as amostras. Durante as sessões de leitura, uma solução de ácido  $\text{HNO}_3$  ultra-puro, era aspirado pelo equipamento antes e após a leitura de cada amostra e o padrão NBS 981 era analisado a cada lote de 10 amostras para normalização dos dados. “Branco” totais eram lidos a cada 10 amostras e não ultrapassaram ~350 pg de Pb para as amostras de corais e ~650 pg para as amostras de sedimento.

Vale destacar que o propósito deste artigo, para as amostras de coral, é interpretar somente  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , excluindo o  $^{204}\text{Pb}$ . A intensidade do sinal do  $^{204}\text{Pb}$  para as amostras coralíneas foram muito baixos, o que compromete a precisão dos resultados.

# DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE ISÓTOPOS DE Pb: USO DO CORAL *SIDERASTREA STELLATA* VERRILL, 1868 COMO INDICADOR PALEOAMBIENTAL DE ALTA RESOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO ANTRÓPICA NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BRASIL

Carlos V. S. Mendonça-Filho<sup>1,2</sup>, Moacir B. Macambira<sup>3</sup>, Ruy K. P. Kikuchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia IGEO – UFBA

<sup>2</sup>Grupo de Estudos Recifes de Corais e Mudanças Globais (RECOR) – UFBA

<sup>3</sup>Laboratório de Geologia Isotópica PARÁ-ISO – UFPA

## RESUMO:

A utilização do esqueleto de coral como indicador paleo-oceanográfico tem sido pouco explorada no Brasil. Neste trabalho, investigou-se o potencial do coral *Siderastrea stellata* como registro paleo-oceanográfico de alta resolução, da ocupação antrópica da Baía de Todos os Santos – BTS – (BA – Brasil), através das razões isotópicas do Pb incorporado nos esqueletos coralíneos coletados em recifes internos e externos à baía. Para uma melhor compreensão da distribuição espacial, além das possíveis fontes do Pb da BTS, foram igualmente analisadas amostras de sedimentos recifais e estuarinos de diversas localidades da baía. Os resultados mostraram que, de modo geral, no início dos registros coralíneos (1993 – 1997), dos recifes internos à baía, havia empobrecimento em <sup>206</sup>Pb, indicando uma maior influência do Pb proveniente do minério arqueano da mina de Boquira (BA) e beneficiado na antiga metalúrgica Plumbum, extinta em 1993 e localizada na cidade de Santo Amaro – BA, à NO da BTS. As razões isotópicas de Pb das amostras de sedimento mostraram que mesmo extinta, a região da antiga metalúrgica ainda é uma importante fonte contemporânea deste metal para o ambiente da baía. Contudo, a tendência de enriquecimento em <sup>206</sup>Pb entre os anos de 1997 e 2007, nas amostras coralíneas dos recifes internos, juntamente com a sincronidade do comportamento da composição isotópica do Pb das amostras coralíneas coletadas no recife externo à BTS com o desenvolvimento da indústria baiana, mostraram que durante esta última década, o Pb proveniente das indústrias Químicas e Petroquímicas configura-se como uma das fontes principais para os recifes e, conseqüentemente, para a BTS.

## **ABSTRACT:**

In Brazil the use of coral skeleton as paleo-oceanographic index is been underexplored. On this paper, the coral *Siderastrea stellata* potential as a high resolution paleo-oceanographic proxy of antropic occupation of Baía de Todos os Santos – BTS – (BA – Brazil) was investigated through the Pb isotopic ratios incorporated on coral skeletons collected on inner and outer bay reefs. Reef and estuarine sediment samples of several location in the bay had been analyzed for a better special distribution and Pb source understanding. The results showed that at the first inner bay reef coral records (1993 – 1997) there was an  $^{206}\text{Pb}$  depleted, indicating a major influence of the Boquira's mine (BA) archean ore, which was processed at the Plumbum metallurgical, located in NW BTS, Santo Amaro city and closed in 1993. The sediment samples Pb isotopics ratios showed that, even extinguished, the metallurgical industry still is an important source of Pb to the bay. However, the  $^{206}\text{Pb}$  enrichment on the inner bay reef coral samples between 1997 and 2007, with the outer bay reef coral samples isotopic composition behavior synchronicity, and Bahia's industry development showed that during the last decade, the chemical and petrochemical industries are the most important source of Pb to the BTS coral reef environment.

## Introdução

O chumbo (Pb) é um elemento encontrado de forma natural em praticamente todas as esferas do ambiente terrestre e sistemas biológicos. Foi um dos primeiros metais utilizados nas civilizações antigas com registros por volta de 4000 A.C. (Flora et al., 2006). Recentemente possui ampla aplicação na indústria contribuindo para que hoje sua fonte dominante seja antrópica (Kelly, et al., 2009), fazendo com que, em escala global, a razão entre emissão de Pb antropogênico e natural seja estimada em 17:1 (Nriagu et al., 1988), podendo atingir razões de 1000:1 em locais altamente antropizados (Nriagu et al., 1996a). Isto faz com que este metal seja considerado um dos piores contaminantes dos ecossistemas marinhos e terrestres (Inoue et al., 2006).

O chumbo possui quatro isótopos:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ ; sendo que as últimas três formas são resultantes do decaimento radioativo do  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente. A assinatura isotópica provê informações sobre sua fonte e razões isotópicas em ambientes remotos e mostram que o Pb antropogênico está globalmente distribuído desde o final de 1800 (Shotyk et al., 1998; Vallelonga et al., 2002). Durante o século XX, grandes quantidades de Pb antropogênico foram introduzidas, decorrente da combustão de gasolina aditivada com chumbo-tetraetila e atividades industriais de alta temperatura, especialmente após os anos 50 com picos de fluxo nos anos 70, quando grandes quantidades de combustíveis fósseis aditivados foram consumidas (Shen et al., 1987; Shotyk et al., 1998). No Brasil, o Pb deixou de ser aditivado na gasolina em 1992 (Mirlean et al., 2005)

A utilização da assinatura isotópica do Pb como traçador antropogênico foi sugerido primeiramente por Chow et al. (1965), através de análises em amostras de neve do Parque Nacional de *Lassen Peak*, Califórnia. Estes autores demonstraram que a assinatura isotópica da neve de Lassen era idêntica à do material particulado atmosférico de Pasadena (Los Angeles). Posteriormente, Chow et al. (1970) obtiveram correlações significativas entre a gasolina aditivada com Pb e a composição isotópica de aerossóis de várias regiões dos EUA. Recentemente, variações temporais do Pb antropogênico transportado para o oceano Atlântico Norte tem sido exaustivamente examinado na água do mar (Weiss et al., 2003; Reuer et al., 2003), sedimentos marinhos (Marcantonio et al., 2002) e em bandas

anuais de corais hermatípicos (Shen et al., 1987; Desenfant et al., 2006), demonstrando que o aumento da concentração de Pb no Atlântico Norte ocorreu como resposta direta da industrialização americana. Em contraste com o Atlântico Norte, mudanças históricas da concentração de Pb no oceano Pacífico Oeste são quase desconhecidas, com exceção de registros de Pb em testemunhos de sedimentos provenientes da Baía de Tóquio (Hirao et al., 1986). Contudo, diversos estudos fundamentais para o entendimento do comportamento do Pb na superfície oceânica, foram realizados no oceano Pacífico (Nozaki et al., 1976; Settle et al., 1982; Schaule et al., 1981). Estes estudos mostraram que a atmosfera é a principal fonte de Pb para os oceanos e que cerca de 90% do Pb dissolvido tem um curto período de residência, por volta de dois anos (Inoue et al., 2008).

Aferições das concentrações e razões isotópicas de Pb na água do mar tem sido um método efetivo de avaliação dos impactos do Pb antropogênico no ambiente oceânico, porém é difícil uma reconstrução temporal utilizando amostras de água marinha. Da mesma forma, devido à baixa taxa de acumulação dos sedimentos pelágicos marinhos, registros de mudanças temporais de alta resolução (i.e. em períodos inferiores a 100 anos) nas concentrações e razões isotópicas de Pb são difíceis de serem detectadas, tornando estes estudos viáveis apenas para estabelecimento de valores de background de Pb durante as eras geológicas (Jones et al., 2000). Testemunhos de sedimentos terrígenos possuem altas taxas de acumulação, podendo fornecer a resolução temporal necessária. Porém a utilização de idades modelos do  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{137}\text{Cs}$  são imprescindíveis para a reconstrução dos registros temporais do Pb e de outros metais traço (Inoue et al., 2008). Uma alternativa para o preenchimento desta lacuna é a utilização de corais. O esqueleto dos corais é um excelente registro de condições paleoambientais em regiões tropicais (Druffel, 1997a; Gagan et al., 2000; Grottoli et al., 2007). A composição isotópica e a concentração de elementos traço variam de forma “previsível” com a TSM, salinidade, nebulosidade, drenagem continental, ressurgência, circulação oceânica, poluição, etc., constituindo um arquivo natural das condições paleoclimáticas e paleoceanográficas nos trópicos (Grottoli et al., 2007).

Diversos trabalhos obtiveram sucesso no uso do coral como biomonitor do Pb no ambiente marinho. Dodge *et. al.* (1984) foi um dos primeiros trabalhos utilizando

o esqueleto do coral como registros da contaminação de Pb na água do mar. Em estudo subsequente, Shen, et. al. (1987) reconstruíram a história de aporte de Pb, através dos teores e de razões isotópicas, para bacias oceânicas dos oceanos Pacífico, Atlântico Norte e Índico, utilizando esqueleto de corais coletados nas Bermudas, ilhas Galápagos, Fiji, ilhas Maurício, ilhas Heron e Lisianski e atol de Eniwetak. Inoue et. al. (2006) através de esqueleto de corais coletados nas ilhas Hainan e Pohnpei, construíram um perfil de 108 anos de história para o noroeste do oceano Pacífico, mostrando o impacto da industrialização japonesa na emissão do Pb antropogênico. Da mesma forma Desenfant et al. (2006), com colônias de corais coletadas na ilha de Mona, no Caribe, confirmaram o potencial do uso do esqueleto como registro de mudanças das razões isotópicas de Pb no Atlântico norte central. Estes mesmos autores observaram a influência da Oscilação Norte – Atlântico (NAO em inglês) no transporte do chumbo pelo oceano e pela troposfera. Mais recentemente Kelly et al. (2009), através do esqueleto de corais, detalharam para o noroeste do oceano Atlântico, os registros de teores e razões isotópicas de Pb nos últimos 200 anos.

Grande parte dos trabalhos citados está restrita aos oceanos Atlântico norte e Pacífico, sendo que poucos estudos foram realizados para o oceano Atlântico Sul. Uma pesquisa mais detalhada na literatura aponta pouquíssimos estudos utilizando a razão isotópica do Pb para avaliação paleoceanográfica na costa do Brasil e sobre a costa da Bahia, nada foi produzido. Dentro deste escopo, o objetivo deste trabalho é investigar o potencial de registro paleoambiental de alta resolução do coral *Siderastrea stellata*, examinando a distribuição espacial e temporal, além das possíveis fontes que compõem a razão isotópica de Pb na Baía de Todos os Santos. Trata-se do primeiro trabalho com este enfoque para a costa do Brasil.

### **Área de Estudo**

A Baía de Todos os Santos (BTS) está localizada no estado da Bahia (Figura 1), sendo a segunda maior baía do Brasil, com área aproximada de 1.200 km<sup>2</sup>, com eixos Oeste-Leste e Norte-Sul máximos de 30 e 50 km, respectivamente (Cirano et al., 2007). É delimitada por dois canais de escoamento de água para o oceano: (i) o canal de Itaparica, na porção sudoeste, que possui topografia suave, raso (em média 10 m) e estreito e (ii) o canal de Salvador, a leste, com profundidade média de

25 m e máxima de 102 m, por onde ocorre a maior troca de água entre a baía e o oceano (Lessa et al., 2001). Comporta internamente, três outras baías: a baía de Iguaçu, de Aratu e de Itapagipe. A rede de drenagem afluenta da BTS compreende as bacias hidrográficas dos rios Paraguaçu, Jaguaripe, Subaé, Traripe, Dona e Cachoeirinha, além de outras bacias menos expressivas.

O crescimento industrial em torno da BTS teve início no século XX, a partir dos anos 40, gradualmente ganhando o espaço das atividades agrícolas. Nos anos 50 foi criada a refinaria Landulpho Alves – RLAM, impulsionando a construção de estradas, e o rápido desenvolvimento urbano da Região Metropolitana de Salvador. Nas décadas de 60 e 70, ocorreu a mais intensa industrialização no entorno da BTS, com a implantação do Centro Industrial de Aratu (CIA) em 1966, Centro Industrial do Subaé, e o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC) (CRA, 2004). Hoje a BTS possui em seu entorno cerca de 12 municípios com população aproximada de 3,1 milhões de habitantes (IBGE, 2010), além de um grande pólo industrial, concentrado nos municípios de Simões Filho, Feira de Santana e Candeias, com mais de 200 indústrias de metalúrgicas, fábricas de fibras sintéticas, indústrias químicas, cerâmica, produção e refino de petróleo (Souza Santos et al., 2000). Dentre as atividades industriais, pode-se destacar o beneficiamento do minério de chumbo (Pb) praticado pela empresa PLUMBUM Mineração e Metalurgia Ltda., extinta em 1993 e localizada a noroeste da zona urbana de Santo Amaro, a 300 m da margem do estuário do rio Subaé (Figura 1). O minério era extraído da Mina subterrânea de Boquira, Chapada Diamantina, formado durante o Arqueano, há 2,8 Ga (Misi et al., 1999) e distante cerca de 600 km de Salvador. Durante os 33 anos (1960 – 1993) de funcionamento da Plumbum estima-se que foram produzidas entre  $11 \times 10^6$  e  $32 \times 10^6$  kg de barras de Pb ano<sup>-1</sup>. Neste período, grandes quantidades de material contaminado, especialmente por chumbo, proveniente do rejeito da produção, foram lançadas diretamente nas águas do rio Subaé, em uma lagoa de decantação próxima à indústria e na atmosfera através de material particulado. Um estudo pioneiro realizado por Reis (1975), mostrou que a concentração de Pb nas águas do rio Subaé excediam em 16 vezes os limites preconizados pela Organização Mundial de Saúde para águas doce.

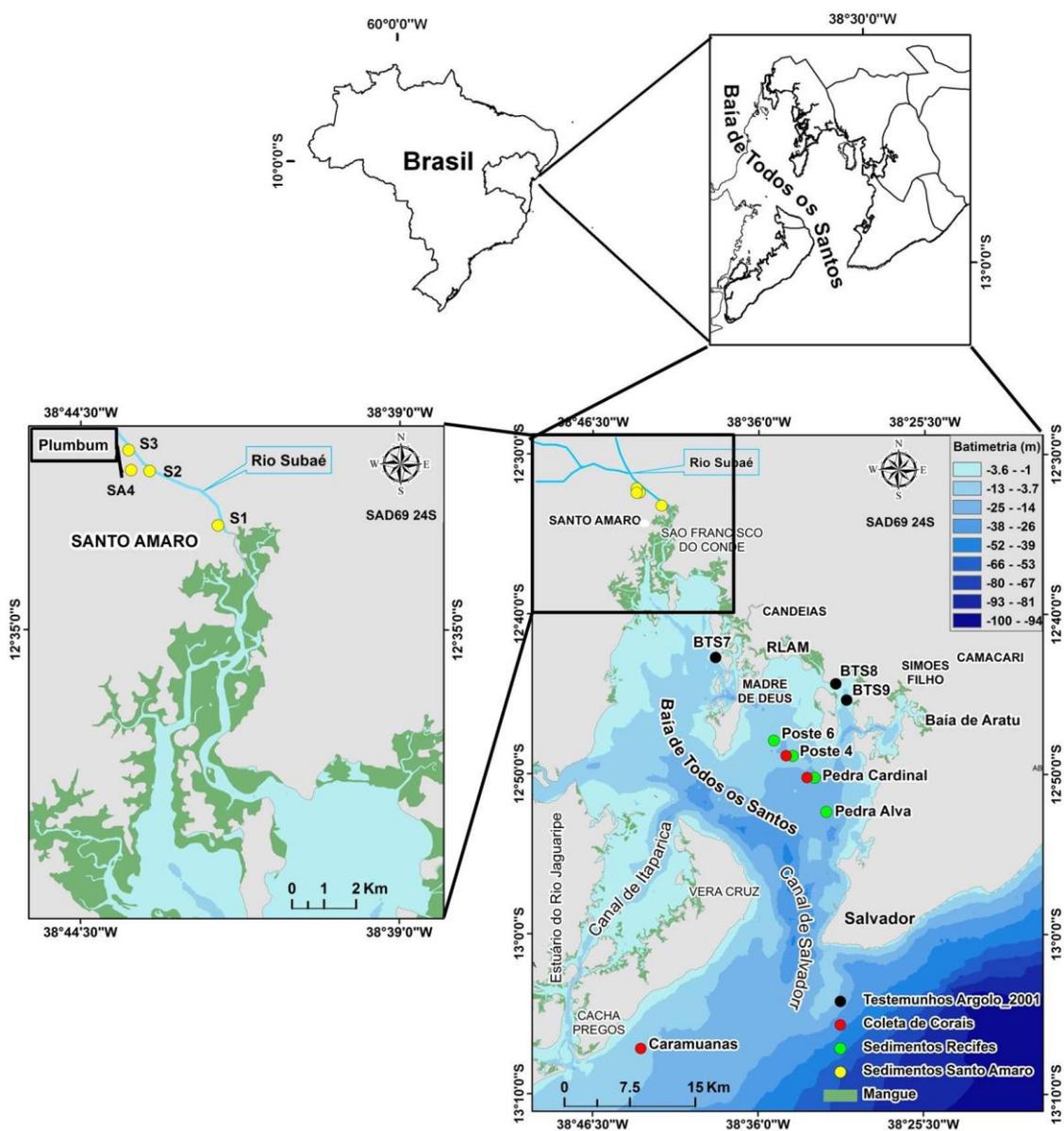


Figura 1- Mapa de localização das estações de coleta de amostras de corais deste estudo. No mapa estão ilustrados os testemunhos de sedimento coletados por Argollo (2001).

A industrialização e o grande crescimento urbano e populacional em torno da BTS causaram intensa degradação em algumas áreas da baía, resultante do crescimento no lançamento de efluentes industriais e domésticos e, conseqüentemente, de espécies metálicas como o chumbo. A contaminação desta espécie metálica na BTS foi previamente relatada por Freire Filho (1979), UFBA (1996), Argollo (2001), Alves (2002), Argollo (2001) e Queiroz et al. (2008b) et al., (2008b). Dentre estes estudos, vale destacar os resultados das análises da

concentração de Pb em testemunhos de sedimento obtidos por Argolo (2001) (Figura ), que possibilitou estimativas de valores de *background* na ordem de 27  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e interpretação de mais de 100 anos de registro da concentração deste metal na região norte da BTS, próximo à refinaria RLAM.

Recentemente, um inventário de atividades antrópicas com potencial de contaminação da BTS (CRA, 2008), cadastrou 58 indústrias e uma olaria como fontes de contaminação, se destacando os ramos das indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de produtos alimentícios e fertilizantes. O transporte através da atmosfera, seguido de deposição seca (material particulado atmosférico) e úmida (chuva), juntamente com o material particulado em suspensão (MPS), de origem fluvial, são importantes vetores de contaminantes para a BTS.

Uma compilação de estudos que mediram a concentração de Pb nos sedimentos da BTS, realizada por Hatje et al. (2009) mostrou que este metal está amplamente distribuído. Contudo, as regiões mais críticas estão localizadas a noroeste, na região do rio Subaé, onde funcionou a Plubum Mineração e Metalurgia; a norte, onde está instalado o complexo da refinaria Landulpho Alves; na Baía de Aratu, a nordeste, onde está instalado o CIA (Complexo Industrial de Aratu); e a leste, na península de Itapagipe, onde funcionou uma indústria têxtil, cuja produção no início do século foi a mais importante do país (CRA, 2004). Todas estas regiões refletem os impactos das atividades antrópicas existentes no entorno da BTS, sendo fontes importantes de chumbo, que somadas com fontes naturais (Pb proveniente do intemperismo das rochas) farão parte da mistura do Pb incorporada no esqueleto dos corais e nos sedimentos.

Na BTS, os recifes de corais possuem, em grande maioria, formato de franja ou bancos isolados, sendo encontrados em duas regiões: a nordeste, em águas protegidas no interior da baía, ao longo da costa oeste da cidade de Salvador, bordejando a ilha dos Frades e ilhas menores localizadas na região norte da baía (Hartt, 1870; Dutra, 2006; Dutra, 2008); e outra, aberta ao oceano, ao longo da costa leste da ilha de Itaparica (Hartt, 1870; Araujo, 1984; Leão, 1996). Registros de impactos no ambiente recifal da BTS começaram a ser reportados em 1870, pelo naturalista canadense C. F. Hartt, quando os corais eram coletados para a produção de cal. Dutra et al. (2003) sugerem uma substancial substituição da comunidade

recifal descrita por Laborel (1969a) por organismos mais adaptados a ambientes impactados pelas ações antrópicas.

Para este estudo, amostras de sedimento e colônias de coral *Siderastrea stellata* foram coletadas em diversos sítios da BTS (Figura 1). Os sedimentos foram coletados nos recifes dos Postes 4 e 6, Pedra Cardinal e Pedra Alva, além de sedimentos da região do município de Santo Amaro. Duas colônias foram coletadas nos recifes Poste 4 e Pedra Cardinal (internos a BTS) e uma no recife das Caramuanas (externo a BTS), em profundidades que não eram 7 m. Também compôs o escopo deste estudo, amostras de galena provenientes da mina subterrânea de Boquira, Chapada Diamantina – Ba.

## **Material e Métodos**

### *Instalações e purificação dos reagentes*

O trabalho analítico foi desenvolvido no laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará – Para-Iso. Este é um laboratório limpo – Classe 100 – com contaminação atmosférica reduzida por filtros absolutos de ar (HEPA), possuindo controle de temperatura, umidade e pressão positiva do local e salas com capelas de fluxo laminar (VECO<sup>®</sup> HLFS-09M) classe 100 com filtros HEPA. O laboratório é exposto ao mínimo de objetos metálicos e o ar não é recirculado (Krymsky et al., 2007).

Após redução preliminar do conteúdo de carbonatos em sistema utilizando NaCl (abrandador), a água usada no laboratório é purificada em três etapas: 1) filtrada com filtros de celulose; 2) sistema de purificação por osmose reversa (sistema Millipore<sup>®</sup> RIOs– 5); e 3) tratamento final com sistema Milli-Q<sup>®</sup> (Millipore, Bedford, MA, USA) com resistividade específica de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>.

Os ácidos utilizados são de grau analítico da Merk<sup>®</sup> purificados através da destilação por sub-ebulição. Os ácidos nítrico e bromídrico são destilados três vezes e o clorídrico duas vezes, em um destilador de quartzo com resistências elétricas revestidas com tubos de quartzo. Posteriormente, os ácidos clorídrico e bromídrico são destilados mais duas e uma vez, respectivamente, em frascos de Teflon

Savillex® PFA conectados em alto ângulo e aquecidos com um sistema de serpentina coberto com filme de PVC.

## **Coleta e Preparação das amostras**

### *Amostras de corais*

Três colônias de coral *Siderastrea stellata*, foram coletadas vivas em 2007 na BTS, durante mergulho com equipamento scuba. Em laboratório, as colônias foram seccionadas com uma serra petrográfica, em placas de 3,5 mm de espessura, paralelamente ao maior eixo de crescimento do coral e radiografadas (46 Kva, 100 mA e tempo de exposição de 0,07 ms). As radiografias foram digitalizadas para o estudo esclerocronológico (Knutson et al., 1972) com o Software Coral XDS®, desenvolvido pela Nova Southeastern University Oceanographic Center (NSUOC) (Figura 2). O estudo esclerocronológico definiu o intervalo de crescimento de 1984–2007 para a colônia coletada no recife Caramuanas (Car.), 1993–2007 para a colônia coletada no recife Pedra Cardinal (Pc.) e 1991–2007 para a colônia coletada no recife do Posto 4 (P4) (Figura 2). Posteriormente, as placas foram subamostradas em intervalos de 2 mm de largura do topo até a base e as amostras agrupadas por ano de crescimento em tubos de polipropileno de 2 mL.

Processos envolvidos na coleta, manuseio e pré-tratamento das amostras, são fontes potenciais de contaminação, uma vez que podem levar à adsorção de metais traço na matriz esquelética dos corais. Para minimizar esta contaminação, as amostras anuais foram descontaminadas utilizando um procedimento adaptado de Reuer et al. (2003), consistindo basicamente em etapas de lavagens com água ultrapura,  $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> e solução 1:1 de 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> em ultrassom. Entre as etapas, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante descartado. Após a lavagem completa, as amostras foram secas em estufa por 12 horas a 60°C, dissolvidas (massa entre 300 – 400 mg) com 1 mL de  $\text{HNO}_3$  9 mol.L<sup>-1</sup> tridestilado, em cadinhos de teflon Savillex®, por 12 horas em temperatura ambiente e evaporadas em chapa de grafite aquecida a 100°C. O sólido depositado no cadinho foi novamente dissolvido com 2 mL de HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> tetradestilado para a separação do Pb através da técnica de troca iônica utilizando a resina (50 – 100 µm)

Sr.Spec<sup>TM</sup> (Eichrom) em colunas cromatográficas de teflon termo-retrátil (10 mm de diâmetro e 5 cm de altura).

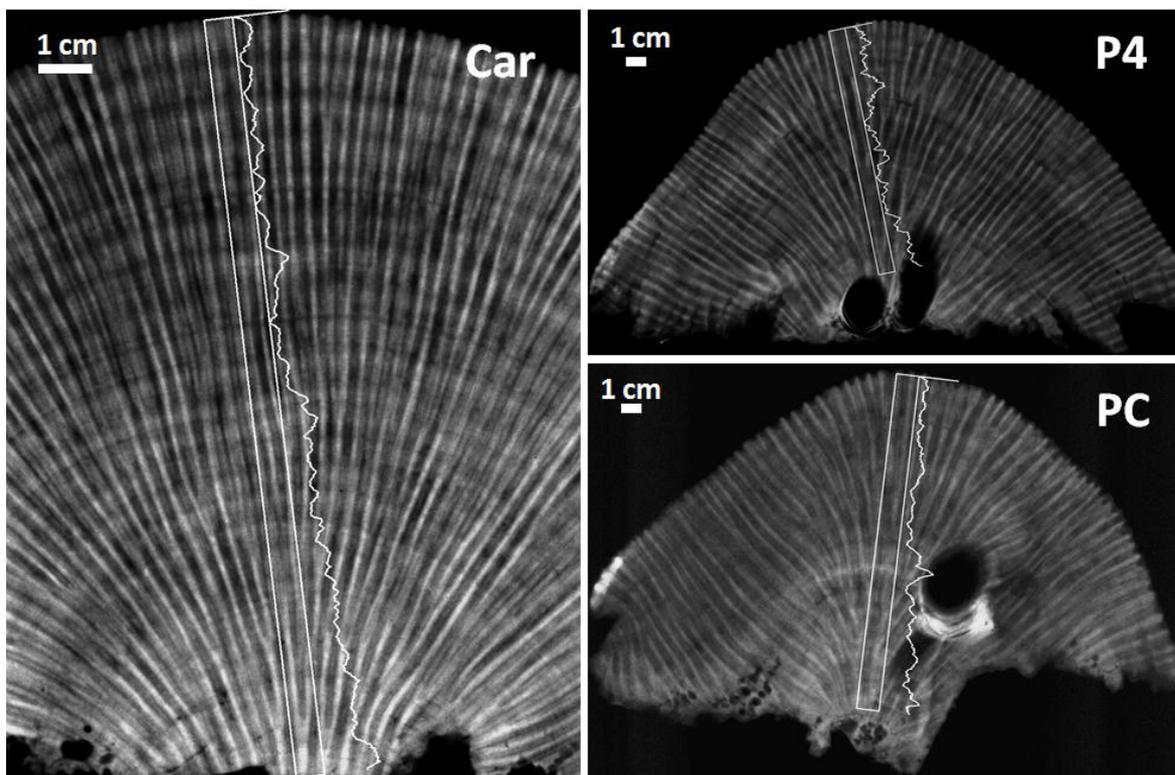


Figura 2: Raio-X das colônias Caramuanas (Car), Poste 4 (P4) e Pedra Cardinal (PC). Em cada imagem está ilustrado o eixo escolhido para o estudo esclerocronológico pelo programa Coral XDS® (retângulo braço).

Para cada lote de 10 amostras foi feito 1 “branco” para determinação do Pb introduzido nas amostras pelo ambiente do laboratório, seguindo os mesmos procedimentos de tratamento e separação descritos posteriormente.

Nas soluções de Pb purificado proveniente das amostras e dos “brancos”, foi adicionado 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  9 mol.  $\text{L}^{-1}$  e posteriormente evaporados. Ao final, foi adicionado às amostras 2 mL de solução  $\text{HNO}_3$  3% e a razão isotópica do Pb foi determinada pelo equipamento MC-ICP-MS (ThermoFinnigan Neptune) do laboratório Para-Iso.

### *Amostras de sedimento*

As amostras de sedimentos recifais são sedimentos em suspensão coletados por armadilhas cilíndricas de PVC, com 26 cm de altura e 6 cm de diâmetro, fixadas com vergalhões de aço no topo da estrutura recifal. As armadilhas foram instaladas nos topos dos recifes Poste 4 e Poste 6, Pedra Cardinal e Pedra Alva em abril de 2007 e recolhidas após 30 dias. No laboratório, as armadilhas de sedimento foram abertas e a água do sedimento foi retirada com o auxílio de filtros qualitativos de celulose acoplados em um funil ligado a uma bomba de vácuo. Em seguida, a água restante foi retirada, desta vez usando-se filtros de fibra de vidro de 45  $\mu\text{m}$  acoplados em um conjunto de filtração MILLIPORE. Os filtros foram colocados em estufa em temperatura média de 100°C durante 2 a 3 horas e posteriormente transferidos para um dessecador com sílica gel.

As amostras de sedimento da região da cidade de Santo Amaro compõem amostras coletadas no rio Subaé e uma amostra coletada na lagoa de decantação da antiga indústria empresa Plubum Mineração e Metalurgia Ltda., em junho de 2004 (Figura 1). As amostras foram coletadas num estudo elaborado por Hatje et al. (2006a), que descreve os detalhes sobre os procedimentos de coleta e separação da fração fina (menor que 63  $\mu\text{m}$ ).

Para a determinação da razão isotópica de Pb, as amostras de sedimento foram tratadas com procedimentos analíticos desenvolvidos no Para-Iso. Primeiramente as amostras foram pesadas (cerca de 1 g para amostras de sedimento recifal e 300 mg para as amostras de sedimento de Santo Amaro) e transferidas para tubos rosqueados de teflon Savillex<sup>®</sup> com fundo côncavo, previamente limpos. Foram então adicionados 3 mL de HNO<sub>3</sub> 5 molL<sup>-1</sup> tridestilado para lixiviação por 12 horas em agitador orbital. Posteriormente as amostras foram centrifugadas por 15 minutos e o sobrenadante foi transferido, com auxílio de pipeta automática, para cadinhos de teflon Savillex<sup>®</sup> e evaporadas a 100°C. O sólido depositado foi dissolvido com HBr 8 molL<sup>-1</sup> tetradestilado e novamente evaporado a 100°C. As amostras então foram dissolvidas com HBr 0,5 molL<sup>-1</sup> tetradestilado e o Pb foi separado através da técnica de troca iônica utilizando 40  $\mu\text{L}$  de resina Dowex<sup>®</sup> (1X8 200-400  $\mu\text{m}$ ) em colunas cromatográficas de teflon. Foram então adicionados às amostras 20  $\mu\text{L}$  de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,125 molL<sup>-1</sup> e o produto evaporado a 100°C por seis

horas. Ao final, foram adicionados 2 mL de solução HNO<sub>3</sub> 3% e a razão isotópica do Pb foi determinada por MC-ICP-MS (ThermoFinnigan Neptune).

### *Amostras de Galena*

As amostras de galena da mina de Boquira (BA), foram cedidas pelo Prof. Aroldo Misi, do Instituto de Geociências – UFBA. As amostras (n=5) foram pesadas (≈1 mg), dissolvidas com três gotas de HBr 8 molL<sup>-1</sup> e evaporadas a 100°C. Posteriormente, foram adicionados às amostras, 6 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 2 molL<sup>-1</sup>. Uma alíquota de 30 µL da solução resultante foi transferida para cadinhos de teflon Savillex<sup>®</sup>, adicionados 20 µL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,125 molL<sup>-1</sup> e a solução evaporada a 100°C. Posteriormente, as amostras foram depositadas em filamentos de rênio, previamente degaseificados, utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,125 molL<sup>-1</sup> e sílica gel e a razão isotópica foi determinada por espectrometria de massa por ionização termal - TIMS(Finnigan MAT262).

### *Análise Isotópica*

As razões isotópicas de Pb para as amostras de corais e de sedimentos foram determinadas através do MC-ICP-MS (Thermo Finnigan Neptune). Foram corrigidas a interferência isobárica do <sup>204</sup>Hg e o fracionamento foi normalizado com adição de “spike” <sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl em todas as amostras. Durante as sessões de leitura, uma solução de ácido HNO<sub>3</sub> ultra-puro, era aspirado pelo equipamento antes e após a leitura de cada amostra e o NBS 981 era analisado a cada lote de 10 amostras para normalização dos dados. “Branco” totais eram lidos a cada 10 amostras e não ultrapassaram ~350 pg de Pb para as amostras de corais e ~650 pg para as amostras de sedimento.

Vale destacar que o propósito deste artigo, para as amostras de coral, é interpretar somente <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb e <sup>208</sup>Pb, excluindo o <sup>204</sup>Pb. A intensidade do sinal do <sup>204</sup>Pb para as amostras coralíneas foram muito baixos, o que compromete a precisão dos resultados.

## Resultados e Discussão

### *Razão isotópica de Pb nas amostras de sedimento e da galena*

Na Tabela 1 estão representados os resultados das razões isotópicas do chumbo para as amostras de sedimento recifal e do rio Subaé, além das amostras de galena.

As amostras do sedimento recifal estão representados pelas nomenclaturas P4, P6, PC e PA e as razões isotópicas variaram entre 17,831-17,979, 15,586-15,634, 37,837-38,059 e 0,8689-0,8754, para  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , respectivamente. As amostras de sedimento do rio Subaé estão representadas pela nomenclatura S1, S2, S3 e S4, sendo que as razões isotópicas de chumbo variaram entre 15,647-16,526, 15,363-15,456, 35,329–36,416 e 0,935-0,981 para  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , respectivamente. Para a galena, os valores das razões de chumbo foram 14,700, 15,281, 34,412 para  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectivamente, ficando próximos dos valores estabelecidos por Misi et al. (1999). Para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  o resultado foi de 0,962.

**Tabela 1-** Resultados das razões isotópicas de chumbo para as amostras de sedimento recifal, sedimento do rio Subaé e de galena da Mina de Boquira, Chapada Diamantina.

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$2\sigma$
<b>P4</b>	17,8311	0,0002	15,6087	0,0002	37,8752	0,0006	1,142374	0,000002	2,426540	0,0006
<b>P6</b>	17,8780	0,0001	15,5860	0,0001	37,8374	0,0006	1,147061	0,000003	2,427623	0,0006
<b>PC</b>	17,9596	0,0001	15,6339	0,0001	38,0593	0,0003	1,148762	0,000002	2,434407	0,0003
<b>PA</b>	17,9785	0,0003	15,6207	0,0001	38,0255	0,0003	1,150928	0,000003	2,434303	0,0003
<b>S1</b>	16,3714	0,0002	15,4397	0,0001	36,1967	0,0004	1,060353	0,000003	2,344406	0,0004
<b>S2</b>	16,0876	0,0001	15,4102	0,0001	35,8739	0,0003	1,043958	0,000001	2,327914	0,0003
<b>S3</b>	16,5268	0,0001	15,4569	0,0001	36,4138	0,0003	1,069215	0,000007	2,355824	0,0003
<b>S4</b>	15,6470	0,0001	15,3627	0,0001	35,3289	0,0003	1,018502	0,000003	2,376200	0,0003
<b>Galena*(n=5)</b>	14,700	0,002	15,281	0,003	34,412	0,007	0,962007	0,000017	2,251596	0,007
<b>Galena**</b>	14,783	-	15,478	-	34,440	-	-	-	-	-

\*média de cinco aliquotas da mesma amostra; \*\* (Misi et al., 1999)

### *Influência contemporânea da indústria PLUMBUM nas razões isotópicas das amostras de sedimento*

A Figura 3 apresenta um diagrama das razões isotópicas do  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  do minério de galena beneficiado na empresa Plumbum e amostras de sedimento coletadas no rio Subaé e nos recifes internos à BTS (Figura 1). Observe-se que as razões isotópicas das amostras de sedimento do rio Subaé (S1 – 4) apresentaram valores mais próximos aos da galena quando comparados com as razões isotópicas das amostras do sedimento recifal (que possuem uma assinatura isotópica distinta). Os resultados das razões isotópicas para as amostras da região de Santo Amaro seguiram uma distribuição espacial esperada, uma vez que a amostra que possuiu maior proximidade da assinatura isotópica da galena foi a S4, amostra coletada na lagoa de decantação da antiga metalúrgica, seguida pelas amostras S2, S1 e S3 (coletadas ao longo do rio Subaé) (Figura 1 e Figura 3).

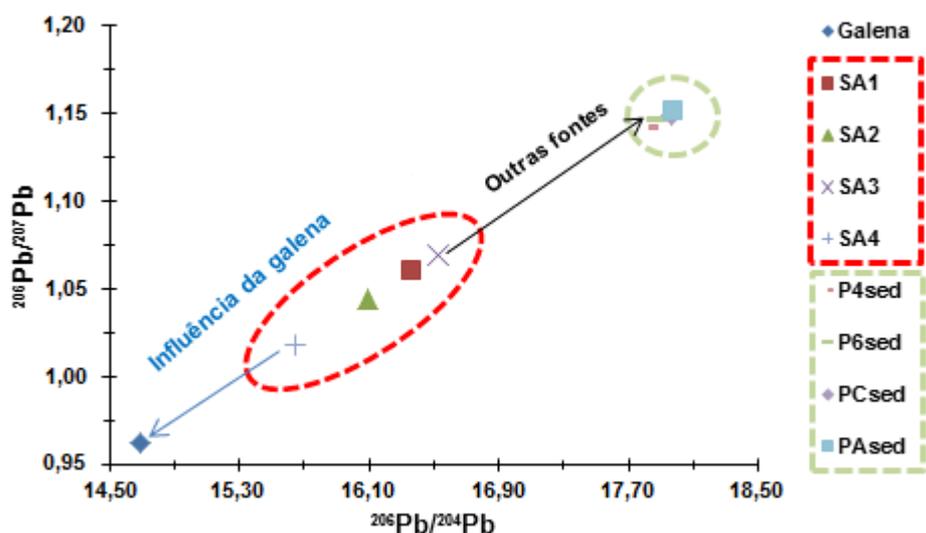


Figura 3: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  do minério de galena beneficiado na empresa Plumbum e amostras de sedimento coletadas na região de Santo Amaro e nos recifes internos da BTS.

As amostras S2 e S1 estão localizadas a jusante da antiga metalúrgica, locais onde preferencialmente a direção do fluxo do rio Subaé transportaria o chumbo proveniente do rejeito da produção (Figura 1). Já a amostra S3 que, apresentou a assinatura isotópica mais distante da galena, está localizada a montante da fábrica e

contrária ao sentido de transporte favorecido pela direção do fluxo do rio Subaé (Figura 1).

Analisando em detalhe os resultados das razões isotópicas do Pb do sedimento recifal apresentados na Figura 3 observa-se um comportamento interessante na distribuição espacial dessas razões (Figura 4). Apesar da composição isotópica das amostras do sedimento recifal terem valores relativamente diferentes da composição isotópica da galena, vê-se que, de modo geral, existe uma tendência de enriquecimento de  $^{206}\text{Pb}$  das amostras em direção à embocadura da BTS, isto é, quanto mais distante da metalúrgica, mais enriquecidas em  $^{206}\text{Pb}$  as amostras se apresentam (Figura 1 e Figura 4). Esta tendência poderia indicar a influência contemporânea do chumbo da mina de boquira nos recifes estudados.

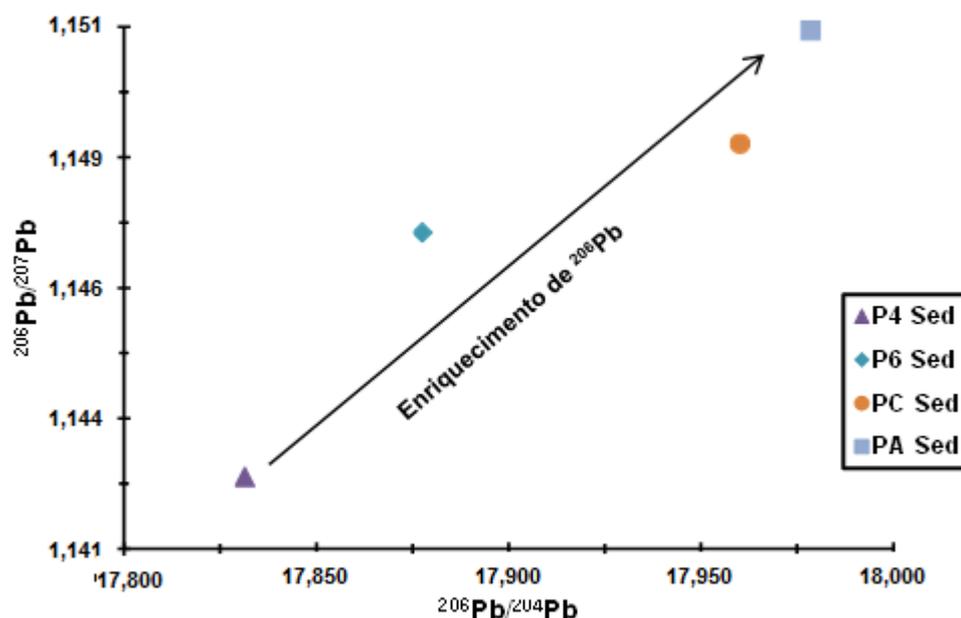


Figura 4: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  para as amostras do sedimento coletadas nos recifes internos da BTS. A seta indica o sentido de enriquecimento de  $^{206}\text{Pb}$ .

Recentemente, Hatje et al. (2006a) mostraram que a escória estocada a céu aberto no pátio da empresa Plumbum junto com o lago de decantação, são fontes contemporâneas de Pb para a BTS e que, dentre os tributários, o rio Subaé (Figura 1) é uma das principais fontes do material particulado em suspensão e metais traço

(dentre eles o Pb) para a BTS. Dessa forma, os dados apresentados neste artigo corroboram os resultados encontrados por Hatje et al. (2006a), uma vez que as amostras do sedimento do rio Subaé possuem uma assinatura isotópica próxima ao da galena, indicando a presença do Pb proveniente da antiga indústria Plumbum. Outro ponto importante é que as amostras recifais (coletadas em 2007), que correspondem a sedimento em suspensão transportado pela coluna d'água e aprisionado em armadilhas instaladas nos recifes, possuem um padrão de enriquecimento de  $^{206}\text{Pb}$  em direção à embocadura da BTS, indicando uma possível influência do Pb proveniente da Plumbum.

#### *Razões isotópicas de Pb nas amostras das colônias do coral Siderastrea stellata*

Nas Figura 5 e tabela 2 estão ilustrados os resultados das razões isotópicas de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ao longo do tempo para as amostras dos corais coletadas nos recifes de Poste 4, Pedra Cardinal e Caramuanas. Os resultados mostram que para a colônia coletada no recife Poste 4, as razões variaram entre 1,161 e 1,178 para o intervalo entre os anos de 1991 e 2007, apresentando uma tendência de aumento na razão ao longo do tempo. Para a colônia coletada no recife Pedra Cardinal as razões variaram entre 1,145 e 1,166 durante os anos de 1993 a 2007, apresentando uma tendência de aumento mais pronunciada quando comparada com os resultados de Poste 4 (Figura 5 e Tabela 2). Já para a colônia coletada no recife das Caramuanas, os valores das razões variaram entre 1,154 e 1,230 durante os anos de 1984 a 2007, porém com comportamento distinto (Figura 5 e Tabela 2). Observa-se, primeiramente, um aumento da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  entre os anos de 1985 e 1991, uma diminuição gradativa até o ano de 1995 e um da razão anômada (1,230), em 1997. Após este período, em 1998, a razão diminui para 1,163, volta a subir para 1,117 em 1999 e diminui novamente para 1,163 em 2000. Em 2001, observa-se um aumento da razão para 1,193, diminuindo para 1,161 em 2002 e subindo até 1,175 em 2004. Posteriormente, a razão volta a diminuir para 1,157 até o ano de 2007 (Figura 5 e Tabela 2).

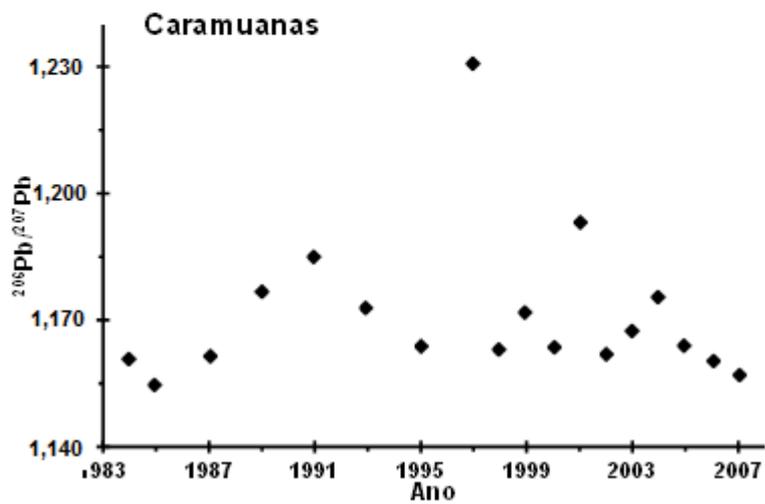
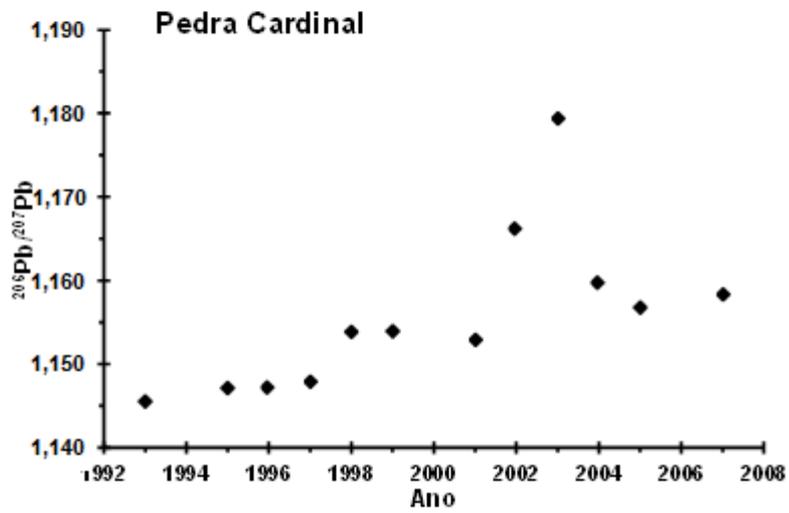
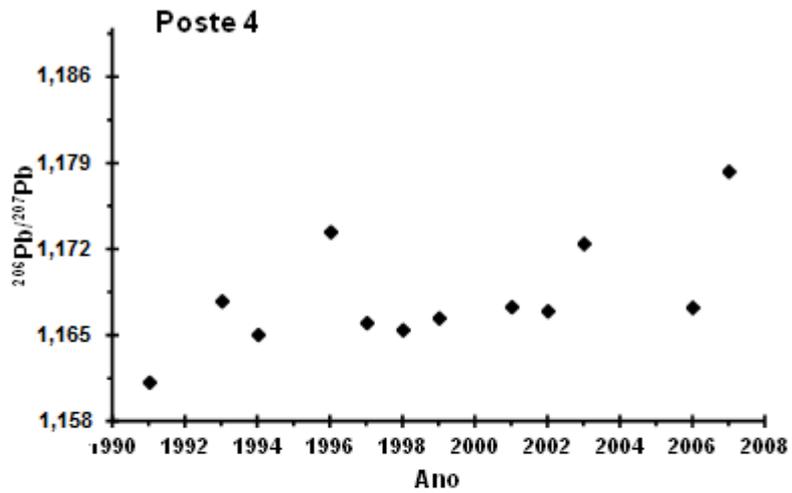


Figura 5: Diagramas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus tempo para as amostras de corais coletadas nos recifes do Poste 4, Pedra Cardinal e Caramuanas.

Tabela 2 – Razões isotópicas de Pb nas amostras de corais.

Amostra	Ano	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$2\sigma$
<b>PC</b>	2007	2,0917	0,0015	1,1583	0,0008	2,4228	0,0006
	2005	2,0998	0,0015	1,1568	0,0005	2,4290	0,0004
	2004	2,0917	0,0011	1,1597	0,0004	2,4258	0,0003
	2003	2,0630	0,0009	1,1794	0,0003	2,4330	0,0002
	2002	2,0832	0,0010	1,1662	0,0005	2,4294	0,0003
	2001	2,1048	0,0005	1,1529	0,0002	2,4266	0,0002
	1999	2,1011	0,0013	1,1539	0,0004	2,4247	0,0003
	1998	2,1013	0,0012	1,1539	0,0004	2,4246	0,0003
	1997	2,1133	0,0005	1,1479	0,0002	2,4258	0,0002
	1996	2,1147	0,0003	1,1472	0,0001	2,4260	0,0001
	1995	2,1127	0,0004	1,1471	0,0001	2,4236	0,0001
	1993	2,1158	0,0004	1,1455	0,0001	2,4238	0,0001
	2007	2,0917	0,0015	1,1583	0,0008	2,4228	0,0006
<b>P4</b>	2007	2,1010	0,0004	1,1569	0,0001	2,4306	0,0001
	2006	2,0965	0,0004	1,1602	0,0001	2,4324	0,0001
	2005	2,0938	0,0003	1,1639	0,0001	2,4369	0,0001
	2003	2,0788	0,0006	1,1754	0,0002	2,4433	0,0001
	2002	2,0895	0,0010	1,1673	0,0003	2,4391	0,0002
	2001	2,0955	0,0010	1,1618	0,0003	2,4346	0,0002
	1999	2,0345	0,0007	1,1930	0,0001	2,4272	0,0001

	1998	2,0949	0,0007	1,1635	0,0001	2,4374	0,0001
	1997	2,0862	0,0004	1,1717	0,0001	2,4443	0,0001
	1996	2,0922	0,0010	1,1630	0,0002	2,4331	0,0001
	1994	1,9728	0,0167	1,2306	0,0096	2,4268	0,0062
	1993	2,0915	0,0007	1,1637	0,0003	2,4340	0,0002
	1991	2,0845	0,0015	1,1728	0,0002	2,4446	0,0002
	2007	2,0520	0,0015	1,1849	0,0009	2,4314	0,0006
	2006	2,0646	0,0020	1,1767	0,0010	2,4294	0,0007
<b>CAR</b>	2007	2,0640	0,0016	1,1783	0,0003	2,4319	0,0002
	2006	2,0856	0,0008	1,1672	0,0002	2,4343	0,0002
	2005	2,0327	0,0014	1,1936	0,0005	2,4261	0,0003
	2004	2,0782	0,0018	1,1724	0,0007	2,4364	0,0005
	2003	2,0903	0,0010	1,1669	0,0003	2,4392	0,0002
	2002	2,0843	0,0006	1,1672	0,0004	2,4329	0,0003
	2001	2,0854	0,0009	1,1663	0,0003	2,4323	0,0003
	2000	2,0915	0,0014	1,1654	0,0004	2,4374	0,0003
	1999	2,0903	0,0009	1,1659	0,0003	2,4371	0,0002
	1998	2,0790	0,0023	1,1734	0,0011	2,4393	0,0008
	1997	2,0926	0,0005	1,1650	0,0001	2,4378	0,0001
	1995	2,0842	0,0014	1,1677	0,0005	2,4337	0,0003
	1993	2,0969	0,0004	1,1611	0,0001	2,4347	0,0001
	1991	2,0640	0,0016	1,1783	0,0003	2,4319	0,0002

<b>1989</b>	2,0856	0,0008	1,1672	0,0002	2,4343	0,0002
<b>1987</b>	2,0327	0,0014	1,1936	0,0005	2,4261	0,0003
<b>1985</b>	2,0782	0,0018	1,1724	0,0007	2,4364	0,0005
<b>1984</b>	2,0903	0,0010	1,1669	0,0003	2,4392	0,0002
<b>2007</b>	2,0843	0,0006	1,1672	0,0004	2,4329	0,0003
<b>2006</b>	2,0854	0,0009	1,1663	0,0003	2,4323	0,0003
<b>2005</b>	2,0915	0,0014	1,1654	0,0004	2,4374	0,0003
<b>2004</b>	2,0903	0,0009	1,1659	0,0003	2,4371	0,0002

---

É importante destacar que o valor da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para a amostra de Caramuanas no ano de 1997 (1,230) apresentou um forte indicativo de contaminação ou perda de chumbo nas etapas analíticas, uma vez que as razões estão discrepantes às demais, estando ainda próximas da razão isotópica de fontes potenciais de contaminação (~1,218) determinada em testes realizados no laboratório.

*Razões isotópicas das amostras de corais: indicadores paleoambientais de alta resolução*

*Influência da Indústria Plumbum*

A semelhança no comportamento dos resultados, para as colônias coletadas nos recifes internos, Poste 4 e Pedra Cardinal, (Figura 5), indica que durante este período houve uma mudança na composição isotópica do chumbo incorporado na matriz esquelética e conseqüentemente nas fontes potenciais de chumbo para a BTS. Esta mudança poderia ser explicada de duas formas: i) Paralisação das atividades da Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda. em 1993 e ii) Oscilações na expansão e produção das indústrias químicas e petroquímicas existentes no entorno da BTS.

Na Figura 6 estão diagramadas as razões isotópicas do  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para ambas as colônias dos recifes Poste 4 (P4) e Pedra Cardinal (PC). Apesar dos valores estarem distantes da assinatura isotópica da galena da mina de Boquira (Tabela 1), observa-se que o comportamento de aumento da razão (i.e. enriquecimento de  $^{206}\text{Pb}$ ) é semelhante e ocorre a partir de 1991, para P4, e 1993 para PC, datas próximas ao fechamento da indústria. Contudo, avaliando o início do registro de PC, observa-se que durante os primeiros anos (1993 – 1997) as razões isotópicas não diferem tanto (1,146 – 1,148) quando comparadas com as razões do final do registro (Figura 5 e Figura 6). Este fato poderia indicar que mesmo após inativa, a metalúrgica continuou a ser uma importante fonte de chumbo, através da lixívia dos resíduos para o lençol freático, escoamento superficial e a poeira dos resíduos, transportados para a BTS através do rio Subaé e pela atmosfera, sendo posteriormente incorporado na matriz esquelética dos corais estudados.

Devido à distância da mina de Boquira, de onde o minério de chumbo era extraído, e a inexistência de uma bacia hidrográfica que se comunique de forma efetiva com a BTS, é pouco provável que o chumbo proveniente do minério alcançasse a baía de forma natural. A partir da década de 60, com a implantação da metalúrgica em Santo Amaro, grandes quantidades de minério foram beneficiadas e o chumbo, proveniente do rejeito da produção, foi introduzido de forma maciça na baía. Conseqüentemente, é esperado que a assinatura isotópica dos registros ambientais coralíneos, influenciados pela metalúrgica, ficassem empobrecidos em  $^{206}\text{Pb}$ . Com o fechamento da indústria, haveria uma diminuição gradativa da introdução do chumbo proveniente desta fonte nos registros ambientais e conseqüentemente um enriquecimento relativo de  $^{206}\text{Pb}$ .

As razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para a colônia do recife das Caramuanas (Figura 5 e Figura 6), aparentemente não mostraram uma sincronismo com os eventos que teoricamente influenciaram os resultados encontrados em P4 e PC, principalmente em relação ao chumbo da galena. A distância do recife da região da antiga metalúrgica poderia justificar tal fato. Outra característica importante é que o recife das Caramuanas está localizado na parte externa da BTS e próximo do sistema estuarino do rio Jaguaripe (Figura 1), conseqüentemente exposto a outras fontes de chumbo, o que influenciaria na mistura incorporada na matriz esquelética desta colônia. Contudo, observa-se que no início do registro (1984 a 1995) ocorre uma variação importante nos valores da razão isotópica e posteriormente os valores tendem a se manter mais estáveis e próximos das razões de P4, o que poderia indicar que outras fontes de Pb, como por exemplo as indústrias químicas e petroquímicas, tornaram-se mais importantes para os registros coralíneos.

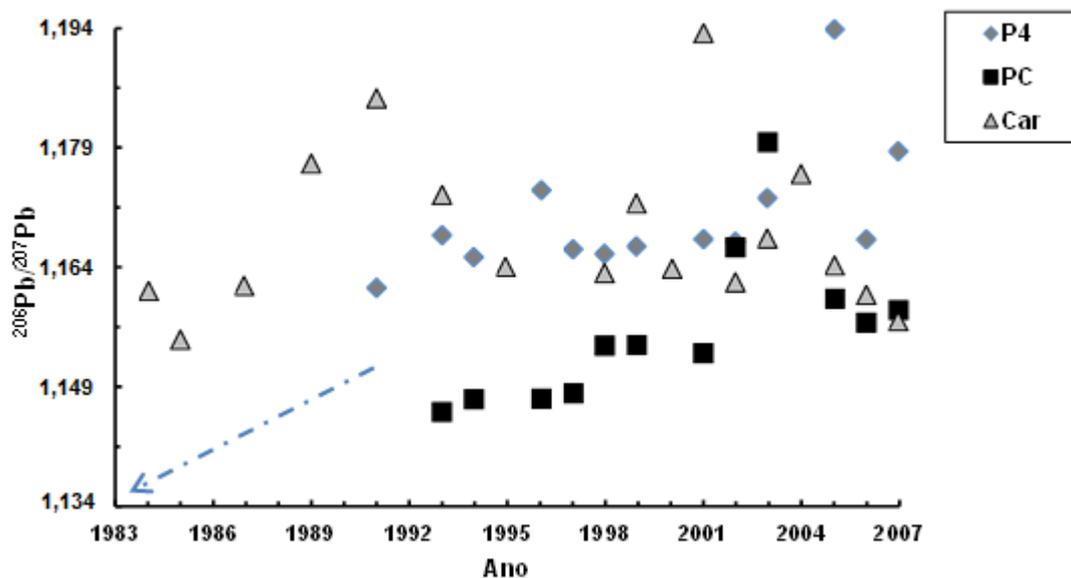


Figura 6: Série temporal da razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral dos recifes Poste 4 (P4) e Pedra Cardinal (PC), internos à BTS e Caramuanas (Car) externo à BTS. Seta aponta no sentido da razão isotópica da galena da mina de Boquira.

*Influência da evolução da indústria baiana na razão isotópica dos corais*

Nas últimas três décadas, a indústria baiana de transformação (representada em sua grande maioria pelas indústrias petroquímicas e químicas implantadas no entorno da BTS) passou por grandes transformações (Figura 7). Entre os anos de 1975 e 1985, as taxas de crescimento acumuladas da indústria baiana foram da ordem de 210,4%, atingindo um índice de 4% do Valor Agregado Bruto (VAB) da indústria de Transformação do Brasil (Uderman, 2005). Contudo, entre os anos de 1985 e 1995 (período equivalente ao início dos registros coralíneos) o setor industrial baiano passou por uma grande desaceleração econômica, provocada pelo segundo choque do petróleo e pela crise da dívida externa brasileira, culminando numa expansão acumulada de apenas 15,3% e participação no VAB Brasileiro de 3,1% em 1989 (Figura 7). Somente após 1995, com a estabilização da economia nacional e atração de investimentos, o setor industrial baiano retomou o seu crescimento (Figura 7). De todos os seguimentos observados, o de croque, refino de petróleo, produção de álcool e a própria Indústria química foram os seguimentos que apresentaram maiores investimentos e, conseqüentemente, um crescimento expressivo em sua produção. Destacam-se os grandes investimentos realizados pela Petrobras na RLAM (Figura 1), elevando sua capacidade de refino de 120 mil

para 307 mil barris/dia, resultado de investimentos na ordem de US\$ 530 milhões (Uderman, 2005). Além do setor de refino, a indústria química recebeu durante este período investimentos na ordem de R\$ 2,4 bilhões, destacando-se os investimentos realizados pela Monsanto que chegaram a US\$ 350 milhões (Uderman, 2005).

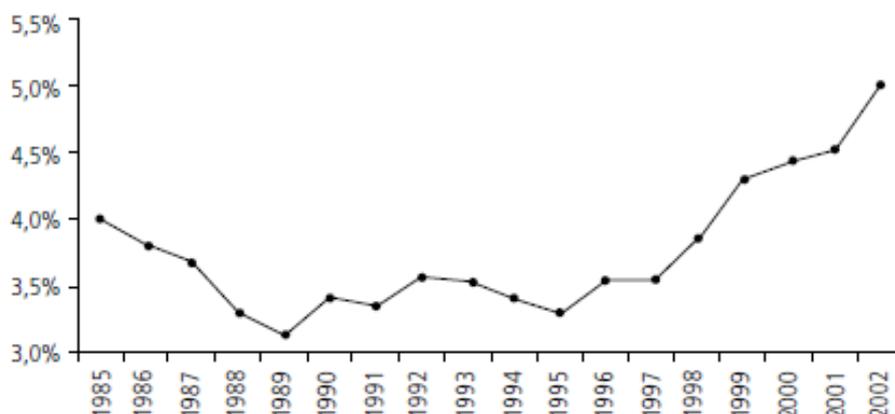


Figura 7: Participação da Bahia no Valor Agregado Bruto (VAB) da Indústria de Transformação do Brasil, (Uderman, 2005).

Os períodos de flutuações econômicas supracitados influenciaram de forma direta o desenvolvimento do setor industrial baiano, alterando profundamente a produtividade das indústrias petroquímicas e químicas, que conseqüentemente influenciou na introdução do chumbo antropogênico (proveniente das indústrias existentes no entorno da baía) na BTS e por fim no chumbo incorporado nos registros ambientais. Os resultados encontrados por Argollo (2001) nos testemunhos do sedimento coletados em regiões próximas aos principais complexos industriais da BTS (Figura 1 e Figura 8) parecem reforçar esta premissa. Observa-se que os picos de concentração de Pb nas amostras dos testemunhos BTS 7, 8 e 9 (33, 58 e 93 ppm, respectivamente) ocorrem entre os anos de 1982 (BTS 7 e 8) e 1981 (BTS 9) (Figura 8), datas síncronas ao período de maiores índices de crescimento da indústria baiana (Uderman, 2005). Posteriormente, em 1991 para os testemunhos BTS 7 e 8, e 1987 para o BTS 9 as concentrações de Pb sofrem uma queda e chegam a 25, 49 e 83 ppm, respectivamente (Figura 8), período em que a indústria baiana sofreu uma queda expressiva em sua produção (Figura 7). Finalmente, após este período, as concentrações crescem novamente nos três testemunhos (Figura 8), mais uma vez em sincronismo ao início do período de recuperação da produtividade da indústria baiana (Figura 7).

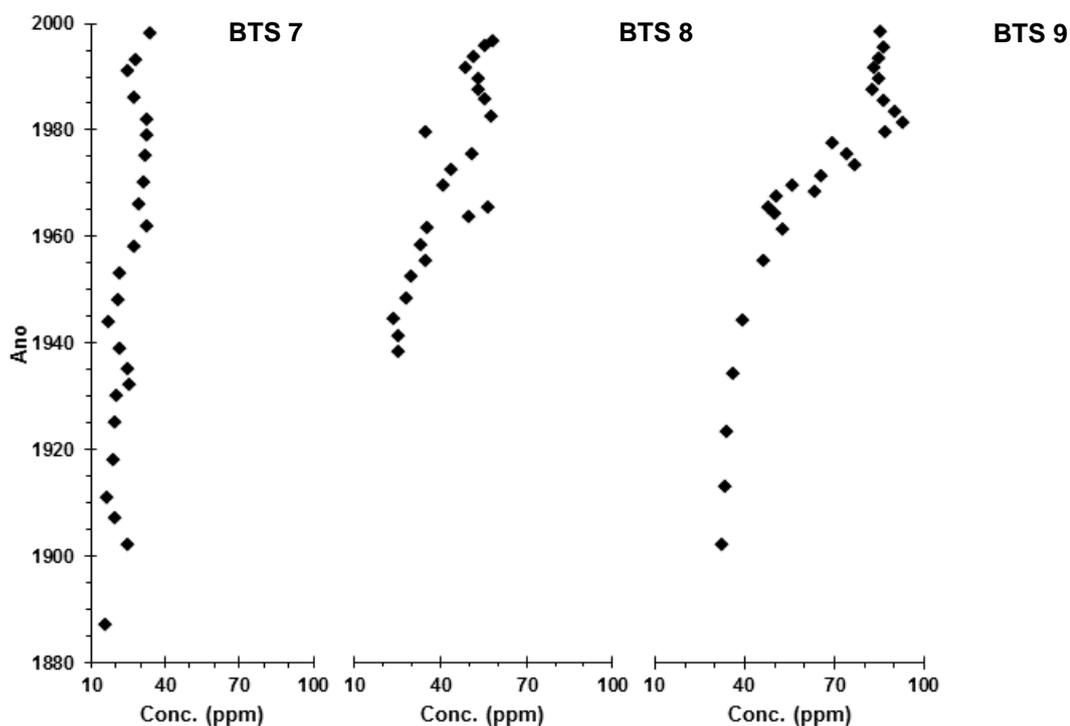


Figura 8: Série temporal para os perfis verticais de concentração de Pb nos testemunhos de sedimento coletados por Argollo (2001).

Comparando o comportamento das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  do início do registro do coral do recife das Caramuanas (Figura 5 e Figura 6) com o comportamento do VAB da indústria baiana (Figura 7), os resultados encontrados por Argollo (2001) (Figura 8), além dos valores de aerossóis típicos de emissões industriais (Bollhöfer *et al.*, 2000), observam-se algumas semelhanças. Percebe-se que entre 1984 e 1985, as razões isotópicas de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das Caramuanas estavam num patamar de 1,160 a 1,154 (Figura 5 e Figura 6), similares a valores típicos de emissões industriais brasileiras (1,141 – 1,156 ) (Bollhöfer, et al., 2000). Nesse período, a indústria baiana registrava um VAB de 4% (Figura 7) e as concentrações do Pb nos testemunhos coletados por Argollo (2001) estavam próximas dos picos máximos de concentração de Pb (Figura 8). Após 1985, as razões isotópicas aumentam de forma abrupta chegando a 1,185 em 1991 (valor mais próximo ao Pb geogênico), um ano após a indústria baiana ter chegado ao seu menor índice do VAB (consequentemente, menores emissões de Pb decorrente dos processos industriais) (Figura 7) e as concentrações de Pb nos testemunhos de Argollo (2001) apresentaram uma queda significativa (Figura 8).

Como citado anteriormente, o recife das Caramuanas está localizado na parte externa da BTS, próximo do estuário do rio Jaguaripe, considerado o estuário com menores índices de contaminação por Pb (Hatje *et al.*, 2009). Conseqüentemente, com a queda da produtividade industrial (Figura 7) e decorrente diminuição das emissões do Pb antropogênico, o Pb geogênico parece ter influenciado mais na mistura incorporada na matriz esquelética da colônia do coral do recife das Caramuanas durante este período. Outro fato que chama a atenção para esta data é a existência de uma anomalia na vazão do rio Jaguaripe ocorrida em dezembro de 1989 (Figura 9). Observa-se que esta vazão foi a segunda maior (59,2 m<sup>3</sup>/s) numa série histórica de 60 anos, o que pode ter potencializado o aporte do chumbo natural para esta região, influenciando na razão isotópica do registro coralíneo do recife das Caramuanas.

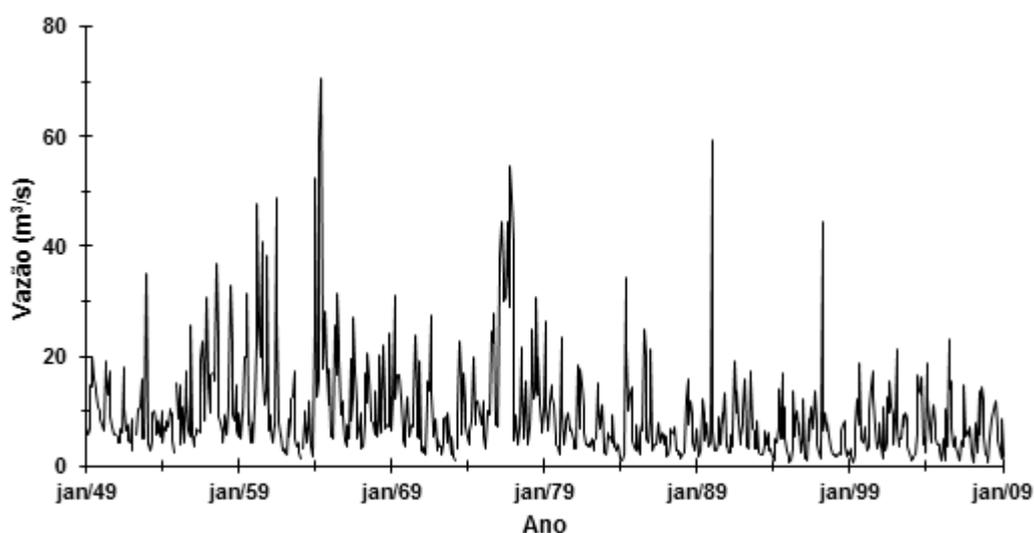


Figura 9: Série histórica da vazão média para o rio Jaguaripe. Fonte: ANA (2011).

Após 1991, há uma diminuição nas razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  do coral das Caramuanas, chegando a 1,163 em 1995, valor próximo ao encontrado em P4 (1,167) (Figura 5 e Figura 6). A partir desta data se iniciam os registros isotópicos para as colônias coletadas nos recifes internos da BTS (Figura 5 e Figura 6), conjunto ao início da recuperação da indústria baiana (Figura 7) e aumento das concentrações nos testemunhos do sedimento coletados por Argolo (2001) (Figura 8). Posteriormente, até o final dos registros coralíneos, as razões isotópicas do coral do recife das Caramuanas ficam mais próximas a valores correspondentes ao Pb

antropogênico (Bollhöfer, et al., 2000), com exceção de uma anomalia (1,193), em 2001. Porém, neste período, a série histórica de vazão para o rio Jaguaripe não apresentou valores discrepantes (Figura 9) que pudessem justificar a razão isotópica anômala para este ano (o que poderia indicar contaminação da amostra). Já as razões isotópicas para as colônias coletadas nos recifes P4 e PC tendem a crescer (i.e., enriquecidas em  $^{206}\text{Pb}$ ) (Figura 5 e Figura 6), refletindo a diminuição da influência do chumbo proveniente da galena e o aumento da influência das emissões industriais, que neste período estava em plena fase de recuperação (Figura 7).

Apesar do sincronismo nas variações isotópicas dos registros coralíneos (P4, PC e Car) com os acontecimentos ocorridos na indústria baiana e a paralisação da PLUMBUM, percebe-se que existem diferenças nas composições isotópicas de P4, PC e Car (Figura 10). Observa-se, primeiramente, que, apesar do aumento da razão ser semelhante em P4 e PC (Figura 5 e Figura 6), as razões isotópicas formam dois grupos distintos (Figura 10). Um grupo com maior razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , representado pelas amostras de P4, e um grupo com menor razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , representado pelas amostras de PC (Figura 10). A maior proximidade do recife de Poste 4 da RLAM (Figura 1), outra fonte importante de Pb, pode justificar esta característica. Do mesmo modo, o fato das razões isotópicas de PC estarem empobrecidas em  $^{206}\text{Pb}$  pode indicar que o chumbo proveniente da galena teria mais influência na assinatura isotópica das amostras de PC. Outro ponto que corrobora com esta justificativa é que no início do registro de PC (1993 a 1997) as razões permaneceram num mesmo patamar (Figura 5 e Figura 6), fato discutido anteriormente. Já as razões isotópicas das amostras do recife das Caramuanas não apresentaram um agrupamento tão evidente (Figura 10). Percebe-se que de modo geral, as amostras estão mais enriquecidas em  $^{206}\text{Pb}$ , sendo que algumas amostras apresentaram valores mais próximos do Pb geogênico, característica já discutida.

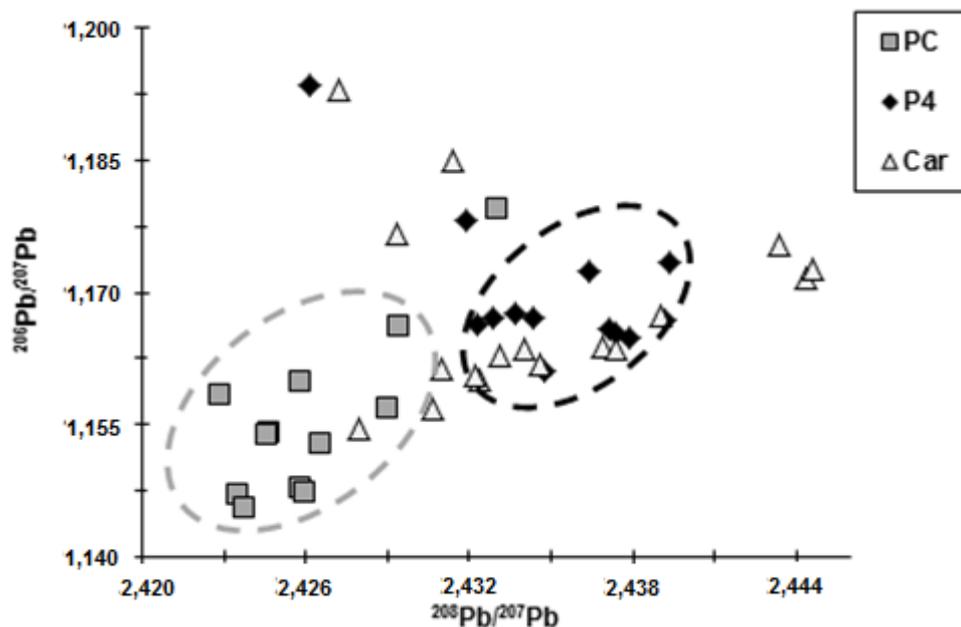


Figura 10: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral dos recifes Poste 4 (P4) e Pedra Cardinal (PC), internos à BTS e Caramuanas (Car) externo à BTS.

Na Figura 11 estão diagramadas as razões isotópicas de  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de sedimento e coralíneas dos recifes estudados, além de amostras de aerossóis coletados em grandes centros urbanos do Brasil (Bollhöfer et al., 2000). Observa-se que, apesar das razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de corais terem sofrido flutuações ao longo do registro temporal, e as amostras de sedimento terem apresentado uma distribuição espacial distinta, ambas influenciadas por modificações no aporte de chumbo proveniente das fontes antropogênicas existentes na BTS (i.e. indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, etc.), as razões isotópicas destas amostras apresentaram valores próximos aos das razões isotópicas dos aerossóis urbanos (Figura 11). Este fato confirma que nas últimas décadas houve uma predominância do Pb proveniente dos processos industriais nos registros ambientais estudados e, conseqüentemente, para toda a BTS, uma vez que as razões isotópicas dos aerossóis urbanos representam a assinatura isotópica típica do Pb proveniente de processos industriais (Bollhöfer et al., 2000).

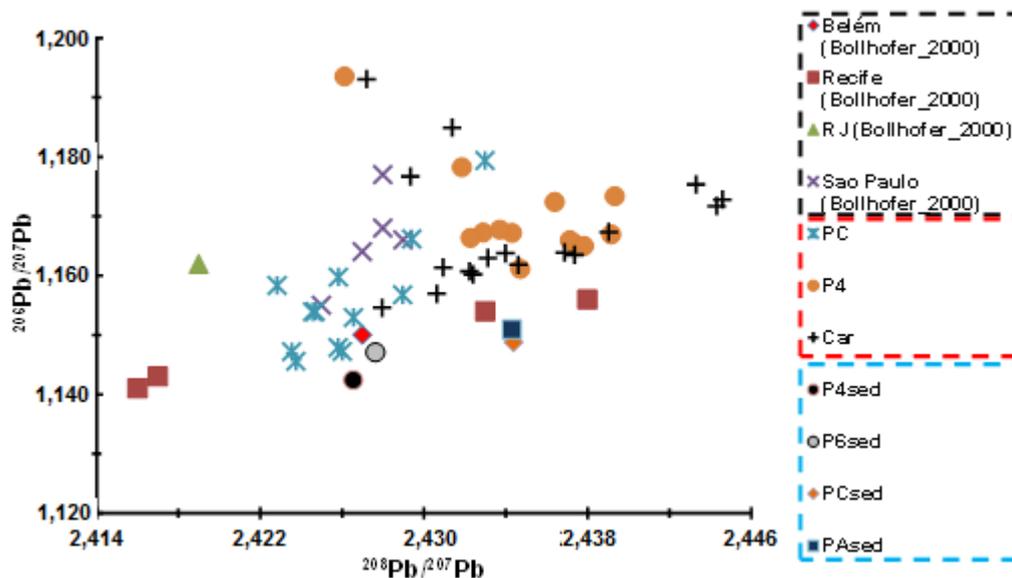


Figura 11: Diagrama  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  x  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  para as amostras de coral P4, PC e Car, juntamente com as amostras do sedimentos recifal e aerossóis de grandes centros urbanos do Brasil (Bollhöfer, et al., 2000).

## Conclusões

Este é o primeiro estudo compreensivo sobre a distribuição espacial e temporal da razão isotópica do Pb na Baía de Todos os Santos (Bahia). Os resultados mostraram que o chumbo proveniente da metalúrgica Plumbum Ltda, desativada em 1993, ainda está presente no sedimento do rio Subaé (Santo Amaro), sendo uma fonte contemporânea importante deste metal para a BTS. Apesar da composição isotópica das amostras de sedimentos recifais terem apresentado uma assinatura isotópica distinta das amostras do sedimento do rio Subaé (Santo Amaro), com valores relativamente diferentes da composição isotópica da galena, houve uma tendência de enriquecimento em  $^{206}\text{Pb}$  com o aumento da distância dos recifes em relação a antiga metalúrgica. Este fato reforça a hipótese da influência contemporânea da antiga metalúrgica, como fonte de Pb para a baía.

O Pb oriundo da antiga metalúrgica, parece ter sido mais influente no início dos registros coralíneos dos recifes de Poste 4 e Pedra Cardinal, internos à BTS. Porém, observando-se o comportamento das razões isotópicas na colônia coletada no recife das Caramuanas, conclui-se que durante esta última década, o Pb proveniente das indústrias químicas e petroquímicas configura-se como uma das fontes principais para os recifes e, conseqüentemente, para a BTS.

O sincronismo temporal do comportamento das razões isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  encontradas nos registros coralíneos, com o fechamento da metalúrgica Plumbum e com as modificações ocorridas nas últimas três décadas nas indústrias instaladas no entorno da BTS, confirmaram o potencial do uso dos corais como registros paleoambientais de alta resolução. Os resultados mostraram que, de modo geral, durante o período estudado, o Pb antropogênico, proveniente de processos industriais, predominaram na mistura incorporada nos registros ambientais estudados, em relação ao Pb geogênico.

O desenvolvimento de ferramentas que possuam o potencial de registrar as condições ambientais pretéritas é essencial para o entendimento das mudanças globais impulsionadas pela era antropocênica, onde atividades humanas têm um impacto global significativo na homeostase das condições climáticas e biogeoquímicas. Desta forma, este trabalho mostrou o potencial da utilização do coral *Siderastrea stellata*, como ferramenta paleoambiental da Baía de Todos os Santos. O uso do coral como indicador dos parâmetros ambientais marinhos é amplamente difundido no meio científico mundial. Contudo, este potencial é pouco explorado no Brasil, principalmente na costa do estado da Bahia, que abriga os recifes com maior diversidade biológica do oceano Atlântico Sul.

Estudos mais aprofundados da variação da razão isotópica do Pb em registros coralíneos mais longos e testemunhos sedimentares contemporâneos ao início do processo de industrialização da BTS, além de amostras mais recentes de aerossóis urbanos e em áreas mais industrializadas, são necessários para melhor compreensão da evolução temporal e identificação das principais fontes de chumbo para os ecossistemas recifais e para toda a BTS.

### **Agradecimentos**

O autor expressa os sinceros agradecimentos à Prof<sup>a</sup>. Vanessa Hatje, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia – UFBA, por ceder as amostras de sedimento coletadas em 2004 nas proximidades das instalações da Plumbum. Também agradece ao Prof. Aroldo Misi, do Instituto de Geociências – UFBA, pelas amostras de minério de galena da mina de Boquirá. Este estudo foi financiado pelo CNPq e pelo PROCAD.

## REFERÊNCIAS

- A., Ramos A., S., Inoue e S., Ohde. 2004.** Metal contents in Porites corals: Anthropogenic input of river run-off into a coral reef from an urbanized área, Okinawa. *Mar. Pollu. Bull.* Vol. 48, pp. 281-294.
- Alfassi, Z.B. 1992.** Preconcentration Techniques for Trace Elements. Z.B. Alfassi e C.M. Wai. Boston MA : CRC Press.
- Ali, Abdel-hamid A. M., Hamed, M. A. e El-Azim, H. Abd. 2011.** Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the Northern Red Sea. *Helgo.l Mar. Res.*, Vol. 65, pp. 67-80.
- Alibert, C. e McCulloch, M.T. 1997.** Strontium/calcium ratios in modern Porites corals from the Great Barrier Reef as a proxy for sea surface temperature: calibration of the thermometer and monitoring of ENSO. *Paleoceanography.* Vol. 12, pp.345-363.
- Allison, N. e Finch, A.A., 2004.** High-resolution Sr/Ca records in modern Porites lobata corals: effects of skeletal extension rate and architecture. *Geochem. Geophys. Geosyst.* Vol. 5, pp. 10.
- Al-Rousan, S., Al-Shloul R. N., Al-Horani, F.A., Abu-Hilal, A. H. 2007.** Heavy metal contents in growth bands of Porites corals: Record of antropogenic and human developments from the Jordanian Gulf of Aqba. *Mar. Pollu. Bull.* 2007, Vol. 54, pp. 1912-1922.
- Alves, T.C.A. 2002.** Caracterização geoquímica do substrato lamoso de zonas de manguezal da Baía de Aratu - Bahia. *Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia.*
- ANA, Agência Nacional de Águas -** [Online] [Citado em: 10 de setembro de 2011.] <http://www2.ana.gov.br/Paginas/default.aspx>.
- Araujo, T.M.F., 1984.** Morfologia, composição e historia evolutiva do recife de coral da ilha de Itaparica, Bahia. *Dissertação de Mestrado, UFBA. Curso de Pós-Graduação.*

**Argollo, R.M. 2001.** Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando Pb210 e Cs137. *Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia, Pós-Graduação e Geofísica.*

**Barnes, D.J. e Lough, J.M. 1996.** Coral skeletons: storage and recovery of environmental. *Global Change Biology.*, Vol. 2, pp. 569-582.

**Bastidas, C., Garcia, E. 1999.** Metal content on the reef corals *Porites astroides*: an evaluation of river influence and 35 years of chronology. *Mar. Pollut. Bull.* Vol. 38, pp. 899- 907.

**Bird, G. 2011.** Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environ. Intern.* Vol. 37, pp. 802-819.

**Boiseau, M., Ghil, M. e Juillet-Leclerc, A. 1999.** Climatic trends and interdecadal variability from South-Central Pacific coral records. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 26, pp. 2881-2884.

**Bollhöfer, A. e Rosman, K. J. R. 2000.** Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, Vol. 64, pp. 3251–3262.

**Bradley, R.S. e P.D., Jones. 1995.** *Climate Since A.D. 1500. Routledge, London.*

**Brito, George. 2008.** Frota de Salvador cresce 94,8% em 10 anos. *A Tarde on line.* [Online] 07 de julho de 2008. [Citado em: 27 de julho de 2011.] <http://www.atarde.com.br/cidades/noticia.jsf?id=913017>.

**Castro, C.S.B., Sales, L.S. e Gonzalez, B.M. 2006.** Envelhecimento após deformação em aços inoxidáveis de tipo AISI 304 contendo martensita induzida por deformação. *17ºCBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.*

**Chow, T.J. e Earl, J.L. 1970.** Lead aerosols in atmosphere: increasing concentration. *Science.*, Vol. 176, pp. 510-513.

**Chow, T.J. e Johnstone, M.S. 1965.** Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, Califórnia. *Science.*, Vol. 147, pp. 502-503.

**Cirano, M. e Lessa, G.C. 2007.** Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil., Vol. 25, pp. 363-387.

**Cole, J.E. e Fairbanks, R.G. 1990.** The Southern Oscillation recorded in the  $\delta^{18}O$  of corals from Tarawa Atoll. *Paleoceanography.*, Vol. 5, pp. 669-683.

**Cole, J.E., Dunbar, R. B.; McClanahan, T. R.; Muthiga, Nyawi, A. 2000.** Tropical Pacific forcing of decadal SST variability in the Western Indian Ocean over the past two centuries. *Science.*, Vol. 267, pp. 617-620.

**CRA. 2004.** *Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos.* Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. Salvador : Governo do Estado da Bahia.

**CRA. 2008.** *Inventário de atividades com potencial de contaminação/poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos. Tomo I - Relatório Preliminar.* HYDROS Engenharia e Aplanjamento Ltda. Salvador : Governo do Estado da Bahia. p. 269.

**Cram, S., Ponce de León, C. A., Sommer, I., Miceli, S., Fernández, P., Rivas, H., Galicia, L. 2009.** Metal distribution in coral reef complex Cayo Arcas in the Gulf of Mexico. *Environ. Monit. Assess.*, Vol. 151, pp. 413–424.

**David, C.P. 2003.** Heavy metal concentrations in growth bands of corals: a record mine tailings input through time (Marinduque Island, Philippines). *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 46, pp. 87–196.

**Delaney, M.L., Linn, L.J. e Druffel, E.R.M. 1993.** Seasonal cycles of manganese and cadmium in coral from the Galapagos Islands. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 57, pp. 347–354.

**Desenfant, F., Camoin, G.F. e Veron, A. 2003.** Pollutant lead transport and input to the Caribbean during the 20th century. *J. Phys. IV.*, Vol. 107, pp. 369–372.

**Desenfant, F., Veron, A. J., Camoin, G. F., Nyberg, J. 2006.** Reconstruction of pollutant lead invasion into the tropical North Atlantic during the twentieth century. *Coral Reefs.*, Vol. 25, pp. 473-484.

**Dodge, R.E. e Gilbert, T.R. 1984.** Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Mar. Biol.*, Vol. 82, pp. 9-13.

**Dodge, R.E. e Thomson, J. 1974.** The natural radiochemical and growth records in contemporary hermatypic corals from the Atlantic and Caribbean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, Vol. 23, pp. 313–322.

**Dodge, R.E. e Vaisnys, J.R. 1975.** Hermatypic coral growth banding as environmental recorder. *Nature.*, Vol. 258, pp. 706–708.

**Domingues, R.M. 2010.** Potencial de Corais Brasileiros como Indicadores Paleo-Oceanográficos. Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

**Druffel, E.R.M. 1997.** Geochemistry of corals: proxies of past ocean chemistry, ocean circulation, and climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. 94, 8354–8361.

**Dunbar, R.G., Wellington, R. B., G. M., Colgan, M. W., Glynn, P. W. 1994.** Eastern Pacific sea surface temperature since 1600 A.D.: the  $\delta^{18}\text{O}$  record of climate variability in Galapagos corals. *Paleoceanography*. 1994, Vol. 9, pp. 291-315.

**Dutra, L.X.C., Haworth, R.J. 2008.** Human Disturbance, Natural Resilience and Management Futures: The Coral Reefs of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Journal of Sustainable Development.*, Vol. 1, pp. 13-30.

**Dutra, L.X.C., Kikuchi, R.K.P. e Leao, Z.M.A.N. 2003.** Todos os Santos Bay coral reefs, Eastern Brazil, revisited after 40 years. *Proceedings of the 9th International Coral Reef Symposium.*, Vol. 61.

**Dutra, L.X.C., Kikuchi, R.K.P., Leão, Z.M.A.N. 2006.** Todos os Santos Bay Coral Reefs, Eastern Brazil, Revisited after 40 Years. *Journal of Coastal Research.*, Vol. 39, pp. 633-638.

**Eça, Gilmara F., Filho, Carlos V. S. Mendonça e Hatje, Vanessa. 2011.** Corais como organismos biomonitorios: aplicação, pré-tratamento e determinação de elementos maiores e traço. *Química Nova. No prelo.*

**Esslemont, G. 2000.** Development and comparison of methods for measuring heavy metal concentrations in coral tissues. *Mar. Chemi.*, Vol. 69, pp. 69–74.

**Esslemont, G. 1999.** Heavy metals in corals from Heron Island and Darwin Harbour, Australia 1999. *Mar. Pollu. Bull.*, Vol. 38, pp. 1051-1054.

**Evans, M.N., Fairbanks, R.G. e Rubenstone, J.L. 1999.** The thermal oceanographic signal of El-Niño reconstructed from a Kiritimati Island coral. *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, pp. 409-413.

**Felis, T., Pätzold, Y. L, Wefer, G. 1998.** Vertical water mass mixing and plankton blooms recorded in skeletal stable carbon isotopes of a Red Sea coral. *J. Geophys. Res.* 1, Vol. 103, pp. 731-739.

**Flegall, A.R. e Patterson, C.C. 1983.** Vertical profile of lead isotopic compositions in the North - east Pacific. *Earth Planet Sci. Lett.*, Vol. 4, pp. 19-32.

**Flora, S.J.S., Flora, G. and Saxena, G. 2006.** *LEAD: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects.* [ed.] Jose S. Casas and Jose Sordo. Amsterdam : Elsevier, p. 354. Vol. 1°.

**Freire Filho, R. 1979.** Um estudo sobre metais pesados nos sedimentos recentes da Baía de Aratu (BA). *Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica da Universidade Federal da Bahia, Brasil.*

**Gagan, M.K., Ayliffe, L.K., Beck, J.W., Cole, J.E., Druffel, E.R.M., Dunbar, R.B., Schrag, D.P. 2000.** New views of tropical paleoclimates from corals. *Quat. Sci. Rev.*, Vol. 19, 45–64.

**Gale, N.H. 1996.** A new method for extracting and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis. *Analytica Chimica Acta.*, Vol. 332, pp. 15-21.

**Grottoli, A. G. e Eakin, C. M. 2007.** A review of modern coral  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\Delta^{14}\text{C}$  proxy records. *Earth Sci. Rev.*, Vol. 81, 67 - 91.

**Grottoli, A.G. e Wellington, G.M. 1999.** Effect of light and zooplankton on skeletal  $\delta^{13}\text{C}$  values in the eastern Pacific corals *Pavona clavus* and *Pavona gigantea*. *Coral Reefs.*, Vol. 18, pp. 29-41.

**Grumet, N.S., Abram, N. J., Beck, J. W., Dunbar, R. B., Gagan, M. K., Guilderson, T. P., Hantoro, W. S., Suwargadi, B. W., 2004.** Coral radiocarbon

records of Indian Ocean water mass mixing and wind-induced upwelling along the coast of Sumatra, Indonesia. *J. Geophys. Res.*, Vol. 109, pp. .

**Guzmán, H. M., Jarvis, K. E. 1996.** Vanadium century record from Caribbean reef corals: a tracer of oil pollution in Panama. *Ambio.*, Vol. 25, pp. 523-526.

**Hanna, R. G. e Muir, G. L. 1990.** Red Sea corals as a biomonitors of trace metal pollution. *Environm. Monit. Assess.*, pp. 211-222.

**Hartt, C.F. 1870.** *Geology an Physical Geography of Brazil.* 1ª edn. Boston : Fields, Osgood, & CO.

**Hatje, V., Andrade, J. B. de, 2009.** Contaminação Química. Vanessa Hatje e. *Baía de Todos os Santos, Aspectos Oceanográficos.* Salvador : EDUFBA.

**Hatje, V., Barros, F., Figueiredo, D.G., Santos, V.L.C.S., Peso-Aguiar, M.C. 2006.** Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Mar. Pollu. Bulle.* 52, , pp. 969-987.

**Hendy, E.J., Gagan, M.K., Alibert, C.A., McCulloch, M.T., Lough, J.M., Isdale, P.J. 2002.** Abrupt decrease in tropical Pacific sea surface salinity at end of Little Ice Age. *Science.*, Vol. 295, pp. 1511–1514.

**Hirao, Y., et al. 1986.** Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments an their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochem. Journ.* 1986, Vol. 20, pp. 1-15.

**Honisch, B., Hemming, N.G., Grottoli, A.G., Amat, A., Hanson, G.N., Bijma, J. 2004.** Assessing scleractinian corals as recorders for paleo-pH: empirical calibration and vital effects. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 68, pp. 3675-3685.

**Howard, L.S. e Brown, B.E. 1984.** Heavy metals and reef corals. *Oceanog. and Mar. Biol.*, Vol. 22, pp. 195-210.

**Hudson, J.H., Powell, G. V. N., Robblee, M. B., Smith, T.J., 1989.** A 107-year-old coral from Florida Bay: barometer of natural and man-induced catastrophes? *Bull. Mar. Sci.*, Vol. 44, pp. 283–291.

**Hudson, J.H., Harold, J., Shinn, E. A., Halley, R. B., Lidz, B. 1976.** Sclerochronology: a tool for interpreting past environments. *Geology.*, Vol. 4, pp. 361–364.

**IBGE. 2010.** IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [Online] 2010. [Citado em: 09 de agosto de 2011.] <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>.

**Inoue, M. e Masaharu, T. 2008.** Anthropogenic lead inputs to the western Pacific during the 20th century. *Science of the Total environment.*, Vol. 406, pp. 123-130.

**Inoue, M., Suzuki, A., Nohara, M., Kan, H., Edward, A., Kawahata, H., 2004.** Coral skeletal tin and copper concentrations at Pohnpei, Micronesia: possible index for marine pollution by toxic anti-biofouling paints. *Environm. Pollu.*, Vol. 12, pp. 399-407.

**Inoue, M., Hata, A., Suzuki, A., Nohara, M., Shikazono, N., Yim, W.W., Hantoro, W.S., Donghuai, S., Kawahata, H., 2006.** Distribution and temporal changes of lead in the surface seawater in the western Pacific and adjacent seas derived from coral skeletons. *Environmental Pollution.*, Vol. 144, pp. 1045-1052.

**Jones, C.E., Halliday, A.N., Rea, D.K., Owen, M.R., 2000.** Eolian inputs of lead to the North Pacific. *Geochim Cosmochim Acta.*, Vol. 64, pp. 1405-1416.

**Kelly, A.E., Reuer, M.K., Goodkin, N.F., Boyle, E.A., 2009.** Lead concentrations and isotopes in corals and water near Bermuda, 1780 - 2000. *Earth and Planetary Science Letters.*, Vol. 283, pp. 93-100.

**Knutson, R.A., Buddemeier, R.W. e Smith, S.V. 1972.** Coral chronometers: seasonal growth bands in reef corals. *Science.*, Vol. 177, pp. 270-272.

**Komarek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevic, M. 2008.** Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Inter.*, Vol. 34, pp. 562-577.

**Krymsky, R.S., Macambira, M.J.B., Lafon, Jean-Michel, Estumano, J.S., 2007.** Uranium-lead dating method at the Pará-Iso isotope geology laboratory, UFPA, Belém – Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências.*, Vol. 79, pp. 115-128.

- Kylander, M.E., Klaminder, J., Bindler, R., Weiss, D.J. 2010.** Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Eart. Plant. Scien. Lett.*, vol. 290, pp. 44-53.
- Laborel, J. L. 1969a.** Madreporaires et hidrocoralliaires recifaux des côtes brésiliennes. *Systematique, ecologie, repartition verticale et geographie Océanographique.*, Vol. 47, pp. 71-229.
- Lea, D.W., Shen, G.T. e Boyle, E.A. 1989.** Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature.*, Vol. 340, pp. 373-376.
- Leão, Z.M.A.N. 1996.** The coral reefs of Bahia: morphology, distribution and the major environmental impacts. *Anais da Academia Brasileira de Ciências.*, Vol. 68, pp. 439-452.
- LeBec, N., Lecrec, A.J., Corrège, T., Blamart, B., Delcroix, T., 2000.** A coral delta O-18 record of ENSO driven sea surface salinity variability in Fiji (south-western tropical Pacific). *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 27, pp. 3897-3900.
- Lessa, G. C., Domingues, J.M.L., Bittencourt, A.C.S.P., Brichta, A., 2001.** The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências.*, Vol. 73, pp. 245-261.
- Linn, L.J., Delaney, M.L. e Druffel, E.R.M. 1990.** Trace metals in contemporary and seventh-century Galapagos coral: Records of seasonal and annual variations. *Geoch. et Cosmoch. Acta.*, Vol. 54, pp. 384-394.
- Linsley, B.K., Ren, L., Dunbar, R.B., Howe, S.S., 2000.** El Niño Southern Oscillation (ENSO) and decadal-scale climate variability at 10°N in the eastern Pacific from 1893 to 1994: A coral-based reconstruction from Clipperton Atoll. *Paleoceanograpy.*, Vol. 15, pp. 322–335.
- Livingston, H.D., Thompson, G. 1971.** Trace element concentrations in some modern corals. *Liminol. Oceanogr.*, Vol. 16, pp. 786–796.
- Lough, J.M. 2004.** A strategy to improve the contribution of coral data to high-resolution paleoclimatology. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, Vol. 204, pp. 115–143.

**M., Settle D. e C., Patterson C. 1991.** Eolian inputs of lead to the South Pacific via rain and dry deposition from industrial and natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta. Spec. Pub. No.3*, pp. 285–294.

**Marcantonio, F., Zimmerman, A., Yingfeng, X., Canuel, E., 2002.** A Pb isotopes record of mid-Atlantic US atmospheric Pb emissions in Chesapeake Bay sediments. *Mar. Chem.*, Vol. 77, pp. 123-132.

**McCulloch, M.T., Gagan, M.K., Mortimer, G.E., Chivas, A.R., Isdale, P.J., 1994.** A high-resolution Sr/Ca and  $\delta^{18}\text{O}$  coral record from the Great Barrier Reef, Australia, and the 1982–1983 El Niño. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, Vol. 58, pp. 2747-2754.

**McCulloch, M.T., Fallon, S., Wyndham, T., Hendy, E., Lough, J., Barnes, D., 2003.** Coral record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement. *Nature.*, Vol. 421, pp. 727–730.

**Medina-Elizalde M., Gold-Bouchot G. e Ceja-Moreno V. 2002.** Lead contamination in the Mexican Caribbean recorded by the coral *Montastraea annularis* (Ellis and Solander). *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 44, pp. 421-431.

**Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceição, R., Chemale, F. 2005.** Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atm. Environ.*, Vol. 39, pp. 6204-6212.

**Misi, A., Iyer, S.S., Tassinari, C.C.G., Kyle, J.R., Coelho, C.E.S., Franca-Rocha, W.J.S., Gomes, A.S.R., Cunha, I.A., Carvalho, I.G., 1999.** Geological and Isotopic Constraints on the Metallogenic Evolution of the Proterozoic Sediment-Hosted Pb-Zn (Ag) Deposits of Brazil. *Gondwana Research.*, Vol. 2, pp. 47-65.

**Mitchelmore, C.L., Verde, E.A. e Weis, V.M. 2007.** Uptake and partitioning of copper and cadmium in the coral *Pocillopora damicornis*. *Aquat. Toxicol.*, Vol. 85, pp. 48–56.

**Mitsuguchi, T., Matsumoto, E., Abe, O., Uchida, T., Isdale, P.J., 1996.** Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science.*, Vol. 274, pp. 961–963.

**Moura, C. A. V., et al. 2004.** The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae.*, Vol. 1, pp. 9-18.

**Negri, A.P., Flores, F., Röthig, T., Uthicke, S., 2011.** Uthicke Herbicides increase the vulnerability of corals to rising sea surface temperature. *Limnol. and Oceanogr.*, Vol. 56, pp. 471-485.

**Nozaki, Y., Thomson, J. e Turekian, K.K. 1976.** The distribution of Pb-210 and Po-210 in the surface waters of the Pacific Ocean. *Earth Planet Sci Lett.*, Vol. 32, pp. 304-312.

**Nriagu, J. O., Blankson, M. L. e Ocran, K. 1996.** Atmospheric lead pollution in KwaZulu/Natal, South Africa. *Sci. Total. Environ.*, Vol. 181, pp. 93-100.

**Nriagu, J.O. . e J.M., Pacyna. 1988.** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature.*, Vol. 333, pp. 134-139.

**Oskierski, H.C., Sindern, S., Lima, R.F.S. 2009.** Geogenic and anthropogenic lead isotope signatures in the urban environment of Natal (NE-Brazil). *Environ. Geol.*, Vol. 58, pp.1811 – 1817.

**Queiros, A.F.S. 1992.** Mangroves de la Baía de Todos os Santos - Salvador - Bahia - Brésil: ses caractesistiques et l'influence anthropique sur as geochimie. *Tese de Doutorado, Instut de Geologie de Strasbourg, França.*

**Queiroz, A.F.S. e Celino, J.J. 2008.** Impacto ambiental da indústria petrolífera em manguezais da região norte de Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil). *Boletim Paranaense de Geociências.*, Vol. 62.

**Quinn, T.M. e Sampson, D.E. 2002.** A multiproxy approach to reconstructing sea surface conditions using coral skeleton geochemistry. *Paleoceanography.*, Vol. 17., pp. 14-25.

**Ramos, A. A., Inoue, S. e Ohde, S. 2004.** Metal contents in Porites corals: Anthropogenic input of river run-off into a coral reef from na urbanized área, Okinawa. *Marine Pllution Bulletin.*, Vol. 48, pp. 281-294.

**Ramos, R., Cipriani, R., Guzman, H.M., García, E., 2009.** Chronology of mercury enrichment factors in reef corals from western Venezuela. *Mar. Pollu. Bull.*, Vol. 58, pp. 222–229.

**Rayner, N.A., Parker, D. E., Horton, E. B., Folland, C. K., Alexander, L. V., Rowell, D. P., 2003.** Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century. *J. Geophys. Res.* Vol. 108, N. D14, pp. 2-24

**Reis, J.O.N. 1975.** Determinação polarográfica de Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em águas do rio Subaé, Santo Amaro, Bahia. *Dissertação para concurso público de professor, Universidade Federal da Bahia.*, p. 81.

**Reuer, M.K., Boyle, E.A. e Grant, B.C. 2003.** Lead isotope analysis of marine carbonate and seawater by multiple collector ICP MS. *Chem. Geol.*, Vol. 200, pp. 137-153.

**Reynolds, R. W., Rayner, N.A., Smith, T.M., Stokes, D.C., Wang, W., 2002.** An improved in situ and satellite SST analysis for climate. *Journal Climate.* 2002, pp. 1609 - 1625.

**Schaule, B.K. e Patterson, C.C. 1981.** Lead concentration in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet Sci Lett.*, Vol. 54, pp. 97-116.

**Scott, P. J. B. 1990.** Chronic pollution recorded in coral skeletons in Hong Kong. *Journ. of Experim. Mar. Biol. and Ecol.*, Vol. 139, pp. 51—64.

**Sebesta, F. 1975.** Extraction Chromatography. New York : Elsevier, 11.

**Settle, D.M. e Patterson, C.C. 1982.** Magnitude and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads of the North Pacific at Enewetak. *J Geophys Res.*, Vol. 87, pp. 8857-8869.

**Shen, G.T. 1996.** Rapid change in the tropical ocean and the use of corals as monitoring systems. [ed.] A.R. Berger and W.J. Iams. *Rapid Environmental Geoindicators: Changes in Earth Systems.* USA : s.n., , pp. 155–169.

- Shen, G.T., Boyle, E.A. e Lea, D.W. 1987.** Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature.*, Vol. 328, pp. 794–796.
- Shen, G.T., Campbell, R.B., 1991.** Paleochemistry of manganese in corals from the Galapagos Islands. *Coral Reefs.* 1991, Vol. 10, pp. 91–100.
- Shen, G.T., Linn, L.J. e Campbell, T.M., Cole, J.E., Fairbanks, R.G., 1992.** A chemical indicator of trade wind reversal in corals from the western tropical Pacific. *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, pp. 689–697.
- Shen, T. G. e Boyle, A. E. 1988.** Determination of lead, Cadmium and other trace metals annually-banded corals. *Chem. Geol.*, Vol. 67, pp. 47-62.
- Shen, T. G. e Boyle, A. E.. 1987.** Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet Sci Lett.*, Vol. 82, pp. 289-304.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.K., Gloor, R.F.M., Kramers, J.D., Reese, S., Van Der Knaap, W.O., 1998.** History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura Montains, Switzerland. *Science.* 281, 1, pp. 1635-1640.
- Silva, M.B.F. 2006.** Avaliação do nível de contaminação nos sedimentos e estrutura das assembléias bentônicas da porção estuarina do rio Paraguaçu, Bahia , Brasil. *Tese de doutorado, Instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia.*
- Souza Santos, V.L.C., Raymundo, C.C., Tavares, T. 2000.** Isomers of Dodecylbenzene in Marine Sediments from the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health & Management.*, Vol. 3, pp. 479-484.
- Swart, P.K., Dodge, R.E. e Hudson, H.J. 1996.** A 240-year stable oxygen and carbon isotopic record in a coral from South Florida: implications for the prediction of precipitation in Southern Florida. *Palaios.*, Vol. 11, pp. 362-375.
- Thomsen, V., Schatzlein, D. e Mercurio, D. 2003.** Limits of Detection in Spectroscopy. *Spectroscopy.* Vol. 18, pp. 112-114.
- Uderman, S. 2005.** A Indústria de transformação na Bahia: características gerais e mudanças estruturais recentes. *Desenbahia.* Vol. 3, pp. 7-34.

**UFBA. 1996.** *Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos*. Salvador : Universidade Federal da Bahia, Tomo IX.

**Vallelonga, P., Van De Velde, K., Candelone, J., Morgan, V., Boutron, C., Rosman, K., 2002.** The Lead pollution history of Law Dome, Antarctica, from isotopic measurements on ice cores: 1500 AD to 1989 AD. *Earth Planetary Science Letters.*, Vol. 204, pp. 291-306.

**Walton, H.F. e Rocklin, R.D. 1990.** Ion Exchange in Analytical Chemistry. *CRC Press*. Boston MA : s.n..

**Wei, G., Sun, M., Li, X., Nie, B., 2000.** Mg/Ca, Sr/Ca, U/Ca ratios of a Porites coral from Sanya Bay, Hainan Island, South China Sea and their relationships to sea surface temperature. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* 2, Vol. 162, pp. 59-74.

**Weiss, D., Boyle, E.A., Wu, J., Chavagnac, V., Michel, A., Reuer, M.K., 2003.** Spatial and temporal evolution of lead isotope ratios in the North Atlantic Ocean between 1981 and 1989. *J. Geophys. Res.*, Vol. 108, pp. .

**Zolotov, Y.A., Kuzmin, N.M., Petrukhin, O.M., Spivakov, B.Y., 1986.** Liquid-Liquid extraction in inorganic analysis - current status and prospects. *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 180, p. 137 - 161.