

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CENTRO DE ESTUDOS DE GEOLOGIA COSTEIRA E OCEÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM GEOLOGIA MARINHA

**AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES AMBIENTAIS  
CAUSADAS POR PERFURAÇÃO EXPLORATÓRIA  
EM TALUDE CONTINENTAL A PARTIR DE DADOS  
GEOQUÍMICOS - BACIA DE CAMPOS, BRASIL**

*Oceanólogo JOÃO PEDRO DEMORE*

*Orientador: Prof. Dr. Iran Carlos Stalliviere Corrêa*

*Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch*

Comissão examinadora:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Isabel Machado

Prof. Dr. Elírio Ernestino Toldo Jr.

Prof. Dr. Sérgio Rebello Dillenburg

Dissertação apresentada como requisito

à obtenção do título de Mestre em Geociências.

PORTO ALEGRE - MARÇO DE 2005

Demore, João Pedro

Avaliação das alterações ambientais causadas por perfuração exploratória em talude continental a partir de dados geoquímicos - Bacia de Campos, Brasil. / João Pedro Demore. – Porto Alegre : UFRGS, 2005.

[100 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2005.

1. Perfuração Exploratória. 2. Monitoramento Ambiental. 3. Fluido de Perfuração. 4. Bacia de Campos. 5. Geoquímica Marinha.  
I. Título.

---

Catálogo na Publicação  
Biblioteca Geociências - UFRGS  
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

## **Agradecimentos**

Deixo aqui registrada a gratidão que tenho por algumas pessoas e instituições:

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Geociências, ao Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica e às pessoas que fazem parte destas. Agradeço e homenageio em especial àqueles idealistas e visionários, que lutam pela melhoria da qualidade no ensino nas pesquisas realizadas, e espero que permaneça sempre em suas visões, a clareza da função maior destas instituições.

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao Projeto MAPEM, juntamente com toda a sua equipe, pelas vastas informações que me tornaram acessíveis.

Agradeço ao professor Iran Carlos Stalliviere Corrêa pela orientação, pelo apoio, pelas oportunidades e pela liberdade que me foram concedidos no desenvolver deste trabalho.

Agradeço ao professor Paulo Roberto Martins Baisch pela co-orientação e pelas dicas que me auxiliaram em alguns dos direcionamentos adotados para o desenvolvimento desta dissertação.

Registro aqui também a minha gratidão à todas as pessoas que, formal ou informalmente colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho nas mais diferentes maneiras, que são: Prof. Elírio, prof. Kinas, prof<sup>ª</sup>. Maria do Carmo, prof<sup>ª</sup>. Jandira, Roberto, Denise, Guilherme, prof. Griep, Usiara, Tati A., Tati G., Juliano, Maria, Cristiane, Mateus, Veleida e, em especial aos meus pais.

E, o que não poderia ficar de fora, os agradecimentos aos amigos de coração, todos aqueles que já convivi, e mesmo que alguns estejam longe, esta é uma distância ilusória. Não caberiam todos neste volume da Dissertação, precisaria de um 2º volume, por isso me perdoem os que não forem citados. Adoro a todos vocês. Um imenso obrigado por existirem: Mãe, Pai, Bi, Jeisuka, Mateus, Seninha, Darwin, Scooby, Luciano, Tati A., Liane, Guilherme, Tati G., André, Gabriele, Zairê, Usi, Lucas, Paulinho, Lara, Denis, Tata, Ester, Kaka, João Carlos, à toda a turma da Confra, a minha família e à toda turma da FURG (em especial à turma de 97) que hoje está espalhada pelo mundo...

Em especial ao João Carlos e à Bianca, que nestes últimos anos transformaram totalmente o meu modo de ver o mundo, desvendaram realidades muito além dos horizontes e me impuseram belos desafios.

Agradeço à amizade e à irmandade, aos encontros, aos desencontros e aos reencontros, pois a vida é troca, é interação e crescimento...

“Dá o sopro, a aragem - ou desgraça ou ânsia -  
Com que a chama do esforço se remoça,  
E outra vez conquistaremos a Distância -  
Do mar ou outra, mas que seja nossa!”

*Fernando Pessoa*

“Para lá eu quero ir; e doravante  
Confio em mim e no meu pulso.  
Aberto se estende o mar, e para o azul  
Lança-se o meu navio genovês.

Tudo brilha novo e de novo em mim,  
Sobre o espaço e o tempo dorme o meio-dia:  
Somente o teu olho - enorme  
Me observa, ó infinidade!”

*Nietzsche - Rumo a novos mares*

## I. Resumo

As atividades de exploração e produção de petróleo e gás no Brasil têm se tornado mais intensas ao longo desta última década, apresentando uma tendência de avanço em direção a ambientes de maior profundidade, onde se localizam grande parte das reservas de óleo já comprovadas. Os processos de exploração e produção de petróleo e gás apresentam muitas etapas com considerável potencial gerador de impactos ao meio ambiente, entre elas, a perfuração de poços exploratórios marítimos, objeto do presente estudo.

Este estudo originou-se do Projeto MAPEM – Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima (Águas Profundas), do qual foram utilizados os dados analisados nesta dissertação. O monitoramento foi realizado visando avaliar os efeitos da perfuração do poço *Eagle*, localizado em talude continental, região norte da Bacia de Campos, Brasil, próximo ao limite entre os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, a 902 metros de profundidade. Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais na região de entorno da atividade, em 48 estações de monitoramento e 6 estações de controle, durante os cruzeiros oceanográficos realizados um mês antes, um mês após e um ano após a perfuração.

As análises dos sedimentos geraram informações sobre sua composição granulométrica, mineralógica (argilominerais e carbonato de cálcio) e química (hidrocarbonetos e metais), e foram comparadas em sua variação espacial (área de monitoramento/estações de controle) e temporal (3 cruzeiros oceanográficos). A variação temporal foi abordada de três maneiras distintas, onde o Cruzeiro I representou o *background* da área, a variação do Cruzeiro I para o II representou o impacto sobre a área de monitoramento e na variação do Cruzeiro II para o III, buscou-se evidências de recuperação da área monitorada com tendência de retorno às suas características iniciais.

O *background* da área definiu os níveis médios de todas variáveis analisadas, identificando, além de teores naturais para alguns dos componentes dos sedimentos, sinais de contaminação de origem antrópica, principalmente de As, Pb e hidrocarbonetos petrogênicos (n-alcanos) e pirogênicos (aromáticos).

Na perfuração do poço *Eagle* foi utilizado fluido de base aquosa (FBA) e fluido de base sintética (FBS), dos quais se buscou identificar as áreas de influência e as alterações

causadas nos sedimentos. Identificou-se a ocorrência de um fluxo gravitacional de massa, no período entre o Cruzeiro I e a perfuração, restrito ao cânion submarino que cruza a área de monitoramento, do qual também foi avaliada a influência sobre a composição dos sedimentos.

A influência do FBA (indicada pelos teores de bário) estendeu-se por uma grande área, apresentando maiores concentrações nas estações próximas do poço.

A área de influência do FBS (indicada pelos n-alcanos entre C14 e C22) apresentou distribuição mais restrita, em duas manchas, uma a norte e outra a oeste do poço. Além dos n-alcanos, foi identificado aumento dos teores de bário, UCM (mistura complexa não resolvida), fluoreno e acenaftaleno.

O fluxo gravitacional de massa causou elevações na proporção de areia das estações do cânion submarino e redução do carbono orgânico.

Efetivamente pode se concluir que a atividade de perfuração exerceu influência significativa nas propriedades químicas dos sedimentos, contudo, de improvável efeito tóxico sobre a biota. Pode-se concluir também que ocorreu recuperação da área, após o período de um ano, por redução das concentrações médias de algumas variáveis e sinais de reposição de n-alcanos naturais, porém não foi possível a identificação de degradação do material sintético utilizado no FBS.

## **II. Abstract**

The exploration and production of oil and gas activities in Brazil has increased throughout the last decade, and it has presented tendencies in advancing towards deeper settings, where it is located great part of already confirmed oil stock. Exploration and production of oil and gas processes present several steps with considerable potential to generate environmental impacts, among them, offshore exploratory well drilling, which is the object of the present study.

This study was originated from the MAPEM Project – Environmental Monitoring of Offshore Drilling For Petroleum Exploration (Deep Water) and its data were analyzed in this thesis. The monitoring was executed aiming the Eagle well drilling effects evaluation, located in continental slope, north of Campos Basin, Brazil, near the boundary of Rio de Janeiro and Espírito Santo States, under 902 meters depth. Superficial sediment samples were collected in the region around the activity, in 48 monitoring stations and 6 control stations, during oceanographic cruises carried out one month before, one month after and a year after the drilling.

The sediment analysis generated data about size-gran, mineralogical (clay-mineral and calcium carbonate) and chemical (hydrocarbons and metals) composition, and they were compared according to their spatial (monitoring area/control stations) and temporal (3 oceanographic cruises) variation. The temporal variation was approached in three distinguished ways: Cruiser I represented the background of the area; the variation from Cruiser I to Cruiser II represented the impact upon the monitoring area; and the variation from Cruiser II to Cruiser III searched evidences of recovery on the monitored area with the tendency of returning to its initial characteristics.

The area background defined the medium levels of all variables that were analyzed, identifying, beyond natural contents to some of the components of sediments, signals of anthropogenic contamination, mainly As, Pb, petrogenic (n-alkanes) and pirogenic (aromatics) hydrocarbons.

In the Eagle well drilling activities it was used water-base fluid (WBF) and synthetic-base fluid (SBF). The study tried to identify the influence area and the alteration caused on the sediments by the fluids. The gravitational flow occurrence was identified between Cruiser I and the drilling period, restricted to the submarine canyon, which goes

through the monitoring area, of which the influence upon the sediment composition was also evaluated.

The WBF influence (indicated by Ba) achieved a great area, presenting bigger concentrations in the stations near the well.

The SBF influence (indicated by n-alkanes between C14 and C22) presented a more restricted distribution, in two stains, one located in the north and the other in the west of the well. Besides the n-alkanes, it was identified the growth of Ba, UCM (Unresolved Complex Mixture), fluorene, and acenaphtalene.

The gravitational flow caused the raising in the proportion of sand size-gran in the submarine canyon stations and the reduction of organic carbon.

Effectively, it can be concluded that the drilling activity performed expressive influence in the chemical properties of sediments; on the other hand, of improbable toxic effect upon the biota. It can be also concluded that the recuperation of the area after a year-period occurred, due to the reduction of the medium concentrations of some variables and reposition signals of natural n-alkanes; however, it was not possible the identification of the synthetic material used on SBF degradation.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	2
3. Introdução aos fluidos de perfuração .....	3
4. Descrição da área de estudo .....	7
4.1. Localização .....	7
4.2. Características geológicas .....	8
4.3. Características oceanográficas .....	11
5. Descrição da perfuração .....	17
6. Material e Métodos .....	18
6.1. Malha amostral .....	19
6.2. Coleta das amostras .....	20
6.3. Análises químicas .....	22
6.3.1. Metais e arsênio .....	22
6.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	23
6.3.3. N-alcanos e mistura complexa não-resolvida.....	23
6.3.4. Carbono orgânico .....	23
6.4. Análises mineralógicas .....	24
6.4.1. Argilominerais .....	24
6.4.2. Carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) .....	24
6.5. Análises granulométricas .....	24
6.6. Análises dos dados .....	25
6.6.1. Análises estatísticas .....	25
6.6.2. <i>Background</i> , limiares e indicadores .....	25
7. Resultados e discussão .....	26
7.1. <i>Background</i> – um mês antes da perfuração .....	27

7.1.1. Granulometria, mineralogia e carbono orgânico.....	28
7.1.2. Metais e arsênio .....	36
7.1.3. Hidrocarbonetos .....	43
7.1.4. Análise integrada dos dados do <i>background</i> .....	52
7.2. Impacto – um mês depois da perfuração .....	59
7.3. Recuperação – um ano depois da perfuração .....	87
8. Conclusões .....	93
9. Referências Bibliográficas .....	95

## Lista de Figuras

4.1. Localização da área de estudo .....	8
4.2. Morfologia da área de estudo e detalhe da área de monitoramento. Fonte: Viana <i>et al.</i> 1998 .....	11
4.3.1. Estratificação das massas d'água na Margem Continental Brasileira a 22° S .	13
4.3.2. Correntes medidas durante o período de descarte de <i>cuttings</i> da fase FBS. Detalhe no sentido do fluxo (velocidades em cm/s). Fonte: MAPEM, 2004 ....	15
4.3.3. Correntes medidas durante o período de descarte de <i>cuttings</i> da fase FBS. Detalhe na variação temporal. Fonte: MAPEM, 2004 .....	16
5. Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos do fluido de perfuração <i>ECOFLOW</i> utilizado no Poço <i>Eagle</i> – fornecido por UNOCAL Comp. Fonte: MAPEM, 2004 .....	18
6.1. Distribuições das estações de amostragens na área estudada .....	20
6.2. Cronograma das atividades marítimas .....	21
7.1.1.1. Composição granulométrica média ( <i>background</i> ) das amostras do Cruzeiro I .....	30
7.1.1.2. Diagrama triangular da classificação granulométrica das amostras do cruzeiro I .....	31
7.1.1.3. Proporção relativa média ( <i>background</i> ) das amostras do Cruzeiro I .....	33
7.1.1.4. Províncias maiores de argilominerais do Atlântico Sul, regiões fontes potenciais e rotas de transporte. (Alterado de: Fonte: PETSCHICK <i>et al.</i> 1996) .	36
7.1.2. Gráfico de relação entre proporção de Al e CaCO <sub>3</sub> nos sedimentos coletados no Cruzeiro I .....	42
7.1.3.1. Concentrações de n-alcenos nas amostras do Cruzeiro I .....	45
7.1.3.2. Concentrações média de n-alcenos – <i>Background</i> .....	45
7.1.3.3. Frequência de amostras nos intervalos de valores do Índice Preferencial de Carbono .....	46
7.1.3.4. Composição do <i>background</i> de hidrocarbonetos – porcentagem média dos seus componentes .....	48
7.1.4. Plotagem da ACP para as componentes 1 e 2 .....	53
7.2.1. Concentrações médias de n-alcenos na área de monitoramento para os Cruzeiros I e II .....	61
7.2.2. Distribuição das concentrações de bário na área de monitoramento .....	62

7.2.3. Distribuição das concentrações de n-alcenos entre C14 e C22 na área de monitoramento .....	64
7.2.4. Teores de areia nas estações de coleta (gráfico) e distribuição de areia na área de monitoramento durante o Cruzeiro II (mapa) .....	65
7.2.5. Esquema das áreas de estudo quanto às estações controle, área de <i>background</i> (Cruzeiro I) e sub-áreas (Cruzeiro II) .....	69
7.2.6. Representação gráfica das variações espaço/temporais de cada variável para os Cruzeiros I e II .....	70-81
7.3.1. Média dos n-alcenos entre C14 e C22 para os Cruzeiros II e III .....	89
7.3.2. Valores da razão C14-C22/UCM14-20 para os Cruzeiros II e III .....	90
7.3.3. Porcentagem de amostras nos intervalos de valores do Índice Preferencial de Carbono para os Cruzeiros II e III .....	91

## Lista de Tabelas

5. Síntese dos detalhes das três etapas de perfuração do poço <i>Eagle</i> .....	17
7.1.1. Mineralogia, granulometria e carbono orgânico das amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I e valores comparativos da bibliografia consultada .....	29
7.1.2.1. Metais e arsênio nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I, limiares, fator de enriquecimento e valores comparativos da bibliografia consultada .....	37
7.1.2.2. Particionamento detrítico/autigênico dos elementos em sedimentos de mar profundo para o Atlântico Norte .....	41
7.1.3.1. A distribuição de n-alcanos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres .....	44
7.1.3.2. Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I .....	44
7.1.3.3. Hidrocarbonetos aromáticos nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I e valores guia de qualidade de sedimento .....	50
7.1.3.4. Valores de índices de HPAs de origem pirolítica e petrogênica (Modificado de READMAN <i>et al.</i> , 2002) e número de amostras encontradas para cada intervalo .....	51
7.1.4.1. Análise de Componentes Principais dos dados do Cruzeiro I .....	53
7.1.4.2. Matriz de correlação dos dados do Cruzeiro I .....	56
7.2.1. Estações amostrais da área monitorada e classificação por sub-área .....	67
7.2.2.: Resultados da análise de variância fatorial fatorial para os dados dos Cruzeiros I e II .....	86
7.3.1. Valores de média e desvio padrão das variáveis consideradas alteradas pela perfuração nos Cruzeiros II e III .....	88
7.3.2. Resultados da análise de variância fatorial para os dados das variáveis consideradas alteradas pela perfuração obtidos nos Cruzeiros II e III .....	92

## 1. Introdução

Atualmente na Bacia de Campos há uma intensa atividade de exploração e produção petrolífera. No estado do Rio de Janeiro, o número de poços marítimos produtores de petróleo e gás natural passou de 401 no ano de 1994, para 486 em 2003, atingindo o seu máximo de 511 poços em 2000 (ANP/MME, 2004).

Esse aumento foi acompanhado de um incremento na produção de petróleo e de gás natural que, de 1994 a 2003, passaram de 161.183 para 446.237 mil barris (81,7% da produção nacional, 95,7% da produção marítima) e de 2.893 para 6.660 milhões de m<sup>3</sup> (42,2% da produção nacional, 73,3% da produção marítima), respectivamente (ANP/MME, 2004). Sendo assim, a Bacia de Campos é a maior do Brasil em prospecção e produção de petróleo e de gás natural.

A maior parte das grandes reservas comprovadas de óleo e gás no Brasil encontra-se na área de mar aberto (*offshore*) e em grandes profundidades, assim, existindo a perspectiva de se buscar petróleo em águas cada vez mais profundas (CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

A perfuração de poços marítimos com objetivos de exploração petrolífera (e de gás) é uma atividade freqüente e de considerável potencial de impacto ambiental. As alterações no meio ambiente tipicamente decorrentes desta atividade possuem como origem principal o descarte dos fragmentos da rocha perfurada (*cuttings*), geralmente descartados no ambiente associados ao fluido de perfuração e aos demais aditivos utilizados. O tipo de fluido necessário difere de acordo com as exigências técnicas da perfuração, havendo atualmente os fluidos de base sintética, considerados de alta performance, bem como, de baixo impacto ambiental.

É neste contexto que surgiu o Projeto MAPEM - Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima, buscando uma compreensão maior sobre os efeitos de perfurações de poços em ambiente marinho, em especial, analisando-se as conseqüências do uso de fluido de base sintética. Os resultados deste projeto deverão balizar o desenvolvimento de regulamentações para o descarte de *cuttings* associados ao fluido de base sintética em ambiente marinho no Brasil.

Inserida no Projeto MAPEM está a presente dissertação, que visa caracterizar o ambiente bêntico em termos geoquímicos, avaliar possíveis alterações causadas pela perfuração exploratória, bem como identificar qualquer tendência de retorno da área de estudo às condições químicas e sedimentológicas anteriores à perfuração, no período de um ano que segue o monitoramento.

Os dados utilizados neste trabalho foram gerados pelo projeto MAPEM, coordenado pelo Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica (CECO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Considera-se que a importância das informações contidas no Projeto MAPEM extrapolam o âmbito dos procedimentos licenciatórios nacionais, podendo ser referência internacional para estudos dessa natureza, enriquecendo o conhecimento dos efeitos do uso de fluidos de base sintética.

## **2. Objetivos**

O objetivo geral deste estudo é caracterizar, do ponto de vista geoquímico, os impactos ambientais causados pela perfuração do poço *Eagle*, localizado em talude continental, na região norte da Bacia de Campos, Brasil.

Entre os objetivos específicos temos:

- Caracterizar os sedimentos superficiais da área estudada antes da influência da atividade de perfuração (*background*), identificando os níveis naturais de seus componentes, suas fontes predominantes e possíveis enriquecimentos de espécies químicas por ação antrópica;
- Avaliar as alterações geoquímicas causadas pela perfuração, bem como estimar as áreas de influência de suas diferentes etapas;
- Identificar dentre os parâmetros monitorados (metais, hidrocarbonetos, argilominerais e granulometria) quais podem ser utilizados como indicadores de impacto causado por atividade de perfuração, otimizando o delineamento de futuros monitoramentos;
- Buscar indícios de recuperação da área no período de um ano após a perfuração, considerando retrabalhamento dos sedimentos, espalhamento dos contaminantes,

recobrimento pela sedimentação pelágica e degradação/dissolução dos hidrocarbonetos.

### **3. Introdução aos fluidos de perfuração**

Durante a perfuração de poços marítimos se faz necessário o uso de fluidos de perfuração, cujas principais funções são: (1) Transportar os *cuttings* para fora do furo e permitir sua separação na superfície; (2) resfriar e limpar a broca de perfuração; (3) reduzir a fricção entre o tubo de perfuração e o revestimento do poço; (4) manter a estabilidade do poço; (5) prevenir a entrada de fluidos do material perfurado; (6) formar uma fina camada filtrante de baixa permeabilidade; buscando também: (7) não ser danoso para os produtos formados e (8) não ser perigoso ao meio ambiente e às pessoas (CHLINGARIAN; VORABUTR, 1983; DARLEY; GRAY, 1988, 1996; OKPOKWASILI; NNUBIA,1995).

Assim, dependendo do tipo de perfuração (profundidade de coluna d'água, espessura da rocha perfurada, ângulo de perfuração) e de material a ser perfurado (condições geológicas), as características do fluido de perfuração utilizado gerará diferenças no rendimento da atividade.

Os fluidos de perfuração são geralmente compostos por bentonita, sulfato de bário –  $BaSO_4$  (barita) e água do mar, podendo ou não ser adicionada a base não aquosa, de acordo com a exigência da perfuração e as restrições ambientais locais.

Os fluidos de perfuração podem ser divididos em dois tipos principais, com presença ou ausência de material sintético ou derivado de petróleo na sua composição. Existem as denominações técnicas de “fluido de base aquosa” (FBA / *WBF*) e “fluido de base não aquosa” (FBNA / *NAF*), e estes apresentam diferentes comportamentos, causando diferentes alterações no meio marinho.

O fluido de base aquosa é composto de água, sais, barita, bentonita e outros aditivos menores (MELTON *et al.*, 2000), caracterizando-se pela ausência de hidrocarbonetos. A proporção de seus componentes dependem da sua densidade. Como um exemplo, a composições de FBA para que se tenha um fluido com densidade de 1.190kg/m<sup>3</sup> (em %

de massa) apresenta 76% de água, 15% de barita, 7% de bentonita e 2% de sais e outros aditivos (NATIONAL RESEARCH COUNCIL-US, 1983).

O fluido de base não aquosa pode ser subdividido em fluido de base oleosa (FBO / *OBF*) e fluido de base sintética (FBS / *SBF*), classificados de acordo com o tipo de fluido base utilizado e com os diferentes níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), considerados bastante tóxicos. É composto por um fluido de base orgânica, água doce ou salgada emulsionada nesta fase orgânica, barita e alguns aditivos especiais, com suas proporções dependendo também da densidade. A USEPA (1999) apresenta um exemplo de composição de (% de massa) fluido base (47%), barita (33%) e água (20%). Este exemplo não reflete a fração de 2 a 5% de aditivos como os “*fluid loss agents*” e os emulsificantes, que podem ser utilizados no NAF (MELTON *et al.*, 2000).

O fluido de base oleosa inclui fluidos de base óleo diesel (1 a 2% HPA) e fluido de base óleo mineral (10,0 ppm < HPA < 3.500,0 ppm), sendo este último de menor toxicidade. Fluidos de base oleosa foram utilizados por sua estabilidade em altas temperaturas, lubrificidade e capacidade de estabilizar o furo, mas o seu uso também causou algumas desvantagens como os altos custos, a necessidade de manipulação especial e, considerado o fator mais importante para o seu desuso, a questão ambiental devido à sua alta toxicidade (CAENN; CHILLINGAR, 1996).

Através do uso de testes toxicológicos em amostras de sedimento do Mar do Norte, Grant e Briggs (2002) concluíram que os hidrocarbonetos são a causa mais significativa em sedimentos contaminados com *cuttings* de perfuração com fluido de base oleosa, e que orgânicos polares, sulfetos, amônia e outras substâncias hidrosolúveis possuem significância muito menor.

O fluido de perfuração de base sintética (também conhecido por pseudo-base oleosa) representa o material produzido pela reação de um produto químico específico purificado, ao contrário de fluidos base tradicionais já conhecidos, como o diesel e o óleo mineral, que são derivados somente de óleo cru por processos físico-químicos de separação. Os processos de separação dos fluidos sintéticos incluem fracionamento e/ou destilação com reações químicas secundárias como a quebra de cadeias e hidrogenação. Considerando que os produtos são sintetizados por reações de compostos purificados, fluidos de base sintética estão praticamente livres de HPAs, podendo apresentar níveis

de, no máximo, 10 ppm de HPA, expresso em fenantreno (CANTARINO; MEDEIROS, 2001). A base dos fluidos sintéticos pode ser um hidrocarboneto, um éter ou éster. Os hidrocarbonetos sintéticos incluem parafinas lineares (LPs), olefinas- $\alpha$ -lineares (LAOs), poli- $\alpha$ -olefinas (PAOs), e olefinas internas (IOs). Em um fluido sintético, a fase líquida contínua é uma combinação orgânica sintética bem caracterizada. Uma salmoura normalmente é espalhada na fase sintética para formar uma emulsão. Os outros ingredientes de um fluido sintético incluem, emulsificantes, barita, lamas, lignita, entre outros (CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

Nos anos 90 observou-se um aumento de interesse a respeito de novos produtos e sistemas para fluidos de perfuração, por pressões das normas ambientais, restringindo materiais tóxicos (de alto conteúdo de HPAs) e não biodegradáveis, e pelo aumento da complexidade das perfurações, como, por exemplo, a perfuração de poços profundos e furos horizontais. Além disso, quando a perfuração exigir furos de alto ângulo, a tecnologia necessária para o fluido utilizado será ainda maior (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Uma nova geração de lamas de perfuração é formulada com fluidos de base sintética. Eles foram desenvolvidos para substituir os fluidos de base oleosa, combinando as vantagens técnicas das propriedades deste com a baixa toxicidade dos fluidos a base de água (CANTARINO; MEDEIROS, 2001) e a maior taxa de biodegradação para minimizar o potencial dos impactos ambientais, inclusive melhorando a taxa de recuperação da fauna bentônica (APPEA, 1998 *apud* CANTARINO; MEDEIROS, 2001). A toxicidade do fluido de base óleo diesel é consequência de seu alto conteúdo aromático e todas as substituições deste fluido visam eliminar ou reduzir o conteúdo de aromáticos, assim fazendo um material não tóxico ou menos tóxico (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Os fluidos de base sintética são geralmente muito mais caros em comparação com o diesel e outros óleos minerais.

A barita ( $\text{BaSO}_4$  – sulfato de bário) é um dos componentes majoritários de grande parte das lamas de perfuração, resultando em elevadas concentrações de bário nas pilhas de *cuttings* (BREUER *et al.*, 2004). Usada para aumentar a densidade da lama de perfuração ela promove o balanço da pressão formada no poço e previne um fluxo descontrolado para a superfície (HARTLEY, 1996). A barita é geralmente considerada não tóxica (STARCZAK *et al.*, 1992) pela baixa solubilidade do sulfato de bário na água e assim pode ser útil na distinção entre efeitos físicos e tóxicos do descarte da perfuração. A barita utilizada pode ter algum conteúdo de metais pesados além do sulfato de bário,

tendo assim, dentre os componentes dos materiais descartados na perfuração, a maior influência no conteúdo destes metais. Deste modo, em termos de conteúdo de metais pesados, o FBNA, o FBNA associado aos *cuttings*, e o FBA podem ser bastante similares (MELTON *et al.*, 2000).

Entre o material gerado pelas perfurações marítimas, os *cuttings* representam o principal componente. *Cuttings* é a nomenclatura técnica para os fragmentos da rocha perfurada e geralmente são descartados no ambiente associado ao fluido de perfuração utilizado nesta atividade. A composição dos fragmentos dependerá dos estratos geológicos e da natureza e do tipo de descarga, devendo variar nos diferentes estágios da exploração. Após a descarga no oceano os fragmentos tendem a se separar em duas plumas, de acordo com a diferenciação na velocidade de sedimentação das partículas. Os fluidos residuais presos aos fragmentos, que representam pelo menos 10% das partículas finas, formam uma pluma turva que se dispersa rapidamente na coluna d'água, sendo então levados por correntes marítimas. A maioria dos sólidos está presente na pluma que se dirige rapidamente para baixo, podendo se acumular próximo ao ponto de descarga no fundo do mar. Quanto maior a lâmina de água, maior a área afetada pelos fragmentos e menor a concentração de cascalhos (CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

Se não dispersos rapidamente, os cascalhos podem asfixiar fisicamente parte da fauna e flora bentônicas nas vizinhanças imediatas do ponto de descarga, independentemente da natureza dos cascalhos (fluidos a base de água ou não) (CANTARINO; MEDEIROS, 2001). A depleção rápida do oxigênio através da decomposição microbiana de matéria orgânica, associada com a descarga de fluido de perfuração presente nos cascalhos, pode causar redução nas concentrações de oxigênio dentro ou na área adjacente às pilhas de cascalhos. As condições anóxicas podem também resultar de soterramento do material orgânico pela redistribuição do sedimento e retardar a recuperação de certos tipos de espécies marinhas (NEFF *et al.*, 2000 *apud* CANTARINO; MEDEIROS, 2001). Este é um efeito mecânico, que pode ser causado pelo soterramento ou mudança do habitat em termos do sedimento superficial que se dá somado à alteração na dureza e textura da superfície do substrato. Juntamente com os *cuttings*, a barita, mesmo não tóxica, também causa soterramento nas áreas de maior deposição deste material.

O desenvolvimento dos fluidos de perfuração de base sintética, para serem utilizados em substituição aos fluidos de base oleosa, apresentou um grande avanço em termos de redução do impacto ambiental decorrente da atividade de perfuração. Entretanto, o

incipiente conhecimento do comportamento e dos danos causados por estes fluidos no ambiente tem levado à determinação de algumas restrições em relação ao seu uso por parte das agências ambientais governamentais responsáveis pelo controle das atividades do setor (CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

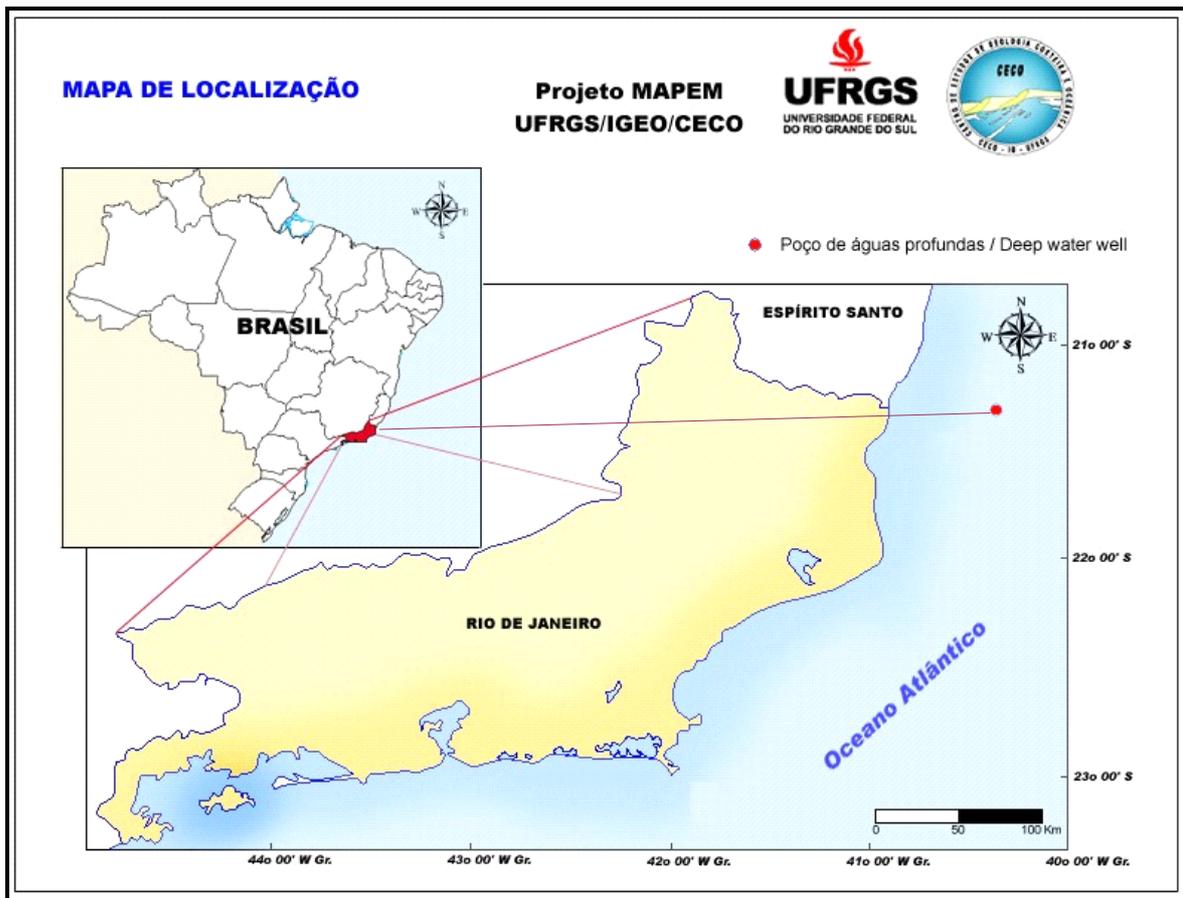
#### **4. Descrição da área de estudo**

##### **4.1. Localização**

A área de estudo se localiza no Oceano Atlântico Sul, sobre a margem continental brasileira em seu segmento sudeste, região norte da Bacia de Campos (bloco BC9), em região de talude continental (profundidades de 810 a 970 m), na zona de entorno do poço *Eagle*, a cerca de 60 km da costa, aproximadamente na latitude do limite entre os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Considerando-se todas as estações amostrais, de monitoramento e controle, a área de estudo encontra-se limitada pelas seguintes coordenadas (em UTM, datum WGS 84): 7.659.525 N até 7.664.525 N e 377.140 E até 378.890 E (m). O Meridiano central para as coordenadas UTM é o de 39°W.

O poço *Eagle* localiza-se nas coordenadas 7.662.025 N e 378.390 E, a uma profundidade de 902 metros.

A localização da área de estudo está ilustrada na figura 4.1., enquanto na figura 6.1. pode ser vista a distribuição das estações amostrais em detalhe.



**Figura 4.1.: Localização da área de estudo**

## 4.2. Características geológicas

A Bacia de Campos localiza-se na margem sudeste do Oceano Atlântico, ocupando uma porção da Margem Continental Brasileira, na costa norte do estado do Rio de Janeiro e sul do estado do Espírito Santo. Seu limite norte, com a Bacia do Espírito Santo, é o Alto de Vitória (20,5°S) e o limite sul, com a bacia de Campos, corresponde ao Alto de Cabo Frio (24°S). Da sua área total de 100.000 km<sup>2</sup>, mais de 70% encontra-se a profundidades maiores que 200 m (CARMINATTI; SCARTON, 1991; RANGEL *et al.*, 1994).

O talude continental estende-se por mais de 40 km, com uma declividade média de 2,5°. Seu limite superior é a quebra de plataforma, encontrada entre as profundidades de 80 m (norte) e 130 m (sul), enquanto a sua base (limite inferior) situa-se entre a profundidade de 1.500 m na porção norte e 2.000 m na porção sul (BREHME, 1984). Sua base é menos profunda ao norte que ao sul devido ao desenvolvimento de um cone submarino

conectado ao Cânion Submarino Almirante Câmara (leque submarino do Paraíba do Sul) (BREHME, 1984; VIANA *et al.*, 1998).

Segundo Viana *et al.* (1998), as análises de registros sísmicos indicam que sistemas de cânions paralelos foram ativos junto à borda da plataforma continental durante as posições de nível de mar baixo. O talude superior é plano e côncavo, gradando para uma forma externa convexa em sua porção intermediária, entre 600 e 1.200 m de profundidade. A geometria convexa é atribuída à acumulação dos depósitos de fluxos gravitacionais que desenvolvem uma topografia de fundo irregular. Estes depósitos ocupam uma área aproximada de 1.600 km<sup>2</sup>, com seis eventos de fluxos identificados em perfis sísmicos multicanais de alta resolução, todos mais jovens que o Mioceno Superior, sendo o evento mais recente aquele ocorrido entre 85 e 53 mil anos. Depósitos coralíneos foram mapeados em águas profundas, entre 570 e 800 m (MAPEM 2004).

A morfologia do talude continental apresenta-se regular, com as curvas de isovalor distribuídas homoganeamente, sendo apenas recortada por vales e cânions orientados numa direção preferencial de leste-oeste (MAPEM 2004).

Segundo Viana *et al.* (1998), as areias siliciclásticas e bioclásticas ocupam a porção interna e média da plataforma continental da Bacia de Campos. A plataforma externa é dominada por areias, principalmente siliciclásticas. Estas areias são moderadamente arredondadas a bem arredondadas. Na parte sul da plataforma, as areias são mais finas que na parte central e norte, de composição quartzosa, por vezes glauconítica com baixo conteúdo de minerais pesados. Os constituintes bioclásticos são principalmente moluscos, briozoários, fragmentos de algas e foraminíferos. Na região central e norte da área de estudo, entre a porção média e externa da plataforma, as areias são bem selecionadas, recobertas por uma película de óxido de ferro, e constituem extensos depósitos de dunas subaquosas, que se propagam para NE. Estas formas de fundo apresentam uma altura média entre 0,5 e 1 m e extensão de dezenas de metros (MAPEM, 2004).

Em talude superior, a base da escarpa da quebra da plataforma representa um importante sítio deposicional de deslizamentos de areia da plataforma. Essas areias gradam de granulometria fina a grossa na direção norte (norte do Cânion de São Tomé), e ambas possuem composição siliciclástica e bioclástica, com presença de glauconitas e micas

(VIANA *et al.* 1998). Os depósitos de areias lamosas ocupam extensas áreas com típicas feições de bioturbação.

No talude médio, entre 550 e 1.200 m, os depósitos gradam para fundos constituídos de areias finas, siltes arenosos de origem sílico-bioclásticas, crostas ferruginosas, corais de águas profundas com espessura de metros a dezenas de metros e pacotes de lama siltosa a lama arenosa laminada (CADDAH *et al.* 1994), perturbados em alguns locais por processos de fluxos de massa. Segundo Viana *et al.* (1998), a massa de Água Antártica Intermediária apresenta elevados teores de oxigênio dissolvido e é, assim, responsável pela geração das crostas ferruginosas.

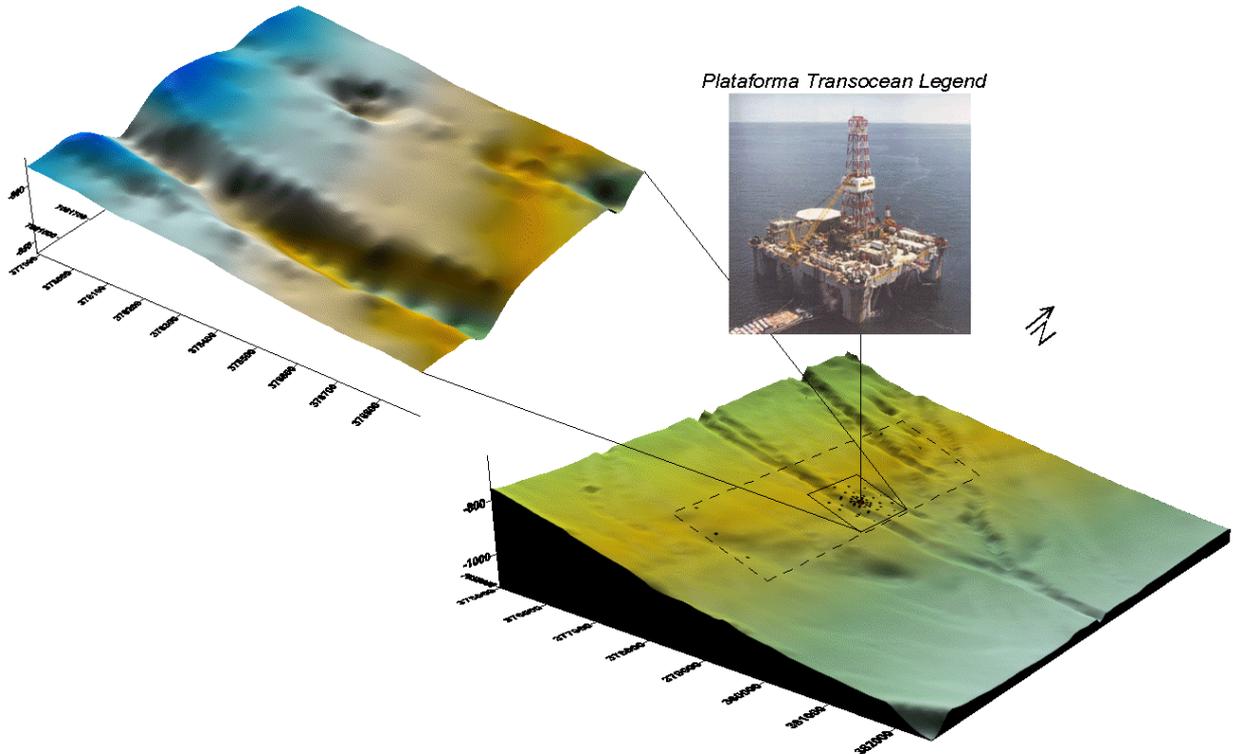
A morfologia do fundo é recortada por vales orientados numa direção preferencial Leste/Oeste (MAPEM 2004), indicando fluxos gravitacionais recentes na história geológica da região.

Diferentemente da área ao sul, onde os depósitos de fluxos gravitacionais apenas alcançam o talude médio, os movimentos de massa na região ao norte se deslocam avançando talude abaixo. A maior taxa de sedimentação nesta área (120 cm/ka), em contraste às encontradas mais ao sul (70 cm/ka), e a abundância de matéria orgânica terrígena indica uma grande fonte de sedimentos continentais (VIANA *et al.* 1998).

A passagem do talude para a elevação continental é marcada por uma província intermediária, o Platô de São Paulo, uma área de baixo gradiente (1%) influenciada por diápiros de sal estendendo-se de 2.000 a 3.500 metros de profundidade. Esse é o lugar onde os mais importantes depósitos da base do talude são encontrados e apresenta um complexo sistema de drenagem submarina (CASTRO, 1992).

A área de estudo, localizada em talude médio, apresenta declividade média de aproximadamente 1:20 (5%), típica de taludes continentais, e é cortada por cânions que convergem a jusante da mesma (figura 4.2.). A área de monitoramento, limitada pelo círculo de 500 m de raio entorno do poço é cortada por dois cânions submarinos, um ao norte e outro ao sul. A batimetria da área mostra (figura 4.2. - detalhe) diferenças geomorfológicas significativas entre os dois cânions. O cânion sul apresenta-se com forma bem definida, com aproximadamente 200m de largura e 20m de profundidade, enquanto o cânion norte apresenta largura de 150m e profundidade de 5m

aproximadamente, sendo este menos evidente em sua representação no mapa morfológico.



**Figura 4.2.: Morfologia da área de estudo e detalhe da área de monitoramento.**

### **4.3. Características oceanográficas**

A estratificação de massas d'água na Bacia de Campos apresenta uma estrutura clássica, com elevação dos limites entre os estratos internos próximo ao talude continental e um expressivo comportamento dinâmico fortemente controlado pelo regime de ventos e pela topografia submarina (VIANA *et al.* 1998). Esta estratificação reflete uma estratificação de propriedades físico-químicas (regendo a densidade da água) e hidrodinâmicas (velocidade e direção de correntes oceânicas) entre as massas d'água, cuja estrutura predominante, bem como a suas variações ao longo do período da perfuração, são determinantes tanto no padrão de deriva e dispersão do *cuttings* e geometria do depósito, refletindo nas alterações geoquímicas do leito submarino, quanto posteriormente, podem agir no retrabalhamento do material depositado através das correntes de contorno.

As massas d'água presentes na região da Bacia de Campos são divididas em dois principais grupos segundo Viana (1998), as águas superficiais e as águas profundas, considerando-se a termoclina situada próxima a 500 m de profundidade a interface entre ambas.

As águas superficiais são influenciadas principalmente pelo regime de vento do sistema anti-ciclônico e compreendem duas massas d'água distintas: a Água Superficial Tropical e a Água Central do Atlântico Sul.

- Água Superficial Tropical (AST / *STW*) – Em regiões oceânicas é verificada na camada superior, da superfície até a profundidade entre 250 e 300 m. Quente, de alta salinidade e pobre em nutrientes, é definida por valores de salinidade maiores que 36 e temperaturas maiores que 18° C. Essa massa de água é transportada para o sul pela Corrente do Brasil (BC / *CB*) e para o oeste pela Corrente Norte do Brasil, ambas correntes de contorno. A BC tem 300 km de largura e é topograficamente controlada, com sua margem interna coincidindo aproximadamente com a quebra da plataforma continental. Sua profundidade aumenta em direção a *offshore*, variando de 250 a 300 metros em seu limite oeste, próximo à quebra da plataforma, para mais de 500 metros a 500 km *offshore*. Há registros de picos de velocidade de fluxo superficial de 3 m/s e de 0,5 m/s a 4 m do fundo, numa região de afunilamento devido à projeção *offshore* do Cabo de São Tomé;

- Água Central do Atlântico Sul (ACAS / *SACW*) – Apresenta temperaturas menores que 18° C (min. de 6° C) com a salinidade baixa, oscilando entre 34,5 e 36 e com altas concentrações de nutrientes. Em seu limite inferior, a ACAS apresenta uma redução abrupta em seus valores de temperatura e salinidade. O fluxo da ACAS representa a Contra-Corrente do Brasil (*cCB* / *cBC*), formada após o afundamento da CB na zona de convergência subtropical. Flui para a direção norte, entre a Água Superficial Tropical e a Água Antártica Intermediária (entre 300 e 550 m de profundidade), sob a Corrente do Brasil, ocupando a camada de fundo em algumas regiões oceânicas, nas proximidades do talude continental superior, atingindo picos de velocidade de 55 cm/s;

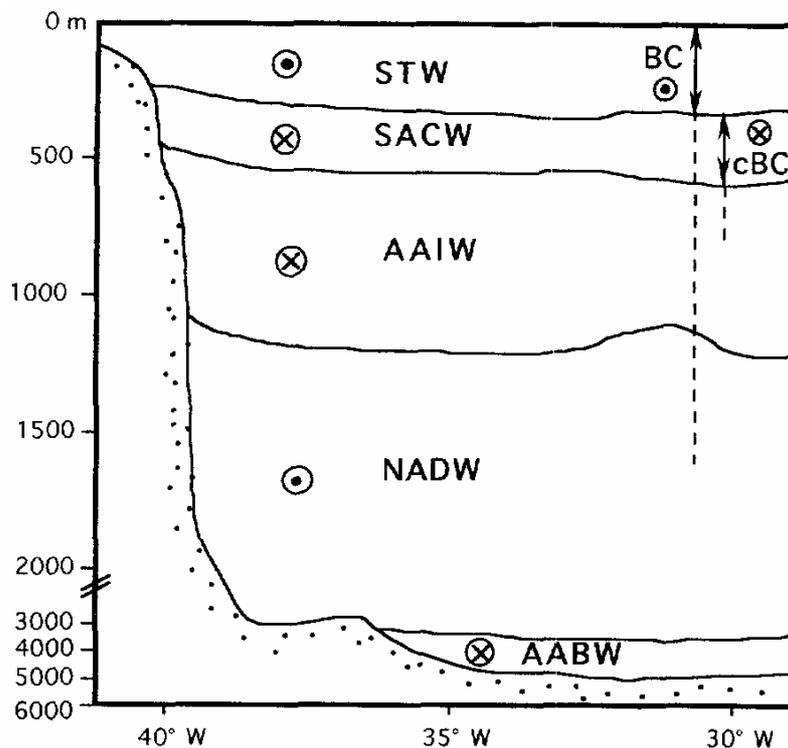
As águas profundas, presentes abaixo da termoclina são:

- Água Antártica Intermediária (AAI / *AAIW*) – É proveniente da região da Convergência Sub-Antártica, a 45°S, e flui ao longo do talude continental médio, entre

as profundidades aproximadas de 550 e 1200 m e sua velocidade de fluxo pode atingir 30 cm/s. É bem caracterizada pelas temperaturas entre 2 e 6° C, salinidade mínima de 34,2 e altas concentrações de oxigênio dissolvido. É sob a AAI que se encontra a área do presente estudo;

- Água Profunda do Atlântico Norte (APAN / NADW) – É uma extensa massa d’água com mais de 2 km de espessura e 800 km de largura que flui na direção sul, sendo rica em oxigênio e apresentando alta salinidade e baixas concentrações de nutrientes. É encontrada em profundidades de talude continental inferior até a borda externa do Platô de São Paulo, de 1.200 m até mais de 3.500 m de profundidade. Apresenta fluxo lento, possivelmente de velocidade menor que 5 cm/s.
- Água Antártica de Fundo (AAF / AABW) – De alta densidade e baixa temperatura, a AAF ocorre abaixo da APAN, em águas mais profundas que 4.000 m.

As massas d’água e as correntes aqui descritas estão ilustradas na figura 4.3.1.

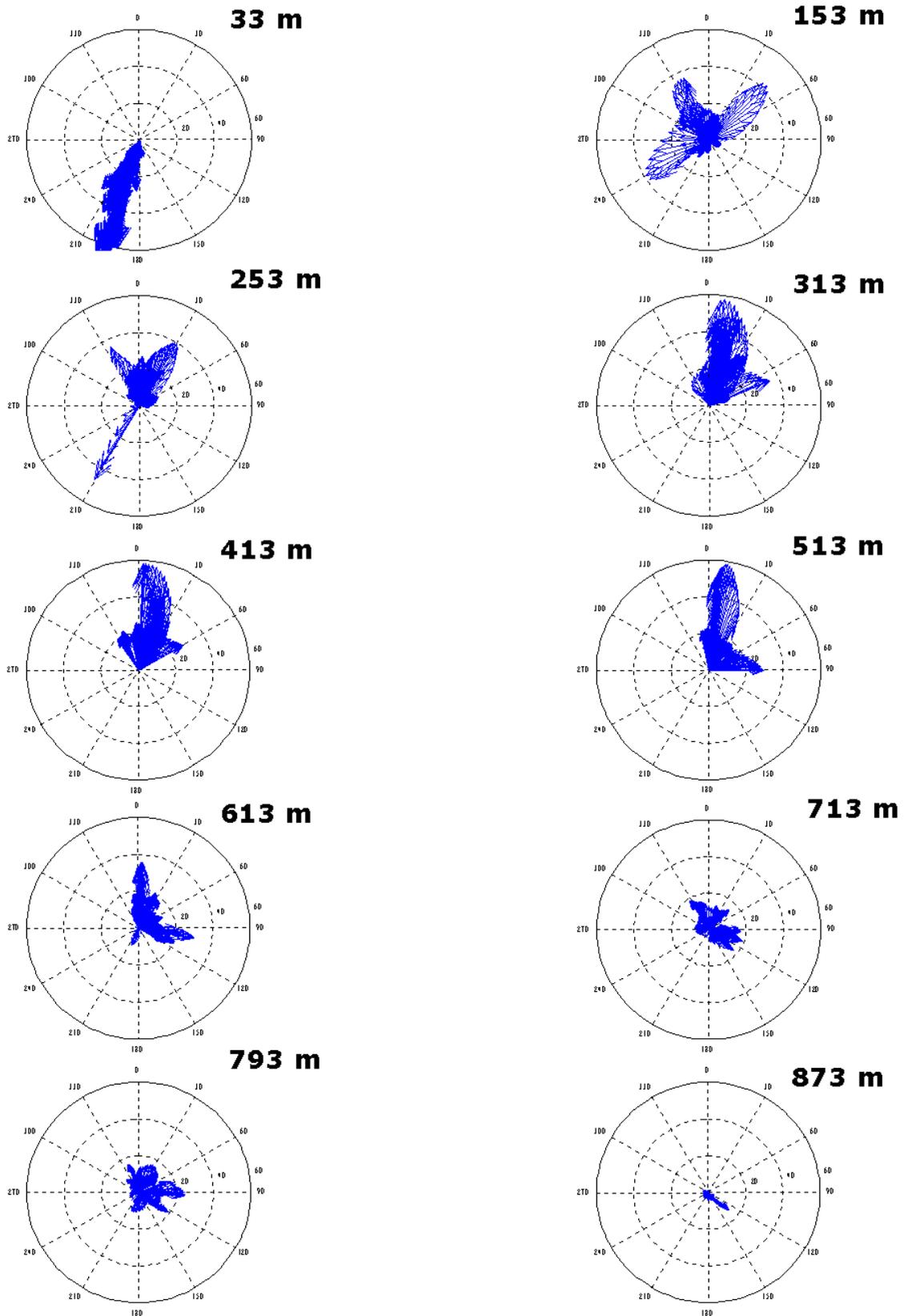


**Figura 4.3.1.: Estratificação das massas d’água na Margem Continental Brasileira a 22° S. Fonte: Viana *et al.* 1998.**

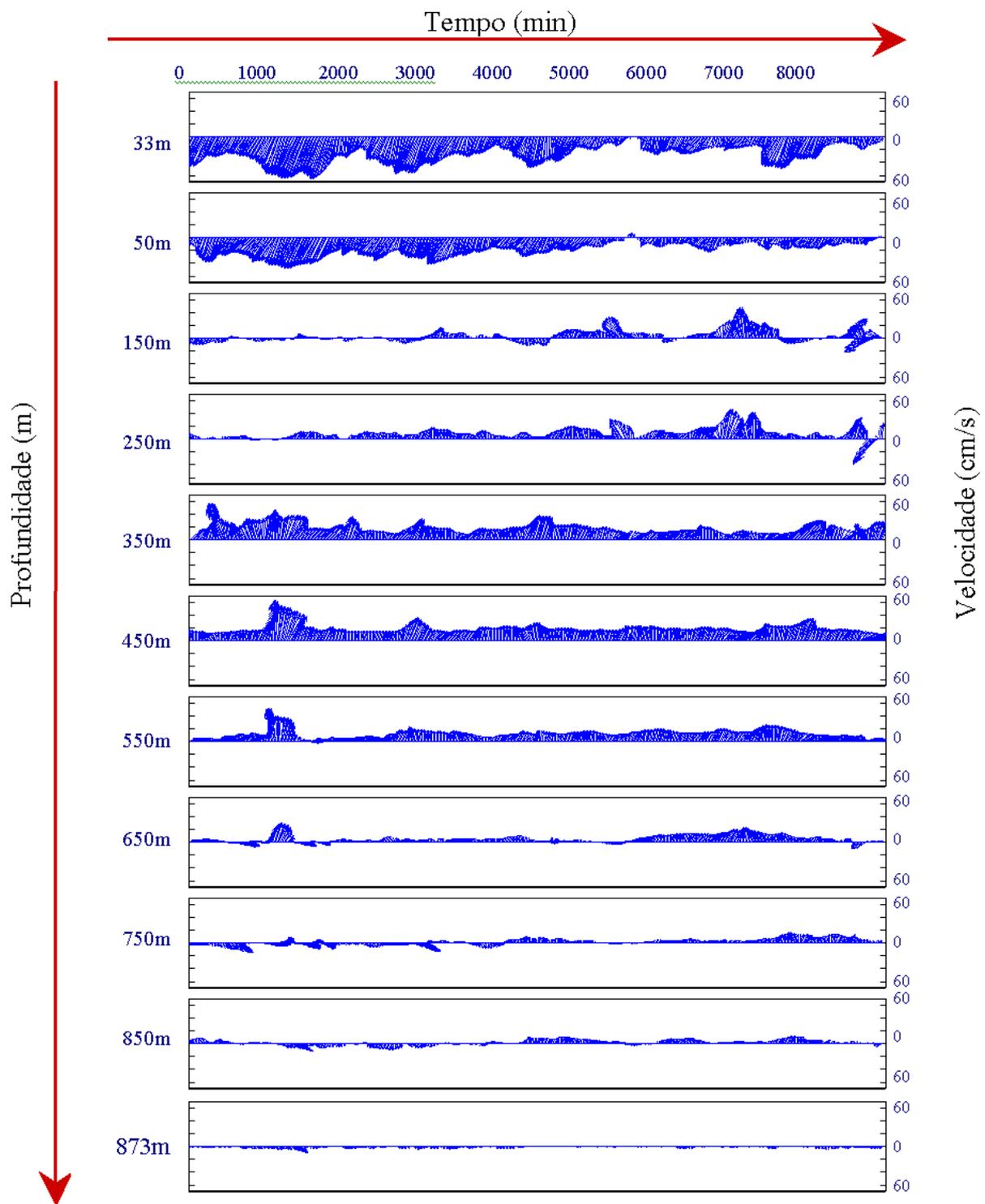
STW = Água Superficial Tropical; SACW = Água Central do Atlântico Sul; AAIW = Água Antártica Intermediária; NADW = Água Profunda do Atlântico Norte; AABW = Água Antártica de Fundo; BC = Corrente do Brasil; cBC = Contra-Corrente do Brasil; ⊙ Corrente para sul; ⊗ Corrente para norte.

Durante a fase de uso do fluido de base sintética (FBS) (ver capítulo 5) na perfuração do poço *Eagle* houve aquisição de dados de direção e velocidade correntes através de ADCP (*Acoustic Doppler Current Profiler*) e os gráficos gerados a partir dos resultados encontrados podem ser visualizados nas figuras 4.3.2 e 4.3.3. Constata-se significantes variações nas direções e velocidades de correntes para grande parte das profundidades ilustradas nas figuras 4.3.2 e 4.3.3, juntamente com um evidente decaimento no módulo de velocidade de corrente com o aumento da profundidade. Constata-se também, nos vetores dos primeiros 500 metros de profundidade (figuras 4.3.2 e 4.3.3.) uma oposição entre os vetores de direção das correntes acima (sul) e abaixo (norte) da faixa entre 150 e 250 m, evidenciando os efeitos da Corrente do Brasil e da Contra-Corrente do Brasil.

As variações de velocidade e direção de correntes monitoradas durante a perfuração do poço *Eagle* podem ser consequência de alterações principalmente do regime de ventos ou pelas oscilações de maré. Para se identificar as causas destas variações seria necessária uma análise mais detalhada dos dados e, até mesmo, um monitoramento mais amplo espacial e temporalmente, porém este enfoque não faz parte do escopo deste estudo. O fato que deve ser destacado quanto às variações das correntes é que isto deve influenciar diretamente na dispersão e deriva dos *cuttings* de perfuração, tendo como resultado final a geometria da sua distribuição no leito marinho.



**Figura 4.3.2: Correntes medidas durante o período de descarte de *cuttings* da fase FBS. Detalhe no sentido do fluxo (velocidades em cm/s). Fonte: MAPEM, 2004.**



**Figura 4.3.3.: Correntes medidas durante o período de descarte de cuttings da fase FBS. Detalhe na variação temporal. Fonte: MAPEM, 2004.**

## 5. Descrição da perfuração

A perfuração do poço exploratório *Eagle* foi realizada pela plataforma de perfuração semi-submersível *Transocean Legend*, a serviço da empresa petrolífera UNOCAL Corp. e compreendeu três etapas principais: 1ª) Utilização de água do mar para perfuração; 2ª) Utilização de fluido de base aquosa apenas para limpeza do poço, sem perfuração; 3ª) Utilização de fluido de base sintética para perfuração. A síntese dos detalhes das três etapas da perfuração consta na tabela 5 e o cronograma simplificado das atividades marítimas deste projeto estão na figura 6.2.

**Tabela 5.: Síntese dos detalhes das três etapas de perfuração do poço *Eagle*.**

Detalhes das etapas de perfuração	Sem retorno à plataforma		Com retorno à plataforma
	1ª Etapa	2ª Etapa	3ª Etapa
Fluido de perfuração utilizado	Água do mar	Fluido de base aquosa (FBA)	Fluido de base sintética (FBS)
Datas	2 a 3/06/2001	3 a 4/06/2001	6 a 11/06/2001
Posição do descarte	52 a 5 metros do fundo marinho	5 metros do fundo marinho	superfície, a partir da plataforma
Composição	água do mar	barita, bentonita e água do mar	barita (7,1%), água do mar (28%), fluido base sintética de composição parafínica (64,9%)*
Volume de fluido estimado (bbls)	Não estimado	1.966	389
Espessura de sedimento perfurada	760 m	apenas limpeza do poço	de 760 a 2.040 m
Seção do furo (em polegadas)	30" e 17,5"	-	12,25"
Volume de cascalho estimado (bbls)	1.040	-	642

bbls = Barris = 115,6271 litros

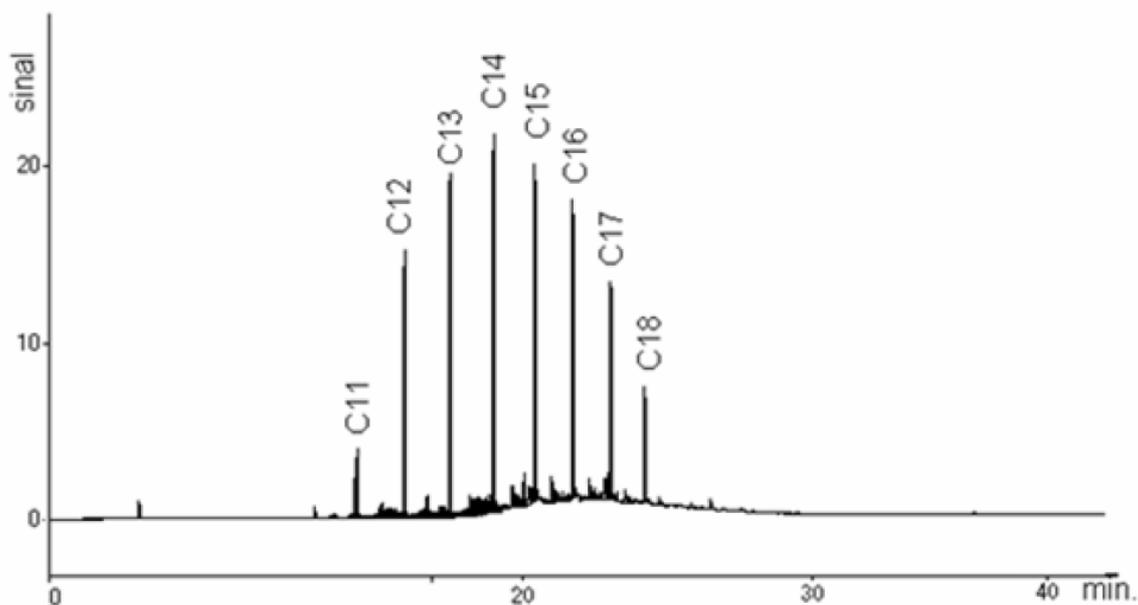
\* Porcentagem em unidade de volume

Na primeira etapa utilizou-se apenas água do mar e o material não sofreu retorno à plataforma, sendo descartado próximo ao fundo, a uma distância decrescente entre 52 e 5 m do leito marinho, a medida que o revestimento (*casing*) do poço era fixado.

Na segunda etapa utilizou-se fluido de perfuração de base aquosa (FBA / *WBF*) apenas para a limpeza do poço, sendo a descarga do material gerado pela perfuração na etapa

anterior realizada a 5 metros do leito submarino. Nesta etapa iniciou-se o uso da barita, que neste estudo será utilizada como variável indicadora.

Durante a terceira etapa utilizou-se fluido de base sintética (FBS / *SBF*). No desenvolvimento da perfuração nesta etapa, o material triturado pela broca foi transportado juntamente com o fluido de perfuração até a plataforma de perfuração para que passasse por um tratamento prévio ao descarte. O tratamento dos *cuttings* tem por objetivo a separação da fração sólida da fração oleosa. Além da redução do impacto dos hidrocarbonetos sobre o ambiente marinho adjacente, este processo de recuperação e reuso do fluido é economicamente interessante, pois é um fluido sintético de preço bastante significativo. Neste caso foi utilizado fluido sintético de base parafínica com predomínio de n-alcenos leves (figura 5) denominado *ECOFLOW*, juntamente com a adição de barita e outros componentes menores. Segundo o relatório do Projeto MAPEM, estima-se que 10% da massa dos *cuttings* seja FBS aderidos às partículas.



**Figura 5.: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos do fluido de perfuração *ECOFLOW* utilizado no Poço *Eagle* – fornecido por UNOCAL Comp.. Fonte: MAPEM, 2004.**

## 6. Material e Métodos

O material e métodos das análises químicas e mineralógicas foram retirados do relatório final do Projeto MAPEM.

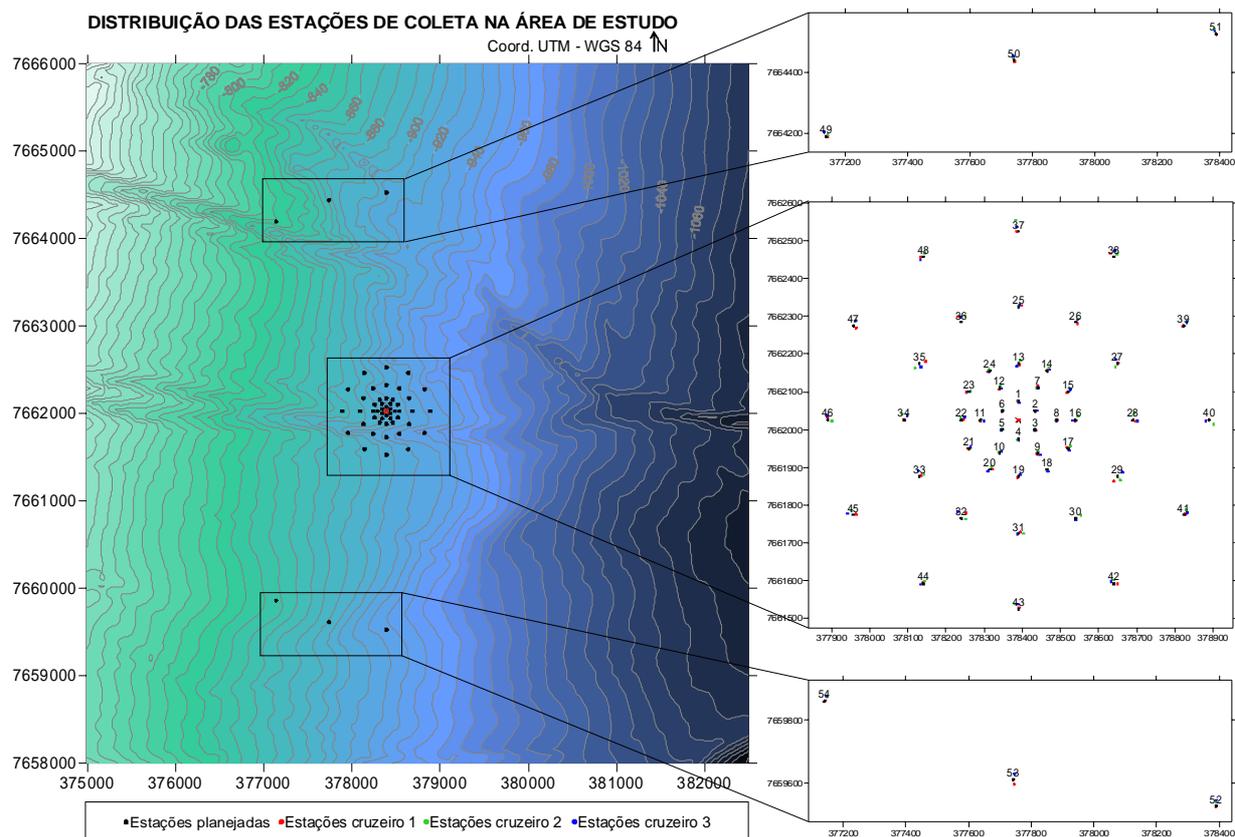
As análises químicas de espécies orgânicas e inorgânicas foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelos laboratórios de Química Ambiental e Análises de Traços, pertencentes ao Instituto de Química (IQ-UFRGS) enquanto as análises mineralógicas e granulométricas foram realizadas pelo Instituto de Geociências (IG-UFRGS).

### **6.1. Malha amostral**

Como este trabalho utiliza os dados do projeto MAPEM, o delineamento amostral possui formato tal para responder às questões do mesmo. Devido a um grande número de amostras e à vastidão de parâmetros medidos, podemos realizar uma boa caracterização dos sedimentos estudados.

A distribuição das estações amostrais visou a realização do monitoramento de forma bastante detalhada e estatisticamente poderosa. Quarenta e oito estações de monitoramento foram distribuídas de forma concêntrica radial, na região próxima do poço, nas distâncias de 50, 100, 150, 300 e 500 metros. Distribuiu-se também seis estações de controle, 3 ao norte e 3 ao sul, em ambientes de relevo e profundidade semelhantes, distanciando 2.500 metros do poço monitorado. Assim soma-se um total de 54 estações que estão ilustradas na figura 6.1.

Estima-se que os 500 metros de raio estipulados para a região de monitoramento incluam toda a área do leito marinho a ser afetada pelo descarte do material da perfuração. Diferentemente, a distância de 2.500 metros a norte e a sul, estipuladas para as estações de controle, além de encontrarem-se em locais dominados por condições ambientais (*background*) semelhantes às da área de monitoramento, não deve ser afetada pela atividade em estudo, sendo qualquer alteração nas propriedades dos sedimentos nessa área, atribuída às questões ambientais externas à perfuração, cumprindo assim sua função de estações de controle.

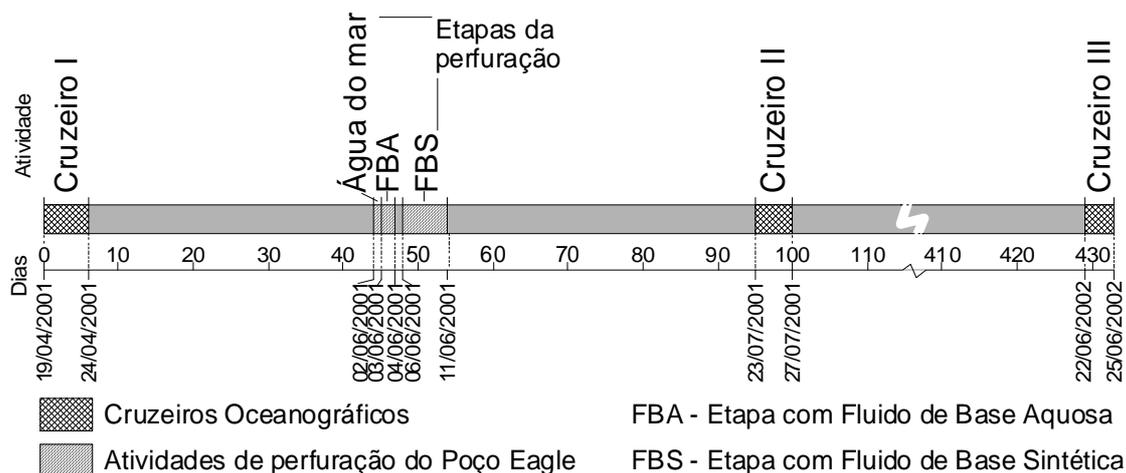


**Figura 6.1.: Distribuições das estações de amostragens na área estudada.**

Esta mesma distribuição espacial das estações de coleta foi repetida três vezes, (Cruzeiros Oceanográficos 1, 2 e 3) representando a variação temporal deste estudo, e é explicada no capítulo a seguir, juntamente, com o sistema de posicionamento do equipamento coletor (*box-corer*).

## 6.2. Coleta das amostras

As amostras foram coletas durante os três cruzeiros oceanográficos do Projeto MAPEM e sua cronologia pode ser vista no esquema da figura 6.2. O primeiro foi realizado aproximadamente um mês antes da perfuração, com o intuito de se obter o *background* local; o segundo cruzeiro oceanográfico foi realizado aproximadamente um mês após a perfuração e, com seus dados, busca-se identificar as alterações geoquímicas causadas pela perfuração do poço; e o terceiro cruzeiro, realizado aproximadamente um ano após a perfuração, busca identificar a evolução da área ao longo deste intervalo de tempo, visando alguma espécie de recuperação do ambiente.



**Figura 6.2.: Cronograma das atividades marítimas.**

As amostragens foram realizadas por *box-corer* com área de recobrimento de 50 X 50 cm e altura máxima de 70 cm, com um volume total de 175.000 cm<sup>3</sup>. A localização dos pontos coletados se deu pela associação de dois sistemas de posicionamento, um sistema de posicionamento global instalado à embarcação, e um sistema de posicionamento relativo, entre a embarcação e o equipamento de amostragem, funcionando concomitantemente. Instalado no navio estava o DGPS (*Differential Global Position System*) e o *software Hydropro*, com precisão de  $\pm 1$  m, operando continuamente, posicionando em coordenadas UTM – datum WGS 84. O posicionamento do *Box-core* durante os lançamentos foi efetuado por um sistema de posicionamento hidroacústico (USBL) fabricado pela *Sonar Dyne*, que é composto por um *transceiver* fixado ao casco do navio, e de um *beacon*, fixado no cabo, próximo ao amostrador. Estes sistemas operando de maneira associada registram o posicionamento global de cada ponto de coleta no fundo marinho.

Com esse sistema se obtém amostras, durante os 3 cruzeiros, com diferença muito pequena entre suas posições, garantindo a representação de cada estação planejada. Por outro lado, a existência desta pequena diferença de posição entre as diferentes amostragens para a mesma estação é positiva, pois evita a coleta em local alterado por amostragem anterior. O posicionamento das amostragens dos 3 cruzeiros encontram-se representados na figura 6.1.

Uma vez que o sedimento de fundo foi coletado através do *box-corer*, se avaliou a validade do lance de coleta. Sendo volume de material adequado e sem ter sofrido excessiva perturbação pela agitação do amostrador, inicia-se, então, a aquisição de material para as diferentes análises.

Para as análises químicas, mineralógicas e de carbono orgânico retirou-se sub-amostras dos primeiros 2 cm superiores aproximadamente, enquanto para análise granulométrica e de carbonato de cálcio coletou-se os primeiros 10 cm, pela necessidade de maior quantidade de material.

Para a análise mineralógica e granulométrica as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, enquanto para o carbono orgânico foram colocadas em potes de vidro e congeladas.

As amostras para análises químicas de metais e hidrocarbonetos foram coletadas do *box-corer* com espátulas previamente lavadas com diclorometano e hexano, transferindo os sedimentos da camada superficial, para frascos de vidro com tampa de teflon, onde foi adicionado 0,5 mL de HCl concentrado por kg de amostra, e mantidas a  $-4^{\circ}$  C até o momento da análise.

### **6.3. Análises químicas**

#### **6.3.1. Metais e arsênio**

As análises de metais e arsênio foram realizadas sob a fração menor que 2mm do sedimento amostrado, utilizando-se da dissolução total dos sedimentos por uma mistura ácida (7ml HNO<sub>3</sub> + 6ml HF + 3ml HCl) e aquecimento a 160° C por 9 horas. A determinação de Al, As, Ba, Co, Pb, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Fe e V foi feita por ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), do Cd por GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e do Hg por CV-AAS (*Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*) utilizando sistema FIA (*Flow Injection Analysis*) para este último.

Para as análises dos elementos metálicos e arsênio, calibrou-se os equipamentos de modo convencional, e as soluções de calibração foram preparadas de acordo com a sensibilidade da técnica analítica e da concentração do elemento na amostra. Maiores detalhes ver relatório MAPEM, 2004.

### **6.3.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**

A fração aromática foi analisada por CG-MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas), utilizando-se a técnica de monitoramento do íon seletivo e impacto eletrônico de 70 eV para ionização, baseado nas metodologias EPA 8270 (EPA 8270, 1989) (MAPEM, 2004).

Foram analisados os 16 hidrocarbonetos aromáticos prioritários segundo EPA (1995), que são: Naftaleno, acenafteno, acenaftaleno, fenantreno, fluoreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno, indeno(123-cd)pireno e benzo(ghi)pirileno.

### **6.3.3. N-alcanos e mistura complexa não-resolvida**

O extrato da fração alifática foi dissolvido em mínima quantidade de solvente, adicionando 1 µg de padrão perdeuterado do n-alcano C<sub>16</sub> com padrão interno, e realizada a análise por cromatografia capilar de alta resolução (Cromatógrafo VARIAN 3400) numa coluna capilar 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano (30m X 0,25mm X 0,25µm), usando gás de arraste Hidrogênio e detector de ionização em chama nas seguintes condições de análise:

Temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 300°C; temperatura inicial da coluna: 40°C, isoterma por 1 minuto, taxa de aquecimento de 6°C/minuto, até a temperatura final: 290°C e isoterma de 20 minutos (MAPEM, 2004).

### **6.3.4. Carbono orgânico**

O carbono orgânico foi analisado pelo método Walkley-Black (com valor externo) descrito por Allison (1965) (*apud* MAPEM, 2004) com um aumento de 25% da concentração de dicromato de potássio (possibilitando maior abrangência para amostras de diferentes teores de C) e decantação da fração mineral. Seus valores são apresentados como carbono orgânico total (COT) em porcentagem.

## **6.4. Análises mineralógicas**

### **6.4.1. Argilominerais**

A determinação da porcentagem relativa dos argilominerais se deu por difração de Raios-X aplicados sobre a fração menor que 2  $\mu\text{m}$ . Analisou-se nas formas de amostra natural, amostra glicolada e amostra calcinada, processo este que, através das diferentes propriedades dos argilominerais, permite quantificá-los de forma mais precisa, de acordo com os grupos a que pertencem. O equipamento utilizado foi o difratômetro SIEMENS - D5000.

A classificação se deu pela proporção relativa, separando entre os grupos maiores – caolinita, esmectita, illita, clorita e, acrescentando, gibbsita.

### **6.4.2. Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ )**

A determinação da porcentagem de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) nas amostras de sedimento foi realizada através da diferença de massa seca obtida entre as pesagens antes e após a eliminação do  $\text{CaCO}_3$  por adição de ácido clorídrico (HCl 20%).

## **6.5. Análises granulométricas**

Os sedimentos amostrados foram analisados granulometricamente, a partir dos métodos tradicionais de peneiragem para a fração maior que 0,062 mm de diâmetro, e pipetagem para a fração de material fino restante, separadas nas divisões maiores (cascalho -  $\varnothing > 2\text{mm}$ ; areia -  $2\text{mm} > \varnothing > 0,062\text{mm}$ ; silte -  $0,062\text{ mm} > \varnothing > 0,002\text{ mm}$ ; e argila -  $0,002\text{mm} > \varnothing > 0,00006\text{mm}$ ), sendo as mesmas classificadas segundo a tabela de Wentworth (1922).

## 6.6. Análise dos dados

### 6.6.1. Análises estatísticas

Para a realização das análises estatísticas foi utilizado do software STATISTICA, através do qual se aplicou os seguintes métodos:

Através da Análise de Variância (ANOVA) Fatorial ( $3^K$ ) se buscou identificar alterações significativas temporais (entre cruzeiros), espaciais (entre área de monitoramento e área controle) e de interação espacial/temporal.

Utilizando-se Análise de Componentes Principais (ACP) e Matriz de Correlação buscou-se entender o comportamento das variáveis analisadas, bem como agrupá-las por semelhança de distribuição de teores.

### 6.6.2. *Background*, limiares e indicadores

Para o estabelecimento de *backgrounds* e limiares geoquímicos utilizou-se os dados do primeiro cruzeiro oceanográfico, anterior à perfuração, aos quais se aplicaram os seguintes métodos, descritos por Govett (1985):

Considerando que o processo de sedimentação natural na região estudada apresenta uma boa homogeneidade, adotou-se as médias aritméticas das concentrações de cada variável para o cálculo dos valores do *background*, dispensando, assim, o uso de uma média ponderada pela área representativa de cada estação.

Os limiares (valor de limite superior na concentração de uma variável aceitável dentro de um intervalo de probabilidade) adotados refletem valores calculados através de duas equações que geram resultados com diferentes intervalos de confiança.

O primeiro limiar (Lim. I) apresenta 97,5% de confiança de que os valores serão inferiores ao estabelecido, e se calcula pela seguinte equação aplicada para cada variável:

$$\text{Lim. I} = \textit{background} + (2 \times \text{desvio padrão})$$

O segundo limiar (Lim. II), mais restritivo que o anterior, apresenta uma confiança de 99,85% de confiança de que os valores serão inferiores ao estabelecido, e foi calculado para cada variável através da equação:

$$\text{Lim. II} = \textit{background} + (3 \times \text{desvio padrão})$$

As áreas de influência de cada etapa da perfuração foram estimadas utilizando variáveis traçadoras e aplicando-se os limiares calculados para o ambiente antes da perfuração (cruzeiro I) às concentrações encontradas na área de monitoramento durante o cruzeiro II, após a perfuração,.

As variáveis traçadoras de cada etapa da perfuração se baseiam nos principais componentes dos fluidos utilizados, sendo utilizado o bário (representante da barita) para a etapa do fluido de base aquosa (FBA) e os n-alcanos leves para a etapa do fluido de base sintética (FBS).

Para identificação de possíveis alterações na concentração de algum constituinte menor provindo do FBA ou FBS utilizou-se, dentre as estações consideradas da “área de influência” destas, as que apresentaram alteração mais significativa das variáveis traçadoras, partindo do pressuposto de que nestas os fluidos estariam representados em maiores teores.

A interpolação dos dados para identificação das áreas de influência foi realizada através do método *Kriging*, utilizando o software Surfer 8.0

## **7. Resultados e discussão**

Neste capítulo serão apresentados os resultados encontrados durante o monitoramento, em seqüência cronológica, representando as três diferentes abordagens deste estudo.

Primeiramente, os dados do Cruzeiro I, com a caracterização dos sedimentos da área de estudo previamente à atividade de perfuração, busca estabelecer o *background* da área, bem como, possíveis indícios de interferências antropogênicas sobre os níveis naturais.

Na segunda parte, será analisada a principal questão deste estudo, a alteração geoquímica causada pelo descarte do *cuttings* de perfuração e os diferentes fluidos. Para

isso será feita a comparação entre as informações do Cruzeiro I, como média, limiaries e uso de métodos de estatística multivariada, e os resultados encontrados nas amostras coletadas aproximadamente um mês após perfuração – Cruzeiro II.

Por fim, comparando-se resultados do Cruzeiro II com os encontrados para as amostras do Cruzeiro III, será feita uma abordagem tentando identificar indícios da evolução da área monitorada em termos de recuperação dos impactos, verificando se há alguma tendência, no período de um ano após a perfuração, de retorno às condições geoquímicas “originais” dos sedimentos superficiais, e a possibilidade da ocorrência da degradação de algumas frações de hidrocarbonetos, redistribuição/dispersão de material e/ou recobrimento pela sedimentação pelágica recente.

### **7.1. *Background* – um mês antes da perfuração**

Para que seja possível a identificação de qualquer alteração causada pela atividade estudada, em alguma das propriedades químicas e físicas dos sedimentos, é necessária uma detalhada caracterização dos mesmos quanto à sua composição anterior ao impacto avaliado, mesmo que haja nesta, sinais de contaminação de outras atividades antrópicas anteriores. Assim, se buscou caracterizar os sedimentos da região em termos de composição e fontes da sedimentação atual, estabelecer o *background* e os limiaries aceitos para identificação de anomalias.

É importante ressaltar que o *background* e os limiaries estabelecidos, calculados com base nos dados do Cruzeiro I, incluirão em seus valores qualquer contaminação pretérita, crônica ou aguda, de fontes externas à atividade em questão, que acabe por representar um enriquecimento de alguma variável componente dos sedimentos. Para identificar esses enriquecimentos foi utilizada a comparação entre os resultados encontrados com os teores citados como “naturais” nas referências bibliográficas consultadas.

Em convencionais interpretações, uma anomalia não pode ser reconhecida sem que o *background* possa ser definido. O conteúdo de qualquer elemento em qualquer material geológico não pode ser representado apenas por um simples número, pois existe uma variabilidade inerente no conteúdo de um elemento até mesmo em rochas e solos praticamente homogêneos. Em termos estatísticos, reconhecer uma amostra anômala

depende de se estabelecer um intervalo dentro de uma probabilidade estatística que ocorre nas amostras do *background* (população *background* - Cruzeiro I) e calcular (para algum nível de confiança conhecido) um limite superior aceitável – limiar – da variação do *background*. “*Background*” é um termo amplamente utilizado em exploração geoquímica, mais comumente, indica a abundância de um elemento em um material particular, convencionalmente representado pela média do conteúdo do elemento (GOVETT, 1985). Uma forma amplamente utilizada para se avaliar o limiar de uma população *background* é a média mais 2 vezes o desvio padrão (no qual se espera que apenas uma amostra a cada 40 exceda o limiar – confiança de 97,5%). Segundo Loring (1991) qualquer ponto que ultrapassar o intervalo de confiança de 95% (97,5% para valores superiores) pode ser considerado anômalo. Um limiar mais restritivo pode ser obtido através da média mais 3 vezes o desvio padrão (no qual se espera que apenas uma amostra a cada 667 exceda o limiar – confiança de 99,85%).

O *background*, ou concentração natural de uma região, pode variar para cada componente de acordo com a área fonte, fator de enriquecimento e granulometria, podendo mascarar alguma alteração de origem antropogênica. Pelo tipo de sedimentação local, predominantemente pelágica, com exceção de zonas de cânions submarinos em que houve atividades recentes, os sedimentos superficiais da área de estudo apresentam alta homogeneidade na distribuição de suas propriedades químicas, granulométricas e mineralógicas, e isso pode ser visualizado nas tabelas 7.1.1, 7.1.2.1, 7.1.3.2 e 7.1.3.3 onde se encontram os valores de concentração média, mínima, máxima e seu desvio padrão. Essa homogeneidade na distribuição das propriedades acaba por gerar limiares mais sensíveis à identificação de anomalias nas concentrações de seus componentes.

### **7.1.1. Granulometria, mineralogia e carbono orgânico**

Os dados de *background* (média aritmética), valor mínimo, máximo, desvio padrão e limiares para as variáveis granulométricas, mineralógicas e de carbono orgânico, bem como os valores comparativos encontrados na bibliografia consultada estão apresentados na tabela 7.1.1.

**Tabela 7.1.1.: Mineralogia, granulometria e carbono orgânico das amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I e valores comparativos da bibliografia consultada.**

	CLASSES GRANULOMÉTRICAS				ARGILOMINERAIS (fração > 0,02 µm)						
	Cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Caolinita (% rel.)	Esmectita (% rel.)	Ilita (% rel.)	Clorita (% rel.)	Gibbsita (% rel.)	CaCO <sub>3</sub> (%)	COT (%)
<b>Valores encontrados neste estudo (Cruzeiro I)</b>											
<i>Background</i>	0,02	10,81	37,83	51,34	64,15	31,30	3,28	N.D.	1,26	39,97	1,27
Mínimo	0,00	3,07	25,88	31,75	51,00	12,00	1,00	-	0,00	30,21	0,95
Máximo	0,75	28,99	47,93	61,03	78,00	47,00	8,00	-	3,00	44,02	1,60
Desvio padrão	0,11	5,45	5,58	6,65	6,12	7,63	1,73	-	0,56	2,21	0,15
Lim. I (97,5%)	0,23	21,71	48,99	64,64	76,39	46,56	6,73	-	2,38	44,40	1,57
Lim. II (99,85%)	0,33	27,16	54,57	71,30	82,52	54,18	8,46	-	2,94	46,61	1,71
<b>Valores da bibliografia consultada</b>											
Griffin <i>et al.</i> , 1968*					30-40	0-20	40-50	0-10	-	-	-
Griffin <i>et al.</i> , 1968 – média do Atlântico Sul					17	26	47	11	-	-	-
Petschick <i>et al.</i> , 1996*					> 70	10-20	0-10	0-5	-	-	-
Biscaye <i>et al.</i> , 1976*					-	-	-	-	-	25-50	-
Lisitzin, 1971*					-	-	-	-	-	30-70	-

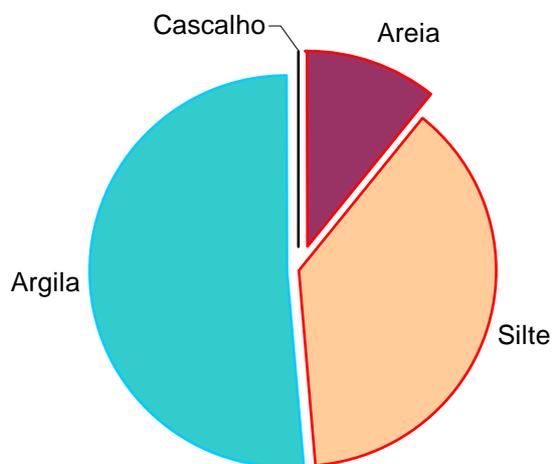
N.D. = Não detectado pela análise

COT = Carbono Orgânico Total

\* Intervalos de isovalor no qual, em mapa de distribuição no Atlântico Sul, se localiza a área de estudo.

Em termos granulométricos, os sedimentos da área de estudo, apresentam uma homogeneidade bastante alta, refletida nos baixos valores de desvio padrão encontrados para as classes granulométricas presentes. A predominância constatada é na fração de sedimentos finos, representando 89,2% da composição total. Os sedimentos finos pertencem à granulometria menor que 0,062 mm de diâmetro e se subdivide entre as classes silte e argila, separados pelo limite de 0,002 mm de diâmetro, sendo esta última, a classe granulométrica mais fina. Dentre os sedimentos finos, a fração argilosa apresentou predominância, com uma porcentagem média de 51,34%, enquanto a fração siltica representou, em média, 37,8% da granulometria total. Em menor proporção, os sedimentos estudados apresentaram também 10,8% de sedimentos grossos, sendo areia (0,062 a 2 mm Ø) praticamente absoluta nesta fração. A granulometria tamanho

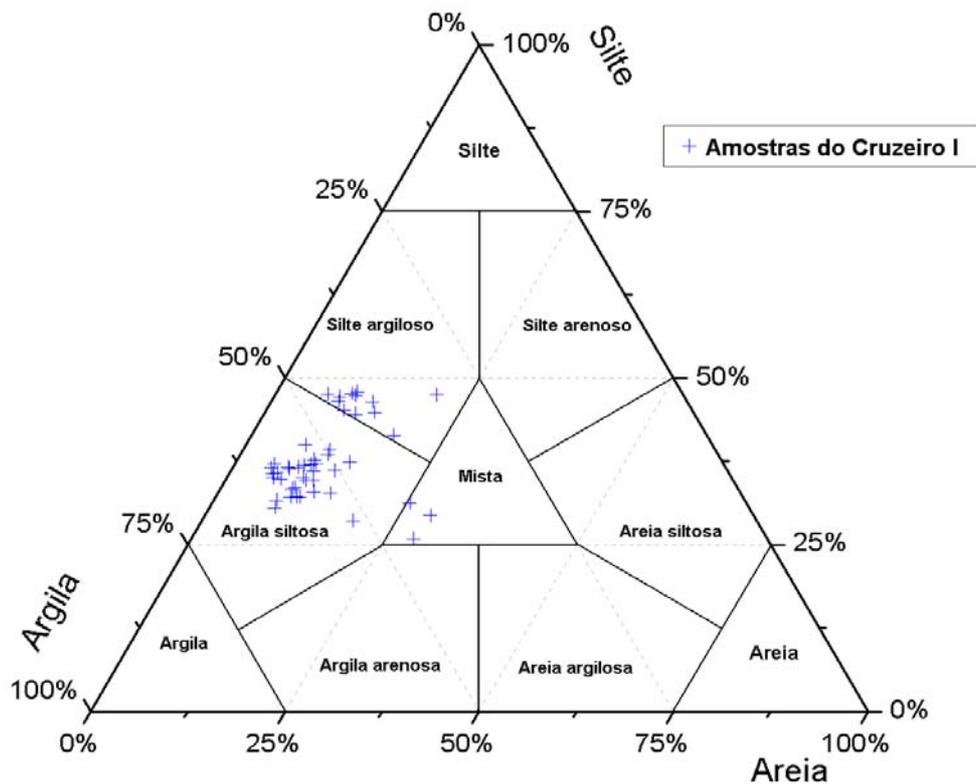
cascalho esteve presente em poucas estações, tendo como valor máximo 0,75% e valor médio 0,02%. A composição granulométrica média das amostras coletadas no Cruzeiro I está representada na figura 7.1.1.1.



**Figura 7.1.1.1.: Composição granulométrica média (background) das amostras do Cruzeiro I.**

Esta tendência a sedimentos de granulometria fina, principalmente argilosa, evidencia que se trata de um ambiente de baixa hidrodinâmica, onde possivelmente ocorra a predominância de sedimentação pelágica.

A proporção entre as classes granulométricas presentes, com a predominância de sedimentos finos, e entre estes, da fração argilosa, leva-nos a classificar granulometricamente os sedimentos como **argila siltosa**, de uma maneira geral. A posição das amostras dentro do diagrama triangular de classificação dos sedimentos pode ser vista na figura 7.1.1.2. Nesta figura se consideram os vértices do triângulo como sendo a percentagem de 100% das 3 classes granulométricas predominantes, argila, silte e areia, desconsiderando a fração cascalho devido à sua presença em teores muito baixos.



**Figura 7.1.1.2.: Diagrama triangular da classificação granulométrica das amostras do cruzeiro I.**

Os teores de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) mantiveram-se elevados, numa média de 40% e com baixa variação dos teores entre as amostras. Esta média concorda com os dados de Biscaye *et al.* (1976) e Lisitzin (1971) utilizados como referência, que estima para a região uma concentração na faixa de 25 - 50% e 30 - 70% de  $\text{CaCO}_3$  respectivamente.

Os sedimentos podem ser classificados de acordo com a sua composição, enquanto esta reflete a sua origem (LISITZIN, 1972). Os sedimentos da região de estudo, apresentaram uma média de 40% de carbonato de cálcio, estando acima dos 30% que é o limite inferior para classifica-lo como biogênico. Porém, classificar como de origem biogênica, se faz necessário conhecer a composição dos 60% não carbonáticos, para avaliar se alguma outra componente, terrígena por exemplo, apresenta concentrações maiores que 40%.

Quanto à granulometria, os sedimentos são classificados como **lama pelágica**, porém é uma região cruzada por cânions submarinos, indicando a presença de fluxos gravitacionais de massa em tempo geológico recente, que transportam sedimentos de origem continental depositados em plataforma.

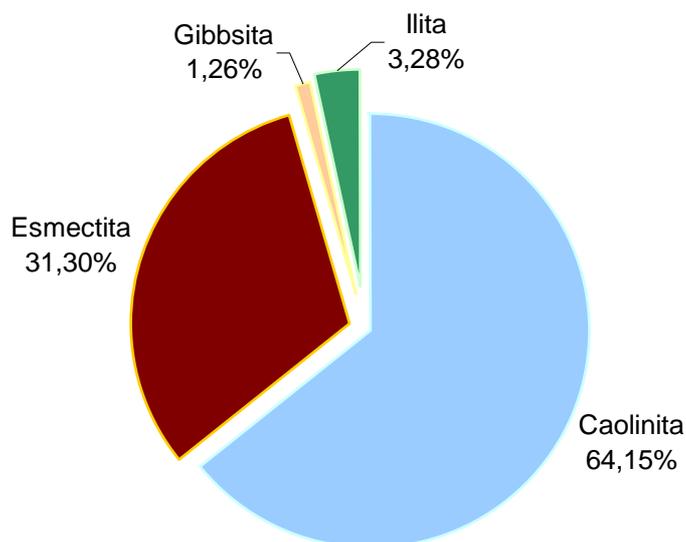
Esta combinação entre sedimentos terrígenos e pelágicos, que caracteriza um ambiente intermediário entre áreas de domínio de sedimentação de origem predominantemente continental (plataforma continental e talude superior) e sedimentação predominantemente pelágica (planícies abissais), é típica de talude continental, sendo classificados, em termos de fonte sedimentar, como sedimentos **hemipelágicos**.

As análises de carbono orgânico total (COT) obtiveram resultados entre 0,95 e 1,6%, com média de 1,27% nas amostras dos cruzeiro I. Segundo McIver (1975), sedimentos marinhos de água profunda usualmente contém menos de 0,2% de COT. Porém em zonas de ressurgência podem ultrapassar 1% (LÜCKGE *et al.*, 1996). Viana *et al.* (1998) identificou que para a área norte da Bacia de Campos, em talude médio, há uma elevada taxa de sedimentação e abundância de matéria orgânica de origem continental, justificando os valores altos de COT na área de estudo em relação à literatura sobre sedimentos de águas profundas. Assim, atribui-se os resultados de COT ao aporte de matéria orgânica continental, e não a um processo de ressurgência que se caracterizaria pela presença predominante de matéria orgânica de origem planctônica marinha. Esta afirmação se confirma com os dados de hidrocarbonetos alifáticos apresentados no capítulo 7.1.3.

A distribuição recente de argilominerais no fundo dos oceanos é regida principalmente pelas características climáticas, zonação do intemperismo nas áreas continentais adjacentes (BISCAYE, 1965) e atividades vulcânicas, combinadas com os mecanismos de transporte de partículas compostos por um complexo sistema de condições atmosféricas, hidrográficas, glaciológicas e topográficas (PETSCHICK *et al.*, 1996). As fontes de sedimentos detríticos podem ser identificadas pela proporção relativa entre os grupos de argilominerais presentes na fração menor que 2  $\mu\text{m}$ . Os valores encontrados para os argilominerais são apresentados na tabela 7.1.1 e suas proporções relativas médias são ilustradas na figura 7.1.1.3.

Os argilominerais também apresentaram alta homogeneidade, indicada pelos baixos valores de desvio padrão encontrados. Eles são analisados na fração granulométrica menor que 2  $\mu\text{m}$  (limite superior da classe argila) por ser na fração argila onde ocorrem suas maiores concentrações, e são geralmente representados por porcentagem relativa, pois as porcentagens encontradas pela análise de difração de raios X referem-se ao total de argilominerais, e não à composição total de minerais nos sedimentos. Foram

analisados os 4 principais grupos de argilominerais, caolinita, esmectita, illita e clorita, e, adicionalmente, gibbsita.



**Figura 7.1.1.3.: Proporção relativa média (*background*) das amostras do Cruzeiro I.**

Suas proporções relativas apresentaram predomínio dos grupos das caolinitas e esmectitas, o grupo das illitas e a gibbsita foram considerados secundários e a clorita não foi detectada em nenhuma das amostras coletadas neste estudo.

O grupo das caolinitas apresentou porcentagens maiores que 50% em todas as amostras e uma porcentagem relativa média de 64,15%. A predominância da caolinita nessa região é previsível. Ela é chamada de argilomineral de baixas latitudes pois é um grupo representado por argilominerais secundários gerados por condições climáticas de alta pluviosidade, que possibilitam o intenso intemperismo químico (GRIFFIN *et al.* 1968; BISCAYE, 1965; PETSCICK *et al.* 1996), sendo geralmente transportadas para o oceano por grandes rios, tanto na América do Sul como na África (BISCAYE, 1965).

Estima-se que a principal contribuição deste argilomineral para a área de estudo seja o Rio São Francisco. O Rio São Francisco possui águas ricas em caolinita em sua carga de sedimentos suspensos e desemboca ao norte da área de estudo, no litoral do nordeste brasileiro, introduzindo grandes quantidades deste argilomineral, tendo assim, um importante efeito sobre sua distribuição no Oceano Atlântico (GRIFFIN *et al.* 1968). A partir de sua foz, o material detrítico em suspensão pode ser conduzido através da Corrente do Brasil, se distribuindo em direção ao sul (figura 7.1.1.4), sedimentando

gradualmente e influenciando significativamente na mineralogia do solo marinho adjacente, na margem continental brasileira.

Outra fonte significativa de caolinita para a região tropical do Oceano Atlântico, podendo também contribuir à composição mineralógica da área de estudo, são os solos da porção oeste do continente africano. Estes solos representam fontes abundantes de caolinita para os oceanos, as quais são transportadas através de uma complexa interação entre ventos, rios e correntes oceânicas (PETSCICK *et al.* 1996) (figura 7.1.1.4).

A partir das fontes de caolinita já citadas, após seu transporte por correntes oceânicas e sedimentação pelágica em áreas de plataforma, estima-se que possa haver também a contribuição através dos fluxos gravitacionais de massa. Estes fluxos transportam sedimentos de águas mais rasas e próximas ao continente, através dos cânions submarinos presentes na região, para o talude continental, onde localiza-se a área de monitorada por este trabalho.

O grupo das esmectitas foi o segundo em predominância, numa média de 31,3% entre os argilominerais das amostras. Altas concentrações de esmectita são observadas em regiões abissais do Atlântico Sul associadas à ambientes vulcânicos da Cordilheira Meso-Atlântica (PETSCICK *et al.* 1996; GRIFFIN *et al.* 1968) de formação autigênica (THIRY, 2000) pelo intemperismo de rochas basálticas e de vidros vulcânicos, além da formação diagenética (HODDER *et al.*, 1993). Apresenta altas concentrações na Bacia Central do Brasil, entre 30° e 60° S, tendo seus máximos próximo às regiões de vulcanismo submarino (PETSCICK *et al.* 1996).

A partir dessas áreas, a esmectita pode ter sido transportada por correntes profundas que atuam ressuspensando e transportando os sedimentos na direção norte (figura 7.1.1.4). Distribuída no centro dos oceanos por formação autigênica, é encontrada em diferentes locais quando transportadas por correntes marinhas (THIRY, 2000). Isso poderia explicar a presença das esmectitas, não de forma predominante, mas em teores bastante significativos nos sedimentos da área monitorada.

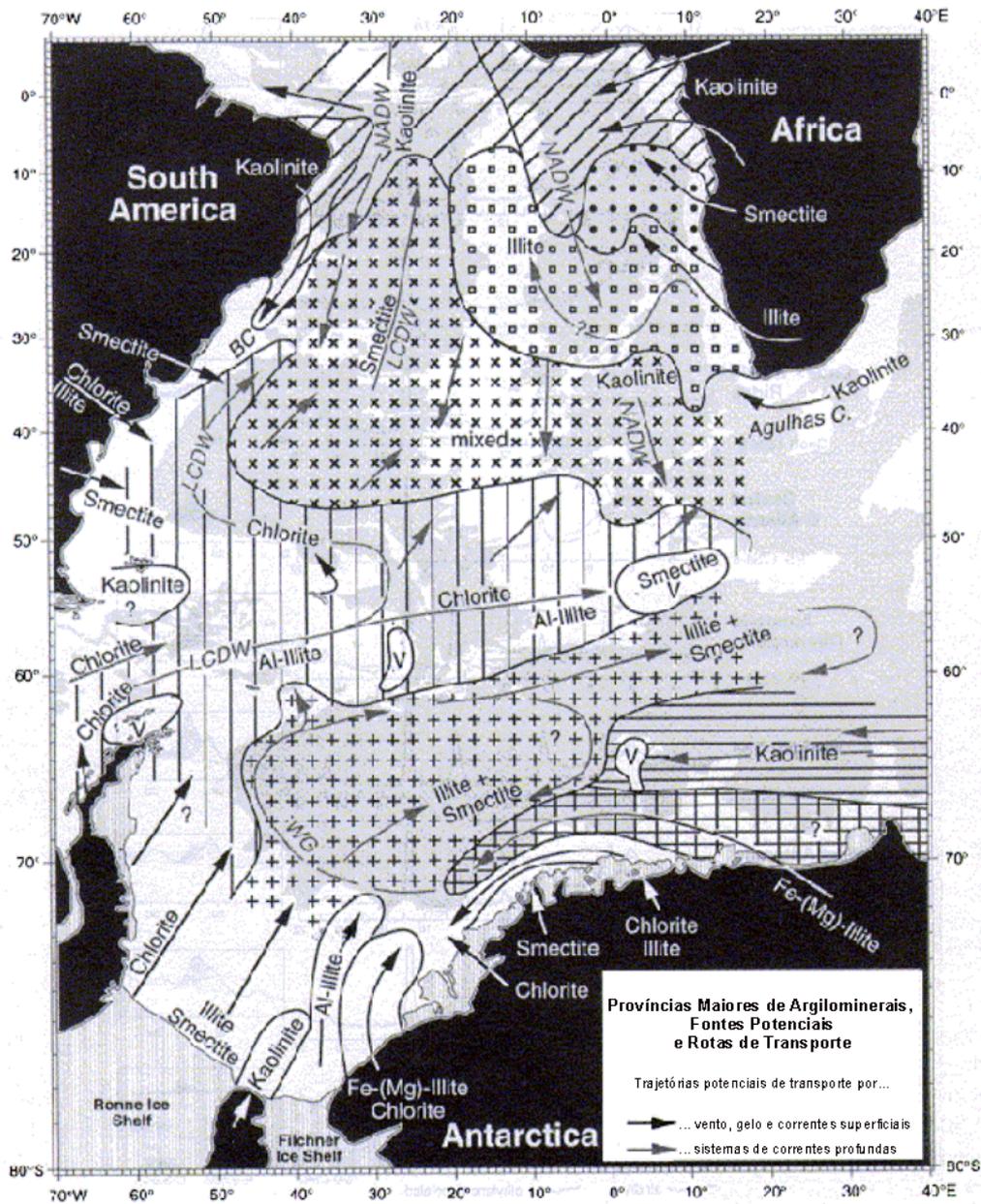
Comparando-se os teores de caolinita e esmectita e suas áreas fonte, pode-se dizer que a área de estudo localiza-se em uma região intermediária, entre o aporte continental da caolinita, transportada por correntes superficiais, e do aporte de esmectita de origem dos vulcanismos submarinos, transportada por correntes profundas (figura 7.1.1.4).

A illita representa um grupo de argilominerais no qual se inclui as micas e seus derivados (GRIFFIN *et al.* 1968). Sua distribuição nos oceanos indica diretamente a contribuição de origem fluvial, de rios com altas concentrações de illita em suspensão em suas águas, como no caso do Rio Amazonas, pelo qual se transporta alto conteúdo de illita detrítica, originada pelo intemperismo sobre as rochas andinas. As concentrações encontradas foram bastante baixas, numa média de 3,3%, revelando um baixo aporte de illita na região e/ou uma diluição devido à alta predominância de caolinita e esmectita.

Nas análises dos difratogramas não se detectou a presença de clorita nas amostras. A clorita é um mineral primário, tendo uma distribuição predominante em altas latitudes pois nessas regiões predomina o intemperismo físico sobre as rochas metamórficas da Antártica, sem causar alterações químicas na mineralogia do material. Desta forma sua distribuição nos oceanos é controlada predominantemente pela erosão glacial e seu transporte se dá pelas geleiras (THIRY, 2000), justificando assim a sua ausência na região de estudo.

A gibbsita apresenta uma distribuição nos oceanos com forte associação à caolinita, com relativa abundância em sedimentos marinhos profundos de regiões tropicais, indicando a origem continental desses minerais (BISCAYE, 1965). A gibbsita pertence ao grupo das esmectitas, mas foi analisada separadamente para o conhecimento do seu *background*, pois, reflete a concentração de bentonita, argilomineral presente nos fluidos de perfuração utilizados no poço *Eagle*. A gibbsita teve como teor médio a porcentagem relativa de 3,3%.

As concentrações relativas de argilominerais encontradas neste estudo e as utilizadas como referência apresentaram certas diferenças que podem ser atribuídas às diferentes escalas dos estudos, às interpolações dos dados de referência e à heterogeneidade espacial nas distribuições. Ainda assim, houve uma proximidade bastante satisfatória com os dados de Petschick *et al.* (1996) (Tabela 7.1.1.).



**Figura 7.1.1.4.: Províncias maiores de argilominerais do Atlântico Sul, regiões fontes potenciais e rotas de transporte. (Alterado de: PETSCHICK *et al.* 1996)**

### 7.1.2. Metais e arsênio

Ainda na fração inorgânica, para a caracterização dos sedimentos foram analisados os seguintes elementos: Cr, Ni, Mn, Pb, Cd, Zn, Fe, As, Ba, Co, V, Al, Cu e Hg.

Os valores de concentrações médias (*background*), máximas, mínimas, desvio padrão, limiares e fator de enriquecimento para cada um dos metais e do arsênio encontradas neste trabalho pelas análises das amostras coletadas no 1º cruzeiro, juntamente com alguns valores comparativos dos mesmos elementos obtidos da bibliografia consultada encontram-se na tabela 7.1.2.1, a seguir:

**Tabela 7.1.2.1.: Metais e arsênio nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I, limiares, fator de enriquecimento e valores comparativos da bibliografia consultada.**

Metais e unidades de concentração	Cr ppm	Ni ppm	Mn ppm	Pb ppm	Cd ppm	Zn ppm	Fe %	As ppm	Ba ppm	Co ppm	V ppm	Al %	Cu ppm	Hg ppm	
<b>Valores encontrados neste estudo (Cruzeiro I)</b>															
<i>Background</i>	57,18	33,51	798,72	21,46	0,19	80,64	3,19	23,93	207,25	7,89	80,36	3,09	16,91	N.D.	
Mínimo	40,10	24,30	551,00	17,10	0,01	61,40	2,16	18,20	135,00	6,76	66,10	2,09	13,00	-	
Máximo	73,90	45,20	1435,00	35,50	0,44	103,00	4,09	33,30	282,00	9,22	93,00	3,97	19,90	-	
DP	8,23	3,44	209,18	2,69	0,09	9,13	0,44	3,17	36,32	0,53	5,85	0,44	1,28	-	
Lim. I (97,5%)	73,63	40,38	1217,08	26,84	0,37	98,89	4,06	30,27	279,88	8,95	92,05	3,96	19,47	-	
Lim. II (99,85%)	81,86	43,82	1426,26	29,53	0,46	108,02	4,50	33,44	316,20	9,49	97,89	4,40	20,76	-	
Fator de Enriquecimento (FE)	0,81	0,68	0,96	1,34	0,96	0,63	0,89	3,03	0,47	0,61	0,83	0,45	0,53	-	
<b>Valores da bibliografia consultada</b>															
Valores comparativos de <i>background</i>	Croan, 1976. Abundância na crosta	100,00	75,00	950,00	12,50	0,20	70,00	5,63	-	425,00	25,00	135,00	8,23	55,00	0,08
	Martin; Whitfield, 1983. <i>Continental crust</i>	71,00	49,00	720,00	16,00	0,20	127,00	3,59	7,90	445,00	13,00	97,00	6,93	32,00	-
	Martin; Whitfield, 1983. <i>Deep-sea clays</i>	100,00	200,00	6.000,00	200,00	0,23	120,00	6,00	13,00	1.500,00	55,00	150,00	9,50	200,00	-
	Turekian; Wedepohl 1961. <i>Deep-sea Carbonates</i>	11,00	35,00	1.000,00	9,00	0,23	35,00	0,20	1,00	190,00	7,00	20,00	2,00	50,00	-
	Wedepohl, 1960. <i>Near-shore mud</i>	60,00	35,00	850,00	9,00	0,23	35,00	6,50	5,00	-	13,00	145,00	2,00	50,00	-
	Chester; Aston, 1976. <i>Nearshore mud</i>	100,00	55,00	850,00	20,00	-	95,00	6,99	-	-	13,00	130,00	-	48,00	-
	Chester; Aston 1976. <i>Deep-sea Carbonate</i>	11,00	30,00	1.000,00	9,00	-	35,00	0,90	-	-	7,00	20,00	-	30,00	-
Chester; Aston, 1976. <i>Atlantic deep-sea clay</i>	86,00	79,00	4.000,00	45,00	-	130,00	8,20	-	-	38,00	140,00	-	130,00	-	
Valores Guia de Qualidade de Sedimento	Long <i>et al.</i> 1995 - ERL	81,00	20,90	-	46,70	1,20	150,00	-	8,20	-	-	-	34,00	0,15	
	Long <i>et al.</i> 1995 - ERM	370,00	51,60	-	218,00	9,60	410,00	-	70,00	-	-	-	270,00	0,71	
	CONAMA 344/2004 Nível 1	81,00	20,90	-	46,70	1,20	150,00	-	8,20	-	-	-	34,00	0,80	
	CONAMA 344/2004 Nível 2	370,00	51,60	-	218,00	9,60	410,00	-	70,00	-	-	-	270,00	0,71	

N.D. = Não detectado pela análise. Limite de detecção do mercúrio: 0,04 ppm

Fator de Enriquecimento = Relação entre Background e "Martin; Whitfield (1983) - *Continental crust*".

ERL = *Effects range-low*.

ERM = *Effects range-median*.

CONAMA Nível 1 = Limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota –

Sedimentos de água salina-salobra.

CONAMA Nível 2 = Limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota – Sedimentos de água salina-salobra.

Entre os valores comparativos de *background*, selecionou-se duas referências bibliográficas para comparação mais detalhada. Os valores de concentração de metais na crosta continental, de Martin e Whitfield (1983) foram utilizados para os cálculos dos fatores de enriquecimento. Estes foram escolhidos por apresentarem valores para todos os elementos detectados neste estudo. O segundo trabalho utilizado para comparação entre os dados foi o de Wedepohl (1960), para lamas costeiras, pois seus valores foram os que apresentaram maior semelhança com os encontrados no presente estudo. Os valores comparativos de *background* foram utilizados para a identificação de alguma anomalia nas concentrações dos elementos metálicos e arsênio, buscando interferências na região de estudo anteriores à perfuração.

Os valores guia de qualidade de sedimento (VGQS) não representam valores encontrados no ambiente, mas sim, concentrações de diferentes níveis de risco toxicológico à biota aquática. Os valores guia de qualidade de sedimentos se baseiam em duas fontes bibliográficas, Long *et al* (1995) e CONAMA 334/2004. Com exceção do mercúrio, todos os demais elementos apresentam valores guia entre as referências pois a resolução do CONAMA supracitada baseou seus dados em limites de referência internacionais. Ambas as referências são divididas em dois níveis de probabilidade de efeito adverso à biota, como pode ser visto na tabela 7.1.2.1.

Assim como as propriedades granulométricas e mineralógicas, as amostras do 1º cruzeiro oceanográfico também apresentaram distribuição bastante homogênea, refletida pelos baixos valores de desvio padrão dos elementos metálicos e arsênio analisados (tabela 7.1.2.1.).

De uma forma geral, os metais apresentaram uma boa coerência em suas concentrações, mantendo-se próximos aos valores comparativos de *background* e com fator de enriquecimento (FE) menor que 1, mostrando uma forte diluição dos sedimentos terrígenos em uma matriz carbonática. A exceção estão o chumbo e o arsênio, que apresentaram fatores de enriquecimento maiores que 1 e concentrações mais elevadas que os valores comparativos de *background*.

O arsênio apresentou um *background* de 23,93 ppm, chegando a um máximo de 33,3 ppm, superior a todos os valores da bibliografia consultada para sedimentos marinhos não contaminados. Além disso, até mesmo a menor concentração de arsênio encontrada

(18,2 ppm) esteve superior ao VGQS mais conservativo, (CONAMA Nível 1 / *ERL* – ver tabela 7.1.2.1.) podendo sugerir a possibilidade de sua presença em teores com alguma probabilidade de efeitos adversos à biota.

As concentrações de chumbo permaneceram entre 17,10 e 35,5 ppm, apresentando a média de 21,46 ppm. Suas concentrações são maiores que a maioria dos valores comparativos de *background* de sedimentos marinhos, mas menores que os de argilas de mar profundo, sendo sempre inferiores aos limites de referência para VGQS.

As concentrações relativamente altas de arsênio e chumbo são indicativas de alguma espécie de enriquecimento, o que será discutido mais adiante neste estudo.

O mercúrio não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas, permanecendo, assim, abaixo do limite de detecção do método (0,04 ppm). Esse resultado pode ser consequência de níveis bastante baixos no ambiente, podendo também ter havido perda por volatilização durante as análises laboratoriais.

O bário foi o metal que apresentou o menor número de valores comparativos na bibliografia consultada. Seus valores de máxima e mínima concentração e de *background* foram 282,0, 135,0 e 207,25 ppm respectivamente, permanecendo próximo dos valores médios de sedimentos carbonáticos de mar profundo obtidos por Turekian e Wedepohl (1961).

Os elementos cromo, manganês, cádmio, níquel, vanádio e alumínio apresentaram concentrações muito próximas às encontradas por Wedepohl (1960) para média de sedimentos costeiros lamosos. O cobalto esteve presente em concentrações bastante baixas, próxima apenas dos valores comparativos de *background* para carbonatos de mar profundo, enquanto o cobre apresentou concentrações bastante inferiores a todos os valores utilizados nesta comparação. Seus valores de *background*, mínima e máxima concentração estão apresentados na tabela 7.1.2.1. Entre esses elementos, apenas o níquel apresentou suas concentrações maiores que o VGQS de baixa probabilidade de efeito à biota, seus valores permaneceram próximos aos valores comparativos de *background*, mostrando que sua concentração está próxima do esperado para sedimentos não contaminados em ambientes marinhos.

O zinco esteve presente em níveis intermediários entre os valores comparativos de *background* utilizados e permaneceu inferior ao VGQS.

O ferro apresentou concentrações relativamente baixas em relação aos valores comparativos, tendo suas concentrações máxima, mínima e média (*background*) de 4,09, 2,16 e 3,19 % respectivamente. Manteve-se acima apenas das concentrações de carbonatos de mar profundo apresentados nas referências bibliográficas, e bastante próximo dos valores encontrados por Martin e Whitfield (1983) para média na crosta continental.

O ferro e o alumínio foram os elementos que apresentaram maiores concentrações entre os metais, porém, o ferro manteve-se com concentração média maior que a do alumínio nos sedimentos deste estudo. Entre os valores comparativos da bibliografia, o ferro só apresenta concentrações superiores às do alumínio nas amostras de sedimentos lamosos costeiros apresentados por Wedepohl (1960).

Segundo Caddah *et al.* (1994) nos sedimentos de talude médio da Bacia de Campos, entre 550 e 1.200 metros de profundidade, foi registrada a ocorrência de crostas ferruginosas. Estas crostas possuem origem autigênica e sua formação é causada pela presença da Água Antártica Intermediária nesta região que, por apresentar elevados teores de oxigênio dissolvido, possibilita a oxidação e precipitação do ferro (Viana *et al.*, 1998), afetando assim, a composição dos sedimentos na área de monitoramento deste trabalho.

Por outro lado, o alumínio nos sedimentos de mar profundo está, em sua maioria, porém não exclusivamente, associado ao material detrítico, onde está fixo à estrutura mineral dos aluminossilicatos. Por exemplo, mais de 80% do  $Al_2O_3$  estão particionados na fase detrítica (CHESTER, 2003).

Além das fontes detríticas, os metais podem acumular-se nos sedimentos a partir de processos de remoção de metais traço da água do mar, dos quais as principais rotas são: formação de minerais autigênicos, adsorção à partículas e posterior sedimentação das mesmas e constituição da parte orgânica ou carapaça dos organismos marinhos pelágicos, e sedimentação após a sua morte. Porém, a produção, dissolução e preservação dos esqueletos carbonáticos, além de promoverem o balanço do carbono dos oceanos influenciando assim na química da água do mar e no sistema global do  $CO_2$  (influenciando inclusive o clima), regula o ciclo do cálcio nos oceanos, pois são formados predominantemente de cálcio e carbono, apesar de haver em depósitos carbonáticos de mar profundo onde o cálcio encontra-se associado ao estrôncio.

Globalmente, porém, o material do esqueleto carbonático incorporado aos sedimentos marinhos profundos tende a ser relativamente puro, contendo concentrações muito baixas de metais traço. Contudo, óxidos de manganês e ferro, ricos em metais traço, podem estar em íntima associação com depósitos carbonáticos (CHESTER, 2003).

As proporções de partição dos metais, separados em detríticos e autigênicos, nos sedimentos de mar profundo do atlântico norte estão apresentados na tabela 7.1.2.2.

**Tabela 7.1.2.2.: Particionamento detrítico/autigênico dos elementos em sedimentos de mar profundo para o Atlântico Norte.**

Elemento	Média:		Sedimentos marginais:		Cordilheira Meso-Atlântica:	
	(% da concentração total)		(% da concentração total)		(% da concentração total)	
	Detrítico	Autigênico	Detrítico	Autigênico	Detrítico	Autigênico
Al	81	19	93	7	76	14
Fe	82	18	77	23	68	32
V	71	29	-	-	-	-
Cr	70	30	63	37	88	12
Ni	55	45	64	36	17	83
Cu	44	56	55	45	23	67
Co	42	48	-	-	-	-
Mn	32	68	18	82	14	86

Fonte: Chester e Messiha-Hanna (1970) and Thomas (1987)

Através da razão dos valores de *background* com as concentrações médias dos elementos na crosta continental segundo Martin e Whitfield (1983), encontrou-se o fator de enriquecimento (FE) para cada um dos metais analisados, e estes podem ser vistos na tabela 7.1.2.1.

Colocando-os em uma seqüência segundo a magnitude do FE, tem-se a seguinte ordem de enriquecimento dos elementos:

$$\text{As} > \text{Pb} > \text{Mn} = \text{Cd} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Al}$$

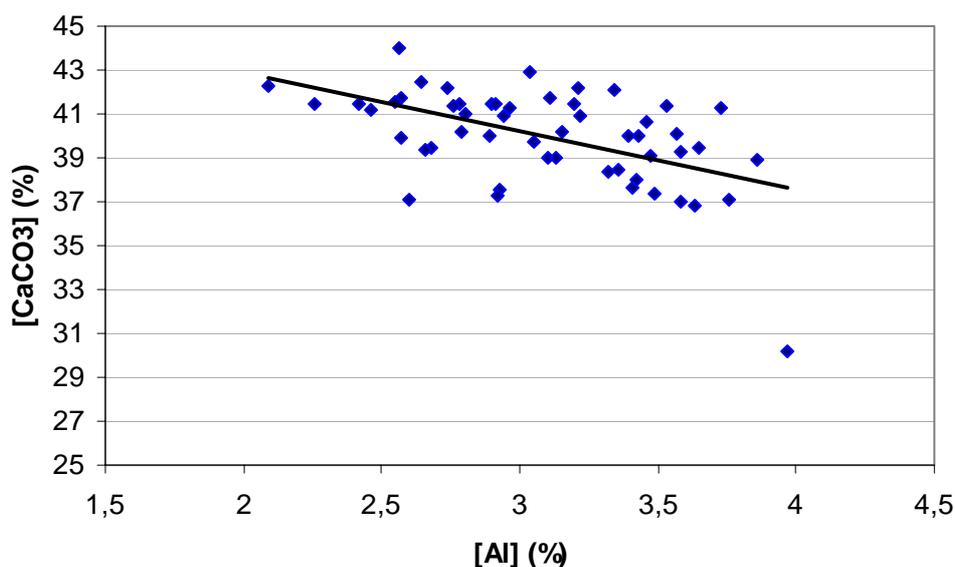
Nesta seqüência temos o arsênio com o maior fator de enriquecimento, apresentando uma concentração média 3,03 vezes maior que a média na crosta, sendo seguido na seqüência pelo chumbo, com o 2º maior FE, 1,34. Os demais metais tiveram o FE menor que 1, no intervalo desde 0,96, representado pelo Mn e Cd, até 0,45,

correspondente ao Al. Os valores de FE menores que 1 representam empobrecimento em relação à crosta continental, podendo ter como causa principal a diluição do material terrígeno pelos altos teores de carbonato de cálcio presentes nestes sedimentos.

Não se observa relação clara entre os valores de FE (tabela 7.1.2.1) e as proporções de particionamento dos elementos (tabela 7.1.2.2).

O intenso enriquecimento do arsênio e chumbo pode ser indicativo de contaminação crônica. Estes metais são considerados elementos de alta mobilidade (Salomons; Fortner, 1984) e são amplamente utilizados nas atividades antrópicas. A questão da componente de contaminação antrópica no *background*, bem como as suas possíveis fontes, será discutida no capítulo 7.1.4, juntamente com uma análise integrada entre os diferentes componentes dos sedimentos da área de estudo (granulometria, mineralogia, metais, arsênio, carbono orgânico, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos).

O alumínio foi o metal que apresentou menor fator de enriquecimento (tabela 7.1.2.1), maior proporção na fração detrítica (tabela 7.1.2.2) e também a maior correlação negativa com o  $\text{CaCO}_3$  (figura 7.1.2 e tabela 7.1.4.2). Estas informações demonstram que o alumínio é tipicamente indicador de sedimentos de origem continental, sendo baixa a sua proporção na partição autigênica. Assim, o alumínio é o metal que apresenta duas concentrações mais fortemente empobrecidas pelos processos de sedimentação predominantes na área de estudo, principalmente pela diluição causada pelos altos teores de  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 7.1.2.: Gráfico de relação entre proporção de Al e  $\text{CaCO}_3$  nos sedimentos coletados no Cruzeiro I.**

Os valores de limiares apresentados na tabela 7.1.2.1 serão utilizados no capítulo 7.2 com o objetivo de identificar alterações nos teores destes elementos após a perfuração do poço, objeto deste estudo.

### **7.1.3. Hidrocarbonetos**

Os dados de hidrocarbonetos nos sedimentos obtidos neste estudo são divididos entre os grupos dos hidrocarbonetos alifáticos e dos hidrocarbonetos aromáticos (HPAs).

Entre os hidrocarbonetos alifáticos obteve-se os dados de n-alcenos de número de carbono de C14 a C35 e UCM (mistura complexa não resolvida), que foi agrupada entre C14 a C20 e C21 a C35. Os dados obtidos para hidrocarbonetos alifáticos estão presentes na tabela 7.1.3.2 e ilustrados nas figuras 7.1.3.1 e 7.1.3.2.

Para os hidrocarbonetos aromáticos analisou-se o grupo dos 16 HPAs prioritários para a USEPA (1995), que são: Naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)pirileno e dibenzo(ah)antraceno, indeno(123-cd)pireno e os resultados destas variáveis encontrados neste estudo, bem como os valores guia de qualidade de sedimentos encontram-se na tabela 7.1.3.3.

Os n-alcenos são hidrocarbonetos saturados de cadeia linear que podem ser sintetizados por organismos e são os constituintes dominantes dos hidrocarbonetos naturais no ambiente marinho. Na água do mar os n-alcenos se originam de: fontes naturais internas (biomassa oceânica – predominando fitoplâncton, zooplâncton e bactérias); fontes naturais terrestres (predominantemente de vegetais superiores); e fontes antropogênicas (poluição por petróleo e seus derivados) (Saliot, 1981).

A distribuição de n-alcenos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres são apresentadas na tabela 7.1.3.1.

**Tabela 7.1.3.1.: A distribuição de n-alcenos em bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestres.**

Organismo	Ambiente	Cadeia Carbônica	Composto Dominante
Bactérias fotossintéticas	Pelágico	C14 a 29	C17, C26
Bactérias não fotossintéticas	Bêntico	C15 a 29	C17-C20, C25
Cianobactérias	Pelágico	C14 a 19	C17
Fitoplâncton	Pelágico	C15 a 21	C17
Macroalgas pardas	Bêntico	C13 a 26	C15
Macroalgas vermelhas	Bêntico	C15 a 24	CC17
Zooplâncton	Pelágico	C18 a 34	C18, C24
Plantas vasculares	Terrestre	C15 a 37	C27, C29, C31

Fonte: Philp, 1985 *apud* Lima, 2004

**Tabela 7.1.3.2.: Hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I.**

(em ppm)	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27
<i>Background</i>	0,053	0,012	0,088	0,030	0,052	0,017	0,022	0,012	0,014	0,016	0,014	0,026	0,025	0,055
Mínimo	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,001	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Máximo	0,326	0,096	0,342	0,132	0,163	0,083	0,098	0,091	0,110	0,164	0,174	0,161	0,146	0,211
DP	0,075	0,014	0,098	0,023	0,043	0,015	0,019	0,015	0,019	0,028	0,029	0,029	0,024	0,041
Lim. 1 (97,5%)	0,203	0,040	0,283	0,076	0,138	0,048	0,060	0,041	0,052	0,073	0,071	0,084	0,074	0,138
Lim 2 (99,85%)	0,278	0,054	0,380	0,099	0,181	0,063	0,079	0,056	0,071	0,101	0,100	0,114	0,098	0,179

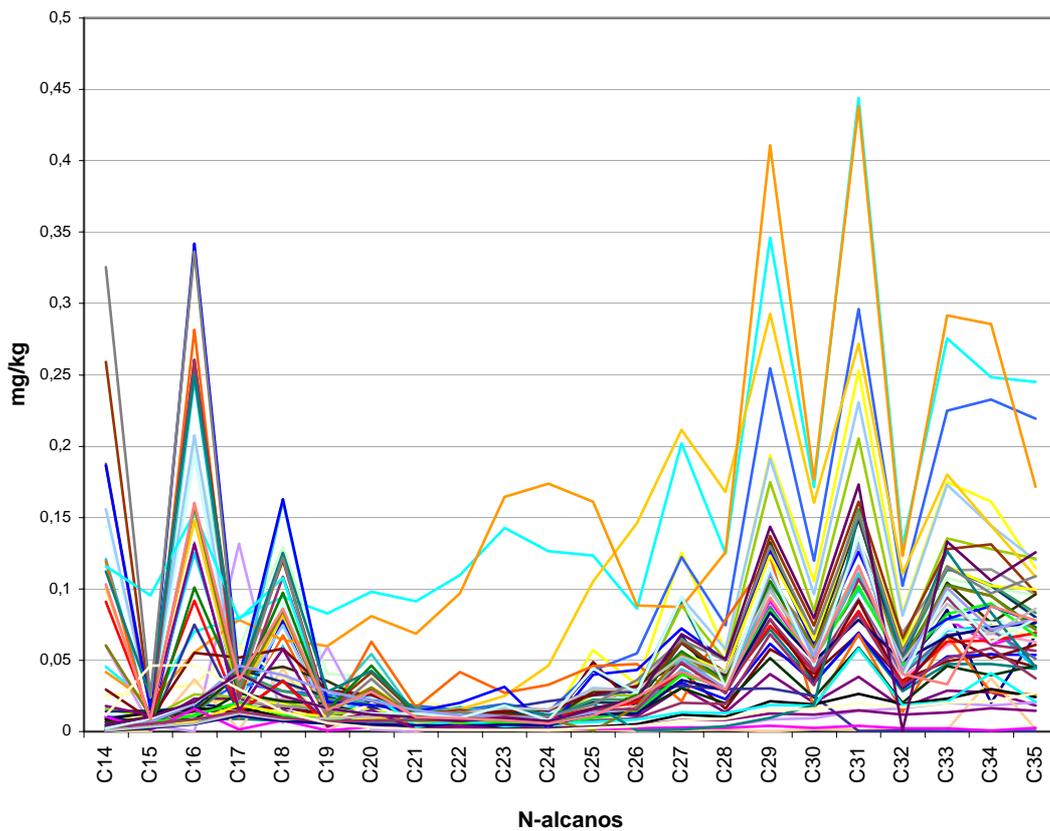
  

(em ppm)	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	UCM 14_20	UCM 21_35	S.UCM	N-alcenos	TPH
<i>Background</i>	0,038	0,106	0,054	0,125	0,044	0,089	0,082	0,073	0,171	0,427	0,598	1,048	1,734
Mínimo	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,008	0,008	0,016	0,021	0,112
Máximo	0,168	0,411	0,176	0,444	0,130	0,291	0,286	0,245	0,550	1,442	1,977	4,447	5,472
DP	0,030	0,080	0,037	0,090	0,028	0,061	0,056	0,047	0,131	0,305	0,394	0,871	1,050
Lim. 1 (97,5%)	0,098	0,266	0,129	0,305	0,101	0,212	0,194	0,167	0,433	1,037	1,387	2,359	3,833
Lim 2 (99,85%)	0,128	0,346	0,166	0,396	0,129	0,273	0,250	0,215	0,564	1,343	1,781	3,014	4,883

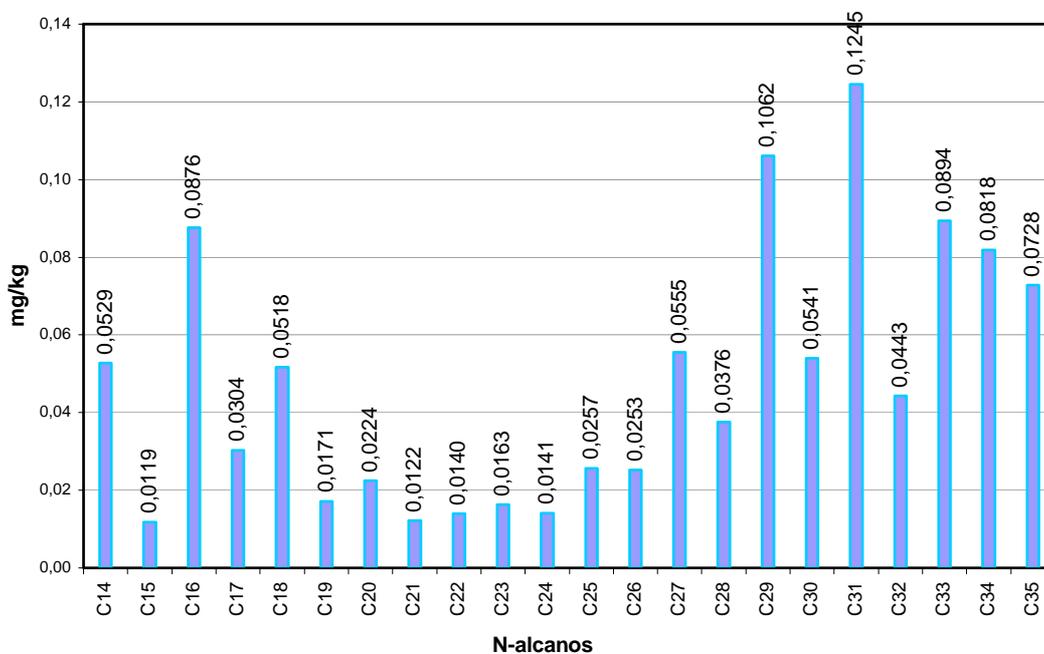
UCM = Mistura Complexa Não-Resolvida

S.UCM = Soma da UCM

TPH = Hidrocarbonetos Totais de Petróleo



**Figura 7.1.3.1.: Concentrações de n-alcenos nas amostras do Cruzeiro I.**



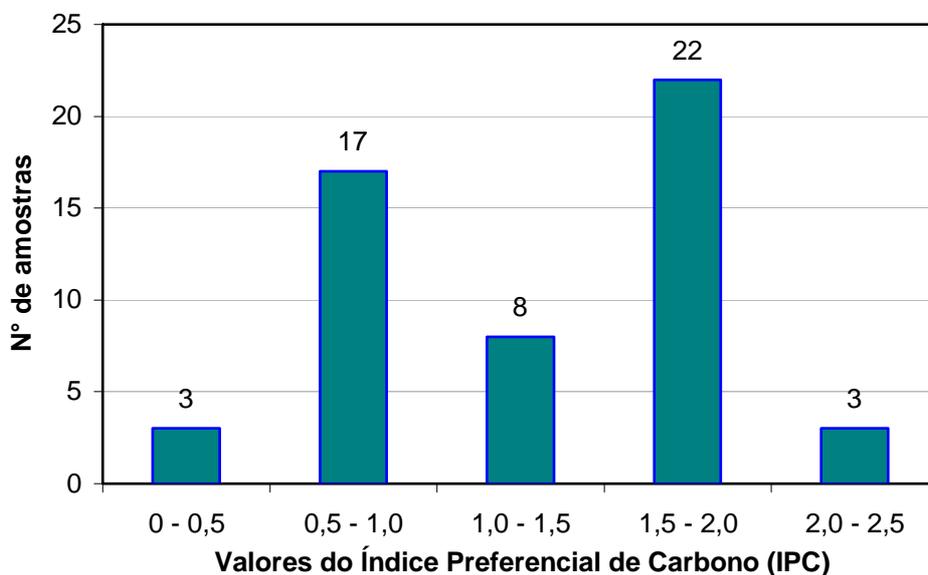
**Figura 7.1.3.2.: Concentrações média de n-alcenos – *Background*.**

As fontes de hidrocarbonetos podem ser distinguidas através da caracterização dos hidrocarbonetos com base no número de carbono e no índice preferencial de carbono

(IPC). N-alcenos no intervalo entre C17 a C22 (mais leves) são indicativos de uma fonte fitoplantônica, enquanto os n-alcenos mais pesados, entre C28 e C32 originam-se de vegetais superiores continentais. Os n-alcenos de vegetais e outros organismos geralmente apresentam uma preferência de número ímpar de carbono, obtendo uma IPC maior que 1. Em contraste, n-alcenos de origem do petróleo geralmente apresentam IPC próxima de 1 (Kennicutt; Jeffrey 1981). A equação para o cálculo da IPC apresentada por Kennicutt e Jeffrey (1981) e adotada neste estudo é:

$$\text{IPC} = \frac{\text{soma das concentrações dos n-alcenos com n}^\circ \text{ ímpar de carbono}}{\text{soma das concentrações dos n-alcenos com n}^\circ \text{ par de carbono}}$$

Da aplicação desta equação aos dados de n-alcenos obteve-se a IPC média de 1,28, e a figura 7.1.3.3 mostra a frequência das amostras nos intervalos de valores de IPC.



**Figura 7.1.3.3.: Frequência de amostras nos intervalos de valores do Índice Preferencial de Carbono.**

A média da IPC encontrada foi bastante próxima a um, indicando presença de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos. A frequência das amostras nos intervalos de IPC mostraram distribuição bimodal, com picos nos intervalos entre 1,5 e 2,0 e 0,5 e 1,0.

A equação de IPC inclui todos os n-alcenos encontrados, de C14 a C35, porém, na figura 7.1.3.2 pode-se observar que, entre os n-alcenos mais leves (de C14 a C22) destacam-se os picos no C14, C16 e C18, evidenciando o predomínio dos n-alcenos pares nesta fração. Já na fração mais pesada (de C23 a C35) os n-alcenos ímpares predominam, destacando-se os picos em C27, C29, C31 e C33.

Assim, podemos identificar a predominância de 2 fontes de hidrocarbonetos para a área de estudo:

Comparando as figuras 7.1.3.1 e 7.1.3.2 com os dados de distribuição de n-alcenos da tabela 7.1.3.1, só se encontra semelhança nos níveis elevados de C27, C29 e C31, relativos a plantas vasculares. Os picos de n-alcenos ímpares indicam material de origem biogênica, e por estarem apenas na fração pesada, referem-se à matéria orgânica vegetal de origem continental, indicando chegada de material de origem continental na área de estudo, confirmando indícios já discutidos anteriormente neste trabalho.

A segunda fonte de hidrocarbonetos identificada é de material de origem petrogênica, indicada pelos picos de n-alcenos leves e pares, e pelos valores de IPC próximos a 1, podendo refletir influência de atividades antrópicas no *background* da área, com aporte recente de hidrocarbonetos de petróleo.

Como demonstrado nos capítulos 7.1.1 e 7.1.2, a homogeneidade dos sedimentos na área de estudo é alta para granulometria, mineralogia e metais. A partir desta consideração, se discutiu os dados de n-alcenos utilizando suas médias do Cruzeiro I, considerando cada amostra como uma réplica para uma caracterização local geral.

A presença de baixos valores para n-alcenos leves e ímpares mostra que a matéria orgânica de origem marinha (panctônica) não é predominante na área de estudo, confirmando a hipótese já discutida no capítulo 7.1.1 acerca do carbono orgânico, indicando altos níveis de matéria orgânica vinda do continente, e não por maior produtividade marinha gerada em regiões de ressurgência.

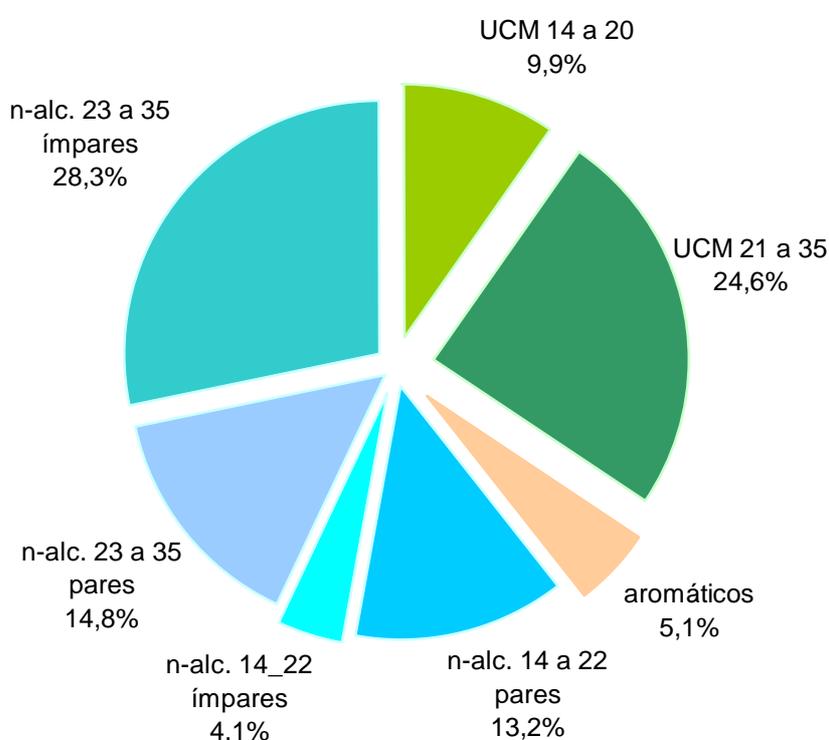
A UCM (*Unresolved Complex Mixture*) é um conjunto de compostos sem resolução cromatográfica, que são identificados sob a forma de uma rampa (ou envelope) uni ou bimodal. A UCM é considerada uma mistura de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos, onde seus componentes apresentam, predominantemente, uma configuração de cadeias lineares ligadas a pontos de ramificação na forma de um “T” (MEDEIROS, 2000 *apud* LIMA, 2004). Estas moléculas são resistentes a biodegradação, o que possibilita a sua concentração nos sedimentos (VOLKMAN *et al*, 1992) indicando um histórico de contaminação orgânica.

A UCM encontrada neste estudo apresentou uma concentração média de 0,598 ppm, dos quais 0,171 ppm (28,6%) encontram-se na fração de UCM entre os pesos moleculares

de C14 a C20. A fração mais pesada de UCM (entre C21 a C35) é a que apresenta as maiores concentrações, com média de 0,427 ppm, representando 71,4% da UCM total.

Em relação ao total de hidrocarbonetos (TPH), a UCM representa 34,5% na média das amostras, o que indica um longo prazo de aporte de material orgânico na área e um estágio avançado na sua degradação. Porém, por se concentrarem na fração mais pesada, provavelmente represente a degradação da própria matéria orgânica de vegetais superiores, de origem continental.

A composição média dos hidrocarbonetos do *background* da área de estudo (n-alcenos, UCM e aromáticos) está representada na figura 7.1.3.4.



**Figura 7.1.3.4.: Composição do *background* de hidrocarbonetos – porcentagem média dos seus componentes.**

Os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) podem causar efeitos tóxicos e mutagênicos à biota, mesmo em baixas concentrações (IRWIN *et al*, 1997 *apud* CIOCCARI, 2004). A origem destes compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente à queima de combustíveis fósseis e seus derivados e ao descarte de resíduos oleosos no ambiente, e complementada por contribuições menores oriundas de fontes naturais, como a combustão de biomassa vegetal e a diagênese de precursores naturais, como pigmentos vegetais de microalgas e compostos diterpenóides e triterpenóides de plantas vasculares (LAW; BISCAYA, 1994).

As principais fontes de HPAs de origem antrópica para os oceanos são os processos de combustão parcial e pirólise de combustíveis fósseis, seguidos pelos derrames acidentais de petróleo e derivados e pelo descarte de efluentes industriais e domésticos (COLOMBO *et al.*, 1989; MEDEIROS, 2000 *apud* LIMA 2004). As regiões marinhas próximas aos centros urbanos e industrializados são as mais afetadas pelas contribuições petrogênicas e pirolíticas de HPAs. A presença destes compostos nos sedimentos contaminados é caracterizada por uma mistura de moléculas com 2 a 7 ciclos aromáticos e diferentes graus de alquilação (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

Os HPAs derivados de combustão e pirólise mais abundantes são o fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno(123-cd)pireno e benzo(ghi)perileno (Bouloubassi; Saliot, 1993). Estes HPAs de origem pirolítica são mais resistentes à biodegradação do que os HPAs de origem petrogênica (petróleo e derivados), devido à sua forte associação com as partículas sólidas dos pirolisatos, que são menos susceptíveis ao ataque microbiano (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

A natureza hidrofóbica dos HPAs faz com que suas concentrações sejam baixas na água do mar, assim, tendem a serem adsorvidos aos sedimentos e sedimentarem. Sua solubilidade é menor quanto maior for sua massa molecular (WITT, 1995).

Os dados obtidos acerca dos HPAs analisados bem como os valores de *background*, limiares e os valores guia de qualidade de sedimentos (VGQS) estão apresentados na tabela 7.1.3.3.

Para todos os HPAs que possuem VGQS na bibliografia consultada, seus valores máximos encontrados são muito inferiores aos respectivos valores guia.

Os compostos mono, bi ou triaromáticos, alquilados ou não, geralmente são derivados do petróleo com menores concentrações de tetra e pentaromáticos (NEFF, 1979), enquanto os HPAS gerados por queima são, predominantemente, não-alquilados, de quatro ou mais anéis condensados. Assim, para a determinação da fonte dos HPAs, entre origem petrogênica ou pirolítica, utiliza-se as seguintes razões desenvolvidas por Readman *et al.* (2002): fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/pireno (Fluo/Pir) e benzo(a)antraceno/criseno (BaA/Cri). Os valores característicos das razões de HPAs e os resultados deste estudo encontram-se na tabela 7.1.3.4.

**Tabela 7.1.3.3.: Hidrocarbonetos aromáticos nas amostras de sedimentos coletadas durante o Cruzeiro I e valores guia de qualidade de sedimento.**

16 hidrocarbonetos prioritários da USEPA (em ppb)									
	Naftaleno	Acenaftaleno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo(a)antraceno
Nº de anéis benzênicos	2	3	3	3	3	3	4	4	4
<b>Valores encontrados neste estudo (Cruzeiro I)</b>									
<i>Background</i>	0,642	0,304	0,120	0,438	6,026	0,875	9,041	7,188	4,710
Mínimo	0,015	0,015	0,015	0,015	0,421	0,015	0,315	0,232	0,015
Máximo	5,940	0,818	2,813	1,113	14,496	3,781	23,221	16,353	11,250
DP	1,049	0,243	0,384	0,343	3,841	0,797	5,116	3,998	2,619
Lim. 1 (97,5%)	2,740	0,790	0,888	1,123	13,708	2,470	19,273	15,183	9,947
Lim 2 (99,85%)	3,789	1,034	1,272	1,465	17,549	3,267	24,389	19,181	12,566
<b>Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS)</b>									
Long <i>et al.</i> 1995 - ERL	160,00	-	16,00	19,00	240,00	85,30	600,00	665,00	261,00
Long <i>et al.</i> 1995 - ERM	2.100,00	-	500,00	540,00	1.500,00	1.100,00	5.100,00	2.600,00	1.600,00
CONAMA 344/2004 Nível 1	160,00	-	16,00	19,00	240,00	85,30	600,00	665,00	-
CONAMA 344/2004 Nível 2	2.100,00	-	500,00	540,00	1.500,00	1.100,00	5.100,00	2.600,00	-

16 hidrocarbonetos prioritários da USEPA (em ppb)								
	Criseno	Benzo(k)fluoranteno	Benzo(b)fluoranteno	Benzo(a)pireno	Benzo(ghi)pirileno	Dibenzo(ah)antraceno	Indeno(1,23-cd)pireno	Soma dos aromáticos
Nº de anéis benzênicos	4	5	5	5	6	5	6	-
<b>Valores encontrados neste estudo (Cruzeiro I)</b>								
<i>Background</i>	4,885	14,071	10,201	8,663	10,632	1,921	8,579	88,295
Mínimo	0,523	0,015	0,094	0,093	0,015	0,015	0,015	14,860
Máximo	11,642	35,084	27,663	25,562	34,317	6,841	27,914	202,913
DP	2,581	8,321	6,639	5,499	8,255	1,624	6,778	47,850
Lim. 1 (97,5%)	10,046	30,713	23,479	19,661	27,142	5,170	22,134	183,994
Lim 2 (99,85%)	12,627	39,034	30,118	25,161	35,397	6,794	28,911	231,844
<b>Valores Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS)</b>								
Long <i>et al.</i> 1995 - ERL	384,00	-	-	430,00	-	63,40	-	4.022,00
Long <i>et al.</i> 1995 - ERM	2.800,00	-	-	1.600,00	-	260,00	-	44.792,00
CONAMA 344/2004 Nível 1	108,00	-	-	88,80	-	6,22	-	3.000,00
CONAMA 344/2004 Nível 2	846,00	-	-	763,00	-	135,00	-	-

ERL = *Effects range-low*.

ERM = *Effects range-median*.

CONAMA Nível 1 = Limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota – Sedimentos de água salina-salobra.

CONAMA Nível 2 = Limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota – Sedimentos de água salina-salobra.

**Tabela 7.1.3.4.: Valores de índices de HPAs de origem pirolítica e petrogênica (Modificado de READMAN *et al.*, 2002) e número de amostras encontradas para cada intervalo.**

Razão	Fen/Ant		Flu/Pir		BaA/Cri	
	Índice	Nº de amostras	Índice	Nº de amostras	Índice	Nº de amostras
Origem pirolítica	< 10	33	>1	49	> 0,9	28
Valores intermediários	10 a 15	9	-	-	0,4 a 0,9	24
Origem petrogênica	> 15	11	<1	4	≤ 0,4	1

Para as três razões aplicadas, constata-se o maior número de amostras dentro dos intervalos referentes a valores típicos de HPAs de origem pirolítica, e um número bem menos significativo nos intervalos dos valores de petrogênicos. Isso indica que a área de estudo pode estar sendo afetada por contaminações provocadas por queima de material orgânico. Cioccarì (2004) encontrou nos sedimentos da mesma região de estudo, fragmentos de carvões e de cinzas volantes, ambos materiais têm como fonte atividades antrópicas e sua presença pode justificar a predominância de HPAs de origem pirolítica no local.

A área de estudo localiza-se sob rota de tráfego de navios, dos quais pode ter sido despejado restos de carvão utilizados em queima nas caldeiras. As cinzas volantes são provenientes de processo de combustão, podendo ser produzidas por atividades continentais e transportadas a longas distâncias via correntes atmosféricas e oceânicas, pois possuem a forma de um pó muito fino e leve.

Neste trabalho foram analisadas as concentrações de isopirenóides, porém, Cioccarì (2004) obteve uma média na relação pristano/fitano de 0,47 para *background* da mesma área de estudo.

A relação entre os isoprenóides pristano e fitano pode auxiliar a determinação da presença ou não de contaminação, na medida que se encontram em quantidades proporcionais no petróleo. Desta forma, quanto maior for a razão entre pristano/fitano, maior a probabilidade da contribuição biogênica, e contrariamente, quanto menor a razão maior a probabilidade de contaminação por petróleo. A razão pristano/fitano é maior que 1, tipicamente de 3 a 5 em sedimentos não contaminados por óleo (STENHAUER; BOEHM, 1992).

Sendo assim, o valor médio dos resultados encontrados por Cioccarì (2004) sugere contaminação por petróleo na área de estudo, antes mesmo da perfuração do poço *Eagle*.

#### **7.1.4. Análise integrada dos dados do *background***

Para uma integração na análise dos dados de *background* foram utilizados os métodos estatísticos de Análise de Componentes Principais (ACP) e Matriz de Correlação. Estes métodos facilitam a avaliação de grande número de dados, apresentando-os de maneira mais simplificada e de forma bidimensional. Estes métodos também organizam os dados de forma a obter informações mais precisas a respeito do comportamento das variáveis analisadas, principalmente em termos de correlação entre os diversos componentes dos sedimentos.

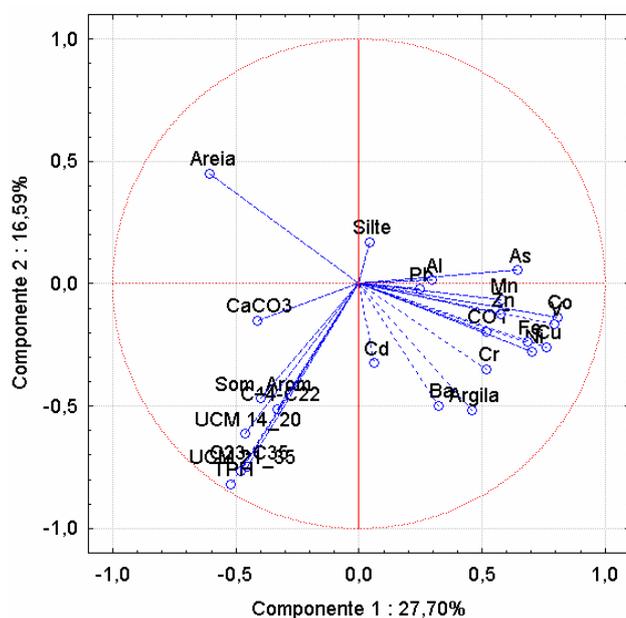
Para a ACP e Matriz de Correlação utilizou-se os dados das 47 estações de coleta na área de monitoramento (das 48 planejadas uma amostra não foi possível ser coletada) e das 6 estações de controle (ver capítulo 6.1) obtidas no Cruzeiro I, indicadoras do *background*. Para ambas as análises utilizou-se o programa STATISTICA 6.0.

As variáveis selecionadas para a ACP foram: areia, silte, argila, COT, CaCO<sub>3</sub>, os diversos metais individualmente, As, UCM de C14 a C20, UCM de C21 a C35, os n-alcanos agrupados entre C14 a C22 e C23 a C35, a soma dos aromáticos e o total de hidrocarbonetos. O cascalho foi excluído na seleção das variáveis, pois apresenta concentrações insignificantes, sendo completamente inexistente na grande maioria das amostras. Os quatro argilominerais identificados também foram excluídos da ACP pois, por serem apresentados em proporção relativa, apresentam correlação bastante forte entre si, positiva ou negativa (tabela 7.1.4.2), formando uma componente própria e interferindo na análise das demais componentes. Além disso, por serem apresentados em proporção relativa, os valores encontrados para argilominerais nada indicam quanto à sua concentração nos sedimentos.

Na realização da ACP trabalhou-se com 3 componentes que, no total, explicam 53,8% da variância dos dados. Os resultados da análise, bem como a probabilidade explicativa e os autovalores, obtidos para cada componente estão expressos na tabela 7.1.4.1 e os resultados das duas primeiras componentes estão plotados na figura 7.1.4.

**Tabela 7.1.4.1.: Análise de Componentes Principais dos dados do Cruzeiro I.**

ACP	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Probabilidade explicativa	27,7 %	16,6 %	9,5 %
Autovalores	6,649	3,982	2,287
Areia	<b>-0,605</b>	0,450	0,180
Silte	0,044	0,170	<b>-0,432</b>
Argila	0,460	<b>-0,516</b>	0,213
COT	<b>0,520</b>	-0,195	0,108
CaCO <sub>3</sub>	-0,415	-0,151	<b>-0,469</b>
Cr	<b>0,516</b>	-0,348	-0,245
Ni	<b>0,705</b>	-0,278	-0,195
Mn	<b>0,580</b>	-0,067	-0,214
Pb	0,245	-0,022	<b>0,673</b>
Cd	0,062	<b>-0,325</b>	0,212
Zn	<b>0,578</b>	-0,125	-0,183
Fe	<b>0,683</b>	-0,239	-0,295
As	<b>0,644</b>	0,055	-0,290
Ba	0,324	<b>-0,498</b>	0,102
Co	<b>0,809</b>	-0,137	0,189
V	<b>0,795</b>	-0,163	0,127
Al	0,294	0,015	<b>0,697</b>
Cu	<b>0,761</b>	-0,260	-0,008
UCM 14_20	-0,461	<b>-0,614</b>	0,222
UCM 21_35	-0,481	<b>-0,766</b>	-0,144
C14_22	-0,329	<b>-0,511</b>	0,473
C23_35	-0,455	<b>-0,748</b>	-0,167
Som_Arom	-0,398	<b>-0,469</b>	-0,274
TPH	-0,523	<b>-0,820</b>	-0,005



**Figura 7.1.4.: Plotagem da ACP para as componentes 1 e 2.**

Na matriz de correlação foram utilizadas as mesmas variáveis da ACP, acrescentando-se o cascalho e os argilominerais. A matriz de correlação dos dados de *background* encontra-se na tabela 7.1.4.2, na qual se destacou os valores de correlação  $\geq$  que 0,27, que representa o nível de confiança de 0,05, que é o valor padrão do programa utilizado.

A Componente 1 apresenta probabilidade explicativa da variância dos componentes de 27,7% e é formada pelo carbono orgânico total, pela grande maioria dos metais (Cr, Ni, Mn, Zn, Fe, Co, V e Cu), pelo As e, de forma negativa, pela areia. Apesar da argila fazer parte da Componente 2, ela está representada na Componente 1 por um valor de magnitude próxima, o que pode ser visto também na figura 7.1.4. Assim, a Componente 1 responde pelos metais em sua maioria, demonstrando sua afinidade ao COT e, secundariamente, à argila.

A Componente 2 apresenta probabilidade explicativa da variância dos componentes de 16,6%. Todos os seus constituintes predominantes encontram-se no quadrante negativo, sendo formada por todas as variáveis agrupadas representantes dos hidrocarbonetos, juntamente com os metais Ba e Cd, e respondendo pela afinidade com a granulometria tamanho argila, o que é um resultado já esperado.

A Componente 3, que inclui os metais Al e Pb, e negativamente o silte e o  $\text{CaCO}_3$ , apresenta probabilidade explicativa da variância dos componentes de apenas 9,5%.

Os dados da ACP e da matriz de correlação mostram baixa relação entre o Al e os demais metais. O Al é um indicador de sedimentos detríticos, assim, esta baixa correlação pode indicar que uma parte bastante significativa dos demais metais está na partição autigênica dos sedimentos. A correlação mais forte do Al é negativa, com o  $\text{CaCO}_3$ , o que já foi explicado no capítulo 7.1.2.

A figura 7.1.4 mostra o gráfico referente ao resultado das duas primeiras componentes da ACP, onde podem ser identificados os agrupamentos das variáveis metálicas e dos hidrocarbonetos. Ambos agrupamentos respondem negativamente à Componente 2, mas respondem de forma inversa uma da outra à Componente 1, posicionando-as em quadrantes distintos no gráfico. Junto ao agrupamento dos metais está também a argila e o carbono orgânico. As variáveis que se apresentaram mais dispersas nesta representação gráfica são a areia, silte e  $\text{CaCO}_3$ . Entre os metais, o Al e o As são os

únicos que respondem positivamente à Componente 2, mas não se dispersam do agrupamento dos metais.

Na matriz de correlação (tabela 7.1.4.2) verifica-se que os hidrocarbonetos só apresentam correlação significativa entre eles próprios, salvo poucas exceções, como o As, Co e CaCO<sub>3</sub>. A correlação dos hidrocarbonetos com a granulometria, carbono orgânico e argilominerais é muito baixa.

Os metais, de modo geral, apresentaram correlação bastante significativa entre eles mesmos, com o carbono orgânico (Cu, V, Co, Ba, Fe e Zn) e com a granulometria argila (Cu, V, Co, Ba, Fe e Zn), apresentando para sua maioria, correlação negativa com a granulometria arenosa.

Os argilominerais apresentaram forte correlação entre si, o que é esperado, pois seus valores representam proporção relativa. Comportamento semelhante ocorreu com os dados de granulometria que, devido ao fato de que, representados por fração absoluta, sendo uma variável morfométrica, e não química, e seus dados somam o total de 100%, assim, a elevação nos teores de uma fração granulométrica refletirá na diminuição das demais, resultando em uma correlação negativa. Somente o cascalho comportou-se diferente deste padrão, porém seus valores são desconsideráveis nas amostras.

**Tabela 7.1.4.2.: Matriz de correlação dos dados do Cruzeiro I.**

	Cascalho	Areia	Silte	Argila	TOC	Caolinita	Esmectita	Gibbsita	Ilita	CaCO <sub>3</sub>	Cr	Ni	Mn	Pb	Cd	Zn	Fe	As	Ba	Co	V	Al	Cu	UCM14_20	UCM21_35	C14_C22	C23_C35	Som_Arom
TPH	-0,18	-0,03	-0,08	0,09	-0,17	0,01	-0,03	0,01	0,12	0,26	0,00	-0,13	-0,21	-0,11	0,17	-0,16	-0,18	<b>-0,33</b>	0,18	-0,25	-0,24	-0,11	-0,19	<b>0,74</b>	<b>0,92</b>	<b>0,61</b>	<b>0,93</b>	<b>0,58</b>
Som_Arom	-0,18	-0,01	0,03	-0,02	-0,16	0,02	-0,06	0,02	0,19	<b>0,32</b>	-0,10	-0,16	-0,10	-0,07	-0,02	-0,23	-0,12	-0,13	0,03	-0,16	-0,20	-0,25	-0,15	<b>0,30</b>	<b>0,60</b>	0,08	<b>0,60</b>	
C23_C35	-0,19	-0,06	-0,03	0,07	-0,21	0,11	-0,15	0,09	0,24	0,22	0,03	-0,06	-0,15	-0,18	0,16	-0,12	-0,13	-0,24	0,19	-0,25	-0,23	-0,15	-0,17	<b>0,52</b>	<b>0,86</b>	<b>0,33</b>		
C14_C22	-0,07	0,09	-0,20	0,09	-0,02	-0,08	0,09	-0,09	-0,07	0,07	-0,01	-0,13	-0,15	0,16	0,14	-0,18	-0,22	<b>-0,34</b>	0,07	-0,07	-0,06	0,14	-0,14	<b>0,78</b>	<b>0,38</b>			
UCM21_35	-0,15	-0,05	-0,07	0,10	-0,14	-0,08	0,05	-0,01	0,07	<b>0,33</b>	0,00	-0,13	-0,25	-0,17	0,14	-0,12	-0,11	-0,25	0,20	<b>-0,27</b>	-0,23	-0,17	-0,14	<b>0,57</b>				
UCM14_20	-0,13	-0,02	0,01	0,02	-0,08	-0,06	0,08	-0,11	-0,08	0,18	-0,07	-0,19	-0,21	0,01	0,13	-0,14	-0,25	<b>-0,36</b>	0,11	-0,18	-0,25	-0,02	-0,20					
Cu	-0,17	<b>-0,53</b>	0,01	<b>0,43</b>	<b>0,51</b>	<b>-0,27</b>	0,23	-0,11	0,00	-0,12	<b>0,41</b>	<b>0,62</b>	<b>0,31</b>	<b>0,32</b>	0,12	<b>0,55</b>	<b>0,48</b>	<b>0,33</b>	0,25	<b>0,65</b>	<b>0,79</b>	0,07						
Al	0,08	-0,07	-0,18	0,21	0,19	<b>-0,33</b>	<b>0,30</b>	-0,11	-0,12	<b>-0,52</b>	-0,08	0,01	0,11	<b>0,39</b>	0,05	0,03	0,03	0,15	0,18	<b>0,41</b>	<b>0,29</b>							
V	-0,03	<b>-0,40</b>	0,09	0,26	<b>0,47</b>	<b>-0,35</b>	<b>0,31</b>	-0,03	-0,12	-0,25	<b>0,41</b>	<b>0,60</b>	<b>0,27</b>	<b>0,35</b>	0,08	<b>0,49</b>	<b>0,44</b>	<b>0,45</b>	<b>0,29</b>	<b>0,84</b>								
Co	-0,03	<b>-0,43</b>	0,08	<b>0,28</b>	<b>0,39</b>	<b>-0,38</b>	<b>0,34</b>	-0,05	-0,12	<b>-0,44</b>	<b>0,37</b>	<b>0,51</b>	<b>0,47</b>	<b>0,36</b>	0,02	<b>0,49</b>	<b>0,47</b>	<b>0,54</b>	<b>0,29</b>									
Ba	<b>-0,27</b>	<b>-0,48</b>	-0,03	<b>0,42</b>	<b>0,33</b>	-0,26	0,26	<b>-0,31</b>	-0,15	-0,20	0,15	<b>0,29</b>	0,20	0,01	0,22	0,12	<b>0,29</b>	0,09										
As	0,19	<b>-0,30</b>	0,11	0,15	0,06	-0,18	0,12	0,13	0,06	-0,23	<b>0,49</b>	<b>0,40</b>	<b>0,52</b>	-0,04	0,00	<b>0,41</b>	<b>0,50</b>											
Fe	-0,05	<b>-0,62</b>	0,00	<b>0,50</b>	<b>0,44</b>	-0,14	0,12	-0,11	0,02	-0,01	<b>0,48</b>	<b>0,44</b>	<b>0,50</b>	-0,01	0,00	<b>0,37</b>												
Zn	-0,12	<b>-0,31</b>	0,05	0,21	<b>0,28</b>	-0,17	0,16	0,00	-0,13	-0,06	<b>0,43</b>	<b>0,45</b>	0,13	0,05	-0,03													
Cd	0,14	0,05	-0,25	0,16	-0,14	0,00	-0,01	-0,04	0,07	-0,04	<b>0,54</b>	0,11	0,09	0,25														
Pb	-0,03	-0,06	-0,13	0,16	0,07	<b>-0,32</b>	<b>0,31</b>	-0,08	-0,21	<b>-0,37</b>	0,00	0,00	-0,05															
Mn	-0,10	<b>-0,41</b>	0,18	0,18	0,14	0,00	-0,03	0,05	0,14	<b>-0,36</b>	<b>0,41</b>	<b>0,48</b>																
Ni	-0,16	<b>-0,54</b>	0,05	<b>0,41</b>	0,26	-0,10	0,09	-0,07	0,00	<b>-0,28</b>	<b>0,57</b>																	
Cr	0,02	<b>-0,29</b>	-0,08	<b>0,30</b>	0,01	0,14	-0,16	0,10	0,17	0,00																		
CaCO <sub>3</sub>	-0,01	0,20	-0,07	-0,11	-0,01	0,04	-0,01	-0,17	-0,05																			
Ilita	0,01	0,00	0,11	-0,09	-0,15	<b>0,61</b>	<b>-0,76</b>	<b>0,58</b>																				
Gibbsita	0,16	0,16	0,11	-0,23	-0,16	<b>0,50</b>	<b>-0,60</b>																					
Esmectita	0,05	-0,10	-0,04	0,12	0,20	<b>-0,98</b>																						
Caolinita	-0,08	0,11	0,01	-0,10	-0,19																							
TOC	<b>-0,33</b>	<b>-0,54</b>	-0,06	<b>0,50</b>																								
Argila	-0,24	<b>-0,59</b>	<b>-0,61</b>																									
Silte	-0,17	<b>-0,28</b>																										
Areia	<b>0,45</b>																											

Nível de significância para realce (em negrito) de 0,05.

A linhas em cinza representam as separações entre os grupos maiores de variáveis para facilitar a visualização dos dados.

Numa análise geral do *background* da área foram utilizados sinais químicos e mineralógicos para a identificação das fontes dos diferentes componentes da região de estudo. O sedimento estudado é um depósito composto por frações de sedimentos de diferentes origens, cada qual imprimindo determinadas características químicas. Os sinais químicos podem indicar origens detríticas, autigênicas, biogênicas, antropogênicas, entre outras, das frações componentes do sedimento estudado (CHESTER, 2003). Assim, a seguir, há uma síntese dos resultados deste capítulo a respeito do *background* da área de estudo.

A área de estudos possui uma distribuição das propriedades dos sedimentos bastante homogênea devido aos processos de sedimentação predominantes, apresentando granulometria argilo-siltosa, o que indica uma região de baixa hidrodinâmica. As proporções relativas de argilominerais indicam que a área está em uma zona de transição, apresentando uma dominância nos teores de caolinita, que indica sedimentos de origem continental, e uma co-dominância de esmectita, procedente de vulcanismos submarinos. As concentrações de carbonato de cálcio, entorno de 40%, mostram uma forte componente biogênica, juntamente com os altos teores de matéria orgânica, em níveis próximos aos que são encontrados em regiões de ressurgência. Porém o carbonato de cálcio tem origem biogênica marinha, enquanto a matéria orgânica tem predominância provável de origem continental. O aporte de matéria orgânica de origem continental é traçado pela predominância de n-alcanos ímpares na fração mais pesada (entre C22 e C35), o que indica deposição de material continental na área de estudo, tendo por provável sistema de transporte os fluxos gravitacionais de massa, cuja ocorrência atual é comprovada pela presença de cânions bem marcada na região. O alumínio é representante da fração detrítica dos sedimentos, enquanto a presença elevada do ferro pode indicar uma componente autigênica nos sedimentos.

Sinais de interferência de atividades antrópicas sobre a constituição dos sedimentos são identificados entre os hidrocarbonetos, metais e semi-metais (As). O As e o Pb foram os elementos que apresentaram maior enriquecimento, chegando o As a ultrapassar o limite inferior do VGQS utilizado. Na fração mais leve dos n-alcanos (entre C14 e C22) houve predomínio entre os pares, indicando presença de hidrocarbonetos petrogênicos e isso se confirmou com o uso do IPC e da razão pristano/fitano. Já as razões aplicadas sobre as concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos indicou predominância de HPAs de origem pirolítica.

Assim, não é possível afirmar que o *background* da área de estudo apresenta níveis “naturais” de seus componentes. Pode-se afirmar sim, que os níveis de *background* estabelecidos por este estudo apresentam sinais de contaminação por atividades antrópicas.

Neste trabalho se admitiu duas hipóteses para as fontes de contaminação crônica dos sedimentos (independente da atividade de perfuração) e ambas as hipóteses podem ocorrer concomitantemente:

A primeira hipótese considera uma fonte de contaminantes a partir do continente. A área de estudo recebe material de origem continental que, depositados na margem externa da plataforma continental, são transportados por fluxos gravitacionais de massa para regiões mais profundas, em talude médio e inferior.

A segunda hipótese considera que a área é rota de navios, sendo exposta a um intenso trânsito dos mesmos. Ciocari (2004) encontrou para a mesma região quantidades significativas de carvão nos sedimentos, podendo ser atribuídos a material resultante de queima nas caldeiras de navios, descartados em alto mar.

Ambas hipóteses de contaminação sugerem fontes difusas e de incidência crônica, juntamente com um transporte de material por longas distâncias através de correntes oceânicas, atmosféricas e/ou fluxos gravitacionais de massa. Acrescenta-se que o fato da área de estudo apresentar sinais de contaminação, mesmo estando localizada a grandes distâncias da costa e dos grandes centros urbanos e industriais, sugere que a influência antropogênica possivelmente se distribua ao longo do fundo oceânico por uma área bastante ampla e de difícil estimativa.

A hipótese da contaminação de origem continental será retomada mais adiante, durante as discussões do capítulo 7.2, quando serão analisados os dados obtidos durante o Cruzeiro II, após a perfuração do poço *Eagle*.

## 7.2. Impacto – um mês depois da perfuração

O conhecimento de algumas das propriedades geoquímicas dos sedimentos, na área monitorada, serve de base para a avaliação das alterações ambientais, causadas pela perfuração do poço *Eagle*. Neste capítulo será avaliada a influência da perfuração sobre o ambiente de entorno, com análise dos dados do Cruzeiro II (realizado aproximadamente 1 mês após as atividades de perfuração), utilizando-se também comparações com os valores de *background* e limiares calculados para o período pré-perfuração.

A alta homogeneidade das variáveis analisadas anteriormente à perfuração deixou o desvio padrão baixo, tornando o método comparativo através do estabelecimento de limiares bastante sensível a qualquer alteração nos sedimentos. Assim torna-se possível detectar alterações causadas pelas diferentes etapas da perfuração com um alto grau de confiabilidade, mesmo que os níveis estejam bastante inferiores aos VGQS, que indicam risco à biota.

Com o conhecimento prévio a respeito da composição dos diferentes fluidos de perfuração e de resultados encontrados em estudos sobre pilhas de *cuttings*, fez-se uso de indicadores para avaliação da área de influência da atividade monitorada.

Quanto às características de uma pilha de *cuttings* de perfuração, Breuer *et al.* (2004) afirma que duas pilhas de *cuttings* nunca são iguais, pois representam uma combinação única entre as características do sedimento, comunidades bentônicas e influência do regime hidrodinâmico local.

Hartley (1996) considera que o fluido de base oleosa é um eficiente indicador da área de cobertura de material descartado pelo processo de perfuração. Outro indicador frequentemente utilizado é a concentração de bário nos sedimentos.

Durante a perfuração do poço *Eagle* foram utilizados três tipos de fluidos, já descritos no capítulo 5. Conhecendo as diferenças entre suas composições, se usarão separadamente, diferentes indicadores para a identificação do tamanho e forma de suas áreas de influência separadamente.

Na primeira etapa, realizada apenas com água do mar, não há entre as variáveis monitoradas, alguma que indique sua área de influência. Para isso seria necessária a

instalação de armadilhas de sedimentos que operassem durante a atividade de perfuração.

Na segunda etapa foi utilizado o fluido de base aquosa (FBA) para limpeza do poço e o descarte do material foi realizado próximo ao leito marinho. Para identificar a área influenciada pelo descarte de FBA, a concentração de bário nas amostras de sedimentos é um traçador adequado. O bário, usado na forma de sulfato de bário (barita), é um dos componentes majoritários dos fluidos de perfuração, e possui solubilidade muito baixa na água do mar, portanto, é considerado um bom indicador de descargas de perfuração petrolífera, mesmo após longo período de tempo (BURTON *et al.*, 1968). A barita, utilizada em fluidos de perfuração, tem granulometria bastante fina, podendo ter sua pluma transportada a grandes distâncias, principalmente em ambientes de alta energia.

Neff *et al.* (1989) verificou um incremento estatisticamente significativo nos níveis de bário ultrapassando a distância de 65 km a jusante de poços de exploração, no Georges Bank, embora nenhum efeito do WBF sobre a fauna tenha sido identificado. Em regiões do Mar do Norte, o impacto de lama de perfuração chegou a ser observado a distâncias de 2-3 km das instalações de perfuração (REIERSEN *et al.*, 1989; DAAN *et al.*, 1992).

Embora se encontre altas concentrações de bário nas pilhas de *cuttings*, (BRUER *et al.* 2004), a barita é considerada não tóxica devido à sua baixa solubilidade na água (STARCZAK *et al.*, 1992), porém não se deve descartar o risco de impacto mecânico gerado pelo soterramento dos sedimentos superficiais na área de influência. A espessura e forma da pilha de cascalhos depende da quantidade e da taxa de descarga dos cascalhos de perfuração, da profundidade da água e das condições preexistentes no oceano, tais como a velocidade e direção da corrente (CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

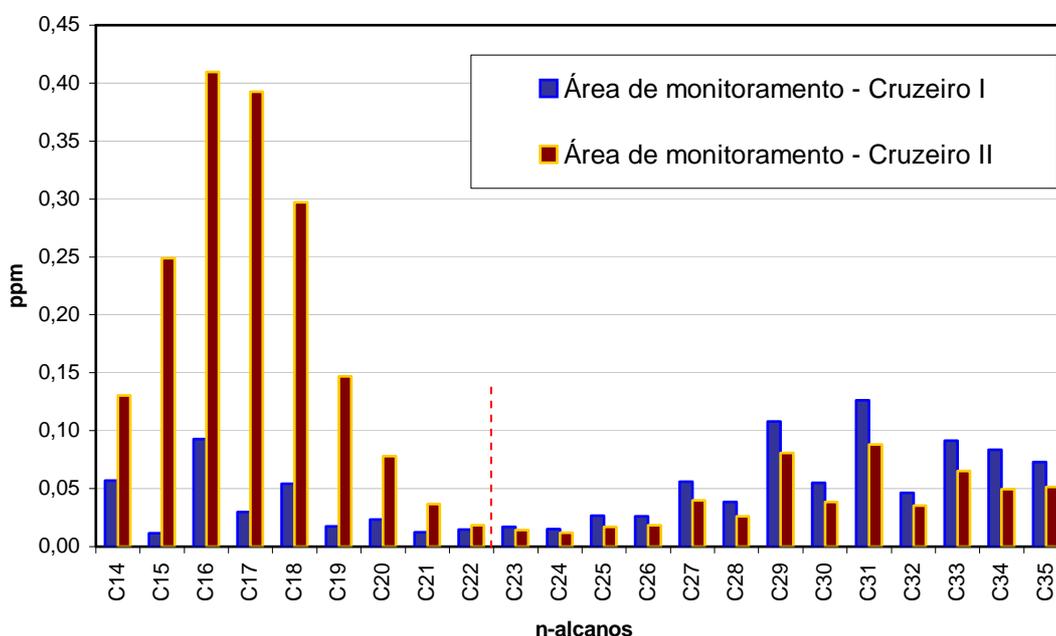
O fluido de base sintética (FBS) foi utilizado durante a terceira etapa da perfuração e a sua fração de hidrocarbonetos será usada como traçadora da sua área de influência. Segundo o relatório do Projeto MAPEM (2004), estima-se que 10% da massa dos *cuttings* sejam NAF aderidos às partículas.

Os cascalhos impregnados com o fluido sintético, quando descarregados em alto mar, tendem a se agregar, formando grandes partículas que se acumulam rapidamente no fundo do mar. Se a concentração de fluido de base sintética nos cascalhos estiver reduzida a menos que 5%, os cascalhos irão dispersar mais efetivamente e as pilhas de

cascalhos se acumularão menos no fundo do mar (NEFF *et al.*, 2000 *apud* CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

Para um traçador mais sensível às alterações causadas pelo FBS, e para obter melhores respostas na delimitação da área de influência, procurou-se identificar entre os hidrocarbonetos, quais eram realmente representativos de sua constituição. A fração escolhida entre os hidrocarbonetos para representar o traçador dos *cuttings* da etapa FBS foram os n-alcenos entre C14 e C22.

A figura 7.2.1 expõe as médias de n-alcenos encontrados nas estações amostrais da área de monitoramento, comparando os resultados do Cruzeiro I com os do Cruzeiro II.



**Figura 7.2.1.: Concentrações médias de n-alcenos na área de monitoramento para os Cruzeiros I e II.**

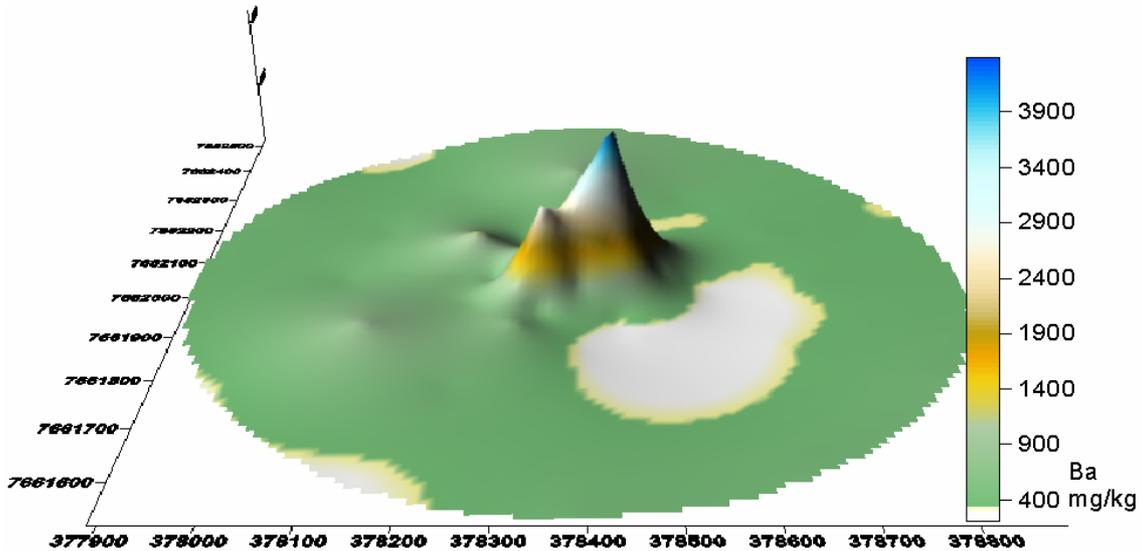
Nota-se na figura 7.2.1 uma inversão de comportamento entre o C22 e o C23. Entre o C14 e o C22 há um nítido enriquecimento dos níveis dos n-alcenos mais leves, ocorrido após a perfuração e atribuído ao aporte do FBA. Já entre o C23 e o C35 ocorre o inverso, com uma redução dos níveis dos n-alcenos mais pesados, sugerindo a ocorrência de diluição nesta fração, causada pelo recobrimento de parte da área de monitoramento por material da perfuração. Este comportamento confirma que a fração entre C14 e C22 representa um bom indicador para o FBS.

A delimitação da área de influência das etapas FBA e FBS será a isolinha de concentração do Limiar II da variável traçadora (Ba e C14 a C22 respectivamente), considerando-se alteradas as estações que apresentarem concentrações que

ultrapassarem estes valores de limiar. O Limiar II foi baseado nos dados referentes ao Cruzeiro I, pré-perfuração, que apresenta um intervalo de confiança de 99,87%, representando as concentrações de 316,20 ppm para o Ba e 1,0148 ppm para os n-alcenos entre C14 e C22. Mesmo que se tenha identificado sinais de contaminação por hidrocarbonetos na etapa de monitoramento anterior à perfuração, o limiar já incorpora esta interferência em seu valor, diferenciando a contaminação crônica anterior da contaminação aguda da perfuração.

Os limites das áreas de influência, bem como os modelos tridimensionais de concentrações, foram gerados através de interpolação (Kringagem), utilizando o programa Surfer 8.

As figuras 7.2.2 e 7.2.3 ilustram as concentrações encontradas no Cruzeiro II para Ba e n-alcenos entre C14 e C22 na área de monitoramento. A área incolor (branco) indica os locais nos quais as concentrações não ultrapassaram o Limiar II, enquanto as áreas coloridas (em 3D) representam a área de influência do FBA (figura 7.2.2) e do FBS (figura 7.2.3), bem como as concentrações das variáveis traçadoras quando estas ultrapassam o limiar adotado.



**Figura 7.2.2.: Distribuição das concentrações de bário na área de monitoramento.**

O aumento das concentrações de bário (figura 7.2.2) teve uma ampla distribuição devido à granulometria argilosa da barita, o que facilita a deriva/dispersão da pluma pelas correntes marítimas. Porém, as alterações mais agudas do bário localizaram-se em uma área restrita, próximas ao poço, consequência do descarte de material próximo ao fundo (etapa FBA). Dentro da área de monitoramento, a região não influenciada pelo

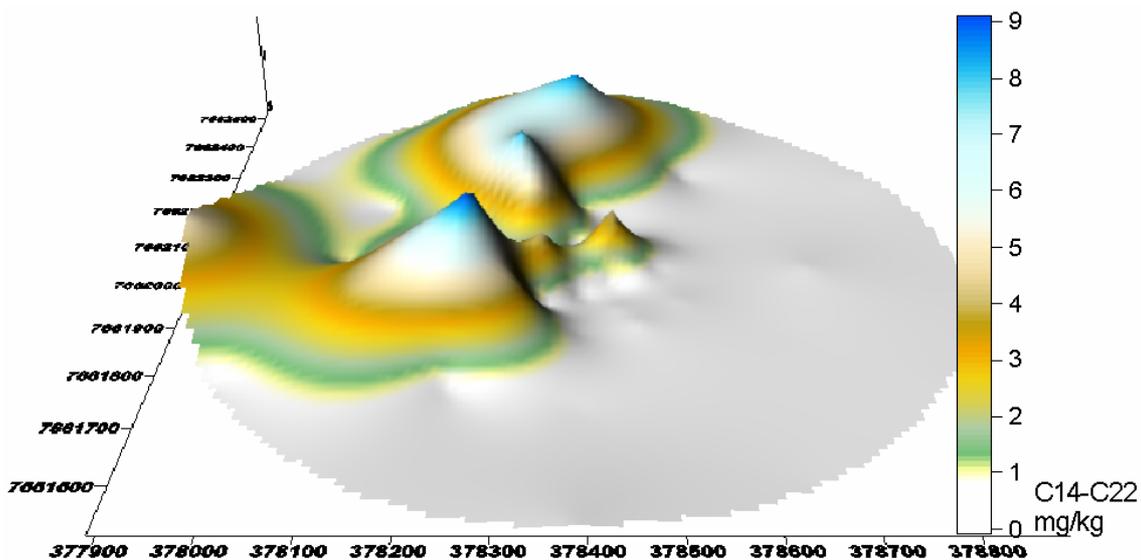
FBA é pequena, restrita às manchas brancas da figura supracitada. Pode-se constatar também que a área de espalhamento e deposição da pluma de bário extrapola a área monitorada.

O bário está presente na composição do FBA assim como no FBS, portanto, a área representada na figura 7.2.2 pode ser influência de ambos os fluidos.

Na avaliação da distribuição das concentrações de bário, é importante lembrar que, a forma dos picos de concentração próximos ao poço (centro da área de monitoramento), podem não representar as maiores concentrações existentes, devido ao fato de que as estações de monitoramento mais próximas encontram-se a 50 metros de distância do poço.

A área onde observou-se uma alteração significativa dos n-alcenos entre C14 e C22 (figura 7.2.3), limitada pelo limiar de 1,0148 ppm, representa a área de influência da etapa FBS, que sobrepõe parte da área de elevação das concentração de bário (figura 7.2.2). Esta área tem distribuição mais restrita que a do bário, porém seus aumentos mais agudos estão distribuídos por uma área maior. O cascalho com FBS tende a se depositar mais rapidamente que a fração argilosa, porém, sofrendo uma deriva maior pela atuação das correntes marítimas ao longo da coluna d'água sobre a massa de material descartado a partir da plataforma de perfuração, mas estando sujeito uma dispersão menor pela menor concentração de argilas desagregadas.

A área de influência do FBS não se distribuiu uniformemente em todas as direções. Ao longo do tempo do descarte desta etapa, a resultante da deriva da pluma variou, devido às mudanças na direção e intensidade das correntes oceânicas (figuras 4.3.2 e 4.3.3) durante o processo de sedimentação do material. Isso refletiu na não uniformidade da distribuição do *cuttings* com FBS, gerando grandes manchas identificadas como área de influência (figura 7.2.3), uma na direção norte e outra na direção oeste do poço. A alta concentração encontrada na estação 46, na extremidade oeste da área monitorada, sugere que os *cuttings* da etapa FBS também extrapolaram os limites de 500 metros da área de monitoramento.



**Figura 7.2.3.:Distribuição das concentrações de n-alcenos entre C14 e C22 na área de monitoramento.**

O comportamento do fluido sintético, aderindo-se aos *cuttings*, pode também ser um fator que diminui o seu espalhamento no leito oceânico e, ao mesmo tempo, reduz a desagregação das partículas finas, enquanto que, o material da etapa FBA, descartado próximo ao fundo, apresentou uma maior distribuição, por ser formado por sedimentos menos litificados, de comportamento mais lamoso, e com altas concentrações de sulfato de bário na forma de partículas argilosas.

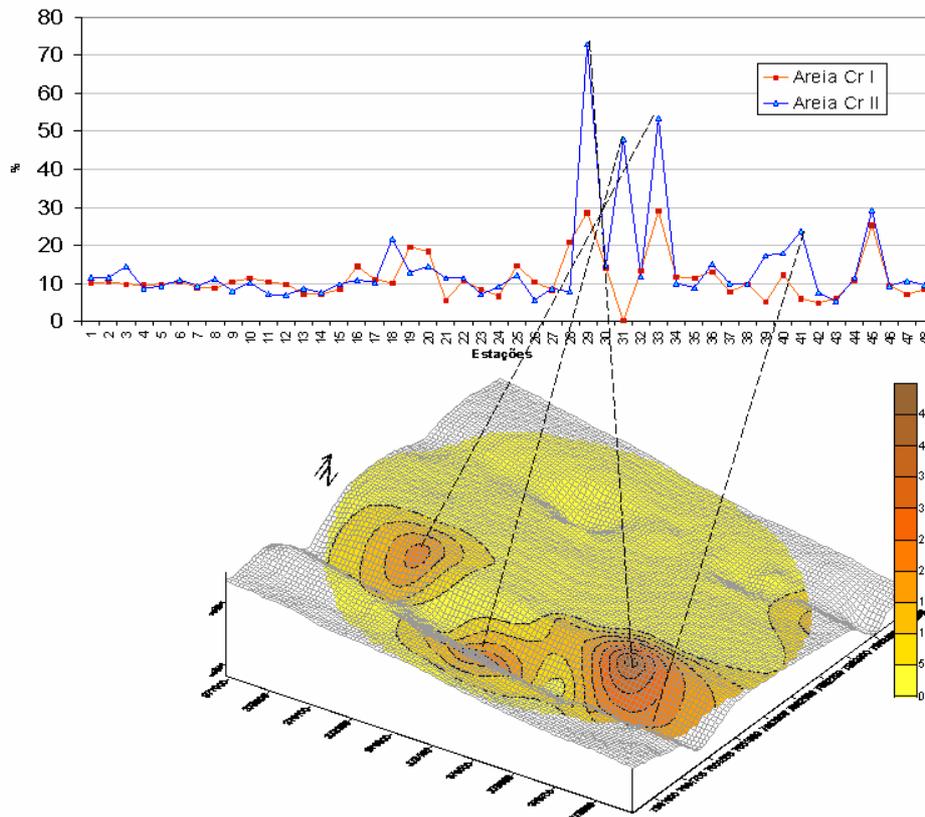
Mesmo com essa elevação nas concentrações de n-alcenos leves, o valor máximo encontrado para TPH foi 23,7 ppm.

Os dados granulométricos da etapa de monitoramento pós-perfuração (Cruzeiro II), também identificaram elevação bastante significativa dos teores de areia nos sedimentos de algumas estações. Porém, esta variação não é atribuída à atividade de perfuração do poço *Eagle*, mas sim, a um provável fluxo gravitacional de massa ocorrido após a realização do Cruzeiro I. A atividade de perfuração exerceu baixa influência na granulometria, mesmo com a presença dos *cuttings*, pois são fragmentos de rochas sedimentares de baixo grau de litificação, que se desagregaram facilmente no momento da análise granulométrica.

Elevações significativas dos níveis de areia ocorreram em quatro estações de amostragem, duas na parte interna e duas na borda do cânion localizado ao sul do poço, indicando ser causada por um fluxo gravitacional de massa. Desta forma algum dos três processos pode ter ocorrido: 1 – Erosão do material lamoso depositado anteriormente,

com afloração de sedimentos mais grossos, integrantes de uma seqüência turbidídica anterior; 2 - Retrabalhamento com “lavagem” do material lamoso superficial, restando um material mais arenoso ou; 3 – Sedimentação de material arenoso transportado pelo fluxo de massa. As três hipóteses demonstram de maneira decrescente a condição energética do fluxo em questão, sendo erosional, intermediário ou deposicional, respectivamente.

O gráfico com os teores de areia de cada estação, bem como a distribuição destes na área de monitoramento referente ao Cruzeiro II encontram-se na figura 7.2.4. O efeito do fluxo gravitacional de massa sobre as propriedades dos sedimentos consiste em um terceiro impacto a ser analisado, juntamente com o descarte de FBS e FBA, assim, o teor de areia é adotado como uma variável traçadora deste impacto.



**Figura 7.2.4.: Teores de areia nas estações de coleta (gráfico) e distribuição de areia na área de monitoramento durante o Cruzeiro II (mapa).**

Assim, entre os Cruzeiros I e II, identificou-se 3 eventos distintos, causadores de diferentes alterações sobre as propriedades dos sedimentos superficiais na área monitorada: 1 - O fluxo gravitacional de massa, cujo traçador é o teor de areia e seu limiar é 27,16%; 2 - A etapa FBA (com fluido de base aquosa) da limpeza do poço, cujo traçador é o Ba e seu limiar é a concentração de 316,2 ppm; 3 - A etapa FBS (com

fluido de base sintética) da perfuração do poço, com os n-alcenos entre C14 e C22 como indicadores, e a concentração de 1,0148 ppm como seu limiar.

Buscando o isolamento do efeito de cada uma das três interferências no meio, para se identificar as diferentes influências sobre cada componente dos sedimentos, se dividiu a área de monitoramento em sub-áreas (FBA, FBS e Cânion), classificando cada estação de acordo com as variáveis traçadoras no Cruzeiro II (tabela 7.2.1).

Para uma avaliação ainda mais sensível, buscando ressaltar alteração em outras variáveis nas áreas sob influência do FBA e FBS, criou-se outras duas sub-áreas, correspondendo às estações com maior elevação nas variáveis traçadoras. Assim se considerou estas sub-áreas como representadas pelas estações onde estariam as maiores concentrações de FBA e FBS, facilitando a identificação de possíveis componentes menores dos fluidos utilizados, diferentes dos componentes indicadores. Estas duas sub-áreas são chamadas de FBA+ e FBS+, cujas concentrações limites das variáveis traçadoras foram determinados arbitrariamente, sendo n-alcenos entre C14 a C22  $> 4,0$  ppm e Bário  $> 1.000,0$  ppm, respectivamente.

**Tabela 7.2.1.: Estações amostrais da área monitorada e classificação por sub-área.**

Distância do poço (m)	Estação amostral	Variáveis traçadoras e concentrações					Sub-área correspondente
		[Areia] > 27,16 %	[Ba] > 316,2 ppm	[Ba] > 1.000,0 ppm	[C14+C22] > 1,0148 ppm	[C14+C22] > 4,0 ppm	
50	1		X	X			FBA+
	2		X	X	X	X	FBS+
	3		X	X			FBA+
	4		X				FBA
	5		X	X	X	X	FBS+
	6		X	X	X		FBS
100	7		X	X			FBA+
	8		X	X			FBA+
	9		X				FBA
	10		X				FBA
	11		X		X		FBS
	12		X		X	X	FBS+
150	13		X		X		FBS
	14		X				FBA
	15		X				FBA
	16		X				FBA
	17		X				FBA
	18						SEM ALTERAÇÃO
	19						SEM ALTERAÇÃO
	20			X		X	FBS+
	21			X		X	FBS+
	22			X		X	FBS+
	23			X	X		FBA+
	24			X		X	FBS+
300	25		X		X	X	FBS+
	26		X				FBA
	27		X				FBA
	28		X				FBA
	29	X					CANION
	30*	-	-	-	-	-	CÂNION
	31	X	X				CANION
	32		X				FBA
	33	X	X		X	X	FBS+
	34		X				FBA
	35		X				FBA
	36		X		X	X	FBS+
500	37		X		X		FBS
	38		X				FBA
	39						SEM ALTERAÇÃO
	40		X				FBA
	41		X				FBA
	42		X				FBA
	43		X				FBA
	44						SEM ALTERAÇÃO
	45	X					CÂNION
	46		X		X	X	FBS+
	47		X				FBA
	48						SEM ALTERAÇÃO

\* Estação 30 não coletada durante o Cruzeiro II.

Observa-se na tabela 7.2.1, que muitas das estações apresentam mais de uma variável traçadora acima dos limites estabelecidos para delimitação das áreas de influência. Como o bário foi utilizado tanto no FBA quanto no FBS, o que determinará a sub-área pertencente das estações com concentrações de bário maiores que 316,2 ppm será a presença ou ausência de concentrações maiores que 1,0148 ppm de n-alcenos entre C14 a C22. Este sistema também é justificado pois o uso de FBS ocorreu posteriormente ao uso de FBA, assim, sobrepondo-se os efeitos.

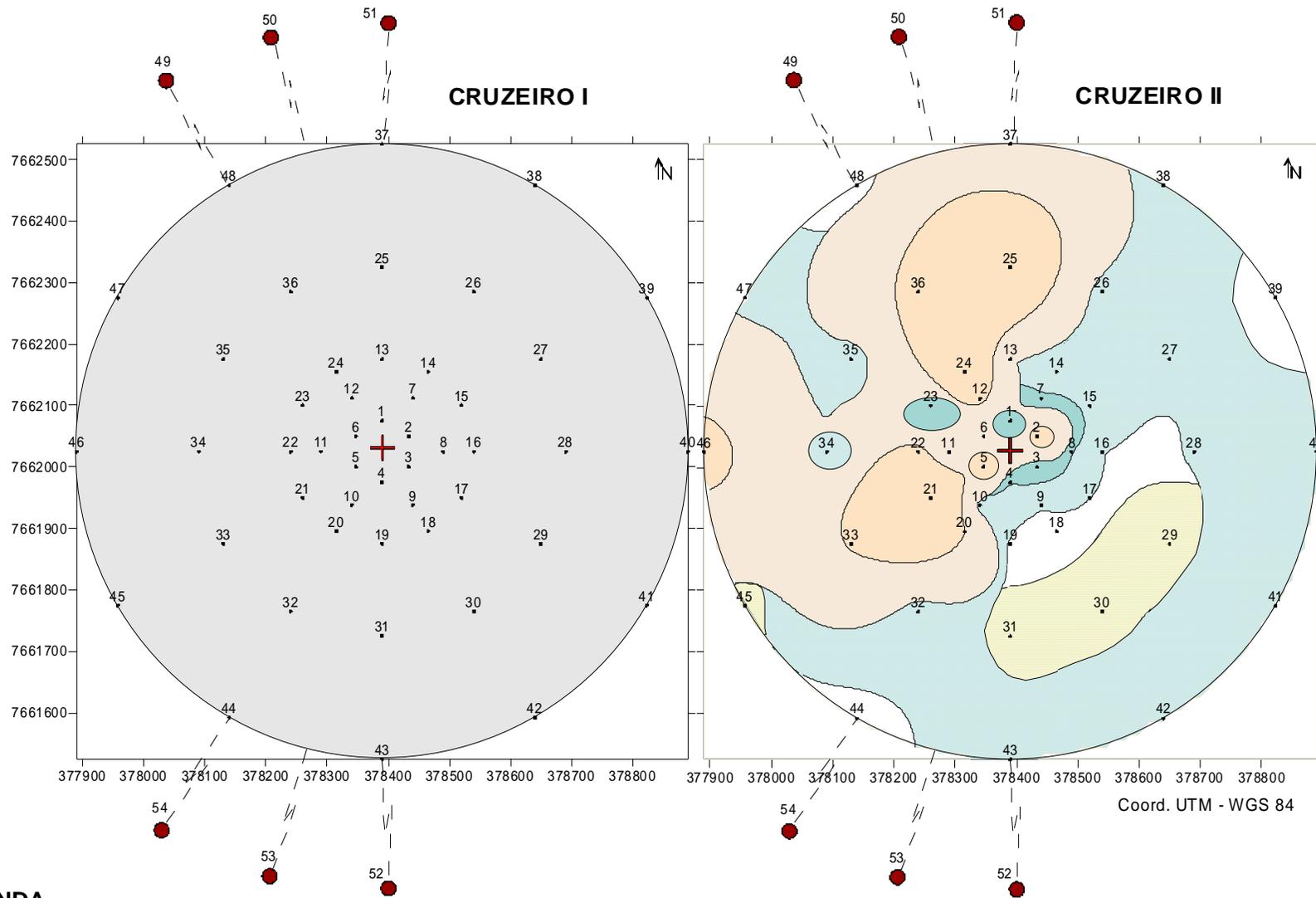
A data do uso de cada tipo de fluido de perfuração é conhecida e apresentada na figura 6.2, porém, a data da ocorrência do fluxo gravitacional de massa é desconhecida. Com o esquema exposto na tabela 7.2.1 observa-se outras duas situações de estações com sobreposição de sub-áreas. A estação 33 apresenta concentrações elevadas para as três variáveis traçadoras, inclusive acima de 4,0 ppm para C14 a C22, enquanto que a estação 31 apresentou resposta apenas das variáveis areia e bário. Com isso pode-se interpretar que o fluxo gravitacional de massa, que elevou os níveis de areia nas estações internas ao cânion, ocorreu antes da perfuração do poço, porém depois do Cruzeiro I, entre os dias 24/04/2001 e 02/06/2001, sendo sobreposta pelo FBS e FBA nestas estações.

Do contrário, se o fluxo gravitacional ocorresse após a perfuração do poço, os *cuttings* com FBA ou FBS seriam removidos ou recobertos pelo material arenoso na área do cânion.

Na interpretação para a classificação destas estações quanto à respectiva sub-área, considerou-se a estação 33 como pertencente à sub-área FBS+ devido aos altos níveis de hidrocarbonetos (acima de 4,0 ppm), e a 31 como pertencente à sub-área Cânion, devido aos altos níveis de areia e baixas concentrações de bário, muito próximas do limiar.

A estação 30 não foi coletada durante o Cruzeiro II, então, para sua classificação, utilizou-se o resultado da interpolação dos dados de teores de areia, utilizando-se, também, de interpretação geológica, seguindo o traçado do cânion.

Com a sobreposição em ordem cronológica das interpolações (Kringagem), realizada para os dados de cada uma das variáveis traçadoras, chegou-se a distribuições das sub-áreas (Cruzeiro II) apresentadas na figura 7.2.5, indicando suas áreas de influência.

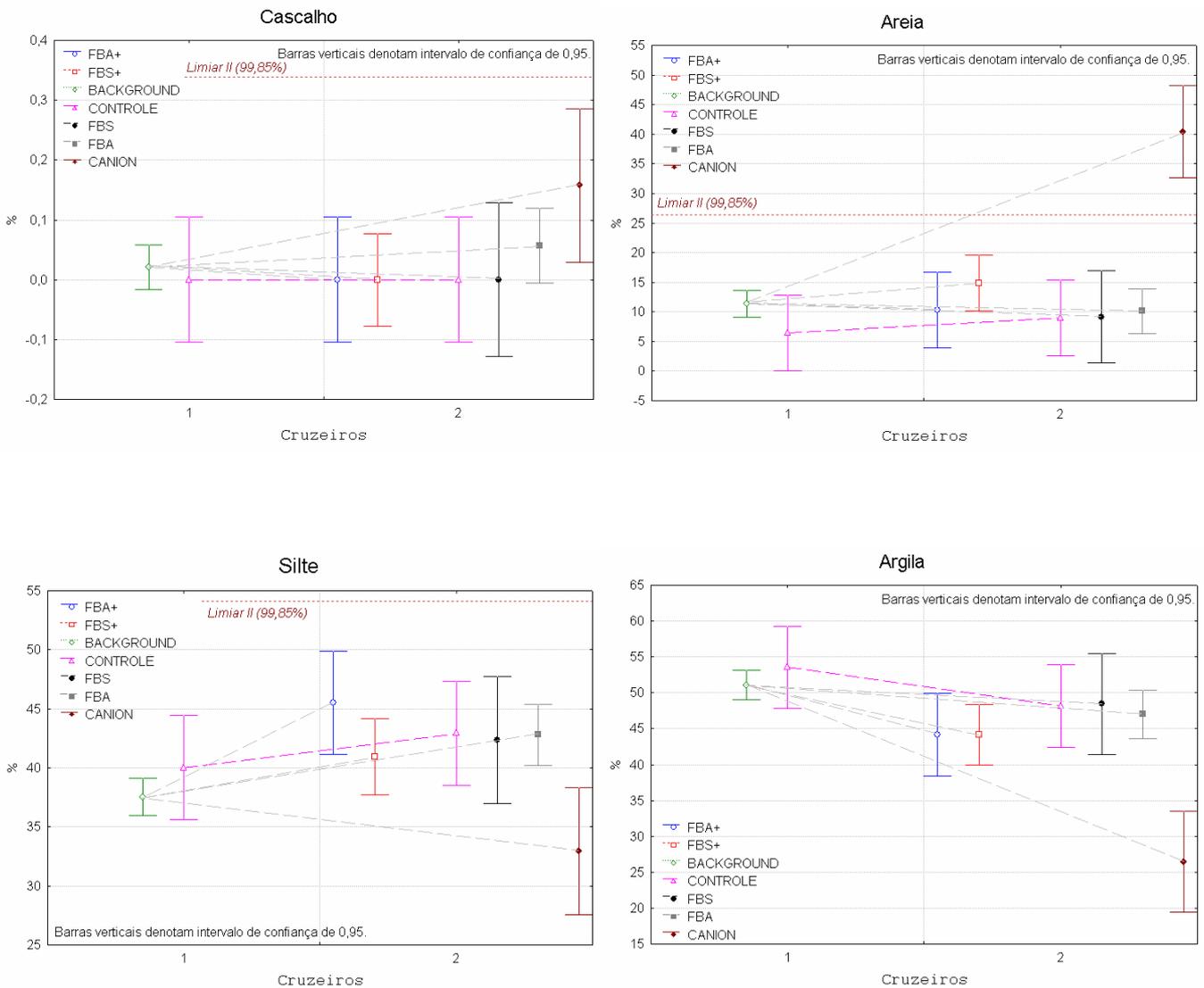


**LEGENDA**

- Estações controle
- ⊕ Poço Eagle
- Área de monitoramento Cruzeiro I - Background
- Sub-área sem alteração  
Indicadores abaixo do Limiar II
- Sub-área Cânion  
Efeito fluxo de massa  
Indicador:  $[Areia] > 27,16\%$
- Sub-área FBS  
Indicador:  $[C14-C22] > 1,0148 \text{ ppm}$
- Sub-área FBS+  
Indicador:  $[C14-C22] > 4,0 \text{ ppm}$
- Sub-área FBA  
Indicador:  $[Ba] > 316,2 \text{ ppm}$
- Sub-área FBA+  
Indicador:  $[Ba] > 1.000 \text{ ppm}$

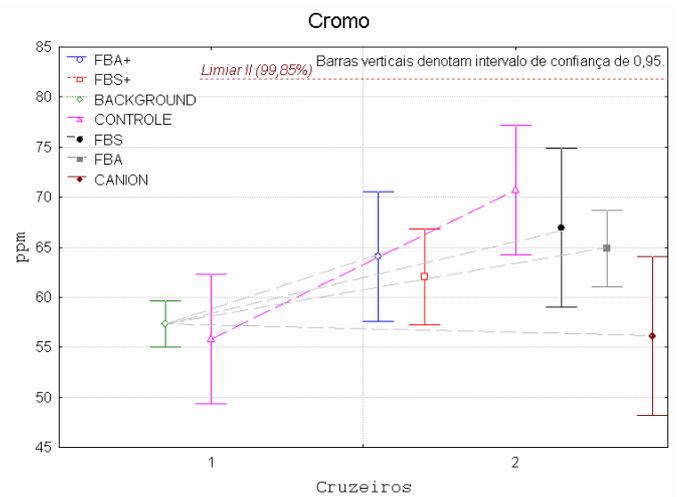
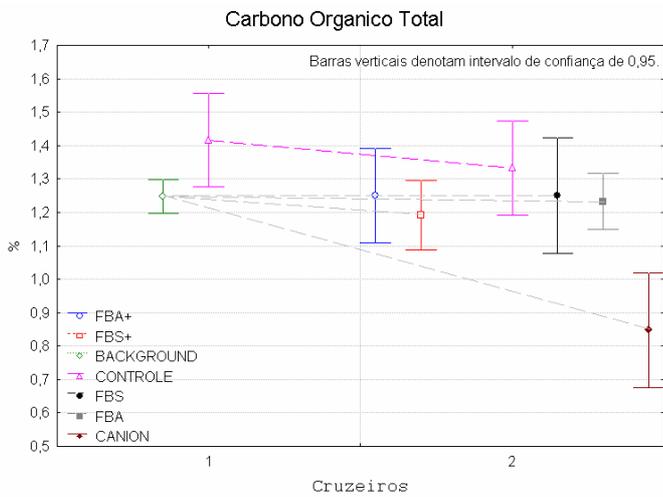
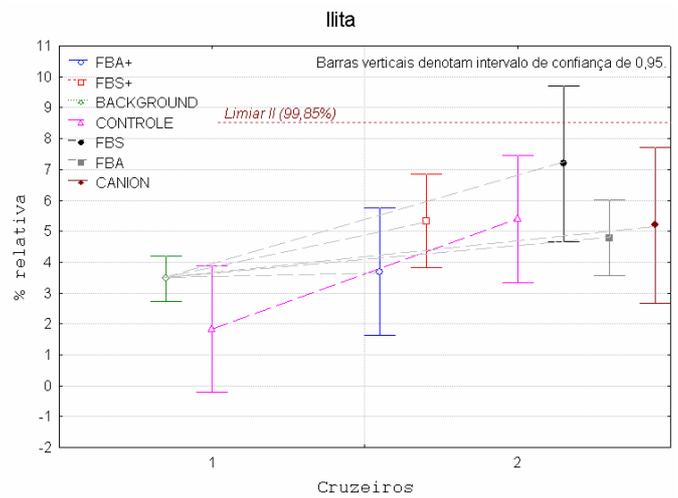
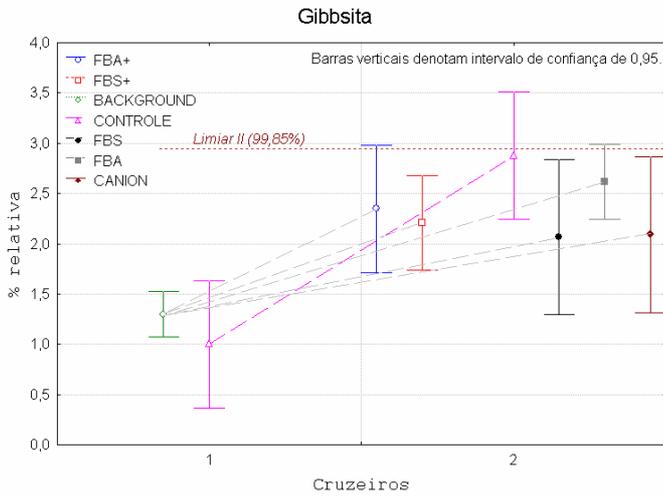
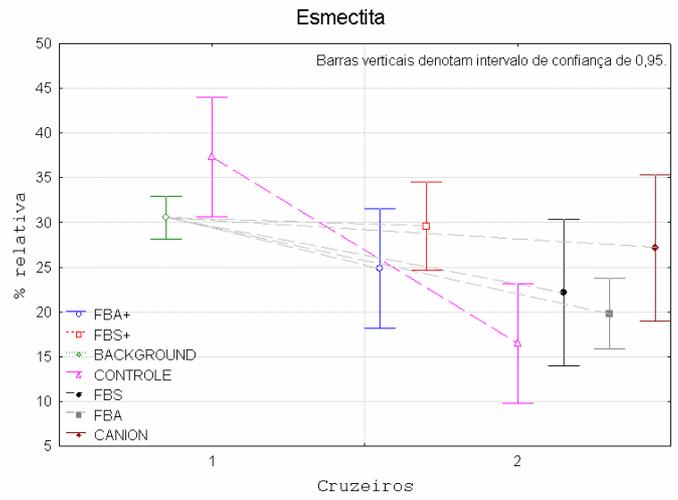
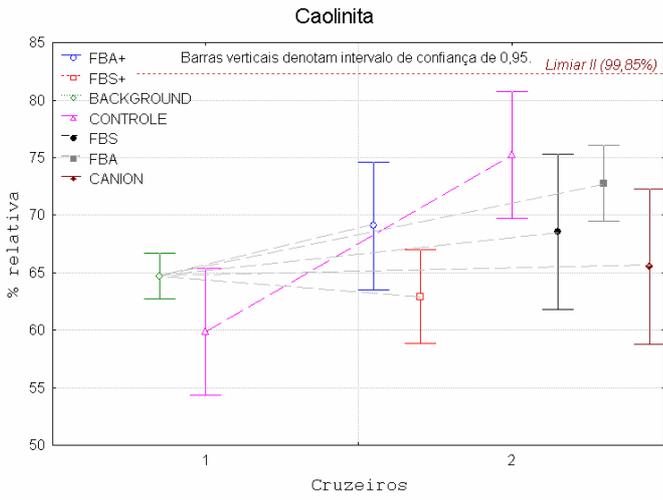
**Figura 7.2.5.: Esquema das áreas de estudo quanto às estações controle, área de *background* (Cruzeiro I) e sub-áreas (Cruzeiro II).**

Esta compartimentação da área de monitoramento possibilitou que cada uma das variáveis deste estudo fosse analisada comparativamente entre os Cruzeiros I e II e entre as áreas de influência de cada uma das interferências identificadas – fluxo gravitacional, FBA e FBS. A figura 7.2.6 inclui 68 gráficos distribuídos nas próximas páginas e apresenta, individualmente, cada uma das variáveis e suas variações espaciais (controle/monitoramento/subáreas) e temporais (Cruzeiro I/Cruzeiro II) representando, pelas barras verticais, as faixas de concentrações num intervalo de confiança de 0,95.



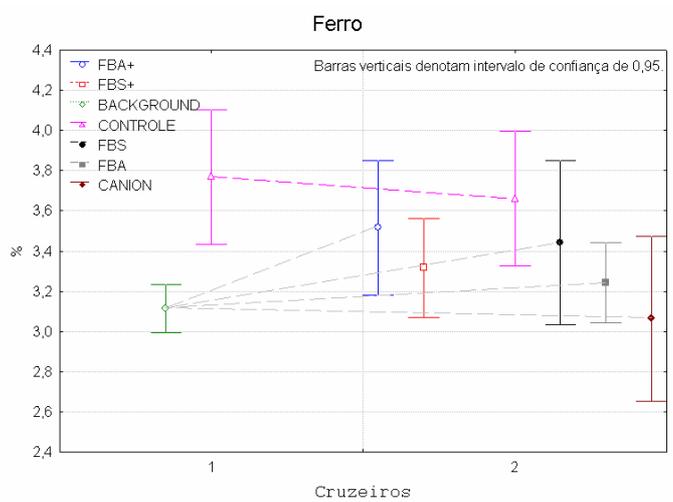
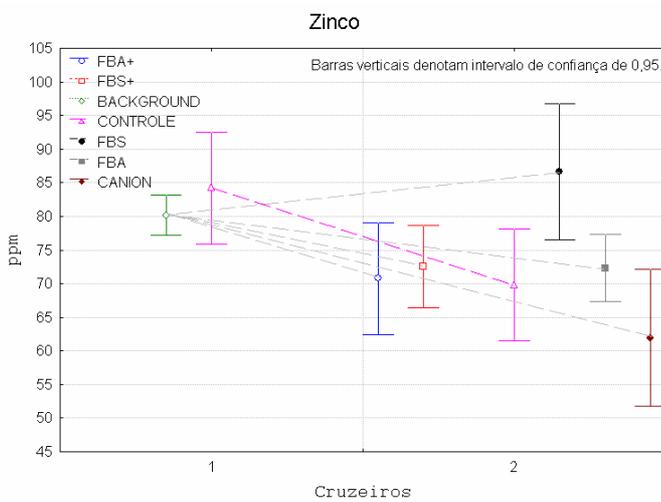
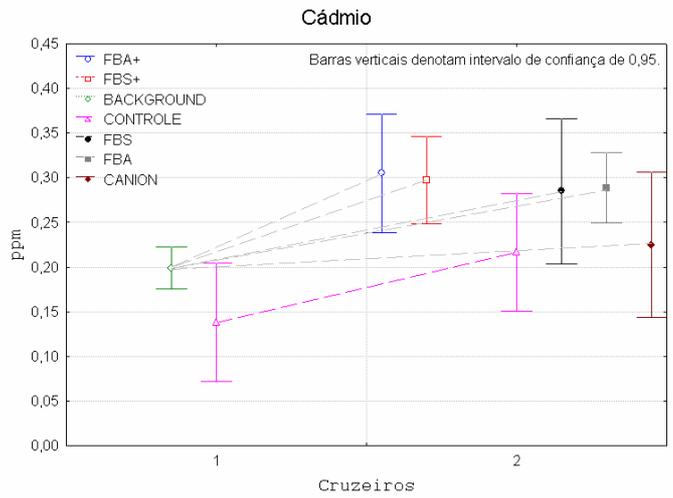
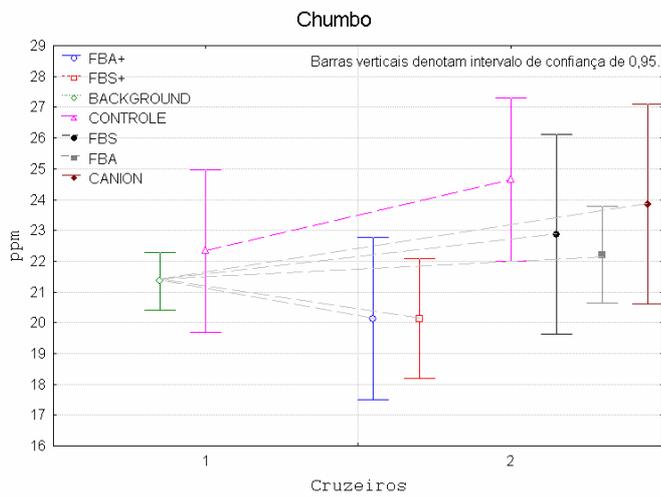
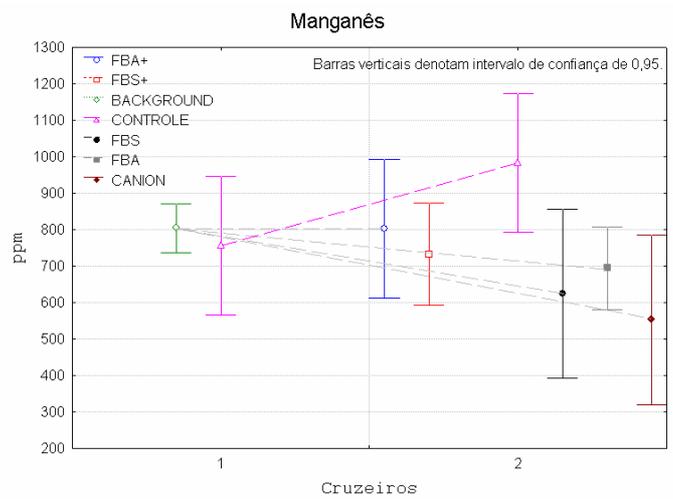
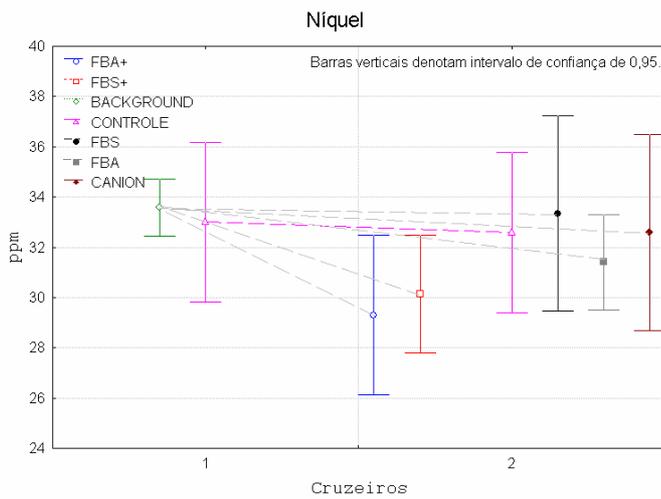
Continua

# Continuação



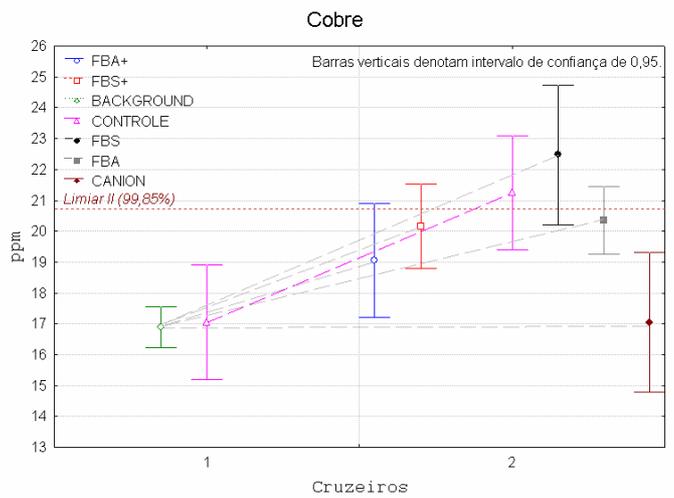
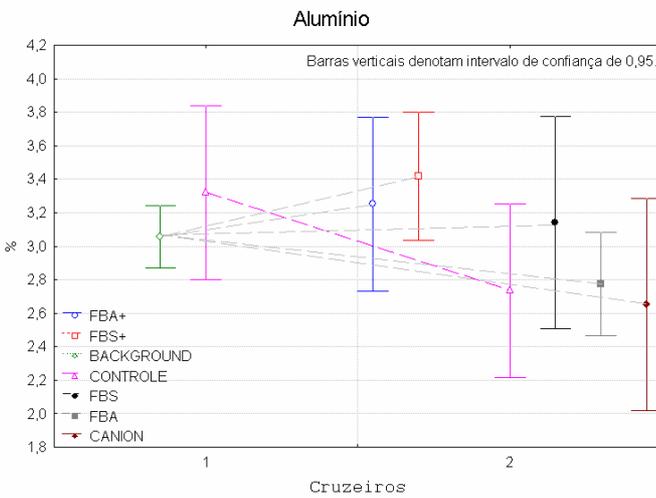
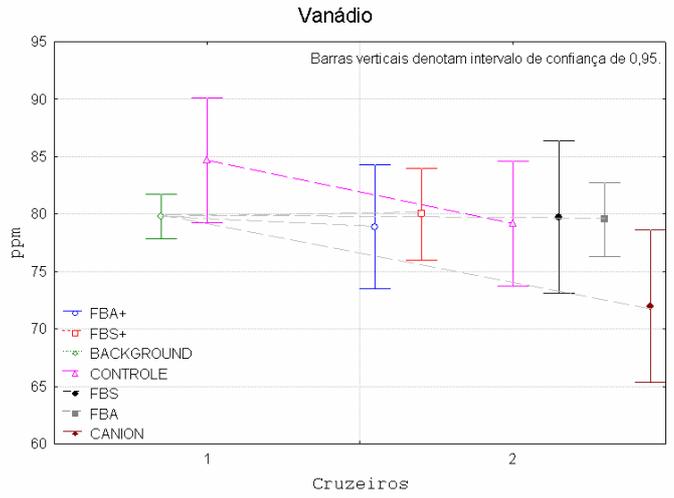
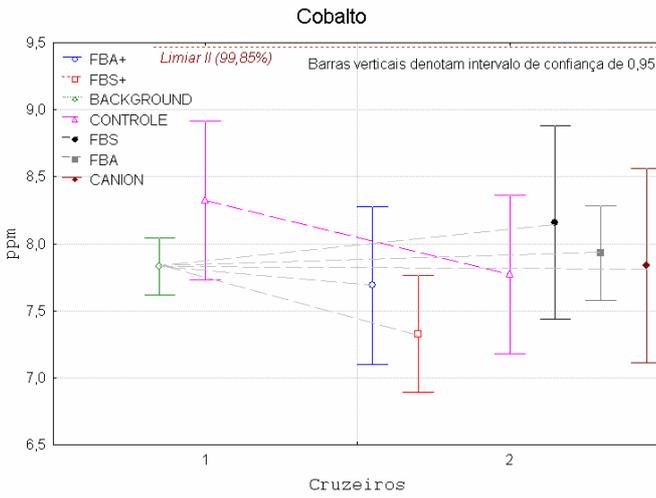
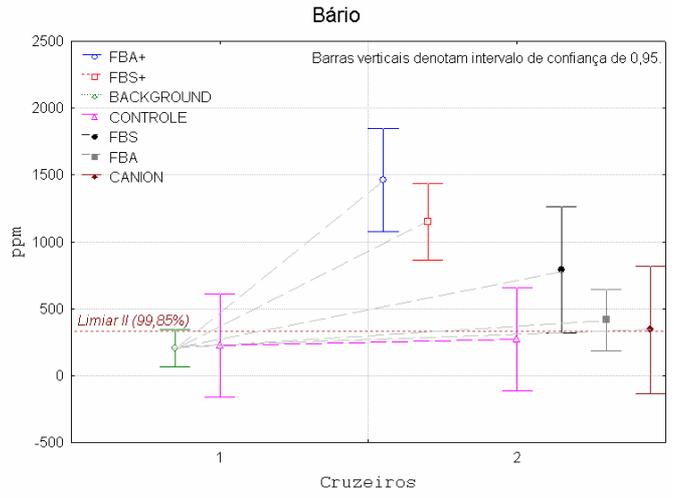
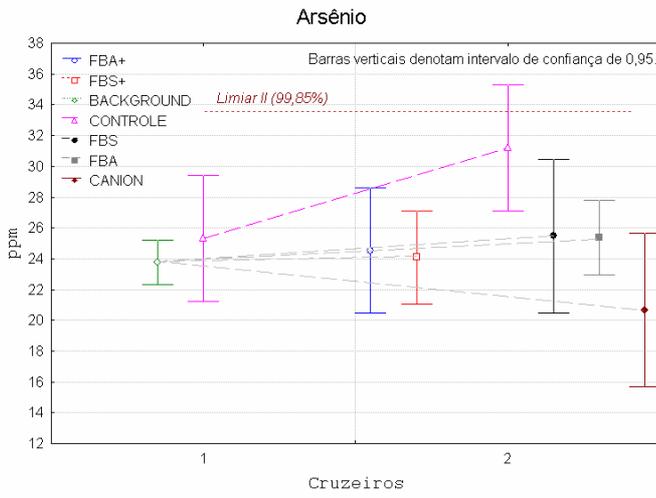
Continua

## Continuação



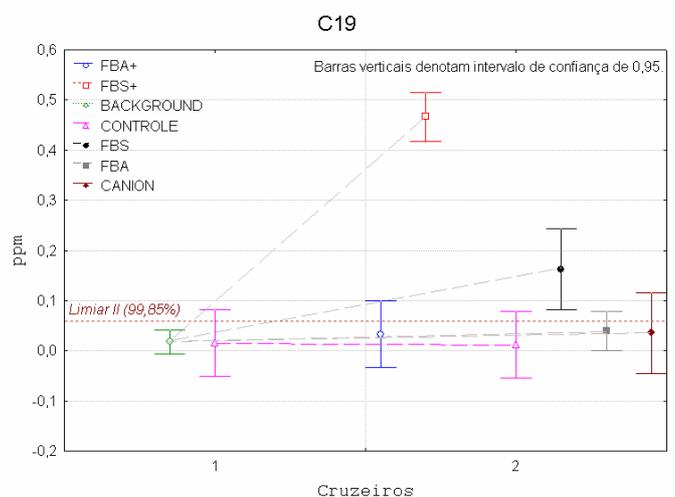
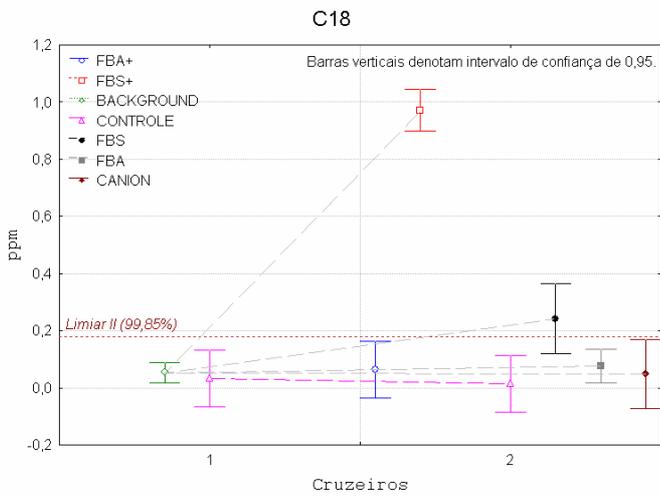
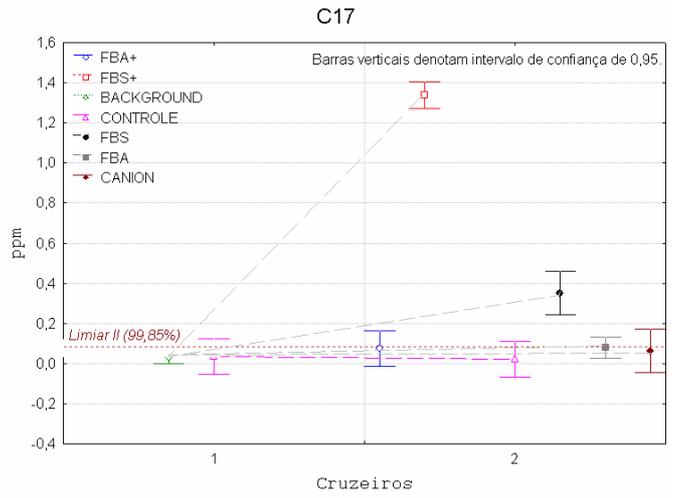
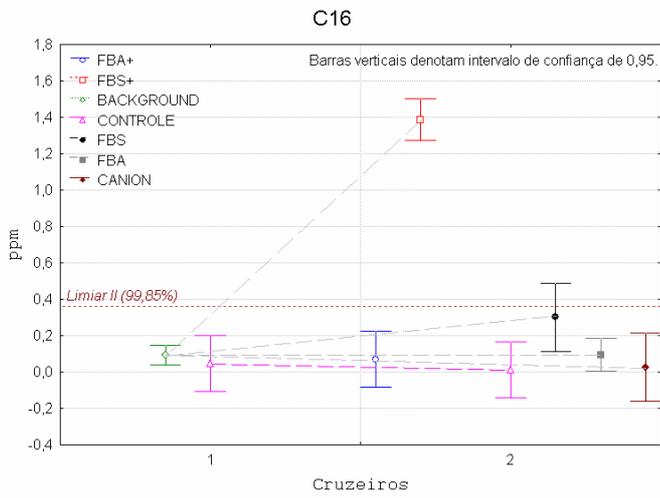
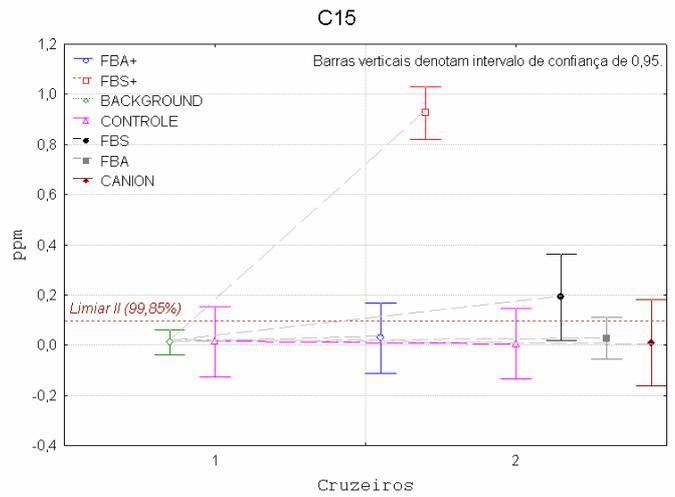
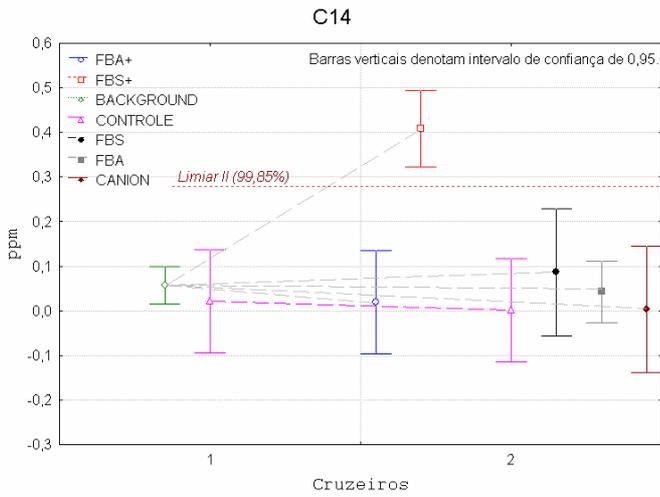
Continua

# Continuação



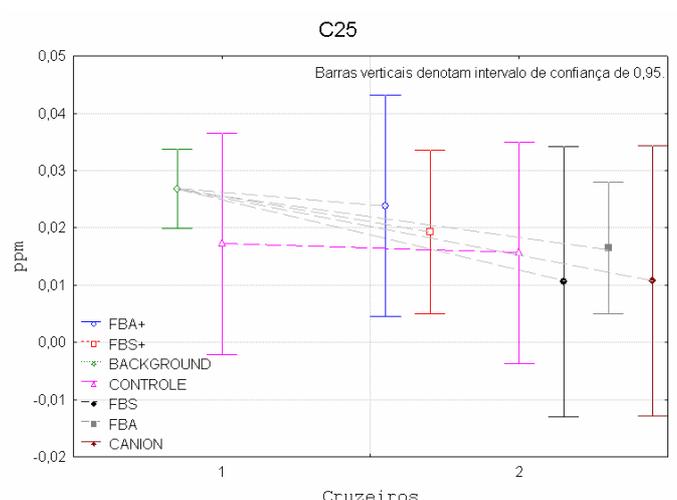
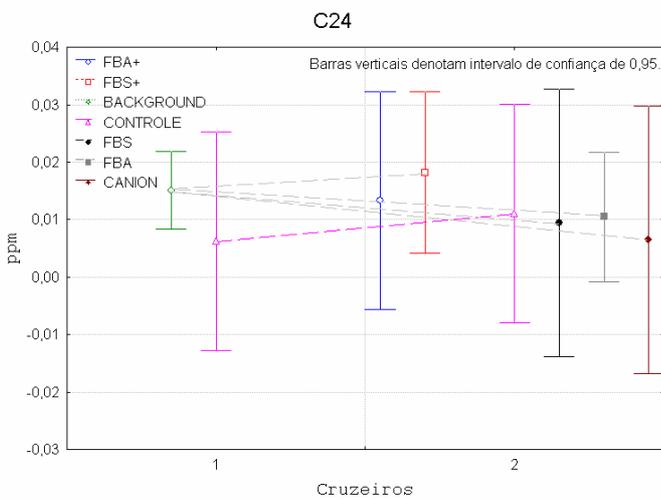
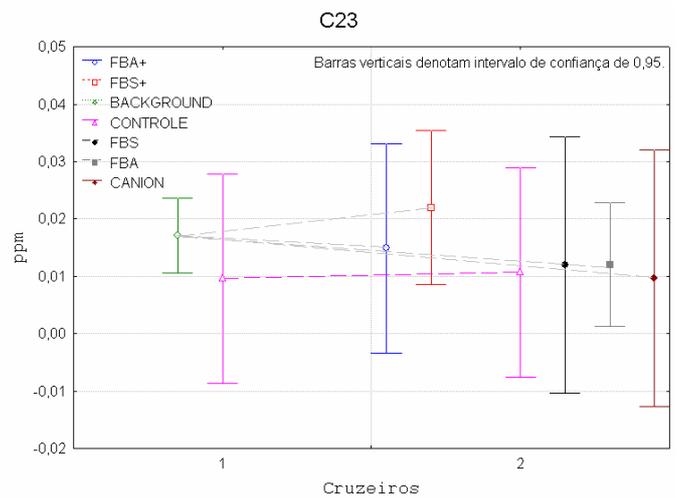
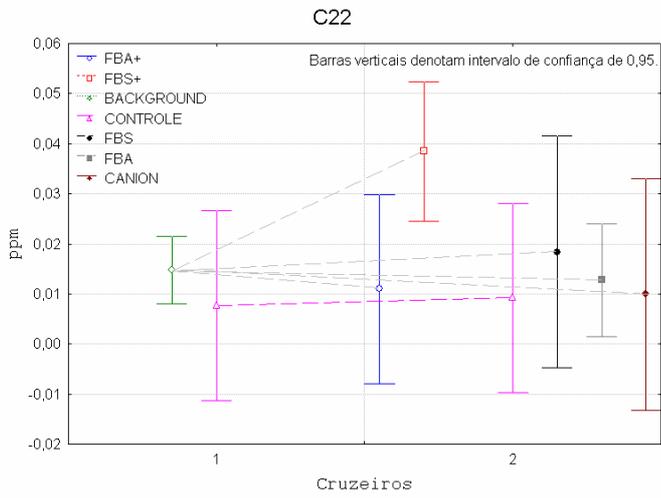
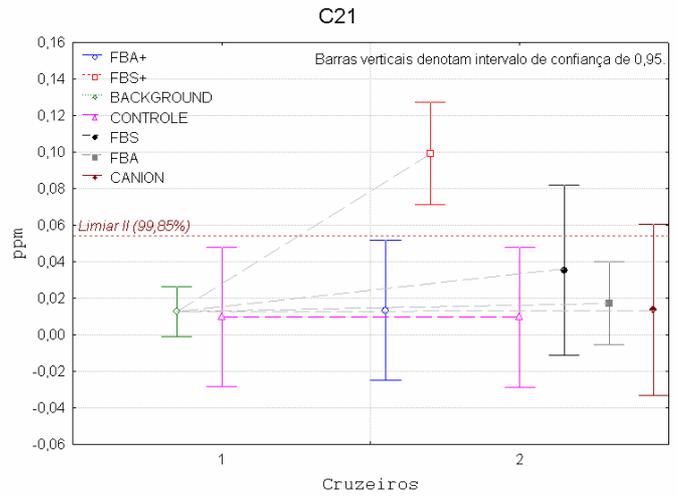
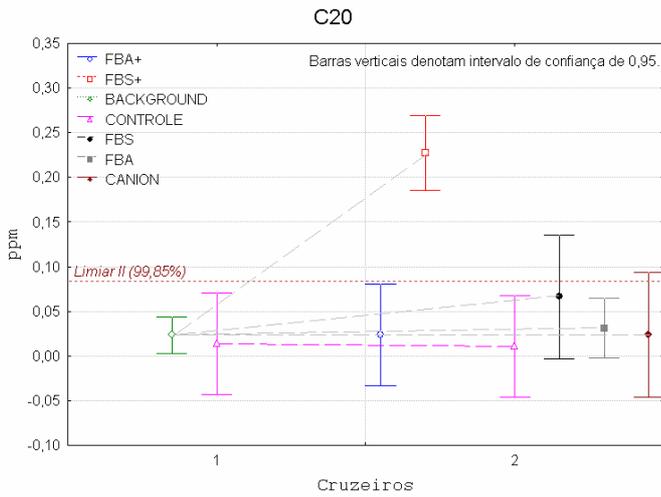
Continua

Continuação



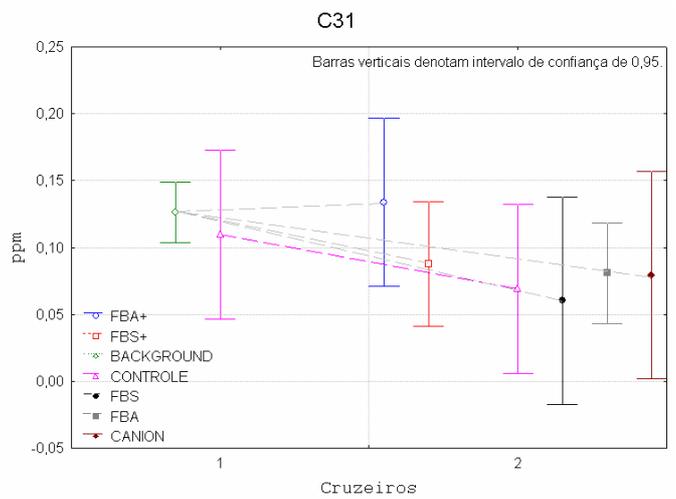
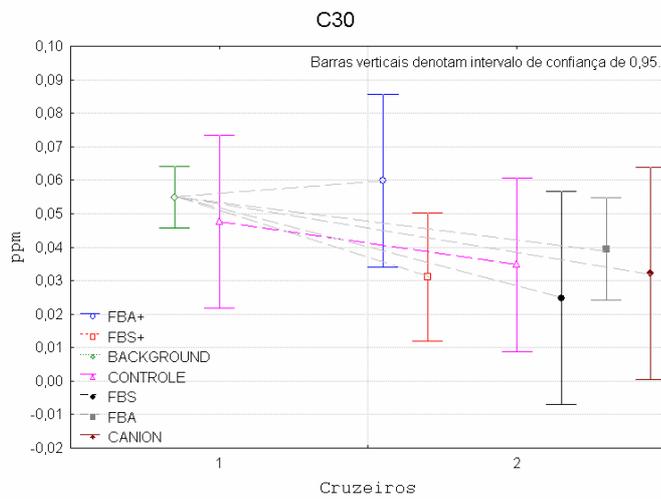
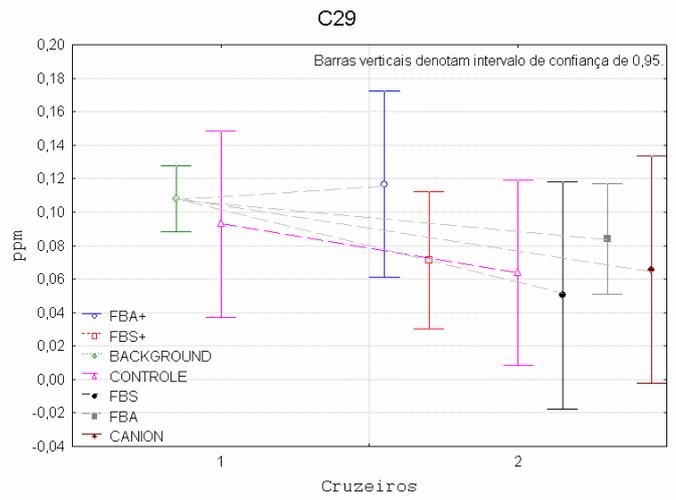
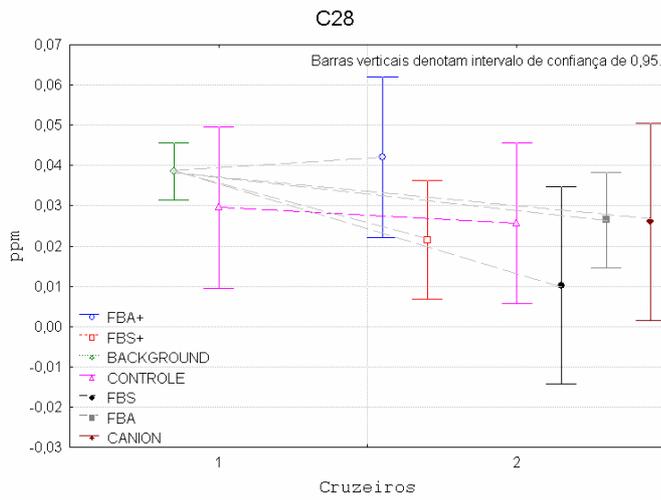
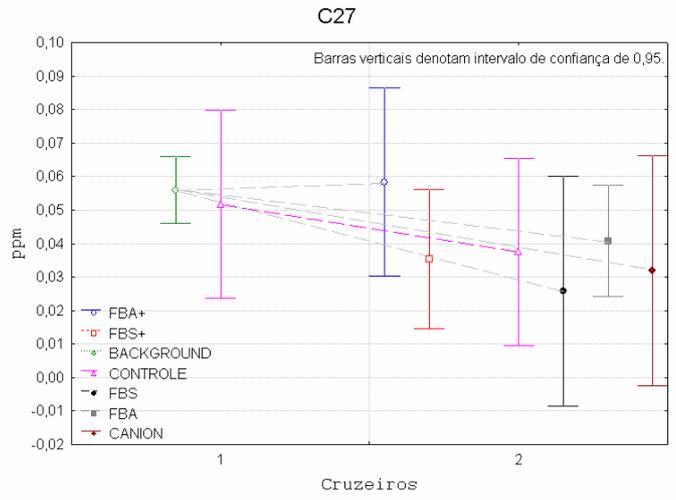
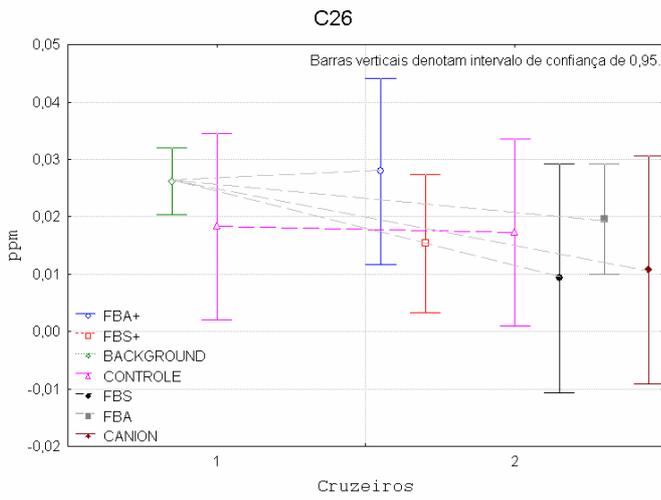
Continua

# Continuação



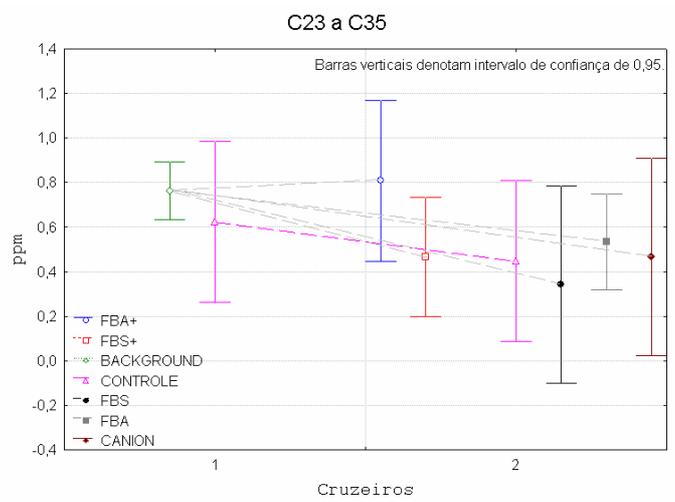
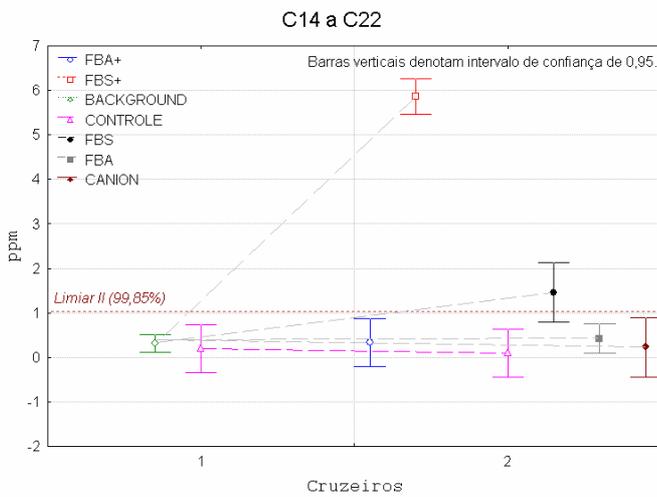
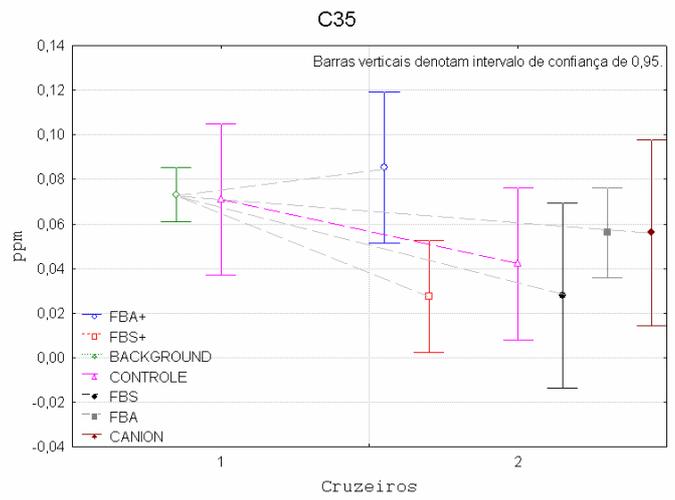
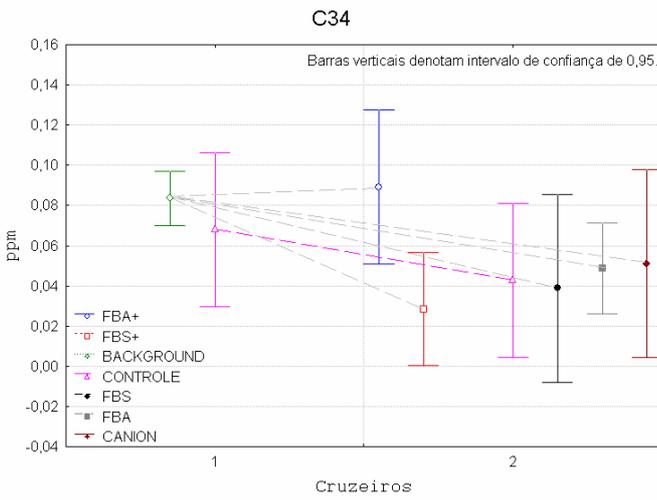
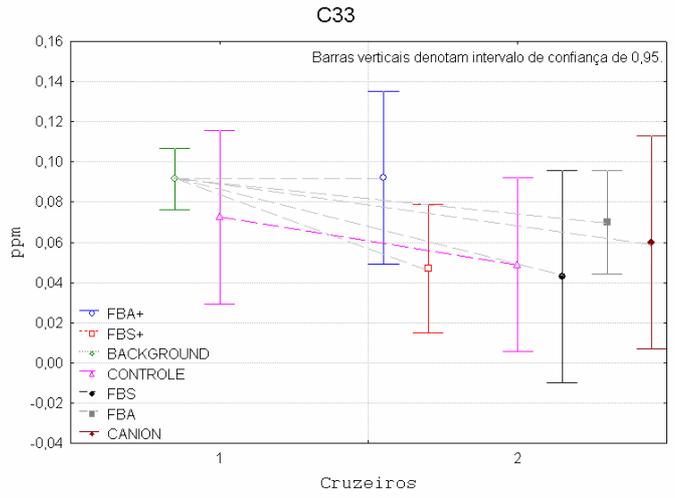
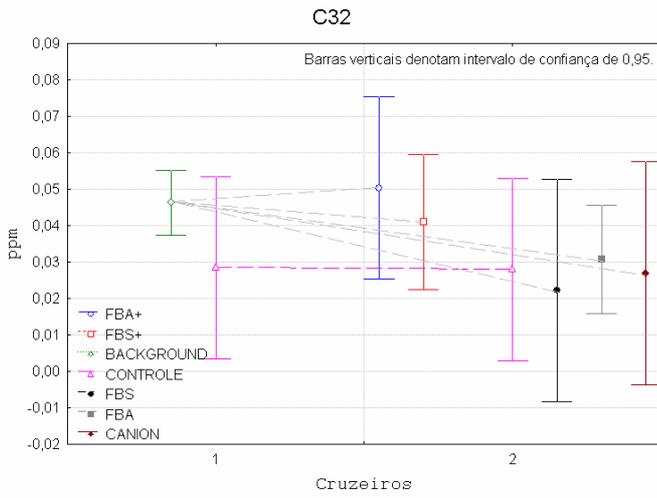
Continua

# Continuação



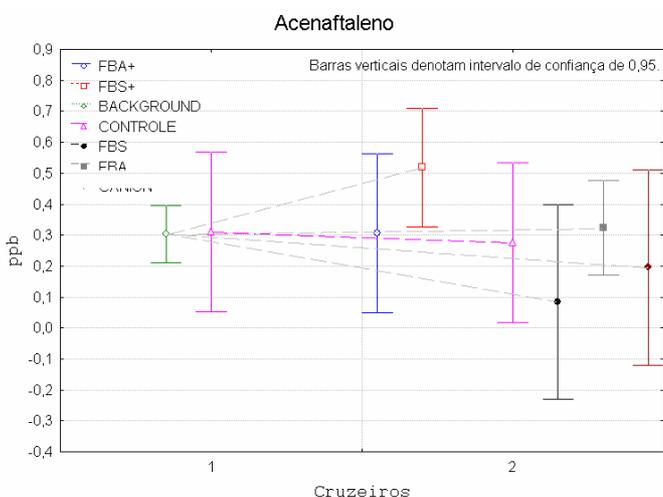
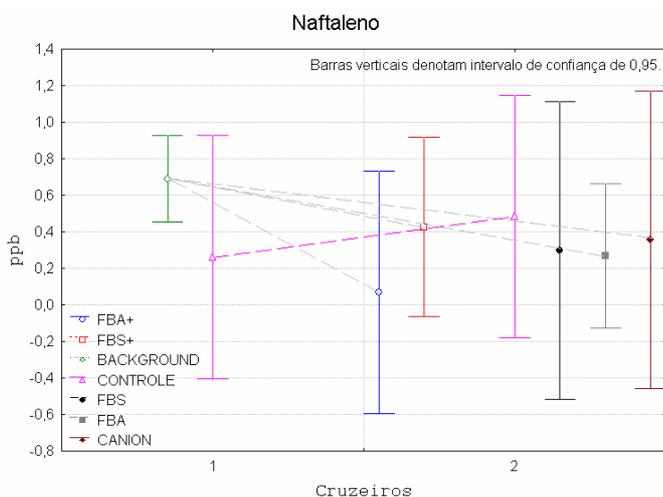
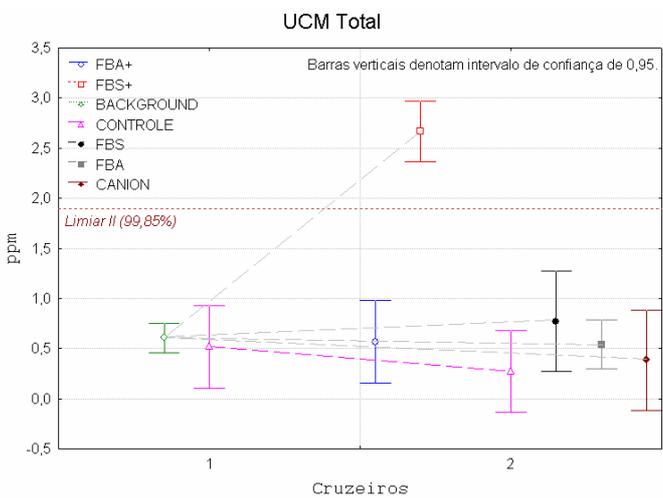
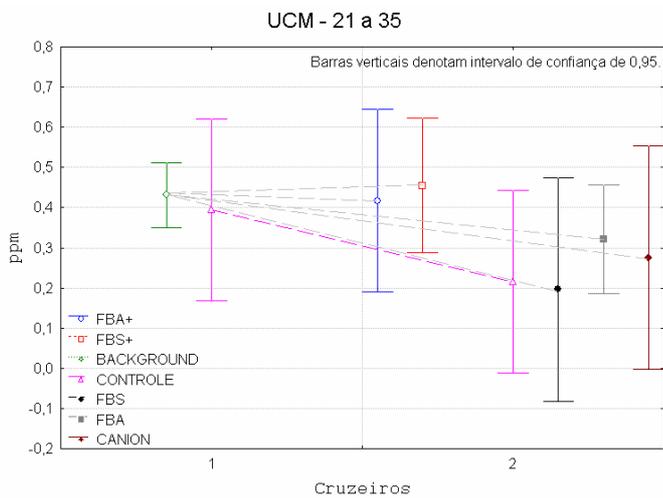
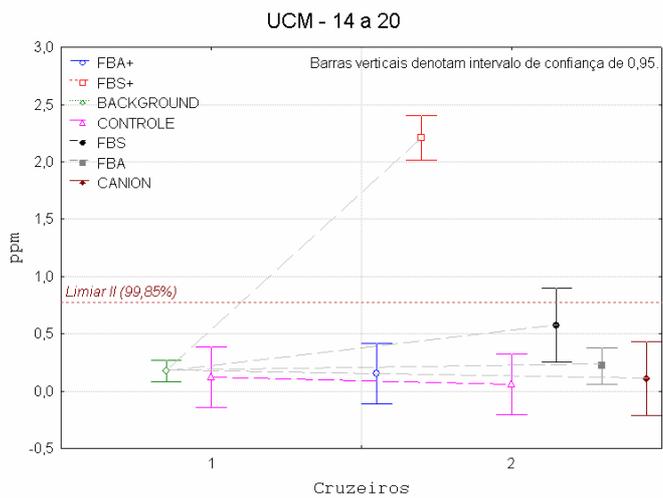
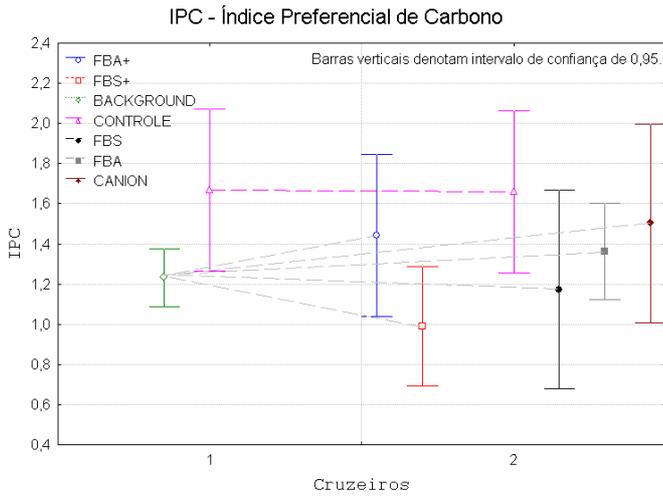
Continua

# Continuação



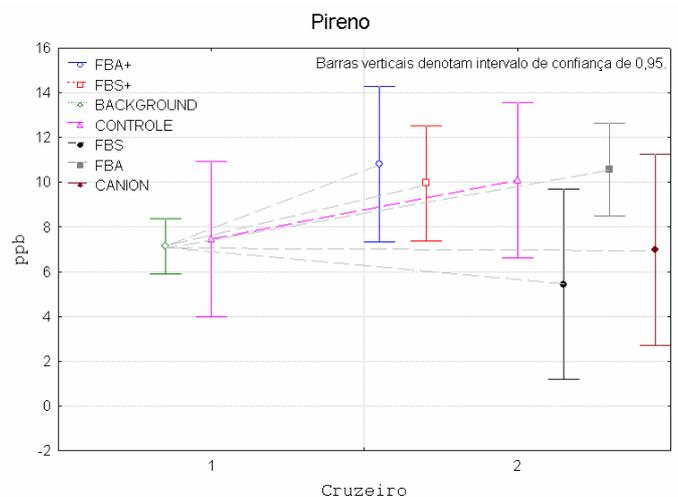
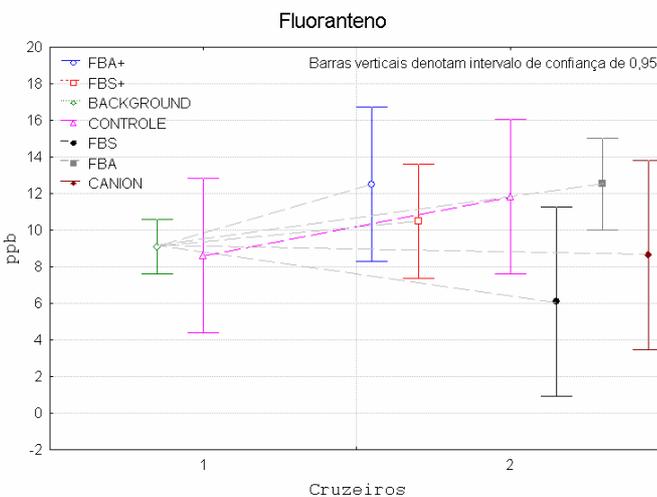
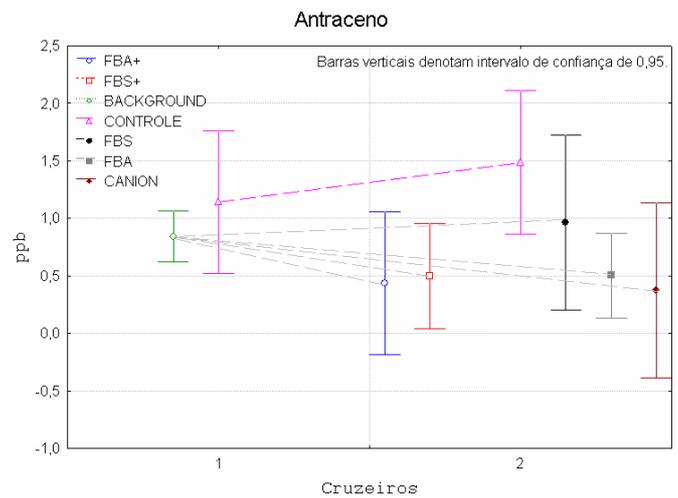
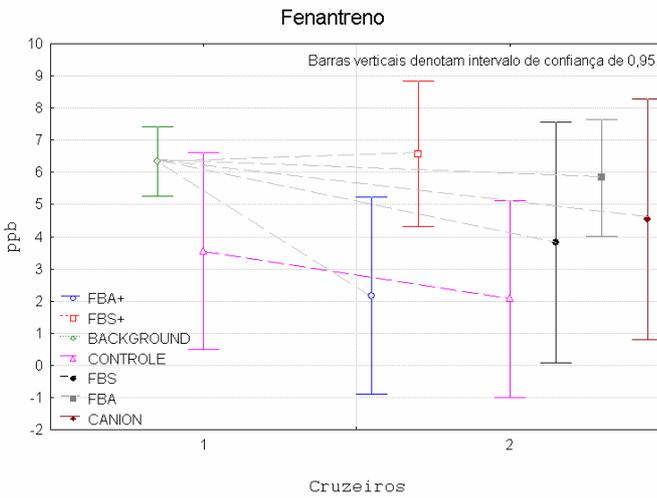
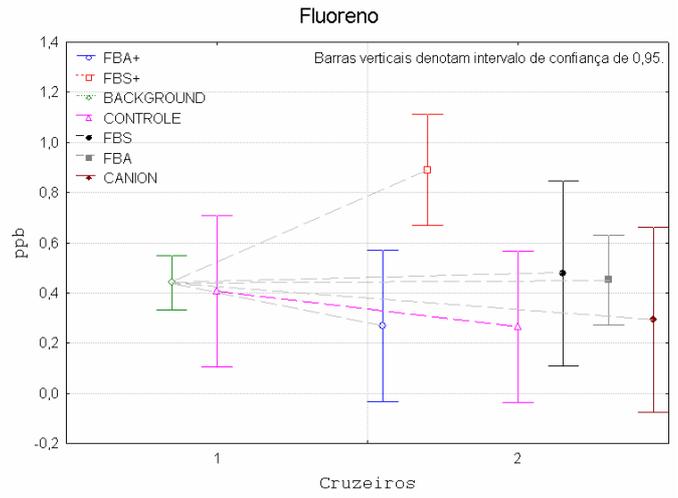
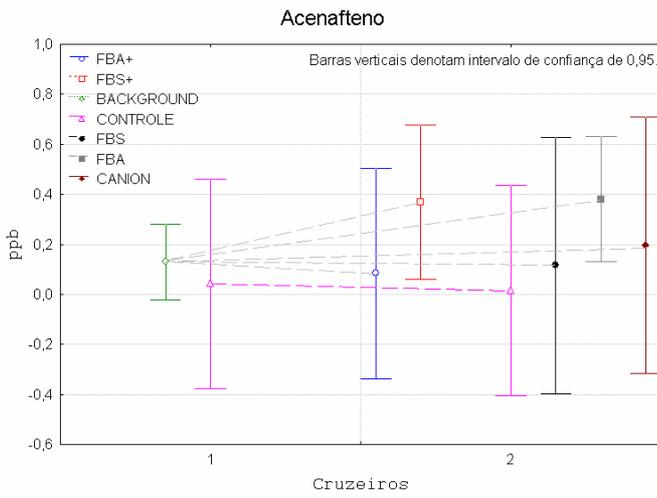
Continua

# Continuação



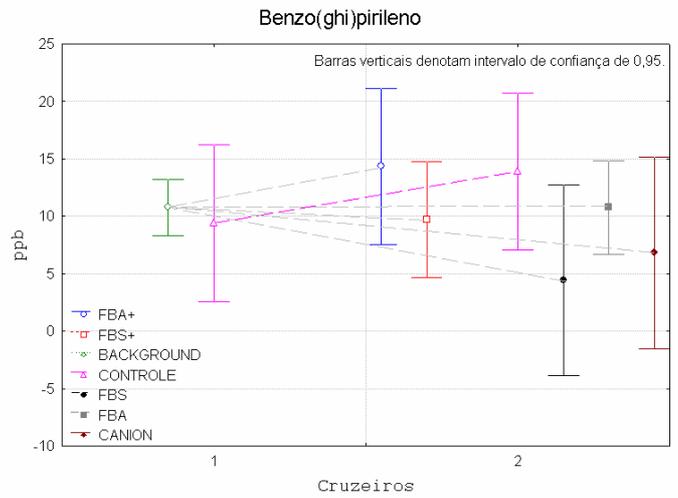
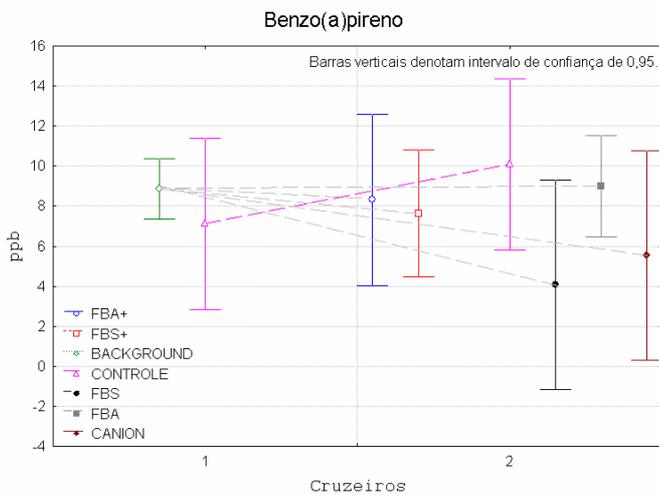
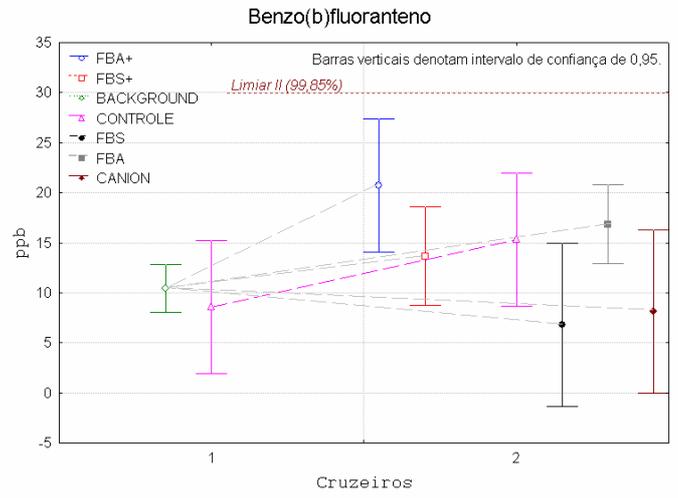
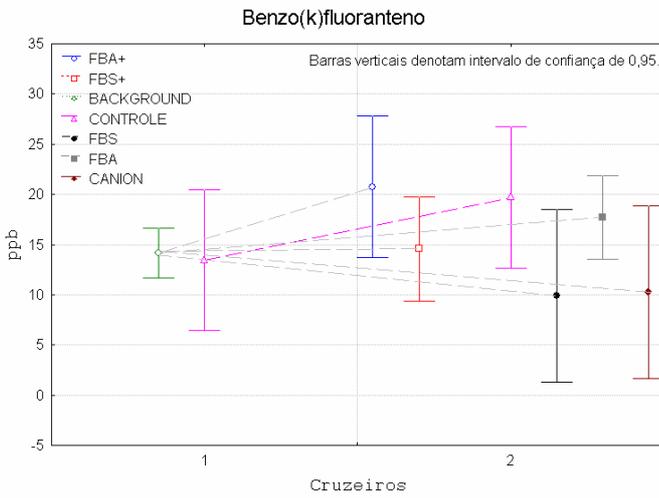
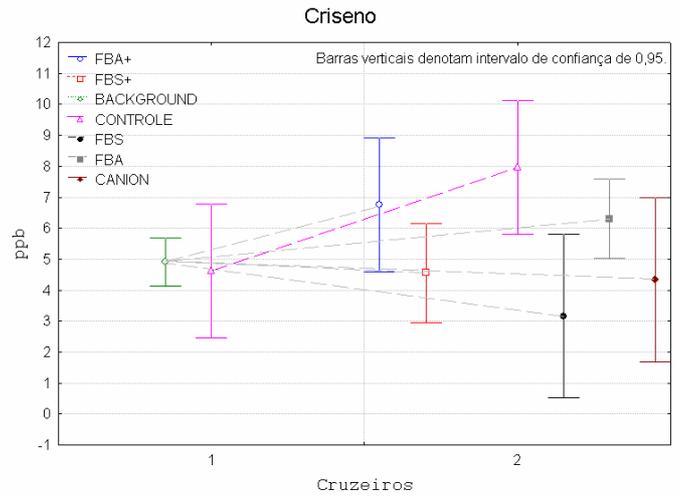
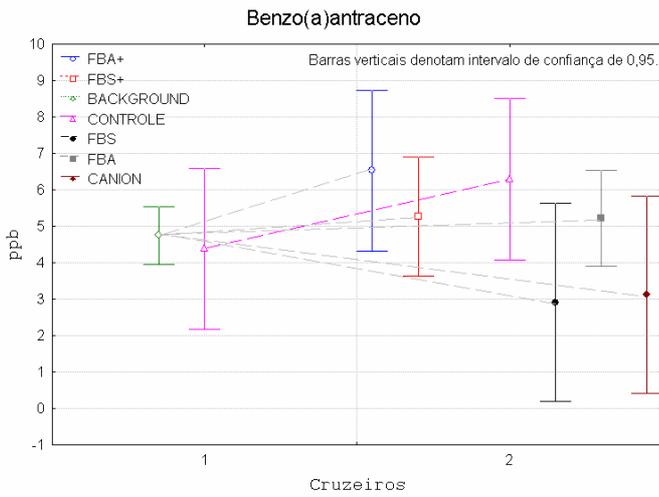
Continua

# Continuação



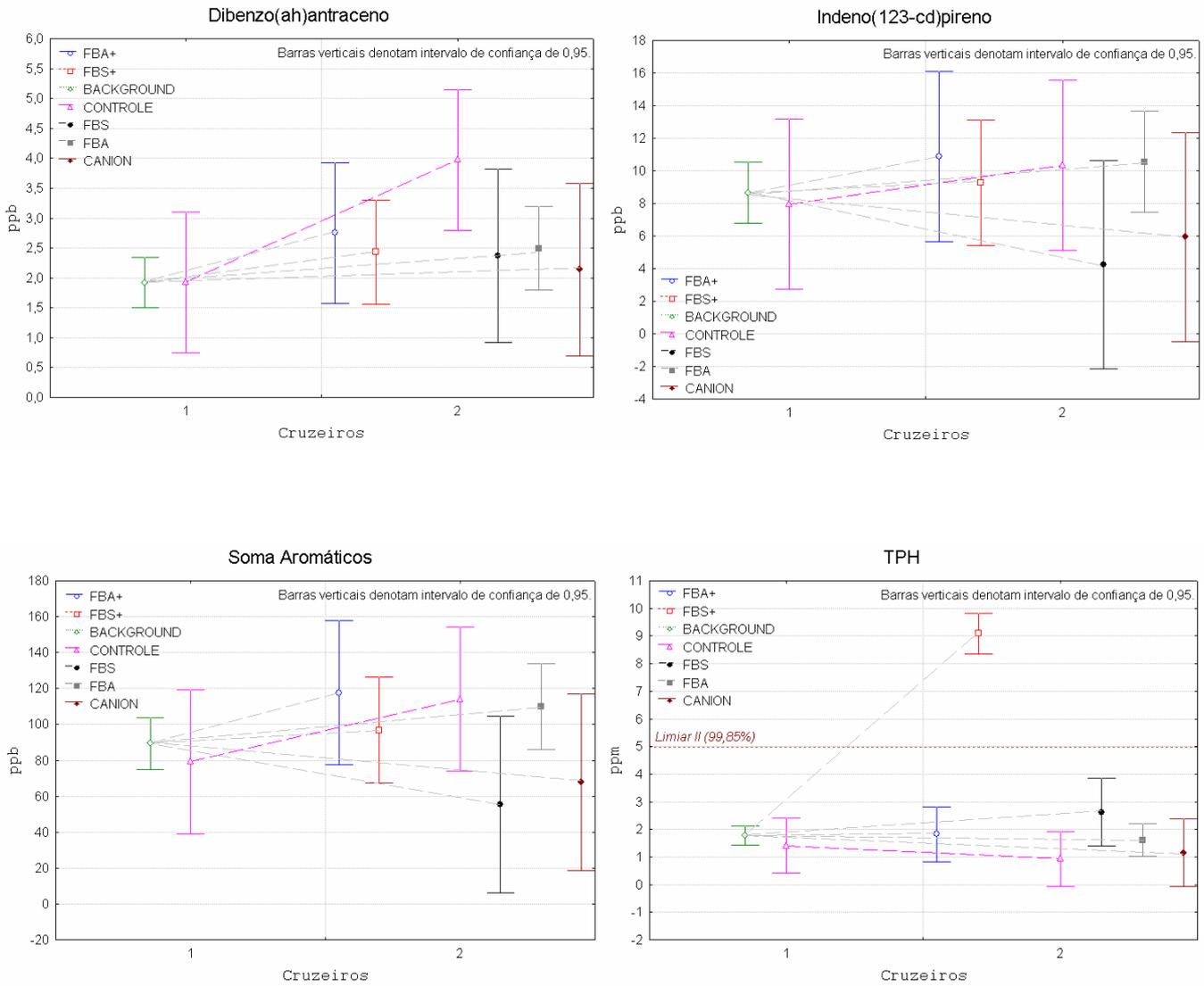
Continua

# Continuação



Continua

## Continuação



**Figura 7.2.6. Representação gráfica das variações espaço/temporais de cada variável para os Cruzeiros I e II.**

Os gráficos da figura 7.2.6 referentes à areia, bário e C14 a C22 mostraram que as variáveis traçadoras responderam muito bem à compartimentação das sub-áreas.

O gráfico da variável areia mostra o aumento de seus níveis de forma bastante significativa para a região do cânion, mantendo-se estável nas demais.

O Gráfico do bário também apresentou uma resposta bastante coerente, com sua maior elevação na sub-área FBA+, confirmando a região de maior concentração de fluido de base aquosa, seguida da sub-área FBS+. Apresentou também elevações de menor magnitude para as sub-áreas FBS e FBA.

O resultado encontrado para os n-alcenos entre C14 e C20 apresentou seu pico máximo na sub-área FBS+, região de maior concentração do fluido de base sintética, seguido da sub-área FBS. As demais sub-áreas não apresentaram elevações em seus níveis em relação a variável.

Esta resposta direta das variáveis traçadoras é esperada, pois foi com base nas mesmas que se subdividiu a área de monitoramento. Porém estes resultados vêm confirmar a eficiência das subdivisões feitas, podendo assim, confiar nesta abordagem para avaliação do comportamento das demais variáveis.

Entre as variáveis granulométricas, o cascalho e a areia apresentaram elevações na sub-área cânion, mantendo-se praticamente constantes nas demais sub-áreas. As granulometrias tamanho silte e argila apresentaram comportamento inverso, reduzindo suas concentrações na sub-área cânion. Este comportamento reflete a influência direta do fluxo gravitacional de massa sobre estas variáveis, fluxo este ocorrido dentro da área do cânion submarino.

Os gráficos referentes aos argilominerais tiveram suas variações mais significativas para as estações controle, com a elevação das porcentagens relativas de caolinita, illita e gibbsita, acompanhada pela diminuição dos níveis de esmectita. A variação nos níveis destes argilominerais acompanharam, de um modo geral, a variação nas estações de controle, porém, com menor magnitude de variação. Isto indica que a variação nos teores de argilominerais ocorreram por um fator de maior área de influência, externo à atividade de perfuração. Possivelmente, a alteração dos argilominerais foi causada pelo fluxo de sedimentos de águas mais rasas, com a elevação nos teores de areia restritos ao cânion, porém, com transporte e ressuspensão de sedimentos finos, gerando uma pluma, com sua sedimentação nas áreas adjacentes. A chegada de material de águas mais rasas explica também a elevação dos teores de caolinita e a redução dos teores de esmectita.

O carbono orgânico total variou significativamente apenas na sub-área do cânion, onde ocorreu redução dos seus teores. A alteração dos sedimentos nesta área, com elevação da fração arenosa é a causa atribuída a esta variação do COT.

Os gráficos dos metais, de um modo geral, apresentaram comportamentos semelhantes para a área de monitoramento e controle, mostrando a influência causada por uma

interferência externa à atividade de perfuração. Uma exceção a isso foi o bário, que respondeu diretamente à área de influência dos fluidos de perfuração utilizados.

Os gráficos relativos ao arsênio e aos metais cromo, cádmio, chumbo e cobre apresentaram elevações gerais em seus teores, tanto na área de monitoramento, quanto nas estações de controle. Estes metais, assim como o argilomineral caolinita, podem ter sido transportados a partir de áreas mais rasas e próximas ao continente pelo fluxo gravitacional, associados à fração lamosa que, ao entrar em suspensão, pode dispersar-se como pluma, sedimentando por uma ampla área. O chumbo e o arsênio já haviam sido identificados no capítulo 7.1.2 como elementos com enriquecimento significativo nos sedimentos da área de estudo. A plataforma continental ao norte da Bacia de Campos, próxima à área de estudo, recebe aporte de material sedimentar continental através dos rios Doce e Paraíba do Sul, entre outras fontes, podendo-se considerar até mesmo material sedimentar do Rio São Francisco, indicados pelos níveis de caolinita, conforme discutido no capítulo 7.1.2.

Nessa hipótese, os cânions submarinos, quando ativos pela ocorrência de fluxos gravitacionais de massa, passam a ser o agente de transporte de sedimentos de plataforma e talude superior, transportando, além dos sedimentos, alguma possível carga de contaminantes ali acumulada, para as regiões de maior profundidade, como o talude médio e inferior e a elevação continental.

Os gráficos referentes aos metais manganês, zinco, ferro, cobalto, vanádio e alumínio apresentaram pouca variação destes elementos, com uma tendência geral à estabilidade ou leve decréscimo para a maioria dos resultados, e pequena elevação dos níveis para poucas sub-áreas. No entanto, estas variações, quando existentes, foram constatadas também nas estações de controle.

O níquel permaneceu em níveis praticamente constantes, tanto para parte da área de monitoramento, quanto para as estações de controle, porém, seus níveis apresentaram uma queda nas áreas consideradas como de maior incidência do material de perfuração (FBS+ e FBA+), provavelmente devido ao recobrimento dos sedimentos pelo *cuttings*.

Alguns autores identificaram em seus estudos elevações significativas de metais associados ao bário nos fluidos de perfuração e nas pilhas de *cuttings* por eles estudadas. Phillips *et al.*, (1998) identificou a presença de As, Ag, Cd, Cr, Cu, V, Zn,

Hg, Ni e Pb associados à barita e outros minerais presentes em fluidos de perfuração. Breuer *et al.* (2004) mediu elevadas concentrações de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em acumulações de *cuttings* no Mar do Norte, enquanto Rezende *et al.* (2002) constatou elevações de Al, Cu e Ni em perfuração na Bacia de Campos.

Porém, diferentemente do que é apresentado na bibliografia consultada, o presente estudo não constatou alterações significativas para os elementos metálicos analisados (exceto bário), que tenham sido causadas pelos fluidos de perfuração.

Os gráficos referentes aos hidrocarbonetos alifáticos mostraram dois grupos de variáveis com comportamento distintos. Todos os n-alcanos entre C14 e C22, individualmente e agrupados, juntamente com a UCM - 14 a 20 e a UCM total tiveram seus níveis bastante elevados após a perfuração na sub-área FBS+ e, secundariamente, em menores níveis, na área FBS, por consequência da presença destes componentes no fluido sintético. Nas demais áreas estas variáveis permaneceram praticamente inalteradas. Os n-alcanos entre C23 e C35 demonstraram uma leve tendência de redução de suas concentrações, sugerindo assim, uma diluição por material da perfuração, causando recobrimento dos sedimentos.

Esta resposta visualizada individualmente para cada n-alcano demonstra que a variável traçadora do FBS (n-alcanos C14 a C22) é adequada quanto ao intervalo de carbono adotado.

O gráfico referente ao índice preferencial de carbono (IPC) mostra que a sub-área FBS+ apresentou um valor de IPC com média igual a 1, valor típico de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos petrogênicos. A sub-área FBS também teve seus valores próximos a 1, enquanto as demais sub-áreas mantiveram-se próximas do *background* da área (> 1, com predomínio de n-alcanos ímpares).

Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os gráficos apresentaram duas tendências gerais. Os HPAs naftaleno, acenafteno, fenantreno, benzo(a)pireno, benzo(ghi)pirileno e indeno(123-cd)pireno mostraram certa constância em seus níveis antes e após a perfuração, tanto para a área de monitoramento quanto para as estações controle.

Um outro grupo de HPAs, composto pelo antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e

dibenzo(ah)antraceno, teve suas concentrações elevadas, inclusive nas estações controle, tendo por origem alguma influência externa, independente da perfuração do poço e dos fluidos descartados.

O fluoreno e o acenaftaleno apresentaram um comportamento distinto, mantendo-se estáveis ou inferiores aos níveis encontrados para o background e estações de referência, porém, apresentando uma elevação bastante significativa na sub-área FBS+, referente à região da área de monitoramento mais afetada pelo fluido de base sintética. Desta forma considera-se a hipótese do fluoreno e do acenaftaleno terem seus níveis elevados, devido à sua possível presença junto ao fluido de base sintética, sendo os únicos HPAs que apresentaram este comportamento.

A soma dos aromáticos analisados reflete uma subida geral de seus níveis para parte da área de monitoramento e para as estações de controle.

Como o intervalo de n-alcanos entre C14 e C22 compõe a maior parte do total de hidrocarbonetos (TPH) das amostras do Cruzeiro II, o gráfico de TPH apresentou resultados bastante parecidos com os encontrados para estes n-alcanos, com elevação bastante significativa na sub-área FBS+, e, secundariamente e com menor amplitude, para a sub-área FBS.

Com esta abordagem pode-se estimar de forma qualitativa, dentre as variáveis analisadas neste estudo, quais compunham os fluidos de base sintética e de base aquosa.

Na sub-área FBS+ houve resposta direta por elevação dos níveis após a perfuração das seguintes variáveis, as quais estima-se comporem o fluido de base sintética: n-alcanos entre C14 a C22, bário (na forma de barita), UCM entre 14 e 20 e, secundariamente, fluoreno e acenaftaleno.

A única variável que respondeu positivamente com a variação dos seus níveis após a perfuração para a sub-área FBA+ foi o bário, que é um dos componentes majoritários do fluido de base aquosa.

A partir dos dados obtidos durante o monitoramento ambiental, relativos aos Cruzeiros Oceanográficos I e II, aplicou-se o teste estatístico de análise de variância fatorial buscando a identificação de alterações no fator temporal (entre cruzeiros – antes e após a perfuração do poço *Eagle*) e no fator espacial (entre a área de monitoramento e as

estações de controle) dentro de intervalos de confiança específicos ( $\alpha$ ). O resultado da ANOVA fatorial encontra-se na tabela 7.2.2.

**Tabela 7.2.2.: Resultados da análise de variância fatorial para os dados dos Cruzeiros I e II.**

	Test	Value	F	Effect	Error	p
Intercept	Wilks	0,000000	523751538	62	41	0,000000
LOCAL	Wilks	0,285420	2	62	41	0,044092
CRUZEIRO	Wilks	0,114050	5	62	41	0,000000
LOCAL*CRUZEIRO	Wilks	0,297768	2	62	41	0,066138

O resultado da análise de variância fatorial para  $\alpha = 0,01$  comprovou que há uma diferença significativa para o fator temporal (Cruzeiro I/Cruzeiro II), não havendo diferença significativa para o fator espacial (área de monitoramento/estações de controle) e para o fator de interação espacial/temporal. O fator espacial só é significativo quando as diferenças são inferiores ao  $\alpha$  estipulado, neste caso considera-se  $\alpha = 0,05$ , porém com este mesmo valor de  $\alpha$ , o fator de interação continua não apresentando diferença significativa. Assim, considera-se que ocorre variação significativa tanto para o fator espacial quanto para o fator temporal, com  $\alpha = 0,05$ , sendo este último de maior importância. Constata-se, assim, que a perfuração do poço *Eagle* causou alterações estatisticamente significativas nas propriedades dos sedimentos da área de monitoramento.

Em síntese, foi detectada alteração nas propriedades químicas dos sedimentos causadas pela atividade de perfuração monitorada. Estas alterações ocorreram principalmente nas concentrações de bário e hidrocarbonetos alifáticos leves (n-alcenos e UCM) e, em níveis menos significativos de alteração, para os HPAs fluoreno e acenaftaleno. Mesmo com a elevação destas variáveis químicas, os níveis atingidos pelas mesmas estão distantes dos VGQS da bibliografia consultada. Assim, atribui-se qualquer efeito que venha a ocorrer sobre a biota local, decorrente da atividade de perfuração, não à alteração química, considerada existente, porém de efeito toxicológico improvável, mas sim ao impacto mecânico do recobrimento pelo *cuttings*.

A sedimentação dos *cuttings* (incluindo cascalho de rochas sedimentares, sedimentos desagregados e a barita) pode alterar as características físicas dos sedimentos e o

soterramento causar asfixia da biota bentônica, independentemente do tipo de fluido utilizado (CANTARINO; MEDEIROS, 2001), porém a avaliação do impacto mecânico não foi objeto do presente estudo.

### **7.3. Recuperação – um ano depois da perfuração**

Neste capítulo procurou-se avaliar as mudanças ocorridas no período de um ano após a perfuração para as variáveis identificadas como alteradas pela atividade de perfuração. Estas variáveis são bário, n-alcanos entre C14 e C22, UCM entre 14 e 20, acenaftaleno e fluoreno, das quais serão comparados os dados obtidos no Cruzeiro II (aproximadamente 1 mês após a perfuração do poço) e no Cruzeiro III (aproximadamente 1 ano após a perfuração do poço), para toda a área de monitoramento e, detalhadamente, para a sub-área FBS+.

Com isso se buscou identificar indícios de:

- Retrabalhamento dos sedimentos com espalhamento dos contaminantes e aumento da homogeneidade dos teores das variáveis;
- Redução das concentrações por dissolução dos componentes ou por deposição de sedimentos naturais sobre os *cuttings*;
- Degradação química e/ou biológica dos hidrocarbonetos.

Considera-se que o retrabalhamento dos sedimentos pode ter causado um espalhamento dos mesmos, resultando num aumento da homogeneidade das concentrações na área de monitoramento, tendendo assim a reduzir os valores de desvio padrão. Considera-se também que, no caso de dissolução de alguma variável ou deposição de sedimentos naturais sobre os *cuttings* com fluido de perfuração, terá como resultado numa redução nos seus níveis de uma forma geral para a área monitorada, refletindo na redução das médias das concentrações das variáveis. Para aumentar a sensibilidade desta avaliação, analisou-se também, em separado, a sub-área FBS+, onde se considera haver as maiores concentrações das variáveis analisadas neste capítulo.

A tabela 7.3.1 apresenta os dados de média e desvio padrão para as 5 variáveis consideradas alteradas pela perfuração do poço *Eagle*, resultados dos dados adquiridos

nos Cruzeiros II e III para a área de monitoramento e, adicionalmente, para a sub-área FBS+.

**Tabela 7.3.1.: Valores de média e desvio padrão das variáveis consideradas alteradas pela perfuração nos Cruzeiros II e III.**

			Variáveis consideradas alteradas pela perfuração do poço <i>Eagle</i>				
			Bário (ppm)	N-alcenos C14 a C22 (ppm)	UCM 14 a 20 (ppm)	Acenafialeno (ppb)	Fluoreno (ppb)
Cruzeiro II	Área de monitoramento	Média	732,213	1,759	0,695	0,319	0,516
		D.P.	802,136	2,491	0,962	0,391	0,441
	Sub-área FBS+	Média	1148,818	5,862	2,210	0,518	0,890
		D.P.	1343,881	1,947	0,921	0,710	0,672
Cruzeiro III	Área de monitoramento	Média	807,104	1,479	0,799	0,169	0,249
		D.P.	887,067	2,804	1,898	0,157	0,484
	Sub-área FBS+	Média	959,545	3,691	1,549	0,214	0,593
		D.P.	616,463	4,803	2,537	0,164	0,881

Das variáveis analisadas neste capítulo o bário é a única que pode ser considerada conservativa, não estando sujeita à dissolução e à biodegradação. Os dados do bário apresentados na tabela 7.3.1 mostram uma redução dos valores de média e desvio padrão na sub-área FBS+, indicando a possibilidade de ter havido uma redistribuição dos sedimentos. Porém este comportamento não se reflete quando se analisa os dados para toda a área de monitoramento, na qual ocorreu uma pequena elevação, tanto para média quanto para desvio padrão.

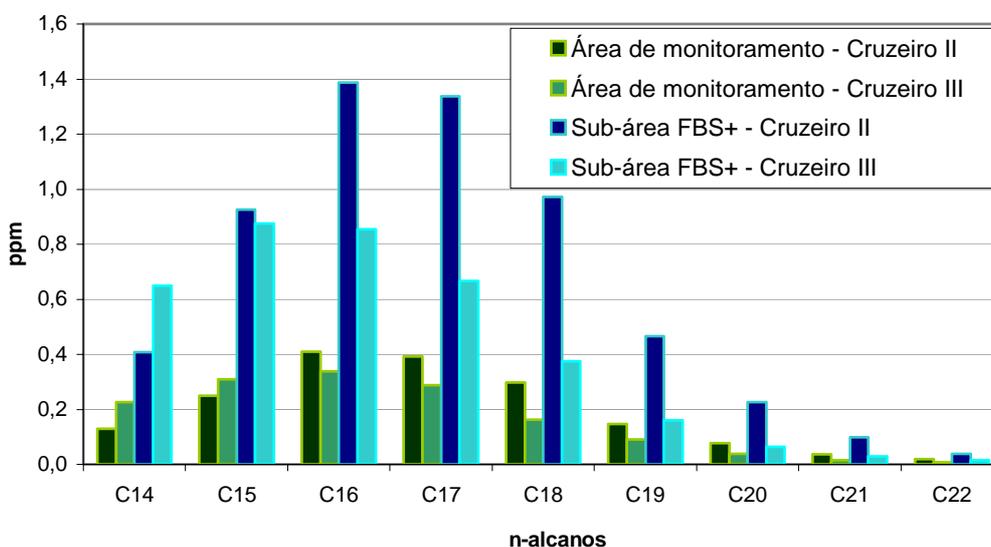
Estimativas quanto à sedimentação de material sedimentar natural e recobrimento dos *cuttings* com fluido de perfuração deve levar em consideração a sedimentação local, calculada por Viana *et al.* (1998) de 120 cm/ka. Apesar de ser considerada alta para o tipo de ambiente estudado, indicando considerável aporte de sedimentos continentais, é baixa para a escala temporal deste estudo, onde se teria a sedimentação média de 0,12 cm/ano. Porém, a ocorrência eventual de fluxos gravitacionais de massa pode causar um incremento nesta estimativa de taxa de sedimentação.

As médias de concentração de n-alcenos entre C14 a C22 diminuíram do Cruzeiro II para o Cruzeiro III tanto para a sub-área FBS+ quanto para toda a área de monitoramento, apresentando diminuição mais evidente na primeira, onde, no Cruzeiro II, apresentou as maiores concentrações. O mesmo comportamento de diminuição das concentrações na sub-área FBS+ ocorre para os valores médios de UCM 14 a 20. Os valores de desvio padrão para estas duas variáveis apresentaram um significativo aumento entre os Cruzeiros II e III.

As duas variáveis aromáticas apresentaram diminuições bastante significativas em suas médias, apresentando no Cruzeiro III valores menores quando comparados aos do Cruzeiro II. Quanto aos valores de desvio padrão, estas variáveis apresentaram comportamentos opostos, crescentes para o fluoreno e decrescentes para o acenaftaleno.

A diminuição das concentrações médias das quatro variáveis orgânicas sugere a ocorrência de degradação das mesmas ao longo do período de um ano. Porém, os dados não permitem que se faça hipóteses quanto a um espalhamento destes hidrocarbonetos por remobilização.

A solubilização de n-alcenos ocorre mais intensamente sobre a fração mais leve, de menor número de carbonos. Porém, na figura 7.3.1 constata-se um comportamento inverso ao esperado para solubilização, onde, tanto para a sub-área FBS+ quanto para o total da área de monitoramento constata-se uma elevação entre os n-alcenos mais leves (C14 e C15) e uma redução entre os mais pesados (C16 a C22) no intervalo de número de carbonos considerado.



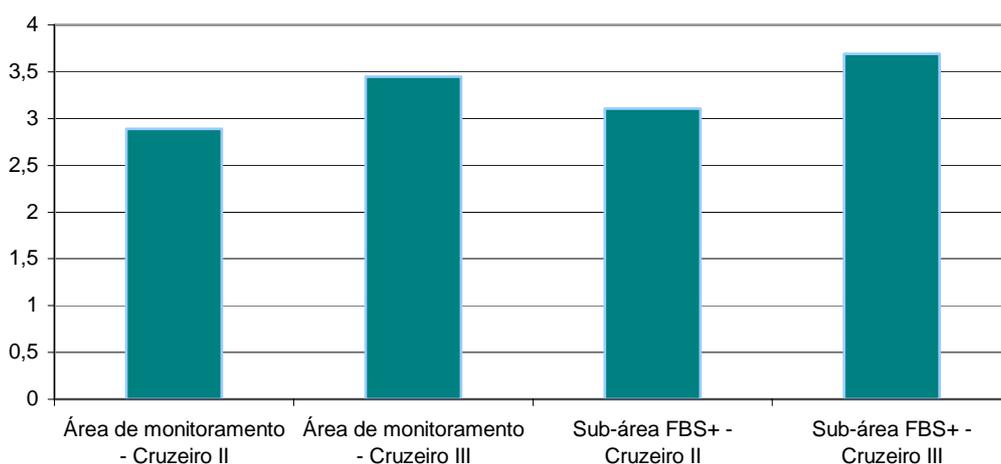
**Figura 7.3.1.: Média dos n-alcenos entre C14 e C22 para os Cruzeiros II e III.**

As concentrações de fluidos de base sintética nos sedimentos podem diminuir com o tempo pela ressuspensão e mistura ou pela biodegradação. Os fluidos de base sintética são projetados para serem biodegradáveis nas condições presentes nos sedimentos em área *offshore*. Bactérias e fungos presentes nos sedimentos são capazes de usar os fluidos sintéticos como fonte de nutrição, liberando um metabólito simples e não tóxico como produto de degradação (NEFF *et al.*, 2000 *apud* CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

A eficiência da degradação dos hidrocarbonetos depende da biota (microorganismos com enzimas capazes de degradar o contaminante), das propriedades do contaminante, das condições físico-químicas da água tais como pH e temperatura adequados, da biodisponibilidade dos nutrientes necessários aos microorganismos, da presença de receptores de elétrons e da ausência de substâncias tóxicas aos microorganismos (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

A rápida biodegradação de alguns fluidos de base sintética pode produzir anoxia nos sedimentos, resultando em mudanças na estrutura e função da comunidade bentônica (NEFF *et al.*, 2000 *apud* CANTARINO; MEDEIROS, 2001).

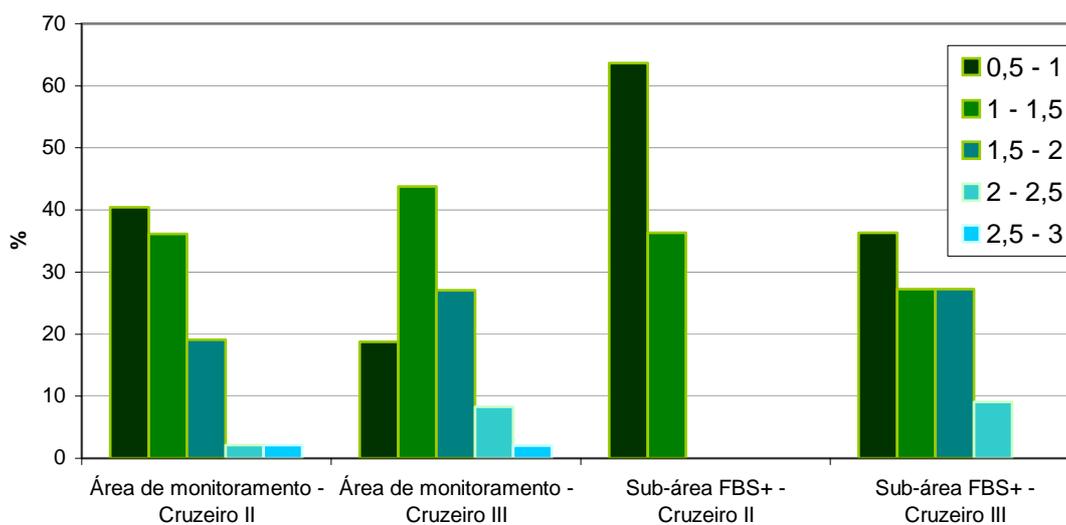
As moléculas que compõem a UCM são resistentes à biodegradação, o que possibilita a sua concentração nos sedimentos (VOLKMAN *et al.*, 1992). Com isso, na tentativa de identificar a decomposição dos n-alcenos utilizou-se a razão C14-C22/UCM14-20, cujos resultados estão na figura 7.3.2.



**Figura 7.3.2.: Valores da razão C14-C22/UCM14-20 para os Cruzeiros II e III.**

Tanto para a área de monitoramento quanto para a sub-área FBS+ foram encontradas elevações nos resultados médios para a razão C14-C22/UCM14-20, sendo esta resposta oposta ao que se espera em situações de degradação.

O Índice Preferencial de Carbono, cuja equação é explicada no capítulo 7.1.3, foi utilizado sobre os dados dos Cruzeiros II e III e os resultados de porcentagem de frequência das estações encontradas dentro de cada intervalo do IPC podem ser visualizados na figura 7.3.3.



**Figura 7.3.3.: Porcentagem de amostras nos intervalos de valores do Índice Preferencial de Carbono para os Cruzeiros II e III.**

Os dados obtidos de IPC para o Cruzeiro II tendem a estar próximos do valor 1, indicador da presença de hidrocarbonetos petrogênicos, principalmente para os dados da sub-área FBS+. Para os resultados do Cruzeiro III a tendência também se manteve próxima ao valor 1, porém houve uma sensível elevação no número de estações cujo IPC foi maior que 1 (1,5-2,5). Este aumento nos valores de IPC indica um aumento dos n-alcenos ímpares em relação aos pares, sugerindo que, ao longo de um ano após a perfuração do poço, tenha ocorrido uma reposição dos hidrocarbonetos naturais (ímpares) por deposição de matéria orgânica marinha ou continental.

Para obter-se um resultado dentro de um intervalo de confiança específico, quanto à alteração ocorrida no período de um ano após a perfuração, sobre as variáveis identificadas como alteradas pela mesma, se aplicou o teste estatístico análise de variância fatorial. Para isso utilizou-se os dados de n-alcenos entre C14 e C22, UCM entre 14 e 20, bário, acenaftaleno e fluoreno referentes aos Cruzeiros I e II e os resultados do teste encontram-se na tabela 7.3.2.

**Tabela 7.3.2.: Resultados da análise de variância fatorial para os dados das variáveis consideradas alteradas pela perfuração obtidos nos Cruzeiros II e III.**

	Test	Value	F	Effect	Error	p
Intercept	Wilks	0,641222	3,916656	13	91	0,000049
LOCAL	Wilks	0,898449	0,791209	13	91	0,667507
CRUZEIRO	Wilks	0,869917	1,046745	13	91	0,415234
LOCAL*CRUZEIRO	Wilks	0,959329	0,296765	13	91	0,991159

Estatisticamente, a análise de variância fatorial não identificou alterações significativas tanto para o intervalo de confiança ( $\alpha$ ) de 0,05 quanto para 0,01, seja no fator local, entre a área de monitoramento e as estações controle, no fator temporal, entre os Cruzeiros II e III e no fator interação espacial/temporal.

Mesmo que o teste estatístico não tenha identificado alterações significativas, alguns indícios de mudanças na direção dos níveis de *background*, ocorridas das propriedades dos sedimentos alteradas pela perfuração, foram identificadas. Praticamente todas as variáveis analisadas neste capítulo mostraram diminuição em suas concentrações médias após o período de um ano. Identificou-se também um incremento de n-alcanos ímpares, indicados pelo ICP, sugerindo a reposição de hidrocarbonetos naturais para o mesmo período.

Quanto à degradação dos hidrocarbonetos provindos do FBS, não se tem indícios para afirmar a ocorrência deste processo, porém, ele realmente pode ter sido pouco significativo devido às baixas temperaturas da água cuja área de estudo se encontra exposta.

## 8. Conclusões

A análise dos dados geoquímicos dos sedimentos, coletados aproximadamente um mês antes (*background*), um mês depois (impacto) e um ano depois (recuperação) da perfuração do poço *Eagle* resultou nas seguintes conclusões:

1. Os sedimentos superficiais da área de estudo são caracterizados pela granulometria predominantemente argilo-siltosa, com teores elevados de carbonato de cálcio e predominância de caolinita e esmectita entre os argilominerais. Por serem identificados componentes de origem continental e componentes de origem marinha, estando a área de estudo em ambiente de transição quanto à fontes de sedimentos, são classificados como sedimentos hemipelágicos;
2. Os dados de concentrações de metais obtidos para o cálculo de *background* apresentaram enriquecimento significativo de Pb e As;
3. Entre os hidrocarbonetos alifáticos naturais foi identificado o predomínio de matéria orgânica proveniente de vegetais continentais. Ao mesmo tempo foi identificada a presença de hidrocarbonetos petrogênicos, sugerindo interferência de contaminantes;
4. Para os dados obtidos anteriormente à perfuração do poço, os valores encontrados nas razões entre os hidrocarbonetos aromáticos indicaram a presença de material de origem pirolítica;
5. O *background*, calculado para a avaliação das alterações causadas pela perfuração, contém sinais de contaminação crônica de origem antropogênica incorporados aos seus valores. Porém, apenas os valores de arsênio indicaram níveis superiores ao VGQS adotado;
6. Nos dados relativos ao Cruzeiro II, realizado após a perfuração do poço, identificaram-se três origens distintas para as alterações verificadas na área de estudo: a) Ocorrência de um fluxo gravitacional de massa na região do cânion submarino; b) descarte de *cuttings* de perfuração associados ao fluido de base aquosa; e, c) descarte de *cuttings* de perfuração associados ao fluido de base sintética. As variáveis traçadoras de cada um destes eventos possibilitaram a identificação de suas áreas de influência;

7. O fluxo gravitacional de massa alterou a granulometria em estações localizadas no cânion submarino, existente na área de monitoramento, através de um incremento bastante significativo nas porcentagens de areia;
8. O fluido de base aquosa foi responsável por elevações bastante significativas nas concentrações de bário em grande parte das estações amostrais da área de monitoramento, porém, apresentando suas concentrações mais elevadas nas proximidades do poço;
9. O fluido de base sintética apresentou uma área de alteração mais restrita, mas as alterações mais elevadas abrangeram uma área maior se comparada com a área do fluido de base aquosa;
10. A distribuição não uniforme da área de influência do fluido de base sintética reflete a deriva sofrida pelo material descartado ao longo da coluna d'água durante o seu processo de sedimentação, por influência das correntes oceânicas;
11. A área afetada pelo fluido de base sintética apresentou elevações nas seguintes variáveis: N-alcanos entre C14 e C22, UCM entre 14 e 20, bário e, secundariamente, fluoreno e acenaftaleno;
12. A área de influência da atividade de perfuração com o uso de ambos os fluidos, extrapolaram os limites da área de monitoramento de raio de 500 metros;
13. Os metais (com exceção do bário), hidrocarbonetos pesados e a maioria dos aromáticos não apresentaram indícios de alterações pela atividade de perfuração;
14. Os n-alcanos entre C14 e C22 e o bário foram considerados as variáveis mais adequadas na identificação da influência dos fluidos de perfuração;
15. Os dados obtidos um ano após a perfuração indicaram alguma redução nas concentrações das variáveis cujas alterações foram atribuídas à perfuração, além de indícios de sedimentação posterior devido à reposição de n-alcanos naturais;
16. Com os dados disponíveis não se conseguiu identificar sinais de degradação dos hidrocarbonetos do FBS um ano após a perfuração;
17. Baseado no que foi avaliado por este estudo, conclui-se que houveram alterações consideráveis causadas pela perfuração do poço *Eagle* sobre algumas propriedades dos sedimentos, principalmente devido aos componentes do fluido de base sintética. Porém, as variáveis enriquecidas pelo material de perfuração apresentaram seus níveis bastante inferiores ao VGQS utilizado, demonstrando baixa probabilidade de efeito tóxico à biota aquática.

## 9. Referências Bibliográficas

- ANP/MME. 2004. <[http://www.anp.gov.br/petro/dados\\_estatisticos.asp](http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp)>. Acesso em 11/12/2004
- BISCAYE, P.E. 1965. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. **Geological Society of America Bulletin**, v. 76, p. 803-832.
- BISCAYE, P.E.; KOLLA, V.; TUREKIAN, K.K. 1976. Distribution of calcium carbonate in surface sediments of the Atlantic Ocean. **J. Geophys. Res.**, v. 81, p. 2595-2603.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. **Marine Chemistry**, v. 42, p. 127-143.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 344 de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>> Acesso em: 12/01/2005.
- BREHME, I. 1984. **Vales submarinos entre o Banco de Abrolhos e Cabo Frio**. 1984. 116 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BREUER, E.; STEVENSON, A.G.; HOWE, J.A.; CARROLL, J.; SHIMMIELD, G.B. 2004. Drill cutting accumulations in the Northern and Central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n.1, p. 12-25.
- BURTON, J. D.; MARSHALL, N. J.; PHILLIPS, A. J. 1968. Solubility of Barium Sulphate in Seawater. **Nature**, v. 217, p. 834-835.
- CADDAH, L.F.G.; VIANA, A.R.; KOWSMANN, R.O. 1994. Sedimentary facies of the Campos Basin Continental Slope. INTERNATIONAL SEDIMENTOLOGY CONGRESS, 14., Recife, 1994. **Abstracts**, Recife: Int. Assoc. Sedimentol., p. D20-21.
- CAENN, R.; CHILLINGAR, G.V. 1996. Drilling fluids: State of the art. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 14, p. 221-230.
- CANTARINO, A.A.A.; MEDEIROS, D.S. 2001. Regulação ambiental do uso e descarte dos fluidos de base sintética. 1° SEMINÁRIO SOBRE PROTEÇÃO AMBIENTAL NA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO, Rio de Janeiro, 2001. 1 CD-ROM.

CARMINATTI, M.; SCARTON, J.C. 1991. Sequence stratigraphy of the oligocene turbidite complex of the Campos Basin, offshore Brazil. In: WEIMER, P.; LINK, M.H. (Ed.), **Seismic Facies and Sedimentary Processes of Submarine Fans and Turbidite Systems**. Springer-Verlag. Berlin, p. 241-246.

CASTRO, D.D. 1992. **Morfologia da margem continental Sudeste-Sul e estratigrafia sísmica do sopé continental**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 140 pp.

CHESTER, R. 2003. **Marine Geochemistry**. Ed. Blackwell Publishing. Segunda Edição. 506p.

CHESTER, R.; ASTON, S.R. 1976. The geochemistry of deep-sea sediments. In: **Chemical Oceanography**, Riley, J.P.; Chester, R. (Ed.), v. 6, p. 281-390. London: Academic Press.

CHESTER, R.; MESSIHA-HANNA, R.G. 1970. Trace element partition patterns in North Atlantic deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, p. 121-8.

CHILINGARIAN, G.V.; VORABURT, P. 1983. **Drilling and drilling fluids**. 2. Amsterdam: ed. Elsevier. 767 p.

CIOCCARI, G.M. 2004. **Petrologia e geoquímica orgânica em área de perfuração exploratória na Bacia de Campos – Bloco BC9**. 125 f. Dissertação de Mestrado em Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888-894.

CORSEUIL, H.X.; WEBER, W.J. 1994. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1415-1423.

CROAN, D.S. 1976. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits. In: Riley, J.P.; Chester, R. (Ed.) **Chemical Oceanography**. London: Academic Press. v. 5, p. 217-263.

CURRAN, K.J.; HILL, P.S.; MILLIGAN, T.G. 2002. The role of particle aggregation in size-dependent deposition of drill mud. **Continental Shelf Research**, 22, p. 405-461.

DAAN, R.; VAN HET GROENEFORD, H.; JONG, S.A. DE; MULDER, M. 1992. Physicochemical and biological features of a drilling site in the North Sea, 1 year after discharges of oil-contaminated drill cuttings. **Marine Ecology Progress Series**, 91, p. 37-45.

DARLEY, H.C.H.; GRAY, G.R. 1998. **Composition and proprieties of drilling and completion fluids**. 5. ed., Gulf, Houston, TX, 630 p.

DE ALMEIDA, F.F.M.; CARNEIRO, C.D.R.; MIZUSAKI, A.M.P. 1996. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 26, p. 125-138.

GOVETT, G.J.S. 1985. **Rock geochemistry in mineral exploration**. Local: Elsevier Science Publishers. Handbook of exploration geochemistry, v.3.

GRANT, A.; BRINGGS, A.D. 2002. Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: are metals or hydrocarbons responsible for ecology impacts? **Marine Environmental Research**, v. 35, p. 95-116.

GRIFFIN, J.J.; WINDOM, H.; GOLDBERG, E.D. 1968. The distribution of clay minerals in the World Ocean. **Deep-Sea Research**, v. 15, p. 433-459.

HARTLEY, J. P. 1996. Environmental Monitoring of Offshore Oil and Gas Drilling Discharges – A Caution on the Use of Barium as a Tracer. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, p. 727-733.

HODDER, A.P.W.; NAISH, T.R.; NELSON, C.S. 1993. A two-stage model for the formation of smectite from detrital volcanic glass under shallow-marine conditions. **Marine Geology**, v. 109, p. 279-285.

KENNETT, J.P. 1982. **Marine Geology**. Local: Prentice-Hall. 752 p.

KENNICUTT, M.C.; JEFFREY, L.M. 1981. Chemical and GC-MS characterization of marine dissolved lipids. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 367-387.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, p. 235-241.

LIMA, G.T.N.P. 2004. **Estudo dos hidrocarbonetos e metais pesados no sistema lagunar e estuarino de Tramandaí – RS**. 2004. 157 f. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica, Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

LISITZIN, A.P. 1971. Distribution of carbonate microfossils in suspension and in bottom sediments. In: FUNELL, B.M.; RIEDEL, W.R. (Ed.). **The micropaleontology of the oceans**. London: Cambridge University Press. p. 173-196.

LISITZIN, A.P. 1972. Sedimentation in the world ocean. **Society of Economic Paleontologists and Mineralogists**, Special Publication, v. 17.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D. Smith, S.L., Calder F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, n. 1, p. 81-97.

LORING, D.H. 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. **ICES Journal of Marine Science**, v. 48, p. 101-115.

LÜCKGE, A.; BOUSAFIR, M.; LALLIER-VERGÉS, E.; LITTKE, R. 1996. Comparative study of organic matter preservation in immature sediments along the continental margins of Peru and Oman. Part I: Results of petrographical and bulk geochemical data. **Organic Geochemistry**, v. 24, p. 437-451.

MAPEM. 2004. Relatório – **Monitoramento Ambiental em Atividades de Perfuração Exploratória Marítima – Águas Profundas**. TOLDO JR., E.; AYUP-ZOUAIN, P.N. (Ed.). 2004. Porto Alegre. UFRGS/IGeo, 451p. 1 CD-ROM.

MARTIN, J.M.; WHITFIELD, M. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: WONG, C.S.; BOYLE, E.A.; BRULAND, K.W.; BURTON, J.D.; GOLDBERG, E.D. (Ed.), **Trace Metals in Sea Water**, New York: Plenum. P. 265-96.

MCIVER, R. 1975. Hydrocarbon occurrence from JOIDES (Deep Sea Drilling Project). **Proc. World Petr. Congr.**, v. 9, p. 269-280.

MELTON, H.R.; SMITH, J. P.; MARTIN, C.R.; NEDWED, T. J.; MAIRS, H.L.; RAUGHT, D.L. 2000. Offshore Discharge of Drilling Fluids and Cuttings – A Scientific Perspective on Public Policy. Rio Oil and Gas Expo and Conference, 2000. **Anais**. Rio de Janeiro. 1 CD-ROM.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.) 1983. **Drilling Discharges in the Marine Environment**. Washington D. C.: National Academy Press. 180 p.

NEFF, J. M.; BOTHNER, M. H.; MACIOLEK, N. J.; GRASSLE, J. F. 1989. Impacts of exploratory drilling for oil and gas on the benthic environment of Georges Bank. **Marine Environmental Research**, v. 27, p. 77-114.

OKPOKWASILI, G.C.; NNUBIA, C. 1995. Effects of oil spill dispersants and drilling fluids on substrate specificity of marine bacteria. **Waste Management**, v. 15, n. 7, p. 515-520.

PETSCHICK, R.; KUHN, G.; GINGELE, F. 1996. Clay mineral distribution in surface sediments of the South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. **Marine Geology**, v. 130, p. 203-229.

PHILLIPS, C.; EVANS, J.; HOM, W.; CLAYTON, J. 1998. Long-term changes in sediment barium inventories associated with drilling-related discharges in the Santa Maria basin, California, USA. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, p. 1653-1661.

RANGEL, H.D.; MARTINS, F.A.L.; ESTEVES, F.R.; FEIJÓ, F.J. 1994. Bacia de Campos. **Bol. Geoc. Petrobras**, v. 8, n. 1, p. 203 -217.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VELLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48-62.

REIERSEN, L.O.; GRAY, K.; LANGE, R. 1989. Monitoring in the vicinity of oil and gas platforms; results from the Norwegian sector of the North Sea and recommended methods for forthcoming surveillance. In: ENGELHARDT, F.F.; RAY, J.P.; GILLAM, A.H. (Ed.), **Drilling Wastes**. London: Elsevier Applied Science, p. 92-117.

REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; SOUZA, C.M.M.; GOBO, A.R.R.; SANTOS, D.O. 2002. The effects of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 680-684.

SALIOT, A. 1981. Natural hydrocarbons in the sea water. In **Marine Organic Chemistry**, E.K. Duursma; R. Dawson (Ed.), 327-74, Amsterdam: Elsevier.

SALOMONS W.; FORSTNER U. 1984. **Metals in the Hydrocycle**. Springer-Verlag Berlin, 349p.

STARCZAK, V. R.; FULLER, C. M.; BUTMAN, C. A. 1992. Effects of barite on aspects of ecology of the polychaete *Mediomastus ambiseta*. **Marine Ecology Progress Series**, v. 85, p. 269-282.

STEINHAEUER, M.S. E BOWHM, P.D., 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33, p. 223 – 253.

THIRY, M. 2000. Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. **Earth-Science Reviews**, v. 49, p. 201–221

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Bull. Geol. Soc. Amer.**, v. 72, p. 175-92.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1995. **Risk Assessment Handbook. Human Health Evaluation**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. U.S. Army Corps of Engineers, v. 1. (Manual No 200-1-4).

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1999. **Development document for proposed effluent limitations guidelines and standards for synthetic based drilling fluids and other non-aqueous drilling fluids in the oil and gas extraction point source category**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. (Report EPA-821-B-98-021).

VEINOTT, G.; PERRON-CASHMAN, S.; ANDERSON, M.R. 2001. Baseline Metal Concentration in Coastal Labrador Sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n.3, p. 187-192. L.

VIANA, A. R.; FAUGÈRS, J. C.; KOWSMANN, R. O.; LIMA, J. A. M.; CADDAH, L. F. G.; RIZZO, J. G. 1998. Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 115, p. 133-157.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.G.; NEILL, G.P.; BAVOR, H.J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci. Total Environment**, v. 112, p. 203-219.

WEDEPOHL, K.H. 1968. Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik: Ein Beitrag zur Deutung der geochemischen Sonderstellung von pelagischen Tonen. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 18, p. 200-231.

WENTWORTH, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. **Journal of Geology**, v. 30, p. 377:392.

WITT, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 237-248.