

Artigo

Composição Elementar da Esponja Dulcícola *Metania fittkai* Volkmer-Ribeiro**de Barros, I. B.; Volkmer-Ribeiro, C.; Silva, C. C.; Veiga Junior, V. F.***

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (5), 1380-1390. Data de publicação na Web: 25 de julho de 2014

<http://www.uff.br/rvq>**Elemental Composition of Freshwater Sponge *Metania fittkai* Volkmer-Ribeiro**

Abstract: In the Amazon there is a wide variety of freshwater sponges and despite the extent of occurrence and abundance of genus *Metania* and *Drulia*, only the second has inorganic composition studies. In this study we used EDXRF to determine the elemental composition of the species *Metania fittkai* upon specimens sampled in Negro and Tapajós rivers. In addition to silicon, the elements S, Cl, V, Cu and Fe were detected in all samples. The absence of aluminum in this species was a significant difference in relation to the genus *Drulia* which has been studied in detail previously and may represent a chemotaxonomic characteristic of the genus.

Keywords: Porifera; Metaniidae; energy dispersive X-ray fluorescence.

Resumo

Na Amazônia, há uma grande variedade de esponjas de água doce e, apesar da ampla distribuição e abundância dos gêneros *Metania* e *Drulia*, apenas o segundo tem estudos de composição inorgânicos. Neste estudo utilizamos EDXRF para determinar a composição elementar da espécie *Metania fittkai* com espécimes amostrados nos rios Negro e Tapajós. Além de silício, os elementos S, Cl, V, Cu e Fe foram detectados em todas as amostras. A ausência de alumínio nesta espécie foi uma diferença significativa em relação ao gênero *Drulia* já estudados e pode representar uma característica quimiotaxonômico do gênero.

Palavras-chave: Porifera; Metaniidae; Fluorescência de raios-X por dispersão de energia.

* Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, endereço, CEP 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

✉ valdir.veiga@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140090](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140090)

Composição Elementar da Esponja Dulcícola *Metania fittkaui* Volkmer-Ribeiro

Iuri B. de Barros,^{a,b} Cecília Volkmer-Ribeiro,^c Cláudia Cândida Silva,^d
Valdir Florêncio da Veiga Junior^b

^a Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, R. Bonfim, 25, CEP 28625-570 Nova Friburgo-RJ, Brasil.

^b Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Av. Rodrigo Octávio, 6200, CEP 69077-000 Manaus-AM, Brasil.

^c Museu de Ciências Naturais, Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul, Cx.P. 1188, CEP 900001-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

^d Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Av. Darcy Vargas 1200, CEP 69065-020, Manaus-AM, Brasil.

* valdir.veiga@gmail.com

Recebido em 25 de abril de 2014. Aceito para publicação em 17 de julho de 2014

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Material Animal

2.2. Análise de EDXRF

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise Qualitativa

3.2. Análise quantitativa

4. Conclusão

1. Introdução

As esponjas são os organismos mais simples do reino animal. Exclusivamente aquáticos e sésseis, filtram grande volume de água, entre 100 a 1.200 mL h⁻¹ g⁻¹.^{1,2} O acúmulo de metais nas esponjas pode ocorrer devido aos elementos dissolvidos na água que circula através da esponja, ou às partículas suspensas, coletadas e absorvidas

como alimento por estes animais.³

A classe Demospongiae, à qual pertencem todas as esponjas dulcícolas, é a que apresenta maior diversidade entre as quatro classes do filo Porífera.^{4,5} A composição elementar de esponjas dessa classe varia significativamente, mas é primordialmente silício, oxigênio e hidrogênio. Outros elementos se fazem presentes em baixas concentrações, entre os quais, destacam-se: alumínio, cálcio, cloro, cobre, ferro, potássio,

sódio, enxofre e zinco.⁶⁻⁹ Foi observado que os elementos Cu, Zn e Cd estão presentes na esponja marinha *Halichondria panicea* Pallas (Demospongiae) em proporção direta à concentração destes metais, ilustrando a influência do meio sobre estes organismos.¹⁰ Estudos com exemplares da esponja marinha *Petrosia testudinaria*, coletados em duas regiões da costa indiana, indicaram que aqueles situados próximos à costa (1 Km) apresentaram concentrações de metais pesados (Al, Fe, Mn, As, Ni, Co, Cu, Se) até 64 vezes maiores que os situados distante do continente (5 a 7 Km), mostrando o potencial de bioindicador destes organismos.¹¹

A bacia amazônica é o mais extenso sistema fluvial do planeta, com uma área de drenagem que apresenta grande diversidade de formações geológicas. Em função destas variações de solo, origem e precipitação, entre outros efeitos diversos, as águas dos diversos rios da Amazônia apresentam características distintas, sendo classificadas em três tipos: negras, brancas e claras.¹²⁻¹⁶ O rio Negro é o maior rio de águas negras do mundo, coloração atribuída à elevada concentração de ácidos húmicos que possui.¹⁷ Com grande teor de sedimentos em suspensão, o rio Amazonas é o exemplo típico de rios de águas brancas, assim como o rio Madeira cujo curso, ainda em formação, carrega consigo grande porção de terra dos barrancos em cada período de inundação. Rios de águas claras e cristalinas são menos comuns, tendo o rio Tapajós como principal exemplo na Amazônia.

Esponjas dulcícolas são encontradas nos rios amazônicos com diversas características, com grande abundância das espécies dos gêneros *Metania* e *Drulia*, da família Metaniidae.¹⁸⁻²¹

Em estudo anterior, espécies do gênero *Drulia* da bacia do rio Tapajós (água clara) foram analisadas por fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF) e foi

observado o silício como elemento predominante seguido pelo alumínio, além da presença de enxofre, cloro, cobre e titânio.²² A fluorescência de raios x por dispersão de energia é uma técnica bastante versátil, que permite a análise multi-elementar sem necessitar de pré-tratamentos dispendiosos como os exigidos por técnicas de análise de via úmida.

Apesar das esponjas do gênero *Metania* serem extremamente comuns na Amazônia, não há estudos da composição elementar de espécies deste gênero. *Metania fittkai* é uma espécie endêmica na região, tanto em rios de águas pretas como em águas claras. Por este motivo, espécimes coletados em bacias com características diferentes foram analisados por EDXRF. A determinação de sua composição elementar possibilita descrever a composição da espécie e, com isso, verificar se há variações no padrão de acúmulo de metais com o tipo de rio. Permite, também, buscar um padrão de composição para o gênero, comparando com estudos anteriores das espécies da família Metaniidae, abordagem que será descrita nesse artigo.

2. Parte Experimental

2.1. Material Animal

Foram coletados dois espécimes da espécie *Metania fittkai* Volkmer-Ribeiro (1979), em bacias com características distintas da região Amazônica. Um no Igarapé Mapi (água preta), alto da bacia do Rio Negro, município de São Gabriel da Cachoeira-AM (00° 52'26,6"N 66° 51'04,4"O) e outro no Lago do Encanto, rio Tapajós (água clara) com grande influência do rio Amazonas (água branca) município de Belterra-PA (02° 43'01,19"S 55° 00'04,62"O) distantes 1.377 Km entre si (Figura 1).

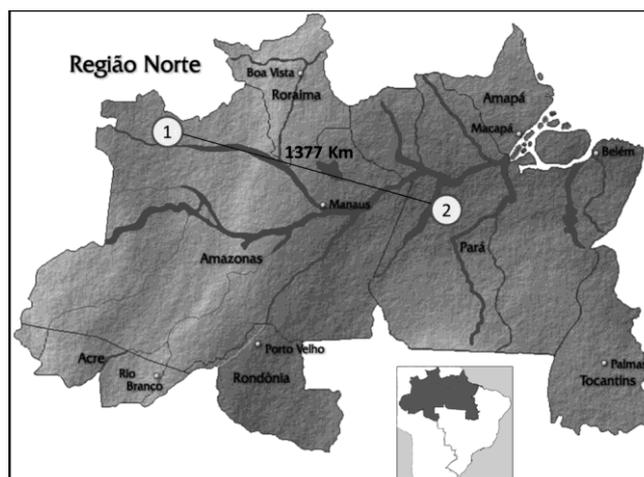


Figura 1. Locais de coleta da espécie *Metania fittkai*: 1- São Gabriel da Cachoeira-AM, 2- Belterra-PA

Para a identificação taxonômica das amostras, foram preparadas lâminas permanentes para microscopia óptica.²³ Amostras voucher dos espécimes coletados em Belterra e São Gabriel da Cachoeira foram depositadas no Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul, sob os números FZB-MCN 8005 e FZB-

MCN 8325, respectivamente.

A Figura 2 apresenta um fragmento de esponja pertencente à espécie *M. fittkai*. Após recobrir o fragmento da esponja com fina camada de carbono, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas em equipamento FEI QUANTA 250 (Figura 3).

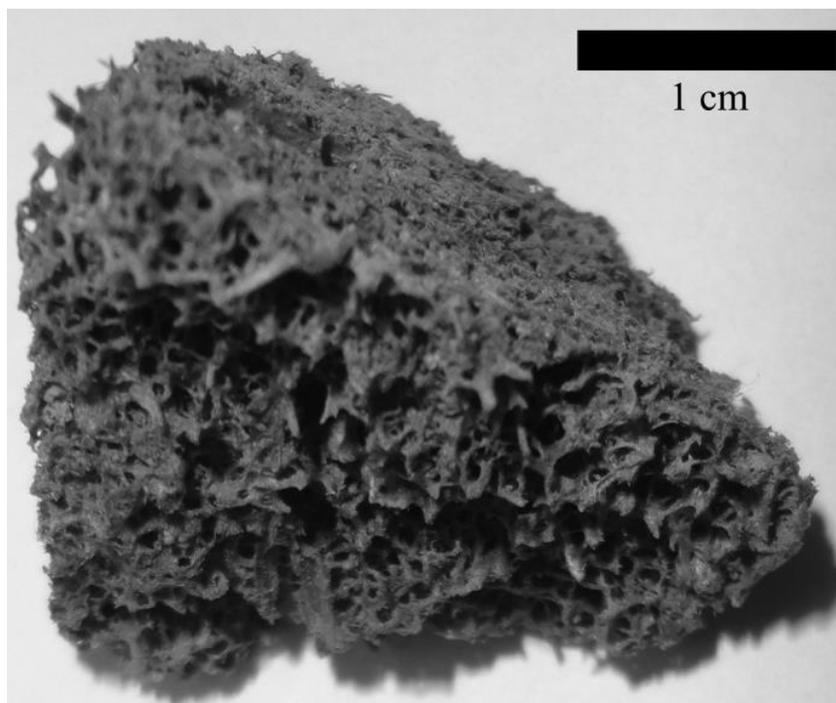


Figura 2. Fragmento de *Metania fittkai*

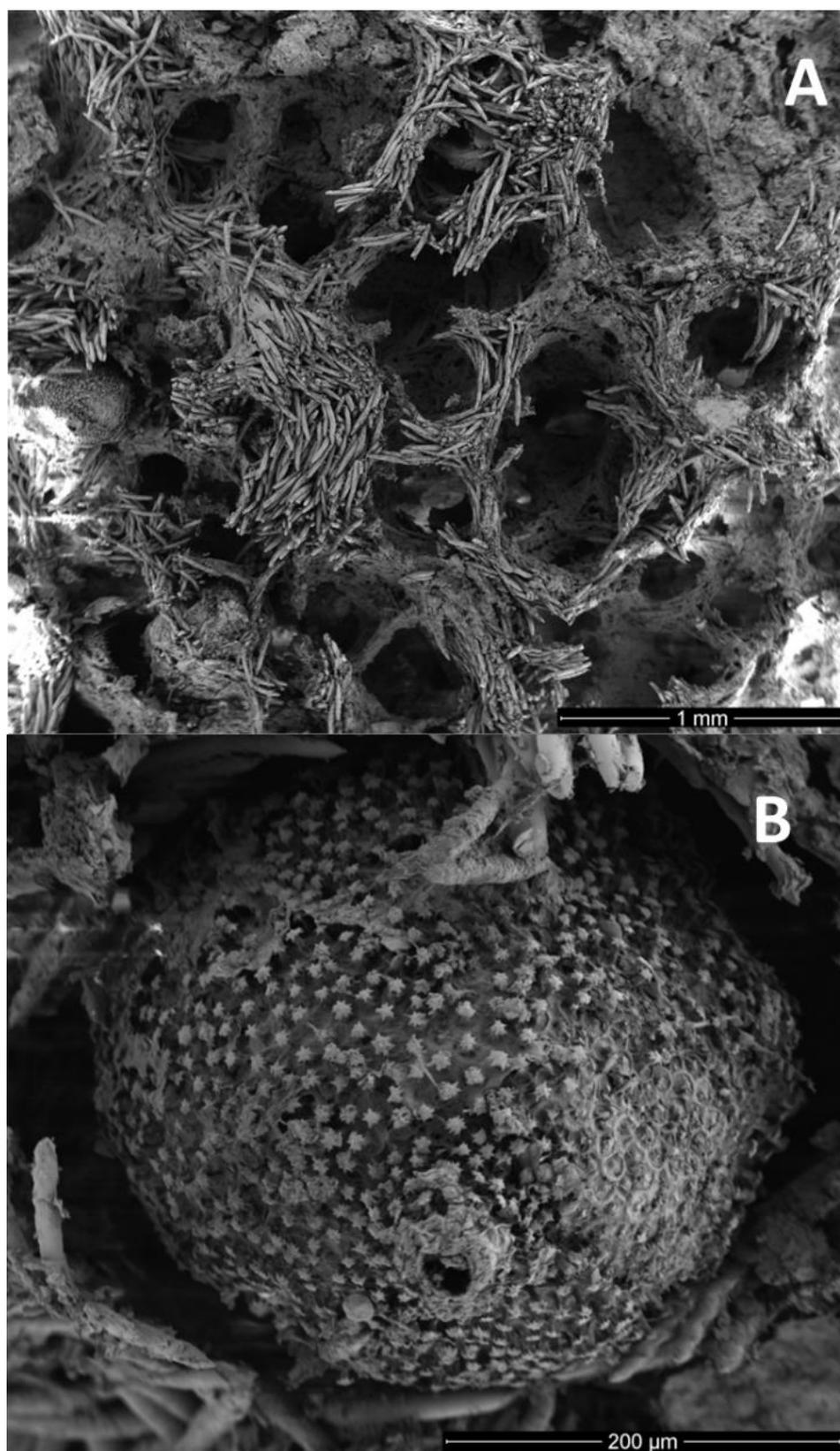


Figura 3. Imagens ao MEV da esponja *M. fittkai*, A - estrutura geral; B - gêmula

As amostras foram limpas mecanicamente para a remoção de materiais aderidos às esponjas (folhas, galhos e cascas da vegetação ou pequenas rochas na qual

estavam ancoradas).²⁴ Após esse processo as amostras foram moídas em almofariz de ágata para a preparação das pastilhas.

2.2. Análise de EDXRF

A incidência de raios x nos átomos da amostra gera, entre outros fenômenos, uma excitação nos elétrons que origina uma vacância eletrônica nas camadas inferiores. Quando essa ausência é suprida por um elétron das camadas superiores, ocorre a emissão de raios x, equivalentes à diferença de energia entre os dois níveis envolvidos. Cada elemento emite raios x com comprimento de onda e energia característicos, permitindo a identificação dos mesmos presentes na amostra.²⁵

Para cada amostra, com o auxílio de um prensa de 10.000 Kgf, foram preparadas pastilhas do pó fino com granulometria uniforme, cuja composição apresenta 1,000g da amostra homogeneizado com 7,000 g de H₃BO₃, de alta pureza em almofariz de ágata.

A técnica EDXRF em estado sólido foi empregada usando um aparelho Shimadzu EDX 700. Cada amostra foi analisada em triplicata usando radiação K α de Rh, colimador de 10 mm, em atmosfera de vácuo, por se tratar de amostras sólidas. O tempo de irradiação foi de 200 s para cada amostra.

A quantificação foi realizada através de curvas analíticas obtidas com amostras preparadas com sais de pureza conhecida diluídos em ácido bórico também de pureza conhecida. Padrões de referência geológicos tais como GBW 3125, 7105 e 7113 foram utilizados para calibração do equipamento. Estes padrões foram analisados sob as mesmas condições das amostras originando curva analíticas empregadas na quantificação.²²

Um pequeno fragmento da esponja foi fixado em porta amostras (*stub*) e recoberto com fina camada de carbono e em seguida analisada por microscopia eletrônica de

varredura (MEV).

3. Resultados e Discussão

A Figura 4 mostra o espectro de EDXRF para uma das amostras de *M. fittkaui* coletadas no rio Tapajós, onde é possível observar os picos referentes à emissão da radiação K α dos elementos Si, S, Cl, Mn, Fe e Cu, empregada na identificação e quantificação destes quando presentes na amostra. É ainda possível visualizar a emissão de raios x referentes à radiação K β do ferro.

3.1. Análise Qualitativa

Em todas as amostras analisadas foram detectados silício, enxofre, cloro, vanádio, ferro e cobre, sendo estes elementos relatados para as águas do rio Tapajós e para a bacia do rio Negro.^{13,26} Eles também são relatados em estudos anteriores, na composição de esponjas do gênero *Drulia* no rio Tapajós.²²

Há estudos que mostram a presença de manganês dissolvido em maiores concentrações no rio Negro que no rio Tapajós.²⁶ No entanto, este elemento foi detectado apenas nas amostras coletadas no rio Tapajós. Diferentes processos enzimáticos necessitam da presença do Mn, o que o torna essencial para a manutenção de diferentes organismos.^{27,28} O acúmulo deste elemento em ambientes onde é menos abundante sugere a presença de um mecanismo específico para garantir a sua disponibilidade para o organismo.

O zircônio foi observado nas águas do rio Tapajós¹³ e também nos depósitos de areia as margens do rio Negro.²⁹ Neste estudo ele foi detectado apenas nas amostras de esponjas provenientes do rio Negro.

O alumínio, demonstrado como presente nas esponjas do gênero *Drulia* do rio Tapajós,²² não foi detectado nas amostras de

M. fitzkau, inclusive nas amostras provenientes do mesmo rio, indicando um possível marcador quimiotaxonômico para diferenciar os gêneros *Drulia* e *Metania*.

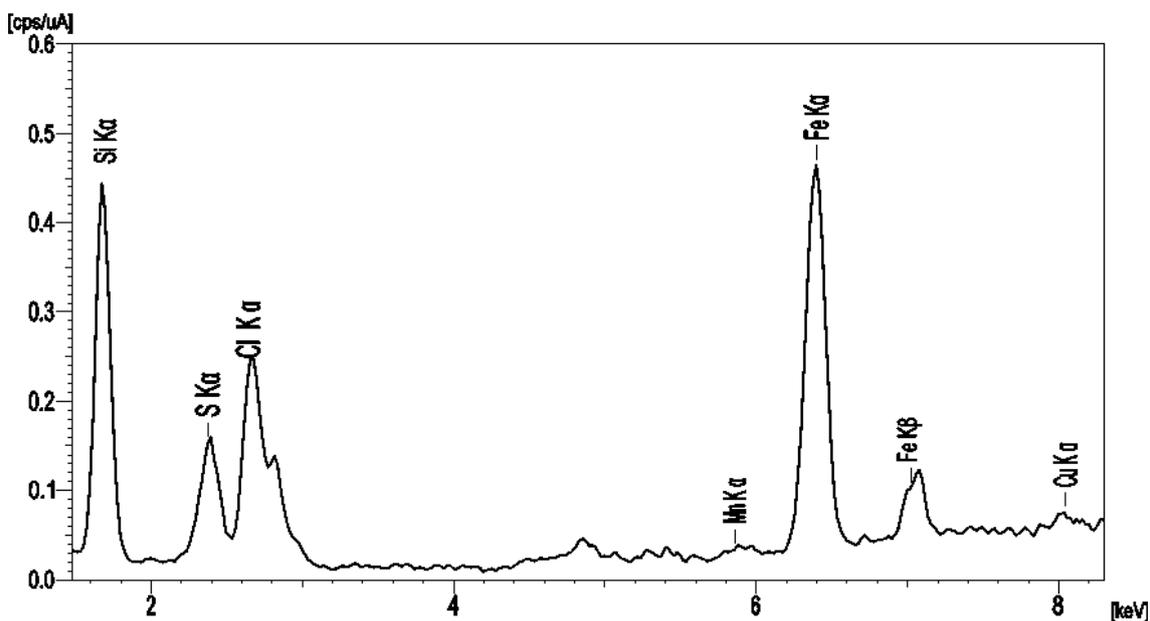


Figura 4. Ampliação do espectro de EDXRF para uma amostra de *M. fitzkau* coletada no rio Tapajós

3.2. Análise quantitativa

A EDXRF permite análises quantitativas em faixas amplas de concentração por meio da comparação com curvas analíticas. Entre os elementos detectados foi possível quantificar os constituintes majoritários (Si) e também os minoritários: Fe, S, V e Cu. Os demais elementos (Zr, Mn e Cl) não foram quantificados por falta de curvas analíticas nas faixas de concentração necessárias.

O silício corresponde a $42,30 \pm 2,69\%$ e $33,12 \pm 0,21\%$ da massa das esponjas coletadas respectivamente em águas pretas e claras. Este resultado é semelhante ao encontrado para esponjas dulcícolas da mesma família, do gênero *Drulia*, onde esse

elemento é relatado em concentrações de 35,01 a 37,17%.²²

O enxofre está presente nas amostras de esponjas do Lago do Encanto ($0,36 \pm 0,01\%$) em concentração muito superior a encontrada nas amostras do Igarapé Mapi ($0,12 \pm 0,01\%$) (Figura 5), porém este elemento é descrito com concentrações próximas para as duas bacias.^{13,26} Para esponjas dulcícolas do lago Baikal, na Rússia, o enxofre não foi descrito,^{30,31} apesar da elevada concentração do mesmo em suas águas.³² Os padrões distintos de absorção de metais em relação à disponibilidade na água contribuem para a diferenciação quimiotaxonômica de espécies, gêneros e mesmo para famílias, sendo o enxofre um possível indicador taxonômico.

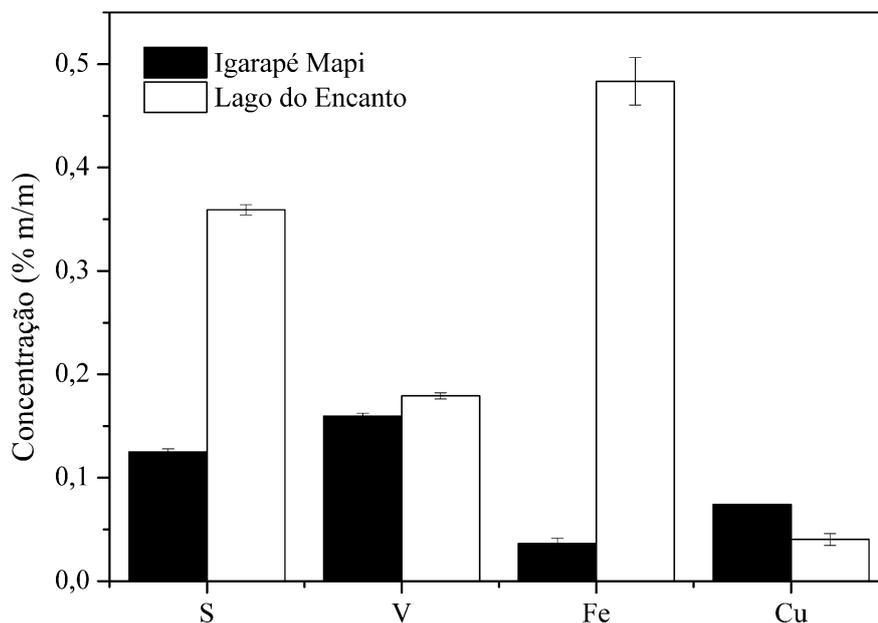


Figura 5. Concentração de elementos minoritários encontrados em *M. fittkai* coletados no igarapé Mapi (São Gabriel da Cachoeira, AM) e Igarapé do Encanto (Belterra, PA)

O vanádio, que foi detectado em concentração de 0,18% na amostra de *M. fittkai* coletada no rio Tapajós, não foi observado nos sedimentos do mesmo rio, por estudos via úmida.²⁶ Nas esponjas do gênero *Drulia*, coletadas no Tapajós, este metal não foi detectado.²² Nas amostras de *M. fittkai* coletadas no rio Negro sua concentração foi baixa (0,16%), apesar de quantidades maiores (56,2 ppm) serem descritas nos sedimentos.²⁶ Assim como o enxofre, parece haver um mecanismo de acúmulo e descarte de vanádio que seja específico para esponjas da espécie *M. fittkai*, do mesmo modo como registrado por Rainbow, para outros invertebrados.³³

O ferro apresentou uma grande variação na concentração, correspondendo a apenas 0,04% da amostra coletada no Igarapé Mapi e 0,48% na amostra do Lago do Encanto, concentração semelhante à relatada para a espécie *Drulia uruguayensis* proveniente da mesma região.²² Observando o resultado obtido para as amostras de *M. fittkai* aqui

analisadas, notamos um comportamento antagônico ao relatado para os sedimentos dos rios Negro e Tapajós onde o ferro corresponde a 31,56 e 1,07% respectivamente.²⁶

O comportamento do ferro é análogo ao observado para o manganês, e possivelmente apresentam um mecanismo de acúmulo semelhante, pois ambos estão envolvidos em diversos processos biológicos.^{34,35}

O cobre, relatado em concentração entre 3,07 e 3,13 nmol L⁻¹ no rio Negro e 2,03 e 3,54 nmol L⁻¹ no rio Tapajós,²⁶ não apresentou grande variação nos espécimes analisados, correspondendo a 0,07% da massa da amostra coletada no Igarapé Mapi e 0,08% das amostras coletadas no Lago do Encanto. É interessante notar que resultado bastante semelhante foi observado para a concentração do cobre para amostras do gênero *Drulia* provenientes do Tapajós.²² Este padrão sugere uma uniformidade para a concentração de cobre para esponjas da

família Metaniidae, visto que para esponjas da família Lubomirskiidae esse elemento é relatado em concentração inferior.^{30,31}

4. Conclusão

O silício aparece como elemento majoritário na composição da espécie *M. fittkai*, e S, Cl, V Fe e Cu foram detectados em todos os espécimes analisados. Ferro e manganês foram encontrados em maior concentração nas esponjas provenientes dos rios onde são relatados em menor concentração. Esse comportamento, a princípio, anômalo, possivelmente se deve à presença de mecanismos de acúmulo específicos que buscam garantir a disponibilidade dos mesmos para os organismos, sendo uma resposta ao meio.

A ausência de alumínio nas amostras de *M. fittkai* é inédita em estudos de esponjas dulcícolas no Brasil e no exterior. Embora estudos quimiotaxonomicos com esponjas não apontem para a substituição das técnicas taxonômicas baseadas na morfologia, o resultado aqui obtido, indica o uso da ausência alumínio como um biomarcador para a espécie *Metania fittkai*

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPEAM pelo apoio financeiro. Ao LAPEC – UFAM pelas análises de EDXRF. À C. M. Almeida DGEO-UFAM pelas imagens de MEV.

Referências Bibliográficas

¹ Vogel, S. Current-induced flow through living sponges in nature. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1977**, *74*, 2069. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

² Riisgard, H. U.; Thomassen, S.; Jakobsen, H.; Weeks, J. M.; Larsen, P. S. Suspension feeding in marine sponges *Halichondria panicea* and *Haliclona urceolus*: effects of temperature on filtration rate and energy cost of pumping. *Marine Ecology Progress Series* **1993**, *96*, 177. [[CrossRef](#)]

³ Roberts, D. A.; Johnston, E. L.; Poore, A. G. B. Contamination of marine biogenic habitats and effects upon associated epifauna. *Marine Pollution Bulletin* **2008**, *56*, 1057. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁴ Van Soest, R. W. M.; Boury-Esnault, N.; Vacelet, J.; Dohrmann, M.; Erpenbeck, D.; De Voogd, N. J.; Santodomingo, N.; Vanhoorne, B.; Kelly, M.; Hooper, J. N. A. Global Diversity of Sponge (Porifera). *PLoS ONE* **2012**, *7*, e35105. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁵ Gazave, E.; Lapébie, P.; Ereskovsky, A.; Vacelet, J.; Renard, E.; Cárdenas, P.; Borchiellini, C. No longer Demospongiae: Homoscleromorpha formal nomination as a fourth class of Porifera. *Hydrobiologia* **2012**, *687*, 3. [[CrossRef](#)]

⁶ Schröder, H. C.; Wang, X.; Tremel, W.; Ushijima, H.; Müller, W. E. G. Biofabrication of biosilica-glass by living organisms. *Natural Product Reports* **2008**, *25*, 455. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁷ Müller, W. E. G.; Boreiko, A.; Wang, X.; Belikov, S. I.; Wiens, M.; Grebenjuk, V. A.; Schloßmacher, U.; Schröder, H. C. Silicateins, the major biosilica forming enzymes present in demosponges: Protein analysis and phylogenetic relationship. *Gene* **2007**, *395*, 62. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁸ Uriz, M.-J.; Turon, X.; Becerro, M. A.; Agell, G. Siliceous spicules and skeleton frameworks in sponges: Origin, diversity, ultrastructural patterns, and biological functions. *Microscopy Research and Technique* **2003**, *62*, 279. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

⁹ Sandford, F. Physical and chemical analysis of the siliceous skeletons in six sponges of two groups (Demospongiae and Hexactinellida). *Microscopy Research and Technique* **2003**, *62*, 336. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

¹⁰ Hansen, I. V.; Weeks, J. M.; Depledge, M. H. Accumulation of copper, zinc, cadmium and chromium by the marine sponge

- Halichondria panicea* Pallas and the implications for biomonitoring. *Marine Pollution Bulletin* **1995**, *31*, 133. [CrossRef]
- ¹¹ Rao, J. V.; Kavitha, P.; Reddy, N. C.; Rao, T. G. *Petrosia testudinaria* as a biomarker for metal contamination at Gulf of Mannar, southeast coast of India. *Chemosphere* **2006**, *65*, 634. [CrossRef] [PubMed]
- ¹² Sioli, H.; *Amazônia: Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais*; 2a. ed., Editora Vozes Ltda: Petrópolis, 1991.
- ¹³ Gaillardet, J.; Dupre, B.; Allegre, C. J.; Négrel, P. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* **1997**, *142*, 141. [CrossRef]
- ¹⁴ Aucour, A.-M.; Tao, F.-X.; Moreira-Turcq, P.; Seyler, P.; Sheppard, S.; Benedetti, M. F. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology* **2003**, *197*, 271. [CrossRef]
- ¹⁵ Sioli, H. Das wasser im Amazonasgebiet. *Forschungen und Fortschritte*, **1950**, *26*, 274.
- ¹⁶ Sioli, H. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon region. *Amazoniana* **1968**, *1*, 267. [Link]
- ¹⁷ Leenheer, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazonica* **1980**, *10*, 513. [Link]
- ¹⁸ Volkmer-Ribeiro, C.; Pauls, S. M. Esponjas de agua dulce (Porifera, Demospongiae) de Venezuela. *Acta Biologica Venezuelica* **2000**, *20*, 1. [Link]
- ¹⁹ Volkmer-Ribeiro, C. Em *Aquatic Biota of Tropical South America, Part 2: Anarthropoda*; Hurlbert, S. H.; Rodrigues, G.; Santos, D.; eds.; San Diego State University: San Diego, 1981, cap. 2.
- ²⁰ Volkmer-Ribeiro, C.; da Veiga Júnior, V. F.; Guadagnin, D. L.; Menezes, I. B.; Herzog, C. C. B. Composition, distribution and substrates of the sponge fauna (Porifera: Demospongiae) at the National Park of Anavilhanas. *Neotropical Biology and Conservation* **2012**, *7*, 188. [CrossRef]
- ²¹ Volkmer-Ribeiro, C.; Almeida, F. B. Em *As esponjas do Lago Tupé. Biotupé: Meio Físico, Diversidade Biológica e Sociocultural do Baixo Rio Negro, Amazônia Central*; Santos-Silva, E. N.; Aprile, F. M.; Scudeller, V. V.; Melo, S., eds.; Editora INPA: Manaus, 2005, cap. 8.
- ²² De Barros, I. B.; dos Santos, E. S. G.; Gomes, D. E. D.; Volkmer-Ribeiro, C.; Silva, C. C.; da Veiga Junior, V. F. Elemental composition of freshwater sponges *Drulia uruguayensis* and *Drulia cristata* collected in the Tapajós River. *X-Ray Spectrometry* **2013**, *42*, 59. [CrossRef]
- ²³ Volkmer-Ribeiro, C.; *Esponjas de água doce*, Sociedade Brasileira de Zoologia: São Paulo, 1985.
- ²⁴ Araújo, M. F.; Conceição, A.; Barbosa, T.; Lopes, M. T.; Humanes, M. Elemental composition of marine sponges from the Berlengas natural park, western Portuguese coast. *X-Ray Spectrometry* **2003**, *32*, 428. [CrossRef]
- ²⁵ Patnaik, P. Em *Dean's Analytical Chemistry Handbook*; 2a. ed.; McGraw-Hill Professional: Estados Unidos, 2004, cap. 9.
- ²⁶ Seyler, P. T.; Boaventura, G. R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes* **2003**, *17*, 1345. [CrossRef]
- ²⁷ Yocum, C. F.; Pecoraro, V. L. Recent advances in the understanding of the biological chemistry of manganese. *Current Opinion in Chemical Biology* **1999**, *3*, 182. [CrossRef]
- ²⁸ Horsburgh, M. J.; Wharton, S. J.; Karavolos, M.; Foster, S. J. Manganese: elemental defence for a life with oxygen. *Trends in Microbiology* **2002**, *10*, 496. [CrossRef]
- ²⁹ Horbe, A. M. C.; Horbe, M. A.; Suguio, K. Origem dos depósitos de areias brancas no nordeste do amazonas. *Revista Brasileira de Geociências* **2003**, *33*, 41. [Link]
- ³⁰ Paradina, L. P.; Kulikova, N. N.; Suturin, A. N.; Saibatalova, Y. V. The distribution of chemical elements in sponges of the family Lubomirskiidae in Lake Baikal. *Berliner Paläobiologische Abhandlungen* **2003**, *4*, 151. [Link]
- ³¹ Paradina, L. P.; Kulikova, N. N.; Suturin, A. N.; Saibatalova, Y. V. Sampling, sample preparation and ICP-MS chemical analysis of Lake Baikal sponges. *Geostandards and*

Geoanalytical Research **2004**, *28*, 225.

[CrossRef]

³² Falkner, K. K.; Measures, C. I.; Herbelin, S. E.; Edmond, J. M.; Weiss, R. F. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal. *Limnology and Oceanography* **1991**, *36*, 413.

[CrossRef]

³³ Rainbow, P. S. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?

Environmental Pollution **2002**, *120*, 497.

[CrossRef]

³⁴ Sheftel, A. D.; Mason, A. B.; Ponka, P. The long history of iron in the Universe and in health and disease. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **2012**, *1820*, 161. [CrossRef]

³⁵ Crichton, R. R.; *Biological Inorganic Chemistry - An Introduction*; Elsevier: Amsterdam, 2008.