



Geocronologia e fluxos de carbono orgânico em sedimentos recentes da porção norte da Baía de Guanabara, RJ

T.C.S. Peixoto¹, G.H. Oliveira², J.A. Baptista Neto¹, S.M. Patchineelam³ & S.R. Patchineelam⁴

1 Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geologia / LAGEMAR - Av. Litorânea, s/nº, Gragoatá, Niterói, RJ, 24210-340 - tomas@igeo.uff.br, jneto@igeo.uff.br

2 University of Delaware, Newark, DE, 19716, EUA - gustavoh@udel.edu

3 Universidade Federal do Paraná, Centro de Estudos do Mar - Av. Beira-mar, s/n, Pontal do Sul, PR, 83255-000 - sorayamp@ufpr.br

4 Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica - Outeiro São João Batista, s/nº, Niterói, RJ, 24020-007 - geosam@vm.uff.br

Abstract Guanabara Bay, located in the Rio de Janeiro State, is the most prominent coastal bay of Brazil. It is surrounded by the second most important metropolitan area of the country and characterized by accelerated environmental degradation. During the last decades, urbanization processes took place in the surrounding area, increasing the input of sediments into the bay. This elevated sediment load has a negative effect upon the environmental quality of the bay. Besides high volume of sewage, industrial effluents are discharged daily within the bay without any previous treatment. The aim of this study is to evaluate the human impact in the northern portion of the Guanabara Bay area using techniques such as ²¹⁰Pb geochronology and determination of organic carbon fluxes to the sediments. The determination of sedimentation rates was only possible for one core (BG-3) because in the other core (BG-6), physical and biological mixing processes possibly occurred, resulting in a thick surficial mixed layer. Thus, the calculated sedimentation rate for BG-3 was 0.67 cm y⁻¹. The organic carbon fluxes to the sediments ranged from 76 g m⁻² y⁻¹ in the beginning of the last century to values as high as 370 g m⁻² y⁻¹, with a dramatic increase starting after 1950. These values are considered high when compared to other similar regions around the world, and reflects the current status of eutrophication in the bay.

Palavras-chave: ²¹⁰Pb, geocronologia recente, fluxos de carbono orgânico, Baía de Guanabara.

INTRODUÇÃO Os estuários e baías costeiras possuem grande importância para a sociedade, já que neles são realizadas diversas atividades. Esses ecossistemas costeiros são os principais receptores de materiais provenientes de ambientes terrestres, e possivelmente recebem a maior fração de nutrientes de proveniência antrópica. A natureza complexa dos estuários, principalmente no que diz respeito a sua hidrodinâmica, presença de fortes gradientes físico-químicos e estrutura biológica complexa, impõe muitas dificuldades na estimativa dos impactos antrópicos (Canfield 1994).

Os sedimentos estuarinos atuam como um importante *sink* para uma grande variedade de contaminantes e nutrientes, podendo fornecer um registro espaço-temporal dos *inputs*, tanto naturais quanto antropogênicos, de contaminantes em ambientes aquáticos. O histórico da entrada de poluentes e mudanças nos seus fluxos ao longo do tempo são frequentemente estimados combinando resultados de datação por ²¹⁰Pb e variações verticais na concentração de contaminantes em perfis sedimentares (Alongi *et al.* 1991, Ip *et al.* 2004).

A Baía de Guanabara é uma das mais importantes feições do litoral brasileiro, estando cercada pela região metropolitana do Rio de Janeiro, a segunda

maior do país (Kjerfve *et al.* 1997). Devido ao grande processo de urbanização que a baía vem sofrendo, principalmente nas últimas décadas, nota-se uma erosão intensa do terreno no seu entorno, tendo como consequência o aumento do aporte de sedimento para o seu interior. Além disso, são despejados diversos efluentes domésticos e industriais diariamente. Dessa forma, a Baía de Guanabara é considerada um dos ambientes mais degradados do litoral brasileiro (Rebello *et al.* 1986).

O radioisótopo do ²¹⁰Pb possui uma meia vida de 22,3 anos e tem sido utilizado com sucesso no cálculo das taxas de sedimentação em sedimentos recentes (100 a 120 anos) de lagos, manguezais e estuários, regiões que apresentam elevadas taxas de assoreamento (Robbins & Edgington 1975, Oldfield & Appleby 1984, Patchineelam *et al.* 1999). A influência da ação antrópica sobre as características naturais da Baía de Guanabara também pode ser inferida por intermédio do aporte de matéria orgânica, que é encontrada depositada nos sedimentos de fundo (Carreira 2000).

ÁREA DE ESTUDO A Baía de Guanabara está localizada no litoral do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°40' e 23°00' S e longitudes 043°00' e

043°20' W (Fig. 1). Possui uma área de aproximadamente 384 km² (até o alinhamento entre o Forte São João e a Fortaleza Santa Cruz) e sua bacia de drenagem se estende por 4080 km². Seu perímetro mede 131 km, e apresenta um volume médio de água em torno de 1,87 x 10⁹ m³ (Kjerfve *et al.* 1997).

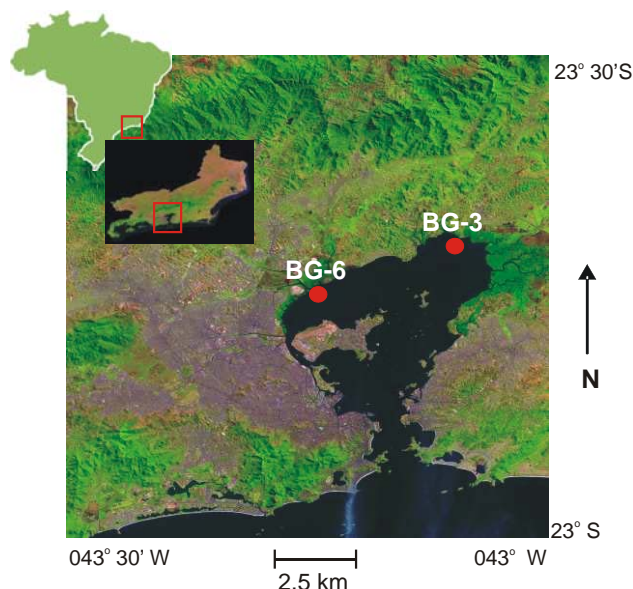


Figura 1. Localização da área de estudo e testemunhos coletados

Kjerfve *et al.* (1997) classificaram a Baía de Guanabara como um ambiente de maré semidiurna com desigualdades, e as maiores velocidades de corrente são observadas próximas à entrada da baía. A baía se caracteriza por ser um ambiente raso, com profundidade média de 5,7 m e sua batimetria apresenta um canal central, com orientação principal norte-sul, com profundidades variando em torno de 30-40 m (Quaresma 2000).

Segundo Catanzaro (2002), a porção norte da baía apresenta predomínio de sedimentos finos, nas frações silte e argila. Na porção NW da baía observa-se uma predominância de argilas siltosas, uma sedimentação um pouco mais grossa que a NE da mesma região. Tal fato pode estar relacionado aos rios que deságuam nessa região, bastante impactados pelo homem em virtude do alto grau de ocupação. Já na porção NE há uma sedimentação mais lamosa com predomínio de argilas, que pode ser relacionada a uma menor hidrodinâmica e à presença de manguezais, que funcionam como uma espécie de armadilha, aprisionando os sedimentos mais grossos e possibilitando apenas a “exportação” de sedimentos mais finos para a baía. A presença de areias ocorre principalmente no canal central, em virtude do

selecionamento promovido pela maior hidrodinâmica no local.

Catanzaro (2002) observou que as maiores porcentagens de matéria orgânica na Baía de Guanabara são encontradas nos sedimentos finos, com valores médios de 4,74 %, enquanto que nos mais grossos esse valor é de apenas 0,81 %. Valores altos, de até 7,05 %, foram encontrados em locais na porção NW da baía.

MATERIAIS E MÉTODOS Foram coletados dois testemunhos sedimentares (BG-3 e BG-6) na porção norte da Baía de Guanabara (Fig. 1), utilizando testemunhador e tubos de PVC. Ambos os testemunhos foram coletados em regiões muito rasas, com profundidades próximas a um metro. Esses testemunhos foram descritos e em seguida sub-amostrados, separando-se alíquotas para análises de granulometria, ²¹⁰Pb em espectrometria gama e teor de carbono orgânico. Durante a coleta foram perdidos três cm da camada superficial.

As análises granulométricas foram realizadas utilizando o equipamento Malvern Mastersizer Microplus, MAF 5001, do Laboratório de Sistemas Particulados, PEQ, COOPE, UFRJ. Esse equipamento determina a distribuição de tamanhos de partículas na faixa de diâmetro entre 0,5-550 µm.

As sub-amostras foram acondicionadas em potes plásticos cilíndricos, observando-se um período de três semanas para que fosse atingido o equilíbrio secular entre o ²²⁶Ra, ²¹⁴Bi e ²¹⁴Pb (Patchineelam & Smoak 1999, Brunskill *et al.* 2002).

Em seguida as amostras foram levadas para análise por espectrometria gama, no detector coaxial *extended range* de Ge ultrapuro, com 40% de eficiência, marca CANBERRA, do Departamento de Geoquímica da UFF. Os procedimentos utilizados em laboratório foram os seguintes:

- o espectro de energia do software do equipamento foi calibrado com um coquetel padrão, cedido pelo IRD (Instituto de Radiometria e Dosimetria);
- foi realizada a medição do *background* do ²¹⁰Pb e ²¹⁴Pb antes do início das análises, utilizando um pote plástico vazio. O tempo de contagem foi de 252.000 segundos, de modo a reduzir o erro;
- o tempo de contagem das amostras foi de 60.000 segundos. As contagens foram determinadas por meio da medição das áreas dos picos de radiação gama de cada radionuclídeo, que foram ajustadas manualmente para reduzir a incerteza das contagens, e
- a atividade foi determinada multiplicando-se as contagens de área (ajustadas) por um fator, obtido por meio da razão entre as contagens de área por segundo

e as atividades, determinadas por relatórios emitidos pelo *software* do detector.

A atividade do ^{226}Ra foi determinada por meio do pico de energia de 352 KeV ^{214}Pb . A atividade do “excesso” de ^{210}Pb foi calculada subtraindo-se a atividade do ^{226}Ra (que representa o ^{210}Pb suportado) da atividade total do ^{210}Pb (Patchineelam & Smoak 1999).

A correção da auto-absorção foi feita colocando uma fonte de ^{210}Pb primeiramente sobre um pote vazio e em seguida sobre cada amostra durante um tempo de contagem de dois minutos (Cutshall *et al.* 1983). Para cada amostra foi determinado um fator de absorção dos raios gama emitidos pela fonte de ^{210}Pb , que foi multiplicado pela atividade medida em cada amostra.

O modelo utilizado para a determinação das taxas de sedimentação foi o CIC (*constant initial concentration*). Assumindo que o fluxo de ^{210}Pb para o sedimento e a taxa de sedimentação são constantes, a concentração da atividade do excesso de ^{210}Pb em qualquer profundidade z é dada por (Appleby & Oldfield 1992):

$$C_z = C_0 e^{(-\lambda_{210} z / S)}, \text{ onde:}$$

C_z é a concentração da atividade na profundidade z (dpm g^{-1}); C_0 a concentração inicial da atividade de ^{210}Pb (dpm g^{-1}); $-\lambda_{210}$ a constante de decaimento do ^{210}Pb ($0,0311 \text{ ano}^{-1}$); e S é a taxa de sedimentação (cm ano^{-1}).

É importante ressaltar que para garantir a confiabilidade deste estudo foi realizada a validação da metodologia no detector utilizado, em trabalho recente realizado na Lagoa de Guarapina, RJ (Oliveira 2005).

Outro parâmetro abordado neste estudo foi o acúmulo de matéria orgânica na baía, por meio da determinação dos fluxos de carbono orgânico para os sedimentos. O teor de matéria orgânica foi determinado utilizando o equipamento CS *infrared analyser*, modelo ELTRA Metalyt 1000 CS, no Instituto Oceanográfico do Mar Báltico, Alemanha.

Se for considerado que para uma determinada camada do sedimento, a taxa de sedimentação e a compactação são constantes, a taxa de acúmulo de um elemento no sedimento, por unidade de área e de tempo é dada pela fórmula (Berner 1980):

$$T = \omega \times \rho_s \times (1 - \phi) \times C \times 10^4, \text{ onde:}$$

T é taxa de soterramento ($\text{mg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$); ω é a taxa de sedimentação (cm ano^{-1}); ρ_s é a densidade média dos sólidos (g cm^{-3}); ϕ é a porosidade; C é a concentração do elemento no sedimento (mg g^{-1}); e 10^4 é o fator para conversão de cm^{-2} em m^{-2} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO O testemunho BG-3 apresentou um aumento relativo no percentual de sedimentos finos a partir de 80 cm, com grandes variações abaixo desse nível (entre 50 e 90 %). A partir daí até o topo, o percentual de sedimentos finos variou entre 80 e 90 %. Já o testemunho BG-6 apresentou um padrão bem mais constante, com uma redução no percentual de sedimentos finos a partir de 70 cm, variando de 75 a 95 % (Fig. 2). O perfil de porosidade em ambos os testemunhos foi bastante semelhante e praticamente constante, não havendo, portanto, necessidade de correção para compactação.

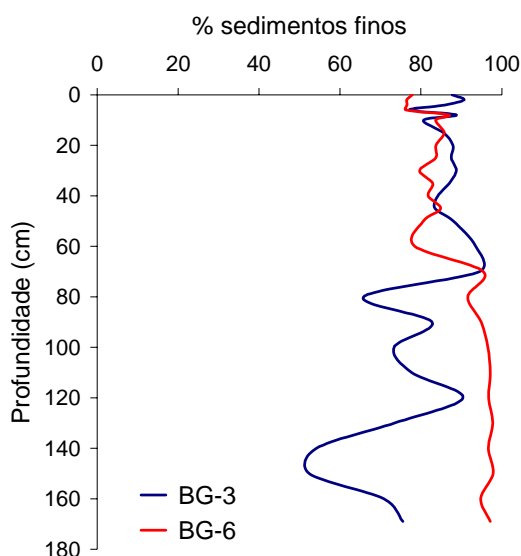


Figura 2. Percentual de sedimentos finos dos testemunhos BG-3 e BG-6

A taxa de sedimentação calculada para o testemunho BG-3 por meio do modelo CIC foi de $0,67 \text{ cm ano}^{-1}$ (Fig. 3). A taxa calculada está próxima à taxa de $0,86 \text{ cm ano}^{-1}$ encontrada por Godoy *et al.* (1998) para os primeiros 40 cm de profundidade, porém calculada pelo modelo CRS e por intermédio da medição do decaimento β de ^{210}Bi , na mesma porção da baía, próximo ao rio Guapimirim.

Essa taxa de sedimentação pode ser considerada alta, se comparada com outros ambientes costeiros menos impactados do estado do Rio de Janeiro, como é o caso da Lagoa de Guarapina, onde foram encontradas taxas de sedimentação de até $0,27 \text{ cm ano}^{-1}$ (Peixoto *et al.* 2005). Na Baía de Sepetiba, outro ambiente bastante impactado, foi encontrada uma taxa de sedimentação de $0,65 \text{ cm ano}^{-1}$ (Oliveira 2005), bem próxima à encontrada no presente trabalho.

O aumento no percentual de sedimentos finos a partir de 80 cm (Fig. 2), profundidade datada de 54 anos atrás de acordo com a taxa de $0,67 \text{ cm ano}^{-1}$, coincide com o período em que se intensificou o

processo de ocupação da baía, levando em consideração a erosão no seu entorno e aumentando a carga de sedimentos para o seu interior.

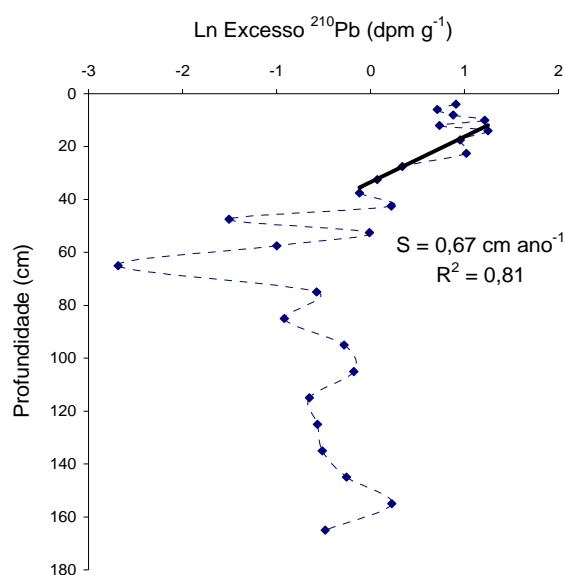


Figura 3. Perfil do ln da atividade do excesso de ^{210}Pb e a taxa de sedimentação calculada para o testemunho BG-3

No testemunho BG-6, o perfil da atividade do excesso de ^{210}Pb apresentou diversos períodos de crescimento e decréscimo (Fig. 4), não possibilitando o estabelecimento de uma região bem definida de decaimento da atividade do ^{210}Pb e, conseqüentemente, a determinação de suas taxas de sedimentação por meio da metodologia empregada.

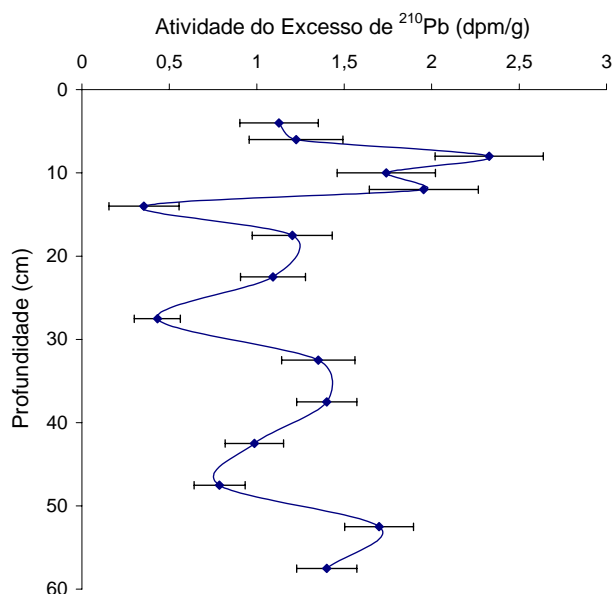


Figura 4. Perfil da atividade do excesso de ^{210}Pb no testemunho BG-6

Provavelmente todo o testemunho encontra-se dentro de uma região de mistura, resultado de perturbações físicas, biológicas ou mesmo antrópicas. Apesar da pequena profundidade da lâmina de água, o baixo hidrodinamismo não deve ser o único responsável por essas perturbações. A bioturbação parece ser a principal responsável por esse padrão de decaimento, devido à proximidade de manguezais, regiões caracterizadas por elevada atividade biológica, o que pode resultar na camada espessa de mistura superficial.

Os fluxos de carbono orgânico para os sedimentos foram calculados somente para BG-3 (Fig. 5), visto que não foi possível datar o outro testemunho (BG-6). Foi assumido o valor de $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ para densidade média dos sólidos secos.

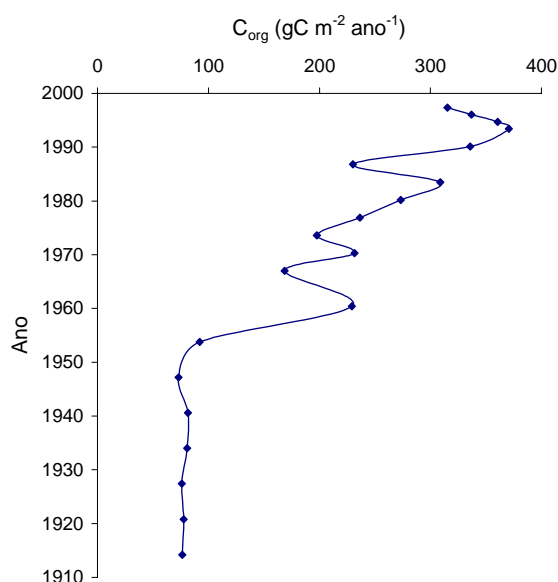


Figura 5. Fluxos de carbono orgânico para os sedimentos no testemunho BG-3

O aumento nos fluxos de carbono orgânico se intensificou a partir da década de 1950, partindo de valores entre $76 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ no início do século e chegando a atingir até $370 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para as camadas mais recentes. Esse aumento está diretamente relacionado ao aumento nas concentrações de COT nos sedimentos.

Observando os resultados de estudos realizados em diversos ambientes ao redor do mundo, pode-se notar que a Baía de Guanabara apresenta os valores mais elevados (Tabela 1).

Carreira (2000) encontrou um padrão semelhante de variação dos fluxos de carbono orgânico em sedimentos recentes da Baía de Guanabara, na região da APA de Guapimirim, próximo ao testemunho BG-3. Esse autor encontrou fluxos de C_{org} variando entre $22 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ e $272 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Esse valor está



um pouco abaixo do encontrado em BG-3, porém segundo esse mesmo autor, em outras regiões da baía os fluxos de C_{org} atingiram $500 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$.

Com base nesses resultados, e também de acordo com Carreira (2000), pode-se afirmar que o acelerado

processo de eutrofização que a baía vem sofrendo tem contribuído para o acréscimo da estocagem de matéria orgânica nos sedimentos.

AUTOR	LOCAL	FLUXO DE C_{org} ($\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)	CARACTERÍSTICAS
Peixoto <i>et al.</i> , 2006 (este trabalho)	Baía de Guanabara, RJ	76 - 370	Ambiente eutrófico, bastante impactado
Carreira, 2000	Baía de Guanabara, RJ	22 - 272	Ambiente eutrófico, bastante impactado
Twilley, 1992 <i>apud</i> Alongi <i>et al.</i> , 2001	Manguezais em diversos países	99,7	Média para os manguezais
Zimmerman & Canuel, 2000	Chesapeake Bay, EUA	46 – 165 (estimado)	Ambiente eutrófico, bastante impactado
Alongi <i>et al.</i> , 2001	Sul da Tailândia	183 - 281	Área coberta por manguezais, impactada
Brunskill <i>et al.</i> , 2002	Herbert River, Austrália	26 - 336	Manguezais, com alta PP e aporte de MO
Gordon & Goñi, 2004	Delta do Rio Mississipi, EUA	54	Próximo a saída do rio, a 5 m de profundidade

Tabela 1: Fluxos de C_{org} para os sedimentos em ambientes costeiros ao redor do mundo

CONCLUSÕES A determinação de taxas de sedimentação na porção norte da Baía de Guanabara foi possível apenas para o testemunho BG-3. No outro testemunho (BG-6), perturbações físicas e principalmente biológicas ocasionaram uma camada de mistura superficial muito espessa, impossibilitando a datação por meio da metodologia empregada. Os perfis da atividade do excesso de ^{210}Pb e de COT corroboram essa hipótese. A pequena profundidade da lâmina de água facilita a ação das correntes nos sedimentos de fundo, que mesmo sendo fracas para essa região da baía, podem atuar ocasionando períodos de erosão e deposição de sedimentos. No entanto, a bioturbação parece ser o mais importante fator causador dessas perturbações, devido à proximidade de manguezais, regiões caracterizadas por alta atividade biológica.

A taxa de sedimentação encontrada em BG-3 foi de $0,67 \text{ cm ano}^{-1}$, valor que é considerado alto, mas

coerente com a intensificação do processo de urbanização que a Baía de Guanabara vem sofrendo desde a metade do século passado. Observando os perfis do percentual de sedimentos finos e concentração de carbono orgânico total, e utilizando a taxa de sedimentação calculada, podemos notar um acréscimo nesses parâmetros a partir da década de 1950. Os fluxos de carbono orgânico também sofreram um aumento significativo, passando de $76 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para $370 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, aumentando a partir de 1950 e refletindo o atual estado de eutrofização que esse ambiente se encontra.

A Baía de Guanabara é um dos ambientes mais degradados do litoral brasileiro e mundial, se considerada a comparação dos resultados dos fluxos de carbono orgânico para os sedimentos, que se apresentaram superiores aos valores encontrados em outras regiões similares do planeta.

Referências

- ALONGI D.M., WATTAYAKORN G., PFITZNER J., TIRENDI F., ZAGORSKIS I., BRUNSKILL G.J., DAVIDSON A. & CLOUGH B.F. 1991. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. *Mar. Geol.*, **179**: 85 – 73.
- APPLEBY P.G. & OLDFIELD F. 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies. In: IVANOVICH, M. & HARMON, R.S. ed. *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems*. 2 ed. Clarendon Press. p. 731 - 778.
- BERNER R.A. 1980. *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton, Princeton University Press. 241p.
- BRUNSKILL G.J., ZAGORSKIS I. & PFITZNER J. 2002. Carbon burial rates in sediments and a carbon mass balance for the Herbert River region of the Great Barrier Reef continental shelf, North Queensland, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54**: 677 – 700.
- CANFIELD D.E. 1994. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.*, **114**: 315 - 329.



- CARREIRA R.S. 2000. *Investigação Sobre o Acréscimo da Estocagem de Carbono em Ambientes Fertilizados pela Ação Antropogênica: a Baía de Guanabara como Modelo*. Tese de Doutorado. Departamento de Química, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ. 215p.
- CATANZARO L.F. 2002. *Distribuição de Sedimentos e Características de Ecocarater (7,0 kHz) na Baía de Guanabara, RJ - Brasil*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. 58p.
- CUTSHALL N.H., LARSEN I.L., OLSEN C.R. 1983. Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: self absorption corrections. *Nucl. Instrum. Meth.* **206**: 309 - 312.
- GODOY J.M., MOREIRA I., BRAGANÇA M.J., WANDERLEY C., MENDES L.D. 1998. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **227** (1-2): 157 - 160.
- GORDON E.S. & GOÑI M.A. 2004. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. *Mar. Chem.*, **92**: 331 - 352.
- IP C.C.M., LI X.D., ZHANG G., FARMER J.G., WAI O.W.H., LI Y.S. 2004. Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediments of the Pearl River Estuary, South China. *Environ. Pol.*, **132**: 157 - 172.
- KJERFVE B., RIBEIRO C.H.A., DIAS G.T.M., FILIPPO A.M., QUARESMA V.S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted costal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, **17** (13): 1609-1643.
- OLDFIELD F. & APPLEBY P.G. 1984. A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchment disturbance and sediment redistribution. *Chem. Geol.*, **44**: 67 - 83.
- OLIVEIRA G.H. 2005. *Estudos de Geocronologia Recente em Sedimentos Costeiros do Estado do Rio de Janeiro*. Monografia de Bacharelado, Departamento de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 40p.
- PATCHINEELAM S.M., KJERFVE B., GARDENER R.L. 1999. A preliminary sediment budget for the Winyah Bay estuary, South Carolina, USA. *Mar. Geol.*, **162**: 133 - 144.
- PATCHINEELAM S.R. & SMOAK J.M. 1999. Sediment accumulation rates along the inner eastern Brazilian continental shelf. *Geo-Marine Letters*, **19**: 196 - 201.
- PEIXOTO T.C.S., OLIVEIRA G.H., PATCHINEELAM S.R. 2005. Geocronologia recente de uma lagoa costeira alterada, RJ. In: II Congr. Bras. Oceanografia. Vitória. Resumos... Vitória. Disponível em cd.
- QUARESMA V.S., DIAS G.T.M., BAPTISTA NETO J.A. 2000. Caracterização de padrões de sonar de varredura lateral e 3,5 e 7,0 kHz na porção sul da Baía de Guanabara - RJ. *Rev. Bras. Geof.*, **18**(2): 201 - 214.
- REBELLO A.L., HAEKEL W., MOREIRA I., SANTELLI R., SCHRODER F. 1986. The Fate of Heavy Metals in an Estuarine Tropical System. Elsevier Science. *Mar. Chem.*, **18**: 215 - 225.
- ROBBINS J.A. & EDGINGTON D.N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**: 285 - 304.
- ZIMMERMAN A.R. & CANUEL E.A. 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Mar. Chem.*, **69**: 117 - 137.