



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 421

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E ISÓTOPOS DE PB
EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MURUCUPI-
BARCARENA-PARÁ**

Dissertação apresentada por:

Diomar Cavalcante Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Jean Michel Lafon (UFPA)

**BELÉM
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Oliveira, Diomar Cavalcante, 1980-
Distribuição de metais pesados e isótopos de
Pb em sedimentos de fundo do rio
Murucupi-Barcarena-Pará / Diomar Cavalcante
Oliveira. - 2013.

Orientador: Jean Michel Lafon.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
do Pará, Instituto de Geociências, Programa de
Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém,
2013.

1. Geologia ambiental - Rio Murucupi (PA). 2.
Chumbo - Isotopo - Rio Murucupi (PA). 3. Metais
pesados - Aspectos ambientais - Rio Murucupi
(PA). 4. Sedimentos fluviais - Rio Murucupi
(PA). I. Título.

CDD 22. ed. 551.9098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E ISÓTOPOS DE PB EM SEDIMENTOS
DE FUNDO DO RIO MURUCUPI-BARCARENA-PARÁ**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
DIOMAR CAVALCANTE OLIVEIRA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 29 / 08 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. Jean Michel Lafon
(Orientador-UFPA)


Prof. Cândido Augusto Veloso Moura
(Membro-UFPA)


Prof. Marcelo de Oliveira Lima
(Membro-IEC)

Dedico este trabalho à Deus, que sempre me instruiu e ensinou qual caminho seguir (Sl 32.8).

AGRADECIMENTOS

Ao meu **Deus**, Pai e Senhor, que através da sua infinita misericórdia me concede a benção de está realizando esse trabalho. Graças a ele por todas as dificuldades, pois só me fortaleceram e mostraram as mais sublimes formas de seu amor por mim. Ele é aquela ajuda na qual se pode confiar no dia da angústia (Sl 46.1);

A todos os meus familiares: vocês são a minha base de sustentação e ensinamento. Sem vocês eu jamais teria alçado esse vôo. Eu amo muito vocês. Muito Obrigado;

Ao Instituto de Geociências em especial ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e principalmente ao Laboratório Pará-Iso, o qual me possibilitou êxito neste estudo;

Um agradecimento especial ao Instituto Evandro Chagas pelo o apoio financeiro e estrutura oferecidos nas campanhas de amostragens;

Ao Professor Jean Michel Lafon pela disposição e paciência em me orientar, sempre fazendo jus ao título de orientador que possui;

Aos Técnicos dos Laboratórios de Geologia Isotópica, Raios-x, Análises Químicas da UFPA/IG/PPGG, pela colaboração nas práticas laboratoriais;

A todos os amigos que contribuíram para concretização deste estudo em especial ao Marcelo Lima, pelo apoio e amizade durante esses cinco anos de aprendizado no Instituto Evandro Chagas;

E por último, mas não menos importante, a meu Esposo e cúmplice Elizeu Oliveira, o qual tem acompanhado e apoiado a minha trajetória acadêmica. Ao GRANDE amor da vida, Elion Abner, meu filho amado e querido: Essa dissertação é de vocês também;

RESUMO

A preocupação com a contaminação do meio ambiente por metais traço pelas atividades urbanas e industriais tem levado à realização de estudos com o propósito de medir os impactos e a incorporação dessas substâncias na biota aquática. Este trabalho teve como objetivo identificar através da determinação dos teores de metais pesados e das assinaturas isotópicas do Pb, uma possível participação dos efluentes domésticos oriundos dos núcleos urbanos e de rejeitos industriais como fontes de poluição do rio Murucupi, região de Barcarena, Pará. Pretende-se apontar o potencial das assinaturas isotópicas de Pb para detectar futuros impactos antrópicos para contaminação com metais pesados. Em complemento, foram identificados valores de referências de concentração de metais e composição isotópica de Pb naturais para esse setor do sistema estuarino do rio Pará. Foram coletadas dezoito amostras de sedimento de fundo superficiais ao longo dos rios Murucupi (8 amostras), furo do Arrozal (6 amostras) e rio Pará (4 amostras) e dois testemunhos no rio Murucupi. As amostras superficiais e os testemunhos foram coletadas com auxílio de um amostrador do tipo draga *Van Veen* e um testemunhador tipo *Russian Peat Borer*, respectivamente. A análise granulométrica foi realizada com granulômetro a laser para a quantificação percentual de areia, silte e argila. A composição mineralógica foi obtida por difração de raios-X. As concentrações total e parcial dos metais e as composições isotópicas de Pb foram determinadas por ICP-MS. Os teores de matéria orgânica foram determinados por volumetria de oxidação-redução, pelo método *Walkley Black*. A análise granulométrica mostrou que houve uma predominância da fração silte sobre a areia e argila. As análises mineralógicas realizadas em amostra total e na fração argila mostraram a presença de quartzo, albita, e muscovita, além dos argilominerais esmectita, ilita e caulinita. Nas três drenagens estudadas, os resultados indicam que os teores de Pb, Cr, Cu, Zn e Ni não apresentam diferenças significativas e que as mesmas, quando existem, podem ser relacionadas com variações naturais dos sedimentos. As matrizes de correlações elaboradas indicam que os teores de metais pesados não são controlados pela matéria orgânica enquanto que a presença de correlação com o Al no rio Pará e Furo do Arrozal e com Fe e Mn no rio Murucupi indica que esses metais estão associados às estruturas dos argilominerais e aos óxi-hidróxidos de Fe e Mn nos sedimentos, respectivamente. As fortes correlações apresentadas pelos metais entre eles indicam que as concentrações dos metais nos sedimentos são regidas por processos químicos semelhantes nas três drenagens. Entretanto, no rio Murucupi, a ausência de correlação com os outros metais, indica que o Pb pode ter sido introduzido no meio ambiente por processos distintos dos outros

metais. De maneira geral os fatores de enriquecimento (FE) determinados mostraram valores abaixo de 1 utilizando como valor de referência os sedimentos do rio Pará, indicando que não há evidência de impacto antrópico nas concentrações dos metais pesados. Os sedimentos do furo do Arrozal apresentaram menores teores de metais pesados do que os sedimentos do rio Murucupi. Entretanto, a similaridade dos valores de FE entre os sedimentos dos dois corpos d'água aponta para variações geoquímicas naturais. Os teores de Pb, Cr, Cu, Zn e Ni foram inferiores aos valores do TEL (*Theshold effects level*). Dessa forma, para todos os metais pesados estudados, os sedimentos dessas drenagens, no caso do rio Murucupi e Furo do Arrozal, embora estejam em contato com efluentes domésticos, não representam, no momento, nenhum risco, para os organismos aquáticos. Nas amostras de sedimentos de fundo superficiais, as assinaturas isotópicas homogêneas encontradas para o rio Pará ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{media}} = 1,204 \pm 0,001$), evidenciam valores típicos de origem geogênica para o Pb, permitindo estabelecer um valor de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para o background local. Valores mais baixos encontrados no rio Murucupi ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{media}} = 1,186 \pm 0,003$) e no Furo do Arrozal ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{media}} = 1,193 \pm 0,002$) são interpretados como sendo reflexo de influência dos efluentes domésticos provenientes dos Pólos urbanos de Vila dos Cabanos e Laranjal e do rio Barcarena, respectivamente. Através dos diagramas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, descartou-se a possibilidade da contribuição do rejeito de lama vermelha como fonte de poluição do rio Murucupi. A diminuição das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da base para o topo em testemunhos de sedimentos do rio Murucupi, corroboram a existência de uma contribuição antrópica recente para o Pb dos sedimentos neste rio.

Palavras chave: Sedimentos de fundo. Isótopos de Pb. Metais traço. Rio Murucupi

ABSTRACT

The preoccupation with environmental contamination by trace metals by urban and industrial activities has led to studies with the purpose of measuring the impacts and incorporation of these substances on aquatic biota. This study aimed to identify by determining the levels of trace metals and Pb isotopic signatures a possible involvement of effluents coming from the urban areas and industrial wastes as sources of pollution of the Murucupi river, Barcarena region, Pará. It is intended to point out the potential of Pb isotopic signatures to detect future impacts of anthropogenic contamination with trace metals. In addition, reference values of natural metal concentrations and Pb isotopic composition were identified for this sector of the Pará river estuary system values. Eighteen samples were collected from the bottom sediment surface along rivers Murucupi (8 samples), Arrozal Channel (6 samples) and Pará river (4 samples) and two drill cores in the Murucupi river. Surface samples and sediment cores were collected with Van Veen dredge type and Russian Peat Borer, respectively. A granulometric analysis was performed with laser granulometer to quantify the percentage of sand, silt and clay. The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction. The partial and total concentrations of the metals and Lead isotopic compositions were determined by ICP-MS. The organic matter contents were determined by volumetric redox by the Walkley Black method. Granulometric analyses showed that there was a predominance of silt over sand and clay. Mineralogical analyses performed on the total sample and in the clay fraction showed the presence of quartz, albite muscovite and clay minerals smectite, illite and kaolinite. In all three drainage study, the results indicate that the levels of Pb, Cu, Zn and Ni did not show significant differences and when exist, they may be related to natural variations in the sediment. The correlation matrices indicate that the contents of trace metals are not controlled by the organic matter and that these metals are predominantly associated with structures of clay minerals in Pará river and Arrozal Channel sediments and oxy-hydroxides of Fe and Mn in Murucupi river sediments, respectively. High correlations between the trace metals indicate that the concentrations of metals in the sediments are governed by similar chemical processes in the three drainages, excepting for Pb in the Murucupi river, which is not correlated with others metals and may have been introduced into the environment by different processes. Most of the enrichment factors, using the Pará river sediments as reference value, showed values lower than 1, indicating no evidence of anthropic influence on the trace metals concentrations. Sediments from Arrozal Channel displayed contents of trace metals slightly lower than those of Murucupi river.

However, the similarity of their EF values point to natural geochemical variations. The levels of Pb, Cr, Cu, Zn and Ni were lower than TEL reference value for all the trace metals studied. Therefore the sediments of the Murucupi river and Arrozal Channel, although in contact with domestic sewage, do not represent, at the moment, no risk to aquatic organisms. The bottom sediments of Pará river exhibit a homogeneous isotopic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.204 \pm 0.001$), considered as geogenic, establishing a background value of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratio for the area. Lower values found in the Murucupi river ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.186 \pm 0.003$) and Arrozal Channel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.193 \pm 0.002$) are interpreted as reflecting the influence of effluents from the urban areas (Vila dos Cabanos and Laranjal) and from Barcarena river, respectively. Through $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagrams, it is possible to discard a contribution of red mud tailings as a source of pollution of the Murucupi river. The decrease in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios from bottom to top in sediments of the Murucupi river corroborate the existence of a recent Pb anthropogenic contribution to the sediments in this river.

Keywords: Bottom sediment. Pb isotopes. Trace metals. Murucupi river

DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Mapa de localização da área de estudo	09
Figura 2	Fotografia - Complexo Industrial ABRÁS/ALUNORTE	10
Figura 3	Fotografia - Ponto de amostragem (Ponte sobre o rio Murucupi na Vila dos Cabanos	10
Figura 4	Fotografia - Pólo Urbano de Vila dos Cabanos	11
Figura 5	Fotografia. Porto de Vila do Conde	11
Figura 6	Mapa de localização dos sistemas hidrográficos de Belém e Barcarena	13
Figura 7	Mapa dos pontos de amostragem dos sedimentos de fundo superficiais coletados no rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará e dos testemunhos coletados no rio Murucupi	18
Figura 8	Fotografia - Amostrador de sedimento draga de Van Veen	27
Figura 9	Fotografia - Sedimento de fundo superficial coletado	27
Figura 10	Procedimento de coleta dos testemunhos: (A): Testemunhador <i>Russian Peat Borer</i> (B): Medição do testemunho de sedimento; (C): fatiamento do testemunho	27
Figura 11	Fotografia - Processo de desagregação das amostras de sedimento de fundo	29
Figura 12	Fotografia - Processo de separação da fração fina (silte+ argila) da fração grossa (areia)	29
Figura 13	Analisador de partículas a laser-ANALISETTE MICROTEC PLUS	30
Figura 14	Preparação da amostra total de sedimentos de fundos pelo método do pó	31
Figura 15	Preparação de amostras de lâminas orientadas secas ao ar	31
Figura 16	Processo de lixiviação e separação química	34
Figura 17	Espectrômetro de Massa com fonte de plasma - Neptune MC-ICP-MS	34
Figura 18	Diagramas Texturais dos sedimentos de fundo superficial	37
Figura 19	Difratogramas de Raios-X representativos de amostra total de sedimentos de fundo do rio Murucupi (amostra M1), Furo do Arrozal (amostra FA2) e rio Pará (amostra RPA2). Qtz: quartzo, Ms: muscovita, Ab: albita, Kln: caulinita	39
Figura 20	Difratogramas de Raios-X representativo da fração argila da amostra M3 de sedimentos de fundo do rio Murucupi em lâminas. Legenda: Orientada-Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Qtz:	40

	quartzo, Sm: esmectita, III: illita, Kln: caulinit	
Figura 21	Difratogramas de Raios-X representativo da fração argila da amostra FA-02 de sedimentos Furo do Arrozal. Legenda: Orientada- Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida. Qtz: quartzo, Sm: esmectita, III: illita, Kln: caulinit	41
Figura 22	Difratogramas de Raios-X representativo da fração argila da amostra RPA2 de sedimentos de fundos do rio Pará em lâminas . Legenda: Orientada- Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Qtz: quartzo, Sm: esmectita, III: illita, Kln: caulinita	42
Figura 23	Gráfico da variação temporal ao longo dos testemunhos coletados no rio Murucupi	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores de TEL e PEL estabelecidos pela NOAA e indicados na tabela de valores SQuiRTs (expressos em Mg.Kg^{-1} para concentração biodisponível)	07
Tabela 2	Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem	09
Tabela 3	Percentagens das frações areia, silte e argila das amostras de sedimento de fundo superficial na fração total do rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará	36
Tabela 4	Valores das razões isotópicas de Pb nos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Murucupi	71

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 Objetivos gerais	2
1.2.2 Objetivos específicos	2
1.3 OS METAIS E SUA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO EM SEDIMENTOS	3
1.3.1 Cromo	4
1.3.2 Cobre	4
1.3.3 Níquel	5
1.3.4 Zinco	5
1.3.5 Chumbo	6
1.4 VALORES DE REFERÊNCIA PARA QUALIDADE DE SEDIMENTOS	6
1.5 CHUMBO NO MEIO AMBIENTE	7
1.6 APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS AMBIENTAIS	8
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	9
2.1 LOCALIZAÇÃO.....	9
2.2 CLIMA E GEOMORFOLOGIA.....	12
2.3 HIDROGRAFIA	12
2.4 GEOLOGIA	13
2.5 ESTUDOS ANTERIORES	14
2.5.1 Estudos geoquímicos realizados em Barcarena	14
2.5.2 Estudos da assinatura isotópica de chumbo no sistema hidrográfico de Belém ..	15

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	17
3.1 COLETA, DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	17
3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA	23
3.2.1 Separação Granulométrica	27
3.2.2 Análises Mineralógicas.....	27
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS	
3.3.1 Matéria Orgânica	27
3.3.2 Concentrações de Metais	27
3.4 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb	28
3.4.1 Extração ácida (Lixiviação) com HNO₃ para análise de Pb	28
3.4.2 Separação cromatográfica do Pb	28
3.4.3 Análise isotópica de Pb por espectrometria de Massa com fonte de plasma-ICP-MS	29
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO	30
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	30
4.2 ANÁLISE MINERALÓGICA	33
CAPÍTULO 5: RESULTADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS	38
5.1 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇOS E ISÓTOPOS DE Pb EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MURUCUPI-BARCARENA-PA	38
5.2 VARIAÇÃO TEMPORAL DA ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MURUCUPI – BARCARENA, PA	64
5.2.1 Composição isotópica de chumbo nos Testemunhos	64
CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a contaminação do meio ambiente por produtos tóxicos tem levado a realização de estudos com o propósito de medir os impactos e a incorporação dessas substâncias na biota aquática. No estuário do rio Pará se encontra implantado um complexo industrial localizado no município de Barcarena, no Estado do Pará (CDP, 2010). A localização é privilegiada na geografia regional, devido às condições favoráveis para escoamento e exportação de materiais, configurando-se como uma área potencial de risco de contaminação por metais pesados (Nahum 2006).

O município de Barcarena no âmbito da instalação dos empreendimentos industriais passou por um processo de urbanização intenso e desordenado que culminou com o surgimento de núcleos urbanos as margens dos principais rios da região. Neste cenário, o rio Murucupi se destaca, pois é margeado, a sua esquerda pelo núcleo urbano de Vila dos Cabanos e a sua direita pelo bairro Laranjal. Essa drenagem encontra-se diante dos despejos de esgotos domésticos provenientes desses dois polos urbanos que lançam esses rejeitos diretamente no rio sem nenhum tratamento. O rio Murucupi também está vulnerável ao transbordamento de rejeito de bauxita beneficiada pela Alunorte (IEC 2003; 2009; Lima *et al.* 2011).

Neste estudo objetivou-se avaliar as variações de concentração dos metais traço, estabelecendo um padrão de distribuição desses elementos em função das possíveis fontes naturais ou de contaminação por efluentes urbanos e/ou industriais no rio Murucupi e apontando o potencial das assinaturas isotópicas de Pb a fim de detectar futuros impactos antrópicos por metais pesados. Em complemento identificou-se valores de referências de concentração de metais e composição isotópica de Pb naturais para esse setor do sistema estuarino do rio Pará

A pesquisa é uma continuidade dos estudos desenvolvidos no âmbito da linha de pesquisa de Geoquímica Isotópica Aplicada do Grupo de Pesquisa em Geocronologia e Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFPA, dentro do projeto CNPQ-Universal (Processo 472146/2008-4): “Determinação isotópica de Pb, Sr e Nd por espectrometria de massa de fonte ICP (ICP-MS) e termoionização (TIMS) e sua aplicação no estudo da variação geoquímica e isotópica regional e histórica dos sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém” concluído em dezembro de 2011. Para a realização das amostragens e

das atividades analíticas, contou com o apoio técnico e financeiro do Instituto Evandro Chagas, fazendo parte do projeto intitulado “Programa de Controle e Monitoramento em Saúde e Meio Ambiente nas Áreas Industriais e portuárias dos Municípios de Abaetetuba e Barcarena, Estado do Pará”

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

- ✓ Investigar a distribuição de metais traços e assinaturas isotópicas de Pb nos sedimentos de fundo no rio Murucupi e outros corpos d’água da região de Barcarena e identificar as possíveis contribuições naturais e antropogênicas.

1.2.2 Específicos

- ✓ Avaliar as variações de concentração dos metais traço Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, além do Al, Fe e Mn e estabelecer um padrão de distribuição desses elementos em função das possíveis fontes naturais e/ urbanas e industriais.
- ✓ Identificar através das assinaturas isotópicas do Pb, uma possível participação dos efluentes domésticos oriundos dos núcleos urbanos e de rejeitos industriais como fontes de poluição do rio Murucupi.
- ✓ Apontar o potencial das assinaturas isotópicas de Pb para detectar futuros impactos antrópicos para contaminação com metais pesados. Em complemento identificou-se valores de referencias de concentração de metais e composição isotópica de Pb naturais para esse setor do sistema estuarino do rio Pará.

1.3 METAIS PESADOS E SUA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO EM SEDIMENTOS

Os metais traço são elementos químicos que nos ecossistemas aquáticos naturais ocorrem em pequenas concentrações (Hasan, *et al.*, 2013). Alguns desses metais a exemplo do Cu, Zn e Co são essenciais aos seres vivos, ainda que em pequenas concentrações, tem importante papel no metabolismo dos organismos aquáticos, uma vez que participam de um grande número de processos fisiológicos. Entretanto, outros elementos-traço, como Hg, Cd, e Pb, não tem função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos, mesmo em pequenas concentrações, apresentam alta toxicidade aos organismos vegetais e animais (Esteves, 1998).

Em decorrência das várias características como elevada toxicidade mobilidade e disponibilidade em sedimentos (da Silva *et al.* 2002), os metais traço têm sido foco de diversos estudos. Esses elementos estão entre os contaminantes mais comuns em estuários e seu comportamento nesse tipo de ambiente merece destaque, principalmente por serem substâncias não degradáveis, e que permanecem por longos períodos nos ecossistemas (Chatterjee *et al.* 2007; Bevilacqua *et al.* 2009).

Estes elementos químicos são inseridos no ambiente como resultado de intemperismo natural, processos de erosão e transporte, assim como por uma grande variedade de atividades antropogênicas (emissões industriais, queima de combustíveis fósseis, efluentes domésticos e industriais) (Foster & Charlesworth, 1996). Essas atividades proporcionam a entrada de um grande número de metais contaminantes nos ambientes naturais, em adição às liberações geogênicas.

Uma vez introduzidos no meio ambiente, esses elementos são transportados associados ao material em suspensão atingindo os diversos compartimentos dos ecossistemas aquáticos. Elas representam grande risco, pois se incorporam aos ciclos biogeoquímicos e às cadeias tróficas, apresentando alta eficiência de bioacumulação nos organismos (Locatelli & Torsi 2000; Ip *et al.* 2005).

Sedimentos são os meios mais propícios para concentração desses elementos químicos, pois possuem alta capacidade de acumulação dos mesmos (Hortellani *et al.* 2007) e constituem um importante compartimento dos ecossistemas aquáticos, sendo reconhecidos como o principal destino das substâncias introduzidas nos estuários. Por esta razão são considerados uma matriz importante para estudos ambientais e bons indicadores da saúde dos

ecossistemas aquáticos, podendo ser empregados na obtenção de uma série de informações associadas ao aporte desses elementos (de Jesus *et al.* 2004; Oliveira & Marins 2011).

1.3.1 Cromo

O Cromo ocorre nos estados de oxidação -2 a +6, porém somente o Cr (0), Cr (II), Cr (III) e Cr (IV) são os mais comuns (Magar *et al.* 2008). Seus teores variam com a natureza das rochas (graníticas de 2 a 90 ppm e ultramáficas de 1.000 a 3.400 ppm) ou sedimentos. As maiores concentrações desse metal são encontradas geralmente associadas aos argilominerais (Richard & Bourg 1991).

Os usos mais relevantes do cromo na indústria são em ligas metálicas e em pigmentos para pinturas, cimento, papel, borracha e galvanoplastias, onde a cromação é um dos revestimentos de peças mais comuns. Outra fonte são os efluentes de curtumes e de circulação de águas de refrigeração, onde é utilizado para o controle da corrosão (Castro 2006).

No ambiente aquático, o Cr apresenta-se de diversas formas, sendo que as duas principais são o Cr (IV) e o Cr (III), ocorrendo interconversões entre estas duas formas. O Cr (VI) está presente predominantemente em forma solúvel e estas podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre meios; No entanto, o Cr (VI) eventualmente será convertido em Cr (III), por meios de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito (ATSDR 2000). Essa forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais. É rapidamente precipitada e adsorvida à partículas suspensas e sedimentos de fundo (Richard & Bourg 1991).

1.3.2 Cobre

A concentração média do metal cobre na crosta terrestre é de 39 mg.Kg⁻¹ (Li 2000). Nas rochas ultrabásicas sua concentração média é de cerca de 100 mg.Kg⁻¹. Nas rochas básicas essa concentração varia de 30 a 45 mg.Kg⁻¹ e nas rochas ácidas de 10 a 30 mg.Kg⁻¹. Finalmente, nas rochas sedimentares varia de 4 a 45 mg.Kg⁻¹ (Turekian & Wedepohl 1961).

As principais fontes industriais são as de mineração, fundição, metalúrgicas, refinaria de petróleo e têxtil (Tóth *et al.* 2002).

Em sedimentos de fundo o cobre é fortemente adsorvido, resultando dessa forma em níveis residuais. A média de adsorção varia com o tipo de argila/sedimento, pH, competição

de cátions e presença de ligantes e óxidos de Fe e Mn. Sulfetos metálicos insolúveis podem, neste caso, ser formados quando traços de íon SH^- estiverem presentes nas águas intersticiais dos sedimentos, o que reduziria a mobilidade do cobre significativamente (Moore & Ramamoorthy 1984).

1.3.3 Níquel

O níquel geralmente ocorre nos estados de oxidação (Ni^0 e Ni^{2+}). Na forma elementar (Ni^0) é insolúvel na água e dificilmente se distribui na natureza. Entretanto, os sais de Ni incluindo cloretos, sulfatos e nitratos são altamente solúveis na água. Ele pode entrar no ambiente aquoso através de descargas industriais, e, segundo Hem (1970) é fortemente adsorvido nos óxidos hidróxidos de ferro e manganês.

As fontes de Ni antropogênico estão relacionadas com a produção primária de metais não ferrosos como Cr, Pb e Zn, além da produção de ferro e aço, aplicação industrial, combustão de carvão, óleo, gasolina, madeira, incineração do lixo e a produção de fertilizantes com o fósforo (Mance 1990).

O Cr é fortemente adsorvido nos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês e forma complexos estáveis com vários ligantes orgânicos, sendo que, sob condições anaeróbicas, sulfetos podem controlar a sua solubilidade (Hem 1970). Nos sedimentos de fundo, o Ni pode ser incorporado através de processos de precipitação, complexação, adsorção sobre argilas e também agregado à biota. Parte do Ni é transportado pelos rios e estuários até os oceanos (Solomons & Föstner 1984)

1.3.4 Zinco

O zinco é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta da Terra (ATSDR 2005). É encontrado no ar, solo e água e sua ocorrência média na litosfera é de cerca de 70 mg. Kg^{-1} (Wedepohl 1995). É produzido em grande escala sendo usado principalmente como proteção contra corrosão, na fabricação de ligas na indústria automobilística e em fundição.

A entrada deste metal no ambiente se dá como resultado de diversas atividades de mineração, purificação de minérios, produção de aço, queima de carvão que podem aumentar os níveis de zinco na atmosfera, principalmente, através da eliminação de resíduos de zinco industrial. A maior parte do zinco em lagos ou rios se acumula nos sedimentos de fundo. No

entanto, uma pequena quantidade pode permanecer dissolvida em água ou adsorvida em partículas finas em suspensão (ATSDR 2005).

Nos solos e sedimentos, em condições favoráveis, os sulfetos de zinco se hidrolisam são facilmente adsorvidos pela argilas, pelos carbonatos e pelos óxidos. Os óxidos hidróxidos de ferro e manganês, argilas e matéria orgânica são os compostos preferidos por este metal nos processos de adsorção (Callahan 1979). O zinco é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos.

1.3.5 Chumbo

O chumbo é um elemento comum no manto e na crosta terrestre. A concentração média desse metal na Crosta é em torno de 15 mg.Kg^{-1} (Faure 1986). Nas rochas ocorre como elemento traço ou como constituinte principal dos minerais de minério de galena (PbS) (ATSDR 2007).

O Pb é usado na fabricação de baterias, munição, como antidetonante, na preservação de madeira, em gasolina (gasolina que era aditivada com compostos contendo chumbo, hoje proibidos), em tintas, secantes para tintas, brinquedos, canos, indústria petrolífera, em óleos lubrificantes, dentre outros (Mahan 1995).

Nas águas o chumbo pode ser encontrado tanto na forma solúvel como em suspensão, porém seus teores geralmente são baixos devido à sua baixa solubilidade. O comportamento do chumbo em águas naturais é uma combinação de equilíbrios da precipitação com ligantes orgânicos e inorgânicos. O grau de mobilidade do chumbo depende do estado físico-químico dos complexos formados (Moore & Ramamoorthy, 1984). Já nos sedimentos, a mobilidade pode ser influenciada pela complexação com a matéria orgânica e adsorção nos óxidos de Fe e Mn, minerais de argila, e das condições ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmicos (Kabat-Pendias & Pendias 2000)

1.4 VALORES DE REFERÊNCIA PARA QUALIDADES DE SEDIMENTOS

No Brasil ainda não existem propostas que definam a relação entre os limites de concentração de metais pesados em sedimentos com os efeitos que indiquem danos aos organismos aquáticos. Por esse motivo é de costume a utilização das normas orientadoras dos parâmetros de indicadores ambientais dos países desenvolvidos.

Os sedimentos são constituídos por partículas com diferentes tamanhos e formas que são carregadas ou depositadas no fundo de rios, lagos e oceanos (Rocha *et al.* 2009), os quais através de processos bióticos e abióticos, possuem a capacidade de interagir com esses poluentes, afetando a qualidade dos sistemas aquáticos (Jesus *et al.* 2004).

Os índices de qualidade de sedimentos propiciam uma base científica, ou uma referência com base em dados químicos e/ou biológicos na qual se pode avaliar o potencial desses efeitos à biota do sistema aquático. Desta forma, podem ser comparados valores máximos das concentrações parciais dos metais pesados de qualquer área de estudo aos valores considerados de referência mundial, como os estabelecidos pelas diretrizes de qualidades de sedimentos (DQS) utilizados pelo Conselho de Ministros de Meio Ambiente do Canadá (CCME). De acordo com o critério canadense, TEL (*Threshold effects level*), é o limiar abaixo do qual os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente e PEL (*Probable effects level*) um nível acima do qual, acontecem freqüentemente.

Os valores guias de qualidade de sedimentos (TEL e PEL) para o Pb, Cu, Ni, Cr e Zn encontrados nas tabelas para sedimentos de água doce representados pelas suas concentrações biodisponíveis estão exibidos na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de TEL e PEL estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) e indicados na tabela de valores SQuRTs da NOAA, (Buckman 2008) (expressos em mg.Kg⁻¹ para concentração biodisponível

Metais	Sedimentos de água doce	
	TEL	PEL
Pb	31	91
Cu	36	197
Ni	18	36
Cr	37	90
Zn	123	315

1.5 O CHUMBO NO MEIO AMBIENTE

O chumbo pertence ao grupo IVA da tabela periódica, apresenta número atômico 82 e dois estados de oxidação (Pb^{+2} e Pb^{+4}), sendo o Pb^{+2} a forma mais abundante no ambiente. O chumbo elementar é uma mistura de quatro isótopos estáveis: ^{208}Pb (51-53%), ^{206}Pb (23,5-27%), ^{207}Pb (20,5-23%) e ^{204}Pb (1,35-1,5%). Os três primeiros, são resultante da cadeia de decaimento do ^{232}Th , ^{238}U e ^{235}U , respectivamente. Cada isótopo estável é documentado em relação ao ^{204}Pb que, devido a sua longa meia vida, pode ser considerado estável (Komarek *et al.* 2008).

A concentração média desse metal na crosta terrestre é de 10 a 20 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Nas rochas ocorre como elemento traço ou como constituinte principal da galena (PbS), principal mineral e a mais importante fonte comercial de chumbo (Faure 1986).

O Chumbo lançado no meio ambiente se acumula em lagos, rios e oceanos, proveniente da precipitação atmosférica ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas. O metal alcança a superfície das águas e é adsorvido pelos sólidos suspensos dos sedimentos (Paoliello & Chasin 2001). Uma vez introduzidos ao meio ambiente, o Pb se incorpora aos ciclos biogeoquímicos e às cadeias tróficas e se acumula em organismos aquáticos (WHO 1989). No entanto devido a diversidade de atividades antrópicas (mineração e fundição), uso (baterias, pigmentos, cerâmicas, plásticos), reciclagem de produtos industrializados e de combustão de combustíveis fósseis (carvão, antigo uso de gasolina aditivada com Pb), o ciclo biogeoquímico do metal tóxico Pb tem sido modificado (Komárek *et al.*, 2008).

1.6 A APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Tendo em vista que apenas a determinação da concentração dos metais não tem sido suficiente na investigação de contribuição antropogênica, a assinatura isotópica de Pb tem sido utilizada como forma de identificar e distinguir as diferentes origens antropogênicas em diversos tipos de matrizes a exemplo dos aerossóis, solos e sedimentos (Rosman *et al.* 2000; Monna *et al.* 2000; Ritson *et al.* 1999).

O uso dos isótopos de chumbo como traçadores de fontes de poluição deste metal, se dá em virtude de ser o único metal que possui assinaturas isotópicas diferentes para fontes de poluição e natural. A razão entre ^{206}Pb e ^{207}Pb é empregada em trabalhos voltados ao meio ambiente, visto que processos geoquímicos e biogeoquímicos não fracionam os isótopos de

chumbo e as assinaturas isotópicas são modificadas apenas por processos de mistura (Gióia *et al.* 2006).

O Chumbo proveniente de processos naturais possui assinatura isotópica condicionada pela média das rochas fontes (WHO, 1995), enquanto que aquele de origem antropogênica registra assinaturas isotópicas específicas dos depósitos minerais de onde foi extraído (Faure 1986; Zhang *et al.* 2008). Em função dessa diferença, o Pb é utilizado para avaliar o impacto antrópico nos diversos compartimentos do sistema aquático.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 LOCALIZAÇÃO

O município de Barcarena pertence à mesorregião Metropolitana de Belém e a microrregião de Belém. A sede municipal tem as seguintes coordenadas geográficas: 01° 30' 24 "de latitude Sul e 48° 37' 12" de longitude a Oeste de Greenwich. A área desse estudo (Figura 1) compreende o rio Murucupi, Furo Arrozal e o rio Pará e situa-se dentro do sistema hidrográfico da região estuarina do Rio Pará localizado entre a região de Belém e a costa sul-sudoeste da Ilha do Marajó (Martins e Mendes, 2011).

O rio Murucupi nasce dentro de uma área de preservação ambiental a poucos metros do empreendimento industrial de beneficiamento de bauxita (Figura 2), no município de Barcarena, Estado do Pará. No seu curso natural o rio Murucupi atravessa os Pólos urbanos de Vila dos Cabanos e do Bairro Laranjal e desemboca cerca de oito quilômetros na drenagem Furo do Arrozal. Este rio corta o município de Barcarena recebendo uma grande carga de esgotos domésticos que é lançada *in natura* diretamente no rio (Figura 3).

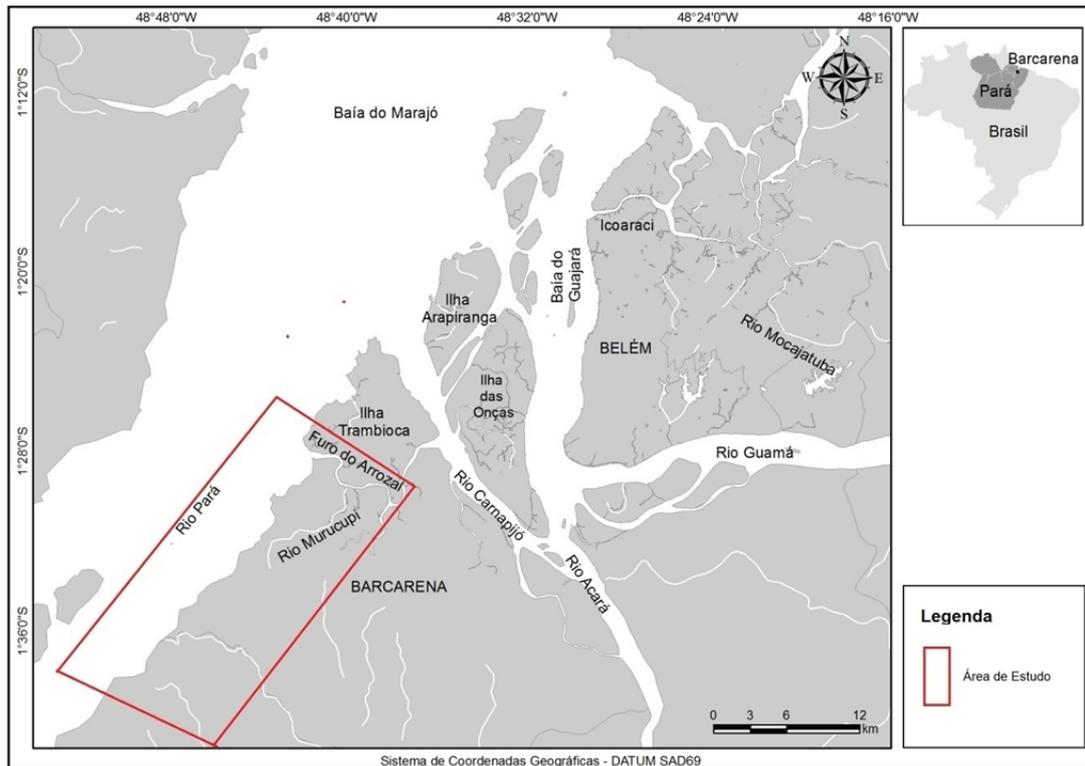


Figura 1: mapa de localização da área de estudo

Fonte: Elaborado por Eduardo Siqueira através do programa de geoprocessamento *Terra view* (versão 5.0)



Figura 2: Fotografia - Complexo Industrial - ALBRÁS/ALUNORTE

Fonte: Marcelo Lima



Figura 3: Fotografia - Ponto de amostragem no rio Murucupi localizado sob a ponte de acesso a Vila dos Cabanos



Figura 4: Pólo urbano de Vila dos Cabanos que margeia o rio Murucupi
Fonte: Google Earth 2013

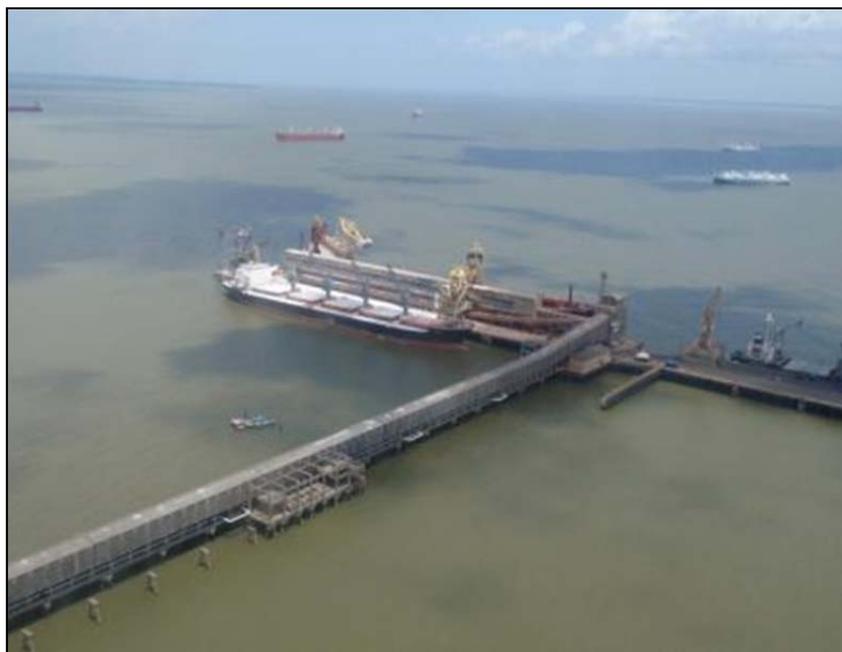


Figura 5: Fotografia - Porto de Vila do Conde-Localizado no município de Barcarena, a margem direita do rio Pará.

Fonte: Marcelo Lima

2.2 CLIMA

Pela classificação de Köppen (1900-1936), Barcarena enquadra-se na categoria climática “equatorial úmido” do tipo Am, como em toda a região de Belém, ou seja, clima tropical chuvoso de monção. A temperatura média anual é de 27° C, com variação térmica mínima. Precipitações abundantes, acima de 2.500 mm por ano, ocorrem mais nos seis primeiros meses e, menos intensamente, nos últimos seis meses do ano. (SEPOF 2007)

2.3 HIDROGRAFIA

O principal “acidente hidrográfico” de Barcarena é a Baía de Marajó que, em sua maior abertura para nordeste, compõe, com outras contribuições hídricas, o “Golfão Marajoara”. Além desses dois elementos alguns “furos” separam a porção continental da porção insular do Município, entre os quais o furo do Arrozal, que separa a Ilha de Carnapijó e recebe os rios Barcarena, Itaporanga e Murucupî, nascendo ao sul do Município (SEPOF 2006).

A rede hidrográfica da região de Barcarena está inserida dentro da região estuarina do Rio Pará localizado no sistema hidrográfico de Belém que possui a baía do Guajará e o rio Guamá como principais corpos d’água (Figura 6). O estuário do rio Pará representa um

ambiente caracterizado por alta energia hidráulica, com fortes correntes que interagem com a elevada energia fluvial do rio Pará e da Baía do Marajó. Possui 300 km de extensão, inicia-se na baía da Bocas, no município de Breves, prosseguindo pelo rio Pará, que recebe toda a massa de águas do rio Tocantins e inclui também a baía do Guajará, que recebe a desembocadura dos rios Guamá/Moju/Acará em frente da cidade de Belém, passando à alongada baía de Marajó (Ab' Saber 2006).

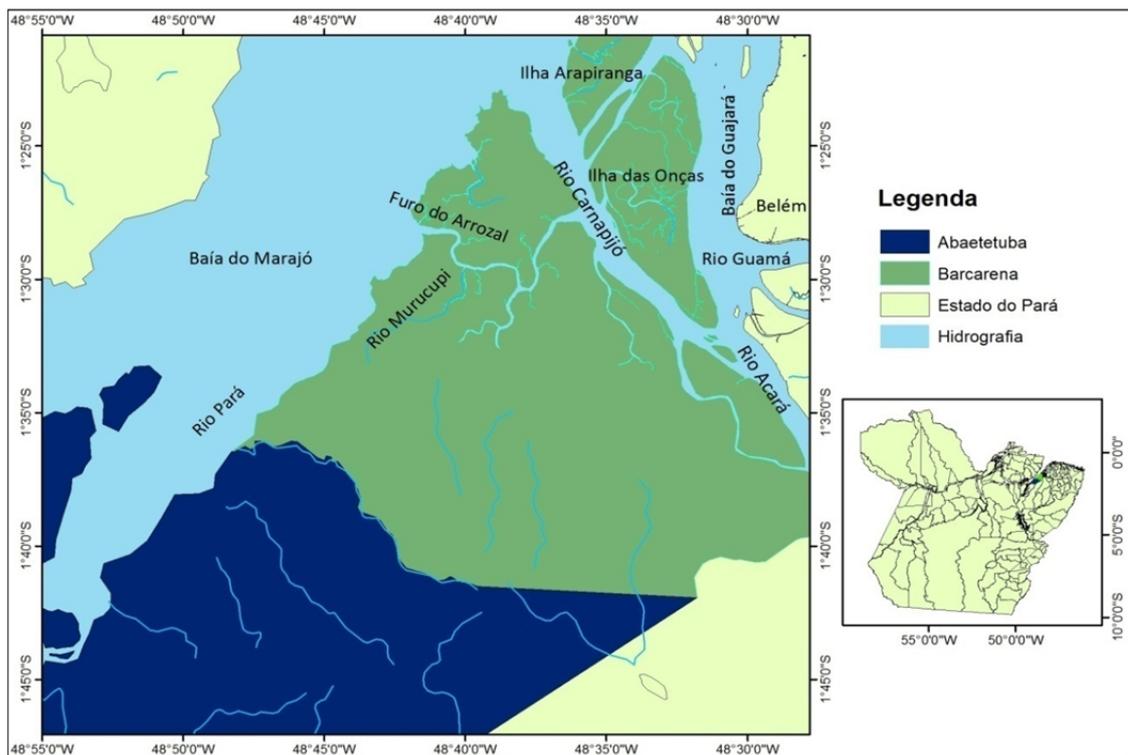


Figura 6– Mapa de localização dos sistemas hidrográficos de Belém e Barcarena

Fonte: Eduardo Siqueira (Utilizou o sistema de informações do programa *Terra View*, 2013)

2.4 GEOLOGIA

A região de Barcarena e adjacências fazem parte da zona estuarina Amazonas – Tocantins – Guamá e está assentada sobre espesso pacote sedimentar de idade cenozoica. O arcabouço estratigráfico do município é pouco variável, sua porção continental apresenta, sobretudo, sedimentos do Terciário (Formação Barreiras), já nas margens dos rios estão os sedimentos do Quaternário (Rosseti 2001).

A Formação Barreiras concentra-se na porção continental estando exposta na maior parte do município. É composta por arenitos, siltitos e argilitos, de coloração cinza amarelada

e espessura de até 100 m, apresentando concreções lateríticas do Mioceno Superior. Há ainda a ocorrência de arenitos ferruginosos “Grés do Pará” e níveis conglomeráticos quartzosos. As porções norte e nordeste do município são caracterizadas pela presença de sedimentos argilo-arenosos de coloração que normalmente varia do amarelo ao avermelhado nas porções inferiores, apresentando pouco ou nenhuma estrutura primária. Nas porções superiores apresentam sedimentos argilos ferruginosos com largas massas de óxido de Ferro (Melo Jr 2002).

Nas margens dos rios, há a ocorrência de sedimentos quaternários inconsolidados, areno-siltosos de granulometria fina, de coloração variando do vermelho ao amarelo, com espessura máxima de 12 m, que constituem os sedimentos do Pós-Barreiras. Nessa região os sedimentos do Pós-Barreiras são caracterizados por duas fácies sedimentares: A primeira apresentando arenitos ferruginizados, com blocos ferruginosos de tamanhos variados envolvidos por uma matriz areno-argilosa. Na segunda, há arenitos diversos que incluem arenitos creme-amarelados, aparentemente desprovidos de estruturas sedimentares (Farias *et al.* 1992)

2.5 ESTUDOS ANTERIORES

2.5.1 Estudos geoquímicos realizados na região de Barcarena

Enquanto que, na região metropolitana de Belém já foram realizados alguns estudos geoquímicos que visaram monitorar a dispersão de poluentes metálicos em sedimentos de fundo, no setor de Barcarena, poucos foram os trabalhos de referência incluídos nesta temática. Os trabalhos que já foram realizados são os de Porto 2009; Faial 2009; Menezes 2011; Reis 2011, os quais são estudos de dissertações de mestrado e não há até o momento nenhum publicado.

Com o intuito de avaliar as possíveis contaminações provenientes dos resíduos do complexo industrial e núcleo urbano de Barcarena, Porto (2009) analisou os sedimentos do rio Barcarena e encontrou uma elevada concentração dos elementos traços Pb, Cr, Cu e Ni. As maiores concentrações foram encontradas próximas ao núcleo urbano e ao Porto de São Francisco. Os elementos apresentaram concentrações superiores aos valores de TEL, representando um indício que os sedimentos do rio Barcarena podem eventualmente provocar efeitos danosos aos organismos bentônicos.

O estudo realizado por Faial (2009) no rio Murucupi, teve como objetivo a determinação de metais em amostras de sedimento de fundo superficiais antes e após o vazamento de lama

vermelha no leito deste rio ocorrido em 2009, proveniente da bacia de sedimentação de uma indústria de beneficiamento de alumínio. Nos resultados obtidos nos sedimentos de fundo, foram observados que houve um aumento considerável nas concentrações dos metais Al, Fe e Na, quando comparados aos valores antes do vazamento.

Para o rio Arienga, Menezes (2011) estudou o grau de contaminação dos sedimentos de fundo em função dos rejeitos tóxicos oriundos da atividade siderúrgica do pólo industrial. Neste trabalho, determinou-se a concentração dos elementos traço (Ni, Pb, Zn, Cu, V, Co e Ba) na fração inferior a 63 μm e na fração 2 μm , a fim de comparar possíveis alterações nas concentrações desses elementos devido à mudança na granulometria dos sedimentos. Com isso, observou um considerável aumento nas concentrações de todos os metais analisados na fração mais fina dos sedimentos de fundo. Através do Índice de Geoacumulação (IGeo) verificou que, embora o rio Arienga esteja situado em uma área de risco, não encontra-se contaminado para esses metais.

Um dos últimos trabalhos de cunho geoquímico realizados no rio Murucupí foi o de Reis (2011), o qual avaliou a qualidade dos sedimentos de fundo e a distribuição de elementos maiores e traço ao longo do rio Murucupí. Os resultados foram comparados com índices de qualidade de sedimento (*Sediment Quality Guide Lines – SQG*) e com valores de referência do *background* da região (Trabalho de Menezes 2011). Os resultados indicaram que em alguns pontos amostrados no rio Murucupí (M1 e M7), efeitos adversos aos organismos bentônicos podem ocorrer em virtude das concentrações de Cr, Ni, As e Hg apresentarem valores acima do (SQG) nos sedimentos de fundo. Destacou também que os elementos Pb, Cu, Ni, As, Hg e Zn estão enriquecidos em relação ao valor adotado como referência do *background* regional em todos os pontos amostrados no rio Murucupí.

2.5.2 Estudos de composição isotópica de chumbo na região de Belém

Apesar de não existir nenhum trabalho de geoquímica isotópica na área de Barcarena, na região metropolitana de Belém existem vários estudos realizados em diversos setores geográficos utilizando a composição isotópica do chumbo para identificar possíveis fontes de contaminação desse metal nos sedimentos de fundo (Bellúcio 1999; Bolhoffer e Rossman 2000; Carvalho 2001; Moura *et al.*, 2004; Santos *et al.* 2011 e Carvalho 2012).

Um dos primeiros trabalhos que deu início a esse tipo de estudo na região de Belém foi realizado em sedimentos de fundo do Canal do Maguari, próximo ao Distrito Industrial de

Icoaraci e do rio Mocajatuba o qual é um tributário onde a indústria de cerâmica atuou por muitos anos. Bellúcio (1999) encontrou valores para a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ que variaram de 1,162 a 1,20. Verificou que no canal do Maguari não houve uma correlação entre a concentração de Pb e a assinatura isotópica de Pb. Entretanto, em duas amostras do rio Mocajatuba houve um aumento das concentrações (30 e 89 ppm) de Pb associado a diminuição da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,179 a 1,162). Os resultados sugeriram um valor para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,20 para o Pb de origem geogênica e uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixa de até 1,16 para o Pb de origem antropogênica.

Em aerossóis coletados no distrito de Icoaraci, Bollhofer e Rosman (2000), encontraram valor de 1,15 para a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para o Pb atmosférico corroborando com valores sugeridos para o Pb antropogênico.

Carvalho (2001) verificou através da investigação do registro histórico da composição isotópica de Chumbo e da concentração de metais pesados em água de um dos reservatórios que abastece a cidade de Belém (Lago água preta), uma associação entre os menores valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,176-1,162) e os teores mais elevados de metais pesados próximos do lago onde há ocupação urbana, sugerindo contribuição antropogênica. Os valores mais altos encontrados foram registrados próximos à barragem que recebe água do rio Guamá.

Com a intenção de contribuir com o uso das composições isotópicas de Pb como ferramenta para monitorar a introdução de Pb no meio ambiente, Moura *et al.* (2004) sintetizaram vários trabalhos realizados por diversos alunos (IC, mestrado e doutorado), inclusive o de Bellúcio (1999) e o de Carvalho (2001). Neste estudo, sugeriram uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,20 para o Pb geogênico e razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de até 1,16 retratando chumbo de origem antropogênica.

Em dois tributários do rio Maguari, mais especificamente nos rios Ariri e Igarapé Ananim, Araújo (2009) fez uma caracterização geoquímica e isotópica de Pb em sedimentos de fundo. Os valores encontrados para razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram de 1,18 a 1,20, sendo que os valores mais baixos indicam que as fontes de Pb antropogênico estão ligadas a despejos de efluentes domésticos nos locais próximos das áreas mais urbanizadas, as quais se encontram nos pontos mais a montante dos rios investigados.

Santos *et al.* (2012) determinaram no rio Guamá e na baía do Guajará, as concentrações e assinaturas isotópica de Pb para os sedimentos de fundo. No rio Guamá uma concentração média de Pb em torno de 18 mg.Kg^{-1} foi definida como representativa de background geogênico desse metal juntamente com o valor de 1,196 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, considerada com referência para a assinatura isotópica do Pb natural para o sistema hidrográfico de Belém e confirmando os valores encontrados por Moura *et al.* (2004). Na

margem oeste da baía do Guajará, oposta a orla de Belém, o aumento significativo dos teores de Pb, associado a uma diminuição da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos de fundo, é um indício de risco biológico futuro, descartando a possibilidade desse aumento ser de origem geogênica.

Ainda na baía do Guajará, com o objetivo de combinar a determinação de teores de metais com razão isotópica do Pb para estabelecer um registro histórico e investigar as fontes de Pb, em sedimentos de fundo da Baía Guajará, Carvalho (2012) encontrou valores da razão ($1,186 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,199$), que representam variações de assinatura isotópica de Pb em função de diversas fontes. Uma assinatura isotópica média de 1,193 foi inferida como valor de background para a baía do Guajará e valores entre (1,180-1,181) indicam contribuição antropogênica.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 COLETA, DESCRIÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em sete pontos definidos ao longo do rio Murucupi (amostras M1, M2, M2A, M3, M4, M5 e M6), seis ao longo do Furo do Arrozal (amostras FA1, FA2, FA3, FA4, FA5 e FA6) e quatro no rio Pará (amostras RPA1, RPA2, RPA3 e RPA9) (Figura 7) em uma campanha de amostragem realizada no mês de Novembro de 2011. Nessa mesma campanha, foi também coletada uma amostra de solo (P1) localizada em uma parte não navegável do rio Murucupi acima do ponto M1. Nesse local, não foi possível amostrar sedimento de fundo. A localização das amostras é apresentada na Tabela 2. Durante o mesmo período, foi coletada por outros pesquisadores da UFPA uma amostra de lama vermelha (LV1) proveniente da bacia de decantação da empresa Alunorte, a qual foi cedida para ser incluída nesse estudo. As amostras M1, M2 e M2A do rio Murucupi foram coletadas na proximidade da ponte de acesso a Vila dos Cabanos, e de um ponto de despejo de esgotos domésticos no rio. O amostrador utilizado para a coleta é uma draga tipo Van Veen (Figura 8), que permite amostrar uma camada superficial de 5 cm de sedimento de fundo (Figura 9) As amostras foram identificadas, armazenadas em saco plástico e acondicionadas em caixas de isopor até a chegada ao laboratório.

Na ocasião de uma segunda campanha de amostragem, realizada em novembro de 2012, amostras de testemunho (T1C e T1D) foram coletadas apenas no rio Murucupi, com o uso de um testemunhador *Russian Peat Borer* (Souza, *et al.* 2008) (Figura 10A). Foram

amostrados dois testemunhos de 10 cm de comprimento os quais foram fatiados *in situ* de 2 em 2 cm (Figura 10C) e armazenados em sacos plásticos. Posteriormente no laboratório, as amostras foram conservadas em freezer à temperatura de -4°C . A coleta dos testemunhos foi feita próximo ao ponto de coleta da amostra de sedimento de fundo superficial (M1) próximo à ponte de acesso a Vila dos Cabanos.

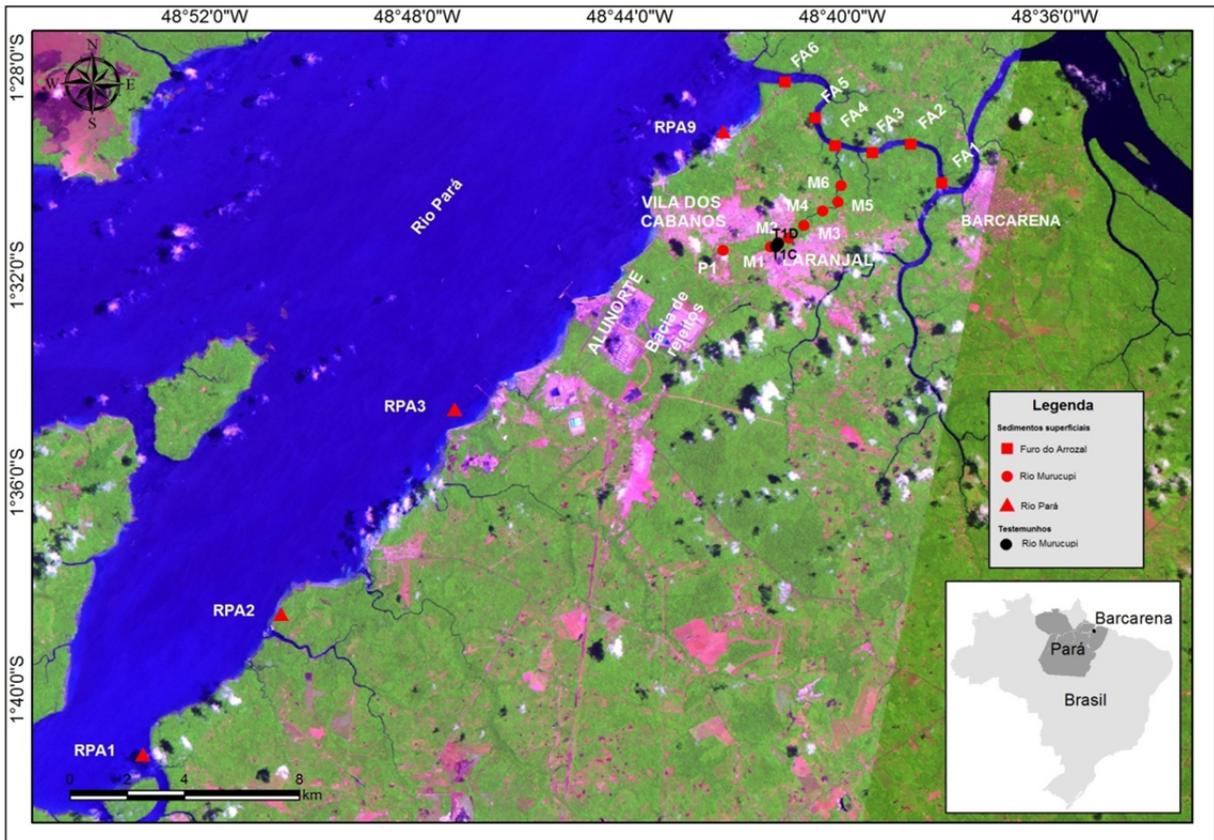


Figura 7 - Mapa dos pontos de amostragem dos sedimentos de fundo superficiais coletados no rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará e dos testemunhos coletados no rio Murucupi

Fonte: Elaborado por Eduardo Siqueira através do programa de geoprocessamento *Terra view* (versão 5.0)

Tabela 2 -Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem

Tipo de Amostra	Nomenclatura	Localização	Coordenadas	Descrição
Sedimento superficial	P1	Rio Murucupi	S 01°31'30.9'' W 048°42'13.6'	Próximo a bacia de rejeito da Alunorte
Sedimento superficial	M1	Rio Murucupi	S 01°31'26.9'' W048°41'20.0''	Ponte Vila dos Cabanos
Sedimento superficial	M2	Rio Murucupi	S 01°31'16.7'' W 048°41'00.2'	
Sedimento superficial	M3	Rio Murucupi	S 01°31'02.6'' W048°40'42.4''	
Sedimento superficial	M4	Rio Murucupi	S 01°30'45.3'' W048°40'21.4''	
Sedimento superficial	M5	Rio Murucupi	S 01°30'35.4'' W048°40'04.1''	
Sedimento superficial	M6	Rio Murucupi	S 01°30'16.4'' W048°40'00.7''	Desembocadura no furo do Arrozal
Sedimento superficial	FA1	Furo do Arrozal	S 01°30'13.4'' W 048°38'06.9'	Confluência dos rios Barcarena e Itaporanga
Sedimento superficial	FA2	Furo do Arrozal	S 01°29'28.0'' W 048°38'42.2'	
Sedimento superficial	FA3	Furo do Arrozal	S 01°29'38.0''W 048°39'25.3''	
Sedimento superficial	FA4	Furo do Arrozal	S 01°29'29.8'' W 048°40'07.3'	
Sedimento superficial	FA5	Furo do Arrozal	S 01°28'57.7'' W 048°40'29.7'	
Sedimento superficial	FA6	Furo do Arrozal	S 01°28'16.3'' W 048°41'04.0'	Chegada no rio Pará
Sedimento superficial	RPA1	Rio Pará	S 01°41'15.0'' W 048°53'09.3'	
Sedimento superficial	RPA2	Rio Pará	S 01°38'32.3'' W 048°50'33.1'	
Sedimento superficial	RPA3	Rio Pará	S 01°34'35.5'' W 048°47'17.5'	
Sedimento superficial	RPA9	Rio Pará	S 01°29'13.0'' W 048°42'14.0'	
Sedimento Testemunho	T-1C	Rio Murucupi	S 01°31'26.3'' W 048°41'18.7'	
Sedimento Testemunho	T-1D	Rio Murucupi	S 01°31'26.5''W 048°41'18.8''	Ponte Vila dos Cabanos

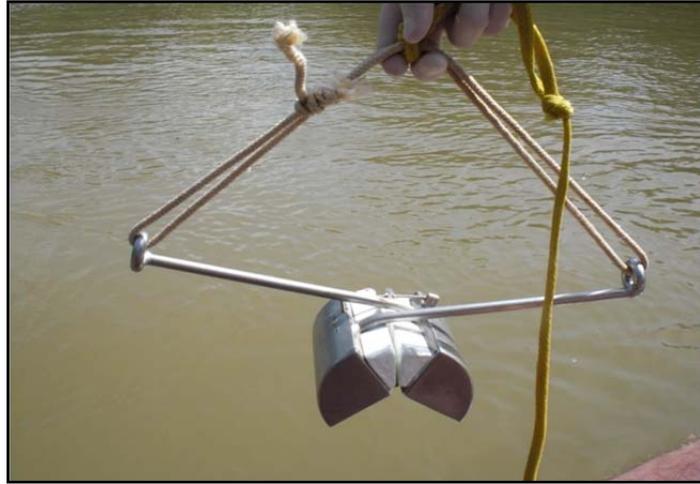


Figura 8: Fotografia -Draga de Van Veen



Figura 9: Fotografia -Sedimento de fundo superficial

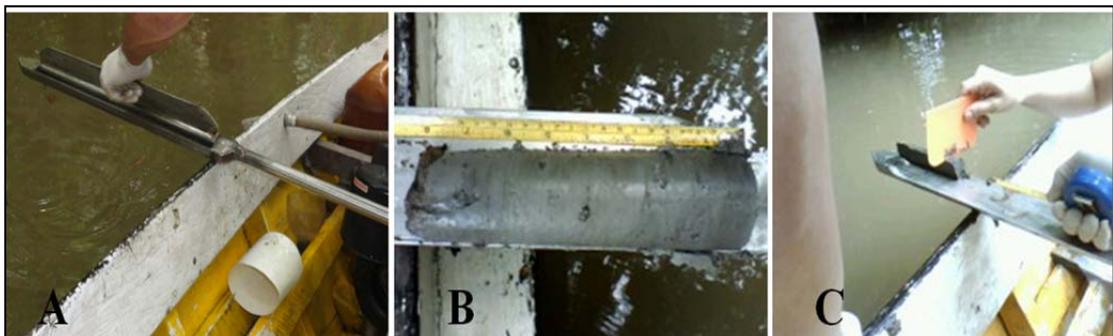


Figura 10: Fotografia -Procedimento de coleta dos testemunhos: (A): Testemunhador *Russian Peat Borer* (B): Medição do testemunho de sedimento; (C): fatiamento do testemunho;

A separação granulométrica tem como objetivo retirar a fração do sedimento que é quimicamente inerte, como grãos de quartzo grosseiros, feldspatos e carbonatos, aumentando a fração rica (silte e argila) em hidratos, sulfetos e matéria orgânica que apresentam formas químicas mais reativas com os metais (Lemes *et al.* 2003).

Uma separação foi realizada no Laboratório de Separação de minerais (PARÁ- ISO) do Instituto de Geociências, utilizando-se o método clássico de peneiramento a úmido. Inicialmente as amostras foram secas em estufa a 50°C e posteriormente homogeneizadas utilizando-se grau de ágata (Figura 11). Para obtenção da fração fina (silte+argila), aproximadamente 40 g de amostra foram desagregados em ultrassom e depois peneirados em peneira de aço inoxidável com abertura de malhas de 63 μ m. (Figura 12).

Para a determinação da composição dos argilominerais utilizou-se a fração argila dos sedimentos que foi obtida por centrifugação da fração silte. Aproximadamente 5g de amostra (silte +argila) foram introduzidos em tubo de centrífuga e água foi adicionada, para ser em seguida levado para o banho ultrassônico em agitação por 5min. Na sequência, centrifugou-se a 2000 rotações/min, durante 10 min. A fase suspensa (argila) foi transferida para outro tubo de centrífuga e foi centrifugada a 2000 rotações/min, durante 20 min.



Figura 11: Fotografia -Processo de desagregação das amostras de sedimento de fundo

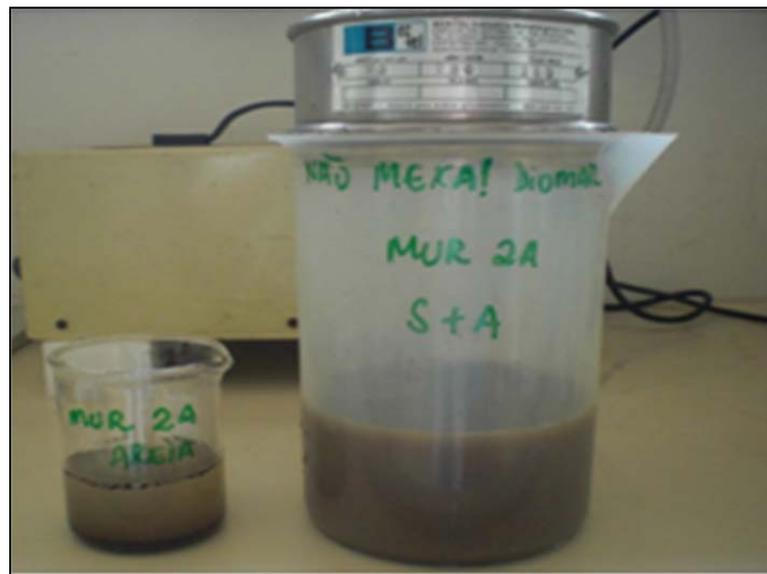


Figura 12: Fotografia -Processo de separação da fração fina (silte e argila) da fração grossa (areia)

3.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA

3.2.1 Análise Granulométrica

Para a obtenção dos dados granulométricos, ou seja, da percentagem em peso de cada fração areia, silte e argila em relação à massa total da amostra em análise, foi utilizado um analisador de Tamanho de Partículas por Difração a Laser, modelo ANALYSETTE MICROTEC PLUS, com Unidade de Dispersão Úmida, Marca- Fritsch GmbH - Milling and Sizing, do laboratório de Mineralogia e Geoquímica aplicada do Instituto de Geociências da Universidade federal do Pará (UFPA) (Figura 13). O método consistiu em pré-tratamento da amostra total com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para degradar a matéria orgânica. Momento antes da análise adicionou-se Pirofosfato de sódio $0,09\text{ gL}^{-1}$ ($Na_4P_2O_7\ 0,09\text{ gL}^{-1}$), e agitou-se em banho ultrassônico para evitar floculação. Após essa etapa, a mistura foi inserida na unidade de dispersão úmida e foi obtida a distribuição granulométrica do material no intervalo de leitura das partículas de $0,08\ \mu\text{m}$ a $2000\ \mu\text{m}$.



Figura13: Fotografia -Analisador de partículas a laser - ANALYSETTE MICROTEC PLUS

Fonte: Uibirá Sena Silva

3.2.2 Análises Mineralógicas

Os resultados mineralógicos foram obtidos por difração de raios X no Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Geociências utilizando o difratômetro de raios-X da marca PANalytical, modelo X-PERT PRO MDP (PW 3040/60)

A composição mineralógica da fração total dos sedimentos de fundo foi determinada pelo “método do pó”, no qual o material foi desagregado e prensado em acessório específico (Figura 14). Para a identificação dos argilominerais, foram preparadas lâminas orientadas (Figura 15) com a fração $< 2 \mu\text{m}$ usando três tipos de preparação: a) amostra normal (sem tratamento); b) amostra submetida à saturação em uma atmosfera de etileno glicol por 24 horas e c) amostra submetida ao aquecimento em forno mufla a 550°C por 2 horas. Os procedimentos foram realizados segundo a metodologia proposta por Moore & Reynolds (1997) e o processamento dos dados foi efetuado através do código X-PERT Data Collector, versão 2.1 A.



Figura 14: Fotografia -Preparação da amostra total de sedimentos de fundos pelo método do pó

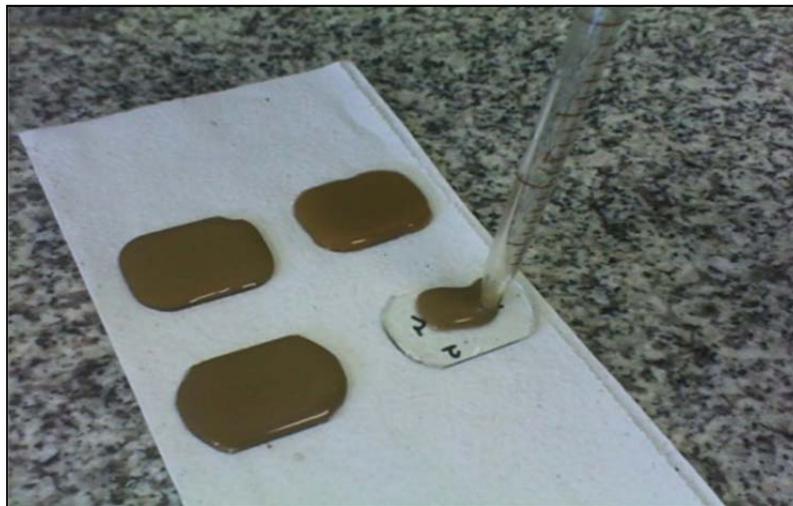


Figura 15: Fotografia -Preparação de amostras de lâminas orientadas secas ao ar

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

Após a secagem, desagregação e obtenção da fração fina (silte+argila) dos sedimentos de fundo por peneiramento a úmido, foram realizadas as seguintes análises químicas:

3.3.1 Matéria Orgânica

As análises de matéria orgânica (MO) na fração fina foram efetuadas no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Geociências da UFPA. O método para obtenção da MO baseia-se na oxidação do carbono orgânico em meio ácido (H_2SO_4) por um forte agente oxidante em excesso ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). O carbono da matéria orgânica é oxidado a CO_2 e o Cr da solução extratora é reduzido da valência 6+ (Cr^{6+}) para 3+ (Cr^{3+}). O excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mistura oxidante) é titulado com solução padrão de sulfato de Ferro amoniacal para se determinar a quantidade de oxidante consumida na reação.

Seguiu-se o procedimento descrito por Gaudette *et al.* (1974), no qual 0,3g de amostra de sedimento foi transferida para um Erlenmeyer de 500 ml, com 10 ml da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, à concentração 1N, e 20 ml de H_2SO_4 concentrado. As amostras foram aquecidas em chapa aquecedora durante 30 minutos a uma temperatura de 100°C, sendo a esta solução adicionado um volume aproximado de 200 ml de água. No intuito de remover o Fe_2O_3 , adicionou-se 10 ml de H_3PO_4 a 85% e titulou-se o excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, à concentração de 0,5N, na presença de 15 gotas de difenilamina como indicador.

3.3.2 Concentração de metais

A determinação das concentrações total e parcial de metais na fração fina foi efetuada em laboratório comercial de análise química (ACME Analytical Laboratories Ltd) por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A dissolução total foi realizada em 250 mg de amostra com uma combinação de ácidos concentrados na proporção 2:2:1:1 de H_2O -HF-HClO₄-HNO₃. Após evaporação em chapa quente, uma segunda etapa de dissolução ácida é realizada com 7,5 mL de HCl 50%, em banho-maria ($T^\circ > 95^\circ \text{C}$) por 30 min. A solução é transferida em seguida para tubos de polipropileno, aferidos para 10 mL da solução de HCl 5%. Para a dissolução parcial, utilizou-se 500 mg de amostra

que foram lixiviados por uma solução de 3 mL de HNO₃ e HCl na proporção 1:1 à 95°C, sendo posteriormente diluída para 10 mL.

Os detalhes dos protocolos analíticos de dissolução total e parcial das amostras estão disponíveis online no site da (ACME Analytical Laboratories Ltd). Para controle da qualidade analítica, foram utilizados os materiais de referência (STD OREAS45CA) e realizadas análises de branco e de amostra em duplicata (FA6) para garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados analíticos.

3.4 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb

3.4.1 Extração ácida (Lixiviação) com HNO₃ para análise de Pb

A determinação das composições isotópicas de Pb foi realizada no Laboratório de Geologia Isotópica-(Pará-Iso) do Instituto de Geociências da UFPA em amostras lixiviadas de sedimentos de fundo. As análises foram conduzidas em sala de química com ambiente controlado (pressão positiva de ar purificado), com reagentes e água purificados por destilação por sub-ebulição até quatro vezes (destiladores de quartzo e de teflon) e sistema de purificação Millipore directQ, respectivamente. Materiais e recipientes de Teflon foram sistematicamente usados.

O procedimento de lixiviação é aquele descrito em Santos *et al.* (2012). Cerca de 1g de amostra é lixiviado com 3 mL de HNO₃ 5 mol L⁻¹ em tubo de teflon por 24 horas sob agitação automática. O sobrenadante é transferido para um cadinho de teflon e posto para evaporar em chapa quente à 100°C. O resíduo seco é dissolvido com 2 mL de HBr 8 mol L⁻¹ e novamente levado para chapa quente à 100°C por um período de 24 h para evaporação total. Após a secagem, 2 mL de HBr 0,5 mol L⁻¹ são adicionados ao resíduo para posterior separação cromatográfica do Pb.

3.4.2 Separação cromatográfica do Pb

A separação cromatográfica do Pb foi realizada em meio ácido (HBr-0,5 mol L⁻¹ e HCl-6 mol L⁻¹), em colunas de Teflon com dimensões de 20 mm de altura e 4 mm de diâmetro, preenchidas com um volume aproximado de 300 µL de resina de troca iônica tipo Dowex AG 1x8 (240-400 mesh) (Rodrigues *et al.* 1992). Primeiramente, a coluna foi lavada com HCl-6 mol L⁻¹ e água ultra pura por 10 vezes, alternadamente. Para o acondicionamento

do meio eluente, volumes de 0,15mL e 0,5 mL de HBr 0,5 mol L⁻¹ são adicionados consecutivamente. A solução com amostra é introduzida na coluna seguida sucessivamente de 0,5 mL e 2 mL de HBr 0,5 mol L⁻¹. Para a coleta do Pb introduziu-se aproximadamente 0,15 mL e 1 mL de HCl-6 mol L⁻¹.

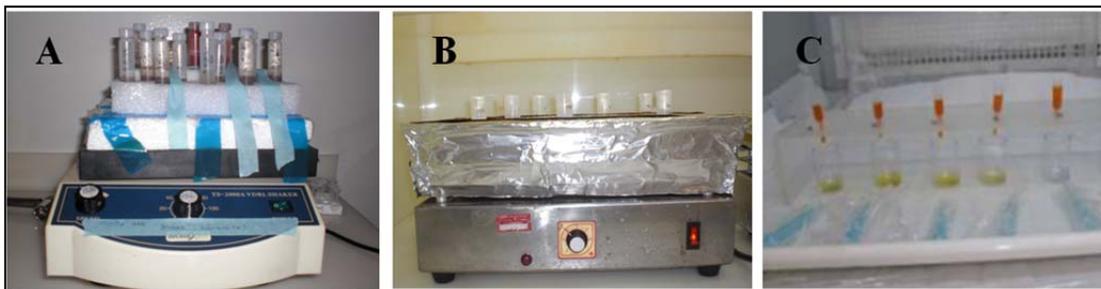


Figura 16 : Fotografia - Processo de lixiviação e separação química: A) Lixiviação; B) Secagem de resíduo; C) Separação cromatográfica em colunas de Teflon

3.4.3 Análise isotópica de Pb por espectrometria de Massa com fonte plasma –ICPMS

As razões isotópicas de Pb foram determinadas com um espectrômetro de massa com fonte de ionização de plasma - MC-ICP-MS de marca Thermo-fischer, modelo Neptune™. Foram analisados repetidamente os isótopos 204, 206, 207 e 208 para se determinar as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Os resultados isotópicos correspondem à média ponderada de 8 “blocos” de 10 ciclos de leitura das razões isotópicas. A correção das razões isotópicas do Pb dos efeitos de fracionamento foi realizada segundo uma lei exponencial (Platzner 2001), com uma solução calibrada de Tálcio misturada com a solução amostra. As condições analíticas e a acurácia das medidas isotópicas, controladas com a leitura do material de referência – SRM 981. A reprodutibilidade dos resultados analíticos foi garantida pela análise em duplicata e triplicata das amostras LV1 e M5, respectivamente. O nível de contaminação de Pb introduzido durante o protocolo experimental no laboratório foi monitorado com brancos de química no período das análises, as quais apresentaram valores inferiores a 0,1‰ da quantidade de Pb das amostras, sendo portanto, considerados desprezíveis.



Figura 17: Fotografia - Espectrômetro de Massa com fonte de plasma – Neptune - MC-ICPMS

CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA DOS SEDIMENTOS

4.1 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

A análise granulométrica em sedimentos permite estudos de agregação de partículas e transporte de sedimentos em rios. Para todas as amostras de sedimentos superficiais de fundo, foram determinados os percentuais de areia, silte e argila (Tabela 3). Os resultados obtidos no rio Murucupi mostram que, de maneira geral, houve a predominância da fração silte sobre as frações areia e argila. A maioria das amostras, portanto, enquadrara-se na textura silte lamosa quando lançadas no triângulo textural (Soil Survey Manual, NRC Soil) (Figura 18), indicando que em todo trecho do rio Murucupi há um potencial hidrodinâmico baixo, configurando-se em uma área mais protegida, favorecendo assim, o acúmulo dos sedimentos mais finos (Solomons & Förstner 1984).

No entanto um ponto desse rio se destacou quanto à percentagem da fração areia. O ponto M1 apresentou uma quantidade considerável de areia (16,34%) quando comparado aos outros pontos. Esse resultado é similar ao obtido por Reis (2011) para este mesmo ponto desta drenagem. Essa quantidade de areia encontrada nesse ponto pode ser justificada pelas perturbações ocorridas no leito do rio durante a construção da ponte de acesso a Vila dos Cabanos no ano de 1985, quando grande quantidade de material arenoso foi utilizado em suas fundações, que modificaram as características granulométricas originais deste ponto. A amostra M1A não apresentou a mesma quantidade de areia que a M1. Talvez porque a amostra M1 foi coletada exatamente de baixo da ponte da Vila dos Cabanos e a amostra M1A

foi um pouco afastada da ponte, com isso, não apresentando semelhança granulométrica quanto à fração areia com a amostra M1 e sim com a M2.

O Furo do Arrozal e rio Pará, drenagens tomadas com locais de referência neste estudo, por estarem localizados em regiões com condições hidrodinâmicas mais altas, apresentaram um percentual maior da fração areia. No Furo do Arrozal, os pontos que se destacaram foram FA1 (23,03%) e FA5 (37,98%) e no rio Pará foi o ponto RPA3 (35,09%). Por se tratar de solo a amostra (P1) se diferenciou das amostras de sedimentos de fundo quanto à percentagem de argila que apresentou um teor de 21,26 %.

Tabela 3 - Percentagens das frações areia, silte e argila das amostras de sedimento de fundo superficial do rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará



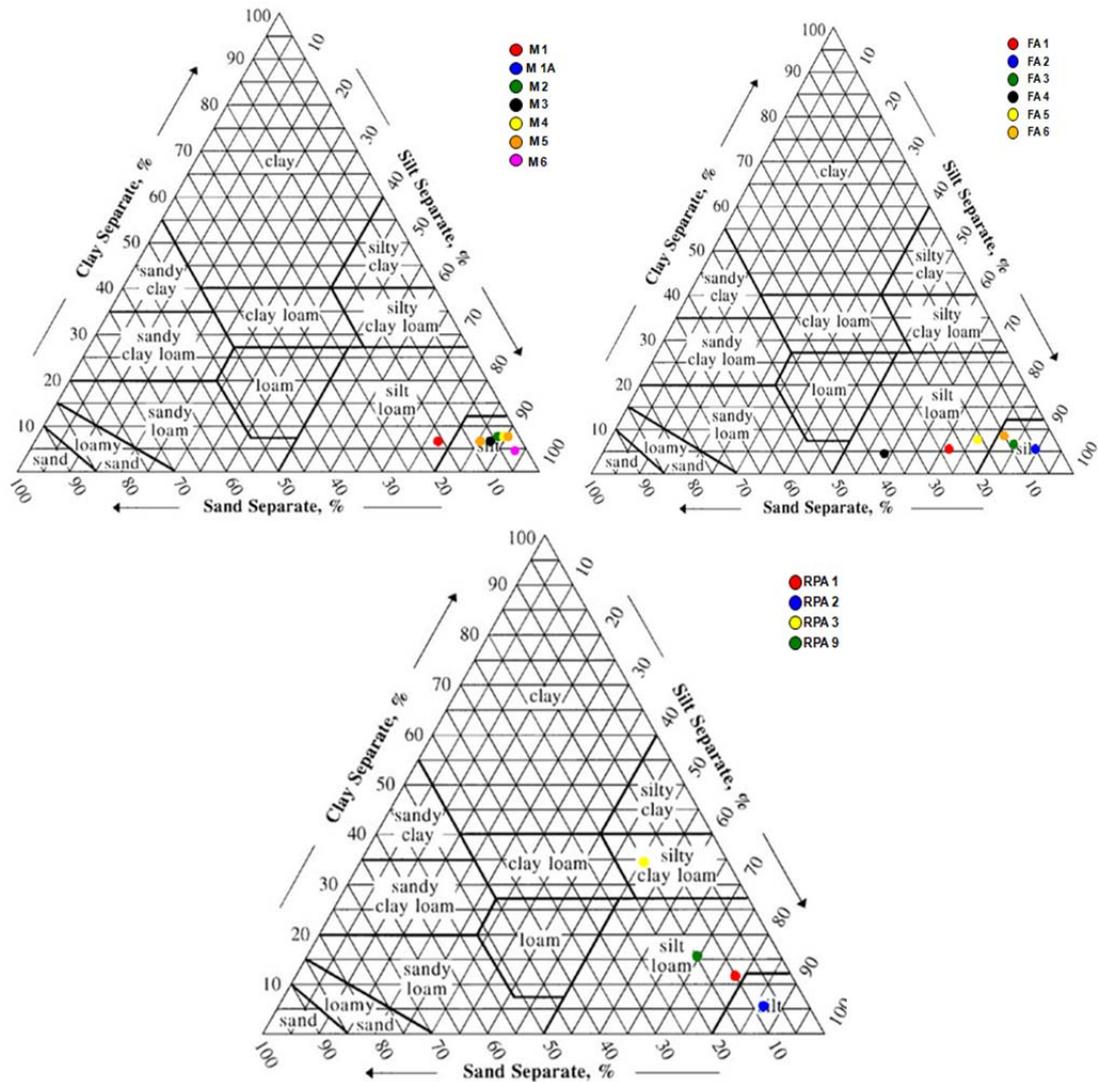


Figura 18 -Diagramas Texturais dos sedimentos de fundo superficiais. Legenda: Murucupi (M), Furo do Arrozal (FA) e rio Pará (RPA).

4.2 ANÁLISES MINERALÓGICAS

Todas as amostras de sedimentos de fundo na fração total coletados no rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará, são compostas fundamentalmente por: quartzo, albita, muscovita e caulinita (Figura 19).

Na fração argila, os argilominerais predominantes são caulinita, illita e esmectita. Diagramas esquemáticos com as superposições dos difratogramas das três varreduras realizadas (Seca ao ar, glicolada e aquecida) estão apresentados nas Figuras 20, 21 e 22. As lâminas de minerais argilosos foram secas a temperatura ambiente e apresentaram um padrão de difração de raios-X com reflexões a 10Å, 5Å e 3,38 Å, confirmando a presença de illita. As reflexões a 7,1Å e 3,58Å, indicam a presença de caulinita. As reflexões das lâminas submetidas ao etilenoglicol confirmam a presença de esmectita a partir do deslocamento do pico 14Å para 17,1Å. Nos difratogramas das amostras submetidas a uma temperatura de 550°C, o desaparecimento das reflexões a 17Å, 7,1Å e o aumento da intensidade das reflexões a 10Å e a 5Å, confirmam a destruição do reticulado cristalino da caulinita, intensificando os picos de illita e deslocando o pico da esmectita de 17Å para 10,08Å.

As composições mineralógicas encontradas no rio Murucupi, Furo do Arrozal e no rio Pará, foram semelhantes. Os resultados estão de acordo com estudos anteriores realizados por Reis (2011) no rio Murucupi e em áreas do sistema hidrográfico de Belém (Cavalho 2012 - Baía do Guajará e Santos *et al.* 2012 – Baía do Guajará e no rio Guamá).

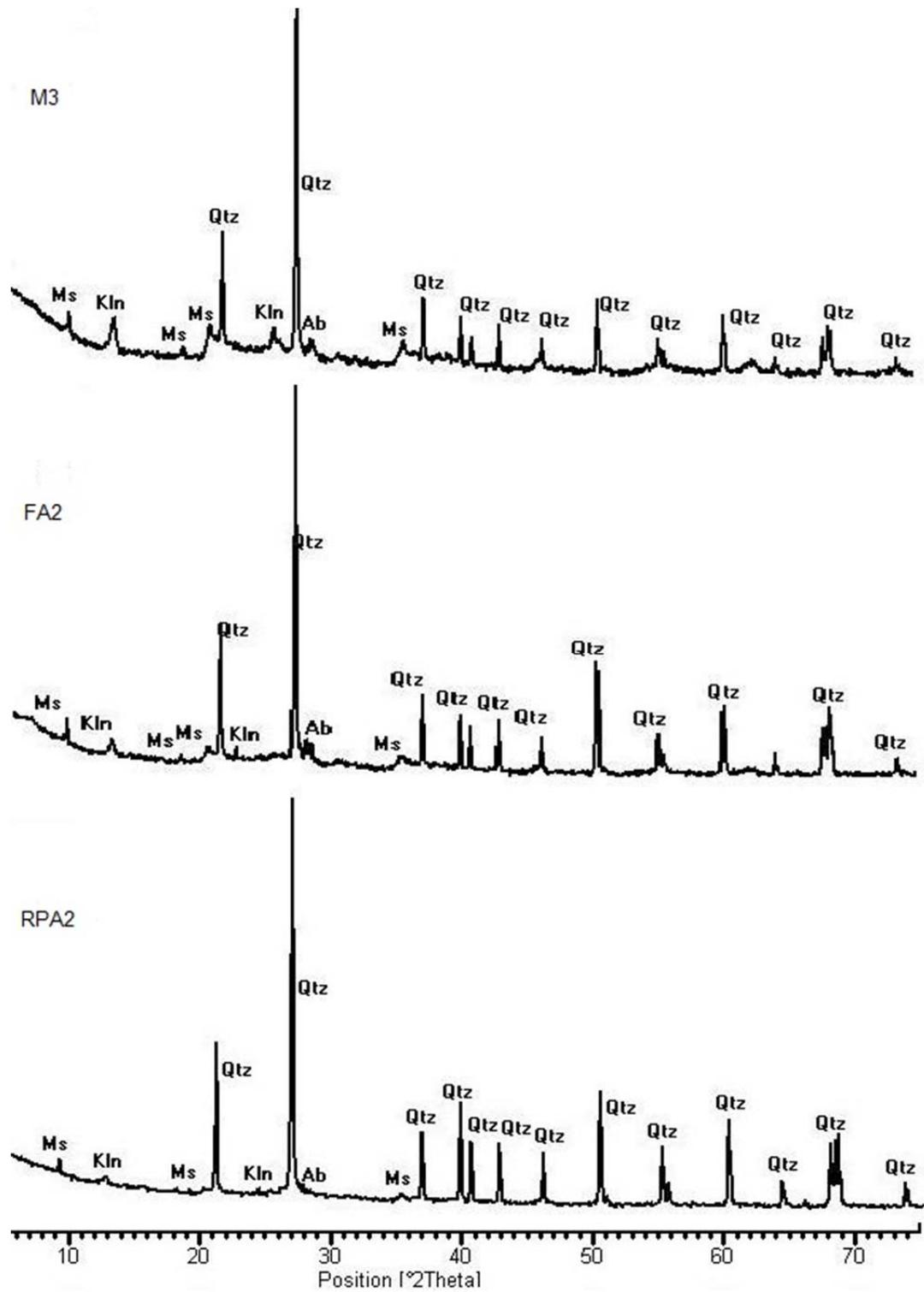


Figura 19: Difractogramas de Raios-X representativos de amostra total de sedimentos de fundo do rio Murucupi (amostra M1), Furo do Arrozal (amostra FA2) e rio Pará (amostra RPA2). Qtz: quartzo, Ms: muscovita, Ab: albita, Kln: caulinita.

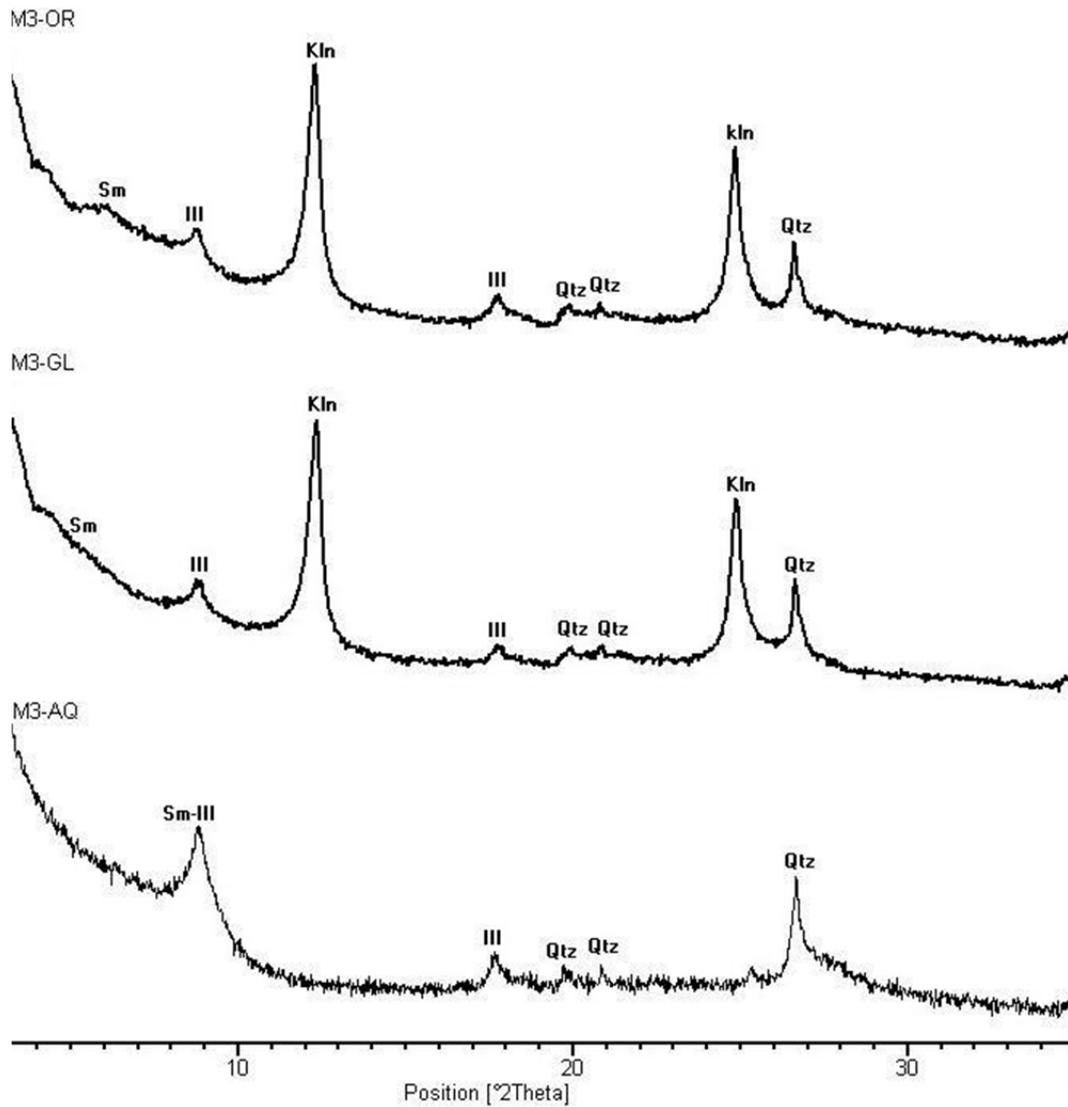


Figura 20: Difratoformas de Raios-X representativo da fração argila da amostra M3 de sedimentos de fundo do rio Murucupi em lâminas. Legenda: Orientada- Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Qtz: quartzo, Sm: esmectita, III: ilita, Kln: caulinita.

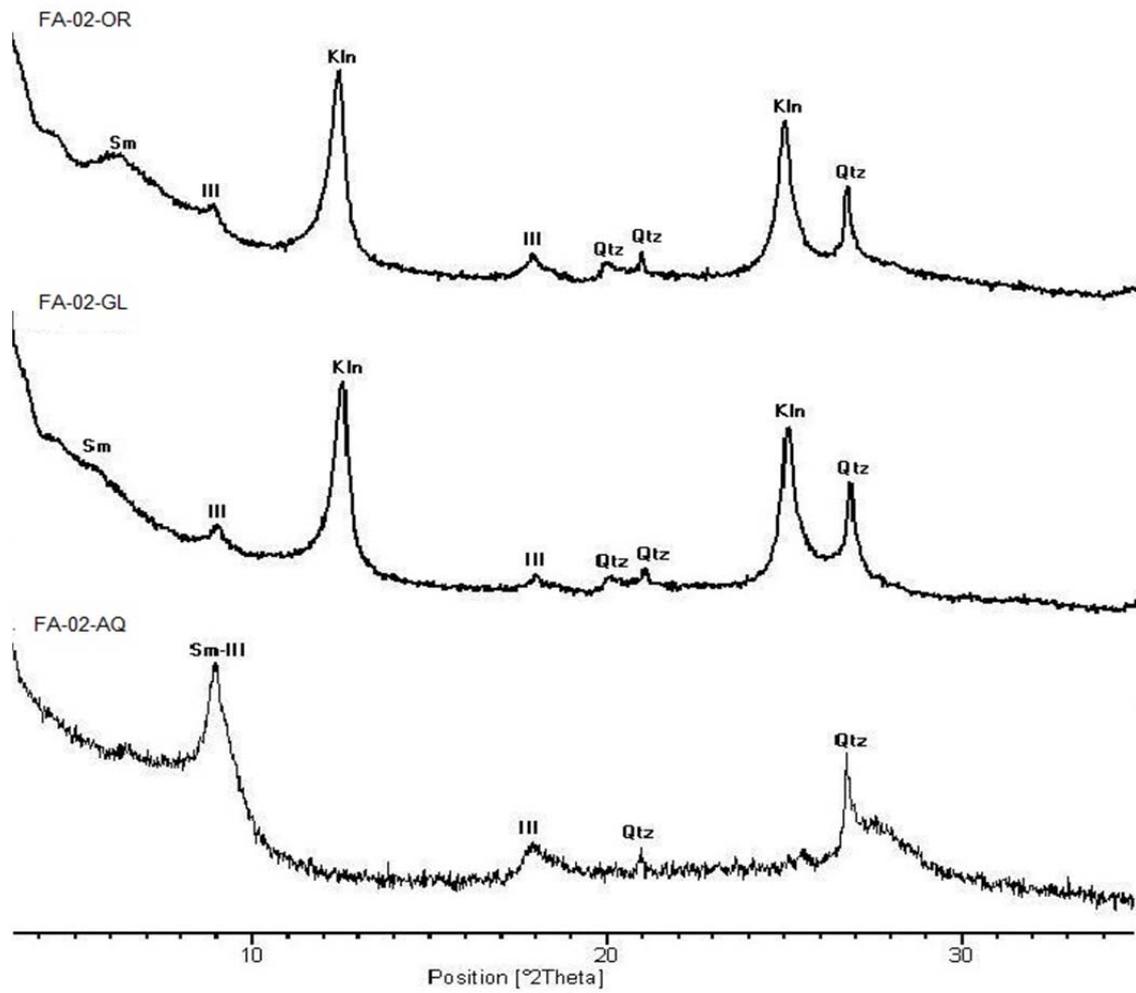


Figura 21- Difratoformas de Raios-X representativo da fração argila da amostra FA-02 de sedimentos Furo do Arrozal. Legenda: Orientada- Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida. Qtz: quartzo, Sm: esmectita, III: ilita, Kln: caulinita

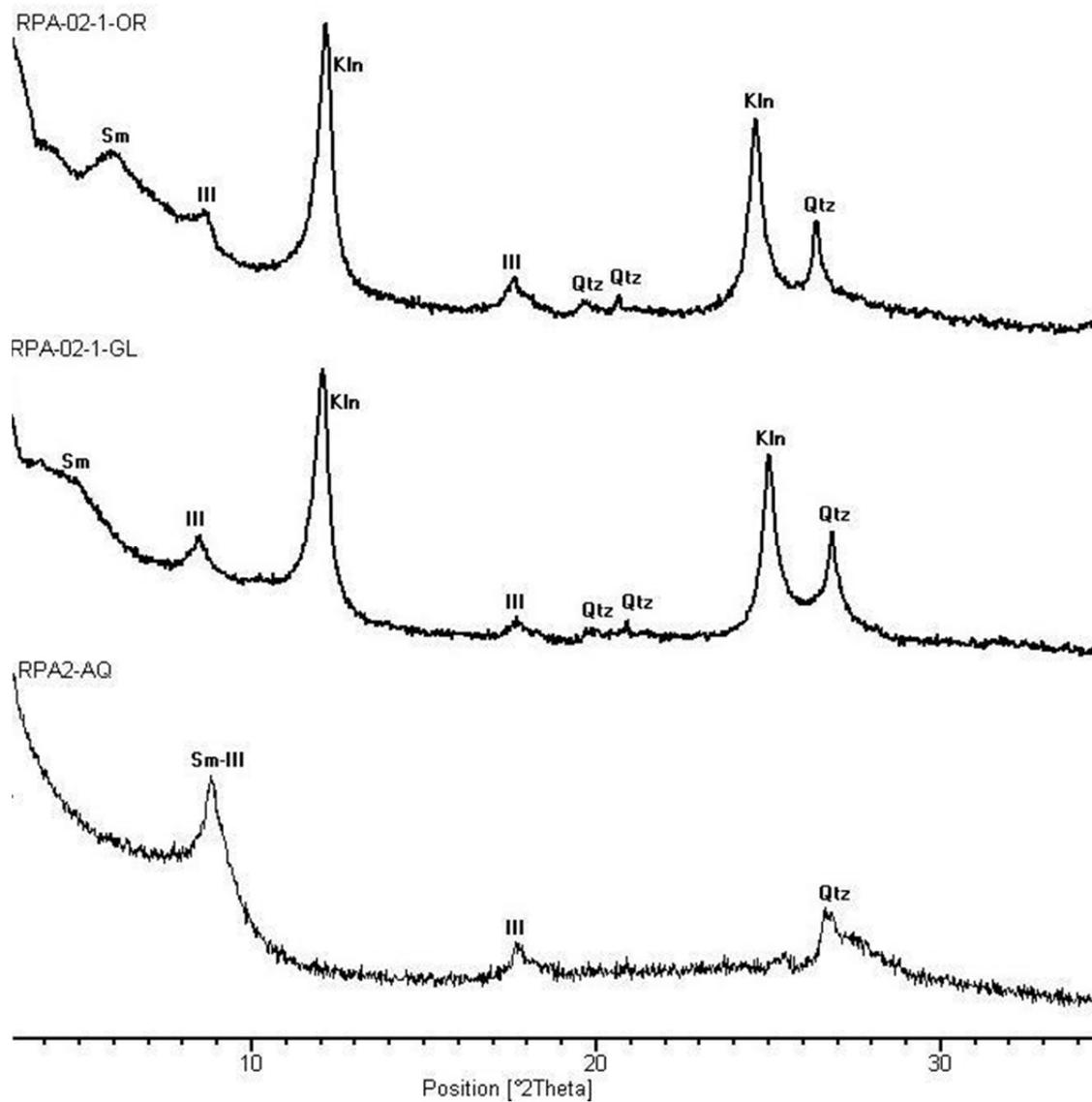


Figura 22-Difratogramas de Raios-X representativo da fração argila da amostra RPA2 de sedimentos de fundos do rio Pará em lâminas . Legenda: Orientada- Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Qtz: quartzo, Sm: esmectita, III: illita, Kln: caulinita

CAPÍTULO 5: RESULTADOS GEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS

ARTIGO SUBMETIDO

5.1 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇOS E ISÓTOPOS DE Pb EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MURUCUPI-BARCARENA-PA

Diomar Cavalcante Oliveira
Jean Michel Lafon
Marcelo de Oliveira Lima

Submetido: **Revista Journal of the Brazilian Chemical Society (JBCS)**

[Main Menu](#) → [Author Dashboard](#) → Submission Confirmation

You are logged in as Diomar Oliveira

Submission Confirmation

Thank you for submitting your manuscript to *Journal of the Brazilian Chemical Society*.

Manuscript ID: JBCHS-2013-0095

Title: Distribution of Trace Metals and Pb Isotopes in Bottom Sediments of the
Murucupí River - Barcarena-Pará-BrazilAuthors: Oliveira, Diomar
Lafon, Jean
Lima, Marcelo

Date Submitted: 12-Aug-2013

[Print](#) [Return to Dashboard](#)

ScholarOne Manuscripts™ v4.12 (patent #7,257,767 and #7,263,655). © ScholarOne, Inc., 2013. All Rights Reserved.
ScholarOne Manuscripts is a trademark of ScholarOne, Inc. ScholarOne is a registered trademark of ScholarOne, Inc.

[Follow ScholarOne on Twitter](#)[Terms and Conditions of Use](#) - [ScholarOne Privacy Policy](#) - [Get Help Now](#)

Distribution of Trace Metals and Pb Isotopes in Bottom Sediments of the Murucupi River - Barcarena-Pará-Brazil

Diomar Cavalcante Oliveira ^{*a, b}, Jean Michel Lafon ^a, Marcelo de Oliveira Lima ^b

^aInstituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1. CEP 66075-110 Belém - PA, Brazil

^bSeção de Meio Ambiente, Instituto Evandro Chagas, Rod. BR-316, km7 s/n, Levilândia, CEP 67030-000 Ananindeua-PA, Brazil

Resultados geoquímicos obtidos em sedimentos de fundo do rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará do sistema estuarino do Rio Pará, na região de Barcarena-PA, indicam variações naturais de teores de Pb, Cr, Cu, Zn e Ni entre os diversos rios, sem nenhuma influência antrópica significativa. A comparação com o nível limiar de efeitos (TEL) mostra que os teores de metais pesados não representam risco para a biota local. Por outro lado, as diferenças de composição isotópica de Pb dos sedimentos do rio Murucupi ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,186$), com aquelas dos sedimentos do furo do Arrozal ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,193$) e do rio Pará ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,204$) foram significativas. Essas assinaturas isotópicas apontam para uma contribuição antropogênica de Pb no rio Murucupi, proveniente de efluentes domésticos dos Pólos urbanos atravessados e possibilitam descartar uma participação de rejeitos industriais (lama vermelha). Os resultados demonstram o potencial da assinatura isotópica de Pb como indicador prospectivo de futura contaminação de sedimentos de fundo por metais pesados e na identificação dos contaminantes entre possíveis fontes antropogênicas.

Geochemical results obtained in bottom sediments of the Murucupi River, the Arrozal Channel, and the Pará River of the Marajó Bay - Pará River estuarine system, in the region of Barcarena-PA, indicate natural variation of Pb, Cr, Cu, Zn, and Ni contents between the various rivers with no significant anthropogenic influence. According to the threshold effect level (TEL), the contents of trace metals pose no risk to the local biota. By contrast, the differences in the Pb isotopic composition of sediments from the Murucupi River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.186$) with those from sediments from the Arrozal Channel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.193$) and the Pará River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.204$) are significant. These isotopic signatures indicate an anthropogenic contribution of Pb in the Murucupi River, originating from domestic effluents from urban centers and allowing to discard the contribution of industrial waste (red mud). The results demonstrate the potential of the Pb isotopic signature for prospectively indicating the future contamination of the bottom sediments by trace metals and for identifying contaminants among the possible anthropogenic sources.

Keywords: bottom sediments, Pb isotopes, trace metals, murucupi river

Introduction

Bottom sediments constitute a compartment of the aquatic ecosystem that has great relevance to environmental studies. They are considered reservoirs of bioavailable trace metals and underwent chemical mechanisms such as adsorption, precipitation, and aggregation to clay minerals that facilitate the capture and accumulation of these pollutants.^{1-2,3}

Sources of contamination by trace metals in bottom sediments are attributed to various origins, such as natural (rocks and soils, suspended sediments) and/or anthropogenic (e.g., industrial emissions and urban effluents).^{4-5,6,7} The determination of metal concentrations is not always sufficient to differentiate the contribution of polluting sources from metals naturally introduced into the environment.^{8-9,10} Additional difficulties in identifying and quantifying anthropogenic contributions in bottom sediments may arise when several pollutant sources are involved, which must all be identified so that the contribution of each are determined.¹¹⁻¹² In addition, appropriate values for the regional background are needed to quantify the pollutant contributions.¹³

In the study of contamination by trace metals, lead is prominent because it is the only one that may display different isotopic signatures according to the source (whether pollutant or natural sources) and that are not affected by chemical processes. Therefore, isotopic ratios, particularly the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, may be used to distinguish between natural and anthropogenic contributions of this metal in the environment.^{14-15,16,17,18,19,20,21} These differences are conditioned by the ratios U/Pb and Th/Pb in the sources because the radioactive elements U and Th decay into Pb radiogenic isotopes 206, 207, and 208.²²

The hydrographic network of the Barcarena region, state of Pará (Brazil), where the Murucupi River is located, which is object of the present study, belongs to the Marajó Bay - Pará River estuary system, at the southern portion of the Amazon River mouth (Figure S1). An estuary is defined as a transitional environment, with complex hydrodynamics due to intense variations between the river water and seawater and subject to changes caused by human activity.²³⁻²⁴ The aim of this investigation is to determine the levels of trace metals Pb, Cr, Cu, Ni and Zn and Pb isotopic signatures and thereby identify the possible involvement of effluents originating from the urban centers and industrial wastes as polluting sources of the Murucupi River. We also intend to determine the potential of Pb isotopic signatures for detecting future anthropogenic impacts of contamination by trace metals. Finally, we aim to determine the

reference values for the metal concentration and natural Pb isotopic composition for this sector of the Pará River estuary system.

Study Area

Study Area is located in the northern region of Brazil in the municipality of Barcarena, State of Pará. It comprises the Murucupi River (1° 29' 00" S and 1° 33' 30" S; and 48° 39' 00" and 48° 44' 00" W), which is located within the hydrographic system of the Pará River estuary region, between the city of Belém and the south-southwestern coast of Marajó Island (Figure S1A).²⁵ The entire hydrographic system of the Marajó Bay - Pará River, including the area covered by this study, together with the Guajará bay, Carnapijó, Acará and Guamá rivers, eastward (Figure S1A) is under the influence of a tidal regime. The Murucupi River originates within a conservation area, located in the vicinity of a bauxite (Al-rich ore) beneficiation plant. Along its course, the river crosses two urban areas, namely Vila dos Cabanos and Laranjal, which release their domestic effluents *in natura* in the river. The Murucupi river is approximately 8 km long and flows into the Arrozal Channel, which in turn flows into the Pará River and Barcarena River, in the west and east, respectively. The geological substratum of the Barcarena region consists of a Cenozoic sedimentary package whose stratigraphic succession displays little variation along the studied area. In land areas, the Barreiras Formation sediments outcrop in the higher parts while the river banks are constituted by Quaternary post-Barreiras unconsolidated sediments²⁶.

Methods

Sampling

Bottom sediment samples were collected at seven points along the Murucupi River (M1, M2, M2A, M3, M4, M5, and M6 samples), six points along the Arrozal Channel (AC1, AC2, AC3, AC4, AC5 and AC6 samples), and four points along the Pará River (PA1, PA2, PA3 and PA9 samples) in a sampling campaign conducted in November 2011. During the same period, samples of red mud (RM1) from the settling basin of Alunorte Company and a soil sample (P1) located in a non-navigable part of the Murucupi River were also obtained. At this latter site, it was not possible to sample the bottom sediment. The M1, M2, and M2A samples were collected in the vicinity of the access bridge to Vila dos Cabanos and close to a

wastewater dumpsite in the river. Sampling has been performed using Van Veen type dredge that allowed for sampling a surface layer of 5 cm of bottom sediment. The samples were identified, stored in plastic bags, and packed in Styrofoam boxes until arrival at the laboratory.

The granulometric separation was performed at the Laboratory of Mineral Separation of the Geosciences Institute of the Federal University of Pará (*Universidade Federal do Pará – UFPA*). Initially, the samples were dried at 50°C and then pulverized and homogenized with an agate mortar and pestle. Subsequently, the fine fraction (silt + clay), was separated by classical wet sieving method using a stainless steel sieve with an aperture of 0.063 mm for the chemical and isotopic analyses.²⁷

Mineralogical and granulometric analyses

The granulometric data (percentage of sand, silt, and clay) were obtained using 1 g of the whole sample of bottom sediment via a particle-size analysis performed by laser diffraction (ANALYSETTE MICROTEC PLUS model), at the Laboratory of Applied Mineralogy and Geochemistry of the Institute of Geosciences of UFPA.

Mineralogical results were obtained by X-ray diffraction in the Laboratory of Mineral Characterization of the Institute of Geosciences of UFPA, using an X-ray diffractometer (PANalytical brand, X-PERT PRO MDP model [PW3040/60]). The mineralogical composition of the sample was determined by the powder diffraction method, and the clay minerals were identified through oriented laminas in the fraction smaller than 2 µm.²⁸

Chemical Analyses

Organic Matter

To determine the organic matter, we followed a procedure based on the oxidation of organic carbon in acid medium (H₂SO₄) by a strong oxidizing agent in excess (K₂Cr₂O₇). Approximately 0.3 g sample of bottom sediment in the fine fraction was transferred to a 500 mL Erlenmeyer, then added 10 ml of K₂Cr₂O₇ (1 mol.L⁻¹) and 20 ml of concentrated H₂SO₄. The sample were heated on hot plate for 30 minutes at a temperature of 100 °C. Then, this solution was completed to a volume of approximately 200 ml of water. To remove Fe₂O₃, 10

ml of H_3PO_4 85% were added and titrated with excess $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in presence of a difenilamina indicator.²⁹

Al, Fe, and traces metal Pb, Cr, Cu, Ni, Zn contents

Determination of the exchangeable and total concentration of metals in the fine fraction of bottom sediments was performed in a commercial laboratory of chemical analysis (ACME Analytical Laboratories Ltd) by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). A complete dissolution was performed in 250 mg of the sample with a combination of concentrated acid in the ratio 2:2:1:1 of H_2O - HF - HClO_4 - HNO_3 . After evaporation on a hot plate, a second step of acid dissolution was performed with 7.5 mL of 50% HCl in a water bath ($T > 95^\circ\text{C}$) for 30 min. The solution was then transferred to polypropylene tubes and completed the volume to 10 mL with a 5% HCl solution. For partial dissolution, 500 mg of sample were reacted with 3 mL of a 1:1 solution (HNO_3 and HCl) at 95°C and then diluted to 10 mL.³⁰ Blanks, reference material (STD OREAS45CA) and duplicate (AC6) analyzes were performed in the sequence of samples to ensure the reliability and reproducibility of the analytical results.

Pb isotopic compositions

Dissolution of the samples

The determination of Pb isotopic composition in leached samples of the bottom sediments was performed at the Isotope Geology Laboratory (Pará-Iso), Institute of Geosciences of UFPA. The analyses were conducted in clean lab with controlled environments (positive pressure of purified air), using reagents and water purified by sub-boiling distillation for up to four times (Teflon and quartz distillers) and a Millipore[®] directQ purification system, respectively. Teflon[®] containers and vessels were systematically used.

In the leaching procedure, approximately 1 g of sample was leached with 3 mL HNO_3 ($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in a Teflon[®] tube for 24 h under a stirring machine. The supernatant was transferred to a Teflon[®] pan and placed on a hot plate to evaporate at 100°C . The dry residue was dissolved with 2 mL of HBr ($8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and placed again on a hot plate at 100°C for a period of 24 h for complete evaporation. After the drying step, 2 mL HBr ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) were added to the residue for the subsequent chromatographic separation of Pb.³¹

Separation and purification of Pb

Chromatographic separation of Pb was performed in an acid medium (0.5 mol.L^{-1} HBr and 6 mol.L^{-1} HCl), in Teflon[®] columns with 20 mm height and 4 mm diameter, filled with approximately 300 μL of Dowex[®] AG 1x8 ion exchange resin (240-400 mesh).³² First, the column was washed with HCl (6 mol.L^{-1}) and ultrapure water, 10 times, alternately. For packaging of eluent media, volumes of 0.15 mL and 0.5 mL of HBr (0.5 mol.L^{-1}) were added consecutively. The sample solution was introduced into the column and was followed successively by 0.5 mL and 2 mL of HBr (0.5 mol.L^{-1}). For the collection of Pb, approximately 0.15 mL and 1 mL of HCl (6 mol.L^{-1}) were introduced in the column.

Isotopic analyses by mass spectrometry (ICP-MS)

Pb isotopic ratios were determined with a plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS ThermoFinnigan, Neptune[™] model). The analytical conditions of the equipment are presented in Table 1. We repeatedly analyzed the isotopes 204, 206, 207, and 208 to determine the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. The isotopic results correspond to the weighted average of eight “blocks” of 10 cycles of isotope ratios. The correction of the Pb isotopic ratios of the effects of mass fractionation was performed with a calibrated solution of thallium mixed with the sample solution, according to an exponential law.³³ The analytical conditions and accuracy of the isotopic measurement were controlled by reading the reference material – SRM 981. The reproducibility of the analytical results was ensured by duplicate and triplicate analysis of samples RM1 and M5, respectively. The level of Pb contamination introduced during the experimental procedure in the laboratory was monitored with blank solutions during the analysis period, which yielded values below 0.1% of the amount of Pb in the samples, which were therefore considered negligible.

Table 1- Operating conditions and data acquisition parameters for the MC-ICP-MS analyses used in this study at the Pará-Iso Laboratory of the Institute of Geosciences of the Federal University of Pará

Parameters	Conditions
MC-ICP-MS	Thermo Fisher Neptune™
RF power	1200W
Cool gas flow rate	15 L/Min
Aux gas flow rate	0.8 L/Min
Sample gas	1.17 L/Min
Interface cones	Ni
Mass resolution	Low (400)
Lens settings	Optimized for maximum signal intensity
Nebulizer	Elemental Scientific Inc., Microflow 100µL/Min, Perfluoroalkoxy (PFA)
Sensitivity on ²⁰⁸ Pb	35 V/ppm
Cup configuration	L3-F (²⁰² Hg); L2-F (²⁰³ Tl); L1-F (²⁰⁴ Pb); C-F (²⁰⁵ Tl); HI-F (²⁰⁶ Pb); H2-F (²⁰⁷ Pb); H3-F (²⁰⁸ Pb)
Data collection	1 block, 10 cycles, 2s integrations

Results

Mineralogical and granulometric characterization

In all the samples, the determination of the percentage of sand, silt, and clay indicated a dominance of the silt fraction over the sand and clay fractions. Consequently, most of the samples were characterized as having a mud-like silt texture³⁴.

Samples of the three water bodies showed similar mineralogy. The total fraction of bottom sediments is composed mainly of quartz albite, muscovite, and kaolinite. In the clay fraction, the predominant clay minerals are kaolinite, illite, and smectite.

Geochemistry

The exchangeable and total concentration of the trace metals Pb, Cr, Cu, Ni, and Zn and the Al, Mn, Fe and OM contents of the fine fraction of the sediment samples analyzed are listed in Table 2.

Table 2- Concentration of trace metals, Al and Fe, in the fine fraction and content of organic matter (OM) of the bottom sediments of the Murucupi River, the Arrozal Channel, and the Pará River. The results of the soil sample from the Murucupi River (P1) are also presented. Legend: (t: total fraction; ex: exchangeable fraction).

Samples	Pb (t) mg Kg ⁻¹	Pb (ex) mg Kg ⁻¹	Cr (t) mg Kg ⁻¹	Cr (ex) mg Kg ⁻¹	Cu (t) mg Kg ⁻¹	Cu (ex) mg Kg ⁻¹	Ni (t) mg Kg ⁻¹	Ni (ex) mg Kg ⁻¹	Zn (t) mg Kg ⁻¹	Zn (ex) mg Kg ⁻¹	Mn (t) mg Kg ⁻¹	Al (t) (%)	Fe (t) (%)	OM (%)
Murucupi River														
M1	29.6	16.0	86.0	37.0	21.0	16.4	22.3	12.2	96.0	78.0	226.0	8.5	3.3	1.7
M1A	28.0	15.2	83.0	37.0	21.7	15.9	22.7	13.3	96.0	74.0	378.0	8.0	3.6	1.7
M2	26.1	15.8	72.0	31.0	19.9	14.1	21.2	12.4	76.0	57.0	288.0	7.6	3.2	1.7
M3	26.0	14.7	77.0	33.0	18.3	12.6	20.5	11.4	76.0	55.0	216.0	8.4	2.8	1.6
M4	35.5	21.7	86.0	36.0	21.6	16.4	23.8	13.5	96.0	73.0	257.0	8.7	3.3	1.6
M5	25.8	14.5	63.0	29.0	17.5	11.6	21.6	12.9	67.0	45.0	315.0	6.5	3.1	1.5
M6	26.8	15.7	73.0	32.0	19.6	13.3	24.1	13.9	81.0	54.0	457.0	7.9	3.8	1.6
Average	28.3	16.2	77.1	33.6	19.9	14.3	22.3	12.8	84.0	62.3	305.3	7.9	3.3	1.6
Standard deviation	3.5	2.5	8.5	3.2	1.6	1.9	1.3	0.9	12.0	12.6	86.9	0.7	0.3	0.1
P1	39.8	17.6	112.0	26.0	10.8	3.4	18.5	2.7	35.0	11.0	92.0	15.6	1.4	1.7
Arrozal Channel														
AC1	23.6	12.9	51.0	22.0	14.3	8.2	16.7	10.8	54.0	37.0	329.0	5.0	2.7	1.5
AC2	29.6	19.1	73.0	31.0	19.1	14.1	26.4	16.3	68.0	47.0	230.0	8.1	2.5	1.7
AC3	29.9	17.7	74.0	25.0	21.1	14.3	23.9	13.0	64.0	38.0	182.0	7.9	2.5	1.7
AC4	20.8	11.0	45.0	18.0	12.9	7.1	14.0	9.1	51.0	33.0	316.0	4.6	2.4	1.6
AC5	23.0	13.0	49.0	23.0	15.4	9.5	19.2	11.0	58.0	36.0	306.0	5.3	2.6	1.6
AC6	23.9	14.8	54.0	22.0	16.7	9.8	19.2	11.7	62.0	40.0	355.0	5.9	3.0	1.5
AC6	23.9	14.8	54.0	23.0	16.7	10.1	19.2	11.1	62.0	40.0	355.0	5.9	3.0	1.5
AC6	25.9	14.8	56.0	22.0	17.3	9.8	20.4	11.7	63.0	40.0	360.0	5.8	3.0	1.5
Average	25.1	14.8	57.0	23.3	16.7	10.4	19.9	11.8	60.3	38.9	304.1	6.1	2.7	1.6
Standard deviation	3.2	2.5	10.0	3.7	2.6	2.6	3.9	2.1	5.6	4.1	64.9	1.3	0.3	0.1
Pará River														
PA1	24.6	16.1	60.0	27.0	17.8	14.6	21.8	14.7	66.0	51.0	438.0	5.6	3.4	1.6
PA2	27.6	17.1	80.0	37.0	26.3	21.9	31.5	19.6	76.0	53.0	336.0	7.6	4.4	1.6
PA3	28.7	18.1	87.0	39.0	24.9	22.5	31.1	19.6	79.0	57.0	489.0	8.1	4.7	1.7
PA9	27.6	19.9	64.0	32.0	19.2	15.8	24.3	16.7	71.0	55.0	382.0	5.6	4.0	1.6
Average	27.1	17.8	72.8	33.8	22.1	18.7	27.2	17.7	73.0	54.0	411.3	6.7	4.1	1.6
Standard deviation	1.8	1.6	12.8	5.4	4.2	4.1	4.9	2.4	5.7	2.6	66.5	1.3	0.6	0.0
Blank	0.3	<0.1	3.0	<1	0.4	<0.1	0.1	<0.1	1.0	<1	4.0	0.1	<0.01	
SRM OREAS45CA found		18.2		737.0		512.9		239.7		53.0				
SRM OREAS45CA expected		20.0		709.0		494.0		240.0		60.0				

The average OM contents of the bottom sediments are similar in the three water bodies, with values ranged from 1.49% to 1.67%. The bottom sediments also did not display significant variations within each water body.

The average concentration of the trace metals in total fraction are in the same range for samples from the Pará and Murucupi River, while these values appear to be slightly lower for samples from the Arrozal Channel, particularly in the case of Cr and Zn. The situation is the same for the exchangeable fraction concentration, which are also homogeneous for the three water body samples. Samples from the Murucupi River and the Arrozal Channel have similar average content of Mn ($\approx 305 \text{ mg.Kg}^{-1}$), whereas this percentage is significantly higher in the Pará River ($\approx 411 \text{ mg.Kg}^{-1}$). The average percentage of Al is higher in samples from the

Murucupi River; however, the three water bodies have similar maximum values (8.0%-9.0%). The Pará River has the highest average value of Fe compared with the other two water bodies. We did not detect a trend of increase or decrease in any of the investigated elements as a function of the geographical distribution in each water body.

The soil sample P1 displays distinct values with respect to the bottom-sediment samples from the Murucupi River, with higher contents of Pb, Cr, and Zn and lower of Cu, Ni, Mn, and Fe, reflecting the different nature of this sample.

To evaluate the existence of a possible anthropogenic contribution in the concentrations of trace metals in drainages of the Murucupi River and the Arrozal Channel, an enrichment factor (EF) was calculated, according to the following equation³⁵⁻³⁶: $(\text{Metal}_{(\text{ppm})}) / \text{Al}(\%)_{\text{sample}} / (\text{Metal}_{(\text{ppm})}) / \text{Al}(\%)_{\text{background}}$. The EF values were obtained from the total content of metals. Aluminum (Al) was used as a normalizing element because of its conservative nature and low mobility. The average values of trace metals Pb, Cr, Cu, Ni, and Zn and of Al of the Pará River samples were considered as natural geochemical bottom levels in the study area because this river has a much more open and larger basin, with an intense hydrodynamic regime and less susceptible to anthropogenic disturbance.

Table 3 lists the EF values determined for the trace metals Pb, Cr, Cu, Ni, and Zn, and Figure 1 presents the variability along the Murucupi River and the Arrozal Channel. The EF yielded values consistently lower than 1 for Cr, Cu, Ni, and Zn in all of the samples, with no differences between samples from the Murucupi River and the Arrozal Channel. Values of EF slightly higher than 1 were found for Pb only in AC1, AC4 and AC5 samples from the Arrozal Channel.

Table 3- EFs calculated for trace metals determined in bottom sediments of the Murucupi River and the Arrozal Channel.

Samples	EF Pb	EF Cr	EF Cu	EF Ni	EF Zn
Murucupi River					
M1	0.9	0.8	0.1	0.3	0.8
M1A	0.9	0.8	0.2	0.3	0.9
M2	0.9	0.7	0.1	0.3	0.7
M3	0.8	0.7	0.1	0.3	0.7
M4	1.0	0.8	0.1	0.3	0.8
M5	1.0	0.7	0.2	0.3	0.8
M6	0.8	0.7	0.1	0.3	0.8
Arrozal Channel					
AC1	1.2	0.8	0.2	0.4	0.8
AC2	0.9	0.7	0.1	0.3	0.6
AC3	0.9	0.7	0.2	0.3	0.6
AC4	1.1	0.7	0.2	0.3	0.8
AC5	1.1	0.7	0.2	0.4	0.8
AC6	1.0	0.7	0.2	0.3	0.8

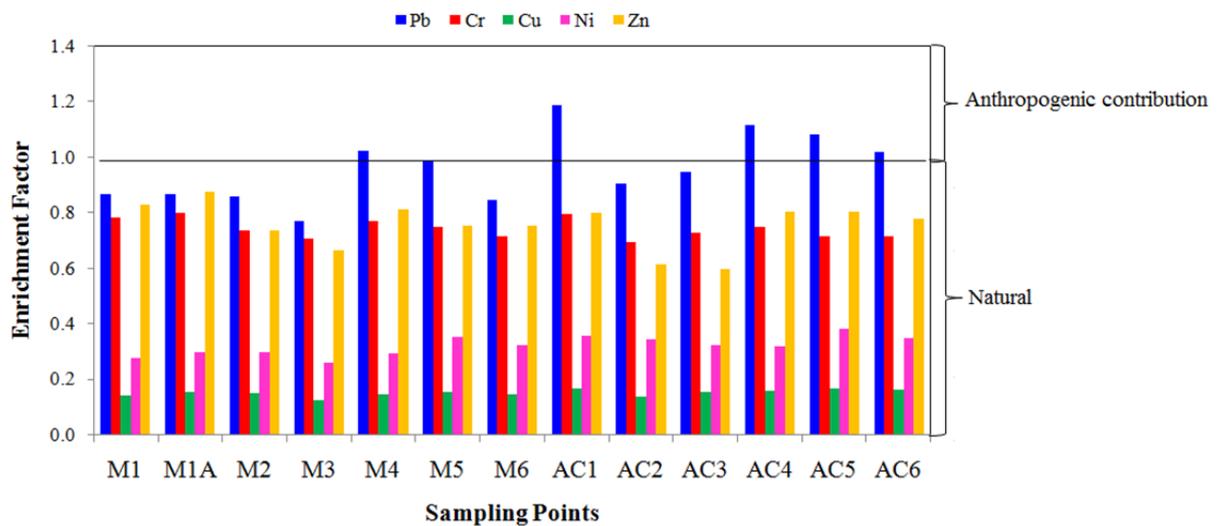


Figure 1- Variability of the EF of trace metals in the samples from the Murucupi River and the Arrozal Channel

The exchangeable fractions of metals were compared with the values of the Threshold Effects Level (TEL), which is the threshold below which adverse biological effects rarely occur, and Probable Effects Level (PEL), which is the level above which these effects frequently occur. These levels have been established based on the international quality criteria for freshwater sediment adopted by the National Oceanic and Atmospheric Administration³⁷. Bottom sediment samples from the Murucupi River, the Arrozal Channel, and the Pará River have values for Pb, Cr, Cu, Zn, and Ni that are systematically lower than the TEL values of 35 mg.Kg⁻¹ (Pb), 36 mg.Kg⁻¹ (Cu), 37 mg.Kg⁻¹(Cr), 123 mg.Kg⁻¹ (Zn), and 18 mg.Kg⁻¹ (Ni).

Correlation matrices were prepared using the statistical data processing program Minitab 14.0[®] to establish possible associations between the total contents of the trace metals with Al, Fe, Mn and/or organic matter, (Table 4). The evaluation of the results was performed by calculating the correlation coefficient considering (*r*) values at intervals that may indicate strong correlations ($0.8 \leq r \leq 1$), medium correlation ($0.6 \leq r \leq 0.8$) and weak or absent correlation ($r < 0.6$)

Samples from the three rivers revealed a strong correlation between the trace metals ($0.87 < r < 0.99$), except for Pb, which in the Pará and Murucupi rivers has not shown a correlation with any other trace metals. However, none of the trace metals displayed a correlation with the OM. In the Murucupi River, Cu, Ni, and, to a lesser degree, Zn were negatively correlated with Al ($-0.95 < r < -0.71$), whereas the other trace metals were not correlated with Al. Except for Pb, the trace metals showed a strong-to-medium correlation with Fe ($0.74 < r < 0.96$). Ni also displayed a strong correlation with Mn. In the Arrozal Channel, the trace metals were strongly correlated with each other, including Pb ($0.85 < r < 0.97$) and with Al ($0.89 < r < 0.97$). No correlation was found for any trace metal with respect to Fe. In the bottom sediments of the Pará River, there was also a strong correlation of the trace metals with Al ($0.91 < r < 0.98$), excepting Pb and Zn and with Fe ($0.84 < r < 0.95$), excepting Pb. There was no correlation of trace metals with Mn in this river.

Table 4 – Correlation matrix between trace metal contents and Mn, Al, Fe and OM of bottom sediment samples of the Murucupi River, Arrozal Channel and Pará River.

	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn	Al	Fe	Mn	OM
Murucupi River									
Pb	1								
Cr	0.163	1							
Cu	0.059	0.893	1						
Ni	-0.118	0.669	0.904	1					
Zn	0.082	0.953	0.985	0.831	1				
Al	0.322	-0.511	-0.808	-0.954	-0.719	1			
Fe	-0.166	0.747	0.93	0.965	0.88	-0.894	1		
Mn	-0.271	0.418	0.632	0.83	0.548	-0.758	0.853	1	
MO	-0.114	0.152	-0.118	-0.401	-0.015	0.469	-0.191	-0.252	1
Arrozal Channel									
Pb	1								
Cr	0.91	1							
Cu	0.97	0.862	1						
Ni	0.95	0.983	0.888	1					
Zn	0.85	0.917	0.726	0.95	1				
Al	0.96	0.94	0.894	0.979	0.95	1			
Fe	-0.477	-0.424	-0.625	-0.397	-0.112	-0.29	1		
Mn	-0.684	-0.53	-0.816	-0.536	-0.26	-0.491	0.931	1	
MO	0.35	0.324	0.481	0.332	0.128	0.279	-0.758	-0.664	1
Pará River									
Pb	1								
Cr	0.27	1							
Cu	-0.01	0.95	1						
NI	0.12	0.98	0.97	1					
Zn	0.7	0.74	0.55	0.63	1				
Al	0.35	0.91	0.91	0.98	0.67	1			
Fe	0.501	0.95	0.84	0.89	0.9	0.91	1		
Mn	-0.17	0.04	0.03	-0.07	0.34	-0.19	0.15	1	
OM	-0.66	0.01	0.19	-0.03	-0.01	-0.21	-0.04	0.83	1

Pb isotopes

Pb isotopic compositions of 17 bottom sediment samples from the Murucupi River, the Arrozal Channel, and the Pará River; the soil sample (P1); and red mud (RM1) are presented in Table 7, along with the total content of Pb, except for the red mud, for which the concentration was not determined. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio exhibited narrow variations in each water body but set different intervals for each. The lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values, ranging from 1.181 to 1.189, were obtained for the Murucupi River. Samples from the Arrozal Channel and the Pará River displayed higher and more homogeneous Pb isotopic signatures, with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.191 to 1.195 and 1.203 to 1.204, respectively. The soil sample of the

(P1) presented an isotopic ratio of 1.203, similar to the samples from the Pará River, whereas the sample of red mud (RM1) provided the lowest value of 1.180.

Table 5- Pb isotopic ratios of bottom sediments from Murucupi River, Arrozal Channel, and Pará River, from soil and red mud samples.

Samples	Pb (mg Kg ⁻¹)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2σ	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	2σ
Murucupi River											
P1	39.8	18.878	0.0031	15.686	0.0038	38.975	0.0110	2.0647	0.0003	1.2034	0.0001
M1	29.6	18.585	0.0021	15.666	0.0027	38.586	0.0087	2.0763	0.0002	1.1863	0.0001
M1A	28.0	18.636	0.0040	15.672	0.0050	38.654	0.0164	2.0743	0.0004	1.1891	0.0001
M2	26.1	18.646	0.0023	15.675	0.0027	38.683	0.0084	2.0745	0.0002	1.1896	0.0001
M3	26.0	18.492	0.0040	15.647	0.0051	38.390	0.0169	2.0760	0.0004	1.1818	0.0001
M4	35.5	18.562	0.0035	15.662	0.0039	38.542	0.0117	2.0763	0.0003	1.1852	0.0001
M5	25.8	18.610	0.0021	15.668	0.0023	38.634	0.0076	2.0760	0.0002	1.1878	0.0001
M5	25.8	18.614	0.0034	15.669	0.0041	38.635	0.0130	2.0756	0.0003	1.1879	0.0001
M5	25.8	18.617	0.0111	15.678	0.0143	38.664	0.0491	2.0769	0.0014	1.1874	0.0004
M6	26.8	18.493	0.0054	15.616	0.0046	38.490	0.0143	2.0816	0.0003	1.1841	0.0001
Arrozal Channel											
AC1	23.6	18.632	0.0017	15.631	0.0015	38.569	0.0042	2.0700	0.0001	1.1920	0.0000
AC2	29.6	18.610	0.0045	15.622	0.0035	38.586	0.0110	2.0731	0.0004	1.1913	0.0001
AC3	29.9	18.674	0.0053	15.646	0.0069	38.612	0.0211	2.0674	0.0006	1.1936	0.0002
AC4	20.8	18.690	0.0069	15.676	0.0076	38.735	0.0214	2.0726	0.0004	1.1922	0.0001
AC5	23.0	18.689	0.0109	15.311	0.0104	37.818	0.0287	2.0668	0.0005	1.1949	0.0001
AC6	23.9	18.683	0.0098	15.551	0.0137	38.367	0.0421	2.0643	0.0012	1.1951	0.0004
Pará River											
PA1	24.6	18.939	0.0059	15.727	0.0076	39.044	0.0249	2.0617	0.0007	1.2042	0.0002
PA2	27.6	18.945	0.0004	15.723	0.0004	39.044	0.0014	2.0609	0.0000	1.2049	0.0000
PA3	28.7	18.915	0.0017	15.721	0.0015	39.020	0.0051	2.0630	0.0002	1.2031	0.0001
PA9	27.6	18.911	0.0035	15.719	0.0042	39.007	0.0138	2.0626	0.0004	1.2030	0.0001
Red Mud											
RM1		18.678	0.0010	15.823	0.0013	39.542	0.0034	2.1171	0.0001	1.1804	0.0000
RM1		18.681	0.0052	15.827	0.0065	39.553	0.0214	2.1173	0.0006	1.1803	0.0002
SRM 981		16.932	0.0013	15.484	0.0012	36.677	0.0031	2.1661	0.0001	1.0935	0.0000
SRM 981		16.928	0.0023	15.482	0.0023	36.674	0.0049	2.1663	0.0001	1.0934	0.0000

Discussion

Distribution of metals Pb, Cr, Cu, Ni, Zn and Al, Fe Mn

In the three studied river, the results indicate that concentrations of Pb, Cr, Cu, Zn, and Ni do not exhibit significant differences, and that these differences may be related to natural variations of the sediments without a marked influence of the anthropogenic contributions. The correlation matrices indicate that the levels of trace metals are not controlled by the organic matter, whereas the presence of a correlation with Al in the Pará River and the Arrozal Channel and with Fe and Mn in the Murucupi River indicates that these metals are associated with structures of clay minerals and oxy-hydroxides of Fe and Mn in the

sediments, respectively. Such behavior is consistent with previous studies performed in sediments³⁹, and in particular, in the sediments of the left margin of the Guamá River, at the southern edge of the city of Belém, eastward of the studied area (figure S1A), which is considered as a natural environment deprived of anthropic impact.³¹

The strong correlations presented by the trace metals suggest that the metal concentrations in the sediments have been governed by similar chemical processes in the three drainages. However, in the Murucupi River, the lack of correlation with other metals indicates that Pb may have been introduced into the sediment by different processes, compared with the other metals.

In general, the EFs yielded values lower than 1 (Figure 1), indicating no evidence of an anthropic impact on the heavy metal concentrations. Most likely, the EF values much smaller than 1 for elements Cu and Ni and (to a lesser extent) for Cr and Zn, indicate natural variations of the sediment composition between the Pará River and the other studied water bodies. An alternative would be to consider the low EF values from the Murucupi River and the Arrozal Channel as representative of a higher concentration of Al in these bodies of water, more specifically in the Murucupi River (Al = 7.9%), linked to a red mud contribution. However, the fact that Fe is enriched in the Pará River sediments (Fe = 4.1%) compared with the Arrozal Channel (Fe = 2.7%) and the Murucupi River (Fe = 3.3%) does not favor this hypothesis. Iron is the main component of red mud⁴⁰ and would likewise be enriched in the Murucupi River sediments if the river contained a significant contribution of this red mud.

The Arrozal Channel sediments had lower content of trace metals than did the Murucupi River sediments. However, the similarity of the EF values between the sediments of the two water bodies points to natural geochemical variations (i.e., higher levels of Fe and Al in the Murucupi River), which does not reflect an anthropogenic activity.

The Pb, Cr, Cu, Zn, and Ni contents were lower than the TEL. Thus, for all the studied trace metals, the sediments do not currently represent any risk to aquatic organisms, even those from Murucupi River and Arrozal Channel, which are in contact with domestic effluents.

Pb isotopic signature

The lead from natural provenance has an isotopic signature conditioned by the averages of the source rocks⁴⁰, while anthropogenic lead records the specific isotopic signatures of the Pb ore deposits from which it was extracted¹⁹⁻⁴². Because of this difference, Pb may be used to assess the anthropic impact in different compartments of the aquatic system.

To establish possible correlations between the Pb content and the isotopic composition, isotopic signatures were launched in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. total concentration of Pb diagram (Figure 2), together with results obtained for the bottom sediments of the Guamá River and Guajará Bay³¹ which are also part of the hydrographic system of the Marajó Bay - Pará River (Figure S1A). The three distinct groups of Pb isotopic composition, corresponding to the samples from the Murucupi River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.186 \pm 0.003$), the Arrozal Channel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.193 \pm 0.002$), and the Pará River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.204 \pm 0.001$) are clearly identified, but the total concentration of Pb in the bottom sediments of these three drainages are in the same range ($20.8 \text{ mg.Kg}^{-1} < \text{Pb} < 29.6 \text{ mg.Kg}^{-1}$), except for the sample M4 from the Murucupi River, which had a slightly higher Pb concentration ($\text{Pb} = 35.5 \text{ mg.Kg}^{-1}$). The bottom sediments of the Guamá River present an isotopic signature of Pb that have been considered geogenic ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.196 \pm 0.002$; $\text{Pb}_{\text{total}} = 18.1 \pm 1.5 \text{ mg.Kg}^{-1}$) and , therefore, represent the background of the area, whereas the sediments of Guajara Bay have higher Pb contents ($28.3 \text{ mg.Kg}^{-1} < \text{Pb}_{\text{total}} < 46.2 \text{ mg.Kg}^{-1}$) and a lower isotopic composition ($1.172 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.188$), portraying an anthropogenic contribution of the domestic and industrial effluents of Belém City³¹.

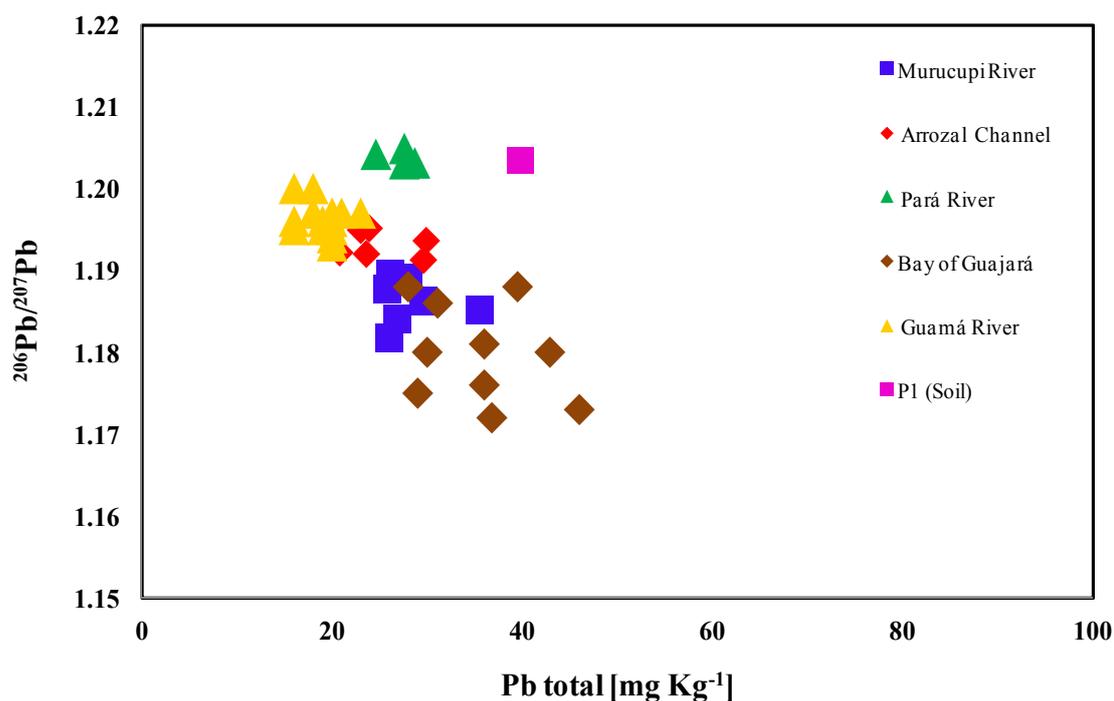


Figure 2 – Diagram of the Pb isotopic composition vs. $[\text{Pb}]_{\text{total}}$ in bottom sediments of the Murucupi River, the Arrozal Channel, the Pará River, the Guamá River, and Guarajá Bay and a soil sample from the Murucupi River.

Samples from the Pará River exhibited a homogeneous Pb isotopic composition and concentration in widely separated sampling points. The Pará River is a large body of water, and although it has some localized spots of industrial activities (industrial harbors), there is no significant source of heavy metal contamination likely to affect the Pb isotopic signatures in the sampling scale. Thus, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}}$ ratio of 1.204 ± 0.001 and the total Pb concentration of $27.1 \pm 1.8 \text{ mg.Kg}^{-1}$ are interpreted as representing the background values of the investigated area. The value of 1.203 found for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the soil sample (P1 sample) is similar to the values from the Pará River sediments and strengthens this hypothesis. The background value for the area differs slightly, in terms of the isotopic composition, from the one proposed for the area of Belém, but it is significantly higher in concentration. These variations are considered natural and most likely portray the different rock sources of the sediments transported by two rivers (Guamá and Pará), as it is often observed in fluvial sediments⁴³, these findings demonstrate that in a complex hydrographic system like estuary, it is necessary to carefully identify the background value of the investigated area.

Sediments from the Arrozal Channel yield Pb isotopic signatures that are distinct from those found for Pará and Guamá Rivers. Because the isotopic signature is lower than both isotopic signatures from these two rivers, it is possible to eliminate a mix between the water bodies to explain the Pb isotopic composition of the Arrozal Channel sediments. Although there is no increase in concentration of trace metals, the decrease of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}}$ ratio to 1.193 suggests a minor Pb anthropogenic contribution in the sediments. This contribution could be related to the anthropogenic effects of the Barcarena urban pole (discharge of industrial and/or domestic sewage) located on the margin of the Barcarena River, which is the continuity of the Arrozal Channel. (Figure S1). The lowest values of the isotopic ratios are found in samples located between the urban center of Barcarena and the mouth of the Murucupi River ($1.191 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.194$) in comparison to the two closest points of confluence with the Pará River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.195$), suggesting a slight anthropogenic influence related to the urban centers decreasing nearby the Pará River.

The Murucupi River sediments displayed Pb concentrations only slightly higher than the other water bodies, but within the margin of error. However, these sediments provided the lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio values, being the farthest from the background values. These isotopic compositions are close to the values found for the Guajará Bay and indicate the effects of anthropogenic inputs. A local effect related to the difference in the nature of the soils of the Murucupi river margins can be discarded having in view of value of 1.203 to Pb isotope ratio of the soil sample (P1). Therefore, an influence of domestic effluents from the urban center of Vila dos Cabanos crossed by the river and/or red mud ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.18$) of the tailing pond of the bauxite beneficiation industry must be invoked to explain the isotopic signature of Pb.

The use of several isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ in environmental studies may help to identify various anthropogenic and/or geogenic components with distinct isotopic signatures¹⁴. To determine the possible influence of various sources of anthropogenic Pb in the Murucupi River, data from sediments of the Barcarena area were plotted in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagrams, along with data from sediments in the Belém area (Figure 3 – A and B). In these diagrams, we also included the Pb isotopic data of bottom sediments from the Mocajutuba River, a polluted tributary of the Gajará bay,¹² and of aerosols from the industrial district of Icoaraci, which is located in the northern sector of Belém City (Figure S1A) and is considered representative of the isotopic signature of the anthropogenic component of the metropolitan region of Belém.^{7-12,31}

In the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (Figure 3A), all the isotopic compositions obtained in sediments from the Murucupi River, the Arrozal Channel, the Pará River, and red mud (RM1) with isotopic signatures in studies performed in the Mocajatuba River,¹² in aerosols of the district of Icoaraci⁷ and in the Guamá River and Guajará Bay,³¹ show a linear arrangement indicating mixing processes between two components, a geogenic one represented by samples from the Guam River and the Pará River and an anthropogenic component. The alignment indicates that the anthropogenic component that modified the isotopic signatures of the sediments is homogeneous, represented by the isotopic composition of Icoaraci aerosol end-member. The analytical point of the red mud sample departs significantly from the alignment defined by sediments and aerosols, indicating that this possible source of anthropogenic Pb has not contributed to modify the isotopic signature of Pb.

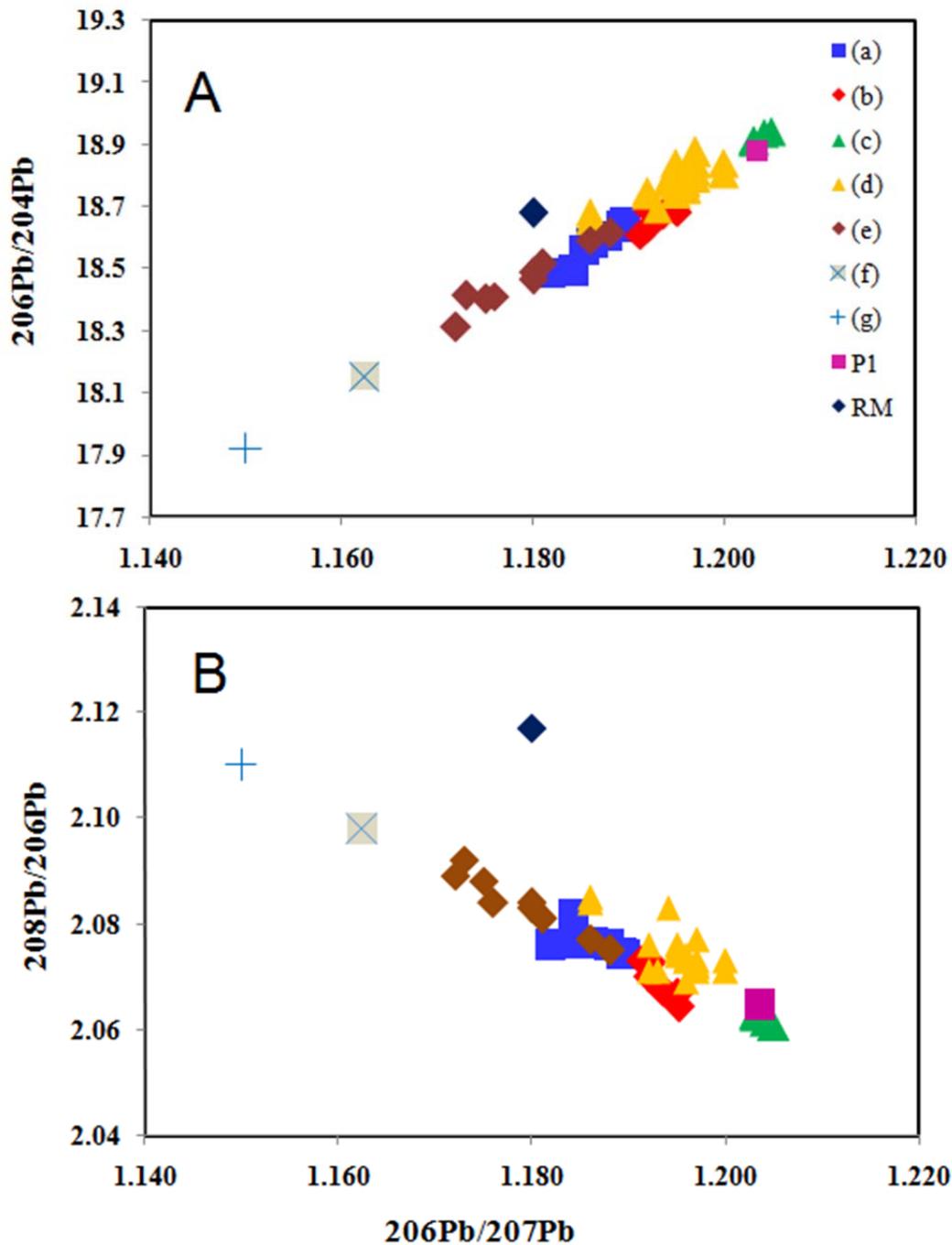


Figure 3 - $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagrams for samples of bottom sediments from Murucupi River (a), Arrozal Channel (b) and Pará River (c) - this work; bottom sediments from Guam River (d) and Guajará Bay (e) - Santos *et al.* (2012); Icoaraci aerosols (f) - Bolhfer and Rosman (2000); bottom sediments from Mocajatuba River (g) - Moura *et al.* (2004), soil (P1) and red mud (RM) - this work.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram (Figure 3B) is complementary to the previous diagram because the variations of ^{208}Pb , derived from Th, are disconnected from the variations of ^{206}Pb and ^{207}Pb , both derived from U.²²⁻¹⁸ When data are released in this diagram, the analytical points representing the sediments of the Guamá River, Guarajá Bay, and Icoaraci aerosols again define a linear arrangement confirming the mixture in the sediments of geogenic and anthropogenic Pb components represented, respectively, by sediments of the Guamá and Pará rivers ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.20$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 2.06$) and aerosols of the district of Icoaraci ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.15$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 2.11$). Again, the different behavior of the sample of red mud (RM1) over the linear arrangement indicates that this waste should not be considered as a significant source of contamination of Pb and other trace metals in sediments from the Murucupi River.

Conclusions

The Pb isotopic and geochemical data obtained in bottom sediments of the Murucupi River, the Pará River, and the Arrozal Channel allow the following considerations:

The sediments from the Murucupi River show no signs of heavy metal enrichment compared with sediments from areas of the Pará River hydrographic system, which are considered devoid of significant anthropic action and poses no danger to living organisms. The geochemical data do not indicate significant increases in the levels of trace metals that may be related to anthropic actions, whether by urban pollutants or industrial pollutants. Rather, the geochemical differences found reflect natural differences in the sediments.

However, the differences of the Pb isotopic signature of sediments from the Murucupi River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.186$), with the Pb isotopic signature of sediments from the Arrozal Channel ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.193$) and from the Pará River ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.204$) were significant and indicate a Pb anthropogenic contribution in the Murucupi River, even without signs of contamination by trace metals. This contribution is not as remarkable as in the Guajará Bay, where the Pb isotopic variations are accompanied by an increase in Pb levels in response to the dumping of domestic and industrial effluents from the metropolitan region of Belém.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagrams point to a mixture of Pb in the hydrographic system of the Pará River estuary in the regions of Barcarena and Belém in various proportions between a relatively homogeneous geogenic component ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.196-1.204$) and a contaminant anthropogenic component that is also apparently homogeneous, identified by aerosols from the industrial district of Icoaraci ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15$). In these diagrams, the departure from the isotopic signature of red mud from the mixing straight line allows for eliminating the participation of this industrial waste of the anthropogenic component of the Murucupi River sediments.

The background value of the hydrographic system of the Pará River – Barcarena sector ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.204$, $\text{Pb}_{\text{total}} = 27.1 \text{ mg.Kg}^{-1}$) reveals a difference in the isotopic signature and Pb concentration in relation to the value adopted for the hydrographic system of the Guamá River - Belém sector ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{mean}} = 1.196$; $\text{Pb}_{\text{total}} = 18.1 \text{ mg.Kg}^{-1}$), thereby indicating natural variations of these backgrounds, most likely due to the different origins of the sediments transported by these rivers.

The isotopic results obtained in this work demonstrate the potential of the Pb isotopic signature for prospectively indicating the future contamination of bottom sediments by trace metals and for identifying contaminants among possible anthropogenic sources.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Evandro Chagas Institute for supporting the sampling campaigns and thank the technical staff from the Laboratory for Isotopic Geology - Pará-Iso of the Institute of Geosciences, UFPA (Laboratório de Geologia Isotópica - Pará-Iso do Instituto de Geociências, UFPA) for performing the isotopic analyses. The first author thanks the Foundation for Development of the Amazon (Fundação para o Desenvolvimento da Amazônia - FIDES) for granting a Master degree scholarship.

Supplementary Information

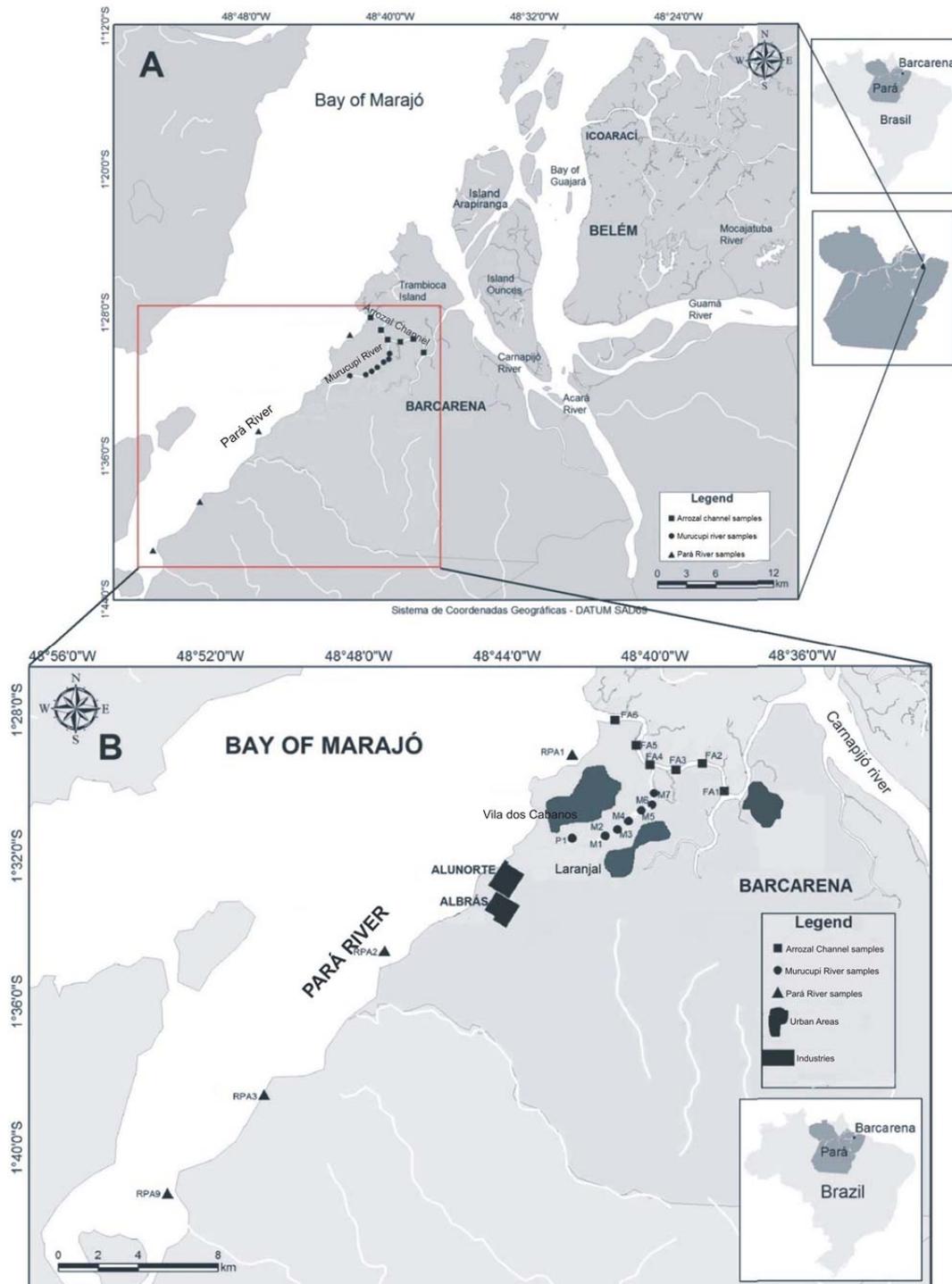


Figure S1: (A) Hydrographic network of Marajó Bay - Pará River estuary; (B): Location of the study area

References

1. Pardo, R; Barrado E; Perez, L; Vega, M.; *Water Res.* **1990**, *24*, 373.
2. Duan, L; Song, J; Xu, Y; Li, X; Zhang, Y. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 155.
3. Dou, Y; Li, J; Zhao, J; Hu, B; Yang, S; *Mar. Pollut. Bull.* **2013**, *67*, 137.
4. Cundy, A; Croudace, I; Thomson, J. Lewis, J; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1093.
5. Molisan, M. M; Salomão, M. S. M. B; Ovalle, A. R. C; Rezende, C. E; Lacerda L. D; Carvalho, C. E. V. *Heavy Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, *6*, 682.
6. Alleman, L; Hamelin, B; Veron, A; Miquel, J.C; Heussner, S. *Deep-Sea Res.* **2000**, *47*, 2257.
7. Bollhofer, A; Rosman K. J. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2000**, *64*, 3251.
8. Hansmann, W; Koppel V; *Chem. Geol.* **2000**, *171*, 123.
9. Geraldés, M.C; Paula, A.H; Godoy, J.M; Valeriano, C.M; *J. Geochem. Exploration*, **2006**, *88*, 384.
10. Cunha, B; C.A., Rocha D; Geraldés M.C; Pereira S.D; Almeida A.C. *J. Coastal Res.* **2009**, *56*, 797.
11. Véron, A; Flament, P; Bertho, M. L; Alleman, L; Flegal, R; Hamelin, B. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 3377.
12. Moura, C. A.V; Gaudette, H. E; Carvalho, M.C; Morales, G. P. *Terrae*, **2004**, *1*, 16.
13. Galuszka, A. *Polish. J. of Environ. Studies*, **2007b**, *16*, 389.
14. Marcantonio, F; Flowers, G; Templin, N; *Environ. Geol.* 1999, *39*, 1071–1076.
15. Banner, J. L. *Earth Sci. Reviews*, **2004**, *65*, 141.
16. Choi, M.S; Yi H. I; Yang S. Y; Lee C. B; Cha H. J. *Mar. Chem.* **2007**, *107*, 255.
17. Oskierski, H. C; Sindern, S; Lima, R. F. S; Petta, R. A. *Environ Geol.* **2009**, *58*, 1811.
18. Komarek, M; Ettler, V; Chrástný, V; Mihaljevič, M; *Environ. Int.* **2008**, *34*, 562.
19. Zhang, W; Feng, H; Chang, J; Qu, J; Yu, L. *Chem. Geol.* **2008**, *257*, 257.
20. Kylander, M. E; Klaminder, J; Bindler, R; Weiss, D. J. *Sci. Lett.* **2010**, *290*, 44.
21. Álvarez-Iglesias, P; Rubio, B; Millos, J.; **2012**, *437*, 22.
22. Faure, G. Principles of isotope geology. 2 ed. Santa Barbara; John Wiley London.; 1986. 464p.

23. Spencer, K. L; MacLeod, C.L. *Hydrol Earth Syst Sci*, **2002**, 6, 98.
24. Spencer, K. L; Cundy, A. B; Croudace, I. W. **2003**, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, 5423.
25. Martins, S. E. M. & Mendes, A. C. *Pesquisas em Geociências*. **2011**, 38, 168. .
26. Rosseti, D.F.J. *S. Amer. Earth. Sci.* **2001**, 14, 77.
27. Förstner, U; Salomons, W. *Environ. Technol.* **1980**, 1, 494.
28. Moore, D. M; Reynolds, JR. R. C. Oxford: University Press, **1992**, 332.
29. Gaudette, H. E; Flight, W.R; Toner, L; Folger, D.W. *Journal of Sedimentary Petrology*, **1974**, 44, 249.
30. http://acmelab.com/pdfs/Acme_Price_Brochure.pdf, acessado em Fevereiro de 2013.
31. Santos, S. N; Lafon, J. M; Corrêa, J. A. M; Babinski, M; Dias F. F; Taddei, M. H. T. *Quim. Nova*, **2012**, 2, 256.
32. Rodrigues, E; Lafon, J. M; Scheller, T. Geocronologia Pb-Pb da Província Mineral de Carajás: primeiros resultados. In: XXXVII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1992, São Paulo. Boletim de resumos expandidos. SAO PAULO / SP, 1992. v. 2. p. 183-184.
33. Platzner, I; Ehrlich, S; Halicz, L. *Fresenius J Anal Chem.* **2001**, 370, 624.
34. <http://soils.usda.gov/technical/manual/contents/chapter3.html>, acessado em de Maio de 2013.
35. Qi, S; Leipe, T; Rueckert, P; Di, Z; Harff, J. *Journal of Marine Systems.* **2010**, 82, 28.
36. Chen, C.W; Chen, C.F; Dong, C.D. *Energy Procedia*, **2012**, 16, 895.
37. Buchman, M. F. **2008**. NOAA Screening quick reference tables, NOAA OR & R Report 08-1, Seattle, WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Página 34.
38. MINITAB-14; Statistical Software, Release 14 for Windows, State College, Pennsylvania, 2003.
39. da Silva, I. S; Abate, G; Lichtig, J; Masini, J. C. *Appl. Geochem.* **2002**, 17, 116
40. Wendling, L; Douglas, G. A Review of Mining and Industrial By-Product Use as Environmental Amendments. CSIRO: Water for a Healthy Country National Research Flagship Report. August **2009**. CSIRO: Perth, Western Australia. 64pp.
41. WORLD HEALTH ORGANIZATION – (WHO). Environmental health criteria 165 –
- 42 Bird, G. *Environ. Int.* **2011**, 37, 819.
43. Borges, J.B; Huk, Y; Moon, S.; Noh, H. **2008**. *Chem. Geol.* 254, 72. inorganic lead. Geneva, 1995. 300p.

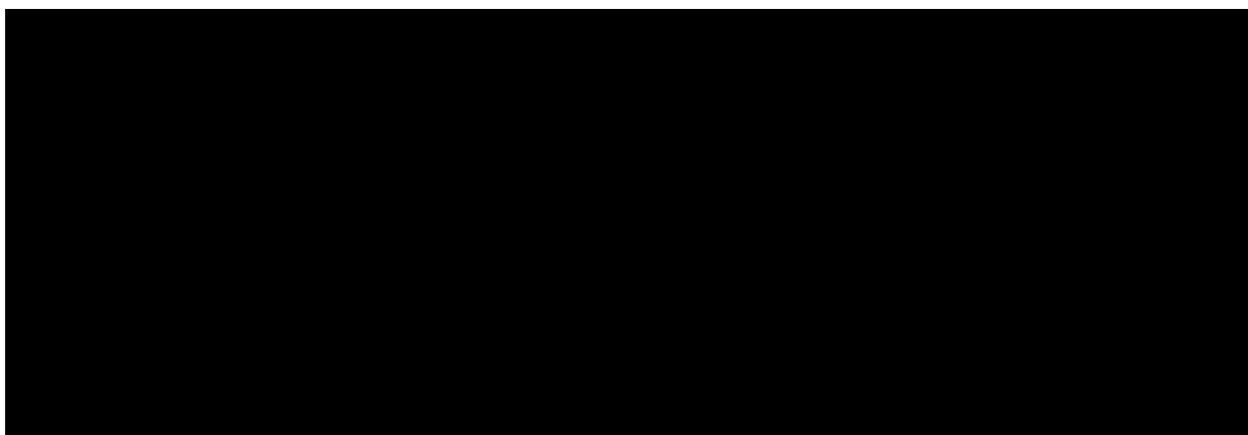
5.2 VARIAÇÃO TEMPORAL DA ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MURUCUPI- BARCARENA-PA

No caso das amostras de testemunhos, apenas foram determinadas as composições isotópicas de Pb sem as concentrações correspondente, com objetivo de verificar a evolução dessas composições ao longo do tempo.

5.2.1 Composição isotópica de chumbo nos testemunhos

A Tabela 4 exibe as composições isotópicas de chumbo determinadas na fração fina dos testemunhos de sedimentos de fundo de profundidade 10 cm do rio Murucupi. Não há informação sobre a taxa de sedimentação no rio Murucupi. Baseando-se tentativamente nas taxas de sedimentação determinadas por Santos *et al.*(2012) em torno de 0,5-0,7cm/ano para os sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará, os testemunhos seriam representativos de um período de 15 a 20 anos. Ao observar o diagrama da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. Profundidade (cm), é constatado na amostra (T1C) um decréscimo significativo nos valores dessa razão da base até o topo do testemunho, variando entre 1,197 e 1,203. No segundo testemunho (T1D) os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram entre 1,201e 1,203. Neste caso, os valores ao longo do testemunho se apresentaram mais bastante homogêneos, porém com um leve decréscimo da base para o topo.

Tabela 4- Valores das razões isotópicas de Pb nos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Murucupi



As composições isotópicas encontradas na base dos testemunhos são similares às do rio Pará e correspondem aos valores definidos na área para o Pb geogênico. A tendência a uma diminuição da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da base com valor geogênico para o topo com valores de 1,196-1,199 encontradas no topo do testemunho T1C, indicam que a contribuição antropogênica é recente nesta drenagem. Apesar de corroborar com os valores encontrados nas amostras superficiais dos sedimentos de fundo no rio Murucupi, confirmando a evidência de efeitos antrópicos, percebe-se uma diferença nos intervalos de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Os valores dos testemunhos são um pouco mais elevados que os valores das amostras superficiais ($1,182 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,190$). A diferença é provavelmente ligada aos tipos distintos de amostragem, porém novas investigações sistemáticas entre amostras superficiais e testemunhos são necessárias para serem conclusivas.

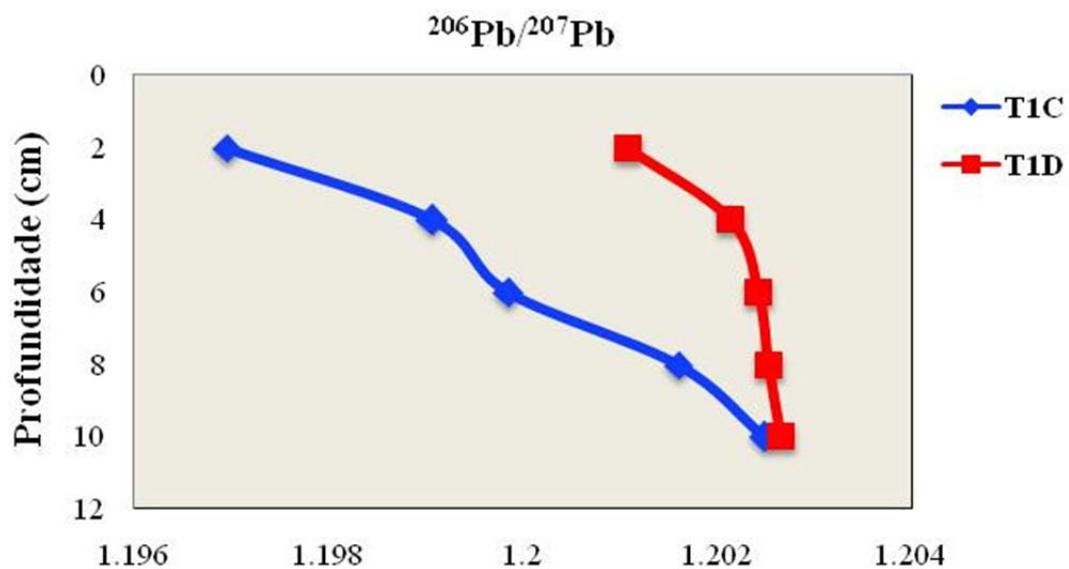


Figura 23-Gráfico da variação temporal ao longo dos testemunhos coletados no rio Murucupi

CAPÍTULO 6: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Informações a respeito da granulometria, mineralogia, distribuição de metais (Cr, Cu, Ni, Zn, Pb, Al, Fe e Mn) e os isótopos de Chumbo em sedimentos de fundo do rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará foram apresentados neste estudo. Tais informações são de fundamental importância para o gerenciamento do estuário do rio Pará. Entretanto, a realização de novas pesquisas que avaliem os outros compartimentos é fundamental para que conduzam a um melhor entendimento da dinâmica dos metais neste ecossistema.

A partir da análise granulométrica, para todas as amostras de sedimentos superficiais de fundo, os resultados obtidos mostram que de maneira geral, houve a predominância da fração silte sobre a areia e argila nas três drenagens.

O estudo mineralógico mostrou que os sedimentos de fundo coletados no rio Murucupi, Furo do Arrozal e rio Pará, são compostos fundamentalmente por quartzo, albita, muscovita e caulinita. Os argilominerais predominantes foram caulinita, illita e esmectita.

Nas análises químicas, os sedimentos do rio Murucupi não apresentam sinais de enriquecimento em metais pesados, quando comparados com sedimentos provenientes de áreas do sistema hidrográfico do rio Pará consideradas desprovidas de ação antrópica significativa e não representam perigo para os organismos vivos. Os dados geoquímicos não apontam aumentos significativos de teores de metais pesados que possam ser relacionadas à ação antrópica, sejam por poluentes urbanos, sejam por poluentes industriais. As diferenças geoquímicas encontradas refletem diferenças naturais dos sedimentos.

As composições isotópicas nas porções superficiais dos sedimentos de fundo apresentaram diferenças significativas de assinatura isotópica de Pb. Nas amostras do rio Murucupi, furo do Arrozal e rio Pará foram obtidas as seguintes razões isotópicas: ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,186$), ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,193$) e ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,204$), respectivamente. Desta forma, apontam para uma contribuição antropogênica de Pb no rio Murucupi, mesmo não tendo sinais de contaminação pelos metais pesados. Essa contribuição não é tão marcante quanto na baía do Guajará onde as variações isotópicas de Pb se acompanham do aumento dos teores de Pb em resposta ao despejo de efluentes domésticos e industriais da região metropolitana de Belém).

Os diagramas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apontam para uma mistura de Pb no sistema hidrográfico do estuário do rio Pará nas regiões de Barcarena e Belém em proporções variáveis entre um polo geogênico relativamente homogêneo

($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,196-1,204$) e um pólo contaminante antropogênico também aparentemente homogêneo, identificado pelos aerossóis do distrito industrial de Icoaraci ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15$). Nesses diagramas, o afastamento da assinatura isotópica da lama vermelha em relação à reta de mistura permite descartar uma participação desse resíduo industrial do componente antropogênico dos sedimentos do rio Murucupi.

O valor de background do sistema hidrográfico do setor rio Pará – Barcarena ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,204$, $[\text{Pb}]_{\text{tot}} = 27,1 \text{ mg.Kg}^{-1}$) apresenta uma diferença de assinatura isotópica e concentração de Pb em relação ao valor adotado para o sistema hidrográfico do setor rio Guamá - Belém ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{média}} = 1,196$; $[\text{Pb}]_{\text{tot}} = 18 \text{ mg.Kg}^{-1}$) indicando variações naturais desse background, provavelmente devido à origem distinta dos sedimentos transportados por esses rios.

Ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Murucupi, as composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontradas na faixa (1,196-1,199) confirmam a evidência de contribuição antropogênica recente nesta drenagem.

Os resultados isotópicos obtidos nesse trabalho demonstram o potencial da assinatura isotópica de Pb como indicador prospectivo de futura contaminação de sedimentos de fundo por metais pesados e na identificação dos contaminantes entre possíveis fontes antropogênicas.

REFERÊNCIAS

- Ab' Saber, A. N. 2006. Brasil: paisagens de exceção: o litoral e o Pantanal Mato-Grossense: patrimônios básicos. Ateliê Editorial, Cotia, 182p.
- Alleman L. 1997. Apport des isotopes stables du plomb au suivi des traces métalliques en Méditerranée et en Atlantique Nord. Ph. D., University of Aix-Marseille III, 245p.
- ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY 2005. Public health assessment guidance manual. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY 2007. Public health assessment guidance manual. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Babinski M., Gradim R. J., Soares A. C. P.; de Alkmim F. Fl., Noce C. M, Liu D. 2005. Revista Brasileira de Geociências., **35**:5
- Belúcio, E.F. 1999. Estudo da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do furo Maguari. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Faculdade de Geologia, Centro de Geociências, UFPA. 39p.
- Bevilacqua J. E., da Silva I. S., Lichtig J., Masini J., 2009. Extração Seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. Química Nova., **32**:26-33.
- Bollhofer A. & Rosman K. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. Geochimica et Cosmochimica Acta., **64**:3251–3262.
- Braga R.M.Q.L. 2007. A utilização de uma camada de solo compactado como revestimento impermeabilizante de fundo de bacias de disposição de lama vermelha produzida em Barcarena-Pa. Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 153p.
- Buckman M. F. 2008. NOAA Screening quick reference tables, NOAA OR & R Report 08-1, Seattle, WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p.
- Carvalho M. C. 2001. Investigação do registro histórico da composição isotópica do Pb e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no Lago Água Preta, região metropolitana de Belém – Pará. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 93p.
- Carvalho J. H. S. 2012. Distribuição e registro histórico dos metais pesados e assinatura isotópica de Pb em testemunho de sedimentos de fundo da baía do Guajará, Belém. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 105p.
- Chatterjee M., Silva filho E.V., Sarkara S.K., Sellab S.M., Bhattacharyaa A., Satpathy K.K., Prasad M.V.R., Chakraborty, S., Bhattacharyaa B.D. 2007. Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of atropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. Environment International., **33**:346–35.
- Callahan E. 1979. The Basics of Biface Knapping in the Eastern Fluted Point Tradition: A Manual for Hintknappers and Lithic Analysts. Archaeology of Eastern North America 7.
- Castro S. V. 2006. Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto rio das Velhas-MG. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG, 110pág.
- COMPANHIA DOCAS DO PARÁ – CDP. Atualização do plano de desenvolvimento e zoneamento do porto de Vila do Conde, situado no Município de Barcarena, Belém/Pará. Belém, Março de 2010.

- Coelho M. C. N., Monteiro M. A., Santos I. C. 2004. Políticas públicas, corredores de exportação, modernização portuária, industrialização e impactos territoriais e ambientais no município de Barcarena, Pará. *Novos Cadernos NAEA*, **11**:141-178.
- Cundy A., Croudace I., Thomson J., Lewis J. 1997. Reliability of salt marshes as “geochemical recorders” of pollution input: a case study from contrasting estuaries in Southern England. *Environmental Science and Technology*, **31**:1093–1101.
- da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J. C. 2002. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tiete-Pinheiros river system in São Paulo State, Brazil., *Applied Geochemistry*, **17**:105–116.
- de Jesus H. C., Costa E. A., Mendonça A. S. F., Zandona de E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, **27**: 378-386.
- EMBRAPA-EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS. 1997. Manual de métodos de análises de solo. 2ed. Rev. Atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 212p.
- Esteves F.A. 1998. (2 ed.) Fundamentos de limnologia. Interciência, FINEP, Rio de Janeiro, 575p.
- Faial K. C. F. 2009. Avaliação físico-química e determinação de metais em sedimento de fundo e água superficial do rio Murucupi em Barcarena no Estado do Pará. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal, 120p.
- Faure G. 1986. Principles of Isotope Geology, (2ª ed). John Wiley & Sons, New York, 589 pp.
- Foster I. D. L. & Charlesworth, S. M. 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation *Journal. hydrological processes*, **10**: 227-261,.
- Fergusson J. E. 1991. The Heavy Elements. Pergamon Press. Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 611pp.
- Förstner U. & Wittmann, G. T. W. (2ª Ed.) 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer -Verlag, Berlin, 486pp.
- Gaur V. K., Sanja Y, K. J., Pandey K. G., Misra V. 2005. Distribution of heavy metals in sediment and water of River Gomti. *Environmental Monitoring and Assessment*, **102**: 419 – 433.
- Gaudette H. E., Flight W. R., Toner L., Folger D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, **44**:249-253.
- Gioia S.M.C.L., Pimentel M.M., Tessler M., Dantas E.L., Campos J.E.G., Guimarães E.M., Maruoka M.T.S., Nascimento E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília–central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**: 125– 142.
- Google Earth. Software de modelo tridimensional do globo terrestre a partir de fotografias de satélites: Versão 5.0.11733.9347. Distribuído por Google. 2013.
- GOVERNO DO ESTADO DO PARÁ- Estatística Municipal- Barcarena.2007.
- Hem J.D. 1970. Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. Washington, U.S. Geology Survey Water supply, paper 2254.
- IEC-SAMAM: Relatório Técnico: Avaliação do Impacto no rio Murucupi em decorrência do Transbordo de Efluentes da Bacia de Rejeitos Sólidos da ALUNORTE no Município de Barcarena-Pa. Instituto Evandro Chagas, Belém, Pará. 06/2003
- IEC-SAMAM: Relatório Técnico: Caracterização preliminar dos impactos ambientais, danos ao ecossistema e riscos a saúde decorrentes do lançamento no rio Murucupi do processo de beneficiamento de bauxita, Barcarena-PA. Instituto Evandro Chagas, Belém, Pará. 001/2009

- Ip C.C.M., Li X.D., Zhang, G., C.S.C., Wong W.L. 2005. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution.*, 138: 494-504. HASAN, A. B.
- KAbir, S., Selim Reza, A.H.M., Zaman, M. N., Ahsan, A; Rashid, M. 2013. Enrichment factor and geoaccumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary–Kumira), Chittagong, Bangladesh. *Journal of Geochemical Exploration.*, **125**–137
- Hortellani M. A., Sarkis J. E. S., Abessa D. M. S., Sousa E. C. M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente., *Química Nova.*, **31**- 10.
- Jesus H. C., Costa E. A., Mendonça A. S. F., Zandonade E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES., *Quim. Nova.*, **27**: 378-386, 2004.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2000. Trace Elements in Soils and Plants, 3^a ed. Editora: CRC Press:Londres., 167p
- Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International.*, **34**:562–577.
- Lemes M. J. L., Figueiredo Filho P. M., Pires, M. A. F. 2003. Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público. *Química. Nova.*, **26**:13-20.
- Lima M.O., Santos E C. O., de Jesus I. M., Medeiros, A. C., Faial, K C. F., Alves, C. N. 2011. Assessment of Surface Water in Two Amazonian Rivers Impacted by Industrial Wastewater, Barcarena City, Pará State (Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**:1493-1504.
- Locatelli C. & Torsi G. 2000. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure *Microchemical. Journal.*, **65**:293-303.
- Mance G. 1990. Pollution threat of heavy metals in aquatic environment. London: Elsevier Applied Science. 372p.
- Magar V.S., Martello L., Southworth B., Fuchsma P., Sorensen M., Wenning R., J. 2008. Geochemical stability of chromium in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey. *Science of the total environment.*, **394**:103 – 111.
- Martins, S. E. M. & Mendes, A. C. 2011. Caracterização de depósitos sedimentares recentes da porção superior da Baía de Marajó (margem leste do estuário do Rio Pará, Amazônia) *Pesquisas em Geociências.*, **38**:168.
- Menezes H.Q. 2011. Estudo da Qualidade dos Sedimentos de fundo do rio Arienga – Pará. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 99p.
- Moura C. A. V., Gaudette H. E., Carvalho, M. C., Morales, G. P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terra.*, **1**:16-25.
- Moore D. M. & Reynolds Jr, R. C. 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2^o ed. New York, Oxford University Press, 378 p.
- Moore J. W. & Ramamoorthy S. 1984. Heavy metals in the natural waters. New York: Springer, 328p
- Nahum J. S. 2006. O uso do território em Barcarena: modernização e ações políticas conservadoras. Doutorado em Geografia - Instituto de Geociências e Ciências Exatas Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 126 p.

- Nascimento, S.M. 2007. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 103p.
- NRCS Soil - SOIL SURVEY MANUAL, 1993 - Chapter 3 - Soil Texture. Disponível em: <<http://soils.usda.gov/technical/manual/contents/chapter3.html>>: Acessado em de Maio de 2013.
- Pereira, K. R. DE B. 2001. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém-PA. Dissertação de Mestrado - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 91p.
- Porto, L. J. L. DA S. 2009. Estudo da qualidade dos sedimentos de fundo do rio Barcarena-PA. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém. 101pp.
- Paoliello, M.M.B., Chasin, A.A.M. 2001. Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol.3.
- Platzner I., Ehrlich S., Halicz L. 2001. Isotope-ratio measurements of leads in NIST reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J Anal Chem* **370**: 624-628.
- Santos, A. L. F., Borges, L. O. S., Boaventura, G. R. 2012. Indicadores da qualidade dos sedimentos do ribeirão Piancó, Anápolis – GO, e suas implicações ambientais. *Scientia Plena*, **8**.
- Solomons, W & Föstner, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. New York, Springer- Verlag, 312pp.
- Rabinowitz, M.B. e Wetherill. G.W. 1972. Identifying sources of lead contamination stable isotope technique. *Environmental Science technology*, **6**:705-709.
- Reis, M. R. 2011. Avaliação da qualidade dos sedimentos de fundo do rio Murucupí, Barcarena – PA. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 129 pp.
- Richard, F. C., Bourg, A. C., M., 1991. Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review. *Wat. Res.*, **25**: 807-816.
- Ritson P. I., Bouse R. M., Flegal A. R., Luoma S. N. 1999. Stable lead isotopic analyses of historic and contemporary lead contamination of San Francisco Bay estuary. *Marine Chemistry*, **64**: 71–83
- Rocha, J. C. Rosa, A. H. Cardoso, A. A. (2. ed.) 2009. *Introdução à química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 256 pp.
- Rodrigues, E; Lafon, J. M; Scheller, T. 1992. Geocronologia Pb-Pb da Província Mineral de Carajás: primeiros resultados. In: XXXVII Cong. Bras. Geol. São Paulo. Boletim de resumos expandidos. São Paulo / SP, **2**,183-184.
- Roy, P.S., Crawford. E.A. 1984. Heavy Metals in a contaminated Australian estuary – dispersion and accumulation trend. *Estuarine Coastal Shelf Science*, **19**: 341-358.
- Rosseti, D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary Evolution in northeastern Pará, Brazil, Within the Context of Sea Level Changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**:77-89.
- SEPOF – Secretaria Executiva de Estado de Planejamento Orçamento e Finanças. 2006. Estatística Municipal. 44 p.
- Tóth, J; Tomás, J; Lazo, R. P. 2002. The evaluation of bioavailability of cadmium, lead, copper, zinc and chromium in heavily contaminated fluvisoil. Slovak Agricultural University, Nitra..
- Turekian, K; Wedepohl, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**:175-191.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica. Cosmochimica. Acta.*, **59**:1217-1232.

WORLD HEALTH ORGANIZATION–(WHO). Environmental health criteria 165.

Zhang, W.; Feng, H.; Chang, J.; Qu, J.; Yu, L. 2008b. Lead (Pb) isotopes as a tracer of Pb origin in Yangtze River intertidal zone. *Chemical Geology*. 257–263.