

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**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 apresentada por:

SUZIANE MAGALHÃES DO NASCIMENTO

**BELÉM
2007**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geól. Rdº Montenegro G. de Montalvão

Nascimento, Suziane Magalhães do

N244c 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)/ Suziane Magalhães do Nascimento. - 2007

104 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

Orientador, Jean Michel Lafon.

1. Sedimentos de fundo. 2. Isótopos de Pb. 3. Metais pesados. 4. Rio Guamá-Pa. I. Universidade Federal do Pará. II. Lafon, Jean Michel, Orient. III. Título.

CDD 20º ed.:551.9098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**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 APRESENTADA POR

SUZIANE MAGALHÃES DO NASCIMENTO

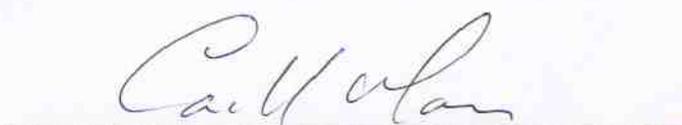
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUIMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 09/11/2007

Comitê de Dissertação:


JEAN MICHEL LAFON (Orientador)


SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM


CÂNDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA

Belém

Com alegria e orgulho reverencio meus pais Jorge Andrade e Ana Suely, pelos estímulos fraternos, morais e intelectuais, indispensáveis à minha formação profissional e pessoal;

A minha querida irmã Suzane Magalhães pelo carinho, amizade, e apoio em todos os momentos da minha vida, e que este trabalho lhe sirva de estímulo no decorrer de seus estudos;

Ao meu querido “Mozão” Valdemir Santos, a quem agradeço por todos os belos exemplos de amor, humildade, companheirismo e apoio nas decisões mais importantes de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS e a todos que foram construtivos para a realização deste trabalho;

Ao Centro de Geociências em especial ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, que me acolheu em permitir utilizar sua infra-estrutura durante todo o curso;

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos durante o curso de Mestrado;

De uma maneira especial ao meu orientador professor Dr. Jean-Michel Lafon, que sem me conhecer aceitou ser meu orientador sem nenhum problema;

Ao Coordenador do PPGG professor Dr. José Augusto Martins Corrêa pela ajuda, atenção e apoio na elaboração desta Dissertação;

Aos Técnicos dos Laboratórios de Absorção Atômica, Sedimentologia e Análises Químicas da UFPA/CG/PPGG, pela colaboração nas práticas laboratoriais;

Ao Laboratório Pará-Iso pela utilização do espaço, equipamentos, fomento na elaboração deste trabalho e a Técnica Rose, pela prática e paciência nos ensinamentos de uso laboratorial;

Ao Laboratório de Geocronologia da USP-SP, em especial a Isabel e Marly Babinsky que tornaram possível a realização de algumas análises de Isótopos de Pb;

Ao Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas (Ananindeua-PA), aos técnicos Bruno e em memória a Edilson Brabo que tornaram possível a realização das análises de metais pesados.

Ao meu amigo André Luis, pela ajuda na coleta de amostragem dos sedimentos, bem como, no apoio incansável na confecção dos meus mapas e figuras;

Aos meus amigos da Pós-Graduação Aline Sardinha, Francileide, Alciney, Luciana Sena, Ismailly Delfino, Charles Carvalho, Felipe Koury e Cleise pelo companheirismo e ajuda durante os momentos em que precisei;

Aos meus amigos da UEPA, Maridalva Mendes, Giselle Queirós, Rodolfo Pereira, Ricelly Maia, Isaac Dutra e o Antônio Pinheiro que colaboraram direta ou indiretamente em todas as etapas da elaboração deste trabalho e da minha vida.

RESUMO

Belém lança uma quantidade significativa de efluentes domésticos *in natura* e efluentes industriais na foz do rio Guamá e na baía do Guajará. Estudos anteriores sugerem que os sedimentos depositados nas margens do rio e da baía têm a sua composição química influenciada por esses *inputs* antropogênicos. Este trabalho teve como objetivo a caracterização da assinatura isotópica de Pb atual, associada ao estudo da distribuição da concentração de Pb e de outros metais pesados (Cu, Cr e Ni) em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém (rio Guamá e baía do Guajará), visando avaliar as variações regionais naturais e evidenciar possíveis contribuições antropogênicas ligadas às atividades industrial e urbana da cidade de Belém. Foram coletadas, em pontos georeferenciados, 33 amostras de sedimentos de fundo ao longo do rio Guamá e na baía do Guajará, com auxílio de uma draga de Petersen, com capacidade de amostrar os 10 primeiros cm do fundo lamoso. Quatorze amostras são provenientes da margem esquerda do rio, incluindo as ilhas do Cumbu e Grande, até a sua desembocadura na baía e nove amostras da margem direita, na orla da cidade. Na baía de Guajará, foram coletadas nove amostras de sedimentos de fundo da margem de diversas ilhas (Onças, Jutuba, Jararaca e Mirin) e uma amostra da orla de Belém, para análises de teor e composição isotópica de Pb. No laboratório, as amostras foram secas em uma estufa (50°C), desagregadas em gral de ágata e a fração fina (silte + argila) foi separada em peneiras de aço inox com 63 µm de abertura de malhas. A composição mineralógica da fração fina foi determinada por difração de raios-X. Os teores totais e parciais de metais pesados foram determinados, respectivamente, por ICP-MS em laboratório comercial (Acme Ltda), e por ICP-OES no Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas, Belém. A determinação das composições isotópicas de Pb foi realizada em amostras lixiviadas no Laboratório Pará-Iso do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando HNO₃ e no Laboratório de Geocronologia do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, com uma mistura HNO₃ + HCl. As composições isotópicas do Pb foram determinadas por TIMS com espectrômetros de massa VG Isomass 54E com monocoletor, no laboratório da UFPA e VG354 equipado com multi-coletores, no laboratório da USP. Os resultados obtidos indicam a presença de esmectita, illita e caulinita na fração fina dos sedimentos. As análises de metais pesados mostraram as seguintes concentrações totais e parciais para as amostras da margem direita do rio Guamá: Pb_{total} (11 - 23 mg Kg⁻¹); Pb_{parcial} (9 - 18 mg Kg⁻¹); Cr_{total} (26 - 69 mg Kg⁻¹); Cr_{parcial} (11 - 33 mg Kg⁻¹); Ni_{total} (7 - 29 mg Kg⁻¹); Ni_{parcial} (6 - 26 mg Kg⁻¹); Cu_{total} (7 - 23 mg Kg⁻¹); Cu_{parcial} (6 - 17 mg Kg⁻¹). Para as

amostras da margem esquerda, as concentrações totais e parciais foram as seguintes: Pb_{total} (16 - 20 $mg\ Kg^{-1}$), $Pb_{parcial}$ (13 - 19 $mg\ Kg^{-1}$); Cr_{total} (34 - 56 $mg\ Kg^{-1}$), $Cr_{parcial}$ (16 - 26 $mg\ Kg^{-1}$); Ni_{total} (12 - 21 $mg\ Kg^{-1}$), $Ni_{parcial}$ (12 - 16 $mg\ Kg^{-1}$), Cu_{total} (9 - 14 $mg\ Kg^{-1}$) e $Cu_{parcial}$ (7 - 12 $mg\ Kg^{-1}$). Os sedimentos das duas margens do rio apresentam uma mesma tendência de leve diminuição das concentrações de metais pesados em direção à baía, entretanto no lado sul das ilhas da margem esquerda, observa-se uma tendência contrária com aumento dos teores nessa mesma direção. Essas diferenças retratam provavelmente variações na hidrodinâmica do sistema aquático do rio Guamá com o efeito conjugado de correntes e marés. Nos sedimentos da margem direita do rio, variações locais significativas de teores de metais pesados foram identificadas, as quais são relacionadas à confluência com o rio Aurá que provoca perturbações locais da hidrodinâmica do Rio Guamá e uma redistribuição das concentrações ao longo da margem do rio Guamá. As condições físico-químicas das águas do rio Aurá são provavelmente modificadas pelos efeitos do depósito de lixo região metropolitana de Belém, localizado às proximidades do traçado do rio, aumentando a capacidade de solubilizar os metais pesados o que se traduz por baixas concentrações de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Aurá até a desembocadura no rio Guamá. Dessa forma o rio Aurá não contribui para um aumento significativo dos teores de metais pesados no rio Guamá. Os diagramas de correlação mostram uma boa correlação dos metais pesados com a matéria orgânica ($r = 0,80-0,83$) e excelentes correlações com o Al, Mg e Fe ($r = 0,95-0,99$) para as amostras da margem direita do rio Guamá, indicando que os metais pesados devem estar complexados à matéria orgânica, adsorvidos nas estruturas dos argilominerais (esmectita, illita e caulinita) e, provavelmente, podem estar associados a oxi-hidróxidos de ferro, apesar dos mesmos não terem sido identificados. As amostras da margem esquerda, não apresentaram nenhuma correlação de Pb e Cr com a matéria orgânica ($r = 0,24$ e $0,40$), porém identificou-se excelentes correlações com Al e com Fe ($r = 0,94-0,97$). No caso de Cu e Ni, também não houve uma boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,59$ e $0,72$) enquanto que as correlações com Al, Mg e Fe foram boas ($r = 0,74-0,89$). Considera-se, portanto que os argilominerais e, possivelmente, oxi-hidróxidos de ferro foram preponderantes para a fixação dos metais pesados. Os sedimentos das margens direita e esquerda do rio Guamá possuem respectivos teores totais de Pb (23 e 20 $mg\ Kg^{-1}$) e Cu (23 e 14 $mg\ Kg^{-1}$) inferiores aos valores de 35 $mg\ Kg^{-1}$ (Pb) e 36 $mg\ Kg^{-1}$ (Cu) do TEL (*Threshold effect level*), estabelecido pela NOAA-EPA como guia de qualidade de sedimentos e que define o nível abaixo do qual os efeitos

biológicos adversos ocorrem raramente. Dessa forma, os sedimentos do rio Guamá, embora estejam em contato com efluentes domésticos, não representam nenhum risco, para o ecossistema aquático, no caso dos metais Pb e Cu. Os teores totais de Cr (69 e 56 mg.Kg⁻¹) e Ni (29 e 21 mg Kg⁻¹) dos sedimentos das margens direita e esquerda, encontram-se superior ou igual aos respectivos valores do TEL de 37 e 18 mg Kg⁻¹, e podem representar um risco possível para os organismos aquáticos deste rio. Entretanto é provável que essas concentrações de Cr e Ni sejam de origem natural, sem influência significativa de ações antrópicas. A assinatura isotópica bastante homogênea encontrada para os sedimentos do rio Guamá, associada aos baixos teores de Pb indicam uma origem geogênica desse metal e permite estabelecer um valor para o “background” local da concentração Pb em torno de 18-23 mg Kg⁻¹. Permitem também considerar uma assinatura isotópica de 1,200-1,194 para a razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb do Pb de origem natural. Teores mais baixos de Pb encontrados em alguns pontos da margem direita do rio Guamá (11-13 mg Kg⁻¹), associados a uma assinatura isotópica levemente antropogênica (1,193-1,186) são interpretados com sendo o reflexo, nos sedimentos do rio Guamá, da influência do rio Aurá, afetado pelo aterro sanitário. O aumento significativo dos teores de Pb nos sedimentos de fundo da baía do Guajará é um indício de possíveis riscos biológicos futuros no sistema hidrográfico de Belém. A correlação estabelecida entre o aumento dos teores de Pb (de 28 até 46 mg Kg⁻¹) e a diminuição da razão isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (de 1,188 até 1,172), descarta a possibilidade desse aumento na baía de Guajará ser de origem geogênica e das diferenças de teor com o rio Guamá serem resultado apenas de processos hidrodinâmicos distintos.

Palavras chaves: Sedimentos de fundo. Isótopos de Pb. Metais pesados. Rio Guamá-Pa.

ABSTRACT

The city of Belem launches a significant amount of domestic pollutants *in natura* and industrial effluents in the Guamá river and the Guajará bay. Previous studies suggest that the bottom sediments deposited in the edges of the river and the bay have its chemical composition influenced by these anthropogenic inputs. The aim of this work is to characterize the Pb isotopic signature, associated to the study of the distribution of the concentration of Pb and other heavy metals (Cu, Cr and Ni) in bottom sediments from the hydrographic system of Belem (Guama river and Guajara bay), in order to evaluate the regional natural variations and to evidence possible anthropogenic contributions from the industrial and urban activities of the city of Belem. Thirty three georeferenced samples of bottom sediments from the Guamá river and from the Guajará bay were collected, using a Petersen grab, with capacity to sample the first 10 cm of muddy sediments. Fourteen samples came from the left edge of the Guamá river, including the Cumbu and Great islands, until it flow into the bay and nine samples from the right edge, at the city riverside. Nine samples of bottom sediments were also collected from the Guajará bay, beside eight samples from the islands (Jaguar, Jutuba, Jararaca and Mirin) and one from the riverside of Belem for the determination of heavy metal contents and Pb isotopic composition. At the laboratory, samples were dried in an oven (50°C), disaggregated in a agate mortar and sieved down to 63µm, for the separation of the fine fraction (silt + clay). The mineralogical composition of the fine fraction was determined by X-rays diffraction. The total and partial heavy metals concentrations were determined, respectively, by ICP-MS at commercial laboratory (Acme Ltda), and by ICP-OES at the Toxicological Laboratory of the Instituto Evandro Chagas, Belem. The determination of the Pb isotopic compositions was carried out on samples previously leached using HNO₃ at the Para-Iso Laboratory of the Instituto de Geociências - UFPA, and using a mixture HNO₃ + HCl at the Geochronological Laboratory of the Centro de Pesquisas Geocronológicas - USP. The Pb separation and purification were carried out by ionic exchange chromatography. The Pb isotopic compositions have been determined by TIMS on a mono-collector mass spectrometer VG Isomass 54E with, at the laboratory of UFPA and on a multi-collector mass spectrometer VG354 at the laboratory of the USP. The results indicate that the mineralogical composition of the fine fraction of the sediments includes smectite, illite and Kaolinite. Chemical analyses of heavy metals furnished the following total and partial contents for the samples from the Guamá river right edge: Pb_{Total} (11-23 mg.Kg⁻¹); Pb_{Partial} (9-18 mg.Kg⁻¹);

Cr_{Total} (26-69 mg.kg⁻¹); Cr_{Partial} (11-23 mg.kg⁻¹); Ni_{Total} (7-29 mg.Kg⁻¹); Ni_{Partial} (6-26 mg.Kg⁻¹); Cu_{Total} (7-23 mg.Kg⁻¹); Cu_{Partial} (6-17 mg.Kg⁻¹). For the samples from the left edge of the river, the following total and partial concentrations were obtained: Pb_{Total} (16-20 mg.Kg⁻¹), Pb_{partial} (13-19 mg.Kg⁻¹); Cr_{Total} (34-56 mg.kg⁻¹), Cr_{partial} (16-26 mg.kg⁻¹); Ni_{Total} (12-21 mg.Kg⁻¹), Ni_{partial} (12-16 mg.Kg⁻¹), Cu_{total} (9-14 mg.Kg⁻¹) and Cu_{partial} (7-12 mg.Kg⁻¹). The sediments from both edges of the Guamá river similarly display a slight decrease of heavy metal contents downstream, in the direction of the bay. However, the sediments at south of the left edge islands display an increase of contents in the same direction. Variation in the dynamic of aquatic system of the Guamá river by combined effect of currents and tides would probably account for such an opposite behavior. For the sediments from the right edge, significant variations of the metals contents were locally identified and are considered to be due to the confluence of the Aura tributary, which provokes local disturbs in the hydrodynamic of Guamá river as well as a redistribution of the metals along the right edge of the river at a local scale. Physical-chemical conditions of the Aurá water are probably modified by the effects of the Belem waste deposit, located on the edge of the river, by increasing of the metals solubility that may account for lower heavy metal contents of the bottom sediments from the Aurá river up to the confluence with the Guamá river. Consequently, the Aurá river will not provide any significant input of heavy metals in the Guamá river. Correlation diagrams display a good correlation between heavy metals and the organic matter and excellent correlations with Al, Mg and the Fe ($r = 0.95-0.99$) for the samples of the right edge of the Guamá river, indicating that the heavy metals are associated to the organic matter, adsorbed by the clay-minerals (smectite, illite and Kaolinite) and, probably, associated to iron oxy-hydroxides, though they have not identified. Samples of the left edge did not provide any correlation of Pb and Cr with organic matter ($r = 0.24$ and 0.40), however excellent correlations were identified with Al and Fe ($r = 0.94-0.97$). Cu and Ni are poorly correlated with organic matter ($r = 0.59$ and 0.72) while the correlations with Al, Mg and Fe are good ($r = 0.74-0.89$). Therefore, clay-minerals and, possibly, iron oxy-hydroxides prevail for heavy metals contents. The sediments of both edges of the Guamá river have, respectively, total concentrations of Pb (23 and 20 mg Kg⁻¹) and Cu (23 and 14 mg Kg⁻¹) lower than the 35 mg Kg⁻¹ (Pb) e 36 mg Kg⁻¹ (Cr) values of TEL (*Threshold effect level*), established by the NOAA-EPA as a guide of quality of sediments and that defines the level below of which adverse biological effects will rarely occur. Then, sediments of the Guamá river, even so they are in contact with domestic pollutants, do not represent any

risk, at the moment, for the aquatic ecosystem, at least regarding to Pb and Cu. The total concentrations of Cr (69 and 53 mg Kg⁻¹) and Ni (26 and 18 mg kg⁻¹), for the sediments of the right and left edges, respectively, are higher than or equal to the respective TEL values of 37 and 18 mg kg⁻¹ for these metals and may constitute a risk for aquatic organisms of the Guamá river. However, such Cr and Ni concentrations come probably from natural sources without any significant anthropic influences. The homogeneous isotopic signature of the sediments of the Guamá river, together with the low Pb concentrations indicate a geogenic origin for this metal and allow to establish a value for the regional "*background*" of Pb concentration around 18-23 mg Kg⁻¹. They also allow considering an isotopic signature of 1.200-1.194 for the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios of Pb from natural sources, reinforcing the values previously proposed by Moura *et al.* (2004). The lower contents of Pb found in some samples from the right edge of the Guamá river (11-13 mg Kg⁻¹), associated to slightly anthropogenic isotopic signature (1.186 < ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb < 1.193) are interpreted as a result of the influence of the Aura tributary on the sediments of the Guamá river. The significant increase of Pb contents in the stream sediments of the Guajará bay is an indicator of possible future biological risks in the hydrographic system of Belem. The well established negative correlation between Pb concentrations (28-46 mg Kg⁻¹) and ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios (1.172 < ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb < 1.188), discards the possibility that the increase of Pb contents in the Guajará bay to be of geogenic origin and that the difference in concentration with the Guamá river to be resulted only of distinct hydrodynamic processes.

Key word: Stream sediments. Pb isotopes. Heavy metal. Guama river-Pa.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Figura de localização das áreas de estudo (Google Earth, 2006 modificado).....	21
2	Diagrama das razões Isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ X $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do Lago Água Preta.....	39
3	Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de sedimentos de fundo do lago Água Preta.....	40
4	Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de amostras de solo e sedimentos do depósito de resíduos do Aurá.....	40
5	Compilação dos dados existentes e confecção do mapa de amostragem.....	41
6	Imagem de localização dos pontos de amostragem.....	43
7	Draga de Pertesen.....	44
8	Sedimentos de fundo obtidos nos 10 cm a partir da superfície.....	44
9	Difratograma da amostra IG.10.....	52
10	Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos de fundo coletados na margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	55
11	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb expressos em mg Kg^{-1} e MO em porcentagem.....	56
12	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Al expressos em mg Kg^{-1}	56
13	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Fe expressos em mg Kg^{-1}	56
14	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Mg expressos em mg Kg^{-1}	56
15	Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr), em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	57
16	Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t), em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletadas ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.....	57
17	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Pb expressos em mg Kg^{-1} e MO em porcentagem.....	58
18	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1}	58

19	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	58
20	Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	58
21	Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	59
22	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Cu expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em porcentagem.....	60
23	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	60
24	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de expressos em mg Kg ⁻¹	60
25	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	60
26	Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	61
27	Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletados ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.....	61
28	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Cu expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em porcentagem.....	62
29	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	62
30	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	62
31	Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	62
32	Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	63
33	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Cr expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em porcentagem.....	64
34	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	64

35	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	64
36	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	64
37	Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	65
38	Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletados ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.....	65
39	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Cr expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em percentagem.....	66
40	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	66
41	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	66
42	Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	66
43	Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	67
44	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Ni expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em percentagem.....	67
45	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	67
46	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	68
47	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	68
48	Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.....	69
49	Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, coletadas ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.....	69

50	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Ni expressos em mg Kg ⁻¹ e MO em percentagem.....	69
51	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	69
52	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	70
53	Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg ⁻¹	70
54	Distribuição da razão isotópica de Pb atual (²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb), para sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará.....	73
55	Distribuição da razão isotópica de Pb atual (²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb), para as amostras de sedimentos de fundo da margem direita do rio Guamá.....	74
56	Diagrama razão isotópica (²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb) vs. Concentração de Pb, para sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará.....	75
57	Distribuição das concentrações totais dos metais pesados da margem esquerda do rio Guamá. Lado norte das ilhas.....	78
58	Distribuição das concentrações parciais dos metais pesados da margem esquerda do rio Guamá. Lado norte das ilhas.....	78
59	Distribuição das concentrações totais dos metais pesados da margem direita do rio Guamá.....	79
60	Distribuição das concentrações parciais dos metais pesados da margem direita do rio Guamá.....	79
61	Distribuição de Pb total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.....	83
62	Distribuição do Cu total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.....	83
63	Distribuição de Cr total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.....	84
64	Distribuição de Ni total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.....	84

LISTA DE TABELAS

1	Valores de PEL e TEL estabelecidos pela EPA e indicados na tabela de valores SQuiRTs da NOAA. (valores expressos em mg Kg^{-1} para concentração total dos metais).....	32
2	Composição isotópica de Pb, para diversos reservatórios geoquímicos da Terra.....	35
3	Resultados das análises químicas de amostras de sedimentos coletadas na margem direita do rio Guamá. Fração total (t) e trocável ou biodisponível (tr). Concentrações em mg Kg^{-1}	53
4	Resultados das análises químicas de amostras de sedimentos coletadas na margem esquerda do rio Guamá. Fração total (t) e trocável ou biodisponível (tr). Concentrações em mg Kg^{-1} . IC: ilha do Cumbu; IG; ilha Grande; C: Continente.....	53
5	Resultados dos teores totais dos metais Al, Mg e Fe e da porcentagem de matéria orgânica (MO) em sedimentos das margens direita do rio Guamá. Concentrações de metais e MO em %-peso.....	54
6	Resultados dos teores totais dos metais Al, Mg e Fe e da porcentagem de matéria orgânica (MO) em sedimentos das margens esquerda do rio Guamá. Concentrações de metais e MO em %-peso.....	54
7	Tabela de valores de correlação dos metais pesados estudados (concentração total) com a MO, Al, Fe e Mg, respectivamente.....	70
8	Valores das razões isotópicas de Pb dos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.....	72
9	Valores máximos de concentrações totais das margens direita e esquerda do rio Guamá comparados aos valores guias de qualidade de sedimentos.....	86
10	Valores mínimo e máximo dos teores totais de Pb, Cu, Cr e Ni, encontrados em sedimentos de fundo de diversos setores da região metropolitana de Belém e de uma área estuarina afastada de atividades antrópicas (estuário do rio Maracanã), comparados com os valores SQuiRTs estabelecidos pela NOAA-EPA (valores expressos em mg Kg^{-1}) e os valores de <i>Background</i> mundial encontrados para folhelhos e argilas.....	87
11	Média e intervalo das concentrações parciais (trocável ou biodisponível) de Pb, Cu, Cr e Ni, encontrados em sedimentos de fundo de diversos setores da região metropolitana de Belém e do estuário do rio Maracanã (valores expressos em mg Kg^{-1}).....	89

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	21
2.1	LOCALIZAÇÃO	21
2.2	CLIMA	22
2.3	HIDROGRAFIA	22
2.4	HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA	23
2.5	PROBLEMÁTICA DE AMBIENTE ESTUARINO	24
3	OBJETIVOS	26
4	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS METAIS PESADOS E ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS	27
4.1	METAIS PESADOS	27
4.1.1	Chumbo	27
4.1.2	Cobre	28
4.1.3	Crômio	29
4.1.4	Níquel	30
4.2	ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS	30
5	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE Pb E SEUS ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA GEOLOGIA AMBIENTAL	33
5.1	PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS E ISÓTOPOS DO Pb	33
5.2	APLICAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Pb EM PROBLEMAS AMBIENTAIS	36
6	METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
6.1	COMPILAÇÃO DOS DADOS EXISTENTES E CONFECCÃO DO MAPA DE AMOSTRAGEM	41
6.2	COLETA DE AMOSTRAS	42
6.3	SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA	44
6.4	ANÁLISES MINERALÓGICAS	45
6.5	ANÁLISES QUÍMICAS	45
6.5.1	Matéria orgânica	45
6.5.2	Metais	46
6.6	ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb	46

6.6.1	Extração ácida (lixiviação) para análise de Pb	47
6.6.2	Separação cromatográfica do Pb	47
6.6.3	Depósito das amostras em filamentos simples de rênio	48
6.6.4	Espectrometria de massa	49
7	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	50
7.1	COMPOSIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS	50
7.2	CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS E MATÉRIA ORGÂNICA	52
7.2.1	Chumbo	55
7.2.2	Cobre	59
7.2.3	Crômio	62
7.2.4	Níquel	66
7.3	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Pb	71
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	77
8.1	DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS E QUALIDADE DOS SEDIMENTOS	77
8.1.1	Distribuição das concentrações dos metais pesados, nos sedimentos do rio Guamá.	77
8.1.2	Distribuição das concentrações totais dos metais pesados, nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará.	82
8.1.3	Qualidade dos sedimentos.	85
8.2	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Pb	89
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS.	96
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

A partir do crescimento da industrialização, quantidades consideráveis de chumbo foram despejadas na natureza e depositadas em ambientes geológicos. As principais fontes dessa contaminação foram à queima de carvão, a fundição de Pb, a indústria de baterias e a introdução do Pb na gasolina aditivada, que, ao final da década de 60, motivaram os primeiros trabalhos utilizando a geoquímica isotópica do Pb para detectar e traçar a fonte de contaminação.

O Pb, ao entrar na cadeia alimentar, provoca efeitos acumulativos e tóxicos que afetam o sistema imunológico e neurológico dos organismos (doença conhecida como Saturnismo), principalmente os organismos mais jovens, sendo as crianças as mais afetadas, uma vez que são mais sensíveis a esse metal (JAWORSKI et al., 1987).

O Pb ambiental derivado de fontes naturais tem sido sobreposto pelo Pb antropogênico, o qual é descarregado para atmosfera e posteriormente disperso na superfície da terra. Portanto, a atmosfera desempenha uma importante função na geoquímica do Pb ambiental (FAURE, 1998). As principais fontes antropogênicas de Pb são: combustão da gasolina, fabricação de baterias, produção de aço, mineração, fundição de Pb, queima de carvão, pesticida contendo Pb, enlatados, água encanada em tubos com Pb, olaria de vidro, entre outros. As principais fontes naturais ou geogênicas são: particulados (poeira de material geogênico); erupções vulcânicas; incêndios florestais; vapores da água do mar; transpiração das plantas; Pb incorporado aos sedimentos; proveniente da erosão de rochas e transportados aos rios, etc. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1989).

O estudo do Pb adquiriu uma grande importância na geologia ambiental quando se percebeu que, diferentemente dos outros metais pesados, as assinaturas isotópicas do Pb de proveniência antropogênica eram distintas da assinatura isotópica do Pb de origem natural (geogênico), podendo, portanto, ser utilizadas como traçador das fontes de contaminação deste elemento.

Os sedimentos de fundo constituem um compartimento importante na avaliação da intensidade e forma de impacto ao qual os ecossistemas aquáticos estão sendo submetidos, por serem considerados sumidouros e possíveis fontes de contaminação destes ecossistemas. Esses sedimentos podem liberar os metais pesados para a coluna d'água, afetando a qualidade da mesma, ou podem ainda acumular metais pesados por adsorção em argilominerais ou

complexação na matéria orgânica, facilitando a entrada dessas substâncias na cadeia alimentar através de organismos bentônicos (FÖRSTNER, 1987; CHARLLE, 2002).

Estudos geoquímicos e isotópicos foram realizados em sedimentos de fundo na região metropolitana de Belém, identificando um aumento da concentração de metais pesados e caracterizando a atividade industrial e doméstica como responsável por essa contaminação (MOURA et al., 2004).

A cidade de Belém-PA está situada em uma rede hidrográfica pertencente ao estuário Guajará, formado na confluência dos rios Acará e Guamá, localizado em frente à parte noroeste de Belém e prolongando-se até próximo à ilha de Mosqueiro (BRASIL, 1982). A cidade é recortada por cerca de 30 km de drenagens naturais (BRASIL, op.cit.), que deságuam no rio Guamá e na baía do Guajará compondo o sistema de drenagem da zona urbanizada de Belém e representando o corpo hídrico receptor da carga de poluentes produzidos pelas atividades industriais e domésticas da cidade.

Diante disto, este trabalho pretende dar continuidade aos estudos de quantificação e, distribuição de Pb e outros metais pesados do sistema hidrográfico de Belém, focalizando-se no rio Guamá. O trabalho visa também avaliar as contribuições de fontes de origem antropogênica de metais no meio ambiente e das contribuições de origem geogênica, no sistema hidrográfico de Belém, utilizando a composição isotópica de Pb em sedimentos, para contribuir na discussão do comprometimento ambiental causado pela ação antrópica.

2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1 LOCALIZAÇÃO.

A área de estudo está localizada ao longo do rio Guamá, na porção sul da cidade de Belém. Abrange a margem esquerda do rio, precisamente as Ilhas do Cumbu e Grande até as proximidades da ponte da alça viária, bem como, a margem direita próxima à desembocadura do rio Aurá. Em complemento, foram também analisadas amostras coletadas nas ilhas que pertencem ao estuário Guajará (porção oeste da região de Belém), como as Ilhas das Onças, Jararaca, Mirin e Jutuba. A área estudada está compreendida entre os paralelos $01^{\circ}10'41''$ - $1^{\circ}32'06''$ S e $48^{\circ}37'20''$ - $48^{\circ}13'30''$ W (figura 1).

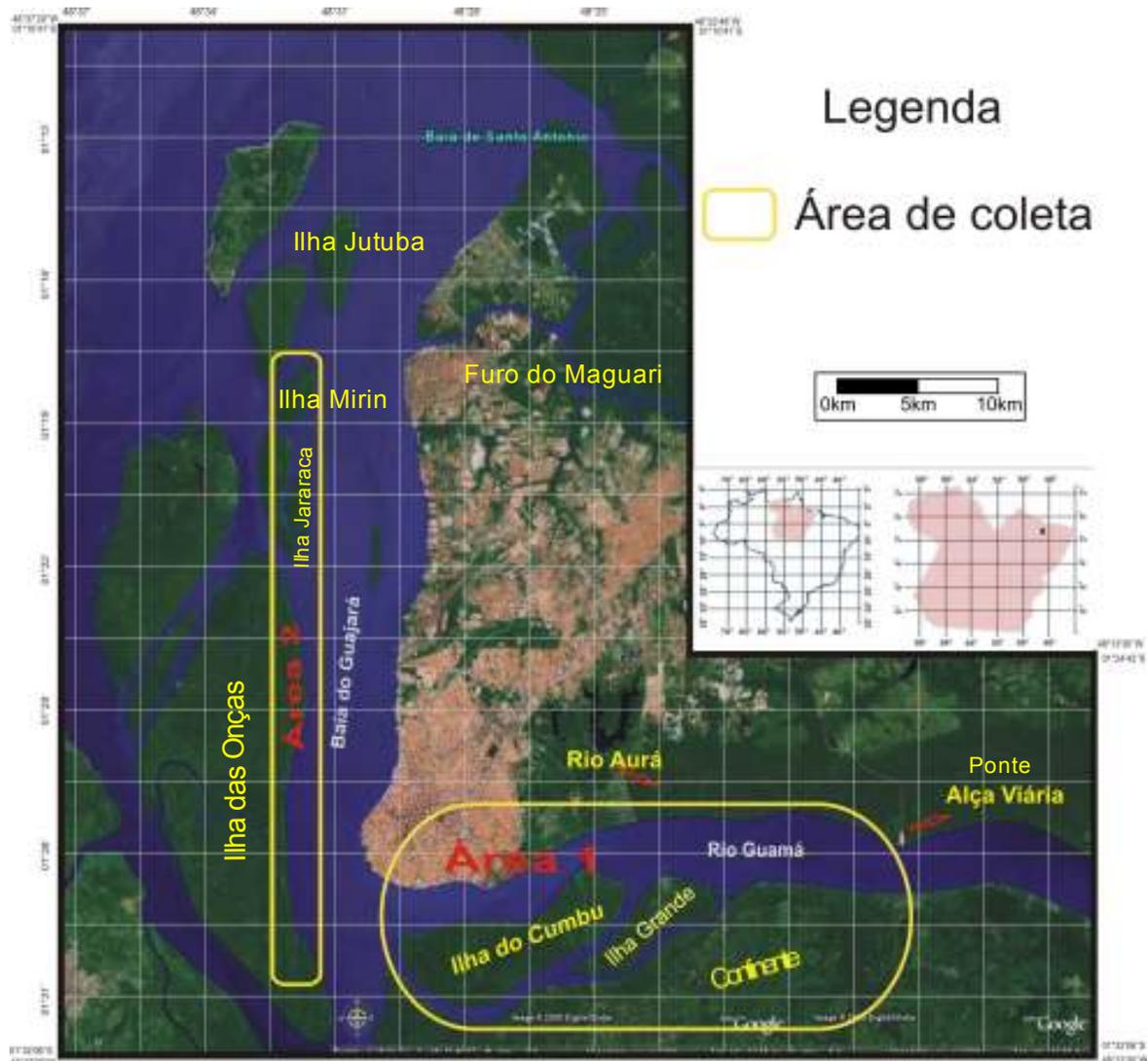


Figura 1 – Figura de localização das áreas de estudo.
Fonte: Modificado Brasil (2006).

2.2 CLIMA

A região apresenta dois aspectos importantes do ponto de vista climático, sendo elas a baixa latitude e a proximidade com o litoral. O clima da região é quente/úmido, caracterizado principalmente pela presença de dois períodos sazonais com regimes pluviométricos diferenciados, um chuvoso e outro menos chuvoso e pela ausência de estações climáticas definidas. Apresenta um elevado índice pluviométrico, chovendo com mais frequência à tarde e no início da noite. As precipitações atingem média anual em torno de 276 mm. Os quatro primeiros meses do ano são os mais chuvosos, enquanto que os meses de outubro e novembro são os de menor pluviosidade. Quanto aos ventos, predominam os do quadrante leste, de origem atlântica (BELÚCIO, 1999; SAUMA FILHO, 1996). Segundo Penteado (1968) a umidade relativa do ar é sempre superior a 82%. O ambiente térmico é elevado, com média anual de temperatura de 26° C, com valores normais anuais máximos e mínimos da ordem de 31° C e 22° C, respectivamente.

2.3 HIDROGRAFIA

Na área do município de Belém os elementos hidrológicos de maior extensão são: o rio Guamá e a baía do Guajará além dos vários igarapés que cortam a cidade (SAUMA FILHO, op.cit.).

A baía do Guajará situa-se a noroeste da cidade de Belém e prolonga-se até próximo da ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó. O estuário Guajará é formado pelas águas dos rios Acará e Guamá, apresentando forma alongada e estreita. Faz parte do estuário do rio Amazonas. Numerosas ilhas e canais compõem a margem esquerda da baía do Guajará, sobressaindo-se as Ilhas das Onças, Jararaca, Mirin, Paquetá-Açu e Jutuba (PINHEIRO, 1987). A baía do Guajará apresenta águas brancas no sentido de Sioli (1964), sofrendo influências das águas oceânicas no período de baixa pluviosidade, o que torna as suas águas salobras. A norte da cidade de Belém encontra-se o “furo” do Maguari, no qual deságuam vários rios menores que atravessam algumas das áreas mais industrializadas da cidade.

O rio Guamá, alvo principal do estudo, margeia a cidade de Belém pelo sul e constitui, juntamente com o rio Acará, as principais fontes de águas fluviais do estuário Guajará. O rio Guamá apresenta águas poucos transparentes, com grande quantidade de material em suspensão.

Os movimentos das marés causam variações horárias nos parâmetros físico-químicos, como na concentração de O₂, no pH, na condutividade elétrica e na concentração de material particulado em suspensão (PENTEADO, 1968).

A concentração do material em suspensão sofre profundas variações devido as correntes de maré e a salinidade, atingindo concentração máxima nos momentos finais da vazante (PINHEIRO, 1987; SILVA, 1997). O percurso por onde as amostras de sedimentos de fundo foram coletadas, nas margens do rio Guamá, não atravessam nenhuma zona industrializada importante, ao contrário do que ocorre na baía do Guajará.

2.4 – HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA.

A hidrodinâmica do estuário Guajará o caracteriza como um sistema de padrão de circulação uniforme que, no período de preamar e baixa-mar, tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície. Neste sistema de elevada energia hidráulica, a dinâmica das águas, a sazonalidade e, sobretudo, a entrada da maré salina provoca alterações nas propriedades físico-químicas dessas águas e na concentração das partículas em suspensão (CORDEIRO, 1987; PINHEIRO, 1987).

A composição mineralógica do material em suspensão nas águas estuarinas assemelha-se àquelas encontradas nos sedimentos pelíticos de calha estuarina, ocorrendo caulinita, illita, esmectita, interestratificado de illita-esmectita, quartzo, além de traços de clorita (PEREIRA, 2001).

A principal característica das águas do rio Guamá é a elevada turbidez que confere ao mesmo um aspecto barrento e coloração amarelo-esverdeada. A penetração da luz é baixa devido ao elevado conteúdo de material em suspensão (CARVALHO, 2001). Segundo Sioli (1960), o rio Guamá traz das regiões de suas cabeceiras, nas suas águas, poucas quantidades de sedimento em suspensão. No seu baixo curso, porém, as marés empurram a água turva e barrenta do estuário Guajará (do rio Pará) para dentro do rio Guamá.

Segundo Kuehl¹ et al. (1986) e Pinheiro (1987) as taxas de acumulação de sedimentos na plataforma adjacente ao Amazonas apresentam variações sazonais e locais, oscilando de nula,

¹ KUEHL, S.A; NITTROUER, C.A.; DE MASTER, D.J. Nature of sediment accumulation on the Amazon Continental shelf. **Continental Shelf Research**, v.6, p 209-225. 1986.

próximo a costa, até valores máximos de 10 cm/ano e 25 cm/ano nos locais mais distantes, com uma acumulação anual total cerca de 6×10^8 ton/ano de sedimentos.

2.5 PROBLEMÁTICA DE AMBIENTE ESTUARINO

Os estuários são ambientes marinho-marginais caracterizados pelas flutuações hidrodinâmicas e a posição intermediária entre águas fluviais e águas marinhas. Nesse ambiente, as variáveis hidrodinâmicas imprimem gradientes nas propriedades físico-químicas das águas, tais como, salinidade, composição iônica, elementos traços, pH, turbidez, concentração do material em suspensão, entre outras (NASCIMENTO, 1995). As reações de troca e de complexação ocorrem com as partículas em suspensão, e, em consequência, os elementos são removidos e liberados para a solução ou para os sedimentos de fundo (PEREIRA, 2001). Desta maneira, os sedimentos de fundo funcionam como um meio acumulador para as espécies e complexos químicos, e por isso, possuem um papel importante na identificação e no controle das fontes assim como na distribuição dos poluentes. Os estuários possuem uma importância histórica e contínua para o desenvolvimento das cidades. É neles que estão localizadas as indústrias e portos de onde são comercializados os mais diversos produtos. Eles funcionam também como o destino final para efluentes domésticos e industriais, que muitas vezes são lançados *in natura*, como é o caso da maioria das cidades brasileiras.

De acordo com as análises de metais realizadas por Pereira (op.cit) em amostras de sedimentos situados na margem esquerda do rio Guamá, o Pb foi o metal que apresentou a maior concentração, seguido pelo Ni, Zn, Cr e Cu. Nesta área, as concentrações desses metais, com exceção do Pb, se encontram abaixo dos valores de *background* sugeridos por Solomons e Förstner (1984), uma vez que as médias encontradas para Ni, Zn, Cr e Cu foram de 35 mg Kg^{-1} , $32,5 \text{ mg Kg}^{-1}$, $21,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $12,5 \text{ mg Kg}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, o Pb possui uma concentração média de 54 mg Kg^{-1} , ou seja, um teor 2,7 vezes acima daquele considerado para *background* por Solomons e Förstner (op.cit.) que é de 20 mg Kg^{-1} .

Carvalho (2002) afirma que a baía do Guajará representa a área de maior influência antropogênica dos metais Zn, Cu, Pb, Ni e Cr, os quais na fração total dos sedimentos de fundo, apresentaram concentrações na ordem $\text{Zn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu}$, com valores médio de 70 mg Kg^{-1} , 66 mg Kg^{-1} , 59 mg Kg^{-1} , 24 mg Kg^{-1} e 16 mg Kg^{-1} , respectivamente.

O valor máximo de concentração de Pb, encontrado por Pereira (2001) e Carvalho (2002), na fração total dos sedimentos de fundo, para a região de Belém, foi de 72 mg Kg^{-1} , em uma amostra coletada próxima a um povoado situado na margem sudeste da Ilha do Cumbu. Surpreendentemente, essa área é considerada afastada, não recebendo maiores influências de atividade antrópica.

Em termos de estudos isotópicos de Pb na região de Belém, houve alguns trabalhos, que foram realizados em locais próximo às fontes de contaminação. Belúcio (1999) obteve alguns dados isotópicos preliminares de Pb provenientes de sedimentos de fundo no Furo do Maguari. Piratoba Morales (2002) identificou assinaturas isotópicas antropogênicas em solos e sedimentos de fundo do Rio Aurá. Também foram feitos estudos no Lago Água Preta, reservatório de água da cidade de Belém, onde Carvalho (2001) obteve uma composição isotópica antropogênica do Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,162-1,176$), em amostras próximo às zonas urbanizadas. Os resultados desses trabalhos foram reunidos em um artigo de síntese publicado por Moura et al. (2004).

De acordo com Moura et al. (op.cit.), a composição isotópica de Pb de amostras de sedimento e solo, usada para investigar os impactos antropogênicos no meio ambiente na região metropolitana de Belém-PA, permitiu definir um intervalo entre valores de 1,20 e 1,16 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, os quais correspondem, respectivamente, ao Pb geogênico, produzido essencialmente pela erosão de rochas e à introdução de Pb no meio ambiente, devido à atividade industrial e/ou ocupação urbana. Os valores de razão isotópica encontrada para o Pb antropogênico são compatíveis com os valores obtidos para Pb atmosférico por Bollhofer e Rosman (2000), para região de Belém de 1,15 (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) encontrados em aerossóis, e considerado como Pb antropogênico.

Na verdade, esses estudos foram feitos em locais diretamente relacionados com as fontes de contaminação, e demonstraram claramente as contribuições antropogênicas. Por outro lado, não foi realizado até o momento nenhum estudo para investigar como evoluem as concentrações e composições isotópicas de Pb em ambientes cada vez mais afastadas da influência direta da ação antrópica e onde predominam processos naturais como a ação hidrodinâmica do estuário Guajará e do rio Guamá.

3 OBJETIVOS

O trabalho teve por objetivo realizar uma avaliação da qualidade dos sedimentos da foz do rio Guamá, levando em consideração a distribuição dos metais pesados Pb, Cu, Cr e Ni ao longo do rio Guamá e evidenciar eventuais variações de cada lado do rio. Pretende-se ainda relacionar as concentrações de Pb com a composição isotópica (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), para identificar o Pb de origem natural e estabelecer um valor de referência para as concentrações desse Pb geogênico, bem como, para determinar sua assinatura isotópica. As análises isotópicas também visam identificar eventuais contribuições de origem antropogênica dos metais no meio ambiente. Pretende-se estabelecer com isso as contribuições respectivas geogênica ou antropogênica para as concentrações totais de Pb determinada nos sedimentos do setor estudado.

Em complemento propõe-se realizar um estudo similar no estuário Guajará, visando avaliar as variações regionais no sistema hidrográfico de Belém e evidenciar uma possível contribuição antropogênica ligada às atividades industriais e urbanas da cidade. Finalmente pretende-se também investigar problemas específicos como, por exemplo, verificar o significado e a origem das concentrações anômalas de Pb, encontradas na ilha da margem esquerda do rio Guamá, em trabalhos anteriores, ou, ainda, melhor entender a influência do rio Aurá, nas concentrações de metais pesados da margem direita do rio Guamá.

4 CONSIDERAÇÕES SOBRE METAIS PESADOS E ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS.

4.1 METAIS PESADOS.

Os metais são amplamente encontrados na natureza, sendo que no meio aquático estão normalmente em quantidades muito pequenas (traços). A sua toxidez depende da concentração, disponibilidade e solubilidade. Alguns metais podem ser classificados na categoria de alta toxicidade como Zn, Pb ou Ni, entre outros (FIGUEREDO, 1990).

A origem dos metais pesados além das fontes naturais está ligada a: (1) os processos de tratamento industrial de minérios e metais, (2) o consumo de metais e materiais contendo metais, (3) a lixiviação de detritos (lixo) e (4) excrementos animais e humanos.

Os sedimentos de fundo constituem um compartimento importante na avaliação da intensidade e forma de impacto a que os ecossistemas aquáticos estão sendo submetidos, por serem considerados sumidouros e possíveis fontes de contaminação destes ecossistemas. Esses sedimentos podem liberar os metais pesados para a coluna d'água, afetando a qualidade da mesma, ou podem ainda acumular metais pesados por adsorção em argilominerais ou complexação na matéria orgânica facilitando a entrada dessas substâncias na cadeia alimentar através de organismos bentônicos (CHARLLE, 2002; FÖRSTNER, 1987).

4.1.1 Chumbo

As fontes antropogênicas mais importantes de Pb são produzidas nas operações de produção e processamento do metal, além das indústrias de ferro e aço. O escoamento superficial urbano e a deposição atmosférica são fontes indiretas significativas de Pb encontrado em ambientes aquáticos (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY, 1993).

A produção de minerais metálicos não ferrosos é uma importante fonte antropogênica desse metal e as principais fontes das emissões naturais são as partículas finas transportadas pelo vento (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

Todas as rochas da crosta terrestre contêm Pb. As concentrações em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos variam de 10 a 40 mg Kg⁻¹, ao passo que em rochas ultramáficas e sedimentos calcários os valores são menores e variam entre 0,1 e 10 mg Kg⁻¹. As fontes naturais de Pb (erosão e emissão vulcânica) produzem em torno de 19.000 ton/ano enquanto que, as antropogênicas (mineração e fundição) são estimadas em cerca de 4.000.000 ton/ano (MALAVOLTA, 1994).

Quando o Pb é lançado no meio ambiente, tende a se acumular em solos e sedimentos, onde devido à baixa solubilidade, pode permanecer biodisponível, podendo alcançar os seres humanos (SAUVE; MCBRIDE; HENDERSHOT, 1997). No ambiente aquático (lagos, rios, oceanos) a deposição de Pb é proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas, o metal que alcança a superfície das águas é adsorvido pelos sólidos suspensos e/ou incorporados nos sedimentos (ATSDR, 1999).

4.1.2 Cobre

O cobre é um metal de cor avermelhada, dúctil e maleável. Ele é encontrado na natureza em jazimento de sulfetos polimetálicos na forma de calcopirita (CuFeS₂), malaquita [Cu₂(CO₃)₂(OH)₂], cobre nativo entre outros. Os complexos de Cu são conhecidos em três estados de oxidação, são eles: Cu¹⁺, Cu²⁺, Cu³⁺. Em ambientes aquáticos o Cu pode existir na forma particulada, coloidal e solúvel. A fase dissolvida pode conter o íon Cu complexado com ligantes orgânicos e inorgânicos. As espécies de Cu ocorrente em águas naturais são determinadas por características físico-químicas, hidroquímicas e pelo estado biológico das águas (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

O metal Cu pode produzir intoxicação, quando a concentração ultrapassa valor de 20 mg Kg⁻¹ na água. Entretanto, vários pesquisadores concluíram ser impalatável, dado ao gosto que produz uma água que contenha Cu na concentração de 5 mg Kg⁻¹. A OMS estabeleceu como aceitável, na água para consumo humano, o limite de 1 mg Kg⁻¹ (DUARTE, 1977). Os peixes e as algas são muito sensíveis ao cobre, apresentando com facilidade o mecanismo da bioacumulação.

Nos solos e sedimentos, a maioria do Cu ocorre como um constituinte da fase mineral ou adsorvido às superfícies dos óxidos ou complexado à matéria orgânica. A formação do sulfeto de Cu pode ser particularmente importante em sedimentos anôxicos. A biodisponibilidade do Cu em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos comuns nas águas doces e salgadas (WHO, 1998).

4.1.3 Crômio

São encontrados compostos de crômio com todos os números de oxidação entre 2 e 6, sendo que os mais comuns são Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} . No estado de oxidação 3, o Cr forma complexos relativamente inertes que podem ser isolados completamente. O Cr^{6+} é facilmente reduzido pelo Fe^{2+} , sulfetos dissolvidos e certos compostos orgânicos.

Os principais usos industriais do crômio são metalúrgicos, refratários e químicos. O Cr metálico puro é utilizado principalmente em ligas não ferrosas. Segundo Figueredo (1990), o Cr não existe naturalmente nas águas superficiais, a não ser que seja proveniente de poluição de natureza antrópica. A principal emissão do Cr em águas superficiais é oriunda de processos de galvanização, onde as emissões não controladas poluem as águas com Cr^{6+} . Fontes de poluição com o Cr^{3+} são provenientes de produtos têxteis contendo corantes contaminados e águas residuárias do curtimento do couro (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984). O Cr^{6+} é mais tóxico que o Cr^{3+} devido sua maior assimilação pelo organismo. Quando ingerido pode provocar câncer no pulmão (FIGUEREDO, op.cit.). A concentração máxima permitida pela OMS em águas é de $0,05 \text{ mg Kg}^{-1}$.

Em solos o Cr^{3+} é relativamente imóvel devido a sua forte capacidade de adsorção nesse meio. Em contraste, o Cr^{6+} é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido em solos em condições naturais (MURKHERJEE, 1998). As reações de redox (oxidação do Cr^{3+} para o Cr^{6+} e redução do Cr^{6+} para Cr^{3+}) são processos importantes que afetam a especiação e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e toxicidade do crômio nos solos. A oxidação pode ocorrer na presença de óxidos de manganês e ferro, em solos frescos e úmidos (anaeróbios), e sob condições levemente ácidas. A redução pode ocorrer na presença de sulfeto de ferro (II) (condições anaeróbicas), e é acelerada pela presença de matéria orgânica no solo.

4.1.4 Níquel

O níquel geralmente ocorre no estado de oxidação 0 e 2+; na forma elementar é branco-prateado, dificilmente se funde na natureza e é insolúvel na água. Porém, 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 e hidróxidos de ferro e manganês. O Ni forma complexos estáveis com vários ligantes orgânicos. Sob condições anaeróbicas, sulfetos podem controlar a sua solubilidade.

O teor de Ni em solos depende da rocha de origem. Estima-se que o teor médio seja de 20 a 40 mg Kg⁻¹ para solos normais, porém variações consideráveis podem ocorrer devido às fontes antropogênicas, incluindo fundições de minérios, disposição de efluentes, rochas fosfatadas usadas como fertilizantes etc. 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-aço, aplicação industrial, combustão de carvão, óleo, gasolina, madeira, incineração do lixo e a produção de fertilizantes com fósforo (MANCIE, 1990).

Nos solos, o Ni ocorre nas formas químicas: a) fixado dentro das estruturas das argilas e b) fixado na matéria orgânica do solo. Nos sedimentos este metal 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.

4.2 ÍNDICES DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS

Nos Estados Unidos da América, através do programa “*National Status and Trend*” (NS&T), foi gerada uma quantidade considerável de dados químicos sobre sedimentos. Entretanto, os cientistas desse projeto não possuíam critérios nacionais ou outras ferramentas numéricas para estimar a significância toxicológica das concentrações químicas dos metais nos sedimentos. Surgiu, portanto, a necessidade de criar valores numéricos de qualidade de sedimentos (SQGs) como uma ferramenta interpretativa informal. Esses valores foram usados em vários estudos nos EUA, entretanto, não são considerados como critérios de regulamentação ou padrões. Eles não se destinam a serem utilizados em programas de remediação, nem como valores padrão para controlar descargas de poluentes. Destinam-se tão somente a fornecer uma linha guia

informal para auxiliar na interpretação dos dados relativos às análises de sedimentos. O valor mais baixo refere-se ao nível de efeito limiar (do inglês: “*Threshold Effect Level*” ou TEL), que define um nível abaixo do qual os efeitos biológicos adversos ocorrem raramente. PEL do inglês: “*Probable Effect Level*”, define um nível acima do qual, efeitos adversos ocorrem freqüentemente. Esses indicadores serão, portanto, empregados a título de comparação em nosso trabalho, apenas como valores orientativos. Esses valores estão representados na “*Screening Quick References Tables*” (tabela 1). (National Oceanic and Atmospheric Administration – Environment Agency Protection, 2006).

Nesta dissertação foram adotadas propostas de valores guias de qualidade de sedimentos adotados pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Tradicionalmente os níveis de toxicidade dos sedimentos, fundamentam-se na concentração total, sem considerar a biodisponibilidade ou a potencialidade do elemento para o sistema ecológico. Na literatura há uma variedade de índice de qualidade de sedimentos de água doce, costeiros e marinhos formulados por várias agencias ambientais no mundo, e são dominados por linha de pensamentos diferentes, que possuem cada uma um nível de incerteza inerente à metodologia específica.

Pelo fato dos sedimentos agirem como um reservatório de contaminantes para o ambiente e para os organismos que vivem sob ou estão em contato direto com este compartimento, os sedimentos contaminados representam um grande risco para a biota. Por isso, uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre concentrações dos contaminantes nos sedimentos e a ocorrência dos efeitos adversos à biota. Nesse intuito, os índices de qualidade de sedimentos têm sido usados em várias partes do mundo (BIRCH; TAYLOR, 2002; MORA et al., 2004; MUNIZ et al., 2004; NASCIMENTO, 2003; PASSOS, 2005; SILVÉRIO, 2003; entre outros). Esses índices de qualidade de sedimentos propiciam uma base científica, ou um dado de referência, baseado em critérios químicos e/ou biológicos, através dos quais se pode avaliar o potencial de efeitos adversos às comunidades biológicas de um sistema aquático.

Tabela 1 – Valores de PEL e TEL estabelecidos pela EPA e indicados na tabela de valores SQuiRTs da NOAA. (valores expressos em mg Kg⁻¹ para concentração total dos metais).

ELEMENTOS	SEDIMENTOS DE ÁGUA DOCE		ÁGUA MARINHA	
	TEL ²	PEL ³	TEL ²	PEL ³
Pb	35	91	30	112
Cr	37	90	52	160
Ni	18	36	16	43
Cu	36	197	19	108

²Threshold effect level

³Probable effect level

5 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE Pb E OS SEUS ISÓTOPOS NA GEOLOGIA AMBIENTAL.

5.1 PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS DO Pb.

O chumbo é um metal cinza azulado, maleável e dúctil. É um elemento traço, que forma alguns minerais próprio como, por exemplo, a galena (PbS) (QUAGLIANO; VOLARIANO, 1973). Ele é liberado pelos minerais durante o intemperismo químico e está presente no solo e nas águas e no mar. Suas principais propriedades químicas são: número atômico 82; raio iônico 1,29 Å; peso atômico 207,19; densidade 11,34 g/mL e ponto de fusão 327,502°C à pressão atmosférica (WHO, 1977). O Pb pode existir em duas formas inorgânicas, como Pb (II) e Pb (IV), e também sob a forma de compostos orgânicos e organo-metálicos (JAWORSKI et al., 1987).

O tempo de residência de Pb na atmosfera varia de 5 a 10 dias. Quando precipita junto com as chuvas, chega no solo onde possui um tempo de residência estimado por Miller & Friendland (1994) de 17 a 80 anos. A deposição de Pb antropogênico nos oceanos é dominada mais pela ação eólica, do que pelo aporte fluvial ou a descarga de água de esgoto (FLEGAL; PATTERSON, 1983). Uma vez depositado na superfície da água, o Pb é geralmente levado pelas partículas biogênicas e rapidamente transportado para fora da zona eufótica (zona onde ocorre à penetração direta da radiação solar), onde seu tempo de residência é menor que dois anos (FLEGAL; PATTERSON, op.cit.).

O Pb possui quatro isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias médias: ^{204}Pb (1,38%), ^{206}Pb (25,28%), ^{207}Pb (21,13%) e ^{208}Pb (52,23%), dos quais o ^{204}Pb é o único que não é radiogênico. Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , variam de acordo com o decaimento radioativo do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente. Portanto, desde a formação da terra, a quantidade de Pb global tem aumentado ao longo do tempo em função do decaimento radioativo de U e Th, modificando a sua composição isotópica (FAURE, 1986).

Como o ^{204}Pb é o único isótopo estável não radiogênico, a composição isotópica de Pb pode ser expressa na forma das razões isotópicas: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, as quais podem ser combinadas de diferentes formas, de acordo com o tipo de estudo. Em geoquímica

Ambiental, prefere-se usar a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ por ser a razão mais sensível a variações ambientais.

As séries de decaimento do U e Th são as seguintes:



O Pb está amplamente distribuído na terra e ocorre não somente como o filho radiogênico do U e Th dentro de minerais ricos nesses elementos, mas também forma os seus próprios minerais, dos quais U e Th estão excluídos. Para diferentes ambientes, obtêm-se diferentes razões U/Pb e Th/Pb que resulta na evolução isotópica do Pb com o tempo. Em profundidade, as razões U/Pb e Th/Pb mudam durante os processos geológicos endógenos, tais como, geração de magmas, processos metamórficos e hidrotermalismo, e, na superfície da terra, mudam durante o intemperismo e outros processos de baixa temperatura (FAURE, 1986).

O “Pb comum” é qualquer Pb de uma fase mineral com baixo valor de U/Pb e/ou Th/Pb, de tal forma que nenhuma quantidade significativa de Pb radiogênico tenha sido gerado *in situ* desde sua formação. Os principais minerais desse tipo são a galena e outros sulfetos como a pirita, silicatos como os feldspatos e as micas. Por outro lado, o “Pb radiogênico” é encontrado principalmente em minerais acessórios que possuem alta razão de U/Pb e Th/Pb, e são antigos o suficiente para que uma quantidade significativa de Pb radiogênico (Pb*) produzido pelo decaimento de U e Th possa ser medida. Os minerais que contêm Pb* incluem zircão, apatita, epidoto, monazita, titanita e os minerais uraníferos (uraninita e outros).

O Pb industrial provém de jazidas de Pb, cuja composição isotópica geralmente difere do valor médio das rochas crustais. Durante a formação dos minérios de Pb, o U é separado do Pb devido ao seu comportamento geoquímico contrastante. Conseqüentemente os isótopos 206 e 207, os quais são produtos do decaimento de ^{238}U e ^{235}U , não são mais produzidos após a formação do minério (U/Pb \approx 0); o mesmo ocorre com o ^{232}Th e o ^{208}Pb . A maioria das jazidas conhecidas e exploradas apresenta razões atuais $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ menores do que o valor médio para rochas crustais, nas quais os isótopos 206, 207 e 208 continuaram sendo formados até hoje.

A composição isotópica primordial do Pb, no momento da formação da Terra, foi obtida por Patterson (1956), pela análise de um sulfeto de ferro (troilita) proveniente do meteorito “*Canyon Diablo*”, que continha concentrações elevadas de Pb comum, sendo praticamente isento de U e Th (razão U/Pb em torno de 0,025) (DICKIN, 1997). Dessa forma, a composição isotópica do Pb na troilita permaneceu praticamente constante desde a sua cristalização há 4,56 Ga atrás. Esta composição é considerada a mais representativa dos primórdios da Terra, já que a Terra e os meteoritos teriam sido formados ao mesmo tempo a partir de uma nebulosa isotopicamente homogênea (FAURE, 1986). A idade de $4,55 \pm 0,07$ Ga para a Terra foi posteriormente confirmada por Tatsumoto; Knight e Allegre (1973). Patterson utilizou uma amostra de sedimento pelágico recente como a melhor estimativa da atual composição isotópica média da Terra. Entretanto, trabalhos posteriores mostraram que os sedimentos oceânicos são apenas uma aproximação da complexa evolução terrestre dos isótopos de Pb (DICKIN, op.cit.).

A evolução isotópica de Pb na Terra é descrita por vários modelos aplicados para a datação de galenas, que tentam chegar ao retrato mais aproximado do comportamento real do Pb (STACEY E KRAMERS, 1975). Embora haja uma pequena diferença nas composições isotópicas do Pb moderno para cada modelo, geralmente são utilizadas as propostas de Stacey & Kramers (1975), que levam em consideração o valor médio das composições isotópicas medidas em sedimentos pelágicos, nódulos de manganês, basaltos toleíticos e rochas de arco de ilhas, o que representariam uma composição isotópica média da crosta terrestre. Hoernle; Tilton e Schincke (1991), entretanto, apresenta a composição isotópica média de Pb atual do manto inferior e Doe e Zartmann (1979) já utiliza os valores médios dos diversos reservatórios crustais e mantélicos (tabela 2).

Tabela 2 – Composição isotópica de Pb, para diversos reservatórios geoquímicos da Terra.

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Pb primordial (T= $4,55 \pm 0,07$ Ga) ⁴	9,307	10,294	29,476	0,904
Pb atual (crosta terrestre) ⁵	18,700	15,628	38,630	1,196

⁴TATSUMOTO, M.; KNIGHT, R.J.; ALLÈGRE, C.J. Time differences in the formation of meteorites as determined from ratio of lead-207 to lead-206. **Science**, v. 180, p 1279-1283. 1973.

⁵STACEY, J.S.; KRAMERS, J.D. Approximation of territrial lead isotope evolution by a two-stage model. **Earth Planet Sci. Lett.**, v. 6, p 15-25. 1975.

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	(conclusão) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Pb atual (crosta superior) ⁶	19,44	15,7	39,19	1,238
Pb atual (manto superior) ⁶	18,01	15,47	37,71	1,164
Pb atual (manto inferior) ⁷	18,61-19,01	15,68-15,74	38,93-39,19	1,187-1,208

Nos sedimentos, o Pb natural provém das rochas através dos processos supergênicos (intemperismo e erosão) e sua assinatura isotópica representa uma média dessas rochas, enquanto que o Pb antropogênico encontrado no meio ambiente guarda assinatura isotópica específica dos depósitos minerais dos quais foi extraído, que em geral, possuem razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ distinta daquela do Pb natural. Isto deve-se ao fato, de os depósitos de Pb possuírem razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixas do que as rochas provenientes dos processos supergênicos, sendo, portanto, menos radiogênicos.

5.2 APLICAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Pb EM PROBLEMAS AMBIENTAIS.

No meio ambiente as razões isotópicas do Pb variam em função da mistura de Pb proveniente de fontes geogênicas e antropogênicas. Portanto, a composição isotópica do Pb pode ser empregada para identificar as fontes de contaminação desse metal no meio ambiente, através de análises dos mais diferentes materiais, como: solo, água, aerossóis, algas e gelo.

O Pb antropogênico quando presente no meio ambiente é adsorvido nos grãos dos sedimentos, podendo ser extraído por lixiviação. Sua menor contribuição num determinado estrato do sedimento corresponderá ao nível de fundo da região e apresentará uma composição isotópica do Pb geogênico. Esta composição natural corresponde à composição isotópica do Pb nos minerais constituintes das rochas, fontes da sedimentação adjacentes aos ambientes lacustres, de rios, estuários e encostas sobre influência de marés (GIOIA, 2004).

⁶DOE, B.R.; ZARTMAN, R.E. Plumbotectonics. In: BARNES, H.L. (Ed.) **Geochemistry of hidrothermal ore deposits**. New York: Willey. p 20-70. 1979.

⁷HOERNLE, K.; TILTON, G.; SCHINCKE, H.U. Sr-Nd-Pb isotope evolution of Gran Canarian: coincidence for shallow enriched mantle beneath the Canaries Islands. **Earth Planet. Sci. Lett.** v. 106, p 44-63. 1991.

Em estudos realizados no Lago Thau – Sul da França, Monna et al. (2000) distinguiram uma fonte geogênica de Pb até o final do séc. XIX que corresponde ao material terrígeno (origem litológica), fornecendo uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,200 \pm 0,03$ e dois tipos diferentes de fontes antropogênicas que começaram a atuar no início do século XX, o primeiro proveniente provavelmente de emissões domésticas e industriais com razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,142-1,162$ e, após a metade do século, o segundo representando a contribuição da gasolina aditivada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,069-1,094$), diminuindo ainda mais a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos.

A maioria dos estudos sobre isótopos de Pb no meio ambiente foi realizado em sedimentos localizados no hemisfério norte, para acompanhar as variações de assinatura de isótopos de Pb em função do tempo. Porém, no hemisfério sul, os estudos ainda são muito escassos. Em aerossóis coletados em diversas localidades do hemisfério sul, Bollhofer e Rosman (2000), através da análise da composição isotópica e das concentrações de Pb, observaram que existem diferentes assinaturas isotópicas dentro e entre os continentes, mas que essas assinaturas se modificam de modo proporcional. A razão isotópica medida em amostras de aerossóis coletados em quatro áreas metropolitanas do Brasil (Belém, Recife, Rio de Janeiro e São Paulo), indicaram valores de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,14 a 1,18. Estes dados foram interpretados como registro da contribuição antropogênica na atmosfera (BOLLHOFER; ROSMAN, op.cit.).

Em particulados atmosféricos e solos da cidade de Rio Grande, no sul do Brasil, dados isotópicos de Pb permitiram identificar fontes antropogênicas específicas de Pb como pinturas e materiais de construção (MIRLEAN; ROBSON; KAWASHITA, 2005).

Geraldes et al. (2006) analisaram a composição isotópica de Pb em sedimentos da baía do Guanabara (RJ) e identificaram duas fontes distintas de Pb antropogênico como contribuição dos rios Surui e Iriri que deságuam na baía.

Isótopos de Pb foram utilizados para informar o registro atual e histórico do Pb em lagos do Distrito Federal e do Estado de Goiás, determinados através da composição isotópica de Pb em diversos materiais, como, particulado atmosférico, água, sedimentos recentes, combustíveis, entre outros (GIOIA, 2004; GIOIA et al., 2006). No lago Paranoá, no Distrito Federal, os autores citados anteriormente, evidenciaram contaminação antropogênica nos sedimentos de fundo do lago com composição isotópica de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,15-1,17$) menos radiogênica que o Pb geogênico ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,19-1,125$) e apresentaram um registro histórico da assinatura isotópica de Pb desde a formação do lago em 1959.

Na região metropolitana de Belém, Belúcio (1999) obteve alguns dados isotópicos preliminares provenientes de estudos de isótopos de Pb em sedimentos de fundo no Furo do Maguari, localizado a norte da cidade. Os teores de Pb encontrados nos sedimentos foram inferiores a 5 mg Kg^{-1} (SILVA, 1997), não mostrando, portanto, índices de contaminação por esse metal. Portanto, as razões isotópicas do Pb determinadas nesses sedimentos refletem valores normais do ambiente natural sem ter significativas influências de contribuição antropogênicas. Entretanto, amostras de sedimentos coletados em um afluente do “furo” do Maguari (rio Mocajatuba), apresentaram alta concentração de Pb (30 a 89 mg Kg^{-1}), principalmente aquelas coletadas próximo a uma indústria de cerâmica. As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1.179 e 1.162) são relativamente baixas, indicando ações antrópicas, sendo os locais de coleta diretamente ligados a fontes de contaminação (BELÚCIO, 1999). Os sedimentos de fundo do furo do Maguari apresentam uma diminuição de concentração de Pb associada á um aumento da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ à medida que se afastam do rio Mocajatuba na direção da desembocadura da baía do Guajará onde apresentam valores de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ próximos de 1.199. Segundo (MOURA et al., 2004), esses valores refletem a ação normal do meio ambiente natural sem influência de Pb antropogênico.

Carvalho (2001), em estudos realizados no reservatório que abastece a região metropolitana de Belém em água potável (Lago Água Preta), identificou três grupos de valores para as razões isotópicas do Pb, com base no diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do Lago Água Preta (figura 2).

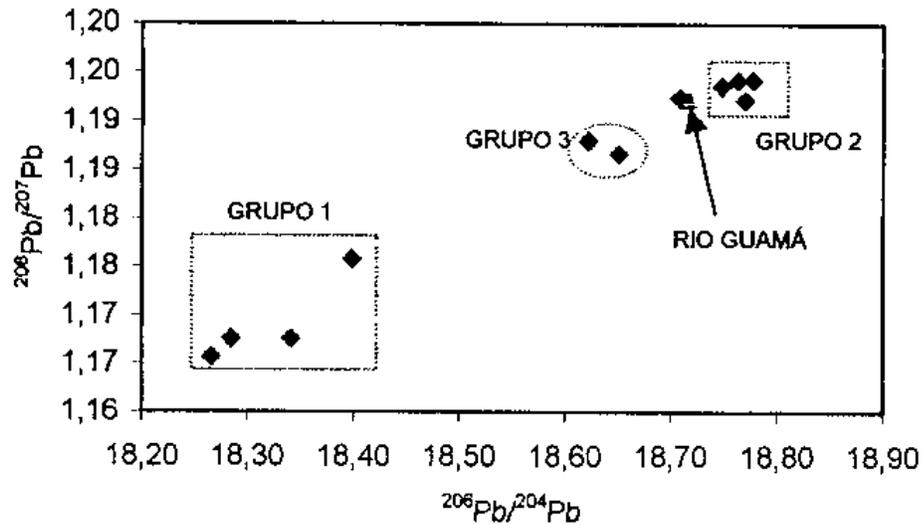


Figura 2 - Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do Lago Água Preta.

Fonte: Carvalho (2001).

O grupo 1 corresponde aos valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compreendidas entre 1,166 – 1,176 que foram encontrados nos sedimentos de fundo coletados na porção do lago próximo a BR 316 (principal rodovia de acesso à Belém) e nos bairros Guanabara e Águas Lindas já bastante urbanizados. O grupo 2, corresponde aos valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,192 – 1,194 encontrados nos sedimentos coletados na porção do lago às imediações da barragem e da adutora. O grupo 3 que corresponde à área mais afastada das margens urbanizadas do lago e que recebem água do rio Guamá apresenta valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,187 – 1,188 encontrados nos sedimentos coletados em trechos intermediários às duas áreas anteriores. Também para os sedimentos em suspensão analisados em amostras de água coletados próximo ao ponto de recalque de água às margens do rio Guamá, encontrou-se um valor de 1,192 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, o qual é similar aos valores encontrados para o grupo 2 (CARVALHO, op.cit.).

Ainda em termos de estudos isotópicos de Pb na região metropolitana de Belém-PA, segundo Piratoba Morales (2002), os sedimentos da área de abrangência dos depósitos de resíduos sólidos do bairro do Aurá, estão sendo poluídos com metais Pb, Zn e Mn. A composição isotópica de Pb de amostras de solo, coletadas no depósito de lixo do Aurá e na redondeza, mostrou baixa razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,145 e 1,174), enquanto que em uma amostra de sedimento coletada no rio Guamá, próximo ao ponto de captação de água da Companhia de Saneamento do

Estado do Pará (COSANPA), que abastece os lagos Água Preta e Bolonha, encontrou uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,192, considerado como Pb de origem geogênica (figuras 3 e 4).

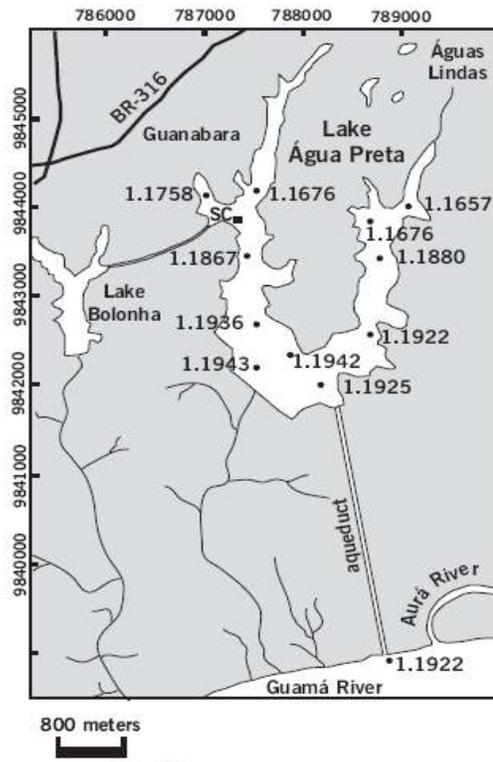


Figura 3 – Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de sedimentos de fundo do lago Água Preta. Fonte: Carvalho (2001) e Moura et al. (2004).

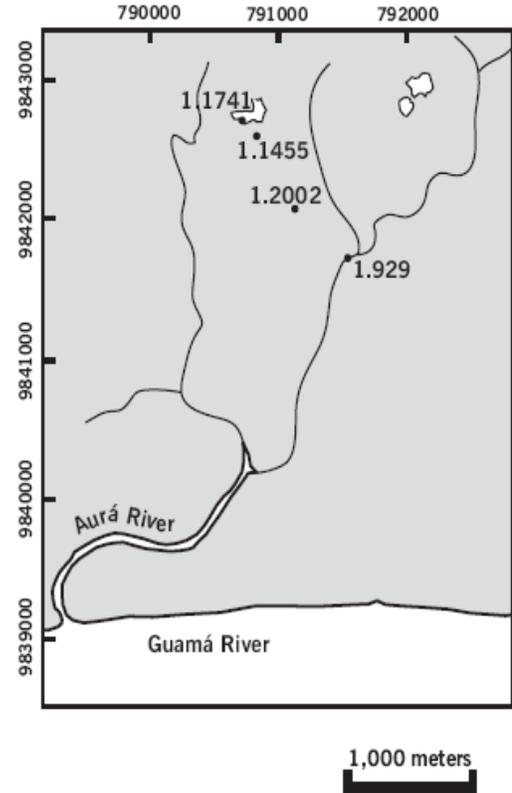


Figura 4 – Razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de amostras de solo e sedimentos do depósito de resíduos do Aurá. Fonte: Moura et al. (op.cit.) e Piratoba Morales (2002).

6 METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

6.1 COMPILAÇÃO DE DADOS EXISTENTES E CONFECÇÃO DO MAPA DE AMOSTRAGEM.

Com base nos levantamentos bibliográficos, os dados existentes referentes às concentrações de Pb, bem como, de outros metais pesados e a assinatura isotópica de Pb, no estuário Guajará, sobretudo na orla de Belém até as proximidades do Distrito de Icoaraci e no furo do Maguari, assim como, no rio Guamá, em apenas alguns pontos da Ilha do Cumbu, foram integrados em um mapa de localização para auxiliar na coleta das amostras utilizadas nessa dissertação. Esses pontos de amostragem de estudos anteriores estão apresentados na figura 5, junto com os pontos de coleta desse trabalho.

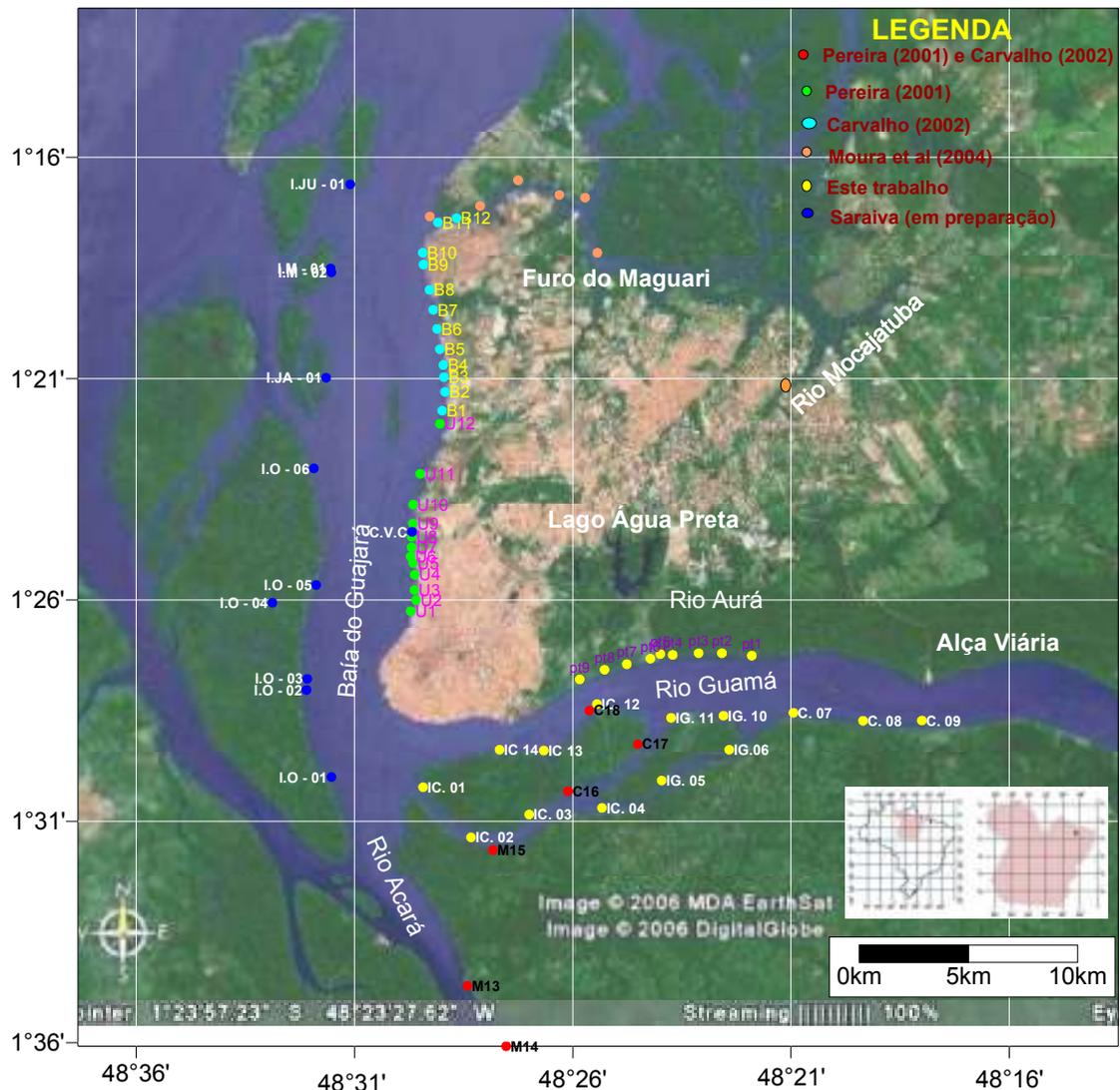


Figura 5 - Compilação dos dados existentes e confecção do mapa de amostragem.
Fonte: Modificado Brasil (2006).

6.2 COLETA DE AMOSTRAS

No total foram coletadas em pontos georeferenciados 33 amostras de sedimentos de fundo na foz do rio Guamá e na baía do Guajará (figura 6). No rio Guamá, foi realizada no mês de dezembro de 2005, uma coleta de 14 amostras na margem esquerda do rio, incluindo as ilhas do Cumbu e Grande, tendo como limite a ponte da Alça Viária até a desembocadura do rio na baía. O espaçamento dos pontos de coleta ficou em torno de 2 Km. Na margem direita foi aproveitada uma coleta de 9 amostras, previamente realizada em 2004, pelo professor José Augusto Martins Corrêa, com um espaçamento menor, da ordem de 1 Km. Destaca-se neste trabalho que o ponto Pt.05 corresponde exatamente à desembocadura do rio Aurá no rio Guamá.

As amostras coletadas no rio Guamá foram utilizadas para a determinação dos teores de metais pesados e da assinatura isotópica de Pb. Em complemento foram também aproveitadas 10 amostras de sedimentos de fundo da margem das diversas ilhas da baía do Guajará e 1 amostra da orla de Belém, próximo ao canal Val-de-Cans entre um terminal de desembarque de combustíveis e a base aérea, coletadas em 2005 pelo mestrando do PPGG, André Saraiva. Nessas amostras, utilizou-se as concentrações de Pb, obtidas pelo referido mestrando e determinou-se as assinaturas isotópicas de Pb.

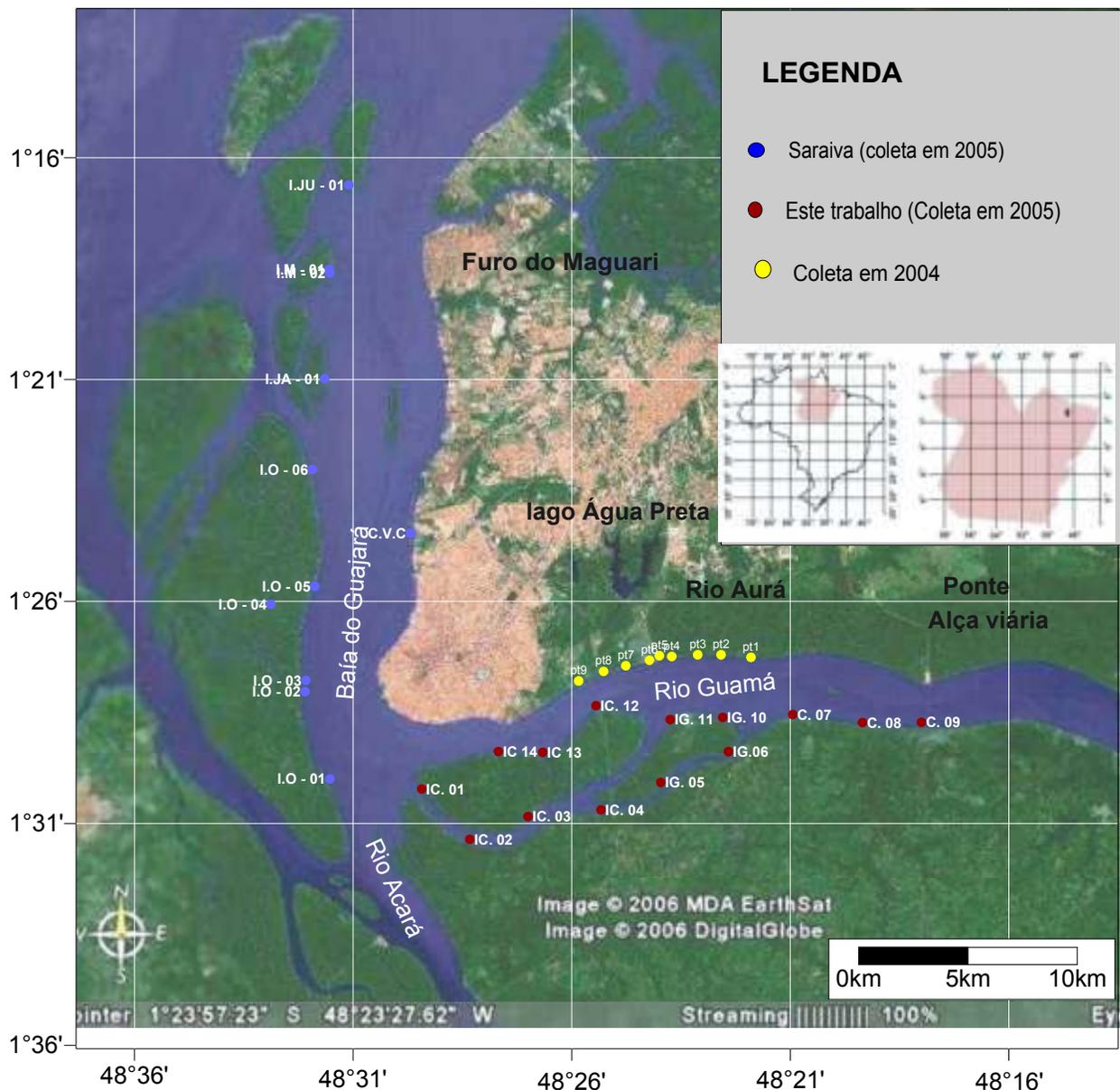


Figura 6 – Imagem de localização dos pontos de amostragem
 Fonte: Modificado, Brasil (2006).

Os sedimentos foram coletados com auxílio de um coletor de aço do tipo draga de Petersen (fig. 7). Essa ferramenta é adequada para estudos ambientais, pois permite amostrar os sedimentos nos 10 primeiros centímetros a partir da superfície (figura 8-a,b). Posteriormente as amostras foram armazenadas em sacos plásticos do tipo “zip lock”, acondicionadas e protegidas de iluminação. No laboratório elas foram homogêneas e mantidas em temperaturas de -4°C até efetivação das análises.



Figura 7 - Draga de Petersen



(a)

(b)

Figura 8- a, b - Sedimentos de fundo obtidos nos 10 cm a partir da superfície.

6.3 SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

No laboratório as amostras foram secas em uma estufa na temperatura de 50°C por um período de 24 horas. Em seguida foram desagregadas em gral de ágata e peneiradas utilizando uma peneira de aço inox com 63 μm (230 mesh) de abertura de malhas. A separação granulométrica foi realizada para extrair o material fino (silte + argila), para a análise de teor e composição isotópica de Pb.

6.4 ANÁLISES MINERALÓGICAS

A caracterização mineralógica da fração fina das amostras foi realizada pela análise de lamina orientadas de argilas por difração de raios-X, segundo procedimento proposto por Reynolds e Moore (1992). O aparelho utilizado para a análise foi o Difratorômetro de Raios-X, de marca Philips, modelo PW 1050, com monocromador de grafite e tubo de anodo de cobre, do laboratório de Difração de raios-X do Departamento de Geoquímica e Petrologia da UFPA.

Para uma melhor identificação dos argilominerais, as amostras foram saturadas em uma atmosfera de etilenoglicol por 24h, e, posteriormente aquecidas à 550°C por 2 horas. Após cada tratamento foi realizada uma nova análise por difração de raios-X.

6.5 ANÁLISES QUÍMICAS

6.5.1 Matéria orgânica

A determinação do percentual de matéria orgânica foi feita segundo a metodologia de Loring e Rantala (1992). Pesou-se uma massa de 3 gramas da amostra bruta em cadinho de porcelana, a qual em seguida foi levada a mufla para calcinação a 550°C, por 4 horas. Após esse tempo a amostra foi colocada em um dessecador por no mínimo 1 hora e posteriormente pesada para a determinação da matéria orgânica. A diferença de peso, introduzida na equação 1, forneceu a porcentagem em peso da matéria orgânica.

$$\% \text{ Matéria Orgânica} = \frac{(P1-P2) \times 100}{m}$$

Equação 1

Onde: P1 = Peso do cadinho + amostra com matéria orgânica em gramas

P2 = peso do cadinho + amostra calcinada a 550°C em gramas.

m = massa da amostra em gramas.

6.5.2 Metais

Os metais estudados nesse trabalho foram Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni e Pb. Para a determinação das concentrações, foram realizados dois procedimentos distintos de extração ácida, sendo que para os metais Al, Fe e Mg foram determinados apenas os valores na concentração total.

Extração ácida total: permite determinar a concentração total dos metais presentes da fração silte+argila dos sedimentos. Pesou-se uma porção de 0,25 g de amostra que foi acondicionada em cadinhos de teflon. Em seguida, adicionou-se uma combinação multiácida de H₂O-HF-HNO₃-HClO₄, aquecendo até a produção de fumaça e secura total. Posteriormente adicionou-se uma alíquota de 7,5 mL de HCl-50%, para dissolver o resíduo em banho maria (> 95° C) por 30 minutos. As amostras (fração fina) foram enviadas para o Laboratório Comercial da Acme Ltda, para serem analisadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS 9000).

Extração ácida parcial: consiste em determinar a concentração dos metais adsorvidos nos sedimentos. O procedimento experimental utilizado é aquele descrito em Šulcek e Povondra (1992). Pesou-se 0,25 g de amostra em tubo de vidro e posteriormente adicionou-se 3 mL de HNO₃ concentrado, deixando em repouso por 24 h, em uma capela de digestão com temperatura entre 100 a 130° C. Em seguida, adicionou-se 1 mL de HCl retornando a capela por mais 4 h. O material foi então filtrado em papel filtro, para balão volumétrico de 50 mL de capacidade e aferido. Para a análise de concentração dos metais extraídos parcialmente (fração biodisponível ou trocável) utilizou-se um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), da marca Varian, do Laboratório de Toxicologia do Instituto Evandro Chagas em Belém.

6.6 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb.

A determinação das composições isotópicas de Pb foi realizada em amostras lixiviadas no Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) do Instituto de Geociências da UFPa (amostras da margem direita do rio Guamá), e no Laboratório de Geocronologia do Centro de Pesquisas

Geocronológicas do instituto de Geociências da USP (amostras da margem esquerda do rio Guamá e da baía de Guajará), segundo os procedimentos experimentais descritos em Lafon; Rodrigues; Scheller (1993) e Gioia (2004), respectivamente.

Foram realizados processamentos químicos para extração e purificação do Pb, utilizando HNO_3 no laboratório da UFPA e uma mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, no Laboratório de Geocronologia da USP. A separação e purificação do Pb foram realizadas por cromatografia em resina de troca iônica em colunas de Teflon.

6.6.1 Extração ácida (lixiviação) para análise de Pb.

Pesou-se aproximadamente 3g das amostras (fração fina) secas e desagregadas em frasco de polietileno de 50 mL, previamente lavado com HCN 7N por 24 horas. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 5N bidestilado, antes de levar as amostras para o agitador magnético por um período de 24 horas. Após o término desta etapa, as amostras foram filtradas em papel de filtro PA e aferidos em balões volumétricos de 50 mL. O material filtrado da lixiviação ácida foi submetido a uma separação química por cromatografia para posterior análise isotópica do Pb. Esta lixiviação ácida, feita em início HNO_3 5N, ou com mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ objetiva colocar em solução apenas os metais biodisponíveis, ou seja, os metais adsorvidos nos sedimentos.

No laboratório de Geocronologia da USP a lixiviação ácida para análise de Pb teve o seguinte procedimento: pesou-se 100mg de amostra, em seguida adicionou-se 3 mL de solução HCl 3 N + HNO_3 3,5 N, aquecendo por 30 minutos a 100°C .

6.6.2 Separação cromatográfica do Pb.

Uma alíquota entre 1,0 e 2,5 mL da solução filtrada proveniente da lixiviação com HNO_3 5N foi evaporada em cadinho de teflon em uma chapa aquecedora em temperatura entre $90-110^\circ\text{C}$. Após a evaporação, adicionou-se 5 mL de HCl 8N. Para uma melhor solubilização do material, levou-se a amostra ao ultra-som por cerca de 10 minutos. Logo depois, transferiu-se a amostra para um tubo de centrifuga de 2 mL procedendo a uma centrifugação durante 20 minutos.

O procedimento de separação cromatográfica foi realizado utilizando uma resina de troca iônica (Dowex 1x8, 200-400 mesh) em colunas de Teflon. Primeiramente, lavou-se a coluna de Teflon com 6 mL de HCl 6N. Para o acondicionamento do meio eluente adicionou-se 3 gotas de HBr 0,5N repetindo tal procedimento. Introduziu-se então 1 mL de amostra e em seguida adicionou-se duas porções sucessivas de 0,5 mL de HBr 0,5N, seguida pela adição de mais 2 mL do mesmo ácido. Após o escoamento deste ácido, trocou-se o béquer de coleta dos ácidos de lavagem e eluição por um cadinho de teflon para a coleta do Pb da amostra. Após a troca de bequer, introduziu duas vezes 0,5 mL de HCl 6N e em seguida mais 1 mL desse mesmo ácido. O cadinho com amostra é levado para evaporar na chapa aquecedora a 100°C. Após a evaporação adicionou-se 20 µL H₃PO₄ PA (0,125M) no cadinho e evaporou-se novamente na chapa a 100°C por 6 horas, para posterior análise no espectrômetro de massa.

No laboratório de Geocronologia da USP a solução obtida da lixiviação foi previamente centrifugada por 5 minutos e levada à chapa aquecedora para evaporação. Adicionou-se então 1mL de HBr 0,7 N e a solução foi purificada em coluna com resina de troca iônica Biorad. Também neste laboratório após a troca do bequer adicionou-se uma quantidade de 5 µL de H₃PO₄. A solução depois de evaporada foi depositada em filamento de rênio e levado ao espectrômetro de massa.

6.6.3 Depósito das amostras em filamentos simples de rênio.

A solução purificada de Pb foi depositada em um filamento de Rênio (Re) purificado, para ser introduzida no espectrômetro de massa. Para o depósito de Pb foram adicionados 5 µL de uma solução de sílica gel no cadinho que contém o Pb. Após a homogeneização do sílica gel com a amostra, foram retirados 2 µL desta mistura que foi depositada em filamento simples de rênio. A sílica gel faz o controle da evaporação do chumbo no vidro silicatado que é formado na superfície do filamento, permitindo que as temperaturas necessárias (1.100 – 1.400°C) sejam alcançadas sem perda significativa de chumbo, e a ionização seja favorecida pela natureza oxidante da superfície emissiva formada.

6.6.4 Espectrometria de massa

As composições isotópicas do Pb nas amostras de sedimento foram determinadas por *Thermo-Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) com espectrômetro de massa de termoionização modelo VG ISOMASS 54E de fonte sólida com um monocoletor no Laboratório da UFPA. O fator de discriminação de massa utilizado é de $0,00120 \pm 0,00030$ por u.m.a., o qual foi obtido a partir de análises repetidas de solução padrão NBS 982. No laboratório da USP, as composições isotópicas do Pb também foram determinadas por TIMS com um espectrômetro de massa VG 354 equipado com multi-coletores, sendo as composições isotópicas corrigidas para fracionamento isotópico de 0.11% por u.m.a para as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ enquanto, que as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ foram corrigidas com um fator de 0.07% por u.m.a. Foram realizados brancos de Pb para monitorar o nível de contaminação introduzida durante os procedimentos analíticos habituais para obtenção dos dados isotópicos. No espectrômetro de massa TIMS são analisados repetidamente os isótopos de Pb 204, 206, 207 e 208 para determinar as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

7 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.

7.1 COMPOSIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

De acordo com Solomons e Förstner (1984) os sedimentos finos têm mais afinidade com os metais pesados do que a fração arenosa, devido à tendência da estrutura argilosa em adsorver metais, pois as partículas de argila apresentam uma maior área superficial, propiciando os fenômenos de adsorção, ao contrário da fração arenosa, na qual os metais tendem a ser lixiviados através da percolação de fluídos ou de outros fatores produzidos pelo intemperismo atuante.

A formação dos argilominerais envolve principalmente alterações hidrotermais, intemperismo e diagênese. Na decomposição por intemperismo, com temperaturas próximas à do ambiente, os silicatos ferromagnesianos se decompõem inicialmente, seguidos pelos feldspatos e finalmente pelas micas. Se a movimentação da água for restrita, os silicatos ferromagnesianos dão origem a montmorillonita ou argilominerais de camadas mistas (VELDE, 1995), porém se a drenagem das águas for fácil, a tendência dos minerais ferromagnesianos é formar hidróxidos de alumínio e de ferro, enquanto que os feldspatos podem dar origem a um argilomineral chamado halloisita, ou a uma mistura de caulinita com halloisita e hidróxido de alumínio (LIMA; RODRIGUES; OLIVEIRA, 1983).

Minerais do grupo das esmectitas são comumente encontrados em ambientes como, estuários, rios e baías. Devido ao pequeno tamanho e alta carga, constituem os minerais químicos e fisicamente mais ativos nos solos. A esmectita é um argilomineral que raramente ocorre como partículas grossas (fração silte ou areia). Sua estrutura com arranjo tetraédrico intercalado com dois octaedros lhe confere uma elevada capacidade de troca catiônica (REYNOLDS; MOORE, 1984).

Os sedimentos depositados no estuário Guajará foram agrupados por Pinheiro (1987) em duas fácies texturais de acordo com a granulometria: a fácies lamosa (argilas e siltes), distribuída nas regiões marginais do estuário e a fácies arenosa (areias e areias siltosas) que ocorre em diversos bancos preenchendo parcialmente os principais canais e todo eixo central do rio Guamá. Os sedimentos utilizados nesse estudo têm as características de sedimentos da fácies lamosa.

Ainda segundo Pinheiro (op.cit.), os sedimentos de formação Barreiras, assim como aqueles dos rios Tocantins e Amazonas, contribuem para a composição mineralógica daqueles depositados no estuário Guajará e no rio Guamá. Esses sedimentos alóctones provêm de regiões

geológico-mineralogicamente diferentes, provavelmente do rio Amazonas e do sistema fluvial do Tocantins. Até mesmo a cadeia Andina contribui para a composição mineralógica dos sedimentos lamosos do estuário Guajará e no rio Guamá, Pinheiro (op.cit.). Além disso, os processos de erosão verificados nas margens do rio Guamá também contribuem para o enriquecimento desse material em suspensão. Na plataforma continental interna do rio Amazonas, Gualberto et al. (2005) observaram que há um maior acúmulo de caulinita e illita nos sedimentos, em detrimento a esmectita.

As 23 amostras coletadas nas margens esquerda e direita do rio Guamá, apresentaram composição mineralógica muito semelhante. A fração fina do sedimento ($< 63 \mu\text{m}$) é composta fundamentalmente de quartzo, microclínio e argilominerais do tipo esmectita, illita e caulinita (Figura 9). No entanto, o procedimento de separação utilizado foi apenas para identificar os diversos argilominerais existentes nas amostras, não sendo possível quantificar esses argilominerais e determinar qual deles predomina.

As lamíνας de minerais argilosos secas à temperatura ambiente apresentaram na difração de raios-X reflexões a $7,1 \text{ \AA}$ e $3,52 \text{ \AA}$, o que indica a presença de caulinita. Uma reflexão basal a 14 \AA e outra a $3,75 \text{ \AA}$ sugere a presença de esmectita e reflexões a 10 \AA , 5 \AA e $3,3 \text{ \AA}$ confirmam a presença de illita. Quando as lâminas são submetidas ao tratamento com etilenoglicol, observa-se o deslocamento da reflexão de 14 \AA para $16,8 \text{ \AA}$. As demais reflexões observadas não apresentaram mudanças, confirmando a presença de illita e caulinita. Os difratogramas das amostras submetidas a uma temperatura de 550°C mostraram o desaparecimento das reflexões a 14 \AA , $7,1 \text{ \AA}$ e $3,52 \text{ \AA}$ e o aumento da intensidade das reflexões a 10 \AA e 5 \AA , o que confirma a destruição do reticulado cristalino da caulinita, intensificando os picos de illita e deslocando o pico da esmectita de 14 \AA para 10 \AA , que consequentemente comprovam a paragênese a esmectita, illita, e caulinita (Figura 9). O difratograma mostrado nesta figura 9 apresenta as reflexões basais que permitem definir a paragênese esmectita, illita e caulinita o que também foi observado em estudos realizados por Brown (1972) e Reynolds e Moore (1992).

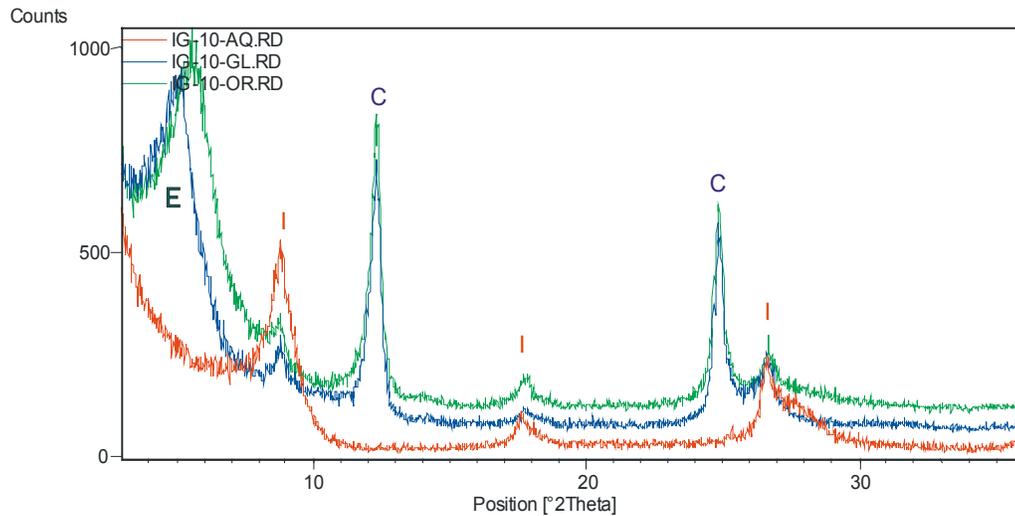


Figura 9 - Difratoograma da amostra IG.10.

Legenda: Orientada-Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). E: Esmectita, I: Illita e C: Caulinita.

Vale ressaltar que os argilominerais encontrados não foram quantificados, o que não possibilita afirmar qual argilomineral predomina na área de estudo deste trabalho e que também qual possuem a maior contribuição para a mineralogia dos sedimentos estudados. Sendo assim, apenas foi constatado, a presença de esmectita, illita e caulinita, compatíveis com as descrições mineralógicas de estudos anteriores realizados por Pereira (2001) e Carvalho (2002), quando determinaram a composição mineralógica dos sedimentos de fundo da Orla de Belém em amostras da baía de Guajará e do rio Guamá.

7.2 CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS E MATÉRIA ORGÂNICA.

Os teores dos metais Pb, Cu, Cr e Ni nas frações total e parcial, analisados em amostras de sedimentos coletadas nas margens direita e esquerda do rio Guamá estão apresentados nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

Cabe ressaltar que os valores de desvio padrão expressos em porcentagem e apresentados nas tabelas abaixo foram calculados utilizando a ferramenta estatística do Microsoft Excel, do Programa Windows XP.

Tabela 3 - Resultados das análises químicas de amostras de sedimentos coletadas na margem direita do rio Guamá. Fração total (t) e trocável ou biodisponível (tr). Concentrações em mg Kg⁻¹.

Amostras	Metais Pesados							
	Pb (t)	Pb (tr)	Cu (t)	Cu (tr)	Cr (t)	Cr (tr)	Ni (t)	Ni (tr)
Pt.01	23	18	23	17	69	33	29	26
Pt.02	20	17	16	10	54	19	17	16
Pt.03	16	13	12	9	44	16	14	12
Pt.04	11	9	7	6	26	11	7	6
Pt.05	11	10	8	7	27	12	10	7
Pt.06	21	15	18	12	56	25	22	22
Pt.07	13	13	8	8	34	17	14	8
Pt.08	11	9	8	6	27	13	11	8
Pt.09	18	17	17	12	49	22	18	16
Média	16	14	13	9	43	19	16	13
Desvio padrão	29,2%	25,3%	44,1%	40,7%	36,0%	38,7%	42,4%	52,1%

Tabela 4 - Resultados das análises químicas de amostras de sedimentos coletadas na margem esquerda do rio Guamá. Fração total (t) e trocável ou biodisponível (tr). Concentrações em mg Kg⁻¹. IC: ilha do Cumbu; IG; ilha Grande; C: Continente.

Amostras	Metais Pesados							
	Pb (t)	Pb (tr)	Cu (t)	Cu (tr)	Cr (t)	Cr (tr)	Ni (t)	Ni (tr)
IC.01	16	14	11	9	34	21	17	12
IC.02	20	nd	13	nd	56	nd	20	nd
IC.03	19	19	12	12	46	26	21	15
C.04	20	13	14	10	45	20	17	16
IG.05	19	nd	12	nd	48	nd	14	nd
IG.06	16	nd	11	nd	37	nd	12	nd
C.07	18	nd	12	nd	48	nd	16	nd
C.08	18	13	14	7	46	17	17	13
C.09	20	18	14	12	53	22	18	16
IG.10	17	13	13	7	41	16	15	13
IG.11	20	nd	12	nd	51	nd	16	nd
IC.12	18	13	14	9	47	25	18	15
IC.13	16	15	12	8	43	19	17	13
IC.14	17	15	9	9	37	19	14	12
Média	18	15	12	9	45	21	16	14
Desvio padrão	8,3%	14,6%	12,0%	19,8%	13,8%	16,8%	14,9%	12,1%

(nd) os teores de metais não foram determinadas.

As tabelas 5 e 6 mostram os teores de Al, Mg e Fe na fração total e as porcentagens de matéria orgânica, determinados para as mesmas amostras de sedimento das margens direita e esquerda do rio Guamá.

Tabela 5 - Resultados dos teores totais dos metais Al, Mg e Fe e da porcentagem de matéria orgânica (MO) em sedimentos das margens direita do rio Guamá. Concentrações de metais e MO em %-peso.

Amostras	Al	Mg	Fe	MO
Pt.01	7,45	0,51	4,39	12
Pt.02	4,90	0,42	3,12	10
Pt.03	4,70	0,37	2,55	11
Pt.04	2,43	0,19	1,46	5
Pt.05	2,73	0,21	1,37	5
Pt.06	6,47	0,47	3,42	12
Pt.07	3,29	0,27	1,89	9
Pt.08	3,09	0,23	1,57	9
Pt.09	4,99	0,36	3,04	11
Média	4,5	0,3	2,5	9,3
Desvio padrão	38,8 %	34,8 %	41,1 %	28,8 %

Tabela 6 - Resultados dos teores totais dos metais Al, Mg e Fe e da porcentagem de matéria orgânica (MO) em sedimentos das margens esquerda do rio Guamá. Concentrações de metais e MO em %-peso.

Amostras	Al	Mg	Fe	MO
IC.01	3,44	0,29	1,99	7
IC.02	4,92	0,42	2,79	9
IC.03	4,72	0,38	2,57	5
C.04	5,46	0,43	2,41	10
C.05	4,87	0,39	2,80	7
IG.06	3,65	0,30	2,26	8
C.07	4,34	0,35	2,51	8
C.08	4,36	0,34	2,35	14
C.09	4,84	0,37	2,58	7
IG.10	3,84	0,31	2,20	7
IG.11	4,54	0,36	2,97	12
IC.12	4,40	0,35	2,71	8
IC.13	4,49	0,33	2,30	7
IC.14	3,71	0,31	2,18	6
Média	4,40	0,35	2,47	8,21
Desvio padrão	0,57 %	0,04 %	0,28 %	2,39 %

7.2.1 Chumbo

As amostras de sedimentos coletadas na margem direita do rio Guamá apresentam uma distribuição da concentração não homogênea, tanto na fração total quanto na parcial (figura 10). O teor de Pb total variou de 11 mg Kg⁻¹ (Pt. 04, Pt.05 e Pt.08) a 23 mg Kg⁻¹ (Pt. 01), com média de 16 mg Kg⁻¹ (desvio padrão: 29,2%). Os valores encontrados na fração parcial variam de 9 mg Kg⁻¹ (Pt.04 e Pt.08) a 18 mg Kg⁻¹ (Pt.01), com média de 14 mg Kg⁻¹ (desvio padrão: 25,3%). O ponto Pt.01, que apresenta o valor mais alto de Pb, é o ponto mais a montante, sendo que os valores diminuem em direção a jusante até as proximidades da desembocadura do rio Aurá (Pt.05), e apresentam logo depois um aumento no teor de Pb seguida de diminuição e novo aumento para o ponto mais a jusante (Pt.09). Os valores de concentração de Pb nas frações total e parcial evoluem juntos, observando que o que modifica a concentração de Pb total, modifica também aquela da fração parcial.

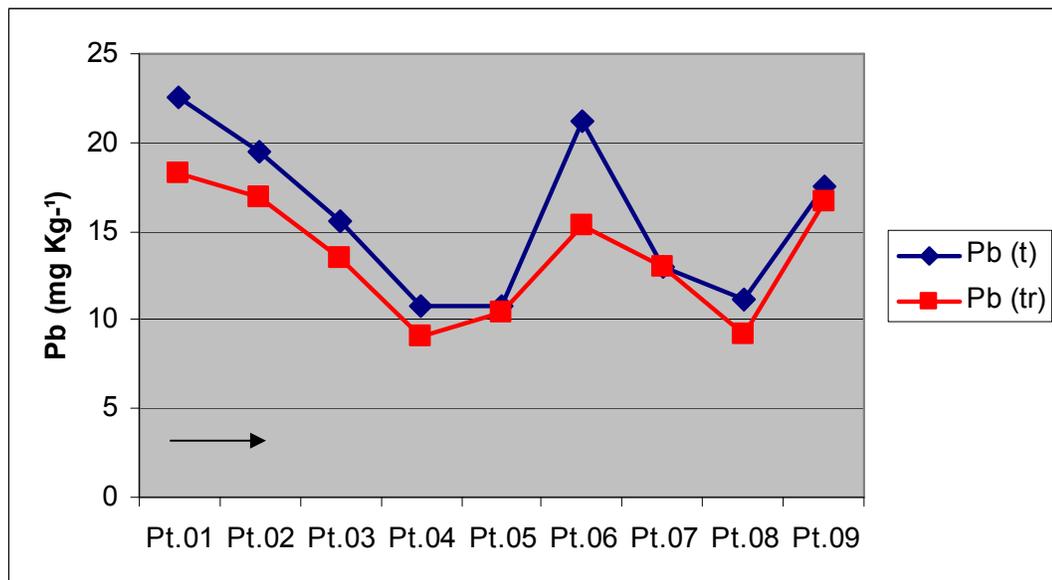


Figura 10 – Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos de fundo da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

De acordo com os diagramas de correlações entre as concentrações de Pb total e a matéria orgânica (figura 11) e com outros metais (figuras 12, 13 e 14), verifica-se que o Pb apresenta uma excelente correlação com alumínio ($r = 0,97$), com o magnésio ($r = 0,98$) e com o ferro ($r = 0,98$) e boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,83$). O pacote estatístico utilizado para apresentar estes diagramas foram o statistica 6.0.

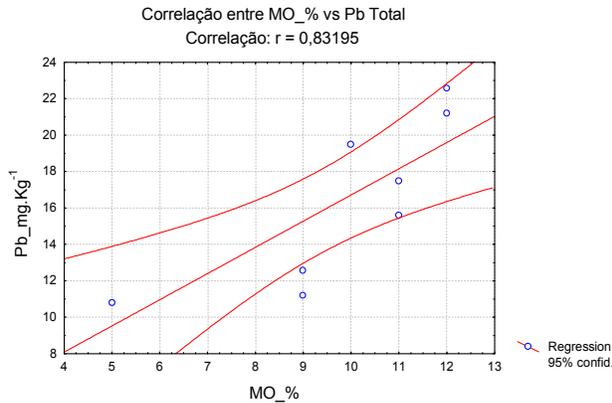


Figura 11 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb expressos em mg Kg⁻¹ e MO em porcentagem

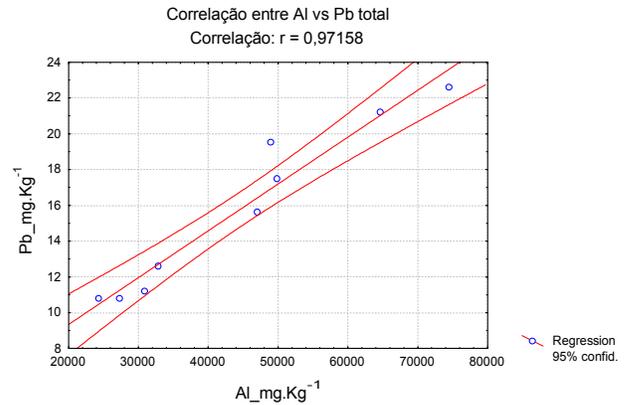


Figura 12 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Al expressos em mg Kg⁻¹.

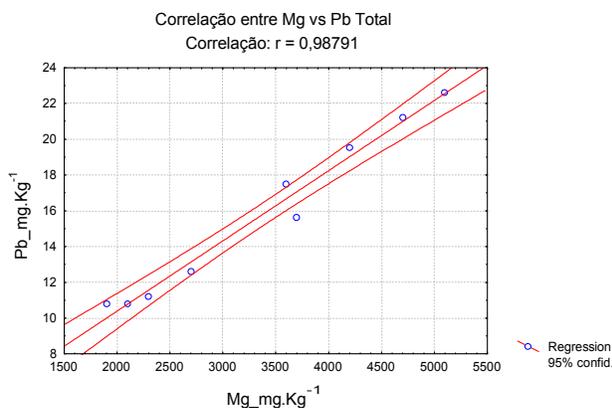


Figura 13 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Fe expressos em mg Kg⁻¹.

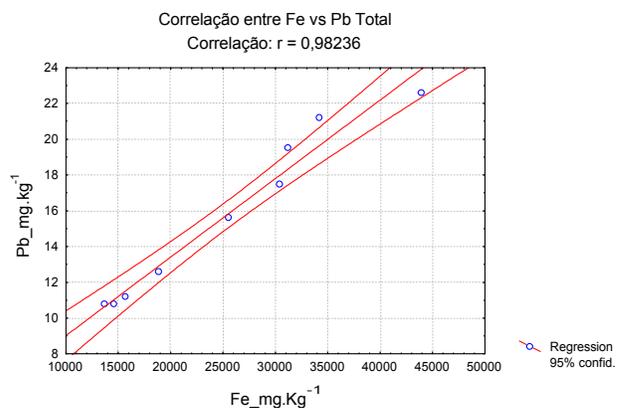


Figura 14 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Pb e Mg expressos em mg Kg⁻¹.

No que concerne às análises de sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, o valor máximo de Pb encontrado na fração total foi de 20 mg Kg^{-1} (IC.02, C.04 e C.09) e mínimo de 16 mg Kg^{-1} (IC.01, IG.06 e IC.13), com média de 18 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 8,3%). Na fração trocável as concentrações de Pb variam de 13 mg Kg^{-1} (C.04, C.08, IG.10 e IC.12) a 19 mg Kg^{-1} (IC.03), com média de 15 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 14,6%). O ponto de amostragem C.09 que apresenta o valor mais elevado, encontra-se próximo à ponte da Alça Viária. As concentrações apresentam uma pequena variação para ambas as frações estudadas. Nesta margem a amostragem foi mais espaçada em comparação com a margem direita e observa-se que as razões entre as concentrações das frações total e trocável não são tão bem correlacionadas quanto no caso das amostras da margem direita (figura 15).

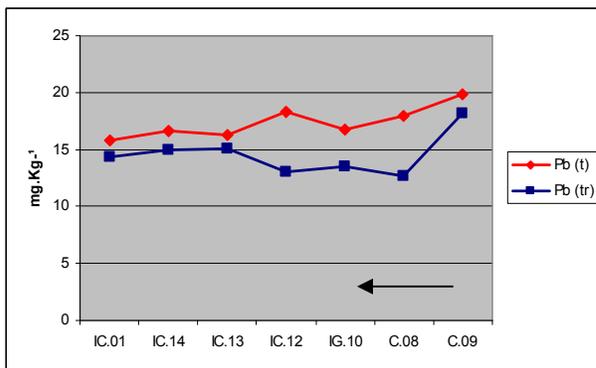


Figura 15 – Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t) e trocável (tr), em amostras de sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

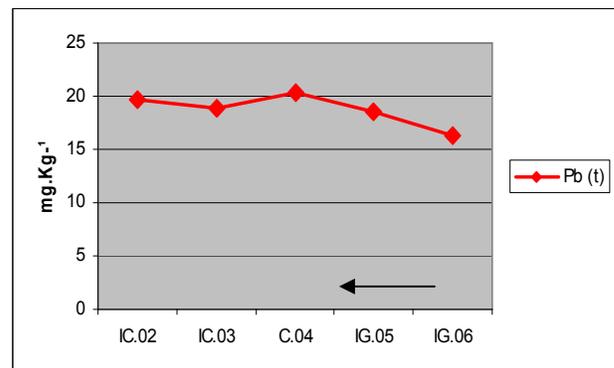


Figura 16 – Diagrama mostrando a distribuição de Pb na fração total (t), em amostras de sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletadas ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.

Nas figuras 15 e 16 que mostram a distribuição da concentração do Pb nos sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, observa-se que tanto ao lado norte das ilhas e na margem do rio quanto ao sul das ilhas do Cumbu e Grande às concentrações variam pouco. As amostras localizadas nos braços do rio a sul das ilhas apresentam uma leve tendência de aumentar a concentração em direção montante, enquanto que, as amostras localizadas a norte das ilhas no braço principal do rio Guamá, os teores tendem a diminuir na direção a jusante. A concentração de Pb total neste ambiente variou de 16 mg Kg^{-1} (IG.06) a 20 mg Kg^{-1} (IC.02 e C.04), com média de 19 mg Kg^{-1} .

Ao relacionar as concentrações de Pb total com as percentagens de matéria orgânica, verifica-se que não há nenhuma correlação ($r = 0,24$) (figura 17). Por outro lado, o Pb total apresenta correlações bem estabelecidas com o alumínio ($r = 0,95$), com o magnésio ($r = 0,97$) e com o ferro ($r = 0,94$), (figuras 18, 19, e 20 respectivamente).

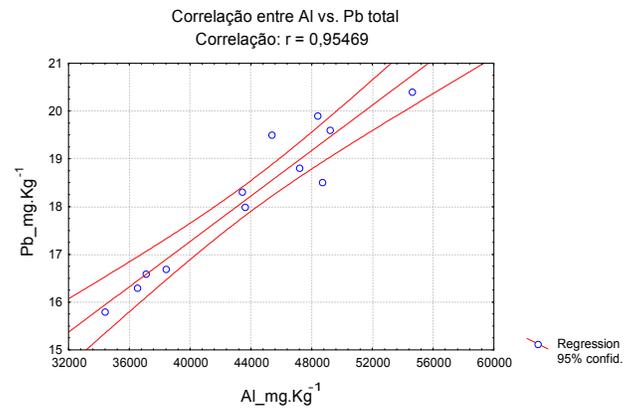
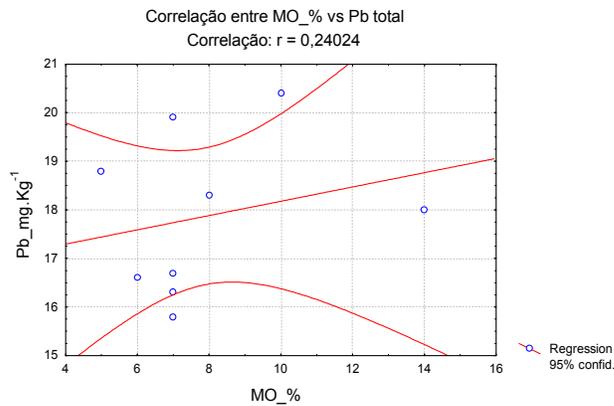


Figura 17 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Pb expressos em mg Kg^{-1} e MO em percentagem.

Figura 18 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

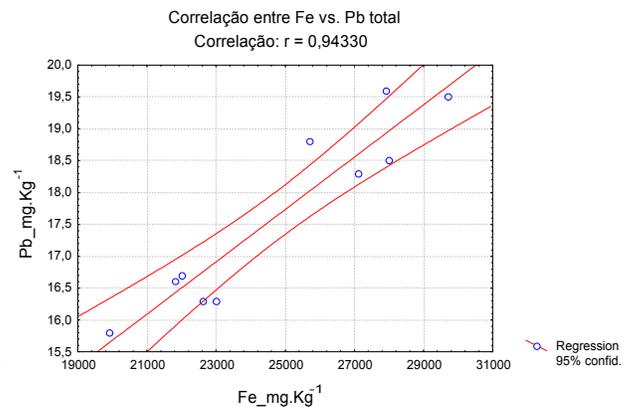
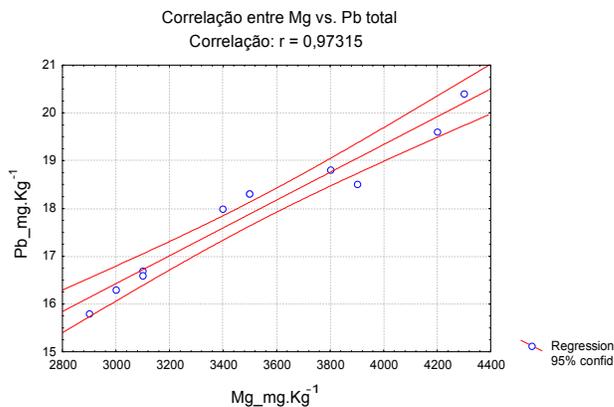


Figura 19 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

Figura 20 – Diagrama mostrando a correlação entre Pb e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

7.2.2 Cobre

Na margem direita do rio Guamá os valores de concentração obtidos para Cu total e parcial apresentam uma grande variação. As amostras de Cu total e parcial apresentam o mesmo comportamento, ou seja, elas evoluem juntas. Percebe-se que o comportamento do Cu é similar ao apresentado pelo Pb anteriormente.

O valor encontrado para Cu total na margem direita do rio Guamá apresenta uma variação de 7 mg Kg^{-1} (Pt.04) a 23 mg Kg^{-1} (Pt.01), com média de 13 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 44,1%). Na fração trocável, observou-se que as amostras Pt.04 e Pt.08 apresentam mínimo de 6 mg Kg^{-1} e Pt.01 máximo 17 mg Kg^{-1} , com média de 9 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 40,7%) (figura 21).

A fig. 21 mostra um padrão de distribuição onde se verifica uma diminuição gradativa das concentrações em direção jusante, tanto na fração móvel quanto na total, a partir do ponto Pt.01, o mais a montante, até os pontos Pt.04 e Pt.05, nas proximidades da desembocadura do rio Aurá seguida de aumento significativo logo abaixo da confluência (Pt.06), e nova diminuição (Pt.07 e Pt.08) e aumento no ponto mais a jusante (Pt.09), como tinha sido constatado no caso do Pb.

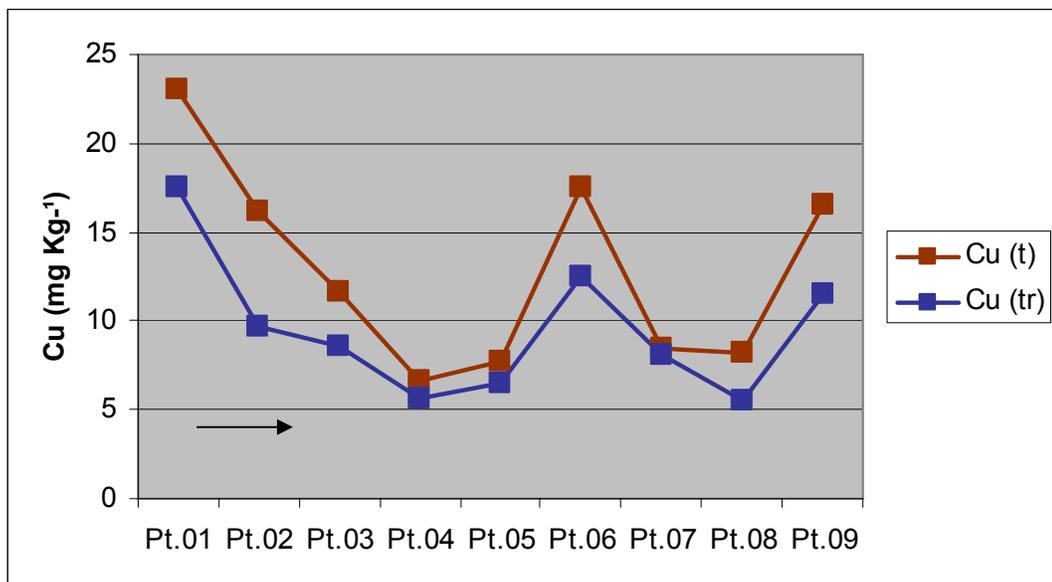


Figura 21 – Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

Quando se relacionam as concentrações de Cu total com as de outros elementos e a matéria orgânica, verifica-se uma boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,80$), (figura 22), e excelentes correlações com o Al ($r = 0,96$), o Mg ($r = 0,95$) e o Fe ($r = 0,98$) (figuras 23, 24 e 25, respectivamente).

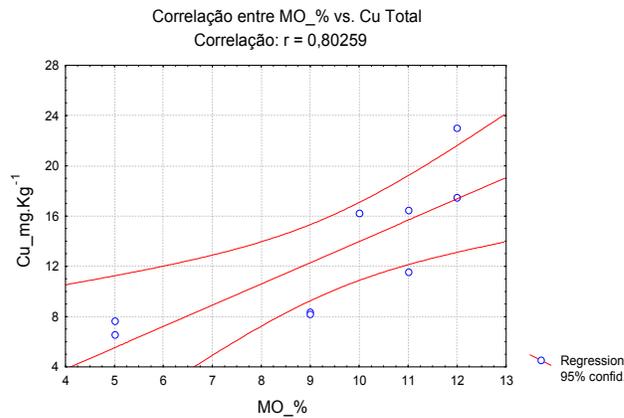


Figura 22 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Cu expressos em mg Kg⁻¹ e MO em percentagem.

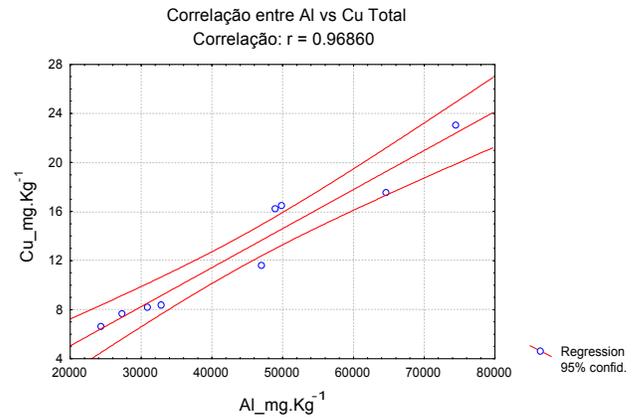


Figura 23 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

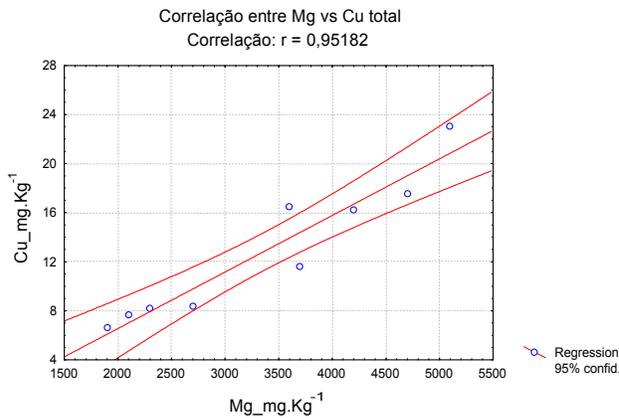


Figura 24 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de expressos em mg Kg⁻¹.

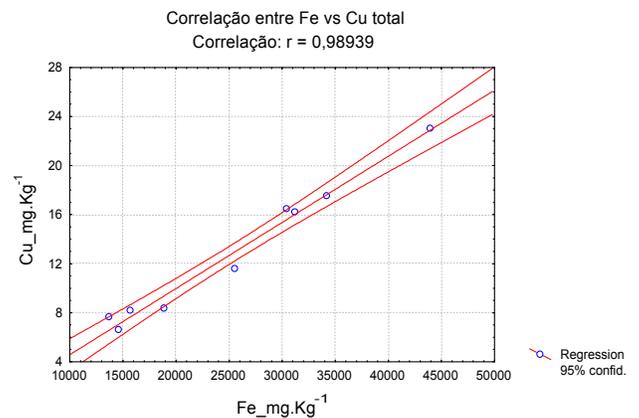


Figura 25 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

À distribuição da concentração de Cu total e biodisponível na margem esquerda do rio Guamá, mostra pequena variação. O comportamento da concentração do Cu na fração total é diferente da fração trocável e também é diferente do comportamento do Pb.

Os valores de concentração encontrados na fração total variam de 9 mg Kg^{-1} (IC.14) a 14 mg Kg^{-1} (C.04, C.08, C.09 e IC.12), com média de 12 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 12,0%). Os valores encontrados na fração trocável foram de 7 mg Kg^{-1} (C.08 e IG.10) a 12 mg Kg^{-1} (C.09), com média igual a 9 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 19,8%). A maior variação de concentração é encontrada entre as amostras a norte das ilhas, no braço principal do rio Guamá e da margem do rio (figura 26), enquanto que as concentrações de Cu nas amostras coletadas pela porção sul das ilhas do Cumbu e Grande, apresentam uma variação menor de Cu total.

A concentração de Cu total neste ambiente variou de 11 mg Kg^{-1} (IG.06) a 14 mg Kg^{-1} (C.04), com média de 12 mg Kg^{-1} (figura 27). As tendências de diminuição e aumento das concentrações em direção a jusante, respectivamente nas amostras coletadas a norte e sul das ilhas, previamente encontradas para o Pb total se repetem no caso do Cu total.

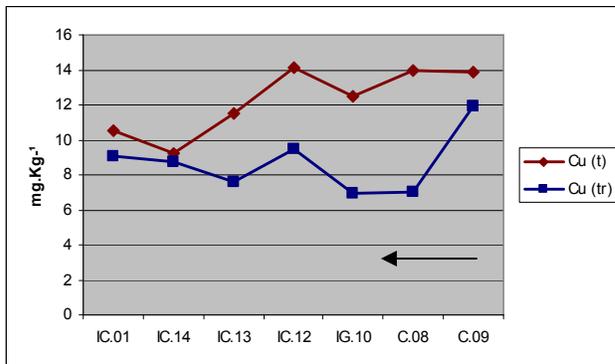


Figura 26 – Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

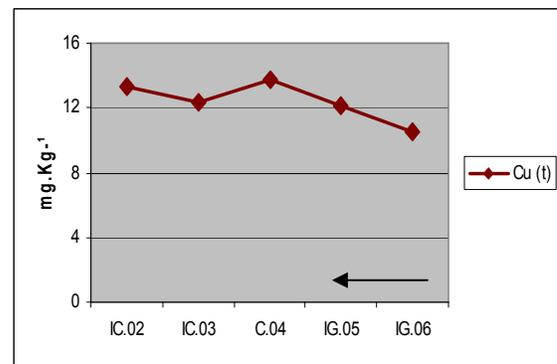


Figura 27 – Diagrama mostrando a distribuição de Cu na fração total (t) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletados ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.

Nas amostras de sedimentos de fundo coletadas na margem esquerda do rio Guamá, observa-se que as concentrações de Cu total apresentam uma baixa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,59$), figura 28. Contudo, algumas boas correlações foram observadas, principalmente com o Al ($r = 0,78$), o Mg ($r = 0,85$) e o Fe ($r = 0,75$), figuras 29, 30 e 31, respectivamente.

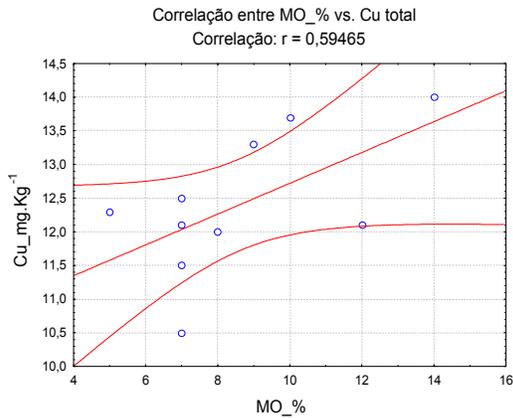


Figura 28 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Cu expressos em mg Kg⁻¹ e MO em porcentagem.

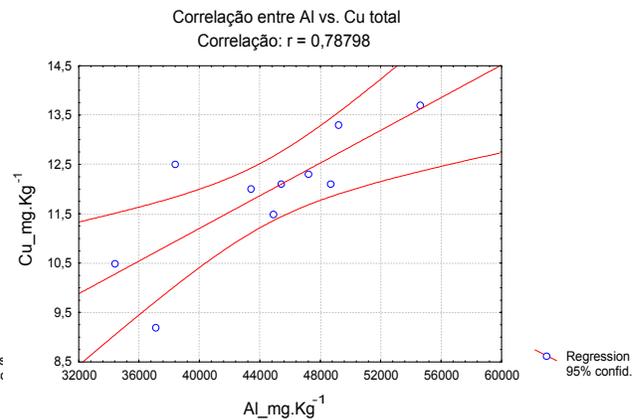


Figura 29 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

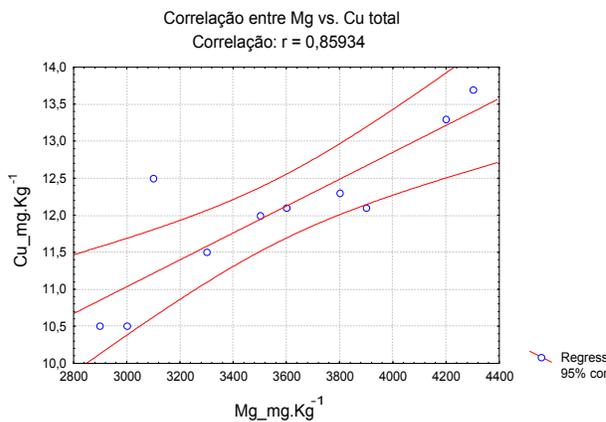


Figura 30 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

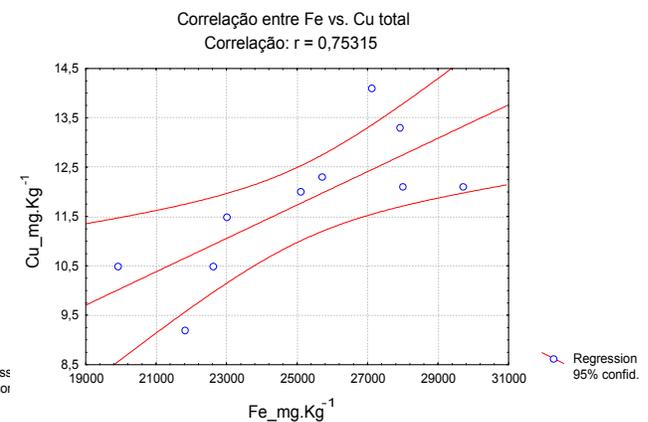


Figura 31 – Diagrama mostrando a correlação entre Cu e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

7.2.3 Crômio

O Crômio das amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá apresenta um comportamento semelhante ao observado para o Pb e Cu. Observa-se novamente uma distribuição similar para a fração total e fração trocável e a mesma variação de concentração do ponto mais a montante até o ponto mais a jusante (figura 32).

A concentração média de Cr total foi de 43 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 36,0%), com valor mais elevado no Pt.01 (69 mg Kg^{-1}) e o mais baixo no Pt.04 (26 mg Kg^{-1}). A fração biodisponível de Cr varia de 11 mg Kg^{-1} (Pt.04) a 33 mg Kg^{-1} (Pt.01), com média de 19 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 38,7%) (Figura 32). Dos metais pesados analisados, o Cr é aquele que apresenta as maiores concentrações e a maior diferença de concentração entre fração total e trocável.

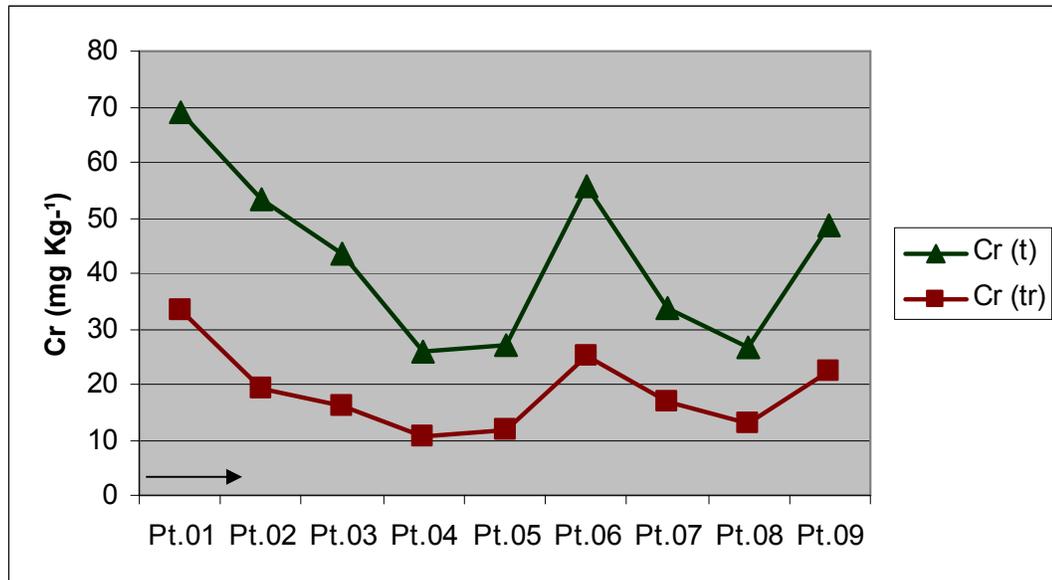


Figura 32 – Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

Ao relacionar as concentrações de Cr total com aquelas dos elementos Al, Mg e Fe e com a matéria orgânica, verifica-se uma boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,82$), (figura 33), bem como, excelentes correlações com o Al ($r = 0,97$), o Mg ($r = 0,98$) e o Fe ($r = 0,99$), (figuras 34, 35 e 36, respectivamente).

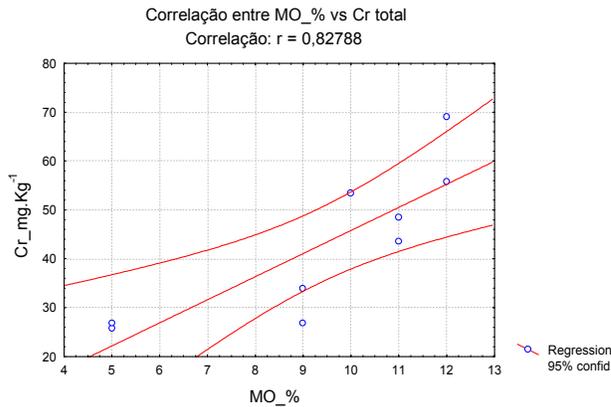


Figura 33 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Cr expressos em mg Kg⁻¹ e MO em porcentagem.

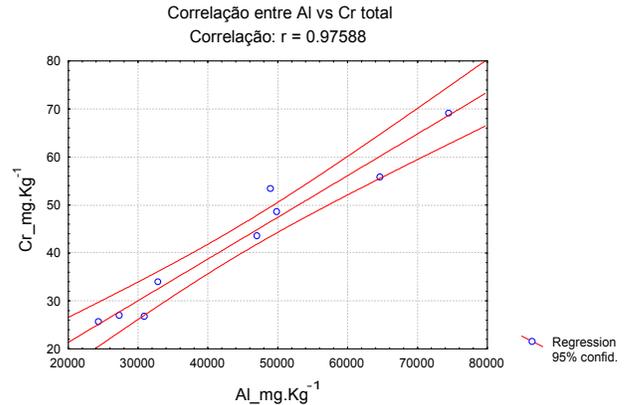


Figura 34 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

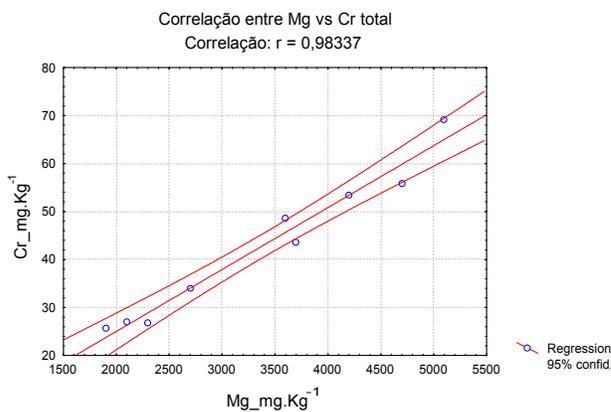


Figura 35 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

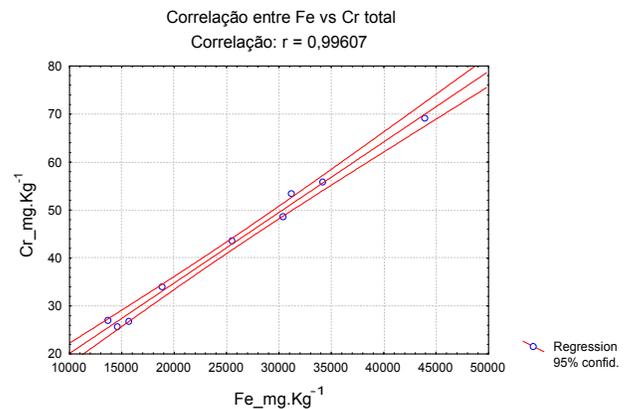


Figura 36 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

Para as amostras da margem esquerda, os valores de concentração total e parcial de Cr apresentam uma distribuição não uniforme, para a fração total e trocável de uma mesma amostra, porém de forma menos acentuada que para o Pb e o Cu, sobretudo no caso das amostras IC.12, IG.10 e C.08. Percebe-se, entretanto, um aumento da concentração nas duas frações do ponto IC.12 à semelhança do que ocorre também para os metais Pb e Cu (tabela 4, figura 37, 38).

As amostras da margem direita apresentam os teores de Cr mais elevados dentre os metais pesados analisados e mostram uma diferença significativa entre fração total e trocável de uma mesma amostra. A concentração mínima de Cr total é de 34 mg Kg^{-1} (IC.01) e a máxima de 56 mg Kg^{-1} (IC.02), definindo uma média de 45 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 13,8%). A fração trocável de Cr apresenta um mínimo de 16 mg Kg^{-1} (IG.10) e máximo de 26 mg Kg^{-1} (IC.03), com média de 21 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 16,8%).

Os teores de Cr apresentam as mesmas tendências de distribuição que os metais Pb e Cu com diminuição e aumento em direção á jusante para as amostras provenientes respectivamente dos lados Norte e Sul das ilhas, porém de forma acentuada (figuras 37 e 38). As amostras do lado sul das ilhas apresentam teores de Cr total que aumentam de 37 mg Kg^{-1} (IG.06) a 56 mg Kg^{-1} (IC.02) em direção a jusante (figura 38) enquanto que as amostras do lado norte das ilhas e da margem do rio possuem concentrações de Cr total que diminuem de 53 mg Kg^{-1} (C.09) até 34 mg Kg^{-1} (IC.01) nessa mesma direção (figura 37).

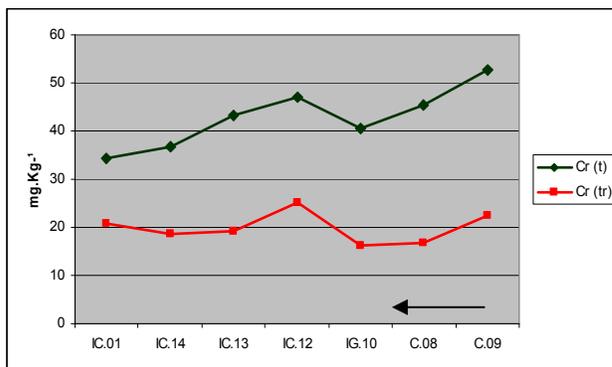


Figura 37 – Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

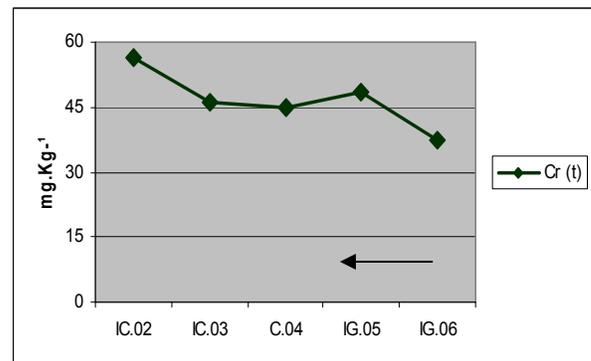


Figura 38 – Diagrama mostrando a distribuição de Cr na fração total (t) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, coletados ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.

Para as amostras da margem esquerda observa-se uma baixa correlação da Concentração total de Cr com a matéria orgânica ($r = 0,40$), (figura 39). Entretanto, percebe-se que essas mesmas concentrações de Cr total apresentam excelentes correlações com os metais alumínio ($r = 0,93$), magnésio ($r = 0,96$) e ferro ($r = 0,94$), (figuras 40, 41 e 42, respectivamente).

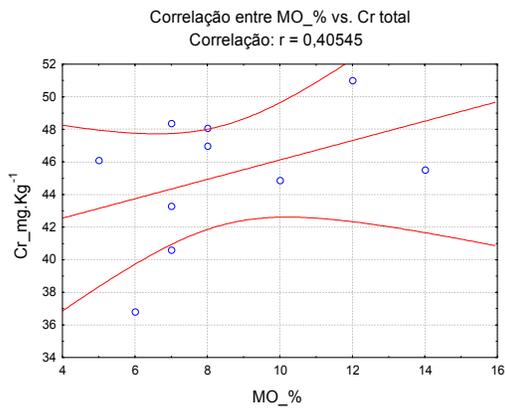


Figura 39 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Cr expressos em mg Kg⁻¹ e MO em percentagem.

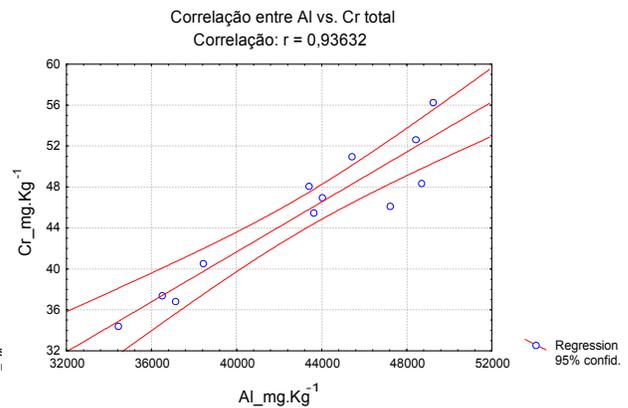


Figura 40 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

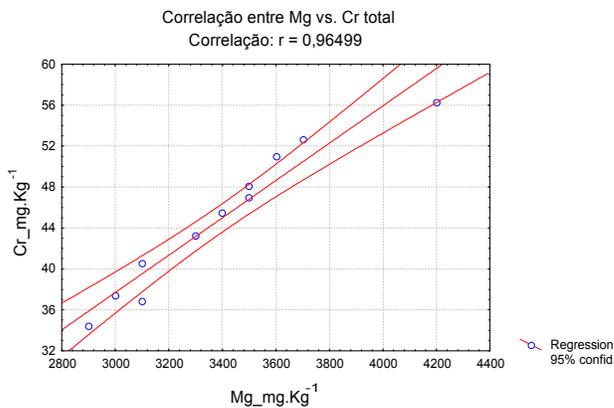


Figura 41 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

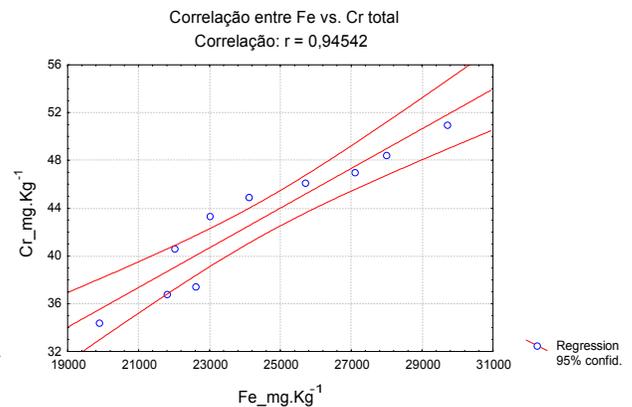


Figura 42 – Diagrama mostrando a correlação entre Cr e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

7.2.4 Níquel

Na amostras provenientes da margem direita do rio Guamá, a distribuição da concentração de Ni é muito parecida com a do Pb e dos demais metais. Os valores observados na fração trocável estão muito próximos da fração total (figura. 43).

A concentração média de Ni na fração total foi de 16 mg.kg^{-1} (desvio padrão: 42,4%), com concentrações variando de 7 mg Kg^{-1} (Pt.04) a 29 mg Kg^{-1} (Pt.01). A média da fração trocável de Ni foi 13 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 52,1%), com o menor teor observado no ponto Pt.04 (6 mg Kg^{-1}) e o maior no ponto Pt.01 (26 mg Kg^{-1}), (figura 43).

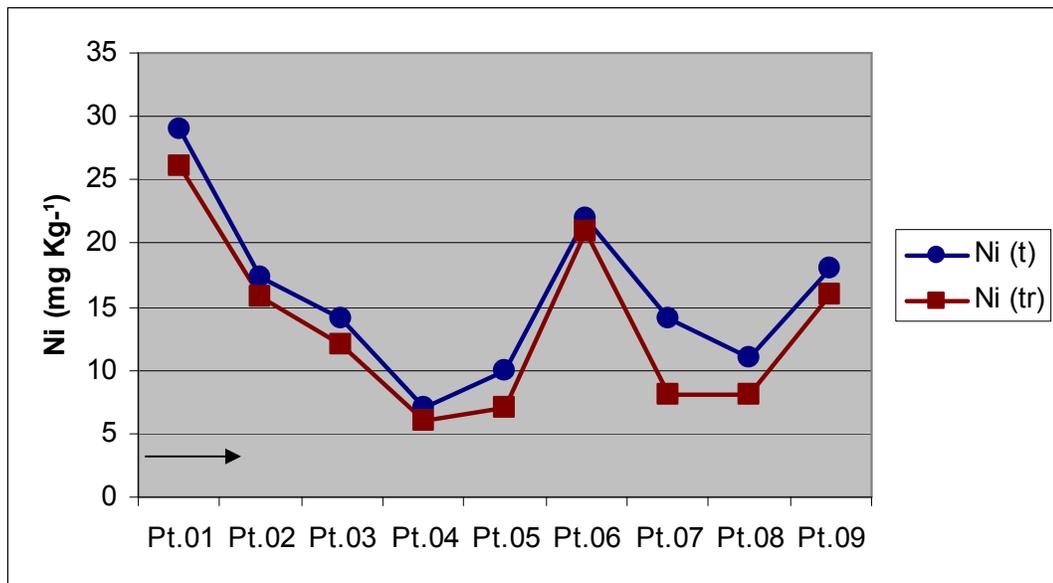


Figura 43 - Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos da margem direita do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente (vazante).

Os valores de concentração de Ni total apresentaram boas correlações com a matéria orgânica ($r = 0,81$), (figura 44), e excelentes correlações com o alumínio ($r = 0,98$), com o magnésio ($r = 0,97$) e com o ferro ($r = 0,98$), (figuras 45, 46 e 47, respectivamente).

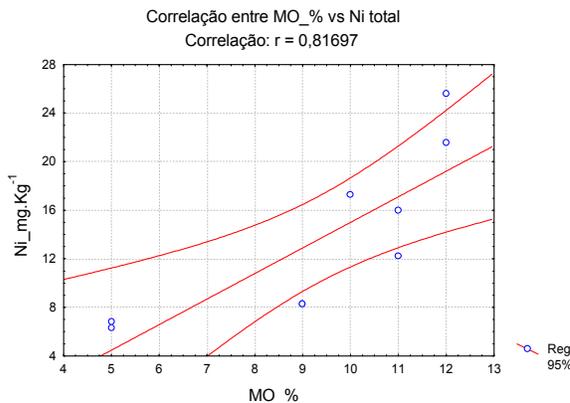


Figura 44 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e MO em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores de Ni expressos em mg Kg^{-1} e MO em percentagem.

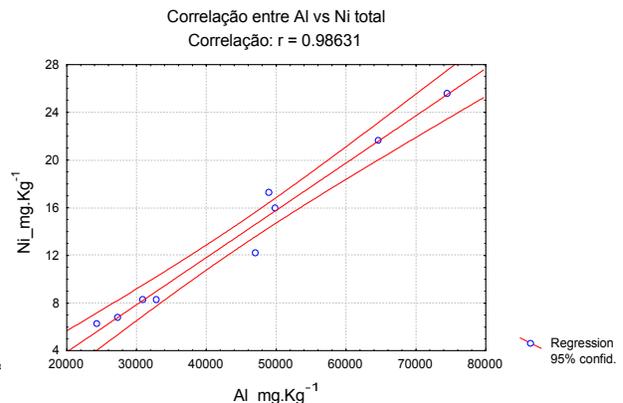


Figura 45 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Al em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

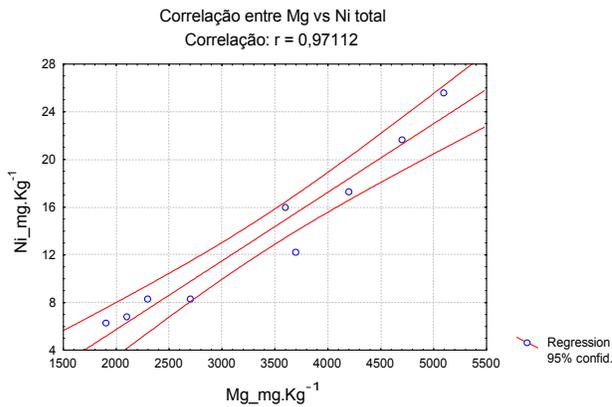


Figura 46 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Mg em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

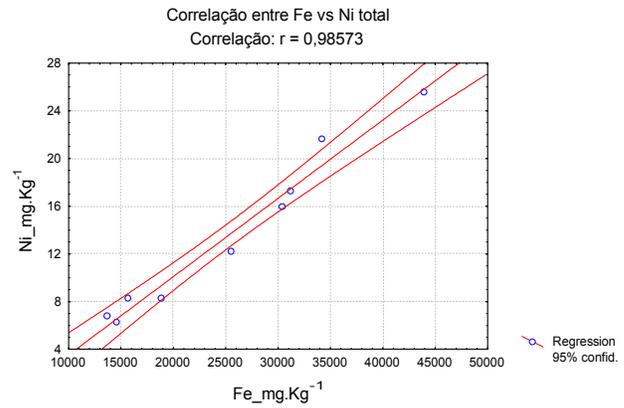


Figura 47 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Fe em amostras de sedimentos da margem direita do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg^{-1} .

Na margem esquerda do rio Guamá, a distribuição da concentração de Ni das amostras apresenta um comportamento que se assemelha ao observado para os metais Pb, Cu e Cr, porém com menor diferença de concentração entre as duas frações total e trocável de uma mesma amostra. Os teores de Ni total variam de 12 mg Kg^{-1} (IG.06) a 21 mg Kg^{-1} (IC.03), com uma média 16 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 14,9%) (tabela 4, figuras 48 e 49). A fração trocável de Ni apresenta concentração máxima nos pontos C.04 e C.09 (16 mg Kg^{-1}) e mínima nos pontos IC.01 e IC.14 (12 mg Kg^{-1}), obtendo com uma média 13 mg Kg^{-1} (desvio padrão: 12,1%), (figura 48).

A figura 48 mostra um padrão de distribuição da concentração de Ni total e trocável similar aos dos metais anteriormente descritos para as amostras do lado norte das ilhas e da margem do rio. Entretanto, a tendência de diminuição das concentrações de Ni em direção a jusante não é evidenciada no caso da fração total já que os teores de Ni total dos pontos mais a montante (C.09) e a jusante (IC.01) permanecem constantes (18 e 17 mg Kg^{-1} , respectivamente).

Para as amostras provenientes do lado sul das ilhas, a tendência de aumento das concentrações em direção a jusante, identificada para os outros metais pesados, é também observada no caso do Ni e de forma mais acentuada (figura 49). A fração de Ni total apresenta teor mínimo de 12 mg Kg^{-1} para o ponto IG.06 e cresce até um valor máximo de 20 - 21 mg Kg^{-1} para os pontos IC.02 e IC.03, e apresentam média de entre todas as amostras de 17 mg Kg^{-1} .

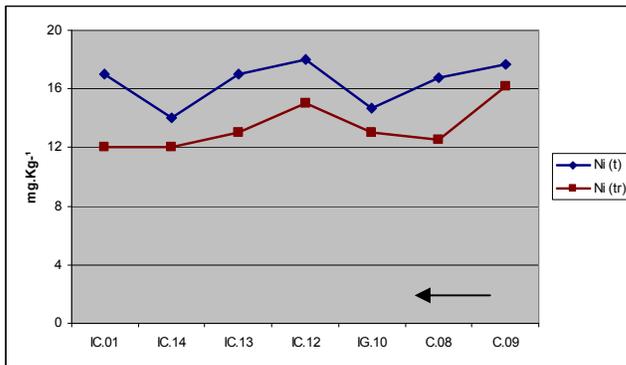


Figura 48 - Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) e trocável (tr) em sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá. A seta indica a direção da corrente.

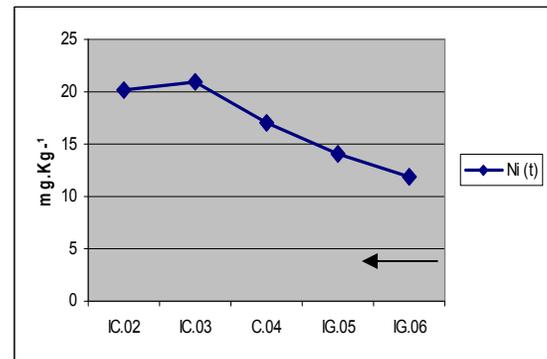


Figura 49 - Diagrama mostrando a distribuição de Ni na fração total (t) em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, coletadas ao sul das ilhas do Cumbu e Grande. A seta indica a direção da corrente.

Ao correlacionar as concentrações de Ni total com a matéria orgânica e outros metais verifica-se que o Ni apresentou correlações apenas razoáveis com matéria orgânica ($r = 0,72$), com o alumínio ($r = 0,79$), com o ferro ($r = 0,73$), figuras 50, 51 e 52. Somente o magnésio apresentou uma boa correlação ($r = 0,88$), figura 53.

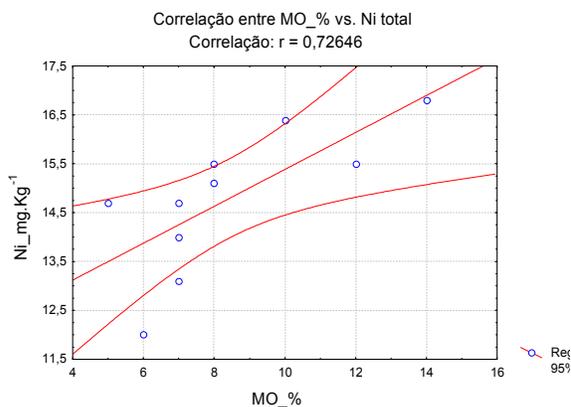


Figura 50 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e MO em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores de Ni expressos em mg Kg⁻¹ e MO em percentagem.

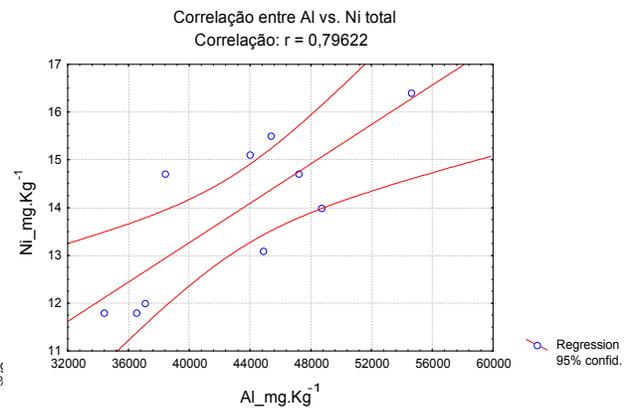


Figura 51 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Al em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

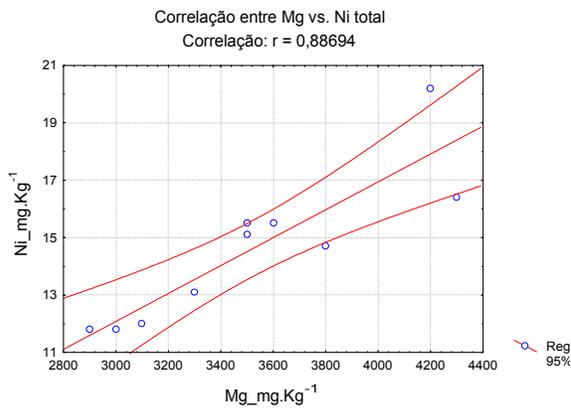


Figura 52 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Mg em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

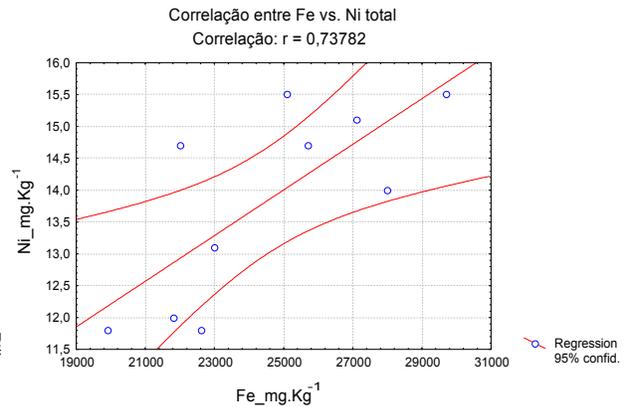


Figura 53 – Diagrama mostrando a correlação entre Ni e Fe em amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá. Valores expressos em mg Kg⁻¹.

A seguir apresenta-se uma recapitulação das principais observações decorrentes dos resultados das análises químicas das amostras de sedimentos fundos das margens esquerda e direita do rio Guamá. A tabela 7 reúne os valores das correlações dos teores de metais pesados com as porcentagens de matéria orgânica e os teores de Al, Fe e Mg.

Tabela 7 – Tabela de valores de correlação dos metais pesados estudados (concentração total) com a M.O, Al, Fe e Mg, respectivamente.

Metal	Margem direita				Margem esquerda			
	M.O ⁸	Al	Mg	Fe	M.O	Al	Mg	Fe
Pb	0,83	0,97	0,99	0,99	0,24	0,95	0,97	0,94
Cr	0,83	0,96	0,98	0,99	0,40	0,94	0,96	0,95
Ni	0,81	0,98	0,97	0,99	0,72	0,80	0,89	0,74
Cu	0,80	0,97	0,95	0,99	0,59	0,79	0,86	0,75

As concentrações de metais pesados tanto na fração total quanto na fração trocável das amostras de ambas as margens do rio Guamá encontram-se na mesma ordem de grandeza, como indicado pelas médias similares, porém, na margem direita, as variações de concentração são muito maiores que na margem esquerda. Isto se repete para os metais Al, Mg e Fe que não apresentam diferenças entre as médias de concentração de cada lado do rio, porém, novamente, com variações maiores na margem direita (tabelas 3 e 4). No caso da matéria orgânica, os

⁸M.O. – matéria orgânica

sedimentos do rio têm quantidades na mesma ordem de grandeza, entretanto com valor médio um pouco maior para as amostras da margem direita (tabelas 5 e 6). Observa-se também uma mesma tendência para ambas às margens do rio à diminuição dos teores de metais pesados na direção a jusante, ou seja, em direção à baía do Guajará. Entretanto, para as amostras do lado sul das ilhas, na margem esquerda, a tendência é a um aumento dos teores na direção a jusante.

O comportamento das concentrações das amostras da margem direita é similar para todos os metais estudados, tanto nas frações total quanto parcial, todos mostrando variações importantes de valores da concentração nas proximidades do rio Aurá, evidenciadas pelos altos valores de desvio padrão (desvio padrão: 36,0 – 52,1 %).

Para a margem esquerda, as amostras apresentam uma distribuição de concentrações mais homogênea, como revelado pelos valores de desvio padrão, menores que na margem direita (desvio padrão: 8,3 – 19,8%). As correlações entre metais pesados e Al, Fe, Mg e MO apresentadas para as amostras desta margem não são tão boas quanto àquelas apresentadas pelas amostras da outra margem, sobretudo no que concerne aos metais Ni, Cu e a matéria orgânica. Observa-se diferenças de comportamento entre as concentrações total e parcial para cada metal pesado.

7.3 –COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Pb.

A determinação da composição isotópica de Pb dos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará, foi realizada para identificar as variações de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, distribuídas nesta região, as quais são geralmente mais sensíveis às variações ambientais, do que as variações de concentração de metais.

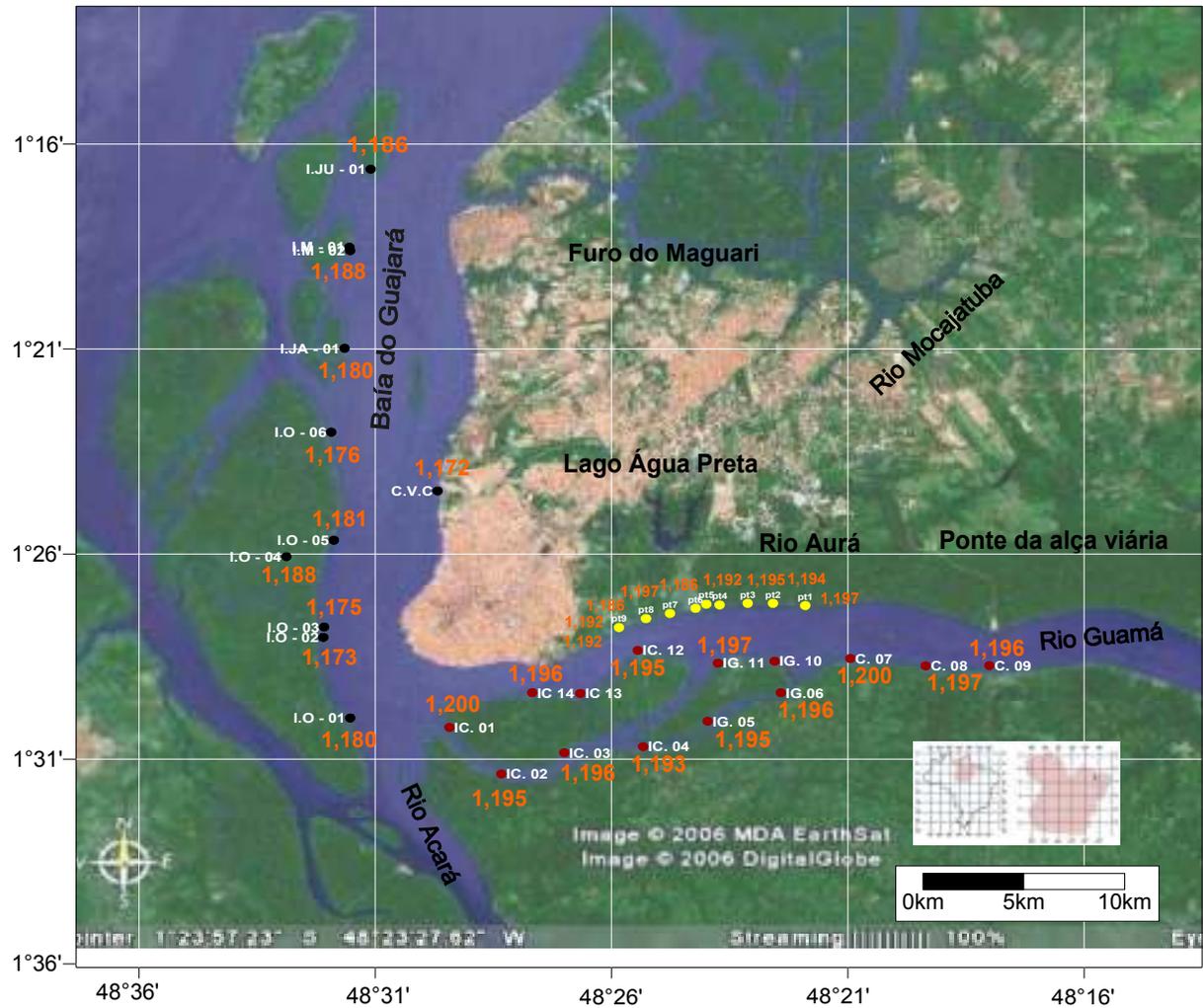
A tabela 8 mostra as razões isotópicas de chumbo determinadas nos sedimentos de fundo do rio Guamá, bem como, da baía do Guajará.

Tabela 8 – Valores das razões isotópicas de Pb dos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.

Margem esquerda do rio Guamá								
Amostras	Pb mg Kg ⁻¹	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
IC.01	16	18,807	0,003	15,674	0,003	39,000	0,003	1,200
IC.02	20	18,742	0,008	15,690	0,007	38,883	0,007	1,195
IC.03	19	18,760	0,007	15,683	0,008	38,831	0,008	1,196
C.04	20	18,696	0,009	15,668	0,010	38,737	0,009	1,193
IG.05	19	18,782	0,008	15,720	0,008	38,974	0,007	1,195
IG.06	16	18,781	0,007	15,700	0,008	38,933	0,007	1,196
C.07	18	18,843	0,006	15,698	0,005	39,033	0,005	1,200
C.08	18	18,817	0,014	15,714	0,015	39,085	0,014	1,197
C.09	20	18,802	0,006	15,724	0,007	39,012	0,008	1,196
IG.11	20	18,793	0,011	15,704	0,011	38,952	0,010	1,197
IC.12	18	18,771	0,011	15,713	0,011	38,968	0,011	1,195
IC.14	17	18,756	0,007	15,685	0,007	38,891	0,007	1,196
Margem direita do rio Guamá								
Amostra	Pb mg Kg ⁻¹	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
Pt.01	23	18,879	0,062	15,772	0,090	39,127	0,120	1,197
Pt.02	20	18,780	0,061	15,734	0,094	38,996	0,127	1,194
Pt.03	16	18,842	0,072	15,773	0,102	39,126	0,127	1,195
Pt.04	11	18,738	0,061	15,723	0,091	38,906	0,120	1,192
Pt.05	11	18,657	0,060	15,726	0,089	38,902	0,119	1,186
Pt.06	21	18,841	0,061	15,742	0,091	39,034	0,121	1,197
Pt.07	13	18,684	0,068	15,758	0,095	38,948	0,126	1,186
Pt.08	11	18,751	0,061	15,728	0,092	38,956	0,122	1,192
Pt.09	18	18,876	0,064	15,771	0,094	39,147	0,122	1,197
Baía do Guajará								
Amostras	Pb mg Kg ⁻¹	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Erro % (1σ)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb
IO-01	30	18,464	0,006	15,652	0,006	38,487	0,006	1,180
IO-02	46	18,414	0,005	15,703	0,005	38,527	0,006	1,173
IO-03	29	18,403	0,005	15,661	0,007	38,430	0,007	1,175
IO-04	28	18,621	0,006	15,668	0,006	38,657	0,006	1,188
IO-05	36	18,515	0,010	15,673	0,012	38,540	0,009	1,181
IO-06	36	18,410	0,013	15,650	0,013	38,381	0,012	1,176
I.Ja-01	43	18,487	0,004	15,662	0,004	38,523	0,004	1,180
I.Mi-01	30	18,614	0,004	15,665	0,004	38,635	0,004	1,188
I.Ju-01	31	18,592	0,005	15,676	0,006	38,630	0,006	1,186
C.V.C	37	18,311	0,006	15,628	0,007	38,262	0,007	1,172

Legenda: Os pontos Pt.01 até Pt.09 foram analisados na UFPA enquanto que os outros foram analisados na USP.
A razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb foi calculada a partir das razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb

As figuras 54 e 55 mostram os pontos de amostragem com suas respectivas razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.



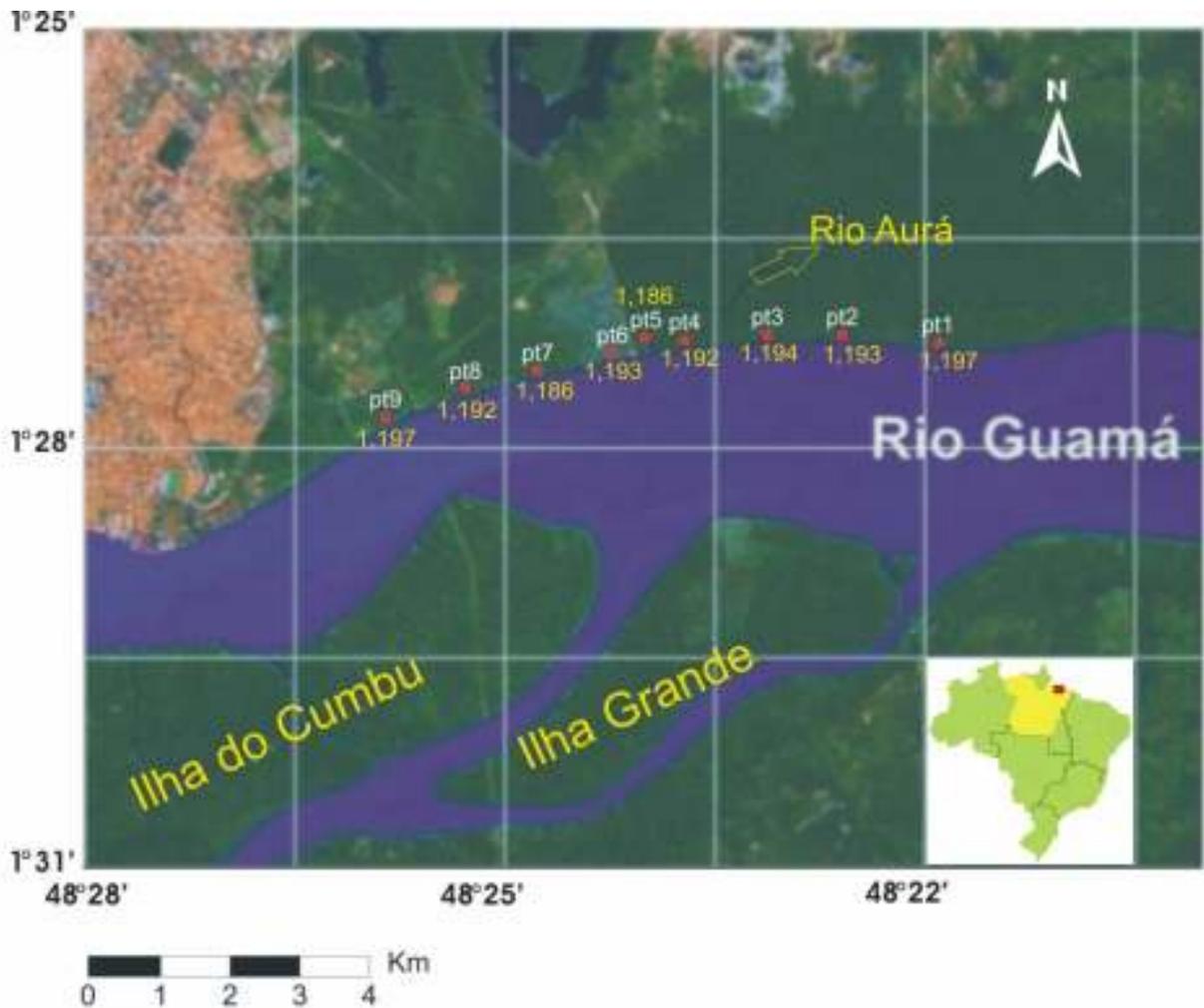


Figura 55 - Distribuição da razão isotópica de Pb atual ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), para as amostras de sedimentos de fundo da margem direita do rio Guamá.

Os resultados isotópicos foram lançados em um diagrama de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. Concentração do metal Pb dos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará (figura 56). Nesse mesmo diagrama foram também incluídos os dados obtidos por Moura et al. (2004) para uma amostra proveniente do Rio Mocajutuba, localizado em um setor de Belém que sofre influências diretas de fontes antropogênicas e que deságua no “furo” do Maguari.

Foram identificados dois grupos de valores diferentes para os dados isotópicos $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de acordo com a distribuição geográfica, e mais alguns valores anômalos. O primeiro grupo corresponde às amostras de ambas as margens do rio Guamá. O segundo grupo às amostras da baía do Guajará. Os valores anômalos foram encontrados em algumas amostras do primeiro

grupo, na margem direita do rio, que correspondem num baixo teor de Pb e num aumento na razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$,

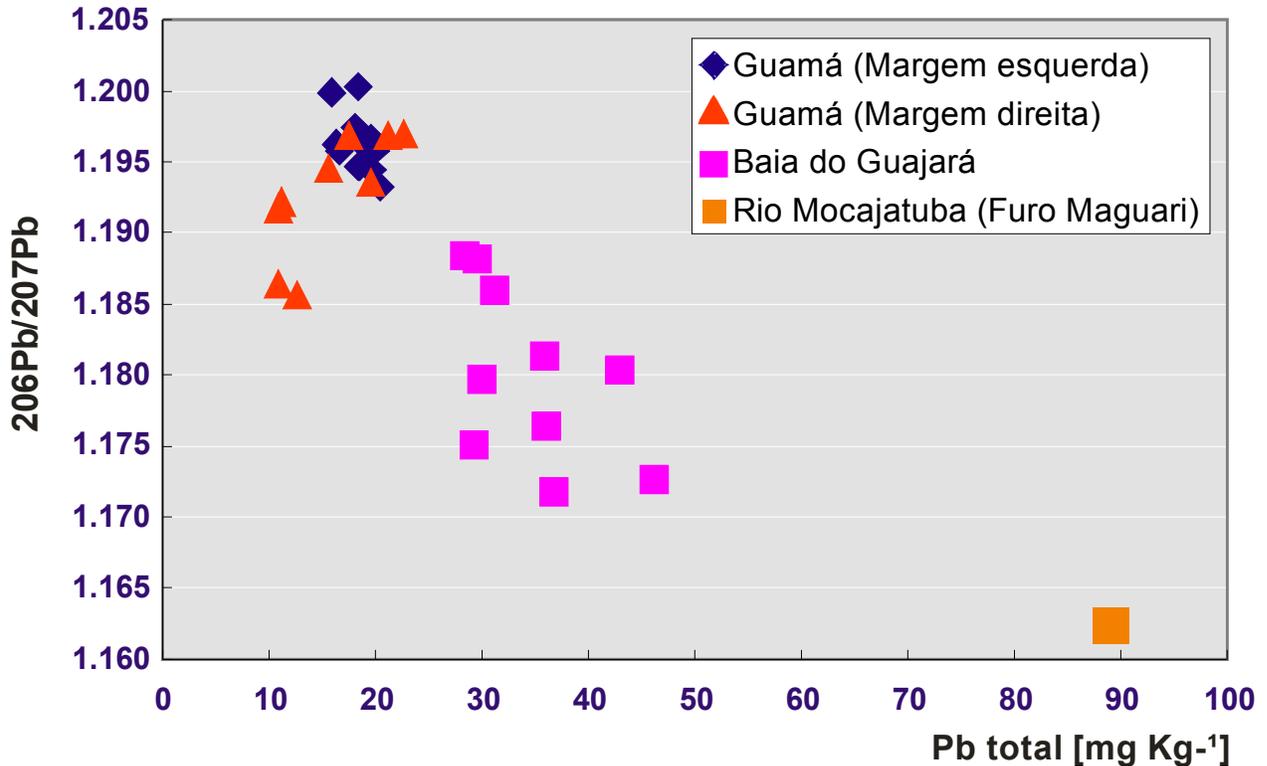


Figura 56 - Diagrama razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) vs. Concentração de Pb, para sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará.

Para as amostras provenientes de sedimentos de fundo das margens direita e esquerda do rio Guamá, os dados isotópicos foram bastante homogêneos e definiram um intervalo entre 1,194 - 1,200 para as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Essas mesmas amostras apresentaram concentrações baixas de Pb, sem grandes variações desses valores (18 a 23 mg Kg⁻¹). No diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $[\text{Pb}]_{\text{total}}$, os pontos definiram portanto um campo bastante homogêneo e restrito para os sedimentos do rio Guamá (figura 56). Na margem esquerda tanto no lado norte quanto ao sul das ilhas todos os valores de composição isotópica pertencem a esse campo, entretanto, na margem direita do rio Guamá observa-se alguns valores que se distingue com razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ um pouco mais baixas, no intervalo de 1,186 - 1,192, para os quatro pontos Pt.04, Pt.05, Pt.07 e Pt.08. Esses mesmos pontos, localizados à proximidade da desembocadura do rio Aurá mostraram

também teores distintos em relação ao conjunto de amostras do rio Guamá, com valores significativamente mais baixos de 11 mg Kg⁻¹ (Pt.04, Pt.05 e Pt.08) a 13 mg Kg⁻¹ (Pt.07).

Nas amostras de sedimentos de fundo coletados na baía do Guajará, foram encontrados variações maiores das razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb e valores mais baixos em relação às amostras do rio Guamá, definindo um intervalo entre 1,172 – 1,188. O menor valor da razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb foi encontrado na amostra CVC, a única localizada na orla de Belém, na desembocadura do canal Val-de-Cans.

No diagrama ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb vs. [Pb]_{total}, os resultados das amostras de sedimentos coletadas na baía do Guajará definiram um campo nitidamente distinto das amostras do rio Guamá com maiores variações de teores e composições isotópicas de Pb. O diagrama evidencia uma correlação negativa entre as concentrações de Pb que aumentam de 28 a 46 mg Kg⁻¹ e as composições isotópicas de Pb que diminuem de 1,188 a 1,172 para a razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb. Observa-se uma tendência dos pontos a se deslocar na direção da amostra do furo Mocajatuba, a qual apresenta teor de Pb de 89 mg Kg⁻¹ e uma composição isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb de 1,162. Como comentado anteriormente, o furo Mocajatuba é um afluente do furo Maguari, sendo localizado no setor nordeste da área metropolitana de Belém, na proximidade da rodovia BR316, principal via de acesso à cidade de Belém, onde a produção de efluentes industriais é elevada (MOURA et al., 2004).

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

8.1 DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS PESADOS E QUALIDADE DOS SEDIMENTOS.

8.1.1 Distribuição das concentrações de metais pesados nos sedimentos do rio Guamá

Para a margem esquerda do rio Guamá, as amostras de sedimentos coletadas ao lado norte das ilhas (Cumbu e Grande) e ao longo da margem do rio, o metal que apresentou maior concentração tanto para a fração total quanto para a fração trocável foi o Cr, seguido na ordem por Pb e Ni e Cu (figuras 57 e 58, respectivamente). A distribuição dos metais apresenta uma leve tendência global à diminuição das concentrações ao longo do rio, mais claramente evidenciada no caso do Cr, do ponto mais a montante ao ponto mais a jusante, possivelmente influenciada pela hidrodinâmica do rio Guamá (efeito conjugado do fluxo natural do rio com maré, macromaré de até 3m; PINHEIRO, 1987).

A distribuição dos teores dos metais pesados estudados, nos pontos de coleta a sul das ilhas do Cumbu e Grande é diferente, com um aumento das concentrações na direção da baía, o que possivelmente deve refletir também os efeitos conjugados da maré com a correnteza do rio, ou seja, ser relacionado a hidrodinâmica do rio Guamá que deve ser um pouco diferente no sul das ilhas do que no leito principal. Neste trabalho não foi confirmado o valor considerado anômalo (54 mg Kg^{-1} em média) para o Pb encontrado por Carvalho (2002) e Pereira (2001) em amostras de sedimentos coletadas ao sul da ilha do Cumbu. Isto sugere que esse valor anômalo tenha sido provocado por uma fonte muito localizada de contaminação talvez pela proximidade do ponto de coleta de uma residência.

A amostragem foi realizada numa escala geográfica relativamente grande, com espaçamento de cerca de 2 km entre os pontos de coleta, e a relativa homogeneidade deve retratar a distribuição natural dos metais pesados no ambiente sem influência antropogênica já que a ocupação humana na margem esquerda do rio é bastante limitada e não há indústrias nesse setor da região metropolitana de Belém.

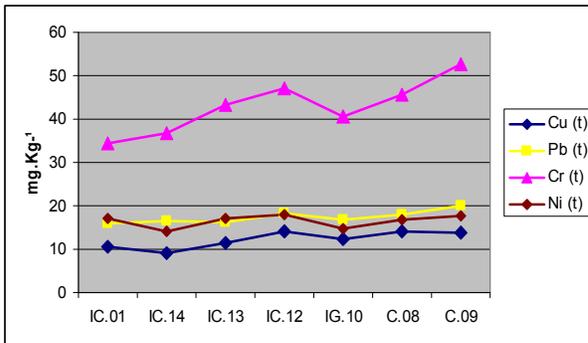


Figura 57 – Distribuição das concentrações totais dos metais pesados da margem esquerda do rio Guamá. Lado norte das ilhas

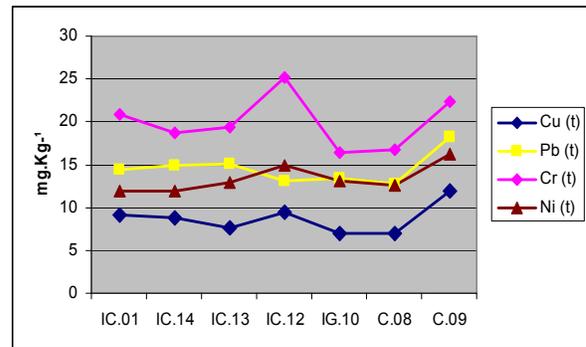


Figura 58 – Distribuição das concentrações parciais dos metais pesados da margem esquerda do rio Guamá. Lado norte das ilhas.

Para os sedimentos coletados na margem direita do rio Guamá, as análises químicas, indicam que o metal que apresentou maior concentração na fração total novamente foi o Cr, seguido na ordem por Ni > Pb e Cu. A mesma ordem foi encontrada também para a fração trocável (figuras 59 e 60, respectivamente). Globalmente as concentrações de metais pesados não diferem significativamente daquelas encontradas na margem esquerda e a mesma tendência que aquela apresentada pelas amostras da margem esquerda ao lado norte das ilhas, na margem do leito principal do rio, de uma leve diminuição dos teores em direção à baía de Guajará pode ser observada, reforçando que esse comportamento que ser atribuído ao fluxo natural do rio.

A grande diferença com a margem esquerda reside na importante oscilação das concentrações de metais pesados no rio, abaixo e acima da confluência com o rio Aurá (ponto Pt.05). Essa variação indica claramente a interferência local desse rio sobre o padrão de distribuição de concentração dos metais relacionados ao fluxo natural do rio Guamá. A possibilidade de uma contribuição do rio Aurá no balanço de concentração de metais pesados nas amostras da margem direita não deve ser descartada, já que esse rio recebe quantidades significativas de um líquido extremamente ácido (chorume), resultante da decomposição do depósito de lixo da cidade de Belém (PIRATOBA MORALES, 2002). Entretanto, o fato dos valores médios dos teores de metais não serem significativamente diferentes daquelas calculadas para as amostras da margem esquerda sugere que as variações sejam resultado de uma redistribuição dos metais sem modificação do balanço global.

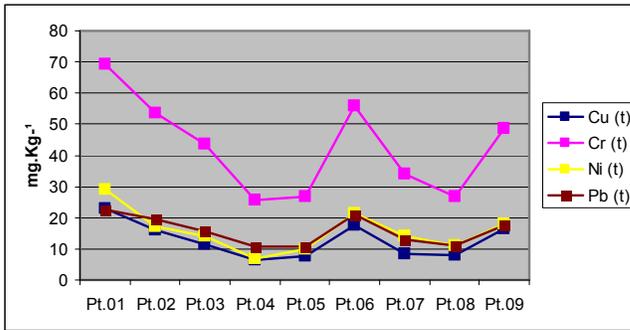


Figura 59 – Distribuição das concentrações totais dos metais pesados da margem direita do rio Guamá.

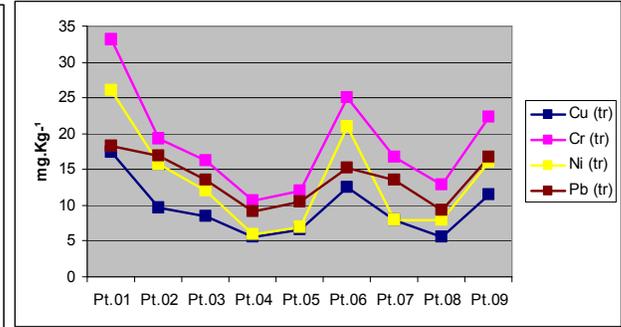


Figura 60 – Distribuição das concentrações parciais dos metais pesados da margem direita do rio Guamá.

Oliveira (1997), em um estudo sobre distribuição de metais pesados nos arredores do depósito de lixo do Aurá, evidenciou teores mais elevados em sedimentos de fundo do rio Aurá nas proximidades do depósito de resíduos sólidos. Em particular, valores de até 164 mg Kg^{-1} foram encontrados para o Cr na fração total, porém essas concentrações diminuem rapidamente logo que se afastam do lixão para valor similar ao das amostras do rio Guamá. Portanto, uma contribuição significativa do rio Aurá nos teores de metais pesados não é claramente evidenciada.

As boas correlações estabelecidas entre a matéria orgânica e os teores de metais pesados da margem direita ($0,80 < r < 0,83$), indicam que devem estar complexados à mesma. O fato das concentrações apresentarem excelentes correlações ($r > 0,95$) com o Al e com o Mg permite dizer, que devem também estar adsorvidos nas estruturas dos argilominerais, sabendo-se que o Mg é um elemento comum dos argilominerais do grupo das esmectitas, um dos argilominerais presentes nas amostras de sedimentos analisadas. Além disso, as excelentes correlações observadas com Fe ($r = 0,99$), possibilitam dizer que, além dos argilominerais, os metais pesados provavelmente podem estar associados a oxi-hidróxidos de ferro, apesar da análise mineralógica ter sido apenas para identificar os argilominerais e não foi objetivo deste estudo procurar investigar a presença de Fe nos minerais na difração de raios-X.

No que concerne às amostras de sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, percebe-se que não há correlação entre os metais Pb e Cr com a matéria orgânica ($0,29 < r < 0,40$) e que, portanto, a mesma não tem um papel significativo na complexação dos metais pesados. No caso do Pb e Cr, as excelentes correlações com Al e Mg e com o Fe ($r > 0,94$), indicam que esses metais devem estar principalmente adsorvidos nas estruturas dos argilominerais e provavelmente em oxi-hidróxidos de ferro. O metais Cu e Ni apresentaram boas correlações com o Al, Mg e Fe

($0,74 < r < 0,89$) indicando novamente que esses metais são principalmente adsorvidos pelos argilominerais e provavelmente por oxi-hidróxidos de ferro, porém a matéria orgânica pode ter tido uma importância um pouco maior que no caso do Pb e Cr já que as correlações apresentam valor um pouco mais alto que no caso de Pb e Cr ($0,59 < r < 0,72$).

Diversos estudos mostram correlações positivas significativas entre os metais traços e o conteúdo de matéria orgânica em amostras de sedimentos de fundo. Borges et al. (2007) mostrou uma correlação negativa, para os teores de metais (Pb, Fe e Cu) e a matéria orgânica. Tais autores relacionaram ao incremento temporário no aporte de matéria orgânica do manguezal para os sedimentos, com uma matéria orgânica lenhosa e provavelmente pobre em metais, causado pela degradação da floresta de manguezal. Todavia, no caso da margem esquerda do rio Guamá, apesar da presença de densa vegetação pouco degradada, não se obteve correlação com a matéria orgânica, pelo menos para Pb, Cr e Cu, e acredita-se que prevaleça a fixação dos metais na estrutura dos argilominerais.

O Pb no meio ambiente apresenta um tempo de residência mais longo comparado à maioria dos outros metais. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, sendo pouco transportado em água subterrânea (ALLOWAY, 1990; USPHS, 1997). Uma fração significativa de Pb insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamentos, como íons sorvidos, pode ser incorporado ao sedimento ou transportado como parte de matéria orgânica. Os fatores que interferem no transporte e na disponibilidade de Pb no solo e/ou sedimento são o pH, a composição mineral do solo, a quantidade e tipo de matéria orgânica, a presença de óxidos de ferro, as características de troca iônica e a quantidade do elemento no solo (ATSDR, 1993; WHO, 1995). Entretanto, o metal Pb apresenta uma afinidade especial com as estruturas dos argilominerais, por causa do seu raio iônico ($1,29 \text{ \AA}$) que é bastante similar ao do K^+ ($1,33 \text{ \AA}$), principal metal incorporado pelos argilominerais (Solomons & Förstner, 1984).

Em sedimentos estuarinos, o Cu liga-se primeiramente a matéria orgânica, a menos que o sedimento seja pobre neste tipo de material. A afinidade de ligação, segundo ATSDR (2004) é na seguinte ordem: hidratos de óxidos de Mn > matéria orgânica > óxidos e hidróxidos de Fe > aluminossilicatos (CARIGNAN; NIAGRU, 1985; FÖRSTNER; WITTMANN, 1983). O metal Cu não apresentou correlação com a matéria orgânica em sedimentos coletados na margem esquerda do rio Guamá, pois é mais provável que ele migre pelo meio ambiente, do que estiver ligado matéria orgânica. No caso dos sedimentos da margem esquerda do rio eles apresentaram

uma afinidade especial com o Fe, com o Al e com o Mg, sugerindo que o Cu esteja associado aos oxí-hidróxidos de ferro ou adsorvido aos argilominerais.

O Cr natural é transportado em rios primariamente em fase sólida (MOORE; RAMAMMORTHY, 1984), conferindo aos seus compostos uma alta persistência no ambiente (Lu, 1996). Parte do Cr pode se manter como material em suspensão e acabar sendo depositado, permanecendo na forma particulada no sedimento em águas superficiais, podendo, sob certas condições ambientais, ser solubilizado e retornar ao meio. A baixa disponibilidade do Cr é devido ao fato de que ele não forma sulfetos solúveis e se complexa com moléculas orgânicas, o que o torna praticamente imóvel (SOUZA; PESTANA; LACERDA, 1986). Segundo Malavolta (1980) a maior parte do Cr não é disponível, pois se acha presente nos compostos insolúveis como óxidos combinados de Fe e Al, bem como, adsorvido as estruturas dos argilominerais isso explica a boa correlação deste metal com o Fe, o Mg e o Al. Explica também a grande diferença encontrada entre os teores na fração total e parcial para todas as amostras e que não foi mostrada pelos outros metais pesados estudados.

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), o Ni é relativamente estável em soluções aquosas e é capaz de migrar. O Ni na fração total apresentou uma excelente correlação com o Fe, e segundo Hem (1970), o Ni é fortemente adsorvido pelo óxido de ferro, formando um composto menos solúvel do que o hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), além disso, o Fe é um poderoso coprecipitante de metais pesados. A afinidade do Ni ao Fe é apresentada nas boas correlações para ambas as margens. Contudo, o Ni também apresenta excelentes correlações com os argilominerais observadas nos valores das correlações com o Al e com o Mg.

Em síntese, na margem esquerda, as correlações entre os metais Pb, Cu e Cr, não existem para a matéria orgânica, ou não é muito boa no caso do Ni, e considera-se que os argilominerais e, possivelmente oxí-hidróxidos de ferro são preponderantes para a fixação dos metais pesados. Na margem direita, as correlações dos metais estudados com Al, Fe, Mg são excelentes e boas com a matéria orgânica, sendo compatíveis com vários estudos anteriores realizados em sedimentos (GIBBS, 1977; FÖRSTNER; WITTMANN, 1983; SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984). Além disso, a melhor correlação observada no caso das amostras de sedimentos da margem direita, apesar das variações mais amplas de concentrações, podem ser influenciada pela diferença na escala da amostragem entre as duas margens.

8.1.2 Distribuição das concentrações totais de metais pesados nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará.

A compilação dos dados de teor de metais pesados obtidos nesse trabalho e de estudos anteriores, realizados nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará mostra que os valores mais elevados dos metais estão localizados na baía e, localmente, na margem direita do rio Guamá, próximo à desembocadura do rio Aurá. O padrão de distribuição dos metais pesados, tanto na baía do Guajará quanto no rio Guamá, sugere que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas aos canais que conduzem esgoto *in natura* para a baía e para o rio. O padrão sugere que a baía funciona como sumidouro de metais pesados naturais e antropogênicos, na medida em que recebe a carga sedimentar do rio Guamá e rio Pará, além é claro, da carga dos canais menores que cortam a cidade de Belém e recebe o esgoto *in natura* produzido pela cidade. A distribuição das concentrações dos metais pesados na baía do Guajará e no rio Guamá demonstra claramente que há um aumento das concentrações na baía, enquanto que, no rio Guamá os valores das concentrações são mais baixas. Tais comportamentos estão apresentados nas figuras 61, 62, 63 e 64. Esses valores representam os dados de teores de metais compilados, que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho e que foram sumariamente apresentados na figura 5. Deve-se denotar que nestas figuras não aparece o valor anômalo para o teor de Pb encontrados por Carvalho (2002) e Pereira (2001), ao sul da ilha da Cumbu.

Nestas figuras as amostras (B1 a B12) foram analisadas em por Pereira (2001), enquanto, que Carvalho (2002), analisou as amostras de sedimentos correspondentes de U2 a U10. Saraiva (no prelo) analisou as amostras de sedimentos de fundo das ilhas correspondentes ao estuário Guajará. As demais foram analisadas neste trabalho.

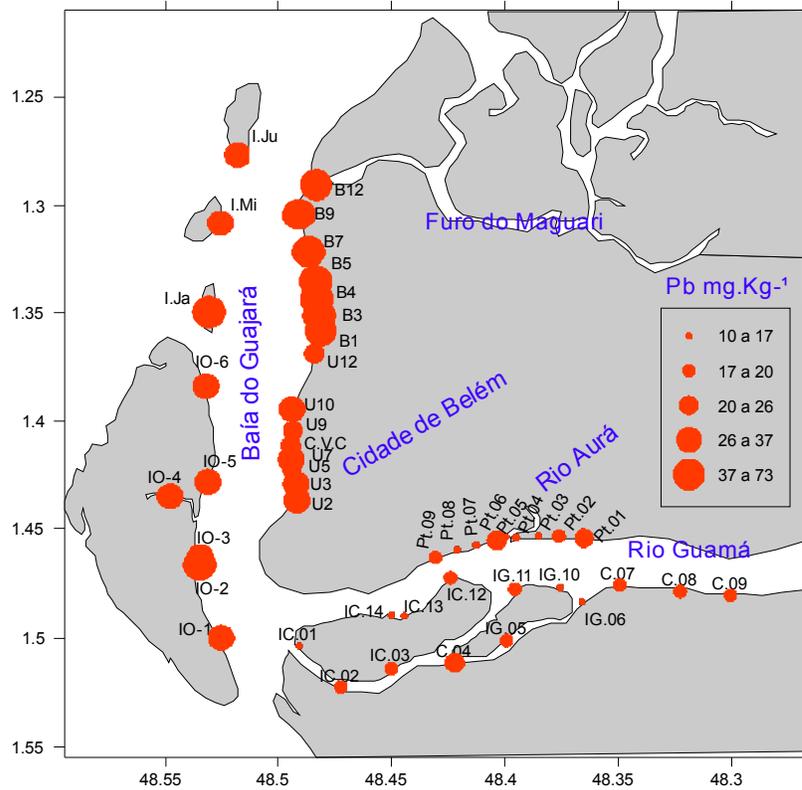


Figura 61 - Distribuição de Pb total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.

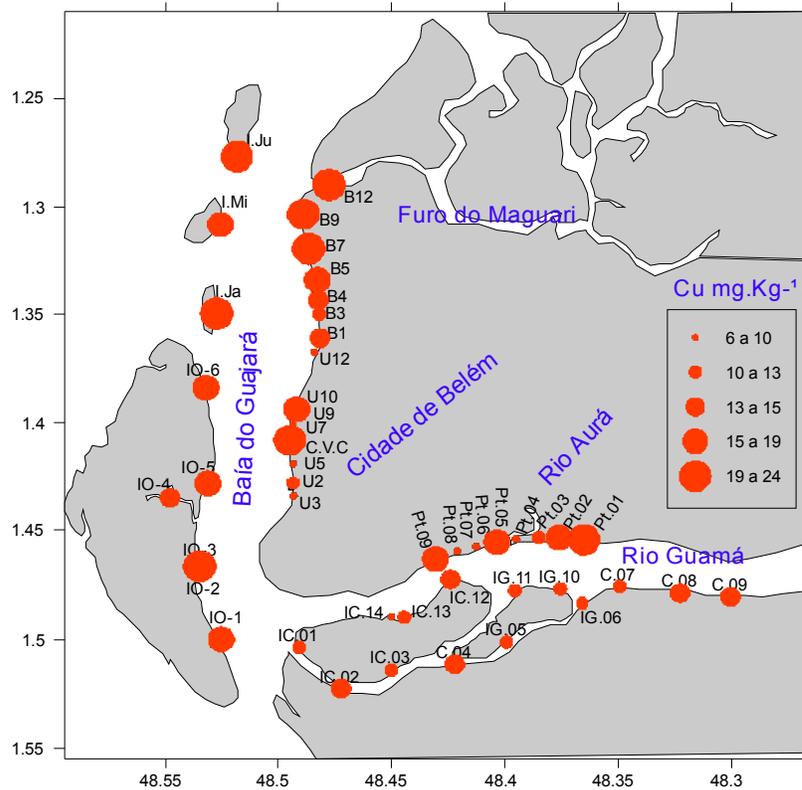


Figura 62 – Distribuição do Cu total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.

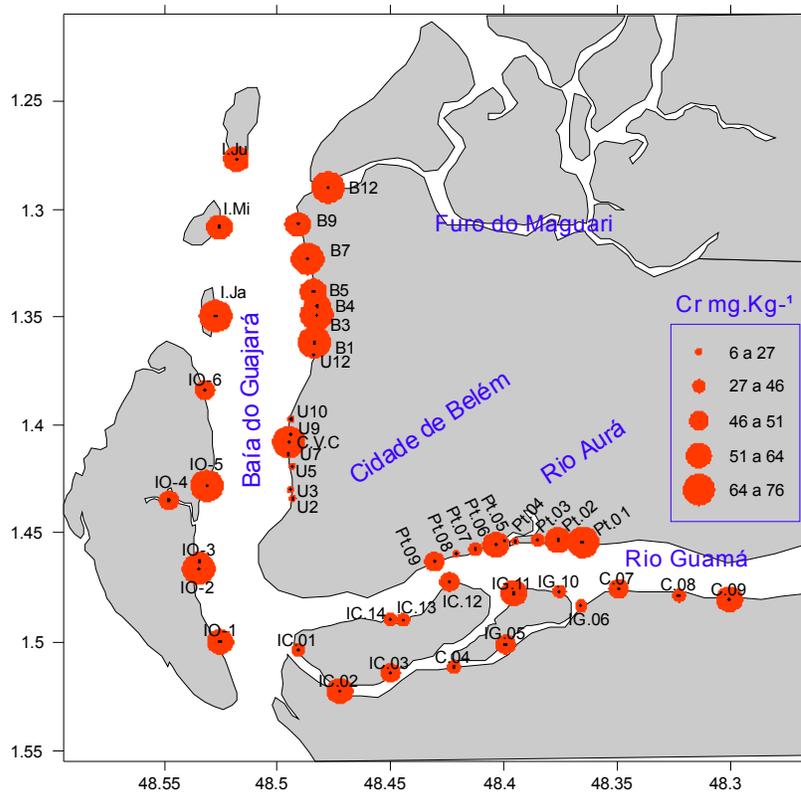


Figura 63 - Distribuição de Cr total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.

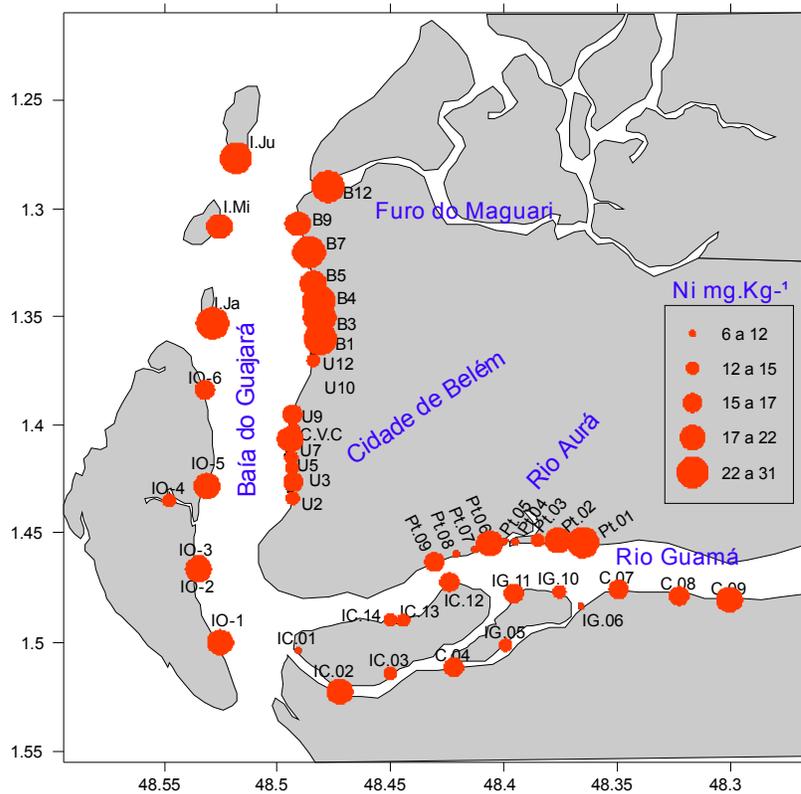


Figura 64 - Distribuição de Ni total nos sedimentos de fundo do rio Guamá e da baía do Guajará.

8.1.3 Qualidade dos sedimentos.

A tabela 9 mostra os valores guias TEL e PEL, indicadores de qualidade de sedimentos estabelecidos pela NOAA-EPA, encontrados nas tabelas de “*Screening Quick References Tables*” - SQuiRTs para sedimentos de fundos de água doce (NOAA-EPA, 2006), comparados aos valores máximos das concentrações totais dos metais pesados da área de estudo.

Observa-se que os teores máximos de Pb, para as duas margens, estão muito aquém dos valores estabelecidos para o TEL e, conseqüentemente do PEL. O metal Cu também apresenta valores máximos, bem inferiores ao valor do TEL e do PEL. No caso desses dois metais, pode-se considerar que não apresentam nenhum risco, no momento, para o ecossistema do rio Guamá, ou seja, os mesmos não devem provocar nenhum efeito adverso aos organismos aquáticos desse setor do sistema hidrográfico da região metropolitana de Belém.

Os valores máximos encontrados para Cr para ambas as margens estão entre o intervalo do TEL e do PEL, assim como os valores médios (45 mg Kg^{-1}). Isto sugere que a área já pode representar um risco possível para os organismos aquáticos, podendo ocorrer efeitos biológicos adversos nos organismos bentônicos deste rio. Esses resultados indicam que a área merece ser melhor investigada no que diz respeito ao metal Cr, sobretudo para identificar se os valores acima do TEL são de origem natural ou se indicam uma influência antrópica no sistema hidrográfico do rio Guamá. O fato das amostras localizadas no lado sul das ilhas, na margem esquerda do rio, portanto afastada da influência direta das atividades urbanas, apresentaram valores similares às da margem direita, já urbanizada, favorece a hipótese de origem natural para os teores de Cr.

Para o Ni, os valores máximos encontram-se igual (margem esquerda) ou superior (margem direita) ao valor de TEL, apontando para possíveis riscos para os organismos aquáticos. Entretanto, os valores médios das amostras das duas margens direita e esquerda (16 mg Kg^{-1}) ainda estão abaixo do valor do TEL. É provável que esses valores de concentração de Ni sejam também de origem natural, sem influência significativa de ações antrópicas.

Tabela 9 – Valores máximos de concentrações totais das margens direita e esquerda do rio Guamá comparados aos valores guias de qualidade de sedimentos.

Rio Guamá	Concentração total de metais (mg Kg ⁻¹)			
	Pb	Cu	Cr	Ni
Margem direita	23	23	69	26
Margem esquerda	20	14	53	18
Valores Guias de Qualidade de Sedimentos				
TEL⁹	35	36	37	18
PEL¹⁰	91	197	90	36

A tabela 10 resume os valores de teores de metais Pb, Cu, Cr e Ni do TEL e do *background* mundial, e aqueles encontrados em diversas áreas sob influência direta das atividades domésticas e industriais da região metropolitana de Belém (baía do Guajará, orla de Belém, rio Aurá), ou um pouco mais afastadas (margem esquerda do rio Guamá, ilha de Cumbu), no estuário do rio Maracanã, na região nordeste do Estado do Pará, em uma área que não apresenta interferência de atividade antrópica.

⁹TEL: *Threshold effect level*

¹⁰PEL: *Probable effect level*

Tabela 10 – Valores mínimo e máximo dos teores totais de Pb, Cu, Cr e Ni, encontrados em sedimentos de fundo de diversos setores da região metropolitana de Belém e de uma área estuarina afastada de atividades antrópicas (estuário do rio Maracanã), comparados com os valores SQiRTs estabelecidos pela NOAA-EPA (valores expressos em mg Kg⁻¹) e os valores de *Background* mundial encontrados para folhelhos e argilas.

Setor	Pb	Cu	Cr	Ni
Margem esquerda do rio Guamá ⁽¹⁾	16-20	9-14	34-56	12-21
Orla de Belém - Margem direita do rio Guamá ⁽¹⁾	11-23	7-23	26-69	7-29
Orla de Belém - Estação das Docas (baía de Guajará) ⁽²⁾	31-50	13-19	56-76	25-54
Orla de Belém - Distrito de Icoaraci (baía de Guajará) ⁽³⁾	41-90	11-21	57-75	19-30
Ilha do Cumbu (rio Guamá) ^(2,3)	45-72	8-17	14-53	28-46
Região das ilhas (baía do Guajará) ⁽⁴⁾	28-46	12-21	48-70	13-25
Sedimentos do rio Aurá (próximo ao depósito de lixo) ⁽⁵⁾	6-13	13-185	35-82	34-59
Sedimentos do rio Aurá (afastado do depósito de lixo) ⁽⁵⁾	6-7	12-52	45-71	33-48
Estuário do rio Maracanã (Nordeste do Pará) ⁽⁶⁾	42-48	17-21	126-152	44-53
TEL ¹¹ ⁽⁷⁾	35	36	37	18
<i>Background</i> mundial de folhelhos e argilas ⁽⁸⁾	20	45	90	68

Referências: 1- Este trabalho; 2- Pereira (2001); 3- Carvalho (2002); 4- Saraiva (no prelo); 5- Oliveira (1997); 6- Delfino (2006); 7- NOAA-EPA (2006); 8- Turekian & Wedepohl (1961).

Percebe-se a partir desta tabela que os valores encontrados por Carvalho (2002) e Pereira (2001) na orla de Belém da baía de Guajará, entre a Estação das Docas (antigas docas na área central de Belém), até as proximidades do Distrito de Icoaraci, em áreas com lançamento de esgoto sanitário *in natura* e atividades industriais, respectivamente, são superiores ou iguais àqueles encontrados na orla de Belém da margem direita do rio Guamá, próximos a desembocadura do rio Aurá e sistematicamente superior àqueles encontrados na margem esquerda do rio Guamá e no entorno das ilhas do Cumbu e Grande. Isto demonstra claramente o aumento das concentrações na baía do Guajará, provocado pela atividade antrópica, e que, por enquanto, o rio Guamá apresenta ainda baixas concentrações dos metais, mesmo na orla de Belém. Apesar de existirem valores extremamente elevados nos sedimentos de fundo do rio Aurá de Cr, Cu e Ni,

¹¹TEL: *Threshold effect level*.

próximos ou superiores ao valor do PEL, portanto, diretamente relacionados à influência do depósito de lixo, esses valores diminuem muito rapidamente à medida que o rio se afastam do depósito de lixo e não provoca nenhum aumento aparente dos teores dos metais quando se aproxima da desembocadura no rio Guamá (OLIVEIRA, 1997).

Na margem oeste da baía do Guajará (setor das ilhas), os valores de concentração de metais encontrados por Saraiva (no prelo) encontram-se entre os valores do TEL e PEL, indicando que, provavelmente, já está ocorrendo uma influência da atividade industrial e urbana da cidade que despeja diariamente uma quantidade considerável de efluente na baía, e que poderá provocar, no futuro, um aumento da toxidez para os organismos bentônicos no sistema hidrográfico da baía como um todo.

Na região Nordeste do Pará, o estuário do rio Maracanã a cerca de 150 km de Belém, em contato direto com o oceano constitui uma área considerada praticamente isenta de contribuição antrópica. Os dados de teores de metais pesados nos sedimentos de fundo mostram valores elevados, excetuando o Cu, geralmente superior àquelas encontradas nos sedimentos do rio Guamá, sobretudo no caso de Cr e Ni (DELFINO, 2006). Mesmo estando acima do TEL ou até do PEL no caso de Cr e Ni, os teores observados provavelmente refletem a qualidade dos sedimentos da região, em condições naturais e a contribuição da geologia local (DELFINO, op.cit.). A comparação com os resultados do rio Guamá evidencia as diferenças de hidrodinâmica do sistema hidrográfico da região do Nordeste do Pará e a dificuldade de estabelecer um valor regional para o *background* de metais pesados.

Finalmente, quando se compara os teores médios de concentração de Pb_{total} , Cu_{total} , Cr_{total} e Ni_{total} das margens direita e esquerda do rio Guamá, com valores considerados de *background* mundial de folhelhos e argilas de Turekian e Wedepohl (1961), característicos para áreas poluídas ou não, observa-se que os teores médios encontram-se próximo ao valor, para concentrações de metais pesados de sedimentos aceitáveis para áreas não poluídas (tabela 10).

Na tabela 11, os teores médios de concentração de $Pb_{parcial}$, $Cu_{parcial}$, $Cr_{parcial}$ e $Ni_{parcial}$ das margens direita e esquerda do rio Guamá, são comparados com a concentração média encontrada em sedimentos de fundo de diversos setores como a orla de Belém na baía de Guajará (CARVALHO 2002; PEREIRA, 2001,), o rio Aurá em áreas próximas e afastadas do depósito de lixo (OLIVEIRA; 1997), uma área que não recebe influência antrópica no Lago Água Preta (CARVALHO, op.cit.), observa-se que os valores são próximos, porém são bem inferiores ao

valor médio encontrado por Carvalho (2002) em uma área que sofre interferência antropogênica (Orla de Belém – baía do Guajará). Não foram constatadas diferenças notáveis dos teores da fração trocável dos metais, excetuando o Pb que apresenta valores médios significativamente maiores para os sedimentos da orla de Belém na baía do Guajará. Os valores são também similares aos valores médios de fração trocável dos metais pesados encontrados para os sedimentos de fundo do estuário do rio Maracanã-PA, caracterizados como valor de *background* para aquela região (DELFINO, 2006).

Tabela 11 – Média e intervalo das concentrações parciais (trocável ou biodisponível) de Pb, Cu, Cr e Ni, encontrados em sedimentos de fundo de diversos setores da região metropolitana de Belém e do estuário do rio Maracanã (valores expressos em mg Kg⁻¹).

Setor	Pb _{parcial}	Cu _{parcial}	Cr _{parcial}	Ni _{parcial}
Margem esquerda do rio Guamá ⁽¹⁾	15	9	21	13
Orla de Belém - Margem direita do rio Guamá ⁽¹⁾	14	9	19	13
Orla de Belém - Estação das Docas (baía de Guajará) ⁽²⁾	23	9	9	13
Orla de Belém - Distrito de Icoaraci (baía de Guajará) ⁽³⁾	59	8	10	4
Sedimentos do rio Aurá (próximo ao depósito de lixo) ^{(4)*}	nd	2-7,5	0,4-6	8-13
Sedimentos do rio Aurá (afastado do depósito de lixo) ^{(4)*}	nd	5-19	5-7	7-10
Lagoa Agua Preta ⁽⁵⁾	18	6	12	7
Estuário do rio Maracanã (Nordeste do Pará) ⁽⁶⁾	14	7	20	8

nd: Não determinado. *: intervalos de valores

Referências: 1- Este trabalho; 2- Pereira (2001); 3- Carvalho (2002); 4- Oliveira (1997); 5- Carvalho (2001); 6- Delfino (2006).

8.2 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE Pb.

O estudo da composição isotópica de Pb, no rio Guamá e na baía do Guajará, permitiu definir dois grupos de dados bastante distintos, sendo um com concentrações e composição isotópica homogêneas, característicos das amostras do rio Guamá e um outro, na baía de Guajará, com valores de concentração mais heterogêneos e com variação significativa de composição isotópica em função da concentração.

No rio Guamá as análises mostraram baixos teores de Pb, mesmo com uma possível ação antrópica limitada nesse setor da região metropolitana de Belém, por causa do depósito de lixo do Aurá (margem direita). A razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em torno de 1,20 representa, portanto, um valor de Pb de origem geogênica (natural), que não apresenta influência por algum componente antropogênico.

Essa assinatura isotópica de Pb em torno de 1,20 é um valor geralmente admitido como sendo aquele do Pb ambiente de origem geogênica (BOLLHOFER; ROSMAN, 2000; GIOIA, 2004). Em particular na região de Belém, estudos anteriores também apontaram um valor similar de 1,20 para o Pb natural, o qual também foi obtido em amostras de sedimentos do rio Guamá (MOURA et al. 2004). Esses autores obtiveram valor de composição isotópica de Pb em torno de 1,198 para amostras coletadas na desembocadura do Maguari, que deságua na baía do Guajará, como mostra a figura 53, sendo também considerados como valores de Pb sem influência antropogênica. Os resultados obtidos para o rio Guamá, sobretudo na margem esquerda, área preservada com bastante vegetação e sem influência antrópica notável, reforça a proposta deste valor de 1,20 para o Pb natural do sistema hidrográfico de Belém. Sendo assim, as amostras do rio Guamá que apresentaram sistematicamente razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em torno de 1,20, sobretudo na margem esquerda do rio, podem ser consideradas como isentas de influência antropogênica. A concentração média e bastante homogênea de Pb dessas amostras, com valores entre 17 de 18 mg Kg^{-1} pode ser então considerada como representativa do *background* desse metal para o sistema hidrográfico de Belém. Esse *background* é inferior ao valor médio de concentração de Pb de 45 mg Kg^{-1} encontrado por Delfino (2006) na região estuarina do rio Maracanã, considerada como desprovida de ação antrópica. Essa diferença mostra que existem variações na taxa de acumulação de Pb geogênico em sedimentos de fundo, em função das condições ambientais, independentemente das contribuições antropogênicas.

O alto valor de Pb (72 mg Kg^{-1} de Pb na fração total), previamente encontrado no lado sul da ilha do rio Guamá e considerado anômalo por Carvalho, (2002) e Pereira, (2001) não foi evidenciado nesse estudo, já que a principal característica foi de uma distribuição bastante homogênea para o teor de Pb, com valor muito mais baixo do que apresentado por esses autores. Além disso, não foi constatada nenhuma diferença na composição isotópica de Pb das amostras desse mesmo setor analisadas neste trabalho em relação com as outras amostras da margem esquerda do rio Guamá. Dessa forma, como já tinha sido comentado, os dados anteriores podem

representar fontes de Pb muito localizadas com introdução significativa de Pb no ambiente, talvez devido à proximidade de residências no ponto de amostragem. Como não foram realizadas análises isotópicas de Pb nessa amostra anômala, não se pode confirmar uma contribuição antrópica desse metal para explicar as altas concentrações, e a hipótese de ser consequência de um problema analítico não pode ser totalmente descartada.

Na margem direita do rio Guamá, a maioria das amostras apresentou valores de Pb que estão de acordo com os dados da margem esquerda em termos de concentração ($\approx 20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb na fração total) e composição isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,20$). Entretanto, valores divergentes foram detectados em quatro pontos de amostragem (baixo teor de Pb e um aumento na razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), sendo essas divergências bastante localizadas, tendo em vista a escala de amostragem bem menor que aquela da margem esquerda do rio. Um ponto surpreendente é o fato dos valores de Pb serem menores do que a média do teor de Pb natural, definido com base nos dados da margem esquerda e, sobretudo, dessas amostras apresentarem valores mais baixos de razões isotópicas de Pb no intervalo de 1,192 a 1,186. Moura et al. (2004) encontraram uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,192 em uma amostra de sedimento em suspensão coletada próximo ao ponto de captação de água no rio Guamá, a poucos metros a jusante da desembocadura do rio Aurá (figura 4). Esse valor foi interpretado pelos autores supra citados como sendo uma assinatura isotópica de Pb de origem natural.

Os valores de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixos são normalmente indicadores de influência antrópica, que tende a reduzir as razões isotópicas de Pb natural quando há mistura com Pb antropogênico. Dessa forma, os dados encontrados nas amostras Pt.04, Pt.05, Pt.07 e Pt.08 indicam uma assinatura isotópica mais antropogênica que as médias apresentadas pelos sedimentos de fundo do rio Guamá. Além disso, ao contrário das demais, mostram uma redução nos teores de Pb. Esses resultados indicam, portanto, que há uma combinação de processos capazes de produzir amostras com baixos teores de Pb e com razões isotópicas com maior contribuição antropogênica. Deve-se ressaltar que as amostras da margem esquerda foram coletadas com um espaçamento na faixa de 2 Km, enquanto que as amostras da margem direita foram coletadas com espaçamento bem menor, em torno de 1 Km. Isso indica que as variações na margem direita são necessariamente localizadas e não refletem os valores regionais. Pelo fato da margem direita do rio Guamá estar mais próxima da cidade de Belém, e no local amostrado desagua o rio Aurá (drena o chorume do depósito de lixo), é coerente supor que a margem direita

estudada tenha sido afetada por possíveis fontes de contribuição antropogênica em pequena escala ao contrário da margem esquerda, mais afastada.

Uma possível interpretação para explicar a discrepância observada na foz do rio Aurá, seria que o chorume liberado pelo depósito de lixo homônimo, cujo pH é de 8,11 (LIMA¹², 1997 apud RIPARDO, 2000), alteraria o pH das águas do rio Aurá de forma a desestabilizar os complexos orgânicos com o chumbo, favorecendo a liberação do chumbo para o meio aquoso e, conseqüentemente, a diminuição das concentrações nos sedimentos, onde ele estaria ligado preferencialmente a matéria orgânica. Segundo Piratoba Morales (2002) o pH nas águas do rio Aurá próximo a foz varia bastante com o efeito da maré, com valores inferiores a 5 durante a preamar e próximos a 6,5 na baixa mar. Segundo dados de ATSDR (1993) e WHO (1995) o chumbo em soluções aquosas com características de águas moles e com pH > 5,4 possui uma solubilidade total de aproximadamente 500 µg/L. Esses valores de pH seriam responsáveis também pela desestabilização dos complexos orgânicos contendo chumbo e reduziriam a sua concentração, sem apagar, entretanto, a assinatura antropogênica.

Um aumento sistemático dos teores de Pb seria normalmente esperado, entretanto, os dados geoquímicos de metais pesados mostraram que há, localizadamente, uma redistribuição dos teores desses metais, aparentemente em resposta as variações por processos hidrodinâmicos na área de confluência entre os rios Guamá e Aurá. O aumento localizado de teores de Cu, Pb, Ni e Cr no ponto de amostragem Pt.06 pode estar relacionado a quantidade de matéria orgânica superior (12 %) comparativamente aos demais pontos (5-9%). Além disso, os dados geoquímicos apresentados por Oliveira (1997) mostram que as concentrações de metais pesados do rio Aurá diminuem rapidamente à medida que se afaste do depósito de lixo, para valores iguais ou até inferiores aos valores encontrados nos sedimentos do rio Guamá. Concluindo, considera-se que mesmo em níveis tão baixos de teor de Pb, o que melhor explica essa influência da contribuição antropogênica de Pb no ambiente é realmente o depósito de resíduos sólidos da região do Aurá.

Para as amostras de sedimentos coletadas na baía do Guajará, nas ilhas que compõem o estuário, Onças, Jararaca, Mirin e Jutuba, constatou-se um aumento significativo das concentrações de Pb em relação aos sedimentos do rio Guamá e também de um ponto de coleta para outro, com valores de Pb total de 28 a 46 mg Kg⁻¹ (SARAIVA, no prelo). Um aumento em relação aos teores encontrados no rio Guamá é conseqüência do lançamento de esgoto *in natura*

¹²LIMA, L.M.Q. **Projeto de tratamento de resíduos sólidos**. Belém: SESAN-PA. 1997.

pelos canais do UNA, Val-de-Cans e outros. O aumento dos teores de Pb nos sedimentos da baía está associado a uma diminuição das composições isotópicas de Pb, estabelecendo uma nítida correlação negativa entre teor e composição isotópica. Os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ estão evoluindo de 1,186 a 1,172 indicando, portanto uma evolução para uma assinatura isotópica mais antropogênica.

No Brasil, Aily (2001) reporta resultados da variação da composição isotópica na cidade de São Paulo em aerossóis e em outros materiais, tais como, solo, chuva e particulado, que permitiram identificar uma fonte de baixa razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, para a qual foram medidas valores de até 1,142 nos aerossóis. Embora Aily (op.cit.) tenha identificado uma fonte baixa para razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ as razões mais radiogênicas são certamente as predominantes e as que mais contribuíram.

Na região metropolitana de Belém, os dados compilados por Moura et al. (2004) para sedimentos de fundo indicam um intervalo de razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,16 e 1,20. Os valores mais baixos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram encontrados por Bollhofer e Rosman (2000) que obtiveram valores de $1,500 \pm 0,001$ em aerossóis coletados próximo ao Distrito de Icoaraci e por Piratoba Morales (2002) que determinaram uma razão de 1,145 em amostras de solo do depósito de lixo do Aurá. Essas últimas assinaturas isotópicas forneceram valores que devem ser bastante próximas da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da fonte contaminante já que a proveniência do Pb nesse material (aerossóis em área industrializada e solos de depósito de lixo) deve ser essencialmente antropogênica.

No presente estudo, o valor mais baixo obtido para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em sedimentos da baía de Guajará foi de 1,172 para a única amostra analisada da orla de Belém. A comparação dos dados isotópicos da baía de Guajará com os valores encontrados em sedimentos de fundo para áreas comprovadamente contaminadas por fontes de Pb industriais ou domésticas (amostra do furo do Mocajatuba, MOURA, op.cit.) indicam que as assinaturas isotópicas encontradas nos sedimentos da baía são valores intermediários, resultados de uma mistura entre Pb geogênico e antropogênico. A participação de Pb antropogênico na mistura é maior no caso da amostra da orla de Belém (amostra CVC, Canal Val-de-Cans) do que nas amostras coletadas do outro lado, nas margens das ilhas. Para a baía de Guajará não se tem um valor de *background* para o Pb, porém os valores encontrados no rio Guamá em torno de 18 mg Kg^{-1} de Pb total poderiam servir de referências para esse *background*, sendo compatível com os dados da literatura concernentes aos

teores nos sedimentos argilosos Turekian e Wedepohl (1961). Esses valores são significativamente menores que os dados obtidos por Delfino (2006) em amostras de sedimentos de fundos do estuário do rio Maracanã ($42 \text{ mg Kg}^{-1} < \text{Pb} < 48 \text{ mg Kg}^{-1}$), considerado praticamente isento de influência urbana ou industrial. Entretanto, trata-se de dois ambientes naturais bastante diferentes, como já foi comentado anteriormente, o que certamente se reflete na composição química dos sedimentos de fundo.

Se considerarmos o valor de 18 mg Kg^{-1} como o *background* regional de Pb no sistema hidrográfico de Belém é possível quantificar aproximadamente a contribuição antropogênica para esse metal na baía do Guajará, de 35% até cerca de 62% no caso dos sedimentos das ilhas e em torno de 51% para a amostra representativa da orla de Belém.

Segundo Gioia (2004), as concentrações de Pb de características antropogênicas encontradas estão muito mais ligadas a fontes atmosféricas industriais, do que pelo aporte de descargas de esgoto domésticos e industriais, isso não descarta que fontes de despejos de efluentes domésticos e industriais também contribuam para introdução de Pb antropogênico no ambiente.

No caso da baía do Guajará, uma contribuição de Pb atmosférico (aerossóis), de origem antropogênica, para o Pb no sistema hidrográfico e nos sedimentos de fundo poderia explicar as assinaturas isotópicas mais baixas encontradas na região das ilhas, do outro lado da baía mais afastada da ação antrópica. Entretanto, essa contribuição antropogênica pelo Pb atmosférico não poderia ter uma influência tão grande. Com efeito, se os aerossóis fossem a fonte principal de contaminação, seria esperado uma assinatura isotópica mais homogênea ou um gradiente de composição na baía da área mais industrializada da cidade (Distrito de Icoaraci) até as áreas mais afastadas (região das ilhas). Entretanto, as composições isotópicas de Pb nos sedimentos de fundo do furo do Maguari na desembocadura na baía do Guajará (MOURA et al., 2004), ou das ilhas da baía (I.Ju-01 e I.Mi-01; pontos deste trabalho), mais próximas do distrito de Icoaraci apresentam razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais elevadas e, portanto, menos contribuição antropogênica.

Os resultados obtidos nas amostras de sedimentos da baía de Guajará sugerem que as fontes de Pb antropogênico estão principalmente ligadas a fontes de despejos de efluentes domésticos e industriais, devido a suas quantidades significativas lançadas na orla de Belém, como mostra a amostra CVC (Canal Val-de-Cans), que indicam que os canais da cidade de Belém que deságuam na baía poderiam drenar os metais despejados pelas atividades industriais e

domésticas. Essa ação antrópica pode ter afetado a baía como um todo, refletindo-se nos sedimentos do outro lado da baía. Por outro lado, os dados anteriores obtidos no “furo” do Maguari (MOURA et al., 2004) indicam uma assinatura isotópica próxima da geogênica na desembocadura na do Maguari na baía de Guajará, apesar do furo atravessar um setor com intensa atividade industrial, onde localizadamente apresentam fontes de Pb antropogênica. Ainda não há uma resposta definitiva para essa questão, a qual merece uma investigação mais detalhada. Uma possível explicação seria a proximidade do “furo” do Maguari da baía do Marajó, sistema hidrográfico em continuidade da baía do Guajará, mais extenso e mais aberto, menos sujeito à ação antrópica e com influência oceânica maior, facilita uma ampla homogeneização com o Pb natural.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo das concentrações de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Guamá, tanto para margem direita (orla de Belém), quanto para margem esquerda (região das ilhas), permitiu identificar um comportamento globalmente homogêneo desses metais no ambiente, porém com algumas diferenças locais.

As concentrações dos metais apresentaram a mesma ordem de grandeza nas duas margens na seqüência $Cr > Pb$ e $Ni > Cu$. As concentrações médias são homogêneas de cada lado do rio, tanto para a fração total quanto parcial com fornecendo valores de 43 - 45 mg Kg⁻¹, 16 - 18 mg Kg⁻¹, 16 mg Kg⁻¹ e 12 - 13 mg Kg⁻¹ para as frações totais de Cr, Pb, Ni e Cu, respectivamente e valores de 19 - 21 mg Kg⁻¹, 14 - 15 mg Kg⁻¹, 13 - 14 mg Kg⁻¹ e 9 mg Kg⁻¹ para as frações trocáveis respectivas dos mesmos metais.

Os sedimentos das duas margens do rio apresentam uma mesma tendência de leve diminuição das concentrações de metais pesados em direção à jusante (direção da baía), entretanto no lado sul das ilhas da margem esquerda, observa-se uma tendência contrária com aumento das concentrações nessa mesma direção. Essas diferenças retratam provavelmente variações na hidrodinâmica do sistema aquático do rio Guamá com o efeito conjugado da correnteza e das marés.

Nos sedimentos de fundo da margem direita do rio, variações locais significativas de concentrações de metais pesados foram identificadas, as quais são relacionadas à confluência com o rio Aurá que provoca perturbações locais da hidrodinâmica do Rio Guamá e uma redistribuição das concentrações ao longo da margem do rio Guamá. As condições físico-químicas das águas do rio Aurá são provavelmente modificadas pelos efeitos do depósito de lixo localizado às proximidades do traçado do rio Aurá (pH, quantidade de matéria orgânica), aumentando a capacidade de solubilizar os metais pesados o que se traduz por baixas concentrações de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Aurá até a desembocadura no rio Guamá (OLIVEIRA, 1997; PIRATOBA MORALES, 2002). Dessa forma o rio Aurá não contribui para um aumento dos teores de metais pesados no rio Guamá.

As correlações estabelecidas entre a matéria orgânica, os elementos Al, Mg e Fe e os teores de metais pesados dos sedimentos da margem direita indicam que esses últimos devem estar complexados à essa matéria orgânica, adsorvidos nas estruturas dos argilominerais (esmectita, illita e caulinita) e, provavelmente, podem estar associados a oxi-hidróxidos de ferro.

Nos sedimentos de fundo da margem esquerda, não há correlação dos metais Pb, Cu e Cr com a matéria orgânica e a mesma não é muito boa para o Ni. Considera-se, portanto que os argilominerais (esmectita, illita e caulinita) e, possivelmente, oxi-hidróxidos de ferro são preponderantes para a fixação dos metais pesados.

De acordo com os índices de qualidade dos sedimentos estabelecidos pela NOAA-EPA, percebeu-se que as concentrações de Pb e Cu dos sedimentos não apresentam risco de provocar algum efeito adverso para o ecossistema do rio Guamá, porém os teores dos metais Cr e Ni estão dentro do intervalo entre TEL e PEL, e já pode representar um risco possível para os organismos aquáticos deste rio. Contudo é provável que esses valores de concentração de Cr e Ni sejam de origem natural, sem influencia significativa de ações antrópicas.

A compilação dos dados de teor de metais pesados obtidos nos sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará mostra que os teores mais elevados dos metais estão localizados na baía e sugere que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas aos canais que conduzem esgoto *in natura* para a baía, que funciona como sumidouro de metais pesados naturais e antropogênicos. A distribuição das concentrações dos metais pesados no rio Guamá demonstra claramente que o mesmo ainda é pouco afetado por fontes antropogênicas.

O estudo da composição isotópica de Pb em sedimentos de fundo no rio Guamá e na baía do Guajará, permitiu definir dois grupos de dados bastante distintos, sendo um com concentrações e composição isotópica homogêneas ($[Pb]_{total} \approx 16-18 \text{ mg Kg}^{-1}$; $^{206}Pb/^{207}Pb \approx 1,20$), característicos das amostras do rio Guamá e um outro, na baía de Guajará, com valores de concentração mais heterogêneos e com variação significativa de composição isotópica em função da concentração ($28 \text{ mg Kg}^{-1} < [Pb]_{total} < 46 \text{ mg Kg}^{-1}$; $1,172 < ^{206}Pb/^{207}Pb < 1,186$).

Os resultados obtidos para o rio Guamá, sobretudo na margem esquerda, sem influência antrópica notável, confirmam uma razão $^{206}Pb/^{207}Pb$ de 1,20 para a assinatura isotópica do Pb natural e permite propor uma concentração média de Pb em torno de 18 mg Kg^{-1} como representativa do *background* desse metal para os sedimentos do sistema hidrográfico de Belém. Esse *background* é inferior ao valor médio de concentração de Pb de 45 mg Kg^{-1} dos sedimentos da região estuarina do rio Maracanã, considerada como desprovida de ação antrópica (DELFINO, 2006). Essa diferença retrata variações na taxa de acumulação de Pb geogênico em sedimentos de fundo, em função das condições ambientais, independentemente das contribuições antropogênicas.

As concentrações e as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixas ($11 \text{ mg Kg}^{-1} < [\text{Pb}]_{\text{total}} < 13 \text{ mg Kg}^{-1}$; $1,186 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,192$) encontradas localizadamente em sedimentos da margem direita do rio Guamá indicam a influência do rio Aurá que recebe efluentes do depósito de resíduos, e confirma a existência de uma contribuição de origem antropogênica para os metais pesados dos sedimentos próximos à confluência com o rio Guamá.

Na baía de Guajará, as concentrações e composições isotópicas de Pb indicam que o aumento da concentração de Pb é devido à presença de um componente antropogênico nos sedimentos de fundo principalmente ligado a fontes de despejos de efluentes domésticos e industriais, devido a suas quantidades significativas lançadas na orla de Belém. Essa ação antrópica pode ter afetado a baía como um todo, refletindo-se nos sedimentos do outro lado da baía.

O estudo mostra a sensibilidade dos isótopos de Pb para a identificação de componentes antropogênicos nos metais pesados em sedimentos de fundo e sua potencialidade para monitorar esse tipo de contaminação em sistemas aquáticos submetidos à ação antrópica.

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for copper**. Atlanta, 2004. 272p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, 1999. 587p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for lead**. Atlanta, 1993. 307p. (Public Health Service).
- AILY, C. **Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo**. 2001. 76f. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de São Paulo, São Paulo, 2001.
- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York. John wiley and sons 1990.
- BELÚCIO, E.F. **Estudo da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do furo do Maguari**. 1999. 39f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) – Departamento de Geologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1999.
- BIRCH, G.F.; TAYLOR, S.E. Assessment of possible sediment toxicity of contaminated sediments. **Hydrobiology**, v. 472, p 19-27. 2002.
- BOLLHOFER, C.F.; ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern hemisphere. **Geochim. Cosmochim. Acta.**, v. 64, p 3251-3262. 2000.
- BORGES, A.C. et al. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, v. 30, n. 1, p 66-69. 2007.
- BRASIL. **Belém**. 2006. Disponível em: <<http://www.googleearth.com>>. Acesso: jan. de 2006.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Carta topográfica de Belém** (Brasília). 1982. Escala 1:50.000.
- BROWN, G. The X-ray identification and crystal structures clay minerals mineralogical. **Clay Mineralogical Groups**. p 544. 1972
- CARIGNAN, R.; NIAGRU, J.O. Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lake near Subdury, Ontario. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 49; p 1753-1764. 1985.

CARVALHO, M.C. **Investigação do registro histórico da composição isotópica do Chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no Lago Água Preta, Região Metropolitana de Belém-Pará.** 2001. 84f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

CARVALHO, Z.L. **Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do Distrito de Icoaraci-PA.** 2002. 75f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.

CHARLLE, F.M.M. Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Langayika. **The Sciences of the Total Environment**, p 15-121. 2002.

CORDEIRO, C.A. **Estudo da salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém - Mosqueiro.** 1987. 109f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1987.

DELFINO, I.B. **Geoquímica dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Maracanã, Nordeste do Pará. Pará.** 2006. 148f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2006.

DICKIN, A.L. **Radiogenic isotope geology.** Cambridge. University Press, Cambridge, 1997. 452p.

DUARTE, R.G. Coleta e tratamento de resíduos líquidos de pequenas comunidades. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 9., 1997. Belo Horizonte, **Anais.** Belo Horizonte, SBES. 1997. p 72-77.

FAURE, G. **Principles of isotope geology.** 2 ed. Santa Barbara; London: John Wiley, 1986. 464p.

FAURE, G. **Principles and applications of inorganic geochemistry.** New York: MacMillan, 1998. 600p.

FIGUEREDO, E.M. Concentrações anômalas de metais pesados nas águas de alguns poços de Natal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal, 1990. **Anais.** Natal: SGB, 1990. v. 2, p. 807-815.

FLEGAL, A.R.; PATTERSON, C.C. Vertical profile of lead isotopic compositions in the North - east Pacific. **Earth Planet Sci. Lett**, v. 4; p 19-32. 1983.

FÖRSTNER, U. **Applied environment geochemistry.** London: Academic Press Inc., 1987. p 395-419.

FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environmental.** Berlin: Springer - Verlag, 1983. 486p.

GERALDES, M.C. et al. Pb isotope signatures of sediments from Guanabará bay, SE Brazil: evidence for multiple anthropogenic sources. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 88, n 1-3, p 384-388. 2006.

GIBBS, R.J. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon. **Geol. Soc. Am. Bull.** v. 88, p 829-843. 1977.

GIOIA, S.M.C.L. **Caracterização da assinatura isotópica do Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia-Go**. 2004. 146 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília – UnB, Brasília, DF. 2004.

GIOIA, S.M.C.L. et al. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília - central Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 125-142. 2006.

GUALBERTO, L.P.S. et al. 2005. Distribuição dos argilominerais na cobertura sedimentar superficial da plataforma continental interna do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA; II SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL. 2., 2005. Porto de Galinhas, **Anais**. Porto de Galinhas: SBGq, 2005.

HEM, J.D. Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. U.S. **Geology Survey Water supply**, paper 2254, V. S. Government Printing office, Washington. 1970.

JAWORSKI, J.F. et al. Lead. In: HUTCHINSON, T. C.; MEEMA, K. M. (Ed) **Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment**. [S.l.: s.n.], 1987. p 3-16.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press. Florida. 2001. 315p.

LAFON, J.M.; RODRIGUES, E.; SCHELLER, T. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: CONG. BRAS. GEOQ., 4., 1993. Brasília. **Resumos expandidos**, Brasília: SBGq, 1993. p. 242-244.

LIMA, W.N.; RODRIGUES, M.D.R.; OLIVEIRA, J.L.R. Estudo sobre o conteúdo mineralógico de argilas por difratometria de raios-X e análise térmica diferencial – amostras de Mosqueiro (PA). In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 4., 1983. Belém, 1983. **Anais**. Belém: SBQ; Falângola. 1983. p. 155-176.

LORING S.N.; RANTALA, R.T.T. Manual of geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Science Review**, v. 32, p 235-283. 1992.

LU, F.C. **Basic toxicology: fundamental, target organs, and risk assessment**. 3 ed. Washington: Taylor & Francis, 1996. 358p. (Toxicology, occupational medicine and environmental series).

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres. 1980. 251p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados**. São Paulo: Produquímica. 1994. 153p.

MANCIE, G. **Pollution threat of heavy metals in the aquatic environments**. New York: Elsevier applied science. 1990. 372p.

MILLER, E.K.; FRIENDLAND, A.J. Lead migration in forest soil: response to changing atmospheric inputs. **Environmental Science Technology**, v. 28, p 662-669. 1994.

MIRLEAN, N.; ROBINSON, D.; KAWASHITA, K. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6204-6212. 2005.

MONNA, F. et al. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. **Applied Geochemistry**, v. 15, p 1291-1305. 2000.

MOORE, J.W.; ROMAMOORTHY, S. **Heavy metal in natural waters**. New York: Springer-Verlag, 1984. 268p.

MORA, S. et al. An assessment of metal contamination in coastal sediment, Clark Fork River, Montana. **Environmental Geology and Water Research**, v. 14: p 107-115. 2004.

MOURA, C.A.V. et al. 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**, v. 1 n. 1, p 16 -25. 2004.

MUNIZ, P. et al. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). **Environment International**, v. 29, p 1019-1028. 2004.

MURKHERJEE, A.B. Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment*, v. 217, p 9-19. 1998.

NASCIMENTO, F.S. **Dinâmica da distribuição dos poluentes metálicos nos sedimentos de fundo dos canais de drenagem de Belém**. 1995. 127f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1995.

NASCIMENTO, M.R.L. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos limnicos e fluviais da bacia hidrográfica do Rio Tietê-SP**. 2003. 111f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2003.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION-NOAA. Environmental Agency Protection-EPA. **Screening quick reference tables**. 2006. Disponível em: <http://www.response.restoratio.noaa.gov/book_shelf/122_squirt_cards.pdf>. Acesso: maio, 2006.

- OLIVEIRA, A.H.P. **Metais pesados nos arredores de depósito de lixo de Belém, PA.** 1997. 111f. Belém. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1997.
- PARKER, A.; RAE, J.E. **Environment interactions of clays.** Berlin: Spring Verlag, 1998. 271p.
- PASSOS, E.A. **Distribuição de sulfeto volatilizado em meio ácido e metais pesados em sedimentos do estuário do rio Sergipe.** 2005. 141f. Dissertação (Mestrado) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-Sergipe, 2005.
- PATTERSON, C.C. Age of meteorites and the Earth. **Geochim. Cosmochim. Acta.** v. 10, p 230-237. 1956.
- PENTEADO, A.R. **Belém do Pará:** estudo da geografia urbana. Belém. Universidade Federal do Pará, 1968. v. 2 448p. (Coleção Amazônica, 6/2. Série José Veríssimo)
- PEREIRA, K.R.B. **Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo do estuário Guajará (Orla de Belém).** 2001. 87f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.
- PINHEIRO, R.V.L. **Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA).** 1987. 164f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1987.
- PIRATOBA MORALES, G. **Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito do Aurá, Belém-PA.** 2002. 240f. Tese (Doutorado)- Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2002.
- QUAGLIANO, J.V.; VALARIANO, L.M. **Química.** 3ª ed. Rio de Janeiro-RJ. Ed. Guanabara dois. 1973. 855p.
- REYNOLDS, R.C.; MOORE, D.M. **X-ray diffraction and the analysis of clay minerals.** Oxford University Press. Oxford. New York. 1992. 332p.
- RIPARDO, H.S.S. **Estudo da dispersão de metais pesados e, áreas de aterro sanitário.** 2000. 111f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2000.
- SARAIVA, A.L.L. **Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará – Belém/PA.** (No prelo). 122f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Belém, no prelo.
- SAUMA FILHO, M. **As águas subterrâneas de Belém e adjacências. Influência da Formação Pirabas e parâmetros físico-químicos para medidas de qualidade.** 1996. 128f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, Belém, 1996.

SAUVE, S.; MCBRIDE, M.B.; HENDERSHOT, W.H. Speciation of lead in contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 98, n. 2, p 149-155. 1997.

SILVA, S.F. **Estudo geoquímico dos sedimentos de fundo e suspensão do furo do Maguari e adjacências**. 1997. 63p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). Departamento de Geologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 1997.

SILVÉRIO, P.F. **Bases técnico - científicas para a derivação de valores-guia de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. 2003. 145f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SIOLI, H. Pesquisas liminológicas na região da estrada de ferro de Bragança. Estado do Pará, Brasil. **Boletim Técnico Inst. Agr. Norte**. Belém, v. 37, p 37-91. 1960.

SIOLI, H. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. **Bol. Geográfico**, v. 79, p 147-153. 1964.

SOLOMONS, W.; FÖRSTNER, U. Metals in the hydrolocycle. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 1984. 349p.

SOUZA, C.M.M.; PESTANA, M.H.D.; LACERDA, L.D. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three along the Rio de Janeiro Coast (Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 58, p 63-72. 1986.

ŠULCEK, Z.; POVONDRA, P. Methods of decomposition in inorganic analysis. Florida: CRC Press, 1992. p 325.

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. Distribution of elements on some major units of the Earth's crust. **Bull. Geol. Soc. Am.**, v. 72, p 175-192. 1961.

USPHS. Toxicological profile for lead on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry. New York, U.S. (Public Health Service). 1997.

VELDE, B. (Ed). Origin and mineralogy of clays. **Clay and the Environment**. Berlin: Springer-Verlag; New York: Heidelberg, 1995. 327p.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Environmental health criteria 3 Lead**. Geneva, 1977. (Environmental aspects.)

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Environmental health criteria 89 Lead**. Geneva, 1989. (Environmental aspects).

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Environmental health criteria 165 – inorganic lead**. Geneva, 1995. 300p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Copper. **Environmental health criteria 200**. Geneva. 1998. Disponível em: <<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/copper/ehc200.htm>>. Acesso em: junho/2006. 1998.