



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE
FUNDO NAS PROXIMIDADES DO DISTRITO DE
ICOARACI-PA**

TESE APRESENTADA POR

ZILMA LIMA DE CARVALHO

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

Data de Aprovação: **30 / 08 / 2002**

Comitê de Tese:

JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA (Orientador)

WILLIAM ZAMBONI DE MELLO

NORBERT FENZL

Belém

À mulher que me ama de verdade e ainda
faz qualquer coisa por mim sem pedir
nada em troca, minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Departamento de Geoquímica e Centro de Geociências da UFPa, pela oportunidade da elaboração desta dissertação e por fornecerem infra-estrutura necessária ao desenvolvimento da parte experimental.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPq, pela concessão de uma bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. José Augusto, pela valiosa orientação.

Ao químico Natalino, pela sua competência como profissional e também pelo seu jeito brincalhão que com certeza deixará saudades.

A Rafaella, Kátia e Suely, que nasceram para completar a minha vida.

A Bianca e Elma, pela amizade e companheirismo.

A Marlene, que mesmo distante nunca deixou de me incentivar.

A Ivanilce, Helenice, Maria e Odilon, que já fazem parte da minha história.

A Marlis e Roselene, que foram geniais no momento exato.

A bibliotecária Lúcia, pela atenção especial demonstrada durante a elaboração desta dissertação.

A Neide, por estar sempre presente me dando total apoio.

As minhas amigas Hosana e Joselene, que sempre acreditaram em mim.

Ao Francisco Ribeiro (Tatus), pela sua paciência e tranquilidade que eu nunca conseguir mudar com os meus momentos de desespero.

Ao meu amigo inesquecível Fábio Domingos, pela sua existência, dedicação e competência para resolver os problemas mais difíceis relacionados à informática.

A Gladys e Nilza, que sempre trataram os alunos com muita delicadeza.

Ao Nélio, Pablo, Natalina, Carmen, Hérico e Junny, aos quais deixo um forte abraço.

*Mas com medo não se vive.
Com receio não se vai.
Com a dúvida não se arrisca
não se voa, não se cai
Curto é o caminho dos covardes
Triste é o riso dos ignorantes.
Guilherme Arantes*

SUMÁRIO

Página

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
EPÍGRAFE	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vi
RESUMO	1
ABSTRACT	3
1- INTRODUÇÃO	5
2- CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	7
2.1- LOCALIZAÇÃO	7
2.2- CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	9
2.3- VEGETAÇÃO	9
2.4- CLIMA	10
2.5- HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA	11
3- ESTUÁRIO	12
4- METODOLOGIA	14
4.1- TRABALHO DE CAMPO	14
4.2- PONTOS DE AMOSTRAGEM	14
4.3- ANÁLISES QUÍMICAS	17
4.3.1- Metais	17
4.3.2- Fósforo total	18
4.3.3- Carbono orgânico	19
4.3.4- Matéria orgânica	20
4.3.5- Nitrogênio orgânico e amoniacal	20
4.3.6- Silício, alumínio e titânio	22
4.3.7- Composição mineralógica	22
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1- PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA	24

5.1.2-	pH.....	24
5.1.3-	Condutividade elétrica	25
5.2 –	SEDIMENTOS DE FUNDO	27
5.2.1-	Elementos maiores e menores	27
5.2.2-	Composição mineralógica	28
5.2.3-	Carbono orgânico e nitrogênio orgânico	30
5.2.4-	Fósforo total	35
5.2.5-	Metais pesados	38
5.2.5.1-	Chumbo	43
5.2.5.2-	Cobre	47
5.2.5.3-	Cromo	50
5.2.5.4-	Zinco	53
5.2.5.5-	Ferro e manganês	55
5.2.5.6-	Níquel	62
6-	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS	Página
Figura 1 Mapa de localização das áreas de estudo	8
Figura 2 Mapa de localização dos pontos de amostragem	16
Figura 3 Diagrama das medidas de pH nas Áreas 1 e 2	25
Figura 4 Diagrama da condutividade elétrica em $\mu\text{S}/\text{cm}$ nas Áreas 1 e 2	26
Figura 5 Difratoograma de raios X representativo das amostras estudadas(B9)	29
Figura 6 Diagrama da distribuição do carbono orgânico na Área 1	31
Figura 7 Diagrama da distribuição de carbono orgânico na Área 2	31
Figura 8 Diagrama da distribuição do nitrogênio orgânico na Área 1	33
Figura 9 Diagrama da distribuição do nitrogênio orgânico na Área 2	33
Figura 10 Diagrama da distribuição do fósforo total na Área 1	37
Figura 11 Diagrama da distribuição do fósforo total na Área 2	37
Figura 12 Esquema representativo das reservas de metais e suas interações em sistemas aquáticos e terrestres	39
Figura 13 Diagrama da distribuição do chumbo na fração total e remobilizável na Área 1	44
Figura 14 Diagrama da distribuição do chumbo na fração total e remobilizável na Área 2	45
Figura 15 Diagrama de correlação entre o Pb – remobilizável e o K - remobilizável, para n = 11	45
Figura 16 Diagrama da distribuição do cobre na fração total e remobilizável na Área 1	48
Figura 17 Diagrama da distribuição do cobre na fração total e remobilizável na Área 2	49
Figura 18 Diagrama de correlação entre o Cu-residual e a matéria orgânica para n = 10	49

Figura 19	Diagrama da distribuição do cromo na fração total e remobilizável na Área 1	51
Figura 20	Diagrama da distribuição do cromo na fração total e remobilizável na Área 2	51
Figura 21	Diagrama de correlação entre Cr-residual e Al, para n = 10.	52
Figura 22	Diagrama de correlação entre Cr-residual e Fe-residual, para n = 10	52
Figura 23	Diagrama da distribuição do zinco na fração total e remobilizável na Área 1	54
Figura 24	Diagrama da distribuição do zinco na fração total e remobilizável na Área 2	54
Figura 25	Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 1	56
Figura 26	Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 2	57
Figura 27	Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 1	58
Figura 28	Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 2	58
Figura 29	Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o K-residual, para n = 11	59
Figura 30	Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o Mn-residual, para n = 11	59
Figura 31	Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o Matéria Orgânica, para n = 11	60
Figura 32	Diagrama de correlação entre a Matéria Orgânica e o Mn-residual, para n = 12	60
Figura 33	Diagrama de correlação entre a M.org e o K-residual, para n = 12	61
Figura 34	Diagrama da distribuição do níquel na fração total e remobilizável na Área 1.	63
Figura 35	Diagrama da distribuição do níquel na fração total e remobilizável na Área 2	63
Figura 36	Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o Ni-residual, para n = 11	64

TABELAS		Página
Tabela 1	Caracterização dos pontos de amostragem ao longo da Área 1	15
Tabela 2	Caracterização dos pontos de amostragem ao longo da Área 2	17
Tabela 3	Percentagem dos óxidos nas amostras da Área 1	27
Tabela 4	Teores de matéria orgânica e relação C/N nas Áreas 1 e 2	34
Tabela 5	Teores médios de metais nas fração total e na remobilizável e o percentual remobilizável para as Áreas 1 e 2.	41
Tabela 6	Concentração média dos metais PB, Cu, Cr, Zn, Mn, Ni expressos em (mg/kg) e Fe.	41

RESUMO

A baía do Guajará é o principal corpo hídrico receptor dos esgotos da rede oficial de Belém, recebendo um volume diário de 18.294 m³/dia, que é despejado *in natura* a partir do canal do Una. Esse trabalho tem o objetivo de avaliar a influência do lançamento desse esgoto sobre a qualidade dos sedimentos da orla da baía de Guajará. Para efeito de comparação foram escolhidas duas áreas: uma mais impactada, localizada entre o canal do Una e o distrito de Icoaraci (Área 1) e outra, menos afetada pelo lançamento do esgoto, localizada próxima à ilha do Cumbu (Área 2). Os sedimentos foram coletados em 18 pontos, 12 na Área 1 e 6 na Área 2. Foram determinadas as composições mineralógicas por difração de raios X e foi estudada a concentração de metais na amostra total e na fração solúvel. Os seguintes metais: Cu, Cr, Pb, Ni, Pb, Zn, Mn e Fe. As concentrações foram determinadas através da espectrometria de absorção atômica.

Os resultados mostram que os sedimentos estudados são argilosos e constituídos principalmente por caulinita, illita e esmectita. Na Área 1 apresentam em média 2,6% em peso de matéria orgânica, com concentrações médias de carbono e nitrogênio orgânico de 1,51% e 0,08%, respectivamente. A concentração do fósforo total apresenta uma média de 216 mg/kg e na medida em que os pontos amostrados se afastam do canal de Val de Cans, mostra um forte decréscimo (308 mg/kg a 132 mg/kg). Os metais na fração total, apresentaram as seguintes concentrações: Cu (16 mg/kg), Cr (66 mg/kg), Ni (24 mg/kg), Pb (59 mg/kg), Zn (70 mg/kg), Mn (531 mg/kg) e Fe (37.181 mg/kg). Em relação à fração remobilizável, as percentagens observadas foram as seguintes: Cu (50 %), Cr (15 %), Ni (17 %), Pb (51 %), Zn (71 %), Mn (83 %), e Fe (47 %).

Na área 2, a concentração média de carbono orgânico foi de 0,43 % em peso e a do nitrogênio orgânico foi de 0,1 % em peso. A matéria orgânica atingiu um valor de 0,74 % em peso e o fósforo orgânico 495 mg/kg. Em relação aos metais a concentração média observada foi: Cu (13 mg/kg), Cr (36 mg/kg), Ni (35 mg/kg), Pb (55mg/kg), Zn (33 mg/kg), Mn (214 mg/kg) e Fe (17.029 mg/kg). Na fração remobilizável, os metais apresentaram o seguinte percentual em relação ao conteúdo total: Cu (41 %), Cr (12

%), Ni (32 %), Pb (32 %), Zn (73 %), Mn (67 %) e Fe (70 %). As concentrações de metais encontradas na Área 2, foram inferiores àsquelas observadas na Área 1, com exceção do fósforo. Os resultados confirmam a forte influência antropogênica na qualidade dos sedimentos do estuário do Guajará.

ABSTRACT

The Guajará bay represents the main receiving body of the sewage from Belém. A volume of waste water, *in natura*, of about 18.294 m³/day is supplied only by the Una channel. This study has the objective of documenting the influence of the Una water on the sediment quality in the margin of Guajará bay.

For comparison, two areas have been selected: Area 1, with environmental impact, located between the Una channel and Icoaraci district, and Area 2 near the Cumbu island, with relatively low environmental impact. The sediments were collected in 18 stations, 12 in the Area 1 and 6 in the Area 2. The mineralogical composition was studied by x-ray diffraction and the concentrations of Cu, Cr, Pb, Ni, Pb, Zn Mn and Fe were determined by atomic absorption spectrometry in the sediments and its soluble fraction.

The results show that the sediments are rich in kaolinite, illite and smectite. The organic matter in Area 1 averages 2.6 wt%, with an average concentration of organic carbon and nitrogen of 1.5 wt% and 0.08 wt% of, respectively. The phosphorus concentration shows an average of 216 mg/kg, however, its concentration increases (132 mg/kg to 308 mg/kg) toward the Val de Cans channel. The metals in the total fraction show the following average concentrations: Cu (16 mg/kg), Cr (66 mg/kg), Ni (24 mg/kg), Pb (59 mg/kg), Zn (70 mg/kg), Mn (531 mg/kg) e Fe (37,181 mg/kg). The mobile fraction, the values (in %) were: Cu (50%), Cr (15%), Ni (17%), Pb (51%), Zn (71%), Mn (83%), e Fe (47%).

In the Area 2, the average concentration of organic carbon and nitrogen were 0,43 wt% and 0,1wt% respectively. The organic matter reaches a value of 0,74 wt% and the organic phosphorus 495 mg/kg. In relation to the metals the following average concentrations have been observed in the sediments: Cu (13 mg/kg), Cr (36 mg/kg), Ni (35 mg/kg), Pb (55 mg/kg), Zn (33 mg/kg), Mn (214 mg/kg) e Fe (17,029 mg/kg). In the mobile fraction, the concentrations were: Cu (41 %), Cr (12 %), Ni (32 %), Pb (32 %), Zn (73 %), Mn (67 %) e Fe (70 %). The metal concentrations in the Area 2 are lower than

those observed in the Area 1, except for phosphorus. The results confirm the larger anthropogenic influence in the quality of the sediments in the Guajará estuary.

1. INTRODUÇÃO

A cidade de Belém tem como elementos hídricos de maior importância, a baía do Guajará e o rio Guamá, além dos igarapés que cortam a cidade, tais como: Tucunduba, Una, Val de Cans, entre outros.

Os resíduos líquidos e sólidos provenientes de atividade domésticas, de instalações sanitárias prediais, industriais e também do elevado número de pequenas embarcações são as principais fontes de contaminação da orla fluvial de Belém. Entre esses resíduos, pode-se citar os de origem química como metais pesados, óleos, gasolinas, etc. Dentre os resíduos sólidos, os mais comuns são restos de alimentos, madeira em lascas ou serragem, embalagens diversas e até mesmo carcaças de barcos ou navios.

É fato que o crescimento desordenado da cidade, juntamente com a falta de infra-estrutura básica, ocasionou um aumento das agressões aos recursos hídricos da região, causando assim um aumento da contaminação do meio ambiente e redução da qualidade de vida na região.

A poluição das águas do estuário Guajarino é provocada, principalmente pela grande quantidade de matéria orgânica lançada diretamente, sem nenhum tratamento, causando a redução na percentagem de oxigênio presente na água e aumentando a proliferação de bactérias (IDESP, 1990).

Em recente pesquisa, Pereira (2001) analisou o grau de poluição dos sedimentos da baía do Guajará ao norte e ao sul da saída do canal de bombeamento de esgotos do UNA, tendo verificado que em termos de metais pesados estudados, o Zn foi aquele que apresentou a concentração mais elevada. As concentrações desses metais, nos sedimentos de fundo, ainda se encontram abaixo dos valores de *background* sugeridos por Salomons & Förstner (1984) para sedimentos não contaminados, uma vez que a média encontrada (em mg/kg, matéria seca) para os metais zinco, cromo, níquel, e cobre foi de 73,8 mg/kg; 65,5 mg/kg; 38,8 mg/kg; 16,3 mg/kg, respectivamente. Deve-se destacar, entretanto, que os teores de chumbo encontrados, cuja média foi de 38,3 mg/kg, está acima do valor de *background*

sugerido por Salomons & Förstner (1984), que é de 20 mg/kg e indica um fator de enriquecimento de 1,9 vezes.

Segundo IDESP (1990), a poluição orgânica de toda orla de Icoaraci (baía do Guajará e rio Maguari) prejudica as atividades pesqueiras e torna as praias da região impróprias para a recreação.

O objetivo principal desse trabalho é, portanto, estudar a mobilidade geoquímica dos seguintes metais pesados: Cu, Cr, Zn, N, Pb, Mn e Fe. Além disso, avaliar os fatores que interferem nessa mobilidade, tais como conteúdo em nutriente (fósforo e nitrogênio), matéria orgânica, pH e condutância elétrica da água e argilominerais presentes. Segundo Berrêdo *et al.* (2000), os sedimentos estuarinos podem ser utilizados como indicadores de poluição, considerando-se que a distribuição de poluentes pode ser modificada por fatores geológicos ou antropogênicos, qualidade e aporte da matéria orgânica para o estuário e condições físico-químicas das águas, além de fatores hidrográficos.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1. LOCALIZAÇÃO

A cidade de Belém (PA) localiza-se na confluência do rio Guamá com a baía do Guajará. Possui uma área superficial de aproximadamente 720 Km² e é recortada por cerca de 30 Km de drenagens naturais, canalizadas ou não. Esses pequenos riachos deságuam no rio Guamá e na baía do Guajará (Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral, 1982).

A área estudada está dividida em duas sub áreas, denominadas aqui de área 1 e área 2, e podem ser enquadradas, aproximadamente, dentro dos paralelos 1°16' S e 1°36' S e dos meridianos 48°24' W e 48°33' W. A área 1 localiza-se entre o igarapé Val de Cans e a praia do Cruzeiro em Icoaraci - PA e a área 2 refere-se a foz dos rios Guamá e Acará (Figura 1).

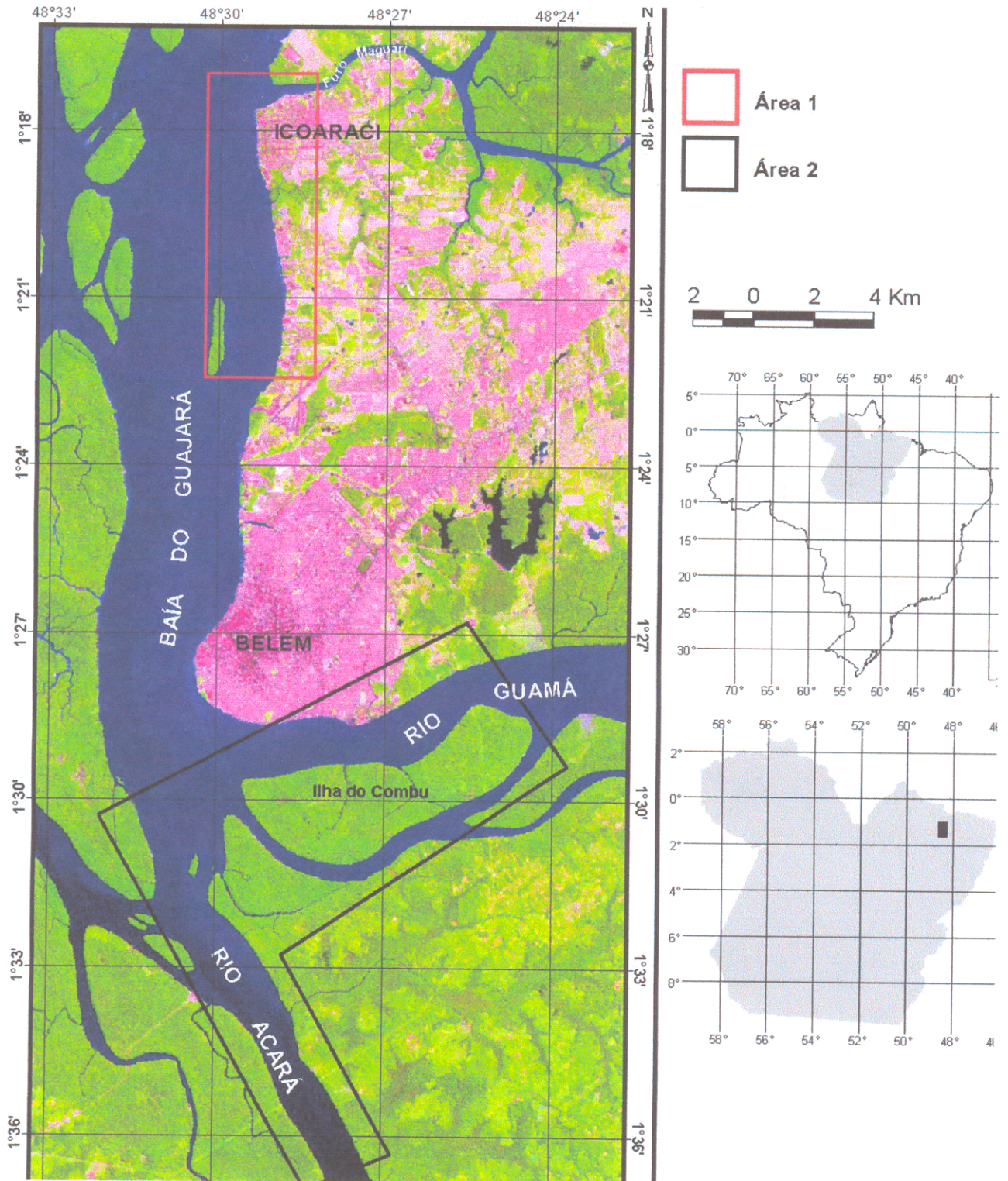


Figura 1. Mapa de localização das áreas de estudo (Carta imagem confeccionada a partir da imagem Landsat- TM 5. Órbita: 223, ponto: 61. Composição colorida 5R4G3B).

2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Na confluência dos rios Acará e Guamá forma-se a denominada baía do Guajará, que se prolonga até próximo a ilha do Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó. Numerosas ilhas e canais compõem a margem esquerda da baía do Guajará, sobressaindo-se a ilha das Onças, Jararaca, Mirim, Paquetá-Açu e Jutuba. Ao longo da margem direita, tem-se a cidade de Belém e mais a norte, separados pelos furos do Maguari e das Marinhas, as ilhas do Outeiro e do Mosqueiro, respectivamente. Com relação aos canais que entrecortam estas ilhas, sobressaem-se pela sua importância para a navegação regional, o canal do Carnapijó, o canal de Cotijuba e o canal do Piramanha (Pinheiro, 1987).

2.3. VEGETAÇÃO

Segundo Lima (1956) há um forte controle da geomorfologia sobre a cobertura vegetal presente na região e é possível distinguir três tipos predominantes de florestas: 1) a floresta densa, presente nas áreas pediplanadas; 2) a vegetação de várzea, associada aos terraços inundáveis e 3) a floresta secundária, desenvolvida nas áreas que sofreram desmatamento.

Ainda segundo Lima (op. cit.), nas várzeas muito baixas, associadas a áreas de deposição recente de sedimentos, predominam espécies ditas pioneiras, como: aninga (*Montrichardia arborescens schott*), mururé (*Eichhornia azurea kunth*), canarana (*Panicum elephantipes*) e outras menos freqüentes. Nos terrenos mais elevados ou gradando desde a várzea alta até a terra firme, ocorrem as florestas densas, caracterizadas principalmente por uma maior diversidade de espécies com predominância das dicotiledôneas.

Segundo Pinheiro (1987), a vegetação de várzea pode ser vista como um indicativo seguro dos processos geológicos – hidrodinâmicos atuando dentro de uma reduzida e limitada escala de tempo e mesmo, de um estágio geomorfológico distinto

pelo qual transita o relevo. Na região do “furo” do Maguari e “furo” das Marinhas (principalmente nas partes mais internas destes), bem como nos diversos igarapés que deságuam na baía do Guajará e rio Guamá, pode-se verificar a presença marcante de vegetação típica de várzeas baixas recentes, indicando zonas de sedimentação atual. O avanço pronunciado da vegetação nestes casos é um forte indicativo de que estas zonas estuarinas enfrentam atualmente um estágio de colmatação.

2.4. CLIMA

O arcabouço formado pela vegetação, relevo, altitude e posição geográfica relativamente próxima do oceano Atlântico, confere à região condições climáticas distintas daquelas comuns à região amazônica (Penteado, 1968).

Quanto às condições atmosféricas, destaca-se o fato da região não apresentar meses secos bem definidos, além de não existir uma repartição muito uniforme das chuvas durante os anos. O que ocorre na verdade é uma sensível diminuição mensal das precipitações a partir do mês de junho, atingindo mínimos por volta de outubro e novembro (BRASIL/SUDAM, 1984).

Belém possui clima quente úmido, onde as amplitudes térmicas diárias variam em torno de 4° C e a umidade relativa do ar situa-se em torno de 70% em média ao ano. As temperaturas mais elevadas são registradas no período de menores precipitações, máxima de 38° C e mínima de 20° C (Maltez *et al.*, 1987).

Na classificação de Köppen este clima insere-se na zona climática Af, correspondente ao clima de floresta tropical úmido, sem estação fria (Penteado, 1968).

Em consequência da indefinição das estações climáticas, a região possui dois períodos sazonais decorrente do seu regime pluviométrico diferenciado. A média de 23 dias chuvosos define o período denominado de “chuvoso” (meses de dezembro a maio), enquanto que a média de 13 dias chuvosos caracteriza o período “menos chuvoso” (meses de junho a novembro) com índice pluviométrico anual de cerca de 3.000 mm (Penteado, 1968).

2.5. HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA

A rede hidrográfica, que caracteriza a região como uma península, equivale a cerca de 60% do território compreendido pelo município de Belém. É formado por “furos”, baías, rios e igarapés, que drenam inclusive o centro urbano de Belém (Brasil, DNPM, 1982).

Esta hidrografia faz parte do estuário Guajará, que é classificado como um sistema com padrão de circulação uniforme, que no período entre a preamar e baixamar tende a ser homogêneo apresentando baixas concentrações iônicas na superfície (Pinheiro, 1987). Neste sistema de elevada energia hidráulica, a dinâmica das águas, a sazonalidade e sobretudo a entrada de maré salina provocam alterações nas propriedades físico-químicas dessas águas e na concentração das partículas em suspensão (Cordeiro, 1987; Pinheiro, 1987).

A elevada concentração de sedimentos em suspensão dos rios de “águas brancas”, tal como o Amazonas, se deve principalmente à ação erosiva de suas correntes sobre as margens e aquela provocada por seus afluentes e sub-afluentes (Sioli, 1968). Aproximadamente 85 a 95% dos sedimentos transportados em suspensão neste tipo de rio estão na faixa de granulometria silte e argila (Gibbs, 1967).

Os sedimentos depositados no estuário Guajará são agrupados segundo a sua granulometria em duas fácies texturais: a) fácies lamosa (argila e silte e suas misturas), distribuídas nas regiões marginais do estuário Guajará e b) fácies arenosa (areias e areias siltosas), que ocorrem formando os diversos bancos e preenchendo principalmente os principais canais ao longo do eixo central do rio Guamá e da baía do Guajará (Pinheiro, 1987).

A composição mineralógica desses sedimentos é atribuída a fontes relacionadas a erosão de sedimentos da Formação Barreiras, assim como todas as rochas erodidas nas bacias dos rios Guamá, Tocantins, Amazonas e até mesmo da cadeia Andina (Pinheiro, 1987).

3. ESTUÁRIO

Os estuários atuam como um depósito de transferência para os sedimentos, envolvendo trocas entre a terra e o oceano aberto, sendo áreas muito reativas. A mudança nas características físico-químicas que ocorrem durante a mistura da água do rio e da oceânica contribui para uma variedade de reações de importância geoquímica para os sedimentos, os quais modificam os fluxos fluviais do material para a costa oceânica. Os sedimentos no estuário reagem como bloqueadores para elementos traços (Chester & Stones, 1975). Em muitos rios, vários estudos têm mostrado que a carga de sedimento (material particulado em suspensão e sedimento de fundo) pode ser significativa no transporte de elementos poluentes (Presley *et al.*, 1980). Assim, a necessidade de entender a entrada antropogênica para o oceano através dos estuários é um grande desafio (Moore *et al.*, 1979).

Os sedimentos nos estuários têm múltiplas fontes. As principais fontes são os rios, áreas costeiras e litorâneas e na margem dos próprios estuários. Fontes fluviais são as mais comuns. Além disso, a floculação que ocorre no contato entre águas com alta e baixa salinidade é um fenômeno importante com relação ao comportamento geoquímico do elemento, além de representar uma segunda fonte (Conley *et al.*, 1971). A composição química dos sedimentos estuarinos pode ser explicada através do transporte e mistura de diferentes fontes que entram nos estuários.

Segundo Paker & Rae, (1998), metais sorvidos em partículas suspensas, transportadas de um rio para o mar, são submetidos à mudanças significativas, no que diz respeito a forma e a distribuição, ao entrarem no ambiente estuarino. A salinidade e a força iônica da água aumentam, e, muitos cátions de metais são desorvidos através dos seguintes mecanismos: (1) reação de cátions de metais com íons Cl^- e outros ânions inorgânicos simples, presentes na água do mar, formando complexos solúveis; (2) competitividade dos metais com Mg^{2+} e Na^+ e outros cátions da água do mar, nos locais de troca; (3) intensa decomposição microbial da matéria orgânica suspensa, resultando na liberação de metais e síntese de produtos orgânicos secundários que formam complexos solúveis de metais. Como os metais pesados são ligados

principalmente pela sorção específica, a formação de complexos solúveis provavelmente predomina sobre a substituição pelos cátions alcalinos e alcalinos terrosos (Leckie & James, 1974).

Um importante fenômeno responsável pela redistribuição de metais nos estuários é a floculação de colóides de metais dispersos (argilominerais, óxidos e matéria húmica), provocada pelos sais dissolvidos da água do mar. Os flocos com alta velocidade de sedimentação são depositados no fundo, carreando metais com eles, enquanto que outros são carregados para fora do oceano. Como a floculação começa com a salinidade relativamente baixa, flocos de sedimentos tendem a acumular rio acima, no fim do estuário, assim os sedimentos de fundo funcionam como depósitos de metais pesados. A acumulação de partículas de colóides para formar flocos, pode interferir com a desorção de metais, pelo decréscimo da área superficial total exposta a solução salina (Duarte *et al.*, 1991).

4. METODOLOGIA

4.1. COLETA DE AMOSTRAS

Os sedimentos de fundo foram coletados nas duas áreas escolhidas, em pontos definidos ao longo da orla de Belém. Na área 1, a coleta procedeu ao longo da orla, tendo como ponto de partida a saída do canal de Val de Cans. A campanha de amostragem foi realizada no dia 04 de setembro de 2000, no início do período seco. Na área 2, a coleta foi feita numa campanha realizada no dia 25 de agosto de 2000. Nessa ocasião, foram coletadas amostras de sedimentos de fundo nas margens da ilha do Cumbu e na foz do rio Acará, com a finalidade de se obter amostras que estivessem fora da influência direta dos despejos lançados na baía do Guajará pelos canais de drenagem de Belém.

As amostragens foram feitas com um coletor de aço (draga de Petersen). Com essa ferramenta, são coletados os sedimentos de fundo que estão nos 10 primeiros centímetros a partir da superfície. Durante as amostragens foram ainda efetuadas medidas de pH e condutividade na água. Os equipamentos utilizados foram um pH-meter WTW modelo Profilab 597 e um condutivímetro HANNA, modelo HI 8633.

As amostras de sedimentos foram armazenadas em sacos plásticos e protegidas da iluminação. No laboratório, as amostras foram homogeneizadas e mantidas congeladas em um *freezer*, para impedir a continuidade das atividades bioquímicas.

4.2. PONTOS DE AMOSTRAGEM

Na área 1 foram amostrados 12 pontos e para identificá-los, utilizou-se a letra B seguida de numerais de 1 a 12.

Na área 2, foram amostrados 6 pontos, distribuídos da seguinte forma: 2 no rio Acará (RA13, RA14), 1 no furo do Maracujá (FM15) e 3 nas margens da ilha do Cumbu (IC16 a IC18). Os pontos de amostragem estão identificados na Tabela 1, Figura 2 e Tabela 2.

Tabela 1 - Caracterização dos pontos de amostragem ao longo da área 1.

Ponto de amostragem	Característica	Coordenadas geográficas
B1	próximo a uma serraria	780068E/9849303N
B2	próximo de balsas	780194E/9850080N
B3	próximo a empresa BERTOLLINE	780149E/9850699N
B4	próximo de uma madeireira	780121E/9851203N
B5	-----	779974E/9851859N
B6	entre o matadouro e a PETROBRÁS	779855E/9852706N
B7	próxima da estância CORRÊA	779694E/9853504N
B8	próximo a empresa SILNAVE	779539E/9854333N
B9	-----	779279E/9855387N
B10	área residencial	779248E/9855877N
B11	próximo da praia do Cruzeiro	779899E/9857140N
B12	entre um estaleiro e a EMPESCA NORTE	780693E/9857320N

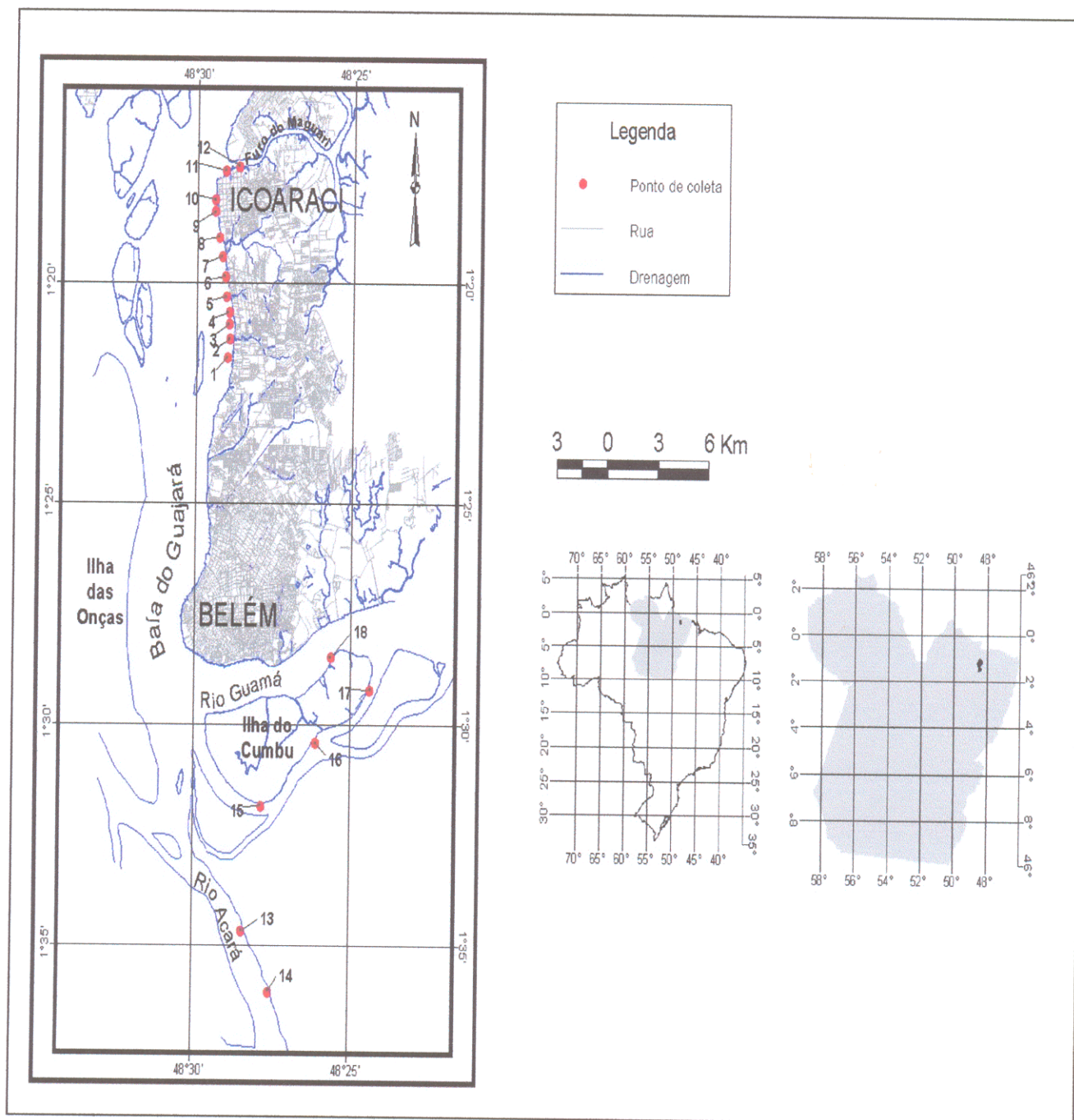


Figura 2 – Mapa de localização dos pontos de amostragem (modificado de CODEM, 1998)

Tabela 2. Caracterização dos pontos de amostragem ao longo da área 2.

Ponto de amostragem	Características	Coordenadas geográficas
RA13	A montante da linha de transmissão de energia da ELETRONORTE, na foz do rio Acará	781117E/9825348N
RA14	A jusante da linha de transmissão de energia da ELETRONORTE, na foz do rio Acará	782761E/9822832N
FM15	Próximo a entrada do “furo” do Maracujá, apresentando abundante vegetação nas margens	782207E/9831003N
IC16	No “furo” do Benedito na margem centro sul da ilha do Cumbu	785170E/983334N
IC17	Próximo a um povoado situado na margem sudeste da ilha do Cumbu	788371E/9835401N
IC18	Na margem nordeste da ilha do Cumbu	786309E/9836810N

4.3. ANÁLISES QUÍMICAS

Para proceder a análise química das amostras, elas foram primeiramente secas em estufa a 40^o C, desagregadas em gral de ágata e peneiradas para determinação dos parâmetros abaixo:

4.3.1- Metais

Para determinação de metais foram utilizados dois tipos de digestão química:

◆ Abertura parcial – foi utilizada a metodologia proposta por Loring & Rantala (1992), para determinar a concentração dos metais adsorvidos pelos sedimentos. Foram pesados 3 g da amostra, que foram mantidos sob agitação periódica durante 24 horas, utilizando-se HNO_3 5N na razão sólido/líquido equivalente a 3:20 (g/mL). Posteriormente, o material foi filtrado em papel quantitativo para balão de 50 mL de capacidade. A concentração dos metais foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (chama) num aparelho PERKIN-ELMER, modelo 3300 do Centro de Geociências/Departamento de Geoquímica e Petrologia.

◆ Abertura total – foi utilizada a metodologia proposta Angino & Billings (1972), para determinar a concentração total dos metais presentes nos sedimentos. Esta determinação foi executada através da digestão ácida da amostra com uma mistura de ácidos concentrados HF + HClO_4 (10:1) em banho de areia. Após a digestão o material foi filtrado quantitativamente para balão de 50 mL. A concentração dos metais foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica num aparelho PERKIN-ELMER, modelo 3300 do Centro de Geociências/Departamento de Geoquímica e Petrologia.

4.3.2- Fósforo total

O fósforo foi determinado por espectrofotometria de absorção na região do visível, pelo método azul de molibdênio, segundo procedimento proposto por Riley, (1958).

O procedimento para análise do fósforo total é o seguinte:

- ◆ pesa-se cerca de 0,5 g da amostra (seca e peneirada) que é submetida a uma decomposição ácida em cadinho de teflon com HF + HClO_4 (10:1);
- ◆ adiciona-se 10 mL de HCl 1:1 e transfere-se cuidadosamente a amostra digerida para um balão volumétrico de 100 mL com filtragem e afere-se com água deionizada;

◆ transfere-se uma alíquota de 25 mL para um balão volumétrico de 50 mL e se adiciona 20 mL de uma solução redutora (dilui-se com água deionizada, uma mistura de 125 mL de H_2SO_4 3N, 38 mL de molibdato de amônio e 60 mL de uma solução de ácido ascórbico 0,1 M). Esta solução levemente esverdeada deve ser preparada imediatamente antes do uso, dilui-se o volume total com água deionizada e homogeneiza-se;

◆ deixa-se a solução em repouso por uma noite antes da medida da absorbância da solução e determina-se o teor de fósforo por meio de uma curva de calibração.

O fósforo foi analisado no espectrofotômetro BECKMAN, modelo DU – 6, com comprimento de onda de 830 nm, em cubeta de 1 cm do Laboratório de Análise Químicas do Centro de Geociências/Departamento de Geoquímica.

4.3.3- Carbono orgânico

O princípio do método utilizado para a determinação do carbono orgânico baseia-se na oxidação do carbono orgânico com dicromato de potássio em meio ácido (H_2SO_4 concentrado + K_2CrO_7 : 800 mL, 10 g). O excesso de dicromato (mistura oxidante) após oxidação é titulado com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal. A quantidade de carbono orgânico nos sedimentos é então determinada seguindo o método proposto por Gaudette et al. (1974) e modificado por Melo (1998).

O seguinte procedimento foi utilizado:

- a) Foram utilizados 50 mg de amostra, que foi transferida para um erlenmeyer de 125mL;
- b) Em seguida foi adicionado 1 mL de H_3PO_4 concentrado e a amostra foi então aquecida a 100°C por 30 minutos;
- c) Após o resfriamento, foi adicionada 10 mL da mistura oxidante, e então a amostra foi novamente aquecida a 100°C por 40 minutos;
- d) Em seguida, deixou-se a amostra esfriar e adicionou-se 50 mL de água deionizada e duas gotas do indicador ferroína;

e) Em seguida foi realizada uma titulação, com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N, até o aparecimento da cor vermelho tijolo;

f) O cálculo para obtenção dos resultados foi feito através da equação:

$$\text{C.O.} = 300 (V_0 - V_1) / w \quad \text{onde:}$$

C.O. - carbono orgânico em percentagem

300 - fator de calibração

V_0 - volume (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na sua padronização contra 10 mL da mistura oxidante;

V_1 - volume (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

w - peso da amostra em gramas.

4.3.4- Matéria orgânica

A matéria orgânica foi calculada a partir dos valores de carbono orgânico através da equação $\text{M.O. (\%)} = \text{C.O. (\%)} \times 1,724$ (EMBRAPA, 1997).

4.3.5- Nitrogênio orgânico e amoniacal (TKN)

O nitrogênio orgânico foi determinado conforme procedimento descrito para o espectrômetro HACH, modelo DR 2010.

O método Nitrogênio Total Kjeldahl refere-se à combinação de nitrogênio amônia e nitrogênio orgânico composto de nitrogênio trivalente negativo. Estes compostos são convertidos em sais de amônio pela ação do ácido sulfúrico e do peróxido de hidrogênio. Os sais de amônio, somados a alguma amônia presente, são então analisados pelo método Nessler modificado. O reagente estabilizador Mineral complexa o cálcio e o magnésio. O agente dispersante Álcool Polivinil ajuda na formação da cor amarela proveniente da reação do Reagente Nessler com os íons amônios. A cor se forma proporcionalmente a concentração de amônia presente na amostra.

Os procedimentos utilizados para a determinação do nitrogênio orgânico e amoniacal foram os seguintes:

- ◆ pesou-se cerca de 0,5 g da amostra que foi transferida para um balão de digestão de 100 mL e em seguida foi adicionado 5 mL de H₂SO₄ concentrado;
- ◆ procedeu-se a digestão, a princípio lentamente, e elevou-se o aquecimento até a temperatura atingir 440^o C, quando o ácido entrou em ebulição, a partir daí, contou-se 5 minutos;
- ◆ após esse tempo, desligou-se a placa aquecedora do digestor retirou-se o condensador e se adicionou lentamente 17 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%;
- ◆ esperou-se a amostra chegar a temperatura ambiente, corrigiu-se o pH para 4,0 e aferiu-se o balão para 100 mL com água deionizada;
- ◆ em seguida a amostra foi filtrada e posteriormente transferiu-se 10 mL para uma proveta de 25 mL e completou-se o volume até a marca dos 20 mL com água deionizada;
- ◆ adicionou-se três gotas do reagente Mineral Estabilizador agitando em seguida;
- ◆ adicionou-se três gotas do agente dispersante Álcool Polivinil agitando em seguida e completou-se o volume para 25 mL;
- ◆ adicionou-se 1 mL do Reagente Nessler e após 2 minutos fez-se a leitura no espectrômetro HACH, com comprimento de onda de 400 nm;

A concentração de nitrogênio foi determinada segundo equação abaixo:

$$N \text{ (ppm)} = (75 \times A) / (B \times C), \text{ onde:}$$

A = concentração lida no aparelho em mg/L;

B = peso em gramas da amostra;

C = volume da amostra digerida em mL

4.3.6- Silício, alumínio e titânio

Para a determinação de silício (expresso com SiO_2), alumínio (expresso como Al_2O_3) e titânio (expresso como TiO_2) nos sedimentos, foi realizada uma fusão alcalina com tetraborato de lítio na amostra previamente seca a 110°C . Utilizou-se para isso um cadinho de platina, que foi colocado num forno mufla a 1.000°C durante 1 hora, segundo método proposto por Maxwell (1968). Após o resfriamento, a massa fundida foi dissolvida com HCl 2N, filtrada em papel quantitativo de filtração lenta para um balão de 250 mL (solução estoque).

O material retido no papel de filtro citado acima foi tratado com HF concentrado, transformado em SiF_4 e calcinado em forno mufla a 1.000°C . Por diferença de peso, antes e após a fluorização, determinou-se o teor de silício (expresso em SiO_2).

Da solução estoque determinou-se alumínio (expresso em Al_2O_3) por titrimetria pela análise complexométrica com EDTA, segundo Maxwell (1968). O titânio (expresso em TiO_2) foi determinado por espectrofotometria na região do visível, medindo-se a absorvância do complexo aniônico amarelo, possivelmente $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)^{2-}$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{4+}$ ou espécies similares, em cubeta de 1 cm e comprimento de onda 380 nm, segundo Maxwell (1968). O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro PM6-ZEIS do Laboratório de Hidroquímica do Centro de Geociências/Departamento de Geoquímica e Petrologia.

4.3.7- Composição mineralógica

A caracterização mineralógica da fração argila nas amostras foi realizada através de lâminas orientadas de argila que foram submetidas a difração de raios X segundo Reynolds & Moore (1991). O aparelho utilizado na análise foi um difratômetro da marca Philips PW 1050, com monocromador de grafite e tubo anodo de cobre do Laboratório de Difração de Raios-x do Centro de Geociências/Departamento de Geoquímica e Petrologia.

Para uma melhor identificação dos argilominerais, as amostras foram deixadas numa atmosfera de etilenoglicol por 24 horas e posteriormente submetidas à difração de raios X. Após a “glicolização”, as amostras foram aquecidas a 550⁰ C por 1 horas e novamente submetidas a difração.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

5.1.1- Temperatura

A temperatura da água influencia a velocidade das reações, a respiração dos organismos e os processos oxidativos, como a decomposição da matéria orgânica por microorganismos.

As águas ao longo das áreas de amostragens apresentaram-se com temperatura em torno de 29° C. Segundo Pinheiro (1987), a variação sazonal apresenta baixas influência na temperatura das águas da baía de Guajará, permitindo a afirmação de que existe uma razoável homogeneidade térmica durante o ano, podendo variar mais com o horário e a profundidade do local.

5.1.2- pH

Na maioria das águas naturais, o pH da água é influenciado pela dissociação do ácido carbônico, que gera valores baixos de pH e das reações de íons carbonato e bicarbonato com moléculas de água, que elevam os valores de pH para a faixa alcalina.

Os ecossistemas aquáticos que apresentam mais freqüentemente valores baixos de pH são aqueles que têm elevadas concentrações de ácidos orgânicos dissolvidos de origem alóctone e autóctone. Geralmente nestes ecossistemas são encontradas elevadas concentrações de ácido sulfúrico, nítrico, oxálico, acético, além de ácido carbônico, que são formados, principalmente, através da atividade metabólica dos microorganismos aquáticos. Com a dissociação destes ácidos na água, observa-se uma redução dos valores de pH do meio, causado pelo aumento dos íons H⁺ livres, dissociados respectivamente dos íons sulfato, nitrato, oxalato, acetato e bicarbonato (Esteves, 1988).

Neste trabalho os valores de pH determinados nas águas ficaram em torno de 5,6 nas duas áreas estudadas, sem apresentar variações consideráveis. O menor valor

foi observado no ponto RA14 (Área 2) (Figura 3). Segundo Sioli (1975), valores de pH variando entre 4,0 e 5,5 são típicos em rios que drenam áreas onde aflora a Formação Barreiras.

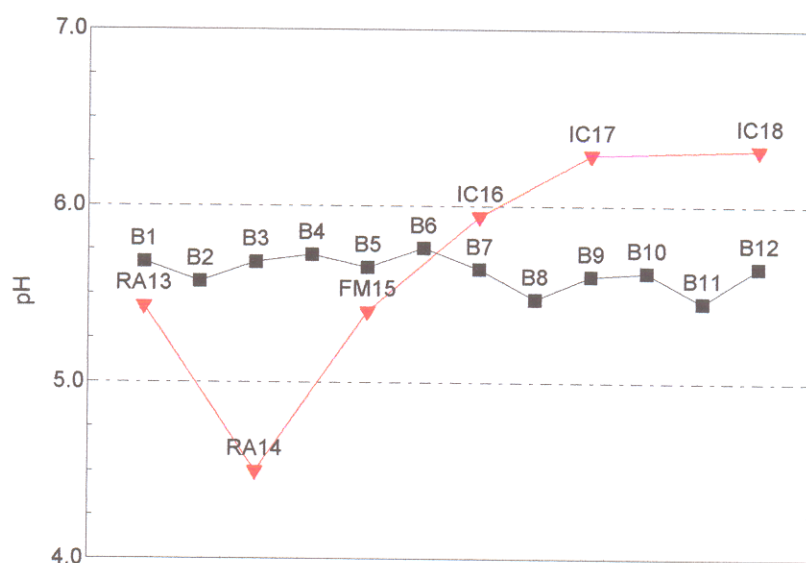


Figura 3 – Diagrama das medidas de pH nas áreas 1 e 2.

5.1.3- Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da água está intimamente relacionada com a concentração dos íons presentes. A atividade iônica de uma solução aquosa é fortemente dependente de sua temperatura, entretanto, além desta o pH também pode ter grande influência sobre os valores de condutividade elétrica da solução. Isso é válido especialmente para águas pobres em sais solúveis e de baixos valores de pH (<5,0). Nesse caso o íon H^+ torna-se o principal responsável pelos valores de condutividade elétrica. Caso semelhante ocorre também em águas muito alcalinas pH (>9). Assim em águas cujos valores de pH se localizam em faixas extremas, os valores

de condutividade elétrica são devidos apenas às elevadas concentrações de poucos íons em solução, dentre estes, os mais freqüentes são H^+ e OH^- (Esteves, 1988).

As medidas de condutividade elétrica realizadas nas amostras de água da baía do Guajará por Pinheiro (1987), indicaram que valores máximos ocorrem acompanhando as estofas de preamar. Durante o período mais seco foram registradas variações significativas atingindo uma média de $306 \mu S/cm$ em setembro de 1987 e de $595 \mu S/cm$ em novembro do mesmo ano.

Neste trabalho, os resultados de condutividade elétrica encontrados foram relativamente mais baixos. Isso se deve provavelmente a hora de amostragem (durante a maré vazante), quando a influência dos rios Guamá e Acará são maiores e a influência da água do oceano Atlântico é menor. Na Área 1 o valor médio observado foi de $45,5 \mu S/cm$ e na Área 2 de $47,0 \mu S/cm$ não apresentando grandes variações (Figura 4).

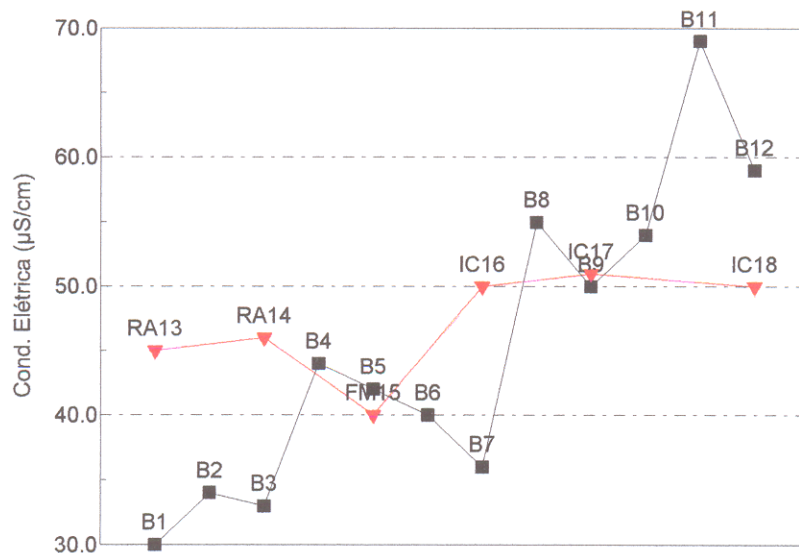


Figura 4 – Diagrama mostrando a variação da condutividade elétrica em $\mu S/cm$ nas Áreas 1 e 2

5.2. SEDIMENTOS DE FUNDO

5.2.1. Elementos maiores e menores

Segundo Mason & Moore (1982), quase 99% das rochas da crosta são formadas pelos elementos químicos O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na e K. Pode-se esperar para os sedimentos uma composição similar devido os mesmos originarem-se destas rochas.

As concentrações dos elementos nas amostras da Área 1 variam da seguinte forma: SiO₂ (66,80 a 80,70 %-peso), Al₂O₃ (7,87 a 14,50 %-peso), Fe₂O₃ (3,39 a 5,40 %-peso), Na₂O (0,26 a 1,02 %-peso), K₂O (0,92 a 1,53 %-peso), CaO (0,04 a 0,12 %-peso), MgO (0,31 a 0,70 %-peso), P₂O₅ (0,03 a 0,19 %-peso), TiO₂ (0,43 a 0,78 %-peso) e P.F. (4,60 a 9,30 %-peso). A Tabela 3 mostra a variação das concentrações dos elementos maiores nas amostras da Área 1.

Tabela 3 – Composição química dos sedimentos na Área 1.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	P.F.	Soma
	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso	%-peso
B1	71,6	11,5	0,8	4,4	0,4	1,3	0,1	0,6	0,1	7,3	98,1
B2	69,5	12,1	0,5	4,9	0,4	1,4	0,1	0,6	0,1	8,0	97,6
B3	80,7	7,9	0,6	3,4	0,3	0,9	0,1	0,3	0,1	4,6	98,9
B4	69,8	11,7	0,5	5,0	0,5	1,4	0,1	0,6	0,1	7,9	97,6
B5	76,8	10,7	0,4	4,0	0,5	1,2	0,05	0,4	0,1	5,4	99,5
B6	66,8	14,5	0,6	5,4	0,5	1,5	0,06	0,6	0,1	8,8	98,9
B7	67,7	12,9	0,5	5,1	0,5	1,5	0,1	0,7	0,04	9,3	98,3
B8	79,3	8,2	0,6	3,6	0,4	1,1	0,1	0,4	0,03	4,6	98,3
B9	76,8	9,2	0,6	3,9	1,0	1,2	0,1	0,5	0,03	5,0	98,3
B10	79,0	9,8	0,5	3,7	0,4	1,3	0,05	0,4	0,03	5,3	100,5
B11	74,5	11,0	0,7	4,5	0,5	1,3	0,1	0,5	0,04	6,1	99,2
B12	69,2	13,0	0,6	5,2	0,5	1,5	0,1	0,7	0,04	9,1	99,9

P.F. – Perda ao Fogo

5.2.2- Composição mineralógica

Os minerais argilosos são os principais constituintes minerais dos argilitos e estão misturados em várias proporções com outros minerais, tais como quartzo, feldspatos, mica, calcita, hematita, entre outros (Gomes, 1988).

Basicamente existem quatro processos geológicos que levam a formação dos argilominerais: intemperismo, precipitação a partir de soluções concentradas, diagenese e alteração hidrotermal. Todos esses processos envolvem interações entre a água e a rocha ou os sedimentos. As variáveis para todos estes ambientes geológicos são as mesmas: a) a razão água-rocha, b) a decomposição da rocha e c) a temperatura que as reações ocorrem (Velde, 1995).

Os argilominerais são constituídos de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de cátions pequenos, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} . Nos grupos tetraédricos os principais cátions centrais são Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} , nos grupos octaédricos há geralmente com um certo grau de substituição isomórfica (Santos, 1989).

A presença de locais negativos em certos argilominerais é responsável pela habilidade de muitos solos reterem cátions frente a lixiviação, e ainda na forma trocável, o que supre de nutrientes as plantas. Esses íons trocáveis possuem esferas de hidratação variável, que influenciam o encolhimento e a expansão das argilas do solo, como resultado da mudança da água contida no mesmo (Parker & Rae, 1998).

O grupo das esmectitas é o mais comum, e devido ao seu pequeno tamanho e alta carga, elas são os minerais quimicamente e fisicamente mais ativos nos solos. A esmectita é um argilomineral típico e raramente ocorre como partículas grossas (isto é silte ou areia). Os seus íons são livremente trocáveis, embora esmectitas altamente carregadas, com mais seletividade de íons, tenham sido relatadas em alguns vertisolos (Parker & Rae, 1998).

Os argilominerais têm a propriedade de sorverem certos ânions e cátions e retê-los num estado trocável. Neste caso, os cátions mais comuns a serem trocados são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^{+} , K^{+} , NH_4^{+} e Na^{+} e os ânions são SO_4^{2-} , Cl^{-} , PO_4^{3-} e NO_3^{-} (Grim, 1968).

Algumas amostras selecionadas (B1, B3, B5, B9 e B12) para análise em difração de raios X, apresentaram natureza mineralógica semelhante, indicando uma predominância de caulinita, ilita e esmectita, além de uma quantidade bem menor de quartzo.

O difratograma mostrado na Figura 5, refere-se a resultados obtidos através de amostras orientadas (normais), saturadas em etileno-glicol e aquecidas (550° C por 1 hora). Em relação à amostra orientada normal, as reflexões basais de 7,14 Å e 3,58 Å indicam a presença de caulinita, assim como as de 9,97 Å, 5,00 Å e 3,34 Å a ilita e as reflexões a 15,43 Å e 5,00 Å a esmectita. Ao aquecer o material orientado, a caulinita tende a perder seu caráter cristalino, causando o desaparecimento de todos os reflexos, e a esmectita produz uma difração semelhante a da ilita de 10 Å (Reynolds & Moore, 1991). A esmectita é facilmente reconhecida ao compararem-se os padrões de difração das amostras secas ao ar (normal) com aqueles de amostras saturadas em atmosfera de etileno-glicol. As amostras saturadas em etileno-glicol apresentam uma reflexão 001 forte em torno de 5,2 °2θ (16,9 Å) e nas amostras secas ao ar esse reflexo dá-se a 6°2θ (Reynolds & Moore, 1991).

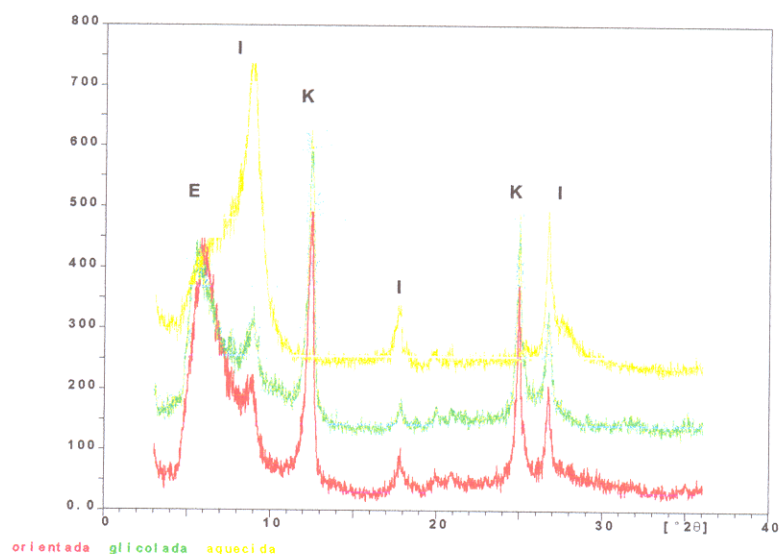


Figura 5 - Difratograma de raios X representativo das amostras estudadas (amostra B9).

5.2.3. Carbono orgânico e nitrogênio orgânico

Durante a decomposição de substâncias orgânicas formam-se ácidos húmicos que são os mais importantes produtos deste processo. Estes, podem ser formados em solos e em sedimentos límnicos e marinhos, assim como em soluções aquosas correspondentes. Por outro lado, as substâncias orgânicas têm como importância principal o transporte de elementos traços e a sua retenção através de reações de complexação (Förstner & Wittmann, 1983). De acordo com Reuter & Perdue (1977), cerca de 60% a 80% do carbono orgânico dissolvido e particulado em água doce consiste de substâncias húmicas.

O carbono orgânico total é formado pelo carbono orgânico detrítico e o carbono orgânico da biota. O carbono orgânico detrítico é por sua vez composto pelo carbono orgânico dissolvido e pelo carbono orgânico particulado. O carbono orgânico dissolvido (COD) origina-se da decomposição de plantas e animais e os principais componentes são proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos. Ele atua como importante captor de metais como: Cd, Cu, Co, Mn, Mg, Cr formando complexos que são arrastados e distribuídos nos sedimentos de fundo e em suspensão (Esteves, 1988).

Os teores de carbono orgânico, encontrados na área 1 foram de 0,9 % (mínimo) para o ponto B3 e de 2,3 % (máximo) para o ponto B12 localizado nas proximidades de residências e praia (Figura 6). Os valores mais elevados no ponto B12, caracterizam a forte contribuição antropogênica gerada provavelmente pelo lançamento de resíduos oriundos de esgoto *in natura*.

Na área 2 o valor mínimo de carbono orgânico foi de 0,3 % no ponto IC16 e o máximo de 0,9 % no ponto FM15, onde se constatou uma maior quantidade de vegetação presente no sedimento (Figura 7).

Os teores observados de carbono orgânico nas amostras da área 1, são parecidos com aqueles encontrados por Melo (1998) ao estudar os sedimentos de fundo do estuário Bacanga (MA). Lá, Melo (*op.cit.*) concluiu que as principais fontes são o escoamento fluvial, o manguezal adjacente, os organismos planctônicos e os esgotos domésticos. Etcheber (1983), encontrou teores de carbono orgânico variando entre 1,2% a 1,6 % nos sedimentos do estuário Milieu (França).

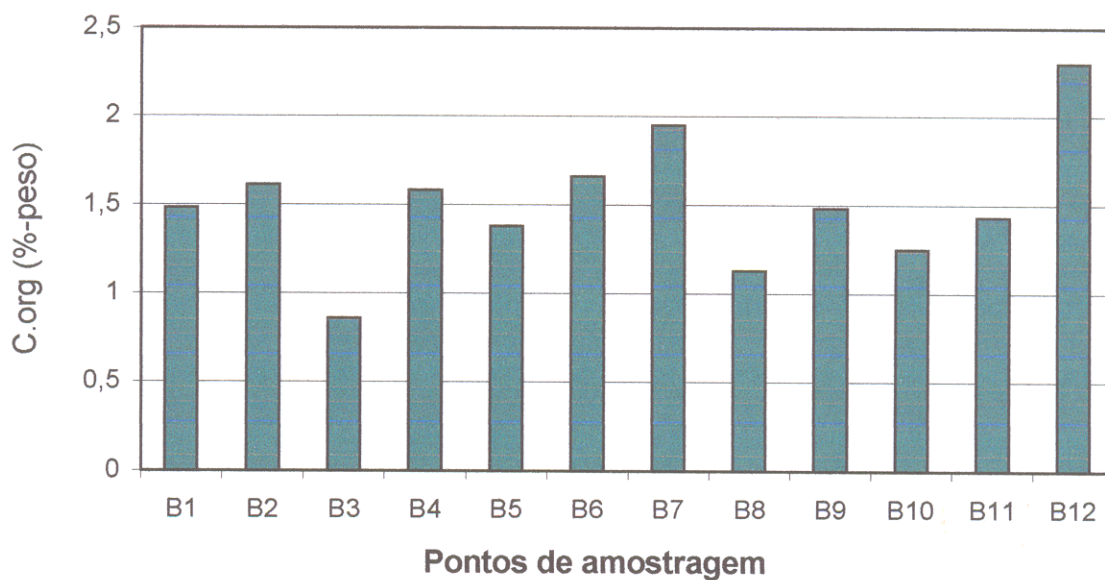


Figura 6 - Diagrama da distribuição do carbono orgânico na Área 1.

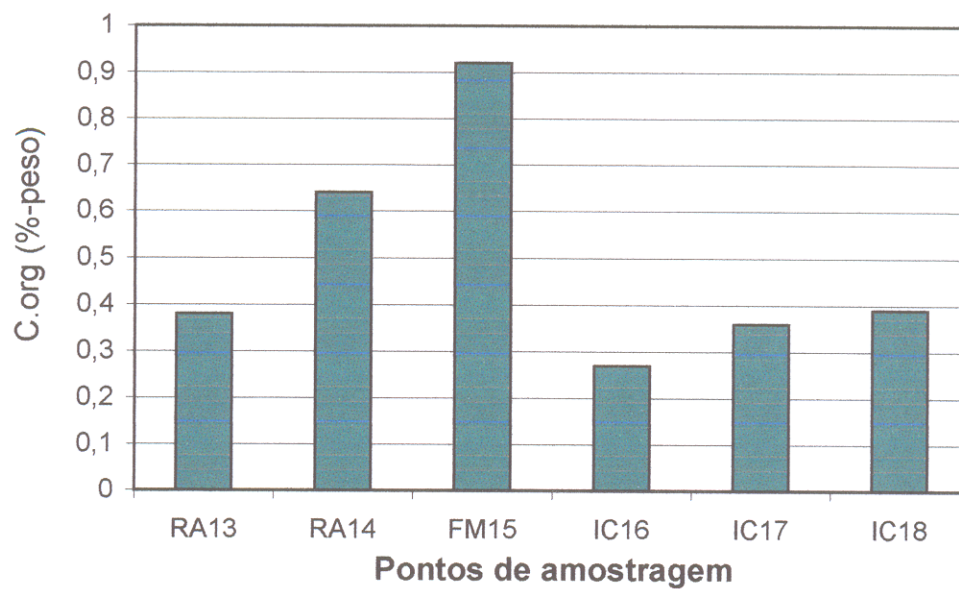


Figura 7 – Diagrama da distribuição de carbono orgânico na Área 2.

O nitrogênio é um dos mais importantes elementos no metabolismo de ecossistemas aquáticos, devido principalmente à sua participação na formação de proteínas, um dos componentes básicos da biomassa. O nitrogênio orgânico é encontrado na forma dissolvida (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc.) e particulada (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos) (Esteves, 1988).

Nas amostras estudadas na Área 1, os teores de nitrogênio orgânico foram de 0,05 % nos pontos B3 e B10 e 0,1 % nos pontos B7 e B12 (Figura 8). Na Área 2 os valores apresentaram mínimo em 0,08% e máximo em 0,12 % para os pontos RA 13 e IC18, respectivamente (Figura 9). Pode-se afirmar, portanto, que o nitrogênio orgânico manteve concentrações praticamente constantes nas áreas 1 e 2, o que não acontece com o carbono orgânico que se apresenta com uma baixa concentração na Área 2 o que era esperado, já que essa área não recebe diretamente os efluentes domésticos da cidade de Belém.

Com relação a razão C/N, a Área 1 apresentou valor um máximo de 25 e mínimo de 14,8. Estes valores significam que há uma predominância de compostos orgânicos não nitrogenados, o que leva a induzir sobre a origem desta matéria orgânica que pode estar associada a resíduos de espécies vegetais, que são mais pobres em material nitrogenado.

Na Área 2 os valores da razão C/N são mais baixos oscilando entre 2,7 e 7,7. Segundo Brady (1983), a medida que se processa a decomposição da matéria orgânica vegetal, diminui a proporção C/N do material vegetal, uma vez que o carbono é perdido e o nitrogênio é conservado.

Os teores da matéria orgânica e da relação C/N nas amostras das áreas 1 e 2 são mostrados na Tabela 4.

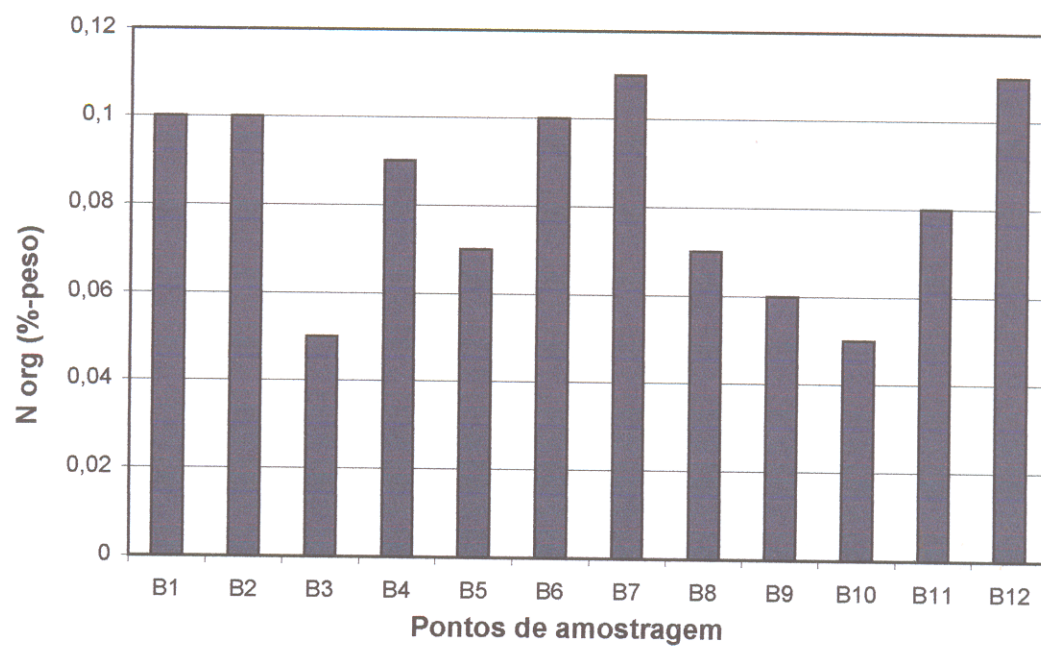


Figura 8 – Diagrama da distribuição do nitrogênio orgânico na Área 1.

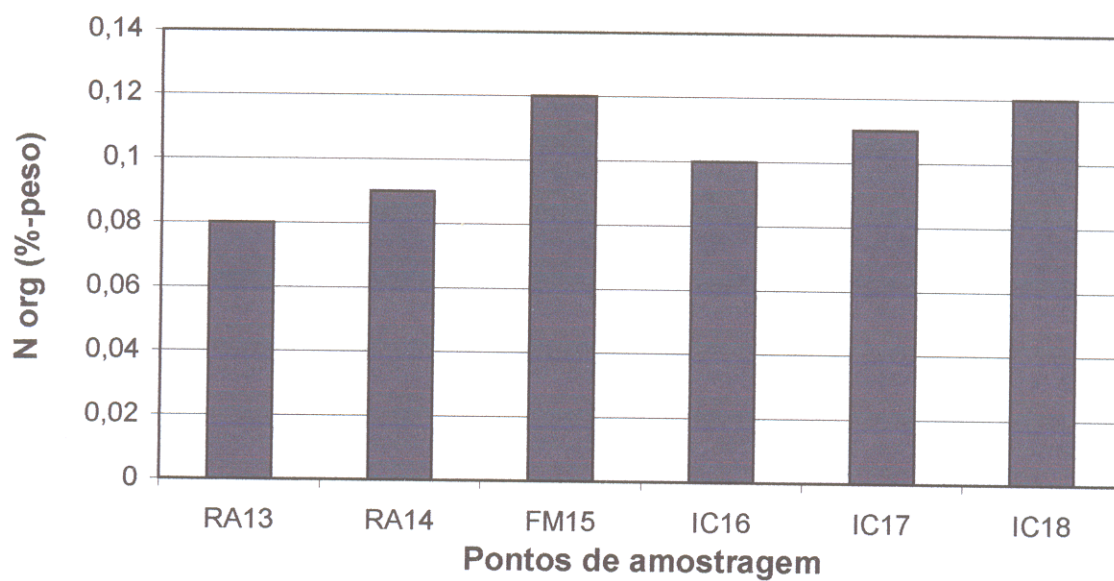


Figura 9 – Diagrama de distribuição do nitrogênio orgânico na Área 2.

Tabela 4 – Teores de matéria orgânica e relação C/N nas áreas 1 e 2.

Amostras Área 1	M_{org}	C/N	Amostras Área 2	M_{org}	C/N
B1	2,6	14,8	RA13	0,65	4,75
B2	2,8	16,1	RA14	1,1	7,11
B3	1,5	17,2	FM15	1,59	7,67
B4	2,7	17,5	IC16	0,46	2,7
B5	2,4	19,7	IC17	0,62	3,27
B6	2,9	16,6	IC18	0,67	3,25
B7	3,4	17,7			
B8	1,5	16,1			
B9	2,5	24,7			
B10	2,5	25			
B11	2,5	17,9			
B12	3,9	20,9			

5.2.4. Fósforo total

Em média, a concentração do fósforo total dissolvido para água fluvial é da ordem de 28 µg/L e para o particulado total de 530 µg/L, sendo que deste último 320 µg/L está na forma inorgânica e 210 µg/L na forma orgânica (Chester, 1993). As fontes de fósforo inorgânico dissolvido para as águas fluviais incluem intemperismo de minerais da crosta (ortofosfatos de alumínio, apatita) e fontes antropogênicas como esgotos domésticos e produtos químicos usados na agricultura (Chester, 1993).

Os fluxos significativos de fosfatos nos sedimentos são provavelmente oriundos da decomposição da matéria orgânica conjuntamente depositada, que por difusão molecular, incrementada por bioturbação e re-suspensão de sedimentos causa um aumento na concentração do fósforo (Martens *et al.*, 1978). Os fosfatos também podem estar adsorvidos às argilas, essa adsorção de fosfato nas argilas é favorecida pela diminuição de pH, ou seja, a reação é favorecida em um pH ácido ou ligeiramente ácido (Stumm & Morgan, 1981).

O fenômeno de adsorção de fosfato às argilas assume grande importância em águas continentais tropicais pelo fato de que, a maioria destes corpos d'água recebe consideráveis aportes de argilas de suas bacias de drenagem. Dependendo das condições físico-químicas do meio e da concentração de ferro e alumínio, estas argilas podem precipitar grandes quantidades de fosfato, reduzindo a concentração deste íon na água (Esteves, 1988).

Para a Área 1, o comportamento do fósforo ao longo do perfil de amostragem mostrou pouca variação, com a concentração alcançando o valor máximo de 308 mg/Kg nas amostras B1 e B2 e o valor mínimo de 132 mg/Kg nas amostras B8, B9 e B10. Percebe-se que a medida que os pontos de amostragem se distanciam da estação de bombeamento do canal do UNA, há uma diminuição na concentração deste elemento, havendo apenas uma pequena elevação nos pontos B11 e B12 (Figura 10).

Pereira (2001), estudando os sedimentos de fundo de uma área contígua à Área 1, observou também valores elevados em amostras localizadas a montante do canal do UNA, que apresentaram uma concentração média de fósforo de 470 mg/Kg enquanto que na saída do canal a concentração do fósforo chegou a 816 mg/Kg. Segundo

Pereira (*op. cit.*) esses valores se devem a influência causada pelo lançamento de esgotos *in natura* diariamente na baía do Guajará.

Na Área 2, os teores de fósforo são mais elevados do que aqueles observados na Área 1. O valor mínimo observado foi de 307 mg/Kg e máximo de 637 mg/Kg (Figura 11). Essa diferença significativa nos teores de fósforo entre as duas áreas estudadas é provavelmente causada, pela maior taxa de decomposição da matéria orgânica e redução de óxidos de Fe e Mn na Área 2, que recebe uma quantidade menor de matéria orgânica de origem antrópica. Em águas naturais, a sedimentação de P biologicamente produzido, a co-precipitação de P com CaCO_3 e a adsorção de P por óxidos de Fe e Mn conduzem a uma transferência de PO_4^{3-} da água para o sedimento de fundo. Entretanto, após a deposição dessas partículas, o PO_4^{3-} é liberado não somente através da decomposição da matéria orgânica, mas também, através da redução dos óxidos de Fe e Mn (Frölich et al. 1979; Pettersson, 1986; Dahmke et al. 1991 e Sundby et al. 1992). Por outro lado, a maior energia hídrica apresentada pela Área 1 pode também ter um efeito sobre a composição do P, por re-suspensão de sedimentos. A liberação de fósforo dos sedimentos é considerada como consequência de condições anaeróbicas no sedimento (Schafer, 1985). Silva & Sampaio (1998), estudando o fósforo nos solos da ilha do Cumbu (Área 2) encontraram valores próximos aos obtidos neste trabalho. Naquela oportunidade Silva & Sampaio (*op.cit.*) atribuíram essas concentrações à influência da vegetação e a presença de galinhas e suínos na ilha.

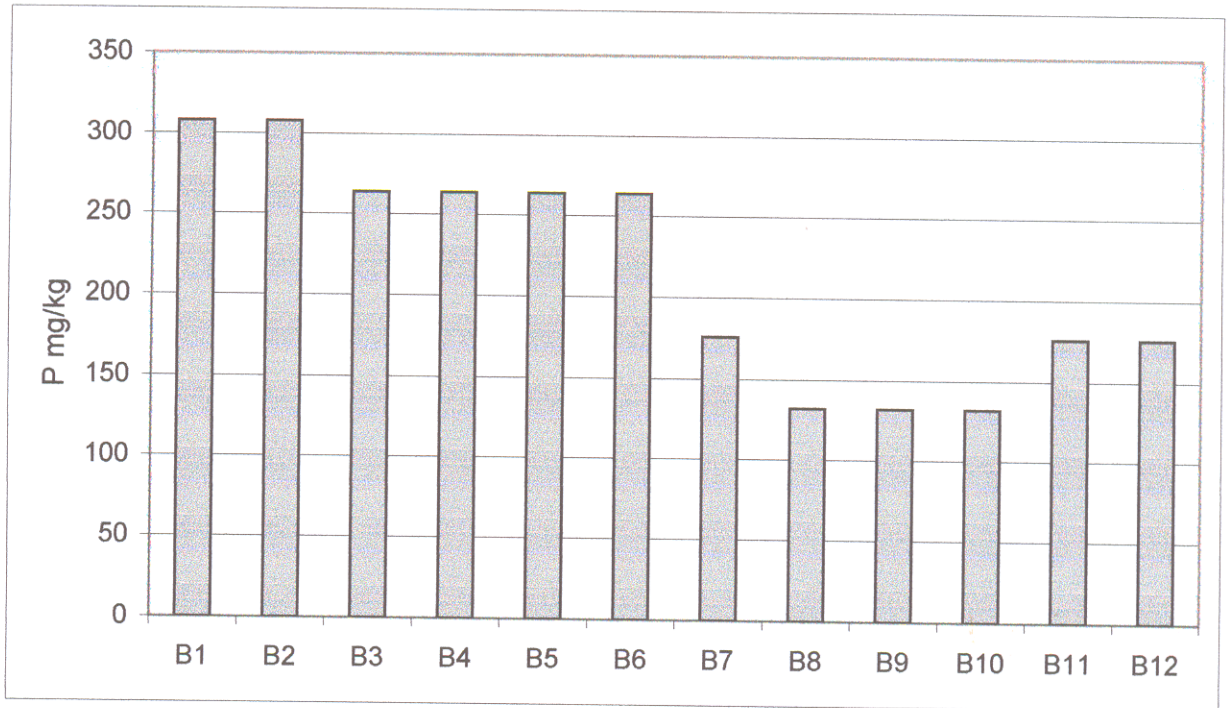


Figura 10 – Diagrama da distribuição do fósforo total na Área 1.

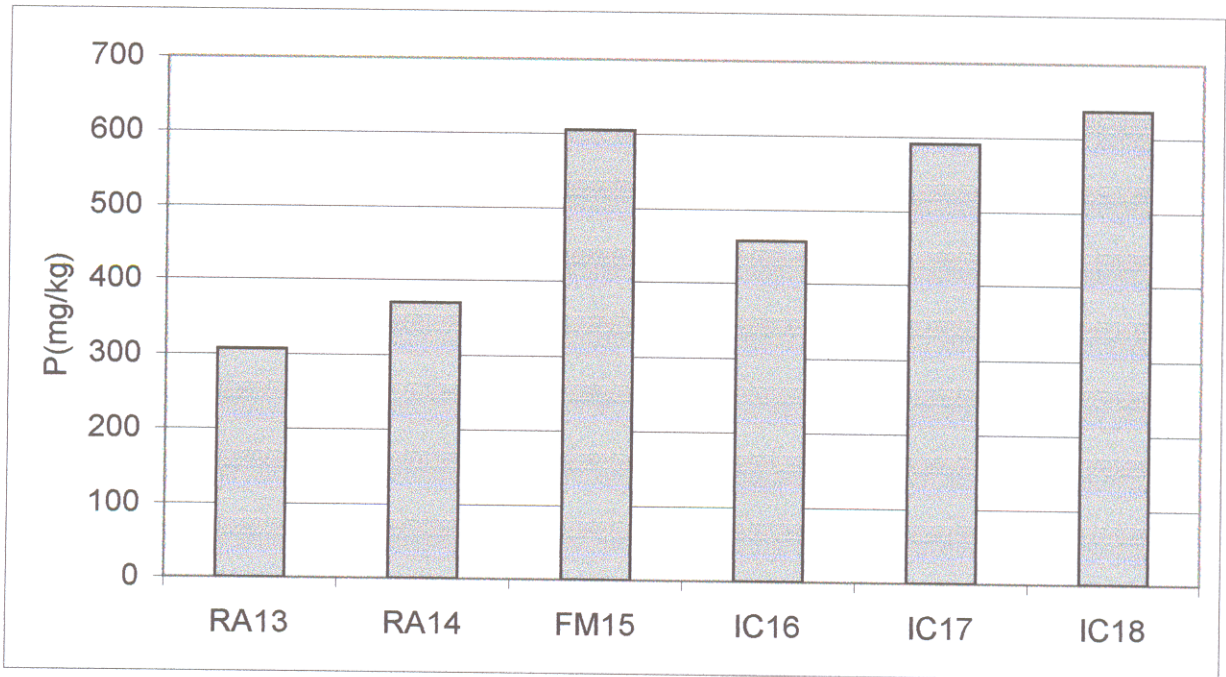


Figura 11 – Diagrama da distribuição do fósforo total na Área 2.

5.2.5. Metais pesados

Em geral, é possível distinguir cinco tipos diferentes de fontes de poluição causada por metais no ambiente: (1) intemperismo geológico, (2) processos industriais de minérios e metais, (3) o uso de metais e componentes metálicos, (4) lixiviação de metais a partir de resíduos domésticos e depósitos de resíduos industriais, e (5) excrementos dos animais e dos seres humanos (Förstner & Wittmann, 1983).

Uma descrição resumida da ocorrência e do comportamento dos metais traços em sistemas aquáticos e terrestres é apresentada na Figura 12. Em ambiente aquático distingue-se quatro reservatórios abióticos: 1) o material em suspensão, 2) os sedimentos, 3) a água superficial e 4) a água intersticial. Estes reservatórios interagem fortemente entre si e neles predominam processos de adsorção/desorção e co-precipitação que ocorrem entre o material suspenso e o metal em solução. O material suspenso e o sedimento depositado estão completamente interligados a processos de sedimentação e erosão. Após a deposição desses sedimentos, existem vários processos que são responsáveis pela liberação para as águas intersticiais de altas concentrações de metais traços, sendo que os principais são: difusão, compactação e bioturbação (Salomons & Förstner, 1984).

O comportamento dos metais traços em sistemas aquáticos é altamente complexo devido a um grande número de interações possíveis com componentes mal definidos, tanto na forma dissolvida quanto na particulada e em condições não equilibradas. A precipitação direta de compostos metálicos pode acontecer quando os fatores externos mudam. Estas barreiras de precipitação comumente originam-se por causa das mudanças no pH, potencial redox ou mudanças nas concentrações das substâncias precipitantes. As causas da precipitação incluem entre outros as interações da água com sólidos em misturas com outras águas, e a perda ou adição de gases (Rose *et al.*, 1979).

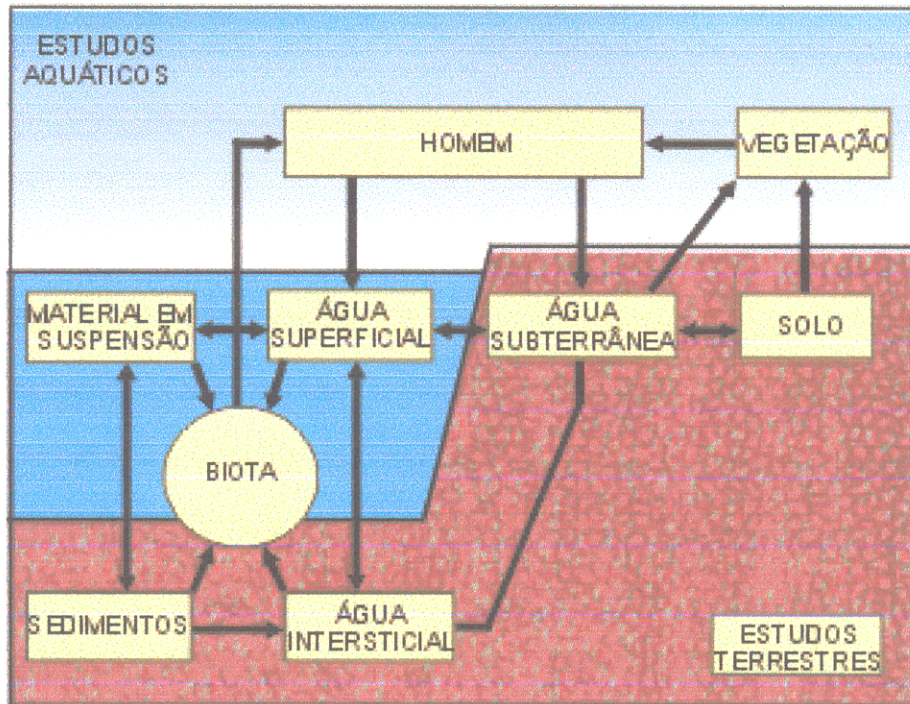


Figura 12 – Esquema representativo das reservas de metais e suas interações em sistemas aquáticos e terrestres (Salomons & Förstner, 1984).

Segundo Goldberg (1979), o destino dos metais tóxicos e, conseqüentemente, a capacidade do estuário recebê-los, está ligado principalmente a partículas orgânicas de granulação fina, que podem ser concentradas, depositadas, re-suspendidas ou distribuídas por processos físicos. Os ácidos orgânicos são importantes no transporte dos metais pesados na água. Isso se deve principalmente à fração fúlvica, que apresenta a menor massa molecular, o maior número de grupos funcionais e maior solubilidade que a fração húmica. Essa última, por outro lado, é mais importante no transporte e retenção de elementos traços pelo fluxo de sedimentos devido ao fato de normalmente estar presente em maiores concentrações (Jenne, 1976).

Os elementos traços presentes em águas naturais e em soluções do solo são facilmente capturados pelos colóides. A eficiência desse fenômeno depende das propriedades e concentrações das substâncias e dos fatores ambientais que afetam as formas dos elementos e as propriedades das superfícies dos colóides. Este processo envolve: (1) sorção pelos argilominerais, óxidos e partículas heterogêneas (ex.

complexos argila-óxido-húmico), (2) co-precipitação com óxidos, e (3) complexação pela matéria orgânica (Parker & Rae, 1998).

Segundo Parker & Rae (1998), a cinética da bio-acumulação e os efeitos biológicos sobre a mobilidade de um metal pesado dependem de muitas variáveis, são elas:

- abundância do elemento no meio ambiente;
- propriedades dos elementos que controlam suas reações químicas;
- efeitos de sinergismo e antagonismo de outros elementos;
- características e atividades dos organismos expostos ao elemento;
- biodisponibilidade do elemento.

Um grande número de estudos têm sido feito sobre a adsorção de metais pesados nos argilominerais e a afinidade destes por certos metais pesados é um efeito que ainda não tem sido totalmente esclarecido. Fatores como a valência dos íons, hidratação, eletronegatividade e potencial de ionização podem ser considerados. Mitchell (1964) estabeleceu uma seqüência para a afinidade dos metais pesados voltado para os argilominerais.

Pb > Ni > Cu > Zn

Neste trabalho, foram estudados os seguintes metais pesados: Cu, Cr, Zn, Ni, Pb, Mn e Fe. Esses elementos foram avaliados tanto na fração total do sedimento quanto na fração remobilizável ou móvel. Os valores médios da fração total e da remobilizável estão expressos na tabela 5. Na tabela 6 são apresentados valores médios de metais pesados em sedimentos obtidos em outros trabalhos. Os valores e o comportamento de cada metal serão discutidos separadamente nos sub-itens que se seguem.

Tabela 5 – Concentrações médias de metais na fração total e na remobilizável e o percentual remobilizável para as Áreas 1 e 2.

Elemento	Área 1 (baía do Guajará)			Área 2 (ilha do Cumbu)		
	F _T (mg/kg)	F _R (mg/kg)	%	F _T (mg/kg)	F _R (mg/kg)	%
Cu	16	8	50	12	5	41
Cr	66	10	15	36	4	12
Ni	24	4	17	35	11	32
Pb	59	30	51	54	18	32
Zn	70	50	71	32	24	73
Mn	531	449	85	214	144	67
Fe	37.182	17.439	47	17.028	11.936	70

Legenda: F_T - Fração total, F_R Fração remobilizável.

Tabela 6 – Concentração média dos metais Pb, Cu, Cr, Zn, Mn, Ni expressos em (mg/kg) e de Fe em %-Peso.

Elemento	^a Zhang <i>et al.</i> (1988)	^b Oliveira (1997)	^c Pereira (2001)	^d Carvalho (2001)	^e Turekian & Wedepohl (1961)
Cu	21,9	43	16,2	18,1	45
Cr	63,7	491	65,5	17,2	90
Ni	46,5	60	38,8	16,7	68
Pb	21,6	19	38,3	29,8	20
Zn	71,3	318	73,8	110,4	95
Mn	438,5	104	371,6	311,3	850
Fe	1,9	10,2	3,2	3	4,7

Legenda: a - Sedimentos do estuário Huanghe (China), b - Sedimentos de Águas Lindas, c - Sedimentos de fundo da baía do Guajará, d - Sedimentos de fundo do Lago Água Preta, e - Folhelhos e argilas (média crustal).

Nos Estados Unidos da América, através do programa “National Status and Trends” (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 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 regulamentados ou padrões. Eles não se destinam a programas de remediação nem a valores padrão para controlar descarga de poluentes. Eles destinam-se tão somente a fornecer um linha guia informal para usar na interpretação dos dados relativos às análises de sedimentos (<http://www.epa.gov>). Os valores de orientação estabelecidos pela EPA (Effect Range Low, ER-L e Effect Range Medium, ER-M) serão utilizados tentativamente em nosso trabalho, para avaliar a possível toxidez dos metais nos sedimentos da baía do Guajará.

5.2.5.1. Chumbo

Segundo Moore & Ramamoorthy, (1984) o chumbo nas águas pode ser encontrado tanto na forma solúvel como em suspensão e seus teores geralmente são baixos devido a sua baixa solubilidade. Com exceção dos nitratos e acetatos, os sais de Pb^{2+} são insolúveis em água (McNeely *et al.*, 1979). O comportamento do chumbo em águas naturais é uma combinação da precipitação de equilíbrio com ligantes orgânicos e inorgânicos. O grau de mobilidade do chumbo depende do estado físico-químico de complexos formados (Moore & Ramamoorthy, 1984). Nas águas intersticiais do rio Neckar (Alemanha), observou-se que o Pb dissolvido estava abaixo do limite de detecção (2,5 nM) do método empregado, entretanto, próximo a interface sedimento-água, as concentrações de Pb eram bastante variadas (2,5 nM a 6,1 nM). Os cálculos de solubilidade indicaram que essas amostras estavam super saturadas com respeito a PbS.

O hidróxido é comum em águas naturais e sua interação com os metais pesados altera a mobilidade desses últimos. Em sedimentos, as fontes de chumbo com valores mais significativos têm sido a mineração de metais, indústrias e rejeitos de esgotos. Em Áreas não contaminadas, a concentração varia de 2-50 mg/Kg, dependendo das condições naturais do ambiente em estudo (Moore & Ramamoorthy, 1984).

A separação do Pb entre as fases sólidas e líquidas em ambientes aquáticos é afetada pela presença de diversas fontes, bem como através de atividades biológicas e uma variedade de outros fatores. O Pb solúvel na coluna de água pode ser tóxico para os organismos, podendo também ficar em suspensão ou fixado dentro dos sedimentos. Isto ocorre por uma variedade de processos físicos, incluindo precipitação da fase mineral, adsorção e complexação com a matéria orgânica e também com componentes minerais inorgânicos (Agemian & Chau, 1977).

Neste trabalho, a concentração de chumbo na Área 1 apresentou um teor mínimo de 41 mg/Kg nos pontos B6 e B9 e atingiu um valor máximo de 90 mg/Kg no ponto B8. A concentração média obtida para esta área foi de 59,3 mg/Kg. Ao longo do perfil amostrado da Área 1, percebe-se que não há uma distribuição regular (Figura 13).

Para a Área 2, o menor teor encontrado de Pb foi de 45 mg/kg no ponto RA13 e o maior foi de 72 mg/kg no ponto IC17, atingindo uma média de 54,5 mg/kg. Em torno de 32% (18 mg/kg) deste conteúdo está presente na fração remobilizável (Figura 14).

Menezes (1999), estudando os metais pesados no material húmico da região Guajarina, não detectou a presença de chumbo no mesmo, sugerindo que esse elemento não está presente nas atividades antrópicas dessa região. As concentrações de chumbo observadas nas áreas 1 e 2 (ilha do Cumbu e baía do Guajará) devem, portanto, estar relacionadas com o *background* da região.

Soong (1974) sugeriu que o fato do chumbo ter uma afinidade especial para entrar na estrutura dos argilominerais é por causa do seu raio iônico, que é similar ao do potássio (principal metal incorporado dentro dos argilominerais). Segundo Marshall (1949), o chumbo também pode substituir o potássio na esmectita. Tais conclusões podem ser confirmadas através do coeficiente de correlação ($r = -0,74$) entre o chumbo e o potássio nas frações remobilizáveis (Figura 15).

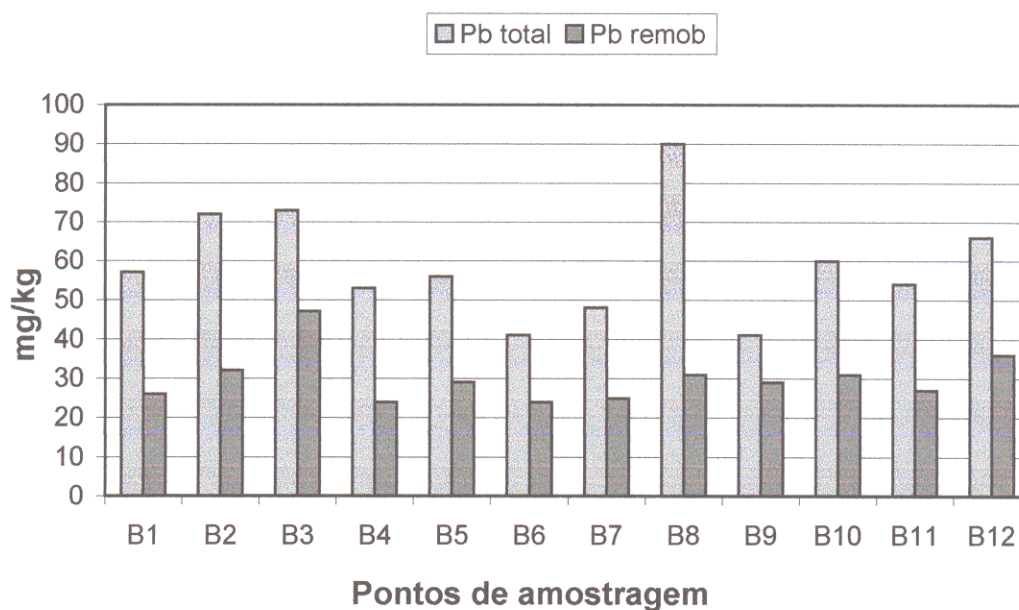


Figura 13 – Diagrama da distribuição do chumbo na fração total e remobilizável na Área 1.

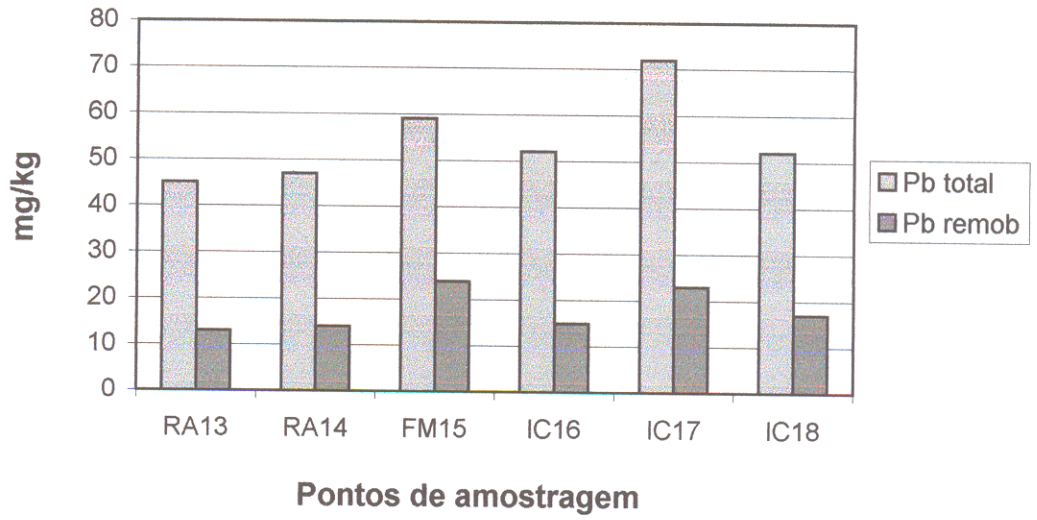


Figura 14 – Diagrama da distribuição do chumbo na fração total e remobilizável na Área 2.

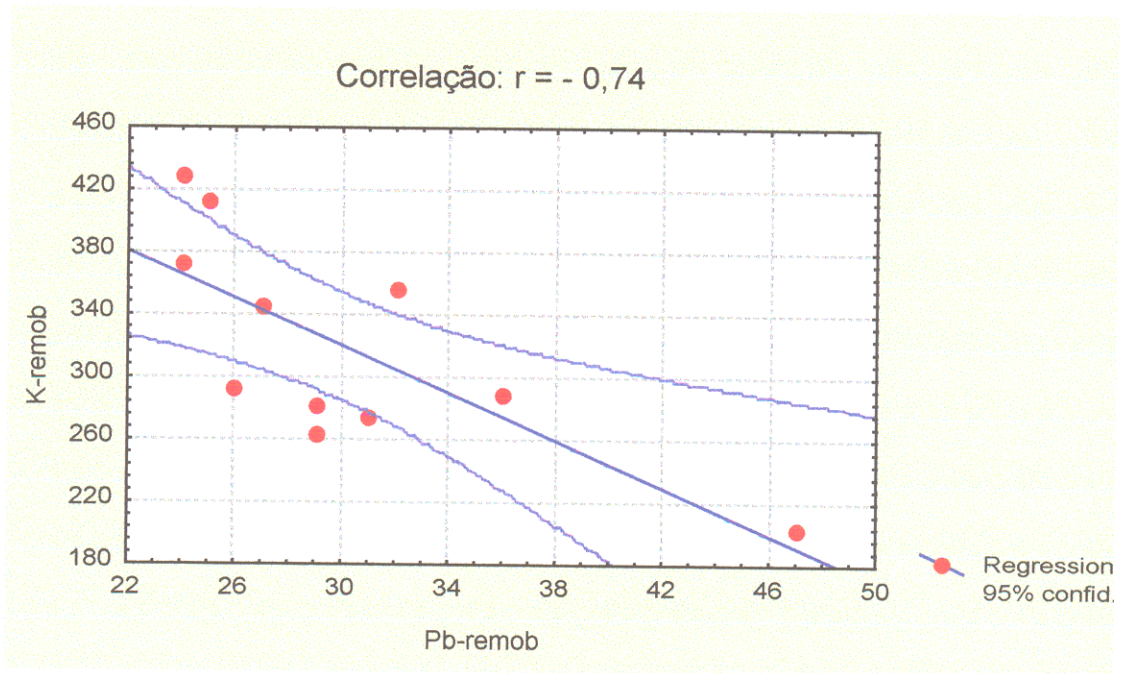


Figura 15 – Diagrama de correlação entre o Pb – remobilizável e o K – remobilizável, para n = 11.

Do ponto de vista da qualidade do sedimento, o Pb tanto na Área 1 quanto na Área 2 apresenta concentração média acima dos valores orientativos para ER-L (46,7 mg/kg). Na Área 1 a maior concentração observada no ponto B8 chegou a 90 mg/kg, bem abaixo do valor de ER-M (218 mg/kg). Dessa forma, percebe-se que o risco para efeitos adversos é pequeno no que diz respeito ao chumbo. Isso sugere pouco risco de contaminação para a biota da baía do Guajará.

5.2.5.2. Cobre

Em ambientes aquáticos, o cobre pode existir em três espécies: particulada, coloidal e solúvel. A fase dissolvida pode conter tanto o cobre livre como o cobre complexado com ligantes orgânicos e inorgânicos, as espécies de cobre em águas naturais são determinadas por características físico-químicas, hidroquímicas e pelo estado biológico da água (Moore & Ramamoorthy, 1984).

O cobre forma complexos com bases fortes como o carbonato, nitrato, sulfato, cloreto, amônio e hidróxidos (Baes & Mesmer, 1976). Segundo Nriagu & Coker, (1980) o cobre é sorvido rapidamente nos sedimentos, resultando em altos níveis residuais. A média da sorção varia com o tipo de argila/sedimento, pH, competição de cátions e presença de ligantes e óxidos de Fe/Mn. Nriagu & Coker (*op. cit.*) ao estudarem a água do lago Ontário (Canadá), descobriram que todo o cobre nos sedimentos foi encontrado ligado com ácidos húmicos enquanto que os rios Yamasca e St. Francois, registraram uma alta porcentagem de ligantes orgânicos de cobre com partículas. Segundo Gibbs (1977) nos rios Amazonas e Yukon o cobre orgânico foi de 8 – 15% e a fração residual de 74 – 84%.

A dessorção do cobre dos sedimentos para a massa d'água depende do pH, da salinidade e da presença natural ou sintética de agentes quelantes (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Nos estudos realizados na orla de Belém, o cobre apresentou uma distribuição irregular na Área 1, obtendo uma concentração média de 16,25 mg/kg. A Figura 16 mostra a distribuição do cobre ao longo da orla, onde se percebe que a concentração mínima de cobre foi encontrada no ponto B3 (11 mg/kg) e a máxima no ponto B6 (21 mg/kg). Os valores de Cu observados são muito inferiores aqueles considerados normais para solos agriculturáveis, 1 a 50 mg/kg, segundo Yaron *et al.* (1996). Em média, cerca de 50% (8,2 mg/kg) do cobre pertence a fração remobilizável.

Na Área 2, as concentrações de cobre variaram de 8 mg/kg a 17 mg/kg nos pontos RA13 e IC17, respectivamente. O valor médio da concentração é de 12,5 mg/kg e aproximadamente 41,36% (5,17 mg/kg) desse total fazem parte da fração remobilizável dos sedimentos (Figura 17). Há uma elevação na concentração deste

elemento do ponto RA13 ao IC17. Os resultados obtidos nas duas áreas estudadas, mostram que as concentrações de cobre nos sedimentos são similares, o que sugere que não há contaminação antrópica.

Na Figura 18 pode-se observar a afinidade do cobre pela matéria orgânica através da correlação entre os dois ($r = 0,73$). A redução do sulfato durante a mineralização da matéria orgânica leva a produção de HS^- . Sulfetos metálicos insolúveis podem, portanto, se formar quando traços do íon HS^- estão presentes nas águas intersticiais dos sedimentos, o que reduziria significativamente a mobilidade do cobre (Försner & Wittman, 1983; Carignan & Nriagu, 1985; Dahmke et al. 1991 entre outros)

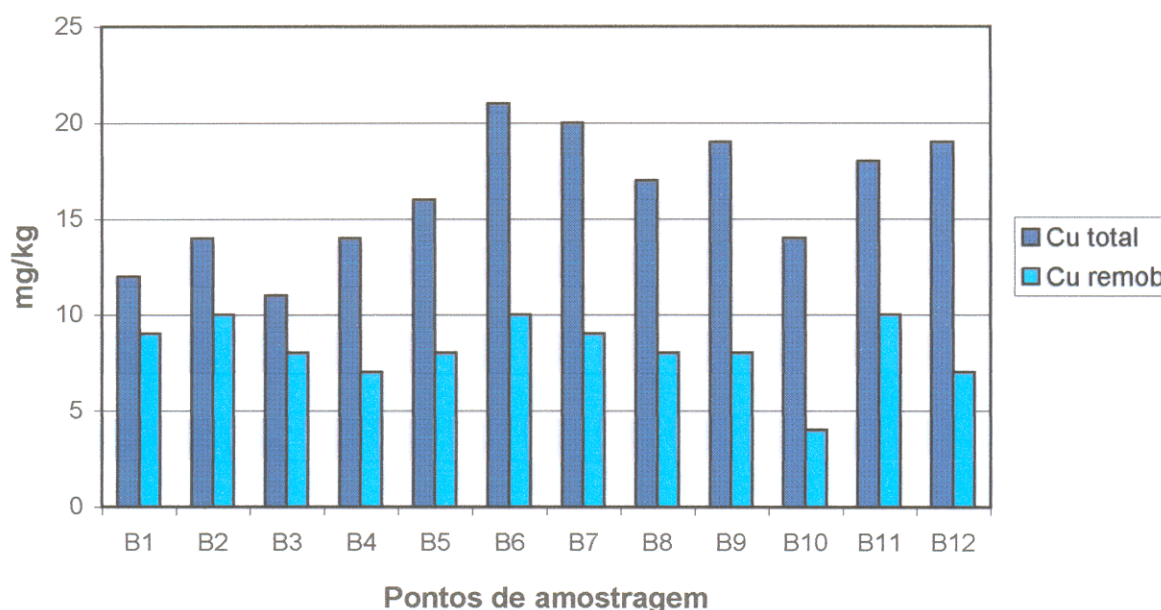


Figura 16 – Diagrama da distribuição do cobre na fração total e remobilizável na Área 1.

Do ponto de vista de qualidade dos sedimentos, as concentrações observadas tanto na Área 1 como na Área 2, estão muito aquém do valor limite estabelecido pela US-EPA, ER-M = 270 e ER-L = 34.

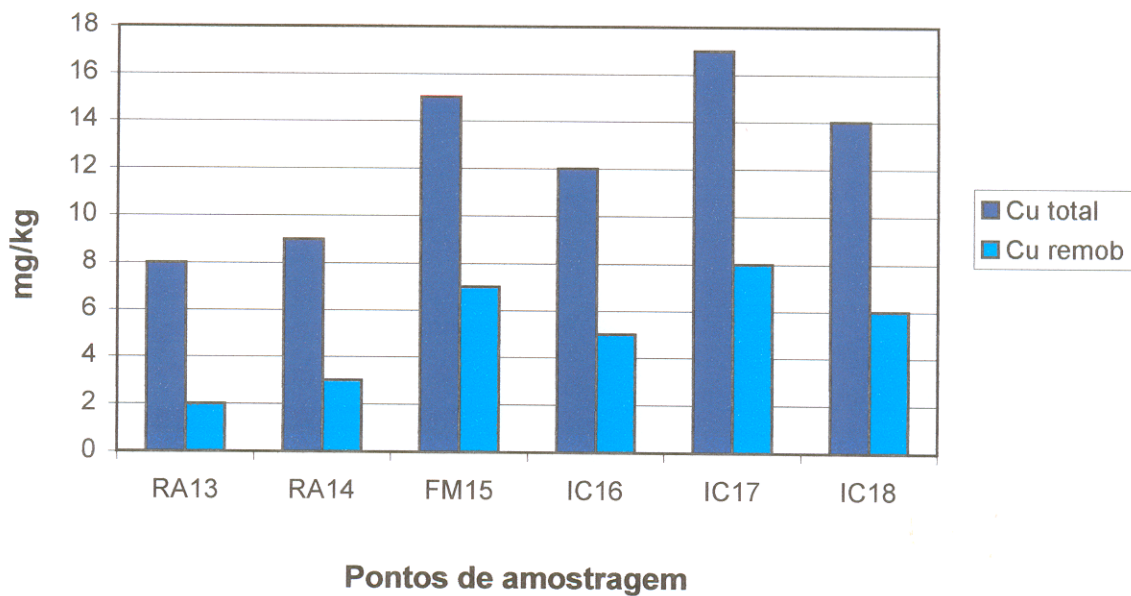


Figura 17 – Diagrama da distribuição do cobre na fração total e remobilizável na Área 2.

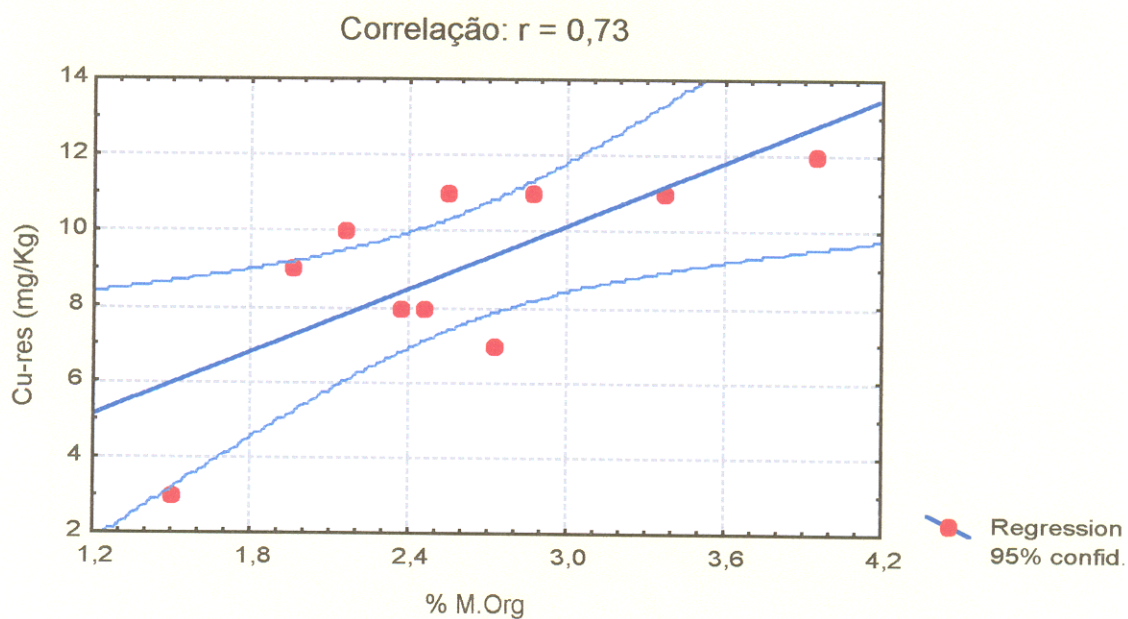


Figura 18 – Diagrama de correlação entre o Cu-residual e a matéria orgânica para $n = 10$.

5.2.5.3. Cromo

A principal emissão do cromo em águas superficiais é através de processos de galvanização onde as emissões não controladas têm grande potencial para contaminação de águas doces com a forma tóxica, Cr (VI). Fontes de contaminação de Cr (III) são provenientes de águas residuárias de couro (curtume) e produtos têxteis contendo corantes contaminados com altos valores de cromo (Moore & Ramamoorthy, 1984).

As espécies iônicas Cr^{3+} e Cr^{6+} são estáveis em solução com pH variando entre 8,0 a 9,5 e valores baixíssimos de Eh. Com o pH entre 7,0 e 8,0 o cromo é oxidado na forma CrOH_2^+ e em $\text{pH} < 7,0$ permanece na forma de sulfato, cloreto e hidróxido. Os íons cromato (CrO_4)²⁻ e dicromato (Cr_2O_7)²⁻, em solução ácida, são reduzidos para Cr^{3+} , que automaticamente adquirem as formas complexadas (Hem, 1970).

A distribuição de cromo na Área 1 é mostrada na Figura 19, onde se verifica que não houve grandes variações na concentração deste metal entre os pontos amostrados. A concentração média de cromo nesta área é de 66,42 mg/kg com valor mais elevado no ponto B3 (75 mg/kg) e o mais baixo no ponto B5 (57 mg/kg). Da concentração média, cerca a 15 % (10 mg/kg) corresponde a fração remobilizável, indicando assim sua baixa biodisponibilidade.

Em relação a Área 2, a concentração mínima de cromo foi de 14 mg/kg (ponto RA13) e a máxima de 53 mg/kg (ponto IC17), atingindo uma média de 35,8 mg/kg. A fração remobilizável de cromo corresponde aproximadamente a 12 % (4 mg/kg) da concentração média (Figura 20).

Em média, os teores de cobre presentes nos sedimentos da Área 1 foram mais elevados que os encontrados na Área 2, sugerindo uma contribuição antropogênica. Nos sedimentos do estuário *Huanghe* (China), Zhang *et al.* (1988) encontraram um teor médio de cromo igual a 63,7 mg/kg, estando próximo da média da concentração de cromo na baía do Guajará (66,4 mg/kg).

Segundo Malavolta (1980), a maior parte do cromo não é disponível pois se acha presente nos compostos insolúveis como óxidos combinados de Fe e Al, isso explica a

boa correlação entre cromo e ferro ($r = 0,85$) e entre o cromo e o alumínio ($r = 0,75$) (Figuras 21 e 22).

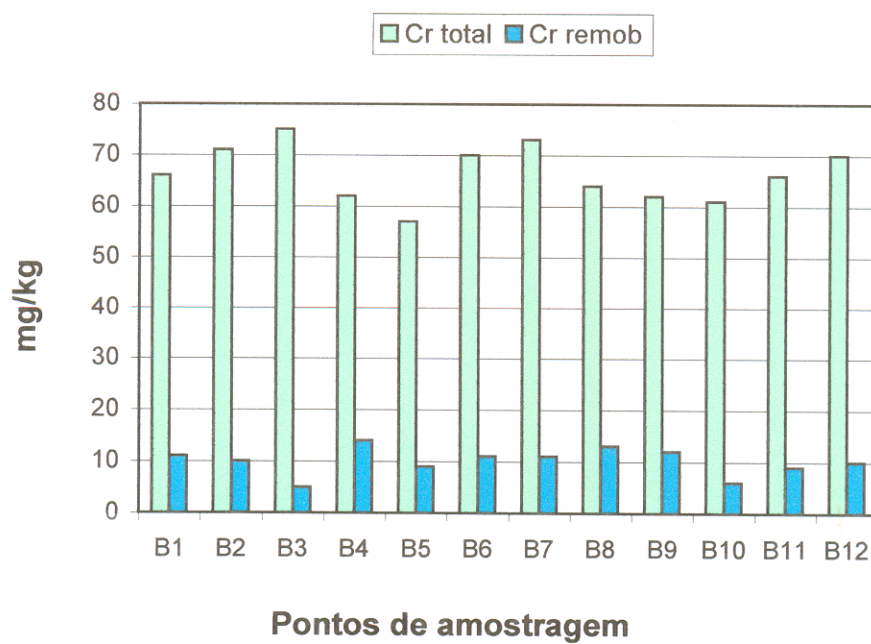


Figura 19 – Diagrama da distribuição do cromo na fração total e remobilizável na Área 1

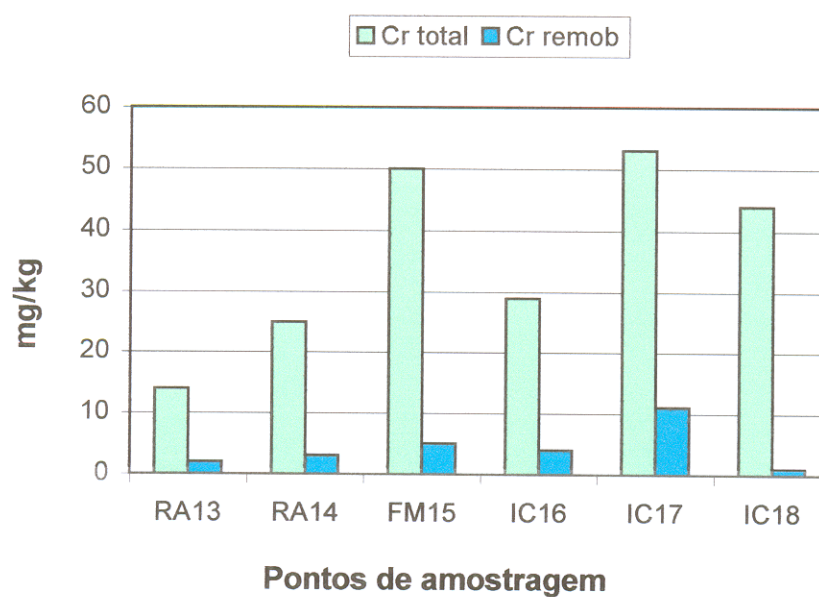


Figura 20 – Diagrama da distribuição do cromo na fração total e remobilizável na Área 2.

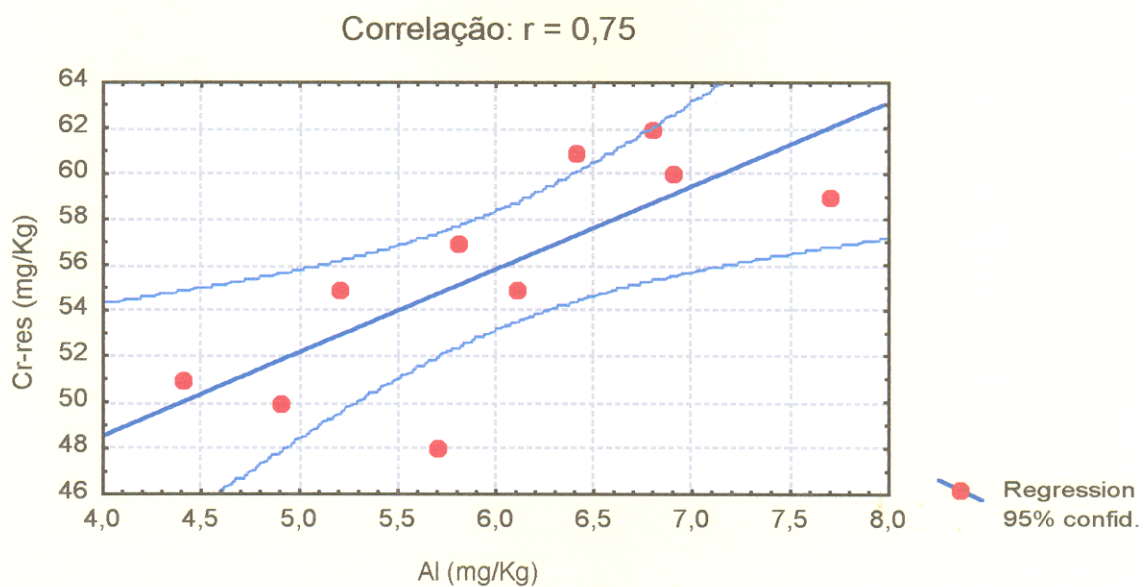


Figura 21 – Diagrama de correlação entre Cr-residual e Al, para $n = 10$.

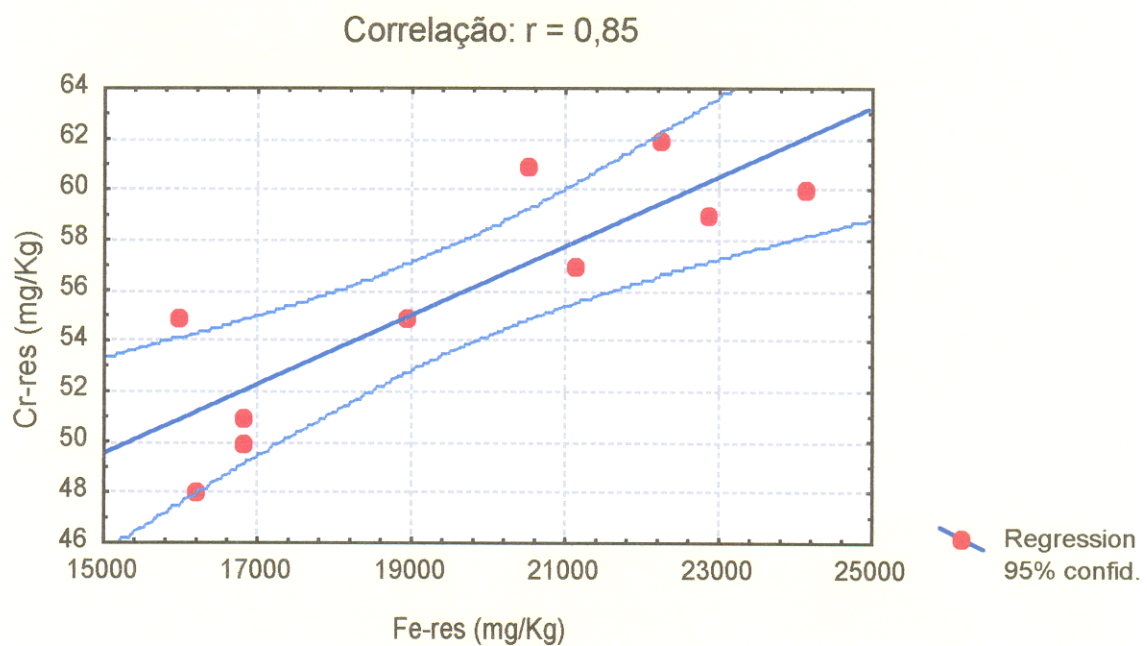


Figura 22 – Diagrama de correlação entre Cr-residual e Fe-residual, para $n = 10$.

5.2.5.4. Zinco

O zinco é semelhante aos metais de transição em relação a capacidade de formar complexos com a amônia, amina, íons haleto e cianetos. Sendo um elemento intermediário entre aceptores fortes e fracos na sua interação química com ligantes. O zinco, forma complexos tanto com bases fortes, quanto com bases fracas (Moore & Ramamoorthy, 1984). Dependendo das características físico-químicas do sistema aquático o zinco tem comportamento variado. Em águas estuarinas, os ácidos húmicos são importantes devido à baixa concentração da competição de cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} (Moore & Ramamoorthy, 1984).

O zinco pode ser retirado da solução pela presença de óxidos de Fe e Mn, o enriquecimento do zinco em ácidos húmicos e fúlvicos comparados com os sedimentos associados é muito menor do que com os de Cu, Pb, Ni e Cr (Nriagu & Coker, 1980). Em sedimentos, os teores totais de zinco geralmente excedem 1.000 mg/kg do peso seco em áreas vicinais de mineração de metais e em áreas não contaminadas apresentam concentrações menores que 50 mg/kg (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Em valores de pH suficientemente baixos, a espécie dominante em solução aquosa (apenas com a presença de ligantes como H_2O e OH^-) é o cátion aquoso livre Zn^{2+} , mas corretamente apresentado como $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, entretanto com o aumento do pH ele é hidrolizado para um cátion hidroxilatado (ZnOH^+) e então para um complexo simples eletricamente neutro ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Finalmente sob condições alcalinas é hidrolizado para espécie hidroxianiônica ($\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) (Hahne & Kroontje, 1973).

A Figura 23 mostra a distribuição do zinco ao longo da Área 1, verifica-se que as oscilações nos teores deste elemento foram baixas entre os pontos de amostragem. A concentração mínima observada foi de 60 mg/kg no ponto B10 e a máxima foi de 79 mg/kg no ponto B11. O valor médio da concentração de zinco nesta área é de 70,5 mg/kg e deste conteúdo 70,56% (49,75 mg/kg) está na fração remobilizável, indicando que cerca de 1/3 deste metal permanece na fração residual.

O comportamento do zinco na Área 2 é mostrado na Figura 24. Nesta área, os teores foram bem variados entre os pontos amostrados, apresentando valor máximo de

43 mg/kg nos pontos FM15 e IC17 e mínimo de 22 mg/kg no ponto RA14, atingindo concentração média de 32,5 mg/kg. A fração remobilizável deste elemento corresponde a 73,3% (23,8 mg/kg) da concentração média. Comparando-se as concentrações encontradas para o Zn nos sedimentos com os valores orientativos da US-EPA, verifica-se que as concentrações estão muito abaixo dos valores limite ER-L = 150 g/kg e ER-M = 410 mg/kg.

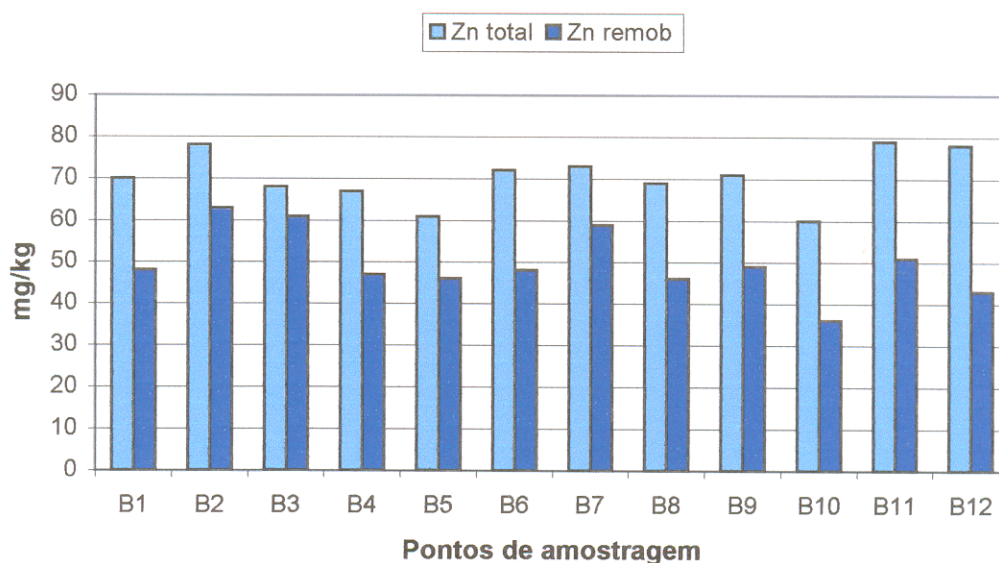


Figura 23 – Diagrama da distribuição do zinco na fração total e remobilizável na Área 1.

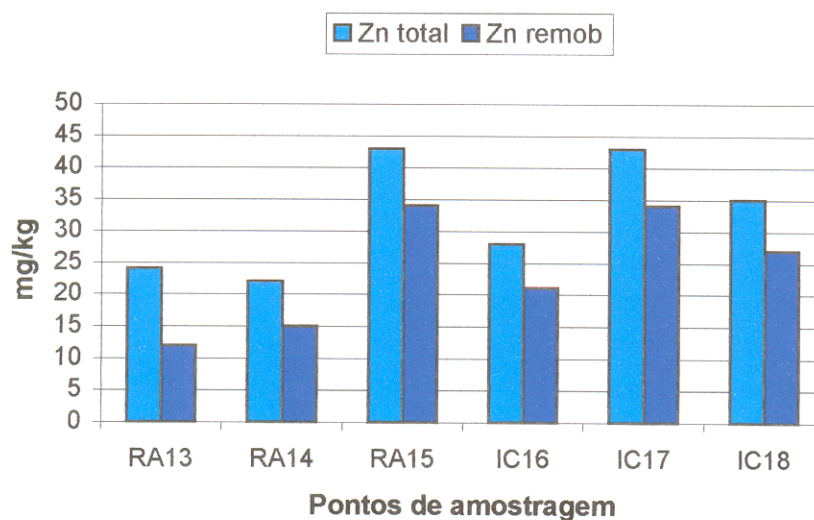


Figura 24 – Diagrama da distribuição do zinco na fração total e remobilizável na Área 2.

5.2.5.5. Ferro e manganês

O ferro e manganês presentes na água podem estar sob a forma oxidada e/ou reduzida. As concentrações destas duas formas, no meio, dependem de vários fatores físico-químicos, sendo o pH, a temperatura e o potencial redox os mais importantes. Em pH abaixo de 7,5 e a baixas concentrações de oxigênio (baixo potencial redox), ocorre uma redução completa de Fe^{3+} para Fe^{2+} . A forma reduzida de ferro torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), ou como íons Fe^{3+} em equilíbrio com hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) após sua oxidação. Pode também estar suspensa, adsorvida a partículas e complexada a substâncias orgânicas. Por outro lado, a forma reduzida do ferro precipita-se sob a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 e FeS . O manganês reage de maneira semelhante ao ferro (precipita-se como MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ e se solubiliza principalmente como $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ (Esteves, 1988).

Na zona de contato sedimento-água, a liberação de ferro e manganês ocorre principalmente sob condições anaeróbicas, porém, pode ocorrer de forma limitada sob condições aeróbicas. A mobilização dos íons metálicos do ferro e do manganês, pode também ocorrer induzida por agentes orgânicos complexantes e através de atividades metabólicas de organismos, principalmente de bactérias (Förstner & Wittmann, 1983).

As formas mais comuns dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês em sistemas aquáticos são $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 (magnetita), FeOOH (amorfo), e $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita). As espécies de manganês são geralmente formadas por misturas de compostos de Mn (II), Mn (III) e Mn (IV), sejam na forma de óxidos ou sais especialmente de sódio (Förstner & Wittmann, 1983).

Sob condições naturais em sistemas aquáticos, o Fe (III) combina com íons OH^- bem como com outros ligantes, por exemplo, fosfatos e substâncias orgânicas, formando complexos solúveis e insolúveis (Förstner & Wittmann, 1983). Sob condições redutoras, os metais pesados sorvidos são mobilizados e a acumulação de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn pode agir como uma fonte de metais dissolvidos em águas naturais (Jenne, 1976).

Os teores de ferro encontrados na Área 1 variaram de 31 % em peso a 40 % em peso (Figura 25), estes valores são indicativos de que além dos fatores naturais existem

outras fontes contribuintes, como por exemplo a presença de embarcações abandonadas, cujos cascos estão sofrendo corrosão. Em média, a concentração de ferro nesta área é de 37% em peso da qual cerca de 46,9% (17% em peso) pertence a fração remobilizável.

A respeito da Área 2, observa-se na Figura 26 que houve uma distribuição bastante irregular em relação aos pontos amostrados, porém, com teores menores que àqueles apresentados na Área 1, sugerindo uma menor influência antropogênica na Área 2. Nesta área, os resultados variaram de 10% em peso a 22% em peso, obtendo valor médio de 17 % em peso, pertencendo a fração remobilizável cerca de 70% (12% em peso).

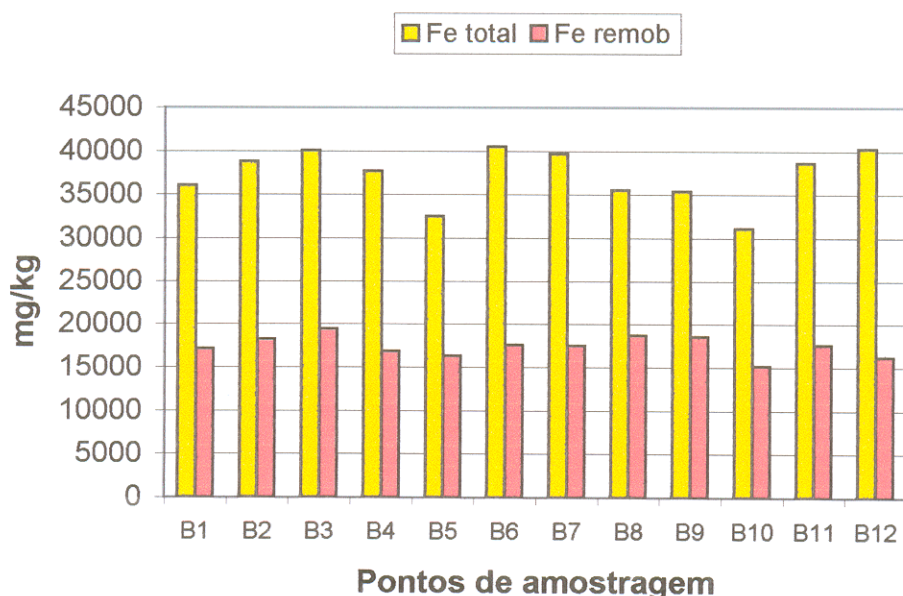


Figura 25 – Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 1.

O manganês apresentou uma distribuição irregular ao longo da Área 1 (Figura 27), obtendo concentração média de 531 mg/kg, variando de 406 mg/kg a 674 mg/kg nas amostras B5 e B2 respectivamente. Nesta área, aproximadamente 85% (449mg/kg) do manganês pertence à fração remobilizável.

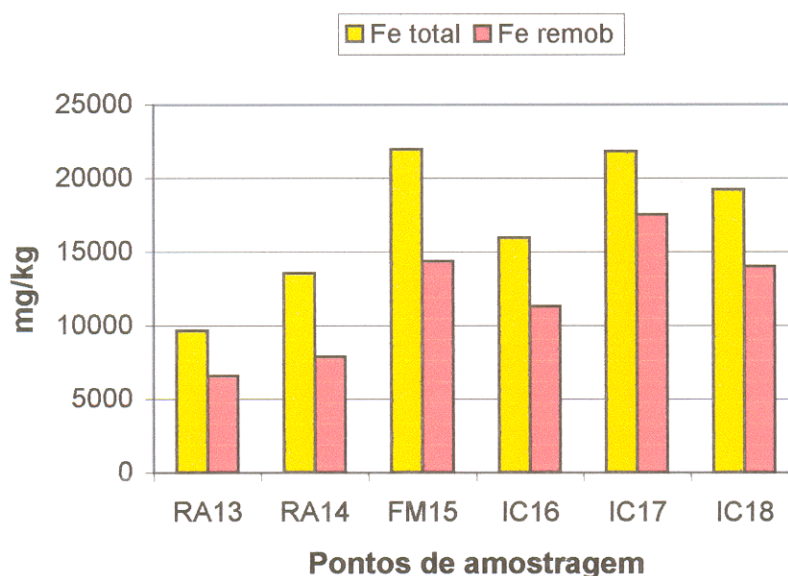


Figura 26 – Diagrama da distribuição do ferro na fração total e remobilizável na Área 2.

A concentração do manganês na Área 2 apresentou variações significativas entre os pontos amostrados (Figura 28), atingindo teor mínimo de 95 mg/kg no ponto RA13 e máximo de 430 mg/kg no ponto IC17. O valor médio da concentração nesta área é de 214 mg/kg, onde cerca de 67,36% (144,17 mg/kg) é remobilizável.

Através das Figuras 27 e 28 pode-se observar que a concentração de manganês na Área 1 é mais elevada que na Área 2. Entretanto, de acordo com a Figura 2, verifica-se que há um aumento na concentração deste elemento a medida que os pontos se aproximam de áreas mais sujeitas as ações antropogênicas normalmente com valores mais baixos de pH, este mesmo comportamento foi observado com as análises de ferro.

O ferro residual apresentou uma boa correlação com a matéria orgânica ($r = 0,83$), com o potássio ($r = 0,85$) e com o magnésio ($r = 0,86$), da mesma forma a matéria orgânica correlacionou-se com o potássio ($r = 0,83$) e com o magnésio ($r = 0,92$). Isso sugere a ligação do ferro com diferentes substâncias como argilominerais, matéria orgânica e óxidos (Figuras 29, 30, 31, 32 e 33).

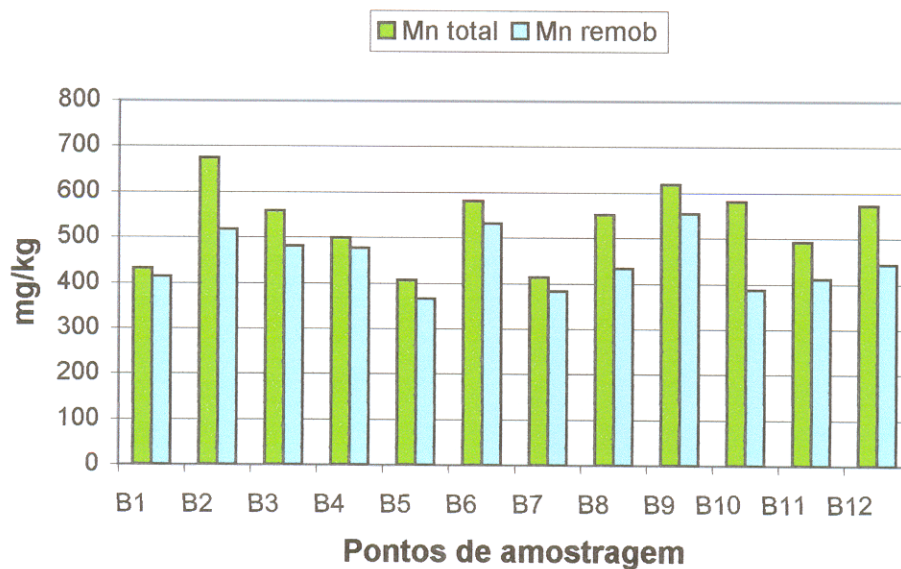


Figura 27 – Diagrama da distribuição do manganês na fração total e remobilizável na Área 1.

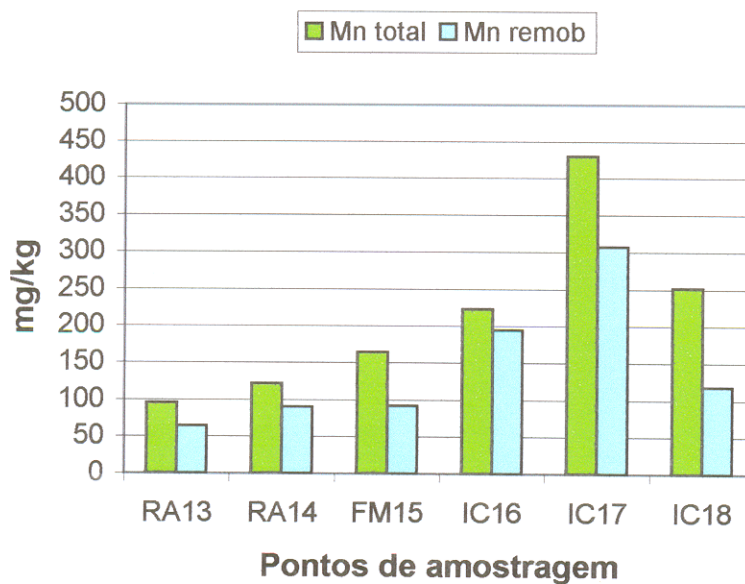


Figura 28 – Diagrama da distribuição do manganês na fração total e remobilizável na Área 2.

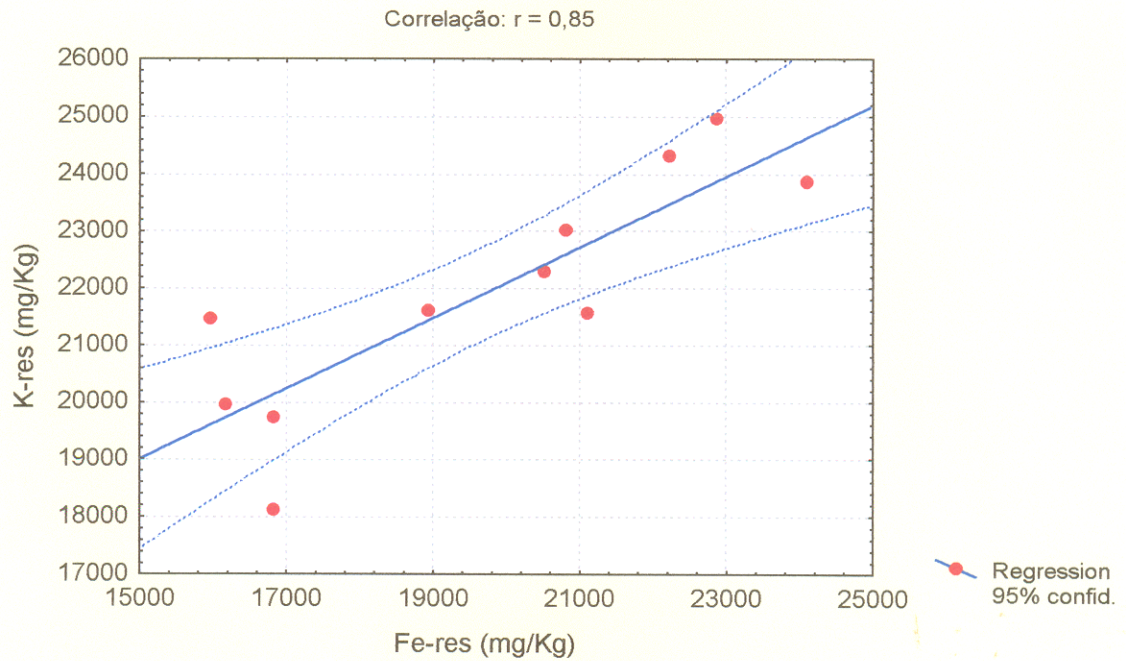


Figura 29 – Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o K-residual, para $n = 11$.

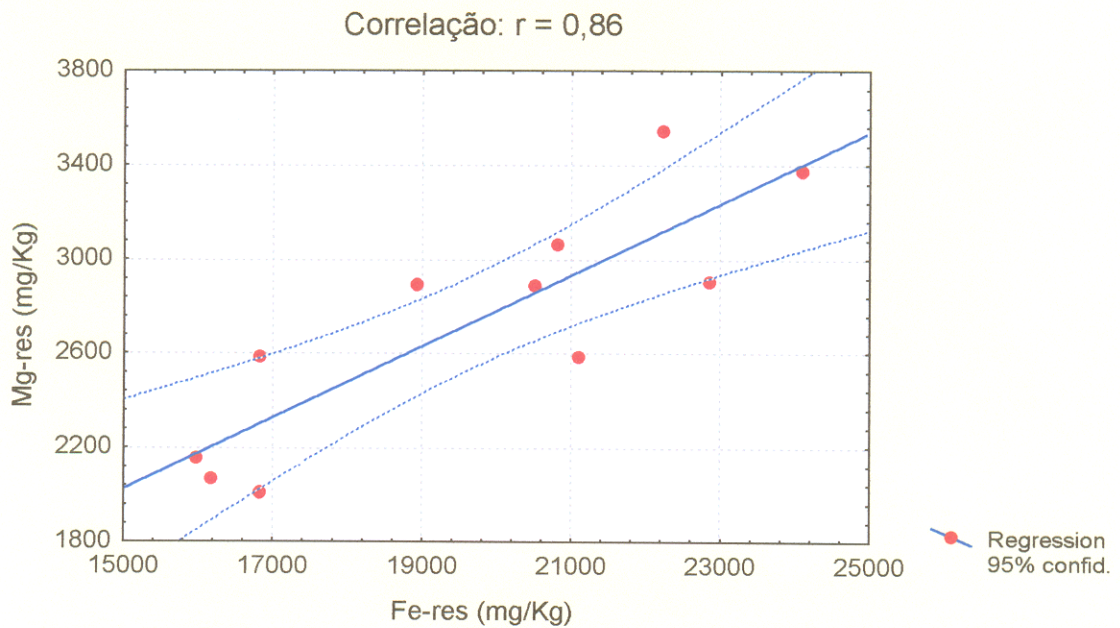


Figura 30 - Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o Mg-residual, para $n = 11$.

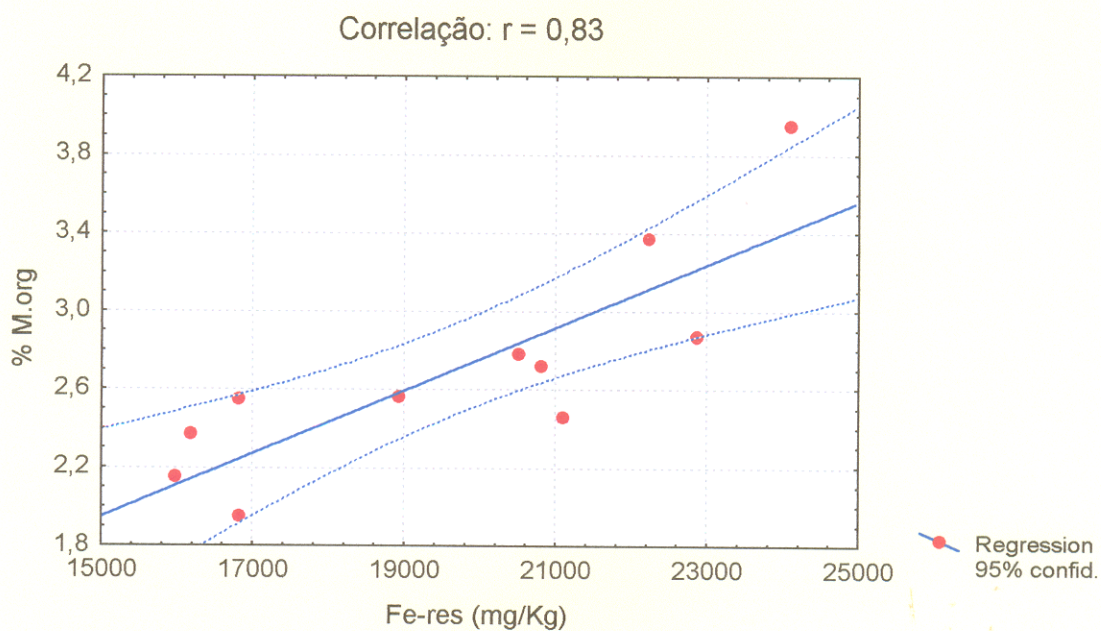


Figura 31 - Diagrama de correlação entre o Fe-residual e a Matéria Orgânica, para $n = 11$.

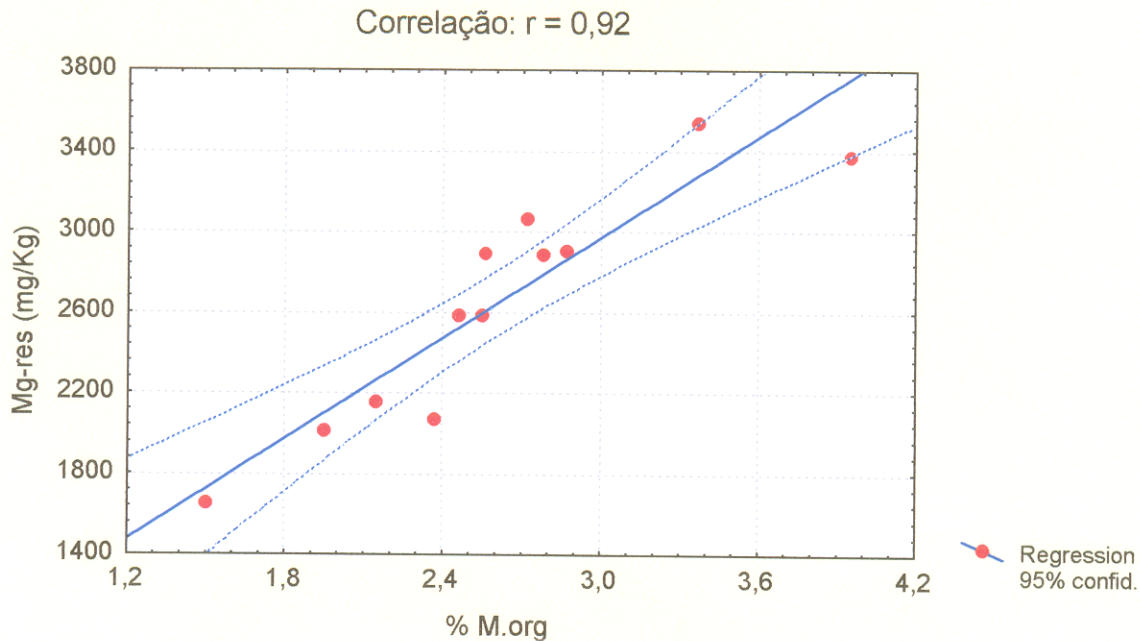


Figura 32 - Diagrama de correlação entre a Matéria Orgânica e o Mn-residual, para $n = 12$.

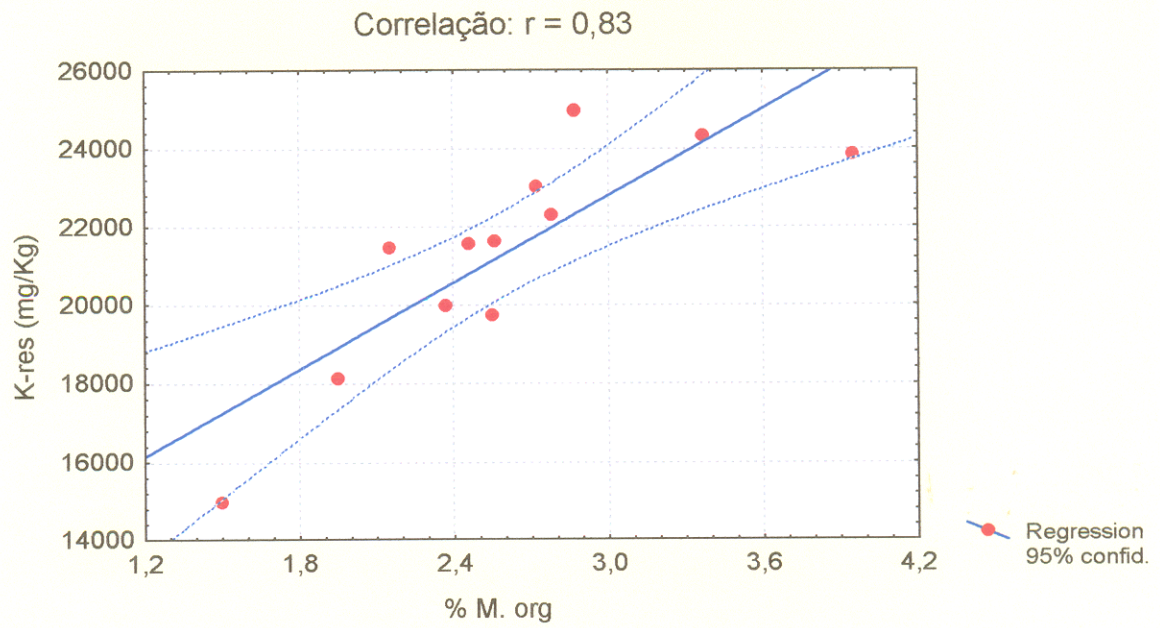


Figura 33 - Diagrama de correlação entre a Matéria Orgânica e o K-residual, para $n = 12$.

5.2.5.6. Níquel

O teor de níquel em solos depende da rocha de origem. Estima-se que o teor mundial seja de 20 a 40 mg/kg para solos normais, mas variações consideráveis podem ocorrer devido a fontes antropogênicas, incluindo fundições de minérios, disposição de efluentes, rochas fosfatadas usadas como fertilizantes, etc. As emissões globais de níquel antropogênico estão ligadas principalmente com a produção primária de metais não ferrosos como cobre, chumbo, zinco e níquel, além da produção secundária de metais, produção de ferro-aço, aplicação industrial, combustão do carvão, óleo, gasolina, madeira, incineração do lixo e a produção de fertilizantes com fósforo.

O níquel no solo é praticamente imóvel por estar associado à matéria orgânica, formando quelatos com substâncias húmicas. Porém, segundo Kabata-Pendias & Pendias (1984), o níquel é relativamente estável em soluções aquosas e é capaz de migrar.

As concentrações de níquel encontradas na Área 1 variaram de 19 mg/kg no ponto B5 e B8 a 30 mg/kg no ponto B12 obtendo uma média de 24,33 mg/kg. Desta concentração média total de níquel, cerca de 17,5 % (4,25 mg/kg) correspondem a fração remobilizável, o que indica que a maior concentração de níquel está ligada a fração residual (Figura 34).

Em relação à Área 2 o níquel apresentou concentração menor no ponto FM15 (28 mg/kg) e maior no ponto IC17 (46 mg/kg) apresentando em média uma concentração de 35 mg/kg, da qual aproximadamente 31,9% (11,2 mg/kg) é remobilizável (Figura 35).

O níquel na fração residual apresentou uma correlação razoável ($r = 0,74$) com o ferro (Figura 36). Segundo Hem (1970), o níquel é fortemente adsorvido pelo óxido de ferro, formando um composto menos solúvel que o hidróxido de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, isso pode explicar a sua baixa bio-disponibilidade no sedimento.

Do ponto de vista da qualidade dos sedimentos, os valores observados de Ni estão entre os limites sugeridos pela US-EPA (ER-L = 20,9 mg/kg e ER-M=51,6 mg/kg). Isso sugere um risco possível para os organismos e sugere também que a área deva ser mais bem investigada no que diz respeito ao níquel.

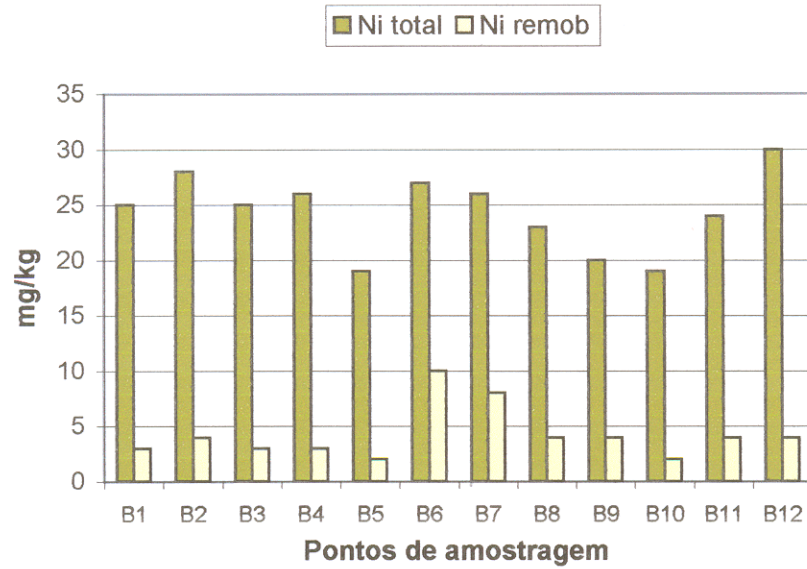


Figura 34 – Diagrama da distribuição do níquel na fração total e remobilizável na Área 1

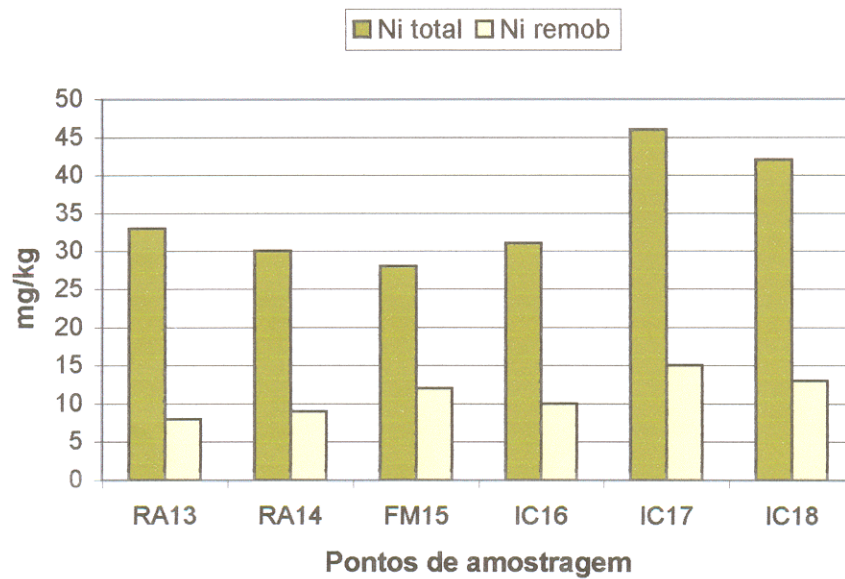


Figura 35 – Diagrama da distribuição do níquel na fração total e remobilizável na Área 2

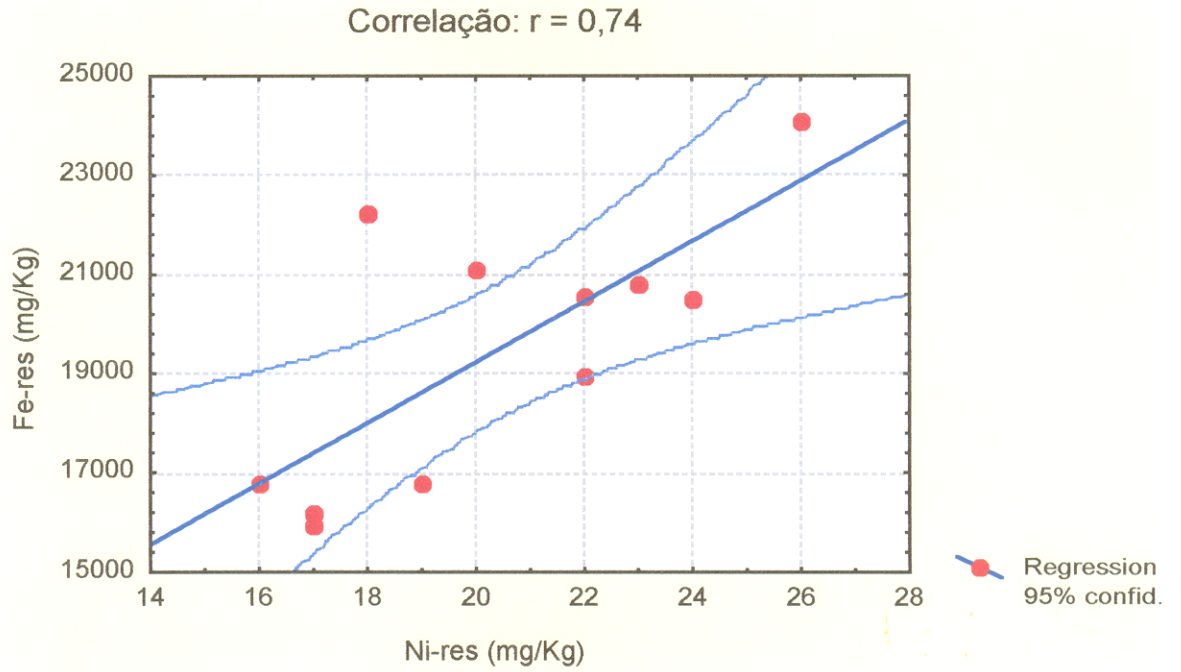


Figura 36 - Diagrama de correlação entre o Fe-residual e o Ni-residual, para $n = 11$.

6 - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos parâmetros determinados nos sedimentos de fundo das áreas estudadas (ilha do Cumbu e baía do Guajará), revelou que:

- 1) Na fração menor que 2 μm do material estudado, determinou-se a presença dos seguintes argilominerais: caulinita, illita e esmectita, dos quais a maior predominância é de caulinita.
- 2) Em relação aos nutrientes, nitrogênio orgânico, carbono orgânico e fósforo, constatou-se que nas duas áreas estudadas os teores de nitrogênio orgânico foram semelhantes, no caso do carbono orgânico os teores foram mais elevados na Área 1. O fósforo, em média, apresentou concentração menor na Área 1, entretanto, nesta área observou-se também um decréscimo na concentração deste elemento na medida que os pontos amostrados se distanciavam do canal de bombeamento de esgotos (UNA).
- 3) Nos sedimentos das duas áreas em questão foi possível observar as influências antrópicas a que a baía do Guajará está sendo submetida. Os sedimentos mostram claramente a influência dos efluentes domésticos lançados *in natura*, através das elevadas concentrações em nitrogênio e carbono orgânico. Por outro lado, a dinâmica das correntes, influenciada diretamente pelas marés, deve ser responsável pela re-suspensão parcial desses sedimentos e pela sua redistribuição ao longo do estuário, provocando um efeito de diluição nas concentrações.
- 4) Para a baía do Guajará, que representa a área de maior influência antropogênica os metais zinco, cobre, chumbo, níquel e cromo determinados nos sedimentos de fundo apresentaram valores de concentração predominantemente na ordem: $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu}$.

5) Os maiores teores de ferro, manganês, cobre, níquel, cromo e zinco foram observados na Área 1 (baía do Guajará), que sugere um enriquecimento devido a maior influência antropogênica que esta área recebe. Entretanto, na Área 2 observa-se também um aumento na concentração desses metais na medida que os pontos de amostragem se aproximam do rio Guamá. Esse comportamento é provavelmente um reflexo do aumento da influência antrópica oriunda do despejo de esgoto *in natura* da cidade na baía de Guajará.

6) Os valores médios da concentração dos metais estudados na baía do Guajará (Área 1) e do rio Acará (Área 2) ainda não ultrapassaram os valores de ER-M (Effects Range - Medium), considerados pela agência ambiental americana US-EPA, como sendo representativos para concentrações acima das quais efeitos tóxicos ocorrem com freqüência.

- Os valores médios de chumbo e níquel na fração total, ultrapassaram os valor de ER-L (Effects Range Low), considerado pela agência ambiental americana US-EPA, como sendo representativos para concentrações acima dos quais os efeitos tóxicos começam a ocorrer com maior freqüência, o que sugere que atenção especial deva ser dada para estas áreas. Neste caso, sugere-se que seja feito um estudo mais detalhado destes elementos, com a finalidade de se identificar as principais fontes.

- Dentre os metais pesados aqui estudados, o cromo foi o que apresentou menor biodisponibilidade, com apenas 15% do conteúdo total (10 mg/kg), devido a sua tendência a formar complexos insolúveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGEMIAN, H. & CHAU, A. S. Y. 1977. A Study of different analytical extraction methods for non-detritical heavy metals in aquatic sediments. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 6: 69-82.
- ANGINO, E. E. & BILLINGS, G. K. 1972. *Atomic absorption spectroscopy in geology*. Amsterdam, Elsevier Publishing. 191p.
- BAES JR., C. F. & MESMER, R. E. 1976. *The Hydrolysis of cations*. New York, Wiley-Interscience. 489p.
- BERRÊDO, J. F.; BUSETTI, E. P.; MENDES, A. C.; SALES, M. E.; CORRÊA, G. C. S.; NEVES, F. C. O. 2000. Transporte e comportamento geoquímico de metais pesados no estuário guajarino, Pará-Brasil. In: WORKSHOP ECOLAB, 5., Macapá, 2000. *Boletim de resumos...* Macapá, IEPA. p. 309-314.
- BRADY, N. C. 1983. *Natureza e propriedades dos solos*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos. 647p.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. 1982. *Carta topográfica de Belém*. Brasília. Escala 1:50.000.
- BRASIL. Ministério do Interior. Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia. 1984. *Atlas climatológico da Amazônia*. Belém. 125p. (PHCA, 39).
- CARIGNAN, R. & NRIAGU, J.O 1985. Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 49: 1753-1764.

- CARVALHO, M. C. 2001. *Investigação de 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*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 85p. (Dissertação de Mestrado).
- CHESTER, R. 1993. *Marine geochemistry*. London, Unwin Hyman. 698p.
- CHESTER, R. & STONES, J. H. 1975 Trace elements in sediments from the lower Severn Estuary and Bristol Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 6: 92-96.
- CODEM. 1998. *Belém: levantamento ortofogramétrico do município de Belém*.
- COHAB. 1997. *Belém: levantamento do quadro ambiental da região metropolitana de Belém - Produto 3*.
- CONLEY, L. S.; BAKER, E. B.; HOLLAND, H. D. 1971. Iron in the Mullica river and in Great Bay, New Jersey. *Chemical Geology*, 7: 51-63.
- CORDEIRO, C. A. 1987. *Estudo da salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro*. Belém, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências. 109p. (Dissertação de Mestrado).
- DAHMKKE, A; SCHULZ, H.D.; KÖLLIG, A.; KRACHT, F.; LÜCKE, A 1991. *Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet*. Bericht, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, nr. 12.
- DIXON, J. B.; JACOB, J. S.; WHITE, G. N. 1994. Todorokite in manganese oxide nodules of Guatemalan vertisol. *Soil Sci. Soc. Am. Annual Meeting*, Seattle, p.409-410.
- DUARTE, A. C.; PEREIRA, M. E.; OLIVEIRA, J. P.; HALL, A. 1991. Mercury desorption from contaminated sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 56: 77-82.

- EMBRAPA. 1997. *Manual de métodos de análises de solo*. 2 ed. rev. atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 212p.
- ESTEVES, F. A. 1988. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência, FINEP. 575p.
- ETCHEBER, H. 1983. *Biogeochimie de la matiere organique en Milieu estuarien: comportement, bilan, proprietes, cas de la Gironde*. Université de Bordeaux I. 263p. (Tese de Doutorado).
- FERNANDES, H. M.; AZEVEDO, H. L. P. ; BARCELLOS NETO, C. de C. 1987. Investigação da poluição do arroio Pavuna, Rio de Janeiro, por metais pesados, através do uso do sedimento como parâmetro geoquímico. In: CONGR. BRAS. GEOQ., 17., Porto Alegre, 1987. *Anais...* Porto Alegre, SBGQ. v. 2., p. 171-183.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1983. *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin, Spring Verlag. 486p.
- FRÖLICH, F.N.; KINKHAMMER, G.P.; BENDER, M.L.; LÜDTKE, N.A.; HEATH, G.R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 43:1075-1090.
- GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TONER, L.; FOLGER, D. W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Jour. Sed. Petrol.*, 44 (1): 249-253.

- GIBBS, R. J. 1967. The Geochemistry of the Amazon river system: part I. The Factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspend solids. *Geol. Society of America Bulletin*, 78: 1203-1232.
- GIBBS, R. J. 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon. *Geol. Society of America Bulletin*. 88: 829-843.
- GOLDBERG, E. D. 1979. Assimilative capacity of US coastal water for pollutants. In: WORKSHOP HELD AT CRYSTAL MOUNTAIN/WASH. *Proceeding*. Washington DC, US Dept of Commerce/NOAA,.
- GOMES, C. F. 1988. *Argilas*. O que são e para que servem. Lisboa, Fundação Colorste Gulbeukian. 457p.
- GRIM, R. E. 1968. *Clay mineralogy*. New York, McGraw-Hill. 596 p.
- HAHNE, H. C. H. & KROONTJE, W. 1973. Significance of pH and chloride concentration on behavior of heavy metal pollutants: mercury(II), zinc(II), and lead(II). *J. Environ. Qual.*, 2: 444-450.
- HEM, J. D. 1970. *Study and interpretation of the chemical characteristic of natural waters*. Washington D. C., U. S. Government Printing Office. 1473p.
- IDESP. 1990. *Belém*: um estudo ambiental do estuário guajarinó. 154p. (Relatório de Pesquisa, 17).
- JACKSON, T. A.; KLAVERKAMP J. F.; DUTTON, M. D. 1993. Heavy metal speciation and its biological consequences in a group of lakes polluted by a smelter, Manitoba, Canada. *Appl. Geochem. (Suppl. Issue)*, 2: 285-289.

- JENNE, E. A. 1976. Trace element sorption by sediments and soils – sites and processes. In: SYMPOSIUM ON MOLYBDENUM, New York. *Annals*. New York, Marcel Dekker. v. 2., p. 425-553.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. 1984. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Florida. 315p.
- LECKIE, J. O. & JAMES, R. O. 1974. Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: RUBIN A. J. (ed.). *Aqueous-environmental chemistry of metals*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, p. 1-76
- LIMA, R. R. 1956. *A Agricultura na várzea do estuário do Amazonas*. Belém. 164 p. (Bol. Tec. do Inst. Agron. do Norte, 33).
- LORING, D. M. & RANTALA, R. T. T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*. 32:235-283.
- MALAVOLTA, E. 1980. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo, Agronômica Ceres. 251p.
- MALTEZ, M. G. L.; CARDON, D.; BASTOS, T.; DINIZ, T. D. A. S. 1987. *14 Anos de medidas meteorológicas em Belém*. Belém, UFPA. Centro de Geociências. 29p.
- MARSHALL, C. E. 1949. *The Colloid chemistry of the silicate minerals*. New York, Academic Press.
- MARTINS, C. S.; BERNER, R. A.; ROSENFELD, J. K. 1978 Interstitial water chemistry of anoxic Long Island sounds sediments. 2. Nutrient, regeneration and phosphate removal. *Limnol. Oceanogr.*, 23 (4): 605-617.

- MASON, B. & MOORE, C. B. 1982. *Principles of geochemistry*. 4. ed. New York, John Wiley. 350p.
- MAXWELL, J. A. 1968. *Rock and mineral analysis*. New York, John Wiley. 584p. (Chemical Analysis, 27).
- McNEELY, R. N.; NEIMANIS, V. P.; DWYER, L. 1979. *Water quality sourcebook. a guide to water quality parameters*. Environment Canada, Minister of Supply and Services Canada. 75p.
- MELO, O. T. 1998. *Comportamento biogeoquímico de nutrientes no estuário do rio Bacanga, ilha de São Luís-MA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 115p. (Dissertação de Mestrado).
- MENEZES, L. B. C. 1999. *Caracterização biogeoquímica de ecossistemas amazônicos: rios e lagos selecionados nas microrregiões bragantina, do salgado e guajarina-PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 169p. (Tese de Doutorado).
- MITCHELL, R. L. 1964. Trace elements in soil. In: BEAR, F. E. (ed.). *Chemistry of the Soil*. Reinhold. p. 320-368.
- MOORE, J. W. & RAMAMOORTHY, S. 1984. *Heavy metals in natural waters*. New York, Springer Verlag. 265p.
- MOORE, R. M.; BURTON, J. D., Le B.; WILLIAMS, P. J.; YOUNG, M. L. 1979. The Behavior of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 43: 919-926.
- NRIAGU, J. & COKER, R. D. 1980. Trace Metals in Humic and Fulvic Acids from Lake Ontario Sediments. *Environmental Science and Technology*, 4: 443-443.

- OLIVEIRA, A. H. P. 1997. *Metais pesados nos arredores de depósitos de lixo de Belém - PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 111p. (Dissertação de Mestrado).
- PARKER, A. & RAE, J. E. 1998. *Environment interactions of clays*. Berlin, Springer Verlag. 271p.
- PENTEADO, A. R. 1968. *Belém do Pará, estudos da geografia urbana*. São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP. 183 p. (Col. Amazônica, Série José Veríssimo) (Tese de Livre Docência).
- PEREIRA, K. R. B. 2001. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém – PA*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 87p. (Dissertação de Mestrado).
- PETTERSSON, K. 1986. The fractional composition of phosphorous in lake sediments of different characteristics. In: SLY, R.G. (Ed). *Sediment and Water Interactions*. Springer Verlag. 345 p.
- PINHEIRO, R. V. L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA)*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 163p. (Dissertação de Mestrado).
- PRESLEY, B. J.; TREFRY, J. H.; SHOKES, R. F. 1980. Heavy metal inputs to Mississippi delta sediments, a historical view. *Water, Air and Soil pollution*, 13: 481-494.
- REQUELME, M. E. R. 2000. *Contaminação ambiental por mercúrio no distrito mineral de Nambija – Amazônia do Equador*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 110p. (Dissertação de Mestrado).

- REUTER, J. H. & PERDUE, E. M. 1977. Importance of heavy metal organic matter interactions in natural water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 325-334.
- REYNOLDS JR., R. C. & MOORE, D. M. 1991. *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clays minerals*. Oxford, Oxford University Press. 332p.
- RILEY, J. P. 1958. The Rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Acta*, 19: 325-334.
- ROSE, A. W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press. 657p.
- SALOMONS, W. & FORSTNER, U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Berlin Heidelberg, Springer Verlag. 349 p.
- SANTOS, P. S. 1989. *Ciência e tecnologia das argilas*. São Paulo. 408p.
- SCHAFER, A. 1985. *Fundamentos da ecologia e biogeografia das águas continentais*. Porto Alegre, UFRGS. 533p.
- SILVA, C. A. R. & SAMPAIO, L. S. 1998. Speciation of phosphorus in a tidal floodplain forest in the Amazon estuary. *Mangroves and salt marshes*. 2: 51-57.
- SIOLI, H. 1968. Principal biotypes of primary production in the waters of Amazonian. *Recent. Adv. Trop. Ecol.* The Inst. Soc. For. Prop. Ecology, p. 591-600.
- SIOLI, H. 1975. Tropical river - The Amazon. In: WHITON, B. A. *Ecology*. Oxford, Blackwell. Cap. 18, p. 461-488.

- SOONG, K. L. 1974. *Versuche zur adsorptiven Bindung von Schwermetall-Ionen in künstlichen tongemischen*. Univ. Heidelberg. (Unpubl. Diss.).
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. 1981. *Aquatic chemistry*. New York, Wiley. 780p.
- SUNBY, B.; GOBEIL, E.; SILVERBERG, N.; MUCCI, A. 1992. The phosphorous cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37(6):1129-1145.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 72: 175-192.
- US-EPA 2001. *Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses*: Technical Manual. EPA-823-B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC, 452 pg.
- VELDE, B. (ed.).1995. *Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment*. New York, Springer Verlag. 327p.
- YARON, B.; CALVET, R.; PROST, R. (1996) - *Soil Pollution - Processes and Dynamics*. Berlin, Heidelberg, New York, Spriger Verlag. 333p.
- ZHANG, J.; HUANG, W. W.; MARTIN, J. M. 1988. Trace metals distribution in Huanghe (Yellow river) estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26: 499-516.