



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DISTRIBUIÇÃO E REGISTRO HISTÓRICO DE METAIS
PESADOS E ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb EM
TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAIJA DO
GUAJARÁ, BELÉM-PA**

Dissertação apresentada por:

JULLY HELLEN DOS SANTOS CARVALHO

Orientador: Prof. Jean-Michel Lafon (UFPA)

Coorientador: Prof. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

**Belém
2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C331d Carvalho, Jully Hellen dos Santos

Distribuição e registro histórico de metais pesados e assinaturas isotópicas de Pb em testemunhos de sedimentos de fundo da Baía do Guajará, Belém-PA / Jully Hellen dos Santos Carvalho; Orientador: Jean-Michel Lafon; Coorientador: José Augusto Martins Corrêa – 2011

xv, 90 f.: il.

Dissertação (mestrado em geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2011.

1. Sedimentos (Geologia) - Guajará, Baía de (PA). 2. Metais pesados. 3. Isótopos de Pb. I. Lafon, Jean Michel, *orient.* II. Corrêa, José Augusto Martins, *coorient.* III. Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22º ed.: 551.354098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DISTRIBUIÇÃO E REGISTRO HISTÓRICO DE METAIS
PESADOS E ASSINATURAS ISOTÓPICAS DE Pb EM
TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAIA DO
GUAJARÁ, BELÉM-PA**

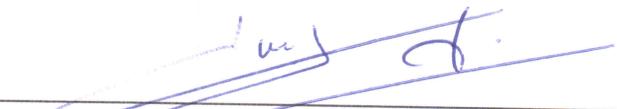
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

JULLY HELLEN DOS SANTOS CARVALHO

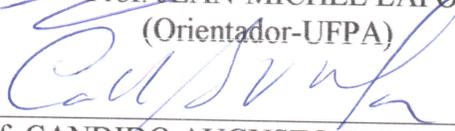
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data de Aprovação: 29 / 08 / 2011

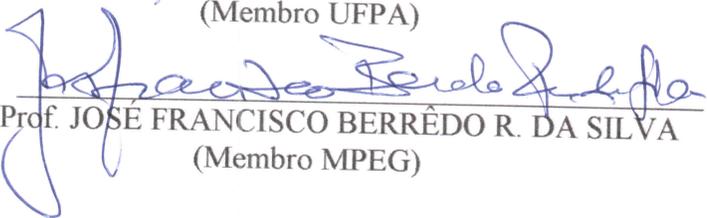
Banca Examinadora:



Prof. JEAN-MICHEL LAFON
(Orientador-UFPA)



Prof. CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA
(Membro UFPA)



Prof. JOSÉ FRANCISCO BERRÊDO R. DA SILVA
(Membro MPEG)

*Aos amores de minha vida, minha mãe,
meus irmãos e o Emanuel, os quais me
motivam para evolução de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Minha especial gratidão à Deus pela dádiva da vida e por todos obstáculos que Ele pôs em meu caminho que na verdade só me ajudaram a chegar até aqui;

Agradeço a meu pai que alicerçou minha vida com o cimento da humildade e do amor. À minha mãe que estimulou e ajudou-me em todos os momentos de minha vida;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de Mestrado;

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

Ao Professor Jean-Michel Lafon pela disposição e paciência em me orientar;

Aos Técnicos dos Laboratórios de Raio-x, Sedimentologia e Análises Químicas da UFPA/IG/PPGG, pela colaboração nas práticas laboratoriais, em especial ao Professor Natalino pela dedicação e companheirismo;

A todos os bons amigos que contribuíram para concretização deste estudo, em especial a Any, Elma, Helenice, Bob e Clauber.

RESUMO

Os estuários são caracterizados como filtros ou destino final de uma parte significativa dos materiais particulados e dissolvidos que são trazidos pelos rios em direção aos oceanos. Estes estuários funcionam também como destino final para efluentes domésticos e industriais lançados, na maioria das vezes, *in natura*. A variedade de fatores e fontes somada com a complexidade da hidrodinâmica e das condições físico-químicas deste tipo de ambiente, torna os estudos de poluição dos estuários por metais um grande desafio. A análise isotópica de Pb é uma valiosa ferramenta para diferenciar fontes antrópicas de fontes geogênicas, já que o chumbo disperso no ambiente possui as características isotópicas da fonte da qual ele foi derivado, uma vez que as composições isotópicas de Pb não são afetadas por processos físicos ou químicos. A cidade de Belém (PA) possui uma rede hidrográfica pertencente ao estuário Guajará. Na margem leste da baía localiza-se a cidade de Belém, capital do Estado do Pará. A margem oeste é formada por um conjunto insular de 39 ilhas. Cerca de 30 km de drenagens naturais dividem a cidade formando canais que deságuam, sobretudo, nesta baía, que constitui o principal corpo hídrico receptor da carga de poluentes produzidos pelas atividades econômicas e domésticas da cidade. Entretanto a distribuição dos poluentes lançados diariamente na baía é difícil de ser avaliada, pelo fato do estuário representar um sistema hidrodinâmico complexo. Nesse contexto, a proposta desse estudo foi combinar a determinação de teores de metais com razão isotópica do Pb para estabelecer um registro histórico e investigar as fontes de Pb, seja ela natural ou antrópica, em sedimentos de fundo na margem oeste da Baía do Guajará, a mais afastada das possíveis fontes poluidoras. Uma amostragem foi realizada com auxílio de um testemunhador do tipo *Russian Peat Borer*. No total, 7 testemunhos de aproximadamente 50 cm foram coletados e posteriormente, fatiados de 10 em 10 cm totalizando 31 amostras. De acordo com a velocidade de deposição em torno de 0,7 cm/ano, previamente determinada para os sedimentos da baía do Guajará por geocronologia com ^{210}Pb , os testemunhos coletados correspondem a um registro histórico de aproximadamente 70 anos. Foram realizadas análises granulométricas através do método de centrifugação, mineralógicas por Difração de Raio-X, análises geoquímicas com determinação da percentagem de matéria orgânica e dos teores de metais pesados por espectrometria ICP-MS e análises isotópicas de Pb por espectrometria de massa por termoionização (TIMS). O estudo granulométrico e mineralógico dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará evidenciou uma evolução do regime hidrodinâmico, o qual tornou-se mais energético em toda a baía, ao longo do tempo. Esta afirmação foi baseada na caracterização dos sedimentos, os quais apresentaram predominância

da fração areia e silte com diminuição da fração areia com a profundidade e textura que variou de arenosa a areno-siltosa. O estudo mineralógico não mostrou mudança de composição mineralógica das argilas, sendo a caulinita, a illita e a esmectita os argilominerais predominantes. Ao longo do tempo os teores de metais variam muito pouco, porém, detectou-se uma leve tendência a diminuir nos tempos mais recente, provavelmente ligada a evolução do regime hidrodinâmico. Por outro lado, não há evidência nos testemunhos de um aumento significativo das concentrações de metais com o aumento populacional ao longo dos últimos 70 anos. Estes resultados indicam que o *background* de Pb com intervalo de 25,3 - 29,1 mg.Kg⁻¹ na baía é significativamente mais elevado que no rio Guamá (18 mg.Kg⁻¹). As composições isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb de origem geogênicas ao longo dos testemunhos variaram entre 1,186 e 1,199. A assinatura isotópica média de 1,193 ± 0,0035 foi estabelecida como valor do *background* para a baía do Guajará, valor este inferior ao valor médio de 1,196–1,20 anteriormente determinado para a razão isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb do Pb geogênico na região de Belém. As diferenças de teor e composição isotópica de Pb entre este estudo os realizados isotópicos anteriores realizados em sedimentos da margem oeste da baía, foram explicadas pela diferença da técnica utilizada na amostragem. Essa diferença indicou que, apesar do crescimento populacional acelerado das últimas décadas a contribuição de metais pesados pela ação antrópica é recente, intensificando-se nos últimos 7 anos.

Palavras-chave: Sedimentos (Geologia) - Guajará, Baía de, Belém (PA). Metais pesados. Isótopos de Pb.

ABSTRACT

Estuaries constitute the final destination of a significant part of dissolved and particulate materials that are brought by the rivers toward the ocean. These estuaries also act as the final destination for domestic and industrial effluent, which are most of time discarded *in natura*. A variety of factors and sources together with the complexity of hydrodynamics and physico-chemical conditions of this kind of environment makes the study of metals pollution of estuaries a challenge. The analysis of Pb isotopes is a valuable tool to differentiate anthropogenic from geogenic sources, since the lead dispersed in the environment keeps the isotopic characteristics of the source from which it was derived, once the isotopic compositions of Pb are not affected by physical or chemical processes. The hydrographic system of Belem (PA) belongs to the Guajara estuary. In the eastern margin, is located the Belém city. The west margin is an islander set composed 39 islands. About 30 km of natural drainages divide the city, forming channels that drain into, above all, the Guajara Bay which constitutes the main water reservoir receiving pollutants produced by domestic and economic activities of the city. However, the distribution of pollutants released daily in the bay is difficult to be evaluated, due to the hydrodynamic complexity of the estuary. In this context, the purpose of this study was to combine the determination of metal concentrations with Pb isotope signature to establish a historical record and to distinguish the sources of Pb, whether natural or anthropogenic, in sediments on the west edge of Guajará Bay. Samples were collected using a Russian Peat Borer. A set of seven cores of about 50 cm length was collected and subsequently sliced from 10 to 10 cm, totalizing 31 samples. According to the speed of deposition of approximately 0.7 cm/year, previously determined for the sediments of Guajara bay with geochronology ^{210}Pb , cores collected correspond to a historical record of approximately 70 years. The study included grain size study by centrifugation method, mineralogical identification by X-ray diffraction, geochemical analysis to determine the percentage of organic matter and heavy metal contents by ICP-MS spectrometry and isotopic mass spectrometer thermoionization (TIMS). The grain size and mineralogical study of core in bottom sediments from the west edge of the Guajará bay showed a changing of hydrodynamic regime, which became more energetic, throughout the bay over time. This statement was based on the characterization of sediments, which show predominance of silt and sand fraction with a reduction of the sand fraction with the depth and texture that ranged from sandy to sandy-silty. The mineralogical study no showed change in mineralogical

composition of the clays, and kaolinite, illite and smectite are claysminerals predominant. Over time the concentrations of metals vary little, however, have detected a slight tendency to decline in more recent times, probably linked to changes in the hydrodynamic regime. Moreover, there is no evidence in the core of a significant a significant increase in metal concentrations (mean 25.3 to 29.1 mg.Kg⁻¹) with the population increase over the last 70 years. These results indicate that the background of Pb in the bay is significantly higher than in rio Guama (18 mg.Kg⁻¹). The isotopic composition of source ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb geogenic over the cores ranged between 1.186 and 1.199. The average isotopic signature of 1.193 ± 0.0035 was established as the value of the *background* to the Guajará bay, this value lower than the average value of 1,196 - 1.20 previously determined for the isotope ratio 206Pb/ 207Pb of Pb geogenic in Belém region. The differences in content and isotopic composition of Pb between this study carried out by Saraiva (2007) and Nascimento (2007) on the west edge of the bay, were explained by the difference of the technique used for sampling. This difference indicated that, despite the population growth accelerated during the last decades the contribution of heavy metals by anthropic action is recent, intensifying over the last 7 years.

Key words: Sediments (Geology)- Guajará Bay, Belém (PA). Heavy metals. Pb isotopes.

LISTRA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Mapa do sistema hidrográfico de Belém	3
Figura 2 - Variação anual de acúmulo de chumbo em toda a baía de Tóquio em relação ao desenvolvimento das atividades industriais no Japão.....	11
Figura 3 - Ciclo biogeoquímico para metais pesados, destacando-se as fontes emissoras naturais e antropogênicas, os processos de remoção da atmosfera e deposição nas superfícies de solos e aquáticas.....	16
Figura 4 - Tendência de evolução da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em aerossóis atmosféricos durante a fase de eliminação progressiva de gasolina aditivada com chumbo nas cidades de Shanghai e Tianjin.....	19
Figura 5 - Fontes de contribuição de Pb evidenciadas em sedimentos de fundo através das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos rios Amarelo e Yangtze	21
Figura 6 - Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do Lago Água Preta.....	25
Figura 7- Mapa de localização da área de estudo	28
Figura 8 - Localização dos pontos de amostragem	33
Figura 9 - Fotografias. A) um dos pontos de amostragem (Ilha Paquetá-Açu) e B) Fotografia de um dos testemunhos coletados.....	34
Figura 10 - Materiais e equipamentos utilizados para análise granulométrica. A) Peneira com rede de aço inox de 62 μm para separação da fração fina e B) Centrifuga (Modelo Sigma 6-15) para separação das frações silte e argila.	34
Figura 11- A) Processo de separação (micro colunas de teflon contendo a resina, bequer coletor, suporte) e B) Chapa de evaporação no <i>Clean Box</i>	38
Figura 12- Espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 – TIMS, Laboratório de Geologia Isotópica – Instituto de Geociências (UFPA).....	39
Figura 13- Radiografias de Raios-X representativas dos testemunhos de sedimentos de fundo. (A) Ilha Paquetá-Açu (IPA), (B) Ilha Jararaquinha (IJQ), (C) Ilha das Onças (IdO-03) e (D) Ilha das Onças (IdO-04).	41
Figura 14 - Distribuição granulométrica na porção superficial dos sedimentos das ilhas da baía do Guajará.....	43
Figura 15 - Gráficos das variações de quantidades (%) das frações granulométricas Areia, Silte e Argila nos testemunhos coletados na região das ilhas da baía do Guajará	45
Figuras de 16 - Diagramas texturais ao longo dos testemunhos amostrados (diagramas de A a G) e da porção superficial (diagrama H) dos sedimentos de fundo na região das ilhas na baía do Guajará.....	46

- Figura 17** - Difractogramas de Raios-X do testemunho IJ (Ilha Jararaca), representativo das amostras estudadas: (A) amostra da profundidade de 0-10 cm, (B) amostra da profundidade de 11-20 cm, (C) amostra da profundidade de 21-30 cm e (D) amostra da profundidade de 31-45 cm. Legenda: Orientada-Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Sm: Esmectita, I: Illita e Kln: Caulinita 48
- Figura 18** - Distribuição espacial de M.O (%) na porção superficial dos sedimentos de fundo da baía de Guajará (região das ilhas)..... 50
- Figura 19** - Gráfico mostrando as variações dos teores (%) de matéria orgânica em função da profundidade (cm) nos sete testemunhos de sedimento de fundo da área estudada..... 51
- Figura 20** - Gráfico de concentração (mg.kg-1) de metais pesados na porção superficial dos sedimentos de fundo da região das ilhas da baía do Guajará 53
- Figura 21** - Matriz de correlação entre Metais pesados (mg.Kg-1) e os elementos Al , Fe, M.O e a fração argila (%) da fração fina dos sedimentos de fundo da porção superficial 54
- Figura 22** - Distribuição espacial da concentração (mg.Kg-1) dos metais ao longo da margem oeste da baía do Guajará..... 55
- Figura 23** - Evolução temporal das concentrações (mg.kg-1) dos metais pesados na fração fina 57
- Figura 24** - Matrizes de correlação entre metais pesados (mg.Kg-1) e os elementos Al e Fe, fração argila e a M.O (%) ao longo dos testemunho de sedimentos de fundo da baía do Guajará..... 59
- Figura 25** - Representação da composição isotópica de chumbo na porção superficial dos sedimentos de fundo dos sete testemunhos amostrados na b. Guajará (região das ilhas) 61
- Figura 27** - Gráfico da evolução temporal da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos 62
- Figura 28** - (1) Variação da concentração de Pb (mg.Kg-1) e (2) variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos das ilhas a norte e ao sul da baía do Guajará 62
- Figura 29** - Representação das intensidades dos picos dos argilominerais (Esmectita e Caulinita) com seus respectivos valores (cps) de intensidade ao longo do testemunho da ilha Paquetá-Açu (IPA). 67
- Figura 30** - Comparação entre as concentrações (mg.Kg-1) dos metais e a relação IE/Ic nos testemunhos IPA IPA e IJ, respectivamente..... 69
- Figura 31**- Diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) versus a concentração de Pb (mg. Kg-1) dos sedimentos de fundo das margens leste e oeste do rio Guamá e da margem oeste baía do Guajará..... 73
- Figura 32** - ilustração da possível influência dos ventos e da descarga hídrica do rio Guamá sobre os valores da composição isotópica na margem oeste da baía..... 74
- Figura 33** - Regime hidrodinâmico da baía do Guajará 75

Figura 34 - Diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) em função da concentração de Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) para as diversas fatias dos testemunhos de sedimentos de fundo das margens leste e oeste do rio Guamá e da margem oeste baía do Guajará..... 77

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Principais fontes naturais e antropogênicas de Pb.....	12
Tabela 2 - Mecanismos de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th e suas respectivas constantes de desintegração e meia-vidas	17
Tabela 3 - Coordenadas dos pontos de amostragem na área estudada	33
Tabela 4 - (1) Percentagens de frações granulométricas das amostras na fração total dos testemunhos de sedimentos e (2) Percentagens de silte e argila na fração fina (silte + argila) dos testemunhos de sedimentos de fundo na região das ilhas da baía do Guajará.....	42
Tabela 5 - Percentuais de M.O obtidos na fração fina da porção superficial dos sedimentos de fundo da baía de Guajará (região das ilhas)	49
Tabela 6 - Concentrações dos metais pesados (mg.Kg-1), do Fe (%), do Al (%) encontradas na fração fina dos testemunhos de sedimentos de fundo na região das ilhas da b. Guajará.....	52
Tabela 7 - Concentração (mg.kg-1) de Pb e resultados obtidos nas análises isotópicas de Pb na fração fina (TIMS) das amostras de sedimentos de fundo da baía do Guajará (região das ilhas)	60
Tabela 8 - Relação entre a intensidade dos picos dos argilominerais esmectita (IE) e Caulinita (IC)	67
Tabela 9 - Média (\pm desvio padrão) das concentrações (mg.Kg-1) dos metais ao longo dos testemunhos para (cada nível do topo até a base) e os resultados de Saraiva (2007) para os cinco primeiros centímetros da coluna de sedimentos, correspondendo a 7 anos.....	69
Tabela 10 - Crescimento populacional no decorrer dos anos da cidade de Belém.....	70
Tabela 11 - Média das concentrações (mg.Kg-1) e da composição isotópica de Pb ao longo dos testemunhos para (cada nível do topo até a base), incluindo os resultados de Nascimento (2007) para os cinco primeiros centímetros da coluna de sedimentos, correspondendo a 7 anos.....	78

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTRA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELA	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE METAIS PESADOS	5
3.1 ZINCO.....	5
3.2 COBRE	6
3.3 COBALTO.....	7
3.4 NÍQUEL.....	8
3.5 CROMO	8
3.6 CHUMBO	9
4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CHUMBO NO MEIO AMBIENTE	10
5 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE AMBIENTES ESTUARINOS	13
6 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO CHUMBO E ACUMULAÇÃO DE CHUMBO EM ORGANISMOS	15
7 ISÓTOPOS DE Pb EM ESTUDOS AMBIENTAIS	17
7.1 GENERALIDADES SOBRE ISÓTOPOS DE Pb	17
7.2 ISÓTOPOS DE Pb EM ESTUDOS AMBIENTAIS.....	18
7.3 ISÓTOPOS DE Pb EM ESTUDOS DE SEDIMENTOS DE FUNDO.....	20
8 TRABALHOS ANTERIORES	22
8.1 ESTUDOS GEOQUÍMICOS DE METAIS PESADOS	22
8.2 ESTUDOS DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE Pb.....	24
9 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	27
9.1 LOCALIZAÇÃO	27
9.2 CLIMA E VEGETAÇÃO	29
9.3 CONTEXTO GEOLÓGICO	29
9.4 HIDROGRAFIA, HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA	30
10 MATERIAIS E MÉTODOS	32
10.1 MATERIAIS	32
10.2 MÉTODOS	34

10.2.1 Separação Granulométrica.....	34
10.2.2 Composição Mineralógica	35
10.3 ANÁLISES QUÍMICAS.....	35
10.3.1 Matéria orgânica	35
10.3.2 Análises químicas (elementos maiores e traços)	36
10.4 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb.....	36
10.4.1 Extração ácida para análise de Pb (lixiviação)	37
10.4.2 Separação cromatográfica do Pb	37
10.4.3 Depósito das amostras em filamentos simples de rênio	38
10.4.4 Espectrometria de massa	39
11 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	40
11.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS	40
11.1.1 Granulometria dos sedimentos.	40
11.1.2 Composição dos argilominerais	47
11.1.3 Matéria orgânica	49
11.2 CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS.....	51
11.2.1 Distribuição espacial	51
11.2.2 Distribuição histórica.....	56
11.3 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Pb.....	59
11.3.1 Distribuição espacial	59
12 DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	63
12.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS	63
12.2 COMPORTAMENTO ESPACIAL E EVOLUÇÃO HISTÓRICA DOS METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ.....	64
12.2.1 Porção Superficial	64
12.2.2 Testemunhos	66
12.3 ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb.....	71
12.3.1 Situação atual e distribuição geográfica.....	71
12.3.2 Variação histórica	76
13 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Ao longo da última década, o impacto de atividades humanas e a evolução temporal desses efeitos no meio ambiente têm sido frequentemente estudados em ecossistemas sedimentares lacustres e marinhos (Monna *et al.*, 2000; Renberg, 2002; Casper *et al.*, 2004; Moura *et al.*, 2004; Ahmed *et al.*, 2005; Gioia *et al.*, 2006).

A contaminação ambiental causada por metais tóxicos como arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), tem sido motivo de preocupação em diversos países. Em geral, os complexos metálicos têm tendência natural de serem adsorvidos na matéria orgânica e tornam-se parte da cadeia trófica quando, após terem sido adsorvidos em sedimentos de granulometria fina, os mesmos são assimilados por organismos (Kesler, 1994; Da Silva, 1997). É possível investigar o desenvolvimento urbano e industrial histórico e as alterações do ambiente, nos sedimentos de ambientes lacustres pois, estes funcionam como um verdadeiro banco de dados sobre o ecossistema. Esses sedimentos formam camadas, contendo compostos químicos e composição biológica que representam as diferentes fases do processo de sedimentação (Esteves, 1998). Portanto, os sedimentos são considerados importantes compartimentos de acumulação de metais ou fonte de liberação desses metais para um sistema aquático (Murray, 1999). Em função da sua capacidade de reter metais, os sedimentos podem registrar os efeitos de emissões antrópicas e refletir a qualidade da água (Oliveira *et al.*, 2006), sendo que aqueles de granulometria mais fina e com maior teor de matéria orgânica apresentam maior capacidade de incorporar os metais através de processos como adsorção e complexação (Lacerda e Marins, 2006).

Ao contrário dos outros metais pesados, cuja composição isotópica permanece constante qualquer que seja a sua fonte, o Pb apresenta variações significativas de assinatura isotópica em função de sua procedência, antropogênica ou natural. Os primeiros trabalhos utilizando a geoquímica isotópica do Pb para detectar e traçar a fonte de contaminação foram realizados no final da década de 60, motivados pelo desenvolvimento urbano e industrial quando quantidades relevantes de chumbo foram despejadas na natureza e depositadas em ambientes geológicos, sendo as principais fontes dessa contaminação a queima de carvão, a fundição de Pb, a indústria de baterias e a introdução do Pb na gasolina aditivada (Komárek *et al.*, 2008). Desde então, a análise isotópica de chumbo tem sido amplamente utilizada para identificar a origem desse elemento em sedimentos recentes e para diferenciar fontes

antrópicas de fontes geogênicas (Veron *et al.*, 1999; Bolhofer e Rosman, 2000; Hinrichs *et al.*, 2002; Moura *et al.*, 2004; Gioia *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2008; Komárek, *et al.*, 2008).

A cidade de Belém (PA) possui uma rede hidrográfica pertencente ao estuário Guajará, formado na confluência dos rios Acará e Guamá, localizado em frente à parte oeste de Belém e prolongando-se até próximo à ilha de Mosqueiro (Figura 1), a norte (Brasil, DNPM, 1982). A cidade é dividida por cerca de 30 km de drenagens naturais (Brasil, DNPM, 1982). Os canais deságuam no rio Guamá e na Baía do Guajará que constituem o sistema de drenagem da área urbanizada de Belém, representando o principal corpo hídrico receptor da carga de poluentes produzidos pelas atividades industriais e domésticas da cidade. A distribuição dos poluentes lançados diariamente na baía é difícil de ser avaliada, pelo fato do estuário representar um sistema hidrodinâmico complexo (Pereira, 2001).

O enfoque principal dessa pesquisa é determinar as variações de concentração de metais pesados e da assinatura isotópica de Pb no sistema hidrográfico de Belém ao longo das últimas décadas, em continuidade aos estudos realizados por Moura *et al.*, (2004), Nascimento (2007) e Saraiva (2007). O estudo está inserido na linha de pesquisa de Geoquímica Isotópica Aplicada do Grupo de Pesquisa em Geocronologia e Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFPA. Contou com a co-orientação do Professor José Augusto M. Corrêa do Grupo de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e teve apoio financeiro do projeto Universal CNPQ intitulado: *Determinação isotópica de Pb, Sr e Nd por espectrometria de massa de fonte ICP (ICP-MS) e termoionização (TIMS) e sua aplicação no estudo da variação geoquímica e isotópica regional e histórica dos sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém*, (Processo 472146/2008-4), para a realização das atividades analíticas e coleta de amostras.

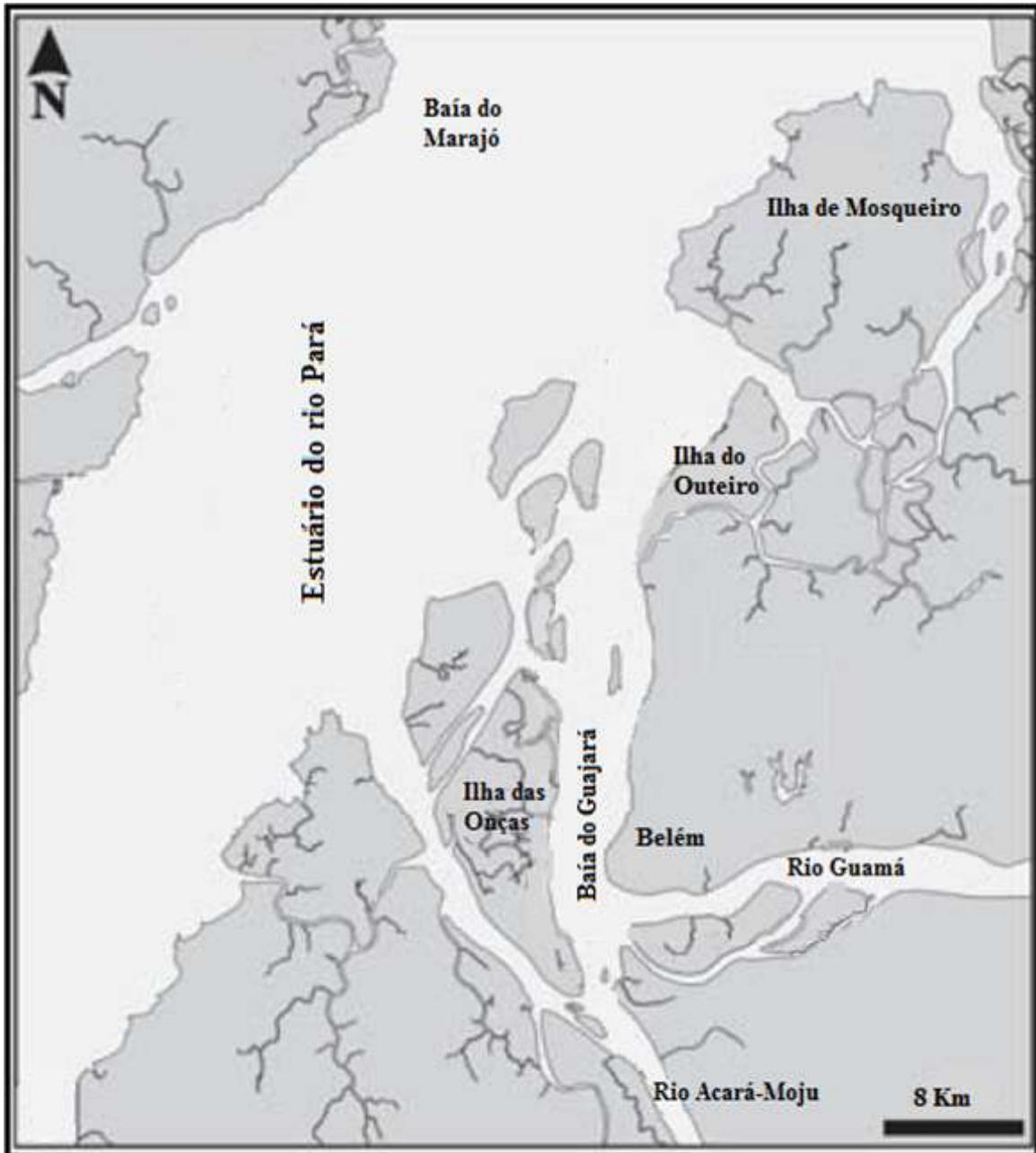


Figura 1- Mapa do sistema hidrográfico de Belém

Fonte - Modificado de Gregório e Mendes (2009).

2 OBJETIVOS

O estudo tem por objetivo principal avaliar a distribuição espacial de metais pesados em testemunhos de sedimentos de fundo da bacia hidrográfica de Belém, especificamente na margem oeste da baía do Guajará e, sobretudo, fornecer um registro histórico da possível acumulação de metais nas últimas décadas, relacionadas com o desenvolvimento da cidade de Belém e o crescimento das atividades industriais e urbanas, com base nas variações de concentrações ao longo dos testemunhos. Além disso, neste estudo também pretende-se:

- Complementar os trabalhos previamente realizados em sedimentos de fundo da Baía do Guajará por Nascimento (2007), Saraiva (2007) e Holanda (2010) para tentar estabelecer se existe um padrão de distribuição geográfica de Pb e de outros metais na baía.
- Identificar, com a determinação da assinatura isotópica de Pb (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) por espectrometria de massa TIMS, as possíveis contribuições antropogênicas de Pb e outros metais pesados através da correlação entre variações isotópicas de Pb e variações de concentração em metais.
- Investigar e interpretar as possíveis variações geográficas, mas, sobretudo, identificar possíveis variações isotópicas ao longo dos testemunhos para monitorar as contribuições antropogênicas ligadas ao desenvolvimento da cidade nos últimos 70 anos, período durante o qual a cidade de Belém sofreu um importante crescimento populacional e desenvolvimento urbano e industrial.
- Contribuir com novas informações para alimentar um banco de dados sobre a situação ambiental do sistema hidrográfico de Belém.

3 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE METAIS PESADOS

O termo metal pesado é utilizado por diferentes autores de forma distinta. Coker and Matthews (1983) estipularam uma densidade mínima de 5 g/cm^3 e Fergusson (1990) de $6,5 \text{ g/cm}^3$. Para Malavolta (1994), definem-se metais pesados como sendo os elementos que têm peso específico maior que 5 g/cm^3 ou que possuem número atômico maior que 20. Esta expressão engloba metais, semimetais e mesmo não metais, ou metalóides como o selênio. Estes elementos contaminantes podem ter origem por meio de processos naturais tais como vulcanismo terrestre e depósitos naturais, ou antropogênicos, como efluentes domésticos e industriais, emissões atmosféricas e processos industriais (Solomons and Förstner, 1984). Os locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos e partes dos metais lançados no ambiente por meio de efluentes industriais ou domésticos, são incorporados a outras substâncias presentes nas águas ou sedimentos, assim como matéria orgânica e material em suspensão (Baird, 2002).

No caso dos ambientes costeiros e abrigados, como baías, onde a taxa de sedimentação tende a ser elevada pela influência da baixa velocidade da corrente, os poluentes vão sendo depositados em várias camadas, proporcionando um registro histórico do desenvolvimento urbano e da atividade industrial da época (Demori, 2008).

Os metais pesados podem ser introduzidos no ambiente estuarino como resultado de intemperismo natural das rochas, assim como por uma grande variedade de atividades antropogênicas (Foster & Charlesworth, 1996). Bricker (1993) comenta que, em estuários, os elementos podem ser divididos em dois grupos: Fe, Mn, K, Ca e Mg, os quais ocorrem naturalmente com concentrações variadas, mas geralmente altas e Zn, Cu, Ni, Pb e Cr, normalmente elementos-traço na natureza, mas que também são subprodutos de atividades antropogênicas.

Para este estudo os elementos Zn, Cu, Co, Pb, Ni e Cr foram levados em consideração e suas principais características serão comentadas abaixo:

3.1 ZINCO

O zinco é considerado o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. A disponibilidade média de Zn na litosfera é de cerca de 65 mg. Kg^{-1} (Wedepohl, 1995). Nas

rochas ultrabásicas, esse valor é estimado em 50 ppm. Nas rochas básicas, o valor médio encontrado é de 100 mg.Kg⁻¹ enquanto que nas rochas sedimentares o valor médio é de 80 mg.Kg⁻¹ e nas rochas pelíticas o valor médio é de 120 mg.Kg⁻¹ (Turekian and Wedepohl, 1961).

Nos solos e sedimentos, em condições favoráveis, os sulfetos de zinco se hidrolisam e são facilmente adsorvidos pela argilas, pelos carbonatos e pelos óxidos (Quinágua, 2001). Os óxidos hidróxidos de ferro e manganês, argilas e matéria orgânica são os compostos preferidos por este metal nos processos de adsorção (Callahan, 1979). O zinco é capaz de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos. Em ambiente aquático o zinco ocorre principalmente no estágio de oxidação +2. A adsorção é a reação dominante resultando no seu enriquecimento no material particulado suspenso e nos sedimentos.

As contribuições antropogênicas deste metal são maiores que as naturais, provenientes das atividades de mineração, metalúrgicas e dos produtos industrializados contendo zinco.

A toxicidade do zinco pela via de ingestão é baixa e ele é facilmente excretado. O zinco na valência zero tem baixa toxicidade, enquanto que nas formas catiônicas podem provocar vários riscos à saúde entre eles danos ao fígado e ao sistema nervoso (Fatma, 1981).

3.2 COBRE

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

A introdução de cobre para a atmosfera ocorre geralmente na forma de material particulado. Os índices de remoção e distâncias de dispersão a partir da fonte de emissão dependem das características dessa fonte, do tamanho de partícula e da velocidade dos ventos. (Perwak *et al.*, 1980). A maioria das contribuições de Cu para os corpos d'água ocorre na forma de material particulado e é adsorvido pela matéria orgânica, pelas argilas ou pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, e se deposita ou precipita nos sedimentos. A afinidade de ligação com estes componentes apresenta a seguinte ordem: óxidos - hidróxidos de manganês > matéria orgânica > óxidos - hidróxidos de ferro > alumossilicatos > argilas (Harrison and Bishop, 1984).

Em sedimentos estuarinos oxidados, a adsorção do cobre é controlada tanto pelo óxido de ferro amorfo como pelo material húmico estuarino (Kennish,1998). Sob condições anaeróbicas, os sais cúpricos são reduzidos para sais cuprosos. A precipitação de sulfetos cuprosos e a formação de cobre bisulfeto e/ou complexos de poli-sulfetos determinam o comportamento de cobre nestes ambientes (Davies-Colley *et al.*, 1984).

No estado metálico a toxicidade do cobre é baixa e os efeitos adversos à saúde são provocados por inalação de seu pó, fumo ou neblina. O cobre pode ser acumulado pelo fitoplâncton, moluscos e peixes sendo que em concentrações de 0,1 mg.Kg⁻¹. O cobre é letal em concentrações acima de 3 mg.Kg⁻¹ (Fatma, 1981).

3.3 COBALTO

O cobalto ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 23 mg.Kg⁻¹. Em rochas ígneas, a concentração média do cobalto é significativamente maior em rochas básicas (em torno de 48 mg.Kg⁻¹) do que nas rochas ácidas (em torno de 5 mg.Kg⁻¹). Nas rochas sedimentares, o teor varia de 0,3 a 22 mg.Kg⁻¹. Nos sedimentos de fundo a concentração média é de 12 mg Kg⁻¹, enquanto que nos solos o teor varia de 10 a 15 mg.Kg⁻¹. Finalmente, na água, a concentração média é de 0,19 mg.L⁻¹ (Turekian and Wedepohl, 1961).

As fontes do cobalto para o meio ambiente podem ser tanto de origem geogênica quanto antropogênica. As principais fontes artificiais seriam escapamento de veículos, subprodutos da queima do carvão e óleo, processos industriais, e esgotos (Tsalev; Zaprianov, 1985). Saraiva (2007) comenta que este metal pode ocorrer em forma de traço em rochas, poeira, solos, sedimentos, água, plantas e tecido animal, podendo ser mobilizado em erupções vulcânicas, emissões biogênicas e florestais (queimadas).

O cobalto é relativamente móvel em ambientes oxidantes ácidos, porém, devido a sua forte afinidade de adsorção com argilominerais e óxidos hidratados de Fe e Mn, o cobalto não migra em fases solúveis (Mineropar, 2005), podendo ser adsorvido pelos sedimentos de rios, pelas matérias orgânicas (Oliveira, 2007).

A toxicidade do cobalto é considerada relativamente baixa, porém, doses excessivas podem causar bócio, hipotireoidismo, colapso cardíaco e fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte (Cetesb, 2001).

3.4 NÍQUEL

O níquel tem como principal origem geoquímica as rochas magmáticas, máficas e ultramáficas. O níquel ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 56 mg.Kg^{-1} (Wedepohl, 1968). Nas rochas ígneas, este elemento é encontrado com teores média de 9 mg.Kg^{-1} nas rochas félsicas e nas rochas básicas com teores de 2 a 20 mg.Kg^{-1} (Adriano, 1986; Drever, 1988). Nas rochas sedimentares, os teores variam de 2 a 68 mg.Kg^{-1} , dependendo do tipo da rocha. Nos solos, a concentração média é de 40 ppm (Turekian and Wedepohl, 1961). Os valores altos de Ni estão relacionados às rochas ricas em minerais ferromagnesianos e sulfetos.

Nos sedimentos este metal pode ser depositado por processos de precipitação, complexação, adsorção pelas argilas e também agregado a biota. Ele pode entrar no ambiente aquático através de descargas industriais, sendo que a fixação do níquel em sedimentos superficiais é determinada principalmente pela presença de óxidos/hidróxidos, carbonatos e silicatos de Fe e Mn (Forstner and Wittmann, 1983; Moore and Ramamoorthy, 1984). É capaz de formar complexos estáveis com vários ligantes orgânicos. Sob condições anaeróbicas, sulfetos podem controlar a sua solubilidade (Carvalho, 2002).

O níquel é um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações tornando-se tóxico em concentrações mais elevadas. Os efeitos tóxicos dos compostos de níquel dependem das propriedades físico-químicas de cada composto, concentração e via de exposição. Está normalmente presente em tecidos humanos e, sob condições de alta exposição, esse nível pode crescer significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatite é um resultado comum à sua exposição, principalmente para mulheres. Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de metal níquel presente em poeiras (Cetesb, 2001).

3.5 CROMO

O cromo ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 100 mg kg^{-1} . Nas rochas ígneas os teores de cromo são em média de 195 mg.Kg^{-1} , nas rochas félsicas 135 mg.Kg^{-1} e 170 mg.Kg^{-1} nas rochas básicas. Nas rochas sedimentares sua concentração é de 90 a 100 ppm, dependendo do tipo de rocha (Turekian and Wedepohl, 1961; Adriano, 1986; Drever, 1988).

O elemento cromo é amplamente distribuído na superfície terrestre. O Cr^{6+} e o Cr^{3+} e seus complexos orgânicos, podem ser adsorvidos nos materiais em suspensão nas águas naturais e podem ser precipitados no fundo de lagos e oceanos (Oliveira, 2007).

O cromo se destaca entre os metais mais usados no setor industrial, sendo empregado na fabricação de aço inoxidável, pigmentos, cerâmica, borracha, fitas magnéticas e em curtumes. O cromo dissolvido na água é depositado nos sedimentos e não volatiliza da superfície da água. A espécie trivalente pode ser adsorvida nas argilas com materiais orgânicos. A espécie hexavalente é reduzida à forma trivalente por materiais orgânicos.

Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de cromados. Estudos em trabalhadores da produção de sais e pigmentos cromados mostram aumento no risco de desenvolver carcinoma bronquial e no septo nasal. No entanto, não existem evidências de carcinogenicidade por ingestão oral (Cetesb, 2001).

3.6 CHUMBO

Na crosta terrestre, a concentração média de chumbo é de $14,8 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (Wedepohl, 1995). Em rochas básicas a concentração média é de 6 mg.Kg^{-1} , enquanto que nas rochas félsicas $17,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (Adriano, 1986; Drever, 1988). Nas rochas sedimentares a concentração média de chumbo varia de 17 a 27 mg.Kg^{-1} (Turekian and Wedepohl, 1961).

O escoamento superficial e urbano e a deposição atmosférica são as fontes indiretas mais significativas do chumbo encontrado em ambientes aquáticos (ATSDR, 1999).

Naturalmente, o chumbo é transportado das rochas intemperizadas e dos solos, provenientes principalmente da mesma bacia hidrográfica, para os sedimentos. O metal que alcança a superfície das águas é adsorvido pelos sólidos em suspensão e sedimentos. Em sistemas aquáticos contaminados, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois, a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada ao sedimento (WHO, 1989).

Quando o chumbo entra na cadeia alimentar provoca efeitos acumulativos e tóxicos, principalmente, para os sistemas imunológico e neurológico dos organismos, provocando uma doença conhecida como Saturnismo, os organismos mais jovens são geralmente mais sensíveis e as crianças são as mais afetadas pelos efeitos deste metal (Jaworski *et al.*, 1987).

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CHUMBO NO MEIO AMBIENTE

Os minérios de chumbo estão distribuídos por todo o mundo. As propriedades do chumbo, tais como resistência à corrosão, densidade, e baixo ponto de fusão, fazem com que este metal seja utilizado em tubos, solda, tintas e em baterias de chumbo-ácido (ATSDR, 2005). Para Cheng (2010), através da ação do homem o chumbo tem se tornado o metal mais disperso no mundo, em função de seu uso variado, sendo este elemento altamente maleável, dúctil e fácil de fundir.

A poluição do ar pelo Pb, principalmente urbano, durante grande parte do século 20 se deu em função da adição na gasolina do composto orgânico chumbo-tetraetila como antidetonante. Descontando-se as fontes industriais, estima-se que 90% das emissões de chumbo na atmosfera em todo o mundo ainda são devidas a essa utilização prolongada do chumbo na gasolina. Até a década de 70 quase toda a gasolina consumida no mundo continha chumbo em concentrações ao redor de 0,4 g/L. Atualmente o chumbo utilizado na gasolina representa apenas 2,2% do consumo total de chumbo no mundo, apresentando uma tendência global de redução a partir das décadas de 70 e 80 em vários países (Paoliello e De Capitani, 2005).

Tatsumoto and Patterson (1963) foram os precursores dos estudos da extensão da contaminação de Pb no meio ambiente. O professor Clair C. Patterson do Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), juntamente com alunos e colaboradores, alertou o mundo sobre o perigo da exposição prolongada ao chumbo (Patterson, 1980). Seus esforços resultaram na eliminação do Pb como aditivo na gasolina nos EUA, ou seja, a legislação americana determinou a redução da quantidade de Pb na gasolina para no máximo 3 mg.L⁻¹ em 1986 (Blaskett & Boxall, 1990).

No Brasil a gasolina com aditivos de chumbo foi proibida em 1991. No entanto, a proibição de aditivos de chumbo na gasolina, principal fonte de emissão antrópica de Pb, desde o início dos anos 70 foi motivada pela grande preocupação com a poluição por este elemento. Hirao *et al.*, (1986) demonstraram a grande probabilidade do chumbo utilizado como aditivo na gasolina ser o principal responsável pelo aumento do acúmulo deste metal na baía de Tóquio, no Japão. Os autores identificaram um aumento constante da taxa de acumulação de Pb na baía até o ano de 1970, enquanto que a partir daquele ano começou haver uma diminuição dessa taxa, o que coincide com a proibição, no Japão, da gasolina aditivada com chumbo e corrobora com a hipótese de que esta gasolina fosse uma das principais fontes de poluição por chumbo até 1970 (Figura 2).

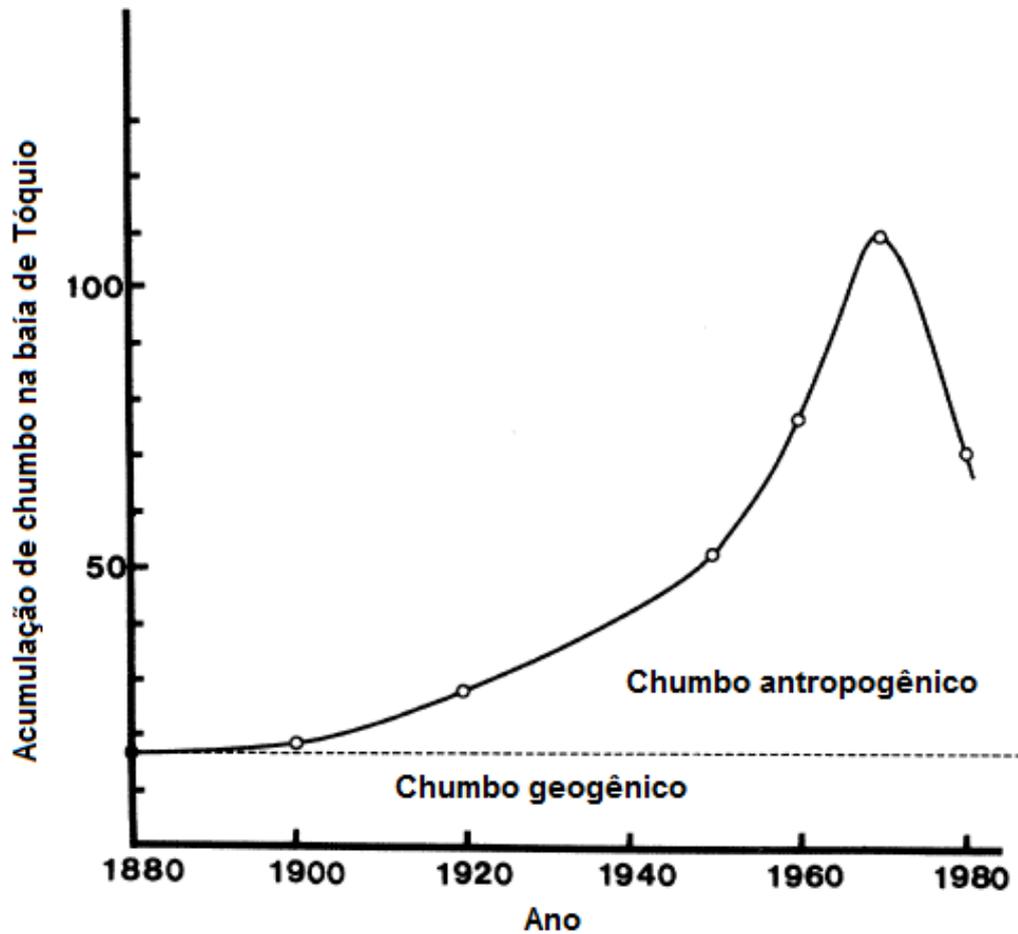


Figura 2 - Variação anual de acúmulo de chumbo em toda a baía de Tóquio em relação ao desenvolvimento das atividades industriais no Japão.
 Fonte - Hirao *et al.*, (1986).

Todas as rochas da Crosta terrestre contem chumbo como elemento traço. Atualmente a quantidade de Pb ambiental oriundo de fontes antropogênicas de chumbo é maior que aquela ligada às fontes geogênicas, sendo que o Pb antropogênico é descarregado na atmosfera e posteriormente disperso na superfície da Terra. Deste modo a atmosfera desempenha uma importante função no ciclo geoquímico do Pb ambiental (Faure, 2005). Na tabela 1, abaixo, estão sendo mostrados as diferentes fontes de Pb.

Tabela 1- Principais fontes naturais e antropogênicas de Pb

Fontes do Pb**Geogênicas**

As poeiras de materiais naturais são responsáveis por 85% (dentre elas: erupções vulcânicas e incêndios florestais); no restante estão incluídas a transpiração das plantas; impactos de meteoritos (3%) e evaporação da água do mar (2%).

AntropogênicasFontes atmosféricas:

Combustão da gasolina (61%), produção de aço (23%), mineração e fundição de Pb (8%) e queima de carvão (5%).

Outras fontes:

Pesticidas contendo Pb, enlatados, água encanada em tubos que contem Pb e olaria de vidro, fabricação de baterias, mineração, dentre outros.

Fonte - Gioia (2004)

5 DISTRIBUIÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE AMBIENTES ESTUARINOS

Mackay (1991) definiu o ecossistema como sendo uma série de vias interligadas nas quais contaminantes químicos, físicos e biológicos podem movimentar-se entre os quatro principais compartimentos formados pelo ar, águas superficiais e subterrâneas, terra e biota. Isto implica que qualquer descarga, natural ou antrópica, em um desses compartimentos pode resultar em transporte para outro compartimento (Burton, 2002). Deste modo, os sedimentos são, entre os vários constituintes do ecossistema, um de grande importância para estudos de avaliação de ecossistemas aquáticos. Significativa contaminação e perda de espécies desejáveis a biota podem ser provocadas se a carga de contaminantes no meio aquático for grande o suficiente já que os sedimentos podem acumular quantidades excessivas de contaminantes que direta e indiretamente prejudicam o ecossistema.

A distribuição de metais em sedimentos estuarinos é resultado de uma variedade de fatores e processos, incluindo as fontes de metais, transportes, sedimentação, agregação, adsorção e dessorção (Ergin *et al.*, 1991.). Essa variedade de fatores e fontes somada com a dinâmica das condições químicas e físicas torna os estudos de poluição dos estuários por metais um grande desafio. Em tais sistemas, metais traço são removidos rapidamente da coluna de água sob efeito da absorção de partículas em suspensão, seguido de posterior sedimentação (Paalman *et al.*, 1994; Jain and Ram, 1997). Entretanto, os metais traços não são necessariamente fixados permanentemente nos sedimentos, podendo ser remobilizados na coluna d'água através de processos químicos, físicos e biológicos (Saulnier and Mucci 2000; Linge and Oldham, 2002).

O material particulado em suspensão oriundo da descarga fluvial é rapidamente depositado devido à energia hidrodinâmica dos estuários e lagoas costeiras ser menor que rios que neles deságuam (Harrison, 1996). Por essa razão estes ambientes são favoráveis para estudos da evolução do aporte sedimentar ao longo de vários anos, incluindo investigação de poluição por metais pesados (Ruiz Fernández, 2003).

Os estuários são caracterizados como filtros de uma parte significativa dos materiais particulados e dissolvidos que são trazidos pelos rios em direção aos oceanos (Shubel and Kennedy, 1984). Todavia, a morfologia de fundo, o regime de maré e a descarga fluvial, além de outros fatores como, ondas e ventos, que podem influenciar ou não dependendo do estuário, fazem parte das peculiaridades apresentadas por cada tipo de estuário (Schettini, 2001).

No sistema estuarino da região de Belém, a baía de Guajará funciona como destino final para efluentes domésticos e industriais lançados, na maioria das vezes, *in natura*, já que é atingida de forma direta ou indireta por esgotos urbanos sem qualquer tratamento sanitário e é influenciada por outras possíveis fontes poluidoras como pequenas indústrias, postos de abastecimento para embarcações, pequenos portos sem controle ambiental e embarcações velhas encalhadas (Pereira, 2001).

6 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO CHUMBO E ACUMULAÇÃO DE CHUMBO EM ORGANISMOS

A terra é um corpo dinâmico, e existe uma multiplicidade de ciclos que envolvem interações entre o manto, a crosta, a biosfera, a atmosfera e a hidrosfera. A circulação de materiais em ciclos designa-se por ciclo geoquímico (Skinner, 1986). Ainda de acordo com Skinner (1986), todas as rochas encontradas na crosta terrestre foram o resultado de um ou vários ciclos geoquímicos. Os elementos químicos são liberados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações, etc.) e dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, águas e sedimentos podendo os mais móveis entrar no ciclo biogeoquímico.

O Pb, por exemplo, é inicialmente levado à atmosfera e em seguida distribuído pela precipitação de chuva e neve sobre os solos, águas superficiais e oceano. Para Komárek *et al.*, (2008), o ciclo biogeoquímico do metal tóxico Pb tem sido afetado largamente pelo homem, já que o chumbo entra no ambiente durante a produção (incluindo mineração e fundição), uso (baterias, pigmentos, cerâmicas, plásticos), reciclagem de produtos industrializados, combustão de combustíveis fósseis (carvão, antigo uso de gasolina aditivada com Pb), uso de fertilizantes minerais, etc. (Mihaljevič, 1999; Rieuwerts *et al.*, 1999, Adriano, 2001).

A figura 3 mostra o ciclo biogeoquímico de um metal pesado, como o Pb, por exemplo, destacando-se as fontes emissoras naturais e antrópicas, os processos de remoção da atmosfera e deposição nas superfícies de solos e aquáticas e interação com os organismos vivos. Os sentidos das setas vermelhas indicam os processos de emissão (para cima) e de remoção (para baixo).

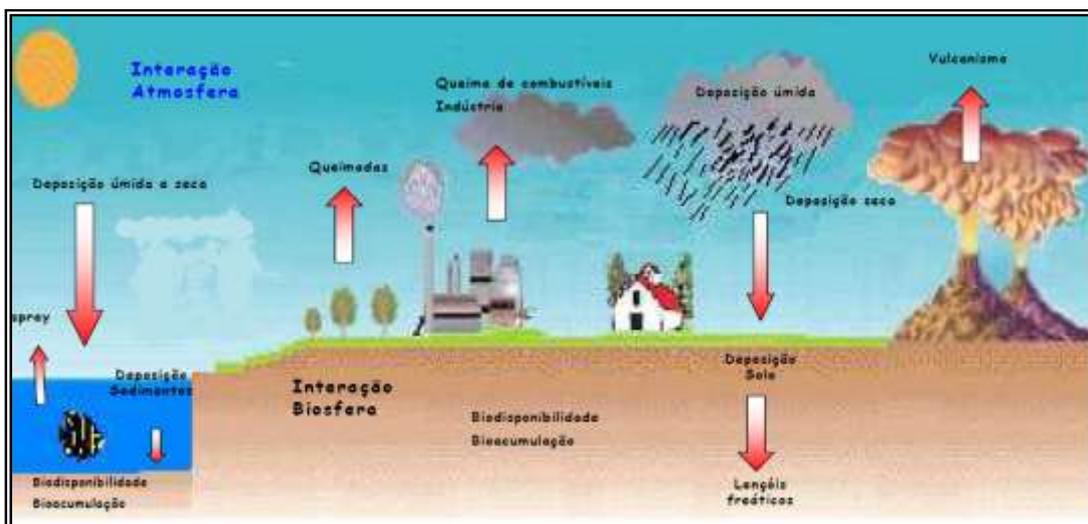


Figura 3 - Ciclo biogeoquímico para metais pesados, destacando-se as fontes emissoras naturais e antropogênicas, os processos de remoção da atmosfera e deposição nas superfícies de solos e aquáticas
Fonte: Fontenele (2006)

Em relação à acumulação de Pb pode-se afirmar que geralmente a contaminação por este metal é acumulativa e que este elemento é transferido através da água, aerossóis e cadeia alimentar para os organismos. Por outro lado a biodisponibilidade do chumbo, quando presente nos sedimentos de fundo, partículas minerais e matéria orgânica, é geralmente muito baixa (Gioia, 2004). O acúmulo deste metal nos peixes ocorre no fígado, rins, brânquias e espinhas, e ovos de peixes demonstram um aumento de concentração do metal em questão, em função do tempo de exposição dos organismos ao chumbo (WHO, 1989).

O processo de absorção do chumbo pelo homem, proveniente de fontes ambientais depende de fatores como: quantidade do metal nas portas de entrada, do seu estado físico e químico, além de ser influenciado por fatores relacionados ao hospedeiro, como a idade, estado fisiológico, condição nutricional, além de fatores ligados a genética (Paoliello and Chasin, 2001).

Solos e poeiras são uma das fontes às quais as crianças estão expostas, podendo estar expostas também durante a gestação já que o Pb atravessa a placenta passando da mãe para a criança em formação (Baird, 2002).

7 ISÓTOPOS DE Pb EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Neste capítulo serão abordadas as generalidades sobre isótopos de Pb, utilização dos isótopos de Pb (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) em estudos ambientais, e em particular, a utilização destes isótopos em estudos para evidenciação de contribuição antropogênica de metais, inclusive de Pb em sedimentos de fundos.

7.1 GENERALIDADES SOBRE ISÓTOPOS DE Pb

O Pb possui quatro isótopos estáveis e suas abundâncias médias atuais podem ser expressas da seguinte forma: ^{206}Pb : 25,28%; ^{207}Pb : 21,13%; ^{208}Pb : 52,23% e ^{204}Pb : 1,53%, sendo este último é o único que não é radiogênico (Faure, 1986).

A abundância dos isótopos de chumbo, medida de forma relativa, varia com o decorrer do tempo ou do tipo de rocha, em função do decaimento radioativo do U e do Th. No entanto, a abundância absoluta do ^{204}Pb não muda. Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são produzidos pelo decaimento radioativo do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (Faure, 1986; Aswathanarayana, 1986). A composição isotópica de Pb pode ser expressa como razões isotópicas: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, podendo estas razões serem combinadas de diferentes formas, dependendo do tipo de estudo a ser abordado.

A seguir estão relacionadas as reações de decaimento, as constantes de decaimento, bem como o tempo de meia-vida dos isótopos de U e Th (tabela 2).

Tabela 2 - Mecanismos de decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th e suas respectivas constantes de desintegração e meia-vidas

Reação	Constante de decaimento (ano^{-1})	Meia-vida (anos)
$^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + 8\ ^4_2\text{He} + 6\ \beta^-$	$1,55125 \times 10^{-10}$	$4,468 \times 10^9$
$^{235}_{92}\text{U} \rightarrow ^{207}_{82}\text{Pb} + 7\ ^4_2\text{He} + 4\ \beta^-$	$9,8485 \times 10^{-10}$	$7,038 \times 10^8$
$^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow ^{208}_{82}\text{Pb} + 6\ ^4_2\text{He} + 4\ \beta^-$	$4,9475 \times 10^{-10}$	$1,4008 \times 10^{10}$

Fonte - Steiger & Jäger (1977)

Como todos os elementos químicos, o Pb estava presente na Terra no momento de sua formação. Através da análise de um sulfeto de ferro (troilita), proveniente do meteorito “*Canyon Diablo*”, que continha concentração elevada de Pb, e que era praticamente isento de

U e Th (razão U/Pb em torno de 0,025), pôde-se determinar a composição isotópica primordial do Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=9,307$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=10,294$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=29,476$), no momento da formação da Terra, a qual foi obtida por Patterson em 1956 (Dickin, 1997). Os valores atuais da composição isotópica média do Pb Crustal atual são de 18,426 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; 15,518 para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 39,081 para a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Allègre, 2008)

As razões isotópicas de Pb são diferentes dependendo dos ambientes geológicos, onde estas razões serão maiores ou menores, de acordo com a razão U/Pb e Th/Pb, o que afetará a evolução isotópica do Pb ao longo do tempo. Em profundidade, geração de magmas, processos metamórficos e hidrotermais e, na superfície da Terra, intemperismo assim como outros processos que ocorrem à baixa temperatura, são fatores que podem alterar as razões U/Pb e Th/Pb nas rochas (Faure, 1986).

O Pb pode também formar os seus próprios minerais, dos quais U e Th estão excluídos. Todo Pb de uma fase mineral com baixo valor de U/Pb e/ou Th/Pb em que nenhuma quantidade significativa de Pb radiogênico tenha sido gerado *in situ* desde sua formação é considerado como “Pb comum”, sendo a galena e outros sulfetos como a pirita, silicatos como os feldspatos e as micas os representantes principais desses minerais.

Por sua vez, o “Pb radiogênico” é encontrado em minerais como zircão, apatita, epidoto, monazita, titanita e os minerais uraníferos (uraninita e outros), minerais estes, que ocorrem como minerais acessórios nos diversos tipos de rochas, e que possuem alta razão U/Pb e/ou Th/Pb. O mineral deverá ser antigo o suficiente para possibilitar, através de análises isotópicas, a quantificação de Pb radiogênico produzido pelo decaimento de U e Th em determinada rocha (Gioia, 2004).

7.2 ISOTÓPOS DE Pb EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Além das variações provocadas pela desintegração radioativa, que afetam as composições isotópicas ao longo do tempo, as mudanças nessas razões isotópicas variam também em função das misturas de chumbo proveniente de fontes com assinaturas isotópicas distintas. Isso contribui para que, no meio ambiente, os isótopos de Pb possam ser utilizados como traçadores de fontes de contaminação deste metal (Gaudette, 1999). As análises isotópicas são mais eficientes do que apenas o uso das concentrações na detecção de fontes, pois, as razões isotópicas são marcadores muito mais sensíveis de que concentrações ou percentagens dos elementos (Cheng and Hu, 2010). Além disso, no meio ambiente, o valor da

razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ retrata a mistura de Pb presente na atmosfera, na crosta terrestre como também do Pb oriundo da atividade industrial (Erel and Patterson, 1994, Komárek *et al.*, 2008). A abundância desses isótopos é muito mais importante em relação ao Pb^{204} podendo ser determinadas com elevada precisão analítica, o que faz da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a mais usada entre as diversas razões isotópicas do Pb para identificar variações ambientais (Komárek *et al.*, 2008).

Cheng and Hu (2010) utilizaram isótopos de chumbo (206 e 207) em estudos de aerossóis atmosféricos para mostrar a tendência de evolução da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em aerossóis nas cidades de Xangai e Tianjin (China) no período entre os anos de 1994 a 2003. Desde 1990, a China utilizava exclusivamente os aditivos que eram fabricados principalmente a partir do minério de Pb da mina de Broken Hill, na Austrália, com razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com valor de 1,03 a 1,10. Deste modo, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da gasolina com chumbo e dos escapamentos dos veículos eram muito baixas. Portanto, a figura 4, mostra que apesar da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da gasolina possuir valor de 1,03 a 1,10 os aerossóis atmosféricos registravam valores de aproximadamente de 1,153, esse valor acima do valor da razão da gasolina, segundo os autores, seria resultado das múltiplas fontes de contribuições geogênicas e antropogênicas nos aerossóis das cidades estudadas. No entanto, a eliminação progressiva do uso de gasolina aditivada com chumbo na China que ocorreu aproximadamente no período de 1997 a 2000 mostra que a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das amostras de aerossóis aumentou de forma constante durante este período. Após 2001, os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ permaneceram constante em aproximadamente 1,160.

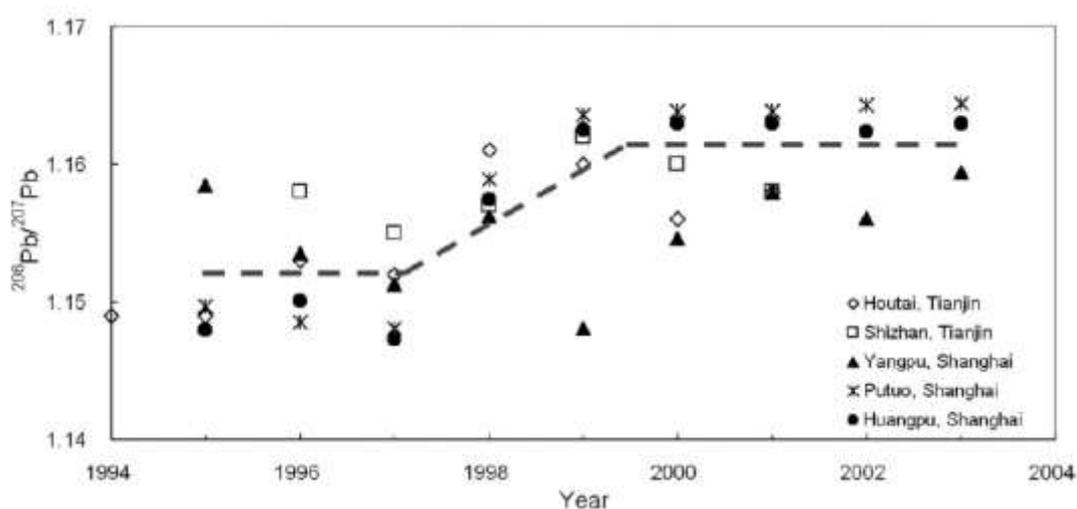


Figura 4 - Tendência de evolução da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em aerossóis atmosféricos durante a fase de eliminação progressiva de gasolina aditivada com chumbo nas cidades de Shanghai e Tianjin

Fonte - Chen *et al.*; (2005) e Wang *et al.*, (2006)

7.3 ISÓTOPOS DE Pb EM ESTUDOS DE SEDIMENTOS DE FUNDO

Os sedimentos têm sido utilizados como arquivos da assinatura isotópica do Pb em diferentes continentes, através da determinação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em colunas de sedimentos. Na maioria dos estudos, esse registro abrange geralmente um intervalo de tempo no período de 0 a 100 anos, utilizando o ^{210}Pb como geocronômetro (Monna *et al.*, 2000). O Pb quando lançado no meio ambiente, seja natural ou antropicamente, tende a se acumular em solos e sedimentos e devido à baixa solubilidade e mobilidade permanece acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por um longo período (Sauve *et al.*, 1998). Fatores como a textura do sedimento (quanto maior o teor de argila, maior a capacidade de troca catiônica) e a matéria orgânica (eficaz na fixação do Pb) influenciam a disponibilidade do chumbo no ambiente (Malavolta, 1994).

O Pb natural dos sedimentos provém das rochas através dos processos supergênicos (intemperismo e erosão), com sua assinatura isotópica representando uma média dessas rochas; já o Pb antropogênico encontrado em ambientes naturais arquiva a assinatura isotópica específica dos depósitos-fonte, que possuem geralmente razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diferente daquela do Pb natural (Nascimento, 2007).

A reconstrução da história das atividades de mineração e fundição que começaram há 3500 anos, na província de Harz, Alemanha, foi investigada através dos isótopos de Pb em sedimentos de fundo e das possíveis fontes (Monna *et al.*, 2000a). Segundo Komárek, *et al.*, (2008), podem ser também estudados com auxílio dos isótopos de Pb os sedimentos de corpos hídricos receptores de carga de efluentes onde futura contaminação, por dispersão de metais pesados, pode ocorrer, e ainda por contaminação oriunda de atividades antropogênicas recentes como: combustão de combustível fóssil, incineração e disposição de lixo etc.

Em estudos de sedimentos de fundo do estuário do rio Amarelo (norte da China) Cheng e Hu (2010), figura 5, mostraram que valores das razões isotópicas de Pb das partículas em suspensão do rio Amarelo eram semelhantes às razões isotópicas de aerossóis de cidades do norte da China e foram mais radiogênicas do que aquelas dos sedimentos de superfície, fato este, um indicativo de influência da ação antropogênica. No entanto, as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ das partículas em suspensão e em sedimentos do estuário do rio Yangtze, sudeste da China, não apresentaram diferença clara entre si. Sendo que esses valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se mostraram muito similares à composição isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de aerossóis de cidades como Xangai e Nanjing que ficam na mesma bacia hidrográfica a qual o rio Yangtze pertence. As razões isotópicas de Pb tanto dos sedimentos de fundo quanto das partículas em

suspensão do rio Yangtze são similares às razões dos minérios de Pb chinês ou de carvão (Choi *et al.*, 2007; Hao *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2008b).

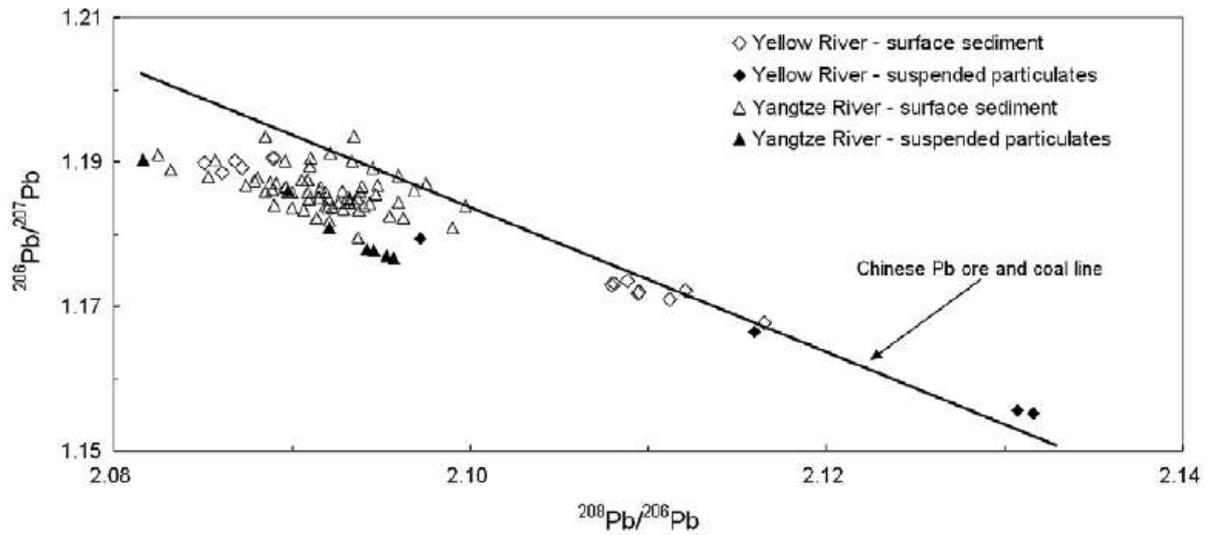


Figura 5 - Fontes de contribuição de Pb evidenciadas em sedimentos de fundo através das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ nos rios Amarelo e Yangtze
Fonte - Cheng e Hu (2010)

8 TRABALHOS ANTERIORES

Os estudos anteriores realizados na baía do Guajará e/ou em rios que a abastecem são de grande interesse, pois servem de base de informações para os estudos presentes e futuros. Assim neste capítulo serão apresentados os principais estudos geoquímicos envolvendo metais pesados e os estudos que abordaram a assinatura isotópica de Pb, realizados na baía do Guajará.

8.1 ESTUDOS GEOQUÍMICOS DE METAIS PESADOS

Um dos primeiros estudos geoquímicos sobre metais pesados em sedimentos, solos e água foi realizado nos arredores do Depósito de Lixo Metropolitano de Belém indicando contaminação por metais pesados como chumbo (Pb), zinco (Zn), mercúrio (Hg), cromo (Cr), níquel (Ni) e cádmio (Cd), em que este último elemento apresentou valores médios de 2,0 µg/g o que indica uma alta concentração, seguido do mercúrio com teores acima do valor aceitável como normal em áreas não contaminadas (Oliveira, 1997).

Pereira (2001) através de análises dos metais pesados na baía do Guajará observou valores médios de concentração total de 73, 8 mg.Kg⁻¹, 65,5 mg.Kg⁻¹, 38,8 mg.Kg⁻¹, 38,3 mg.Kg⁻¹ e 16,3 mg.Kg⁻¹ para os metais zinco, cromo, níquel, chumbo e cobre, respectivamente. Essas concentrações, com exceção da concentração do chumbo, estão abaixo dos valores de background indicados por Salomons e Förstner (1984) para sedimentos não contaminados.

O efeito de diluição dos metais pelas águas da baía do Guajará foi evidenciado com base na comparação da concentração dos metais em amostras coletadas nas adjacências da foz dos canais que despejam efluentes domésticos e industriais na margem leste da baía. Estes efluentes registram nos sedimentos concentrações de metais que vão diminuindo à medida que se afasta desta foz. Esta diluição é influenciada pelas correntes das marés, em função da dinâmica das correntes, as quais são responsáveis pela taxa de metais ressuspensos e redistribuídos juntamente com os sedimentos ao longo do estuário (Corrêa e Pereira, 2002; Carvalho, 2002).

A baía do Guajará representa a área de maior influência antropogênica dos metais Zn, Cu, Pb, Ni e Cr, os quais na fração total dos sedimentos de fundo, apresentaram concentrações

na ordem $Zn > Cr > Pb > Ni > Cu$, com valores médio de 70 mg Kg^{-1} , 66 mg Kg^{-1} , 59 mg Kg^{-1} , 24 mg Kg^{-1} e 16 mg Kg^{-1} , respectivamente (Carvalho, 2002).

Na área de abrangência do principal depósito de resíduos sólidos da cidade de Belém (depósito do Aurá), os sedimentos estão sendo poluídos principalmente por metais como chumbo, zinco e manganês e moderadamente poluídos por cobre, níquel e cádmio, não sofrendo interferência de poluição por cromo (Morales, 2002).

O estudo das concentrações de metais pesados nos sedimentos de fundo do rio Guamá nas margens leste (orla da cidade de Belém) e oeste (região das ilhas) demonstrou que existe um comportamento homogêneo desses metais neste rio. No entanto, algumas diferenças locais de concentrações foram observadas, sendo essas diferenças provocadas possivelmente por variações na hidrodinâmica deste rio e pela influência das marés (NASCIMENTO, 2007).

Nos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará (região das ilhas) foi observado um aumento significativo das concentrações de Pb, assim como dos outros metais, em relação aos sedimentos do rio Guamá. As concentrações de metais pesados Cu, Zn, Pb e Cr são bastante similares às encontradas em outras áreas da baía do Guajará nos estudos de Pereira (2001) e Carvalho (2002) e sugeriram uma influência antropogênica para o Ni, Pb e Cr e nenhuma contaminação para o Cu e o Zn (Saraiva, 2007).

Holanda (2010) mostrou que as concentrações médias totais de Fe, Cr e Pb dos sedimentos de fundo das baías do Guajará e do Marajó são superiores aos valores de *background* em sedimentos, sugerido por Salomons & Förstner (1984). Os teores de chumbo se aproximaram dos valores encontrados por Saraiva (2007) para sedimentos da porção superficial da margem oeste da baía do Guajará. Holanda (2010) sugere que as elevadas concentrações de metais encontradas na baía do Marajó devem ser oriundas de unidades geológicas, possivelmente dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras os quais seriam, portanto, responsáveis por grande parte dos metais, tanto na baía do Guajará quanto na baía do Marajó.

Sedimentos de fundo do estuário do rio Maracanã, na região Nordeste do Pará, afastada cerca de 150 km da cidade de Belém, apresentaram valores superiores em relação aqueles obtidos em trabalhos anteriores realizados na baía do Guajará para os metais pesados Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, apesar de ser uma área de proteção ambiental desprovida de ação antrópica, seja urbana ou industrial (Delfino, 2006).

8.2 ESTUDOS DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE Pb

Há uma quantidade significativa de estudos ambientais realizados na última década em diversos setores da Região Metropolitana de Belém que utilizaram a composição isotópica do chumbo para monitorar a dispersão de poluentes metálicos (Belúcio, 1999; Carvalho, 2001; Piratoba Morales, 2002; Nascimento, 2007; Oliveira, 2009 e Araújo, 2009).

Ações antrópicas ficaram evidentes em sedimentos de fundo no rio Mocajutuba, um afluente do furo do Maguari o qual apresentou altas concentrações de chumbo e baixos valores para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,179 e 1,162), sendo estes valores justificados pela proximidade dos pontos de coleta com as fontes de contribuição antropogênicas, como indústrias de cerâmica e curtumes (Belúcio, 1999). A eficiência da assinatura isotópica é comprovada pelo fato de existir uma relação entre a concentração do chumbo e composição isotópica já que na mesma medida que os pontos de coleta se afastam do rio Mocajutuba em direção a baía do Guajará uma diminuição da concentração de Pb, acompanhada por um aumento da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é observada, com valores próximos de 1,199, na desembocadura do furo do Maguari na baía.

O estudo realizado por Carvalho (2001) no Lago Água Preta, reservatório de abastecimento de água potável da região metropolitana de Belém, identificou através do diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ em sedimentos de fundo, três grupos de valores para as razões isotópicas do Pb (Figura 6). O primeiro grupo apresenta razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,166 e 1,176 para os sedimentos de fundo coletados na porção do lago próximo a BR 316, principal rodovia de acesso à Belém, e nos bairros Guanabara e Águas Lindas os quais são bastante urbanizados. Em função dos baixos valores da composição isotópica, esse setor foi considerado pela autora como sendo uma área impactada pela ação humana. O segundo grupo, pode ser considerado típico de área sem influência antrópica, sendo caracterizado por valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compreendidos entre 1,192 e 1,194 encontrados nos sedimentos coletados na porção do lago adjacente a barragem e à adutora a mais afastada das margens urbanizadas. Sedimentos coletados entre as duas áreas referidas acima, constituem o terceiro grupo, intermediário entre os 2 grupos precedentes com razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,187 – 1,188, sendo representativo de sua área ligeiramente impactada.

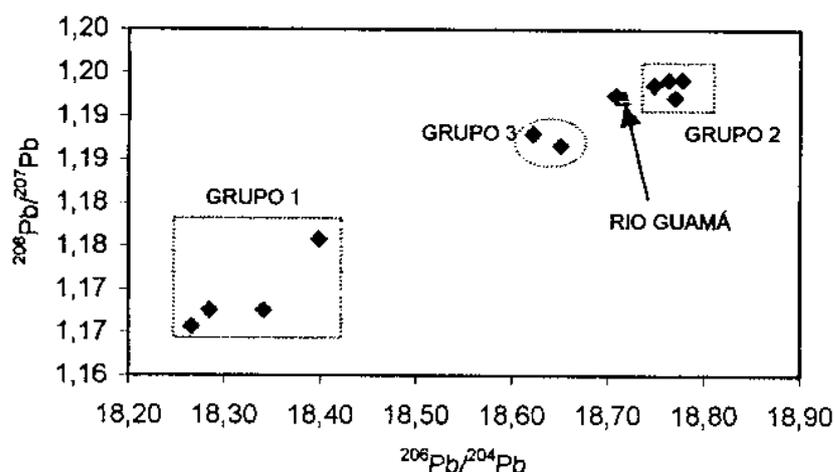


Figura 6 - Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos de fundo do Lago Água Preta
Fonte - Carvalho (2001)

Os resultados desses estudos foram integrados por Moura *et al.*, (2004) que sugeriram uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,20 para o Pb geogênico, correspondendo à erosão das rochas, e razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais baixas de até 1,16 retratando a introdução de chumbo no meio ambiente, causada pela atividade industrial e/ou ocupação urbana. A razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,15 determinada em aerossóis do Distrito Industrial de Icoaraci por Bollhöfer e Rosman (2000) corresponde ao valor do componente antropogênico.

Para o rio Guamá, principalmente na margem oeste, Nascimento (2007) encontrou uma assinatura isotópica de Pb bastante homogênea, associada a baixas concentrações do elemento confirmando uma razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em torno de 1,20 para o chumbo de origem geogênica. Em amostras de sedimentos de fundo na margem oeste da baía do Guajará, evidenciou uma relação contrária entre a composição isotópica e a concentração de chumbo já que os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em sedimentos de fundo, estão diminuindo de 1,186 a 1,172 indicando uma assinatura isotópica mais antropogênica, enquanto que os teores de Pb nesses sedimentos apresentaram um aumento de sua concentração até cerca de 50 mg.Kg^{-1} .

Além dos estudos geoquímicos de metais e da composição isotópica de Pb, Oliveira (2009) estudou amostras de organismos bentônicos (oligoquetas e poliquetas) e sedimentos de fundo da margem leste da baía do Guajará e do rio Guamá, através da determinação da concentração e composição isotópica do Pb. As amostras de organismos bentônicos oriundas do rio Guamá e da baía do Guajará, apresentaram concentrações de chumbo nos oligoquetas de 5 mg.kg^{-1} e nos poliquetas de 3 mg.kg^{-1} . Enquanto que a composição isotópica (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) média nesses organismos das amostras do rio Guamá foi de 1,191 e da baía do Guajará foi de 1,183. Desta forma, confirma a hipótese que esses organismos podem ser

utilizados para o biomonitoramento da composição isotópica do chumbo em áreas impactadas pela ação antrópica. Um valor da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,193 nos sedimentos de fundo do rio Guamá foi encontrado. Por sua vez, os sedimentos de um ponto de coleta da baía do Guajará, na desembocadura do Canal do Una, forneceram uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foi de 1,167, indicando que o canal do Una é contribuinte de chumbo antropogênico para os sedimentos da baía do Guajará, através dos despejos de efluentes domésticos e resíduos sólidos. No segundo ponto de coleta localizado no porto de Miramar, foi obtido um valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,188, que a autora considerou como valor relacionado às atividades do Porto Petrolífero de Miramar, levando em consideração que os produtos originados de petróleo tem potencial de disseminação de chumbo para meio ambiente.

Araújo (2009) identificou em sedimentos de fundo do rio Ariri e igarapé Ananim, tributários do rio Maracaquëra, localizado no limite do distrito de Icoaraci, a norte da cidade de Belém, valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,177 a 1,20 e comparando com os dados de Moura *et al.*, (2004), sugeriu que as variações espaciais da assinatura isotópica de Pb correspondem a contribuições variadas de fontes de chumbo antropogênico, oriundos de lançamentos de efluentes domésticos das áreas mais urbanizadas. Os valores da composição isotópica e das concentrações de metais pesados ao longo dos testemunhos, indicaram uma provável influência antrópica, localizada em um ponto de coleta, há pelo menos 3 décadas nos sedimentos de fundo da área de estudo.

Finalmente, Lafon *et al.*, (2008) e Dias *et al.*, (2010) determinaram em testemunhos de sedimentos de fundo, as taxas de sedimentação do rio Guamá e da baía do Guajará de aproximadamente 0,56-0,59 cm/ano e 0,7 cm/ano, respectivamente, através do geocronômetro ^{210}Pb .

9 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Neste capítulo serão apresentadas as principais características da baía do Guajará assim como a localização, clima, vegetação e hidrografia, e, sobretudo, os aspectos hidrodinâmicos e sedimentológicos.

9.1 LOCALIZAÇÃO

A baía do Guajará margeia a orla fluvial do município de Belém em toda sua extensão. Esta baía forma confluência com os rios Acará e Guamá, e prolonga-se até próximo à ilha de Mosqueiro, a norte, onde a baía do Guajará encontra-se com a baía de Marajó, no rio Pará (Brasil, DNPM, 1982). Está localizada a sudeste da ilha do Marajó, a aproximadamente 100 km do oceano Atlântico. Na margem leste da baía localiza-se a cidade de Belém, capital do Estado do Pará. A margem oeste é formada por um conjunto insular cuja maioria das ilhas integra a área legal do município de Belém. Hidrograficamente, a baía do Guajará corresponde à principal conexão entre a sub-bacia Guamá-Moju e o estuário do rio Pará. Com área total de 87.400 km², essa sub-bacia tem como principais drenagens os rios Guamá, Moju, Acará e Capim (Gregório e Mendes, 2009).

A cidade de Belém é recortada por cerca de 30 km de drenagens naturais, canalizadas ou não, que deságuam no rio Guamá e baía do Guajará. A baía do Guajará possui uma área superficial de aproximadamente 720 km², com aproximadamente 4 km de largura (DNPM, 1982). Os canais que deságuam no Rio Guamá e na Baía do Guajará compõem o sistema de drenagem da área urbanizada de Belém, sendo a baía do Guajará o principal corpo hídrico receptor da carga de poluentes produzidos pelas atividades industriais e domésticas da cidade (Pinheiro, 1987). A distribuição e dispersão dos poluentes lançados diariamente na baía são difíceis de serem avaliadas, pelo fato do estuário representar um sistema complexo, o qual ainda foi pouco investigado de ponto de vista hidrodinâmico.

O setor alvo é limitado aproximadamente pelas latitudes 1°16'40,4" e 1°28'5,6" S e pelas longitudes 48°31'48,6" e 48°32'8,6" W. A figura 7 mostra o mapa regional onde está inserida a área de estudo.

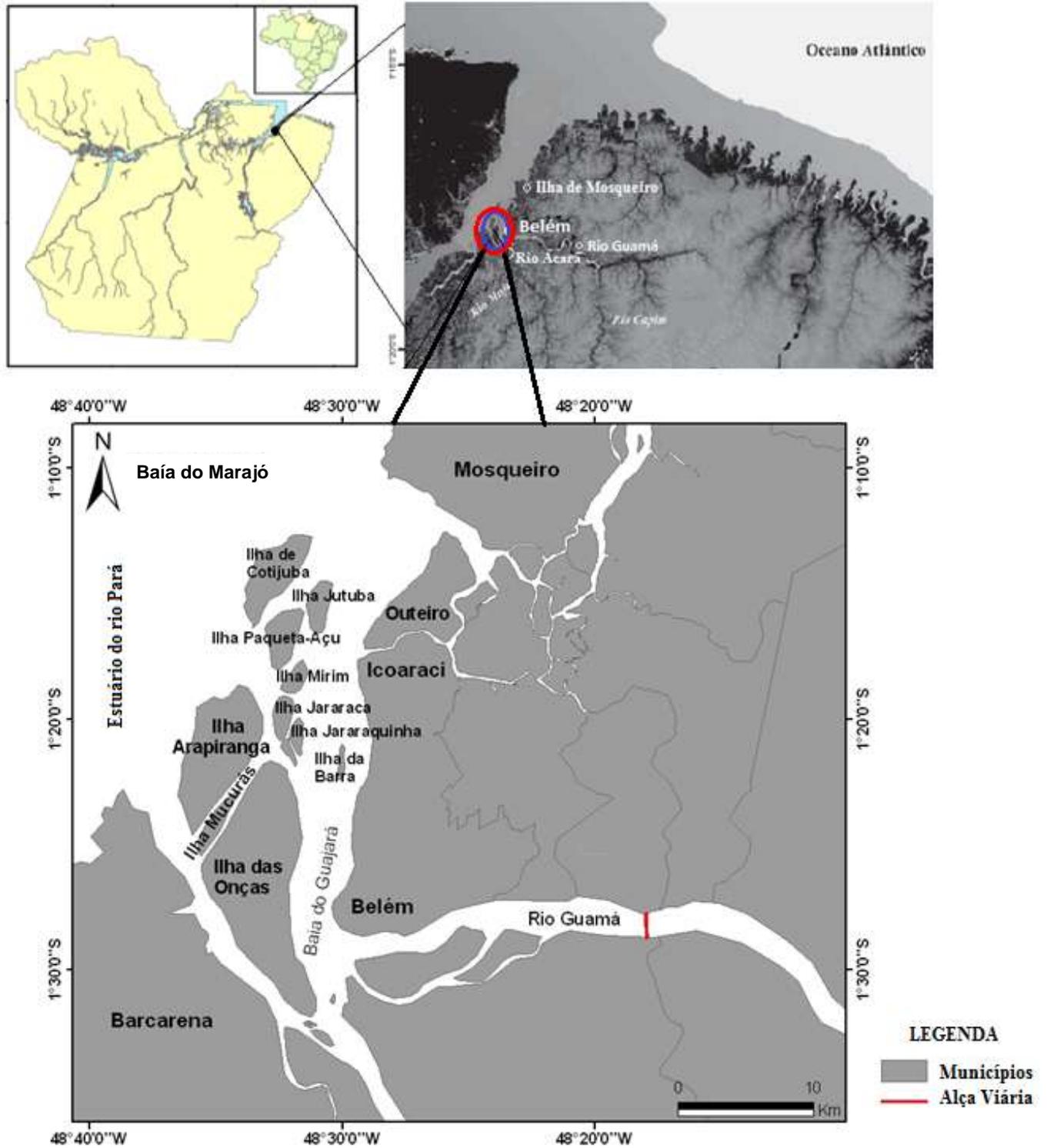


Figura 7- Mapa de localização da área de estudo
 Fonte - Modificado de Gregório e Mendes (2009)

9.2 CLIMA E VEGETAÇÃO

Na área Metropolitana de Belém o clima é quente e úmido, apresentando uma elevada cota pluviométrica, com chuvas frequentes no início da tarde e início da noite, principalmente nos quatro primeiros meses do ano, que são os mais chuvosos. Os meses de outubro e novembro são os meses de menor pluviosidade. (Farias *et al.*, 1992).

De acordo com Moraes *et al.*, (2005) a precipitação pluviométrica total anual para a cidade de Belém está compreendida entre 2400 a 3330 mm com temperatura variando entre 21,9 e 32,4 °C. Refere-se ainda ao clima da região como sendo do tipo Af, correspondendo ao clima de floresta tropical úmido, sem estação fria, de acordo com a classificação de Köppen (1928).

A umidade relativa do ar é bastante elevada durante o ano, oscilando entre 81% a 92%, com média anual de 87%. A sazonalidade das precipitações é caracterizada por uma estação chuvosa que geralmente compreende os meses de dezembro a maio. Enquanto que o período de estiagem ocorre geralmente entre os meses de junho e novembro. A evaporação média anual é de 634 mm e a insolação média anual de 3135 horas (EIA/RIMA-SESAN, 1991; Lima *et al.*, 2005). A cobertura vegetal compõe-se de Florestas secundárias ou capoeiras que substituíram a antiga floresta densa das terras firmes, da qual alguns testemunhos ainda são encontrados em localidades como Mosqueiro, Caratateua e áreas adjacentes.

Em relação aos ventos, os que predominam na baía do Guajará são de origem atlântica (Sauma Filho, 1996). Os ventos com direção nordeste e leste representam aproximadamente 45% dos ventos em Belém (José Raimundo de Abreu – INMET-Belém, comunicação pessoal). Representam um importante agente na dinâmica do estuário Guajará, no entanto possuem um padrão de circulação uniforme e ocorrem em velocidades máximas de $1,89\text{m.s}^{-1}$ nas marés de sizígia e enchente (Pinheiro, 1987).

9.3 CONTEXTO GEOLÓGICO

A área de estudo caracteriza-se geologicamente por unidades dos períodos Neógeno e Quaternário. Fazem parte deste contexto sedimentos neogênicos da Formação Barreiras, sedimentos Pós-Barreiras do quaternário, e sedimentos Holocênicos (Rossetti *et al.*, 1989).

Na Região Metropolitana de Belém os depósitos da Formação Barreiras são constituídos por sedimentos continentais incluindo argilitos (com estruturas vegetais), arenitos e conglomerados com níveis de arenitos ferruginizados pouco consolidados. Ocorrem como falésias ou terraços nas margens dos rios e podem ser encontrados em profundidades superiores a 12 metros (Neves, 2002).

Os sedimentos Pós-Barreiras são divididos em dois fácies. O primeiro fácies é constituída por arenitos ferruginizados com uma matriz areno-argilosa envolvendo blocos ferruginosos, de tamanhos variados. O segundo fácies é formada por arenitos creme-amarelados, arenitos sem estruturas sedimentares e outros arenitos de cor amarela e alaranjada com granulometria predominantemente fina e sem estruturação. Existem também areias predominantemente branca ou com coloração de amarela a alaranjada com granulometria de moderada a fina. Foram observadas ainda nestes fácies estruturas de bioturbação e feições características de estruturas de dissipação de dunas (Farias *et al.*, 1992).

Os sedimentos Holocênicos são representados por areias finas a médias, de coloração marrom e ainda por silte e argilas distribuídas na orla litorânea. As argilas podem ser laminadas com intercalações milimétricas a centimétricas de silte e areia fina com coloração que variam de cinza escuro a cinza claro, contendo restos vegetais e que podem ser encontrados de forma laminada com intercalações milimétricas a centimétricas de silte e areia fina. Estes sedimentos são observados no período de maré baixa, nas bordas dos canais estuarinos, braços de rios, “furos” e igarapés que drenam a área (Farias *et al.*, 1992).

9.4 HIDROGRAFIA, HIDRODINÂMICA E SEDIMENTOLOGIA

A baía do Guajará está localizada em frente à parte este da cidade de Belém e prolonga-se até próximo a ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía de Marajó, no rio Pará. Faz parte do estuário do rio Amazonas e é formada na confluência dos rios Acará e Guamá com largura de 3 a 4 km. Numerosas ilhas e canais compõem a margem oeste da baía de Guajará, destacando-se as ilhas das Onças, Jararaca, Jaraquinha, Jutuba, Mirim, Cotijuba e Paquetá-Açu. Ao longo da margem direita seguem a cidade de Belém e mais ao norte, separadas pelos “furos” do Maguari e das Marinhas, as ilhas de Outeiro e Mosqueiro, respectivamente (PINHEIRO, 1987). As águas da baía do Guajará são barrentas e ficam salobras no período de baixa pluviosidade em função do avanço das águas do mar sobre este sistema (Bahia, 2003). O rio Guamá possui águas pouco transparentes com grande quantidade

de material argiloso, devido às erosões de suas margens, o que torna suas águas de coloração amarelada (Bahia, 2003). O rio Guamá que deságua na baía do Guajará e ao sul margeia a cidade de Belém é extremamente importante para a cidade, pois, em seu leito, a empresa responsável pelo abastecimento de água da cidade, colocou duas adutoras que captam água deste rio para seus dois reservatórios naturais, lagos Bolonha e Água Preta.

O estuário Guajarinense possui um sistema padrão de circulação uniforme. Neste sistema, em que o período entre a preamar e a baixa-mar tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície, de elevada energia hidráulica a dinâmica das águas, a sazonalidade e, sobretudo a entrada de águas salinas provocam alterações nas propriedades físico-químicas das águas e na concentração das partículas em suspensão do respectivo estuário (Cordeiro, 1987; Pinheiro, 1987).

Mesmo em condições de ventos fracos a superfície da água na baía de Guajará é caracterizada como um sistema relativamente agitado, principalmente pela ação de marés, onde um regime de fluxo turbulento é definido pela presença frequente de ondulações irregulares. As ondas geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica do estuário Guajará, mesmo com a forte imposição das correntes de marés, proporcionando a mistura das águas e a praticamente constante suspensão de partículas nos bancos e margens (Pereira, 2001). Estas ondas também provocam ataques erosivos e criam situações de sedimentação em locais específicos (Pinheiro, 1987).

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

Um estudo recente sugere que a margem leste da baía do Guajará possui zonas topograficamente mais baixas que são as principais áreas afetadas por acidentes ambientais. E que os baixos teores de argila, inferiores a 20%, presentes nos sedimentos de fundo comprovam que a baía do Guajará apresenta um regime hidrodinâmico mais energético (Gregório e Mendes, 2009).

10 MATERIAIS E MÉTODOS

10.1 MATERIAIS

Para a avaliação espacial e temporal variações de metais pesados na baía do Guajará, foram estudado testemunhos de colunas de sedimentos obtidos em diversas ilhas de sua margem oeste.

Os pontos de amostragem foram georreferenciados através do sistema de posicionamento do tipo GPS (Sistema de Posicionamento Global), totalizando sete testemunhos de sedimentos de fundo. A coleta concentrou-se na margem oeste da baía do Guajará (região das ilhas) e não envolveu a margem leste, pois, essa última constitui a orla da cidade de Belém na qual, dragagens realizadas periodicamente removem camadas de sedimentos e a coleta de testemunhos não teria sentido para estabelecer um registro histórico da área de interesse.

Foi utilizado um testemunhador tipo *Russian Peat Borer* para a coleta dos testemunhos de aproximadamente 50 cm de comprimento o que corresponde a aproximadamente 70 anos de sedimentação, ou seja, a partir de 1940, de acordo com as taxas determinadas por Lafon *et al.*, (2008) e Dias *et al.*, (2010) através do ^{210}Pb . Esse período de tempo é suficiente para representar o período de crescimento mais significativo da urbanização da cidade de Belém. Segundo Souza *et al.*, (2008), este tipo de testemunhador é ideal para amostragem de sedimentos de natureza inconsolidada, como areia e lama (silte e argila). Foi desenvolvido para operar em águas rasas de no máximo 2m, permitindo coletar uma seção de material de 50 cm a cada testemunhagem.

Os testemunhos após a coleta foram colocados cuidadosamente em calhas de PVC. Posteriormente as calhas com os testemunhos foram embaladas em filme de PVC e então conservadas a uma temperatura de -4°C , para conservação da matéria orgânica e para evitar a atividade biológica, que seria posteriormente analisada. Cada testemunho foi seccionado em intervalos de 10 cm de comprimento o que representa cerca de 14 anos de deposição ou que permita se livrar dos possíveis efeitos de sazonalidade anual da deposição. Quatro testemunhos foram coletados ao longo da ilha das Onças a partir da confluência com o rio Guamá. Mais a norte, 2 testemunhos foram amostrados atrás das ilhas Jararaca e Jararaquinha. O testemunho mais a norte foi coletado na ilha Paquetá-Açu, em frente à desembocadura do furo de Maguari (Figura 8). As coordenadas estão relacionadas na tabela 3.

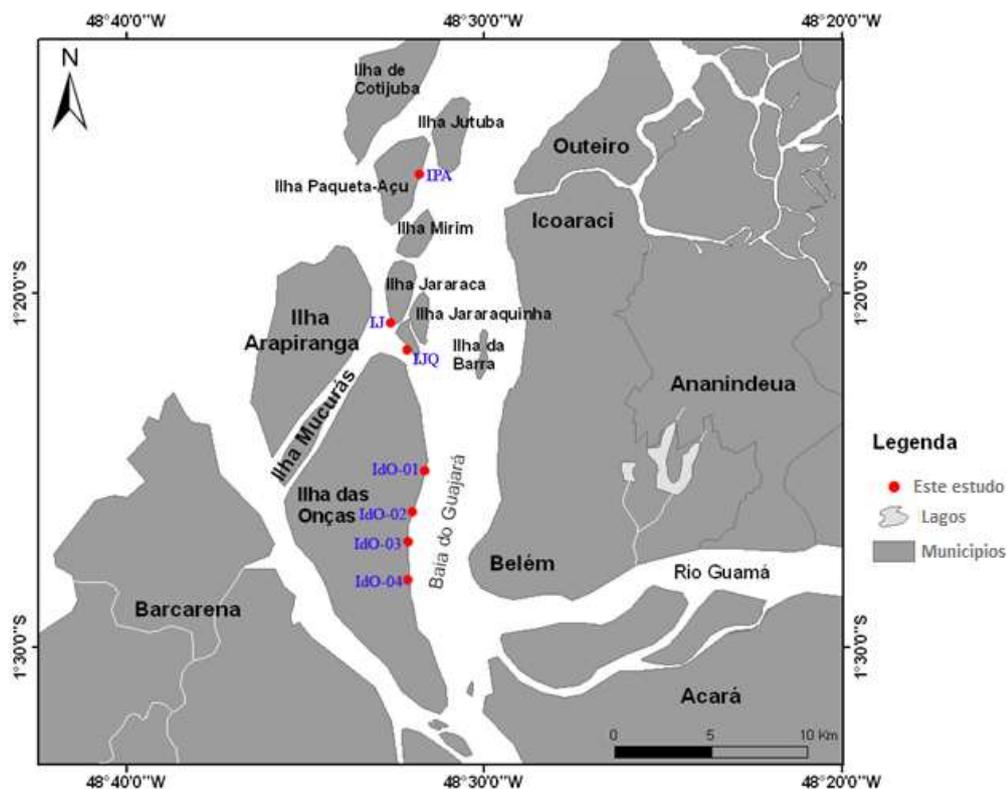


Figura 8 - Localização dos pontos de amostragem

Tabela 3 - Coordenadas dos pontos de amostragem na área estudada

Pontos	Tipo de amostra	Nomenclatura	Localização	Coordenadas
				01°16'40,4'' S
1	Sedimentos de fundo	IPA	Ilha Paquetá-Açu	48°31'48,6'' W
				01°20'49,8'' S
2	Sedimentos de fundo	IJ	Ilha Jararaca	48°32'37,7'' W
				01°21'34,8'' S
3	Sedimentos de fundo	IJQ	Ilha Jararaquinha	48°32'09,5'' W
				01°25'02'' S
4	Sedimentos de fundo	IdO-01	Ilha das Onças	48°31'40,6'' W
				01°26'10,2'' S
5	Sedimentos de fundo	IdO-02	Ilha das Onças	48°32'01,4'' W
				01°26'59,6'' S
6	Sedimentos de Fundo	IdO-03	Ilha das Onças	48°32'09,3'' W
				01°28'05,6'' S
7	Sedimentos de Fundo	IdO-04	Ilha das Onças	48°32'08,6'' W



Figura 9 - Fotografias. A) um dos pontos de amostragem (Ilha Paquetá-Açu) e B) Fotografia de um dos testemunhos coletados.

10.2 MÉTODOS

10.2.1 Separação Granulométrica

No laboratório as amostras foram secas em uma estufa a uma temperatura de 50°C, durante um período de 24 horas, para ser, em seguida, desagregadas em gral de ágata e peneiradas utilizando uma peneira de aço inox com 62 μm (230 mesh) de abertura de malhas para separar a fração fina. Uma separação granulométrica por centrifugação foi realizada para determinar as percentagens de frações silte e argila na fração fina, visando a caracterização dos sedimentos em diagramas texturais (figura 10).

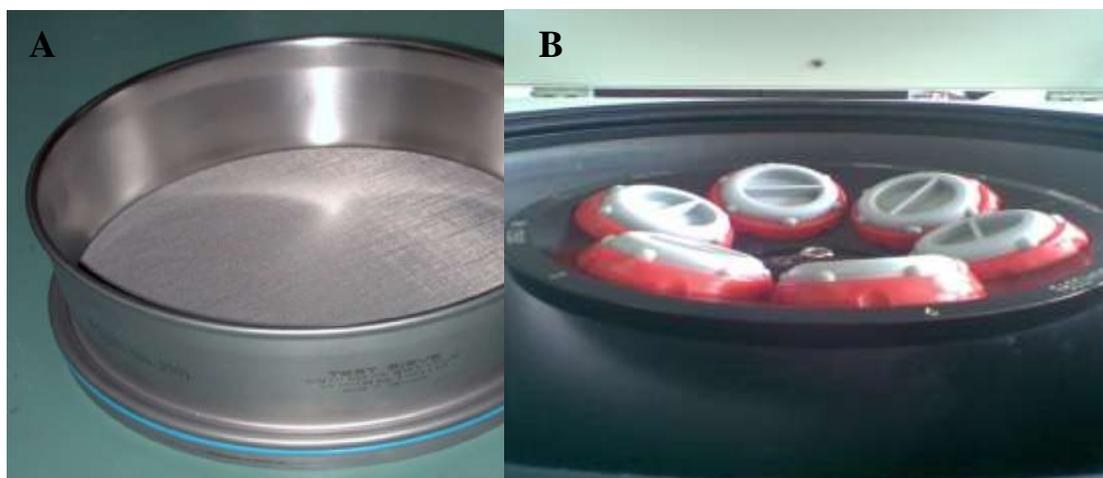


Figura 10 - Materiais e equipamentos utilizados para análise granulométrica. A) Peneira com rede de aço inox de 62 μm para separação da fração fina e B) Centrifuga (Modelo Sigma 6-15) para separação das frações silte e argila.

10.2.2 Composição Mineralógica

A caracterização mineralógica da fração argila foi realizada com amostras orientadas, saturadas em atmosfera de etileno-glicol e aquecidas a 550°C durante 2 horas, sendo em seguida submetidas à difração de raios-X (Moore; Reynolds Jr., 1992). O aparelho utilizado na análise foi um difratômetro da marca Philips PW1050, com monocromador de grafite e tubo de anodo de cobre do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA.

Os difratogramas gerados foram tratados no software APD (PHILIPS) para tratamento digital dos registros obtidos usando a base de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICCD (International Center for Diffraction Data) para a identificação de fases minerais.

Os difratogramas são apresentados de acordo com o tipo de tratamento recebido pela lâmina, sendo orientada (OR), glicolada (GL) e aquecidos (AQ).

10.3 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas incluíram a determinação da percentagem de matéria orgânica, os teores de elementos principais e traços.

10.3.1 Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) foi determinada segundo o método proposto por Gaudette *et al.*, (1974) a partir da análise de carbono orgânico, cujo o princípio do método baseia-se na oxidação do carbono orgânico com dicromato de potássio em meio ácido (H_2SO_4 concentrado + H_3PO_4). O procedimento experimental é descrito abaixo:

Uma massa de 0,5g da fração fina (silte-argila) do sedimento seco foi colocada em um erlenmeyer de 500 ml, onde foram adicionados 10 ml de solução 1N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e 20 ml de H_2SO_4 concentrado e levado para chapa aquecedora sob temperatura de aproximadamente 100° C por 30 minutos. Após esse tempo, a solução foi diluída para um volume aproximado de 200 ml, com posterior adição de 10 ml de H_3PO_4 85%. Em seguida, esperou-se até que a temperatura do erlenmeyer com a amostra se aproximasse da temperatura ambiente, adicionando-se posteriormente 10 gotas do indicador difenilamina 1% e titulando-se com a

solução de sulfato ferroso amoniacal até a obtenção da cor verde brilhante passando pela cor cinza-azulado. O cálculo do CO foi realizado através da formula abaixo:

Onde:

$$\%CO = 10(1-T/S). F$$

S = Padronização do Branco (volume de solução ferrosa)

T = Titulação da amostra (volume de solução ferrosa)

F = Fator derivado como segue:

$F = (1,0 N) \times (12 / 4000) \times 1,72 \times (100/\text{peso da amostra}) = 1,03$ quando o peso da amostra é exatamente 0,5 g. Sendo que $12 / 4000 = \text{meq. em peso de carbono}$ e $1,72 = \text{fator para a MO do carbono}$.

A partir dos valores de carbono orgânico (CO) obteve-se o percentual de MO das amostras de sedimentos por meio da equação elaborada pela EMBRAPA, 1997.

$$(\%) MO = (\%) CO \times 1,724$$

10.3.2 Análises químicas (elementos maiores e traços)

A análise química das amostras foi realizada na fração fina (silte+argila), seca, peneirada e pulverizada em gral de ágata. 10g de amostra foram encaminhados para laboratório comercial ACMELAB/CANADÁ, para a determinação de 41 elementos químicos, incluindo metais traço. As amostras sofreram uma dissolução total com os ácidos HClO_4 - HNO_3 - HCl - HF , respectivamente, para determinação da composição química total. A determinação dos teores é realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) de marca Spectro Ciros Vision e Varian. Durante as análises, foram utilizados de padrões analíticos (STD OREAS 24P), e analisadas duplicatas das amostras para garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados analíticos.

10.4 ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb

A determinação das composições isotópicas de Pb foi realizada também na fração fina em amostras lixiviadas no Laboratório de Geologia Isotópica Pará-Iso do Instituto de

Geociências da UFPA. Foram realizados processamentos químicos para extração e purificação do Pb, utilizando HNO_3 . A separação e a purificação do Pb foi realizada por cromatografia em resina de troca iônica em colunas de Teflon, segundo procedimento descrito em Rodrigues *et al.*, (1992).

10.4.1 Extração ácida para análise de Pb (lixiviação)

Pesou-se aproximadamente 1g de amostra seca e desagregada em tubo de teflon de 5 mL, previamente lavado com HNO_3 7N por 24 horas a 100°C . Adicionou-se 3 mL de HNO_3 5N bidestilado, no tubo que foi levado em seguida para o agitador magnético por um período de 24 horas. Após o término deste período, centrifugou-se por aproximadamente 10 minutos e em seguida retirou-se o sobrenadante colocando-o em frascos de teflon (savilex).

O frasco contendo o sobrenadante proveniente da lixiviação foi levado para chapa aquecedora até uma temperatura de aproximadamente 100°C para total evaporação. Em seguida, acrescentou-se 2 mL de HBr 8N e novamente colocado para evaporar. Logo depois, adicionou-se 3 mL de HBr 0,5N para solubilização da amostra e transferiu-se uma alíquota de 1,5 ml desta solução para um tubo de centrifuga de 2 mL procedendo a uma centrifugação durante 20 minutos.

10.4.2 Separação cromatográfica do Pb

O procedimento de separação cromatográfica foi realizado utilizando uma resina de troca aniônica (Dowex-AG 1x8, 200-400 mesh) em colunas de Teflon. Primeiramente, a coluna de Teflon é lavada com 6 mL de HCl 6N e 6 mL de água ultra pura, alternadamente. Para o acondicionamento do meio eluente 3 gotas de HBr 0,5N são adicionadas, repetindo tal procedimento, adicionando 0,5 mL do HBr. Introduziu-se então 1 mL de amostra e após a passagem da amostra pela coluna adicionou-se dois volumes sucessivos de 0,5 mL de HBr 0,5N, seguida pela adição de mais 2 mL do mesmo ácido. Após o escoamento deste ácido, trocou-se o béquer de coleta dos ácidos de lavagem e eluição por um cadinho de teflon para a coleta do Pb da amostra. Após a troca de béquer, introduziu-se 3 gotas de HCl 6N e em seguida mais 1 mL desse mesmo ácido. No final, foram introduzidos 20 μL H_3PO_4 PA

(0,125M) e o cadinho foi levado para chapa aquecedora a 100°C até completa evaporação para posterior depósito em filamento de Re, visando a análise no espectrômetro de massa.

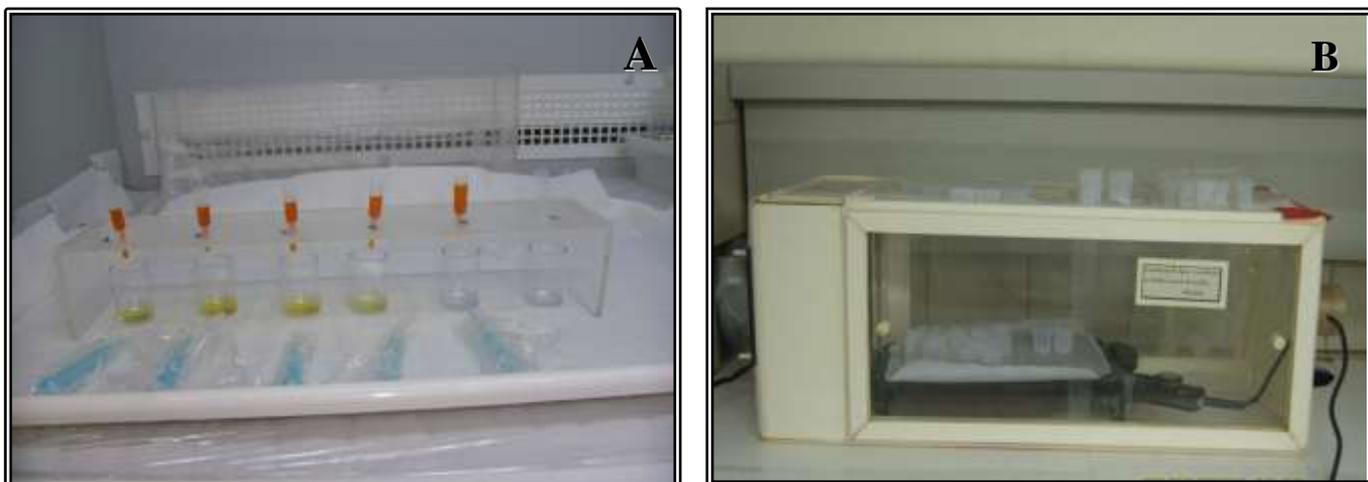


Figura 11- A) Processo de separação (micro colunas de teflon contendo a resina, bequer coletor, suporte) e B) Chapa de evaporação no *Clean Box*.

10.4.3 Depósito das amostras em filamentos simples de rênio

Para a análise da composição isotópica de Pb no espectrômetro de massa são utilizados filamentos Rênio (Re), previamente purificados. 5 μ L de solução de sílica gel são inseridos no bequer de teflon que contém a amostra, para dissolução da mesma. Em seguida 2 μ L deste resíduo são retirados e transferidos com o auxílio de uma micropipeta para o filamento, posteriormente esse filamento é aquecido em um amperímetro a aproximadamente 1,8A. A sílica gel faz o controle da evaporação do Pb no vidro silicatado que é formado na superfície do filamento, permitindo que as temperaturas necessárias (1100 – 1400°C) sejam alcançadas sem perdas significativas do Pb, e a ionização seja favorecida pela natureza oxidante da superfície emissiva formada.

10.4.4 Espectrometria de massa

As composições isotópicas do Pb das amostras de sedimento foram determinadas por *Thermo-Ionization Mass Spectrometry* (TIMS) com um espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 equipado com multicoletor, no Laboratório de Geologia Isotópica no Instituto de Geociências da UFPA (Figura 12). No espectrômetro de massa são analisados repetidamente os isótopos de Pb 204, 206, 207 e 208 para determinar as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. As análises foram realizadas com o multicoletor em modo estático para assegurar a precisão dos resultados.

Os resultados isotópicos correspondem à média ponderada de 10 “blocos” onde em cada bloco, 10 ciclos de leitura das razões isotópicas são realizados. As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são corrigidas por um fator de discriminação de massa de $0,12 \pm 0,03\%$ por u.m.a. (unidade de massa atômica), determinado a partir de análises repetidas do padrão de Pb NBS-982 (Equal atoms). A reprodutibilidade dos resultados analíticos foi garantida pela análise de duplicata de 10 amostras para verificar a acurácia dos resultados isotópicos. Os brancos de química realizados durante o período de análise para monitorar o nível de contaminação introduzida durante os procedimentos analíticos para obtenção dos dados isotópicos situaram-se abaixo de 3 ng de Pb e que numericamente equivalem a 0,1% de contribuição do laboratório.



Figura 12- Espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 – TIMS, Laboratório de Geologia Isotópica – Instituto de Geociências (UFPA)

11 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

De acordo com os objetivos desse trabalho, os resultados serão apresentados primeiramente através da descrição da variabilidade espacial dos parâmetros analisados na porção superficial dos sedimentos de fundo da região das ilhas da baía do Guajará e, em seguida, através da descrição da variabilidade histórica (ao longo dos testemunhos) dos parâmetros analisados.

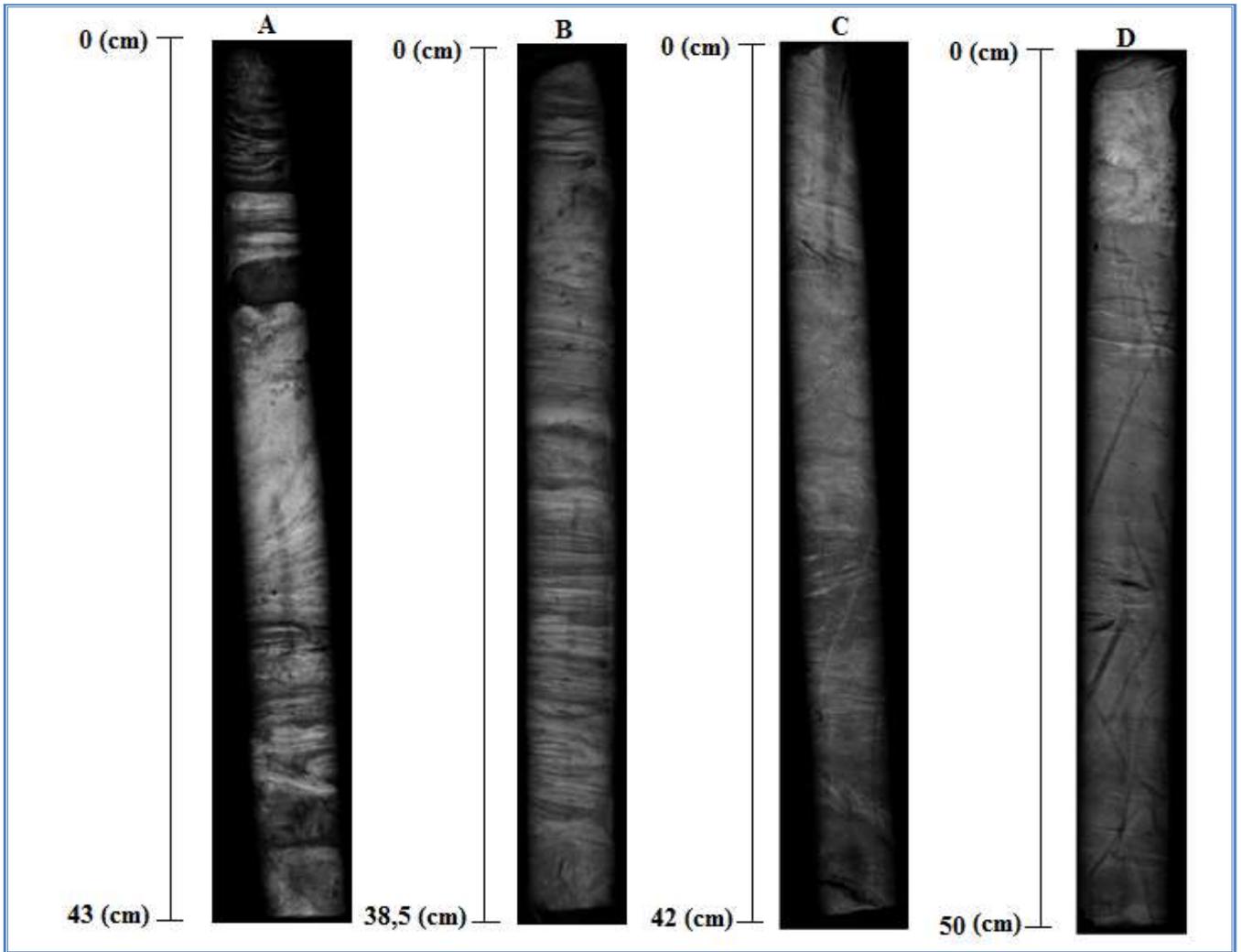
Os parâmetros analisados estão apresentados da seguinte forma: caracterização dos sedimentos (granulometria, mineralogia, quantificação da matéria orgânica), geoquímica dos metais pesados e assinatura isotópica de Pb (razão ^{206}Pb e ^{207}Pb).

11.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

11.1.1 Granulometria dos sedimentos.

Para todas as fatias dos testemunhos, foram determinados valores percentuais médios de $43,1 \pm 14,8$ de areia, $50,6 \pm 11,9$ de silte e $5,9 \pm 5,2$ de argila. A tabela 4 apresenta os valores encontrados para as frações granulométricas areia, silte e argila e a percentagem de silte e argila na fração fina (silte e argila), nos testemunhos de sedimentos de fundo. Por sua vez a Figura13 mostra as radiografias de raios-X, as quais evidenciam que os sedimentos não foram perturbados ou misturados e representam de fato a coluna sedimentar original.

A partir das radiografias o que se observa é que nos testemunhos das ilhas mais a norte (Paquetá-Açu e Jararaquinha) as estruturas sedimentares são melhor visualizadas, com camadas sedimentares regulares e bem definidas. Diferentemente das imagens das radiografias dos testemunhos da ilha das Onças, que não mostram estruturas bem definidas e percebe-se ainda bioturbações, presença de restos de vegetais, bem evidentes (Figura 13).



Ilha Paquetá-Açu (IPA), (B) Ilha Jararaquinha (IJQ), (C) Ilha das Onças (IdO-03) e (D) Ilha das Onças (IdO-04).

Tabela 4 - (1) Percentagens de frações granulométricas das amostras na fração total dos testemunhos de sedimentos e (2) Percentagens de silte e argila na fração fina (silte + argila) dos testemunhos de sedimentos de fundo na região das ilhas da baía do Guajará.

Amostras e Profundidade (cm)	Fração Total			Fração Fina	
	Areia (%) ¹	Silte (%) ¹	Argila (%) ¹	Silte (%) ²	Argila (%) ²
Ilha Paquetá-Açu (IPA)					
(0-10)	62,97	33,88	3,15	91,49	8,51
(11-20)	59,02	37,84	3,14	92,09	7,66
(21-30)	46,56	49,84	4,20	92,14	7,86
(31-43)	33,42	61,97	4,61	93,08	6,92
Ilha Jararaca (IJ)					
(0-10)	68,73	28,51	2,76	91,17	8,83
(11-20)	53,97	43,43	2,60	94,35	5,65
(21-30)	43,27	53,28	3,45	93,92	6,08
(31-45)	45,05	51,77	3,18	94,21	5,79
Ilha Jararaquinha (IJQ)					
(0-10)	61,43	34,44	4,13	89,29	10,71
(11-20)	57,92	38,82	3,26	92,25	7,75
(21-30)	31,19	62,90	5,91	91,41	8,59
(31-38,5)	23,86	71,45	4,70	93,83	6,17
Ilha das Onças (IdO-01)					
(0-10)	43,60	42,30	4,10	83,87	16,13
(11-20)	39,50	57,30	3,20	95,01	4,99
(21-30)	52,10	42,48	5,42	88,68	11,32
(31-40)	48,31	42,22	9,47	81,68	18,32
(41-49,5)	29,91	56,47	13,62	80,57	19,43
Ilha das Onças (IdO-02)					
(0-10)	71,46	27,39	1,15	95,97	4,03
(11-20)	45,02	51,50	3,48	93,67	6,33
(21-30)	49,52	46,71	3,77	92,53	7,47
(31-40)	43,28	52,52	4,20	92,60	7,40
(41-48)	37,85	49,78	12,37	80,10	19,90
Ilha das Onças (IdO-03)					
(0-10)	44,58	53,92	1,50	97,29	2,71
(11-20)	41,76	55,99	2,25	96,14	3,86
(21-30)	41,28	51,87	6,85	88,33	11,67
(31-42)	34,53	60,14	5,33	94,75	5,25
Ilha das Onças (IdO-04)					
(0-10)	48,54	47,84	3,62	92,97	7,03
(11-20)	18,30	70,68	11,02	86,51	13,49
(21-30)	15,02	75,23	9,75	88,53	11,47
(31-40)	29,57	55,35	15,08	78,59	21,41
(41-50)	12,10	62,15	25,75	70,71	29,29

Na porção superficial dos sedimentos de fundo, os valores mostraram que o baixo teor de argila é uma característica da maioria das amostras. Por outro lado, não há um gradiente granulométrico em função da distribuição espacial, apesar das amostras das ilhas mais a norte possuírem aparentemente maior quantidade de areia do que as amostras da ilha das Onças, excetuando-se a amostra IdO-02 (Ilha das Onças), que apresentou a percentagem mais elevada de areia em todas as amostras estudadas (Figura 14).

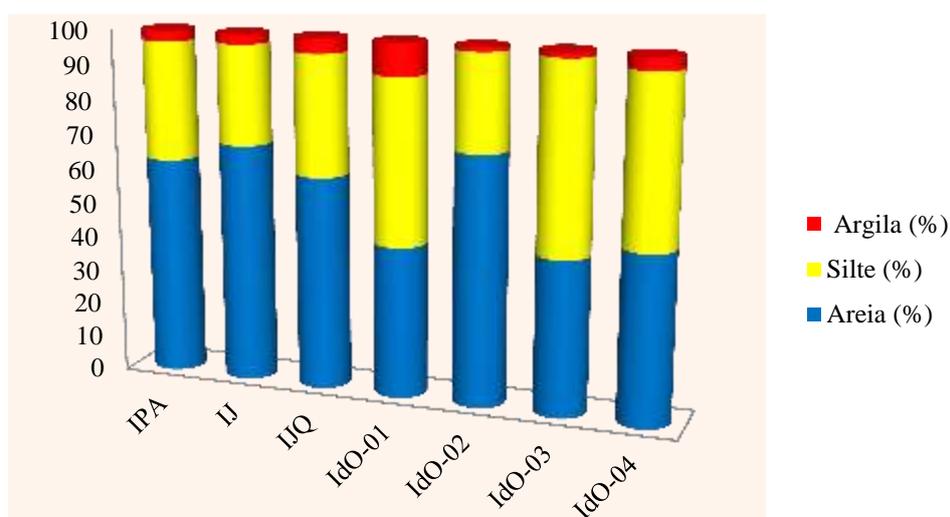


Figura 14 - Distribuição granulométrica na porção superficial dos sedimentos das ilhas da baía do Guajará

Ao longo dos testemunhos, que representam o registro histórico da área de estudo foi observada uma significativa diminuição da fração areia com a profundidade, como por exemplo, o testemunho IJQ cuja percentagem de areia diminuiu de 61,43% no topo para 23,9% na base (Figura 15). Ao contrário, a fração silte aumenta também de forma significativa com a profundidade. O testemunho IJQ, cuja percentagem de silte variou de 34,44% (topo) a 71,5% (base), é representativo deste aumento. Há também uma tendência ao aumento da fração argila com a profundidade, de forma mais significativa, nos testemunhos localizados nas Ilhas das Onças, enquanto que naqueles mais a norte esse aumento é menos significativo. As variações das frações granulométricas ao longo dos testemunhos podem, aumentar ou diminuir de forma regular com a profundidade, como pode ser observado nas frações areia e silte do testemunho IPA (Ilha Paquetá-Açu), enquanto que, nos testemunhos da Ilha das Onças, variações irregulares não obedecem a nenhum padrão de aumento ou diminuição (Figura 15).

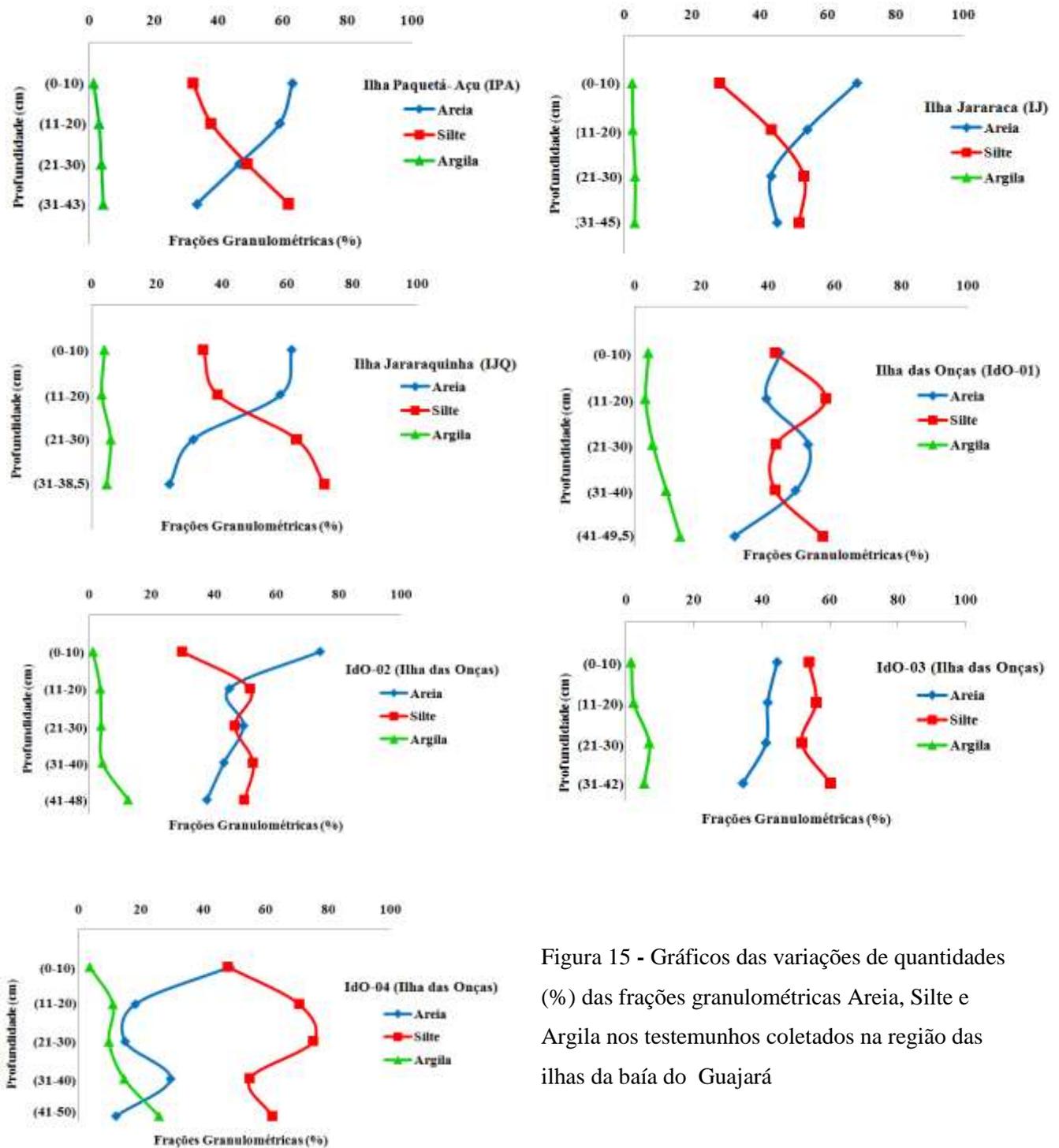
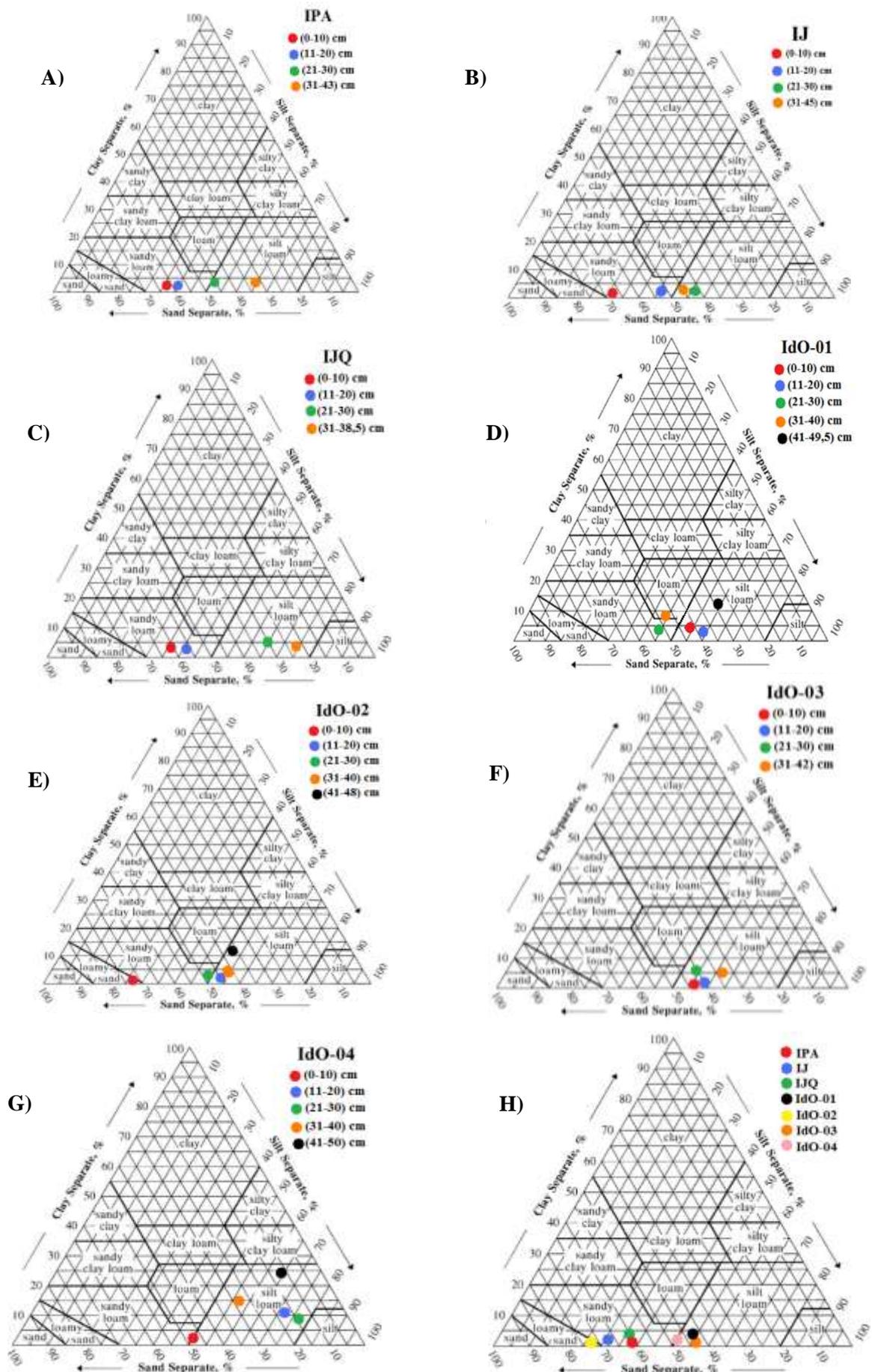


Figura 15 - Gráficos das variações de quantidades (%) das frações granulométricas Areia, Silte e Argila nos testemunhos coletados na região das ilhas da baía do Guajará

No diagrama de classificação textural (Figura 16) as amostras da porção superficial dos sedimentos de fundo da baía do Guajará inserem-se no campo de sedimentos arenosos a areno-siltosos. A maioria das amostras da Ilha das Onças tem textura de sedimento arenoso,

enquanto que as amostras das Ilhas Paquetá-Açu, Jararaca e Jararaquinha na porção norte da baía do Guajará, junto com a amostra IdO-02 (Ilha das Onças), mostraram uma textura areno-siltosa.

Ao longo dos testemunhos, percebe-se que todas as fatias podem também ser classificadas como sedimentos arenosos a areno-siltosos. No entanto, há uma nítida tendência evolutiva no sentido base/topo de uma textura areno-siltosa para arenosa nas amostras das ilhas da porção norte da baía do Guajará e na amostra IdO-02.



Figuras de 16 - Diagramas texturais ao longo dos testemunhos amostrados (diagramas de A a G) e da porção superficial (diagrama H) dos sedimentos de fundo na região das ilhas na baía do Guajará

11.1.2 Composição dos argilominerais

As amostras coletadas apresentam semelhanças quanto à natureza mineralógica. Em todas elas, os argilominerais predominantes foram caulinita, illita e esmectita, tanto na distribuição espacial quanto na distribuição histórica. Os difratogramas das fatias do testemunho IJ (figura 17) ilustram os resultados obtidos com a análise por difração de raios-X e evidenciam os picos característicos dos argilominerais presentes na amostra acima citada da esmectita (Sm), illita (I) e caulinita (Kln).

As lâminas de minerais argilosos foram secas a temperatura ambiente e apresentaram um padrão de difração de raios-X com reflexões a 10 Å, 5 Å e 3,38 Å, confirmando a presença de illita. As reflexões a 7,1 Å e 3,58 Å, indicam a presença de caulinita. As reflexões das lâminas submetidas ao etilenoglicol confirmam a presença de esmectita a partir do deslocamento do pico 14 Å para 17,1 Å. Nos difratogramas das amostras submetidas a uma temperatura de 550°C o desaparecimento das reflexões a 17 Å, 7,1 Å e o aumento da intensidade das reflexões a 10 Å e a 5 Å, o que confirmam a destruição do reticulado cristalino da caulinita, intensificando os picos de illita e deslocando o pico da esmectita de 17 Å para 10,08 Å.

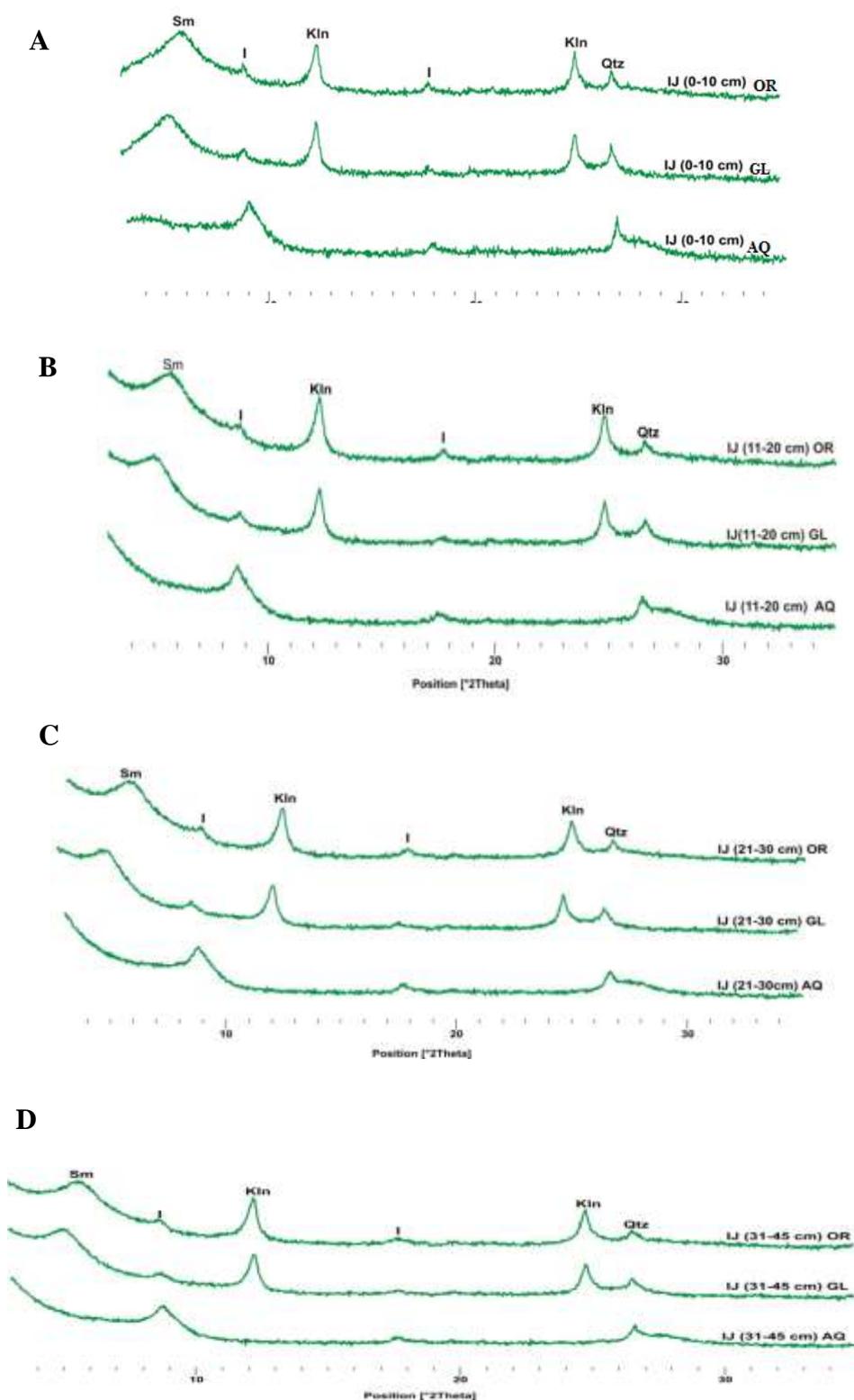


Figura 17 - Difratoformas de Raios-X do testemunho IJ (Ilha Jararaca), representativo das amostras estudadas: (A) amostra da profundidade de 0-10 cm, (B) amostra da profundidade de 11-20 cm, (C) amostra da profundidade de 21-30 cm e (D) amostra da profundidade de 31-45 cm. Legenda: Orientada-Normal (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL), e Aquecida (AQ). Sm: Esmectita, I: Illita e Kln: Caulinita

11.1.3 Matéria orgânica

As percentagens de matéria orgânica obtidas através da determinação do carbono orgânico apresentaram variações nos sedimentos de fundo da porção superficial entre 1,84 para a amostra IdO-02 e 5,20 para a amostra IJ (Tabela 5). Não foi observado um padrão de distribuição espacial dos percentuais de matéria orgânica na porção superficial dos sedimentos da área de estudo. Os maiores percentuais foram observados nas amostras das ilhas Jararaca (IJ), Ilha das Onças (IdO-01) e Ilha das Onças (IdO-03) enquanto que a amostra IdO-02 novamente se destacou das outras amostras da Ilha das Onças como no caso da granulometria, apresentando desta vez o menor percentual de matéria orgânica. A figura 18 ilustra a distribuição espacial da matéria orgânica na porção superficial dos sedimentos de fundo da área estudada.

Tabela 5 - Percentuais de M.O obtidos na fração fina da porção superficial dos sedimentos de fundo da baía de Guajará (região das ilhas)

Amostras e Profundidade (cm)	M.O (%)
Ilha Paquetá-Açu (IPA)	
(0-10)	3,03
(11-20)	4,68
(21-30)	2,64
(31-43)	2,71
Ilha Jararaca (IJ)	
(0-10)	5,20
(11-20)	4,27
(21-30)	4,92
(31-45)	3,12
Ilha Jararaguinha (IJQ)	
(0-10)	2,34
(11-20)	2,44
(21-30)	4,77
(31-38,5)	1,81
Ilha das Onças (IdO-01)	
(0-10)	5,03
(11-20)	3,05
(21-30)	3,57
(31-40)	2,59
(41-49,5)	4,70
Ilha das Onças (IdO-02)	
(0-10)	1,84
(11-20)	3,38
(21-30)	4,49
(31-40)	3,17
(41-48)	3,42
Ilha das Onças (IdO-03)	
(0-10)	5,08
(11-20)	5,13
(21-30)	5,05
(31-42)	4,74
Ilha das Onças (IdO-04)	
(0-10)	4,51
(11-20)	3,63
(21-30)	5,19
(31-40)	6,74
(41-50)	5,52

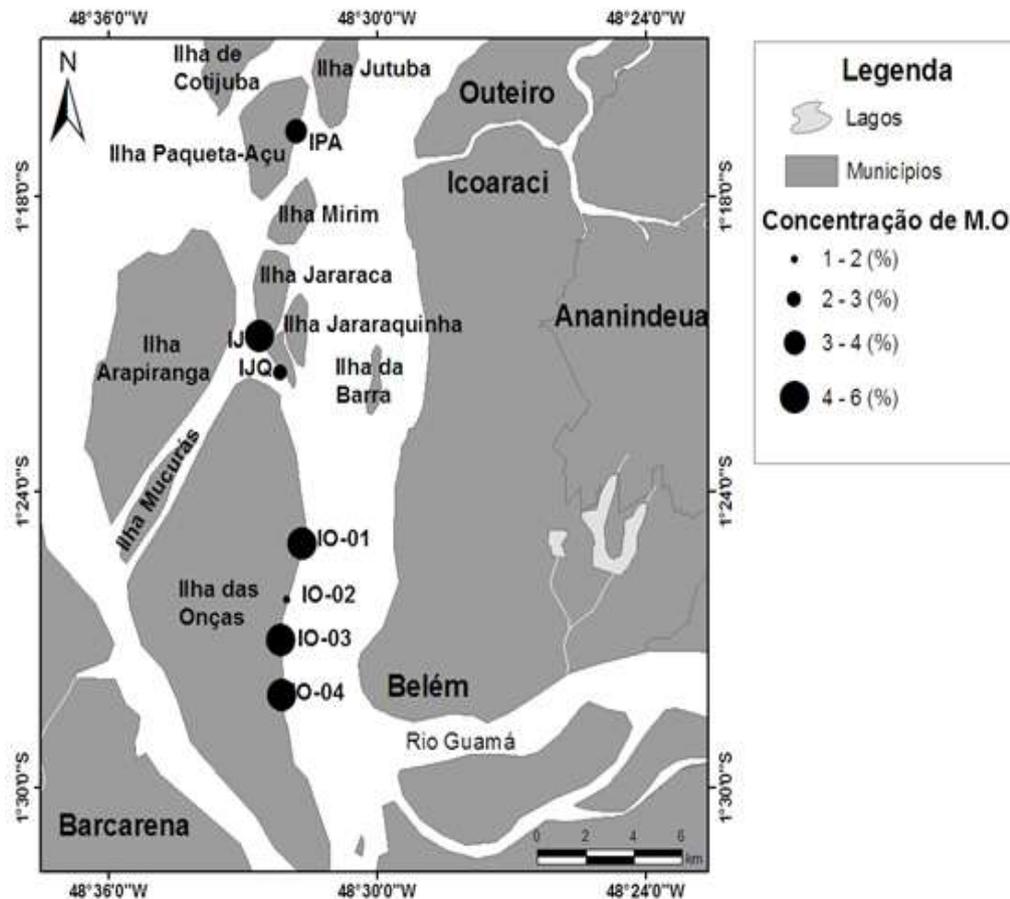


Figura 18 - Distribuição espacial de M.O. (%) na porção superficial dos sedimentos de fundo da baía de Guajará (região das ilhas)

Os valores de matéria orgânica ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo, em geral, não apresentaram uma evolução linear aumentando e diminuindo ao longo de um mesmo testemunho (Figura 19). Pode-se observar muitas variações nos valores de M.O. em quase todos os testemunhos como, por exemplo, no caso do testemunho IdO-04 cuja percentagem de matéria orgânica varia entre 3,63 a 6,74 ou IJQ que varia entre 1,81 a 4,77. Apenas o testemunho IdO-03 praticamente manteve constante os valores de M.O. ao longo do testemunho.

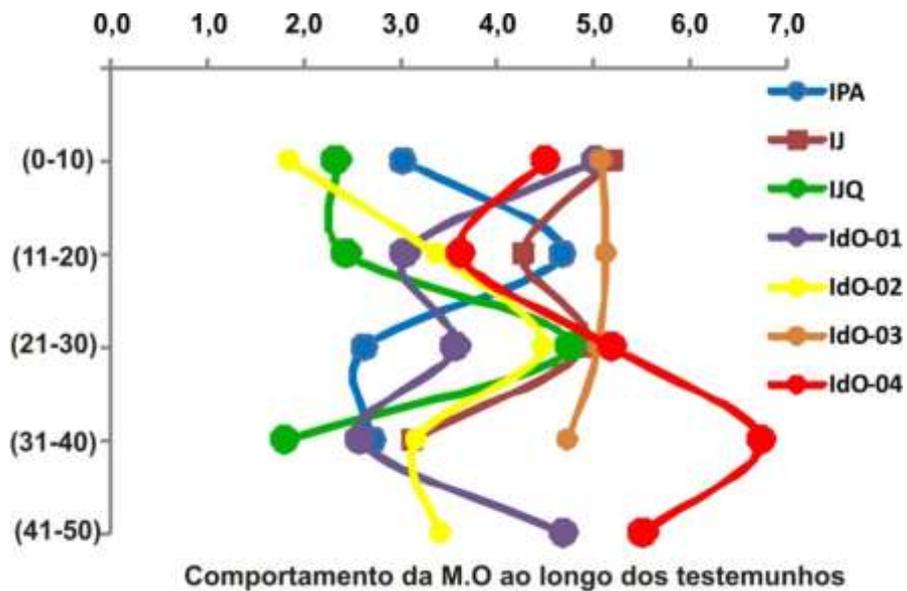


Figura 19 - Gráfico mostrando as variações dos teores (%) de matéria orgânica em função da profundidade (cm) nos sete testemunhos de sedimento de fundo da área estudada.

11.2 CONCENTRAÇÕES QUÍMICAS DE METAIS PESADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados das concentrações dos metais pesados, obtidos na fração fina da porção superficial dos sedimentos de fundo da baía do Guajará e em seguida o registro histórico.

11.2.1 Distribuição espacial

As concentrações dos metais na fração fina das amostras de sedimentos de fundo estão apresentadas na tabela 6 e ilustradas pela figura 20.

Tabela 6 - Concentrações dos metais pesados (mg.Kg⁻¹), do Fe (%), do Al (%) encontradas na fração fina dos testemunhos de sedimentos de fundo na região das ilhas da baía do Guajará

ILHA PAQUETÁ-AÇU (IPA)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	4,96	3,65	82	54	27,3	24,2	22,1	12,7
(11-20)	6,10	4,24	95	70	29,6	31,1	26,4	14,8
(21-30)	5,18	3,20	73	54	23,0	21,5	20,0	11,8
(31-43)	5,66	3,25	80	57	26,7	25,9	22,7	13,0
ILHA JARARACA (IJ)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	4,43	3,23	67	53	25,6	19,3	18,6	11,2
(11-20)	4,96	3,78	76	60	26,8	21,9	21,7	12,9
(21-30)	4,89	3,02	68	52	22,8	20,4	20,2	11,1
(31-45)	4,99	3,57	79	61	27,9	20,9	21,1	13,1
ILHA JARARAQUINHA (IJQ)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	3,58	2,11	52	39	19,1	14,1	12,9	8,1
(11-20)	4,29	2,56	60	45	20,4	17,2	17,2	10,5
(21-30)	4,70	2,81	66	50	20,8	19,2	19,2	11,2
(31-38,5)	4,47	2,37	59	43	20,0	17,5	16,0	10,3
ILHA DAS ONÇAS (IdO-01)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	7,00	3,38	79	73	29,4	24,7	26,2	13,1
(11-20)	7,63	3,46	78	83	27,5	29,3	30,0	14,3
(21-30)	7,86	3,35	71	64	23,4	22,3	27,3	12,6
(31-40)	6,52	3,15	65	61	21,9	19,9	25,9	12,6
(41-49,5)	6,64	3,52	62	58	21,7	22,0	25,4	12,8
ILHA DAS ONÇAS (IdO-02)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	4,78	3,52	72	61	26,2	24,9	20,4	11,5
(11-20)	6,33	4,40	86	75	31,0	31,1	27,1	13,7
(21-30)	6,31	4,21	86	68	29,6	31,0	26,0	14,2
(31-40)	6,10	4,45	83	68	30,1	32,5	24,6	13,1
(41-48)	5,90	4,46	84	68	28,0	28,4	25,4	16,7
ILHA DAS ONÇAS (IdO-03)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	6,83	3,96	87	79	32,4	31,0	28,4	16,8
(11-20)	7,13	4,18	96	82	33,3	35,6	30,5	16,3
(21-30)	7,51	4,28	100	85	33,0	35,4	32,8	17,3
(31-42)	8,12	4,33	101	89	37,3	36,3	32,3	18,5
ILHA DAS ONÇAS (IdO-04)								
Profundidade (cm)	Al	Fe	Zn	Cr	Pb	Cu	Ni	Co
	(%)	(%)	(mg.kg ⁻¹)					
(0-10)	2,93	1,73	46	30	17,1	18,3	10,2	6,4
(11-20)	7,32	4,24	96	86	31,7	33,0	28,8	15,9
(21-30)	7,28	4,38	88	84	31,6	31,8	32,0	15,8
(31-40)	6,86	4,34	84	74	29,0	30,0	26,7	14,6
(41-50)	8,57	5,07	111	97	37,6	38,6	37,8	18,5

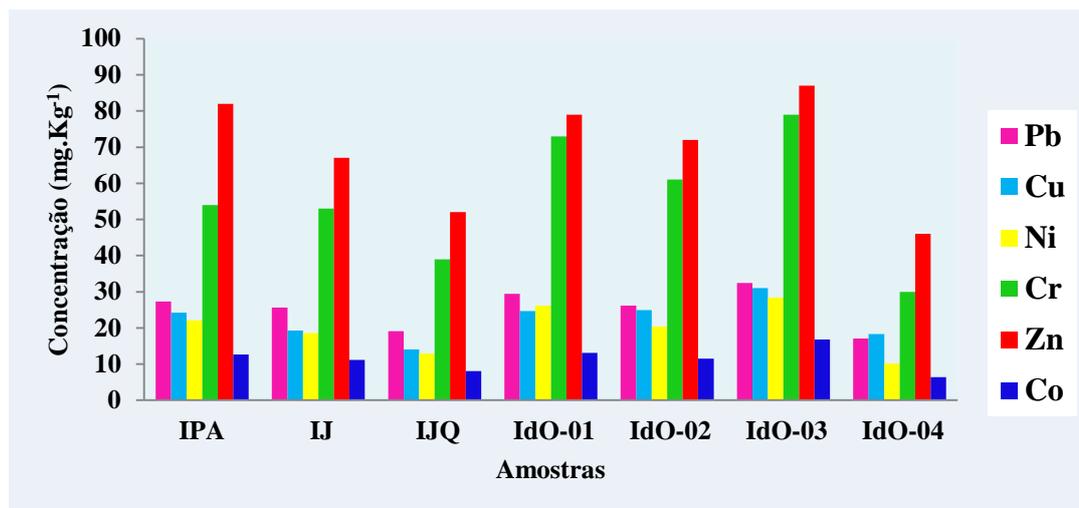


Figura 20 - Gráfico de concentração (mg.kg⁻¹) de metais pesados na porção superficial dos sedimentos de fundo da região das ilhas da baía do Guajará

As concentrações de Al (%) variaram de 2,93 a 7. As maiores concentrações deste elemento foram identificadas na Ilha das Onças. Por sua vez, as concentrações de Fe (%) variaram de 1,73 a 3,96. Em geral, as maiores concentrações também foram encontradas na Ilha das Onças.

As concentrações dos metais pesados (mg.Kg⁻¹) apresentaram valores variados sendo que os maiores teores são em ordem decrescente, respectivamente do Zn > Cr > Pb > Cu > Ni > Co para quase todas as amostras, excetuando-se a amostra (IdO-04) para a qual o teor de Cu é superior ao do Pb. Portanto, observa-se um comportamento similar para todos os metais.

O zinco ($46 < [Zn]_{mg.Kg^{-1}} < 87$) apresentou as concentrações mais elevadas nas ilhas Paquetá-Açu e Ilha das Onças (IdO-01, IdO-02 e IdO-03). O cromo ($30 < [Cr]_{mg.Kg^{-1}} < 79$) e o níquel ($10,2 < [Ni]_{mg.Kg^{-1}} < 28,4$) apresentaram um padrão de distribuição espacial semelhante para a Ilha das Onças, amostras IdO-01 e IdO-03 (maiores concentrações). Os metais Pb ($17,1 < [Pb]_{mg.Kg^{-1}} < 32,4$), Cu ($14,1 < [Cu]_{mg.Kg^{-1}} < 31$), Co ($6,4 < [Co]_{mg.Kg^{-1}} < 16,8$), apresentaram um padrão de distribuição espacial semelhante, com concentrações mais elevadas sempre nas amostras das ilhas Paquetá-Açu e Ilha das Onças (IdO-01 e IdO-03) e as amostras das ilhas Jararaca, Jararaquinha e da Ilha das Onças (IdO-02 e IdO-04) apresentaram as menores concentrações. A amostra IdO-04 apresentou as menores concentrações para todos os metais.

O coeficiente de correlação de Pearson é um método, entre outros, capaz de avaliar a existência de correlação linear entre duas variáveis X e Y. A partir desses dados são construídas as matrizes de correlação, que fornecem o grau de relação entre as variáveis dependentes e independentes da população abordada. Desta forma, os valores intermediários podem indicar fortes correlações ($0,8 \leq R \leq 1$), correlações medianas ($0,6 \leq R \leq 0,8$),

correlações relativamente fracas ($0,3 \leq R \leq 0,6$) e muito fracas ($0 < R \leq 0,3$). Portanto, para se verificar as associações entre as variáveis, foi utilizado o tratamento estatístico envolvendo a análise de correlação linear.

Desta forma, foi elaborada uma matriz de correlação no Statistica 7.0 com todos os metais avaliados neste estudo (Figura 21). As correlações entre os metais variaram de 0,87 a 0,99 demonstrando assim uma excelente correlação dos metais entre eles e com o Fe e o Al. Observa-se ainda que os menores valores desta correlação (0,87-0,90) envolvem o Cu. Por outro lado não há nenhuma correlação com a matéria orgânica e com a fração fina.

	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. fina	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,89	1,00								
Ni	0,99	0,89	1,00							
Cr	0,99	0,87	0,98	1,00						
Zn	0,97	0,88	0,97	0,91	1,00					
Co	0,98	0,90	0,97	0,95	0,96	1,00				
Al	0,93	0,82	0,97	0,97	0,88	0,91	1,00			
Fe	0,96	0,85	0,92	0,89	0,97	0,94	0,81	1,00		
F. fina	0,10	0,31	0,17	0,16	0,05	0,18	0,30	-0,13	1,00	
M.O	0,33	0,28	0,33	0,30	0,22	0,32	0,40	0,12	0,57	1,00

Figura 21 - Matriz de correlação entre Metais pesados (mg.Kg^{-1}) e os elementos Al, Fe, M.O e a fração argila (%) da fração fina dos sedimentos de fundo da porção superficial

Na matriz de correlação acima, nota-se que o Zn, Cu, Pb e o Co melhor se correlacionaram com o ferro. Por sua vez, o Ni e Cr apresentaram uma melhor correlação, ambos com excelente correlação com o Al. Todos os metais apresentaram de boa a excelente correlação com o Fe e o Al.

Nos mapas de distribuição espacial dos metais pesados ao longo da margem oeste da baía do Guajará (figura 22), as maiores concentrações na porção sul da baía (amostras da ilha das Onças) foram evidenciadas.

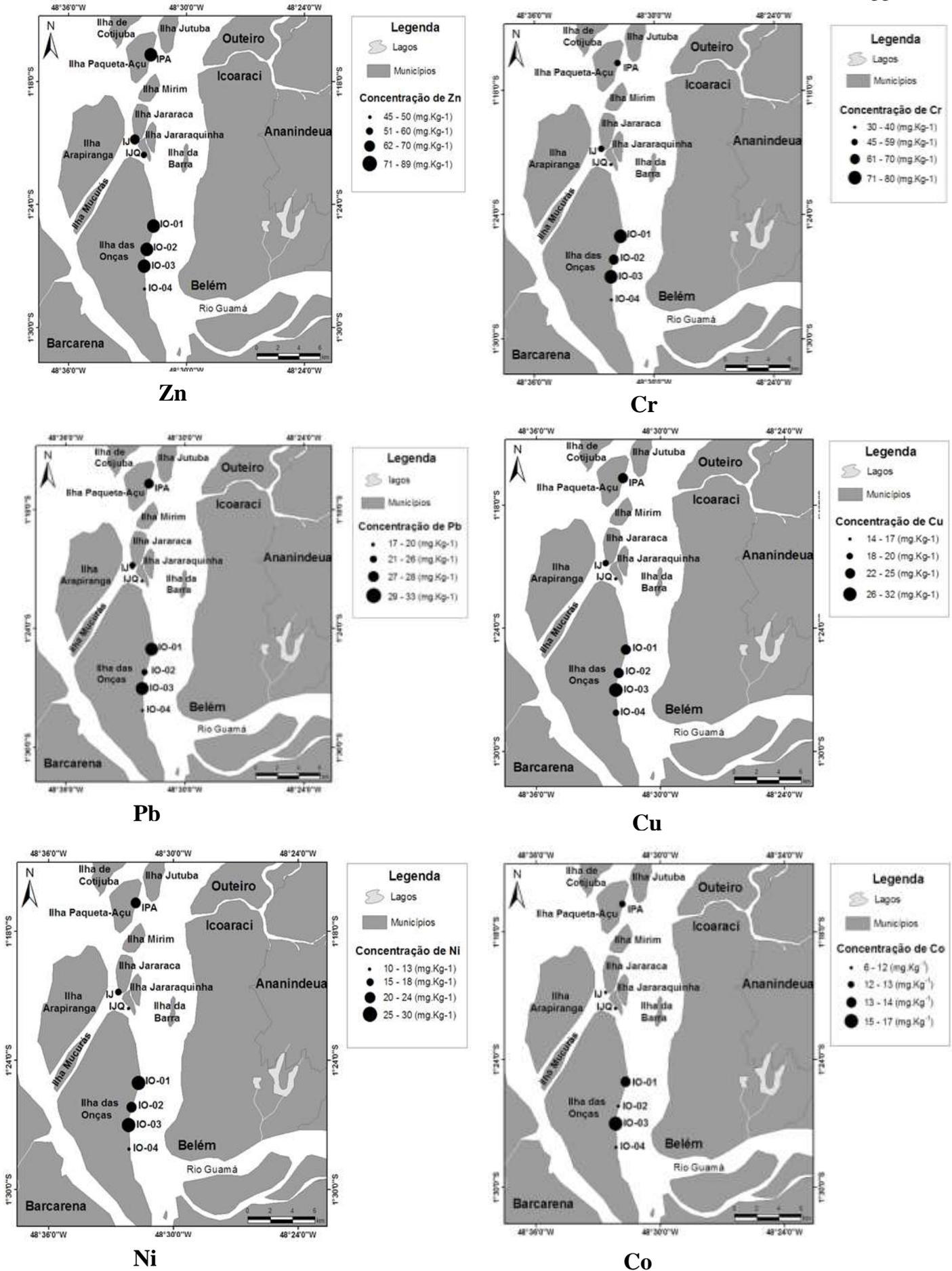


Figura 22 - Distribuição espacial da concentração (mg.Kg⁻¹) dos metais ao longo da margem oeste da baía do Guajará

11.2.2 Distribuição histórica

A figura 23 e a tabela 6 mostram a evolução temporal dos metais pesados da fração fina dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

Ao longo dos testemunhos, observa-se, em geral, que há uma tendência de diminuição das concentrações dos metais, principalmente, quando comparamos o topo e a base do testemunho. Nas Ilhas Jararaquinha (IJQ) e Ilha das Onças (IdO-03) as concentrações dos metais apresentaram pequena variação, principalmente para os metais Pb, Ni, Co e Cu. No testemunho IdO-04 todos os metais apresentaram variações de concentrações bastante marcadas, porém sempre tendendo para uma diminuição destas concentrações. Oscilações de concentrações ao longo dos testemunhos com aumento ou diminuições significativas também são comum nos testemunhos IPA, IJ e IdO-04.

Como no caso das fatias superficiais, foram realizadas ao longo de cada testemunho matrizes de correlação dos metais pesados com os elementos Al e Fe, com a fração argila e com a M.O. Essas matrizes foram geradas pelo software Statistica 7.0 da Statsoft, onde as correlações mais significativas estão destacadas em vermelho (figura 23).

Nas correlações ao longo dos testemunhos foi observado que, em geral, há um comportamento similar à distribuição geográfica da camada superficial, apresentando boa correlação entre os diversos metais e boa correlação entre os metais e Al e Fe, com algumas diferenças em relação ao Co e Ni. Há também ausência de correlação com a M.O e com a fração argila. Entretanto alguns testemunhos apresentam um comportamento um pouco diferenciado. Por exemplo, o testemunho IdO-01 apresentou ausência de correlação de todos os metais com o Fe e Al. Por sua vez o testemunho IdO-04 apresentou uma correlação média dos metais com a fração argila, enquanto que os metais no testemunho IPA apresentaram uma forte correlação com a matéria orgânica.

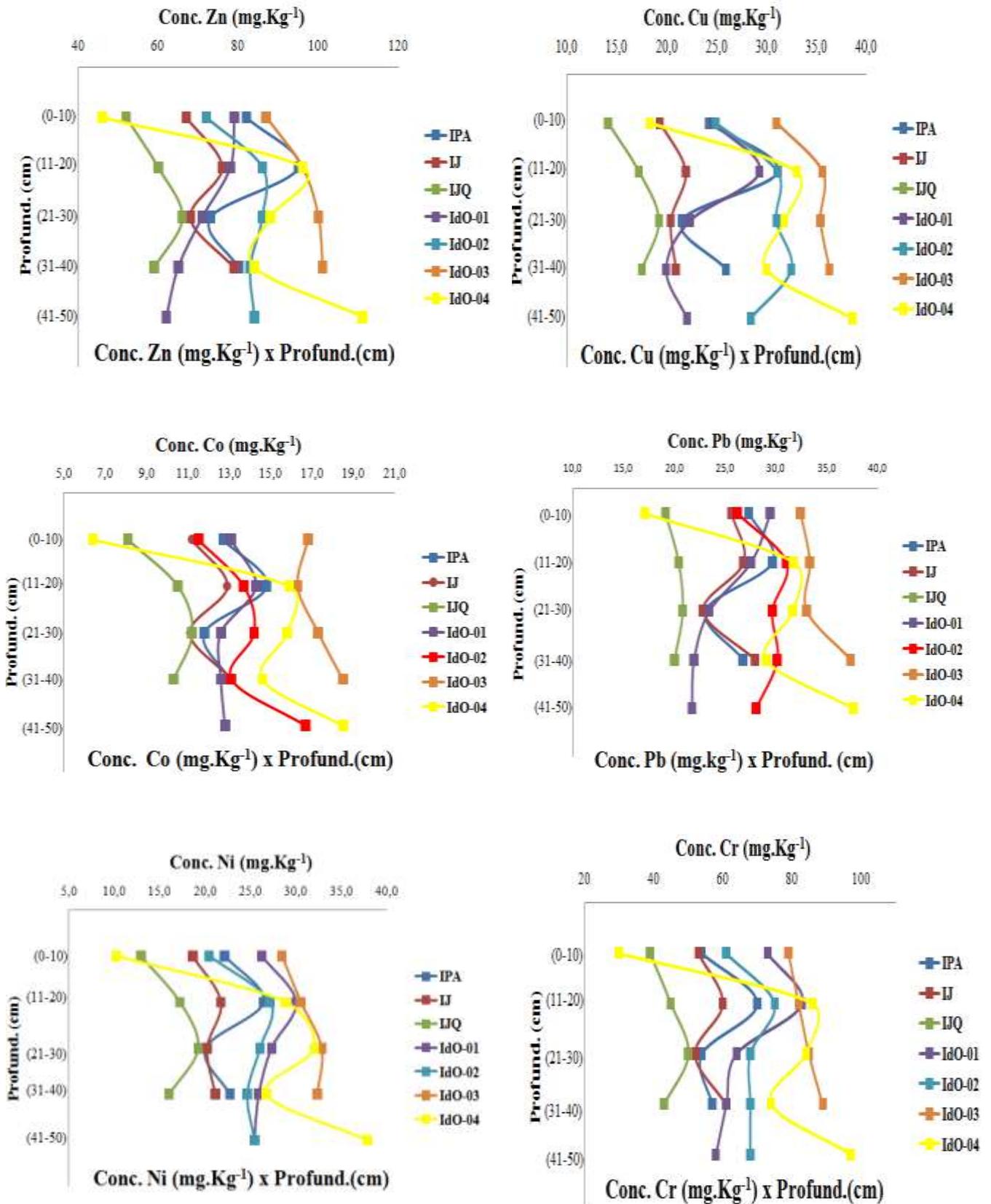


Figura 23 - Evolução temporal das concentrações (mg.kg⁻¹) dos metais pesados na fração fina

IPA	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,91	1,00								
Ni	0,93	1,00	1,00							
Cr	0,76	0,94	0,94	1,00						
Zn	0,94	0,97	0,98	0,92	1,00					
Co	0,92	1,00	1,00	0,95	0,98	1,00				
Al	0,62	0,88	0,84	0,91	0,74	0,85	1,00			
Fe	0,85	0,86	0,89	0,86	0,95	0,89	0,58	1,00		
F. Arg.	-0,04	-0,28	-0,21	-0,25	-0,03	-0,21	-0,63	0,24	1,00	
M.O	0,80	0,90	0,92	0,96	0,95	0,93	0,74	0,97	0,05	1,00

IJ	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,39	1,00								
Ni	0,42	0,98	1,00							
Cr	0,89	0,75	0,79	1,00						
Zn	0,82	0,76	0,83	0,98	1,00					
Co	0,86	0,78	0,82	1,00	0,99	1,00				
Al	0,21	0,86	0,93	0,63	0,74	0,67	1,00			
Fe	0,85	0,76	0,72	0,93	0,84	0,92	0,46	1,00		
F. Arg.	-0,16	-0,87	-0,94	-0,59	-0,69	-0,63	-1,00	-0,44	1,00	
M.O	-0,75	-0,57	-0,70	-0,88	-0,95	-0,88	-0,70	-0,64	0,64	1,00

IJQ	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,96	1,00								
Ni	1,00	0,97	1,00							
Cr	0,96	0,94	0,98	1,00						
Zn	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00					
Co	0,98	0,98	0,97	0,92	0,96	1,00				
Al	0,93	0,99	0,93	0,88	0,95	0,98	1,00			
Fe	0,98	0,93	0,99	0,99	0,98	0,93	0,88	1,00		
F. Arg.	-0,52	-0,62	-0,48	-0,34	-0,47	-0,68	-0,72	-0,36	1,00	
M.O	0,64	0,61	0,70	0,81	0,73	0,52	0,50	0,77	0,24	1,00

IdO-01	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,76	1,00								
Ni	0,48	0,85	1,00							
Cr	0,85	0,94	0,85	1,00						
Zn	0,96	0,78	0,64	0,90	1,00					
Co	0,64	0,96	0,86	0,91	0,65	1,00				
Al	0,36	0,56	0,75	0,54	0,58	0,41	1,00			
Fe	0,25	0,55	0,25	0,27	0,16	0,46	0,27	1,00		
F. Arg.	-0,49	-0,82	-0,99	-0,82	-0,67	-0,78	-0,85	-0,26	1,00	
M.O	0,32	0,03	-0,44	-0,11	0,12	-0,15	-0,16	0,59	0,39	1,00

IdO-02	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,94	1,00								
Ni	0,86	0,79	1,00							
Cr	0,89	0,73	0,92	1,00						
Zn	0,85	0,84	0,98	0,85	1,00					
Co	0,20	0,25	0,63	0,41	0,66	1,00				
Al	0,92	0,92	0,96	0,85	0,98	0,53	1,00			
Fe	0,77	0,82	0,87	0,78	0,90	0,71	0,88	1,00		
F. Arg.	-0,11	-0,01	0,32	0,13	0,36	0,93	0,22	-0,53	1,00	
M.O	0,65	0,71	0,83	0,58	0,90	0,60	0,88	0,68	0,29	1,00

IdO-03	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	0,61	1,00								
Ni	0,52	0,87	1,00							
Cr	0,87	0,82	0,87	1,00						
Zn	0,63	0,95	0,97	0,91	1,00					
Co	0,86	0,41	0,60	0,86	0,58	1,00				
Al	0,90	0,77	0,83	1,00	0,86	0,90	1,00			
Fe	0,68	0,95	0,96	0,93	1,00	0,63	0,89	1,00		
F. Arg.	-0,05	0,45	0,79	0,44	0,63	0,25	0,38	0,60	1,00	
M.O	0,85	-0,44	-0,49	-0,84	-0,54	-0,97	-0,89	-0,59	-0,03	1,00

IdO-04	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Co	Al	Fe	F. Arg.	M.O
Pb	1,00									
Cu	1,00	1,00								
Ni	0,99	0,98	1,00							
Cr	0,99	0,99	0,98	1,00						
Zn	0,99	1,00	0,97	0,99	1,00					
Co	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00				
Al	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00			
Fe	0,98	0,97	0,98	0,98	0,97	0,99	0,99	1,00		
F. Arg.	0,75	0,77	0,73	0,68	0,76	0,72	0,73	0,75	1,00	
M.O	0,20	0,18	0,25	0,16	0,15	0,22	0,24	0,34	0,56	1,00

Figura 24 - Matrizes de correlação entre metais pesados (mg.Kg^{-1}) e os elementos Al e Fe, fração argila e a M.O (%) ao longo dos testemunho de sedimentos de fundo da baía do Guajará

11.3 COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO Pb

11.3.1 Distribuição espacial

A determinação da composição isotópica de Pb na porção superficial dos sedimentos de fundo baía do Guajará (região das ilhas) foi realizada com o objetivo de identificar variações da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ buscando evidenciar possíveis contribuições antropogênicas deste metal. Os valores da composição isotópica para as amostras IdO-01 (1,193) e IdO-03 (1,196) foram as que mais se aproximaram do valor de referência de 1,196 - 1,20 para a assinatura do Pb geogênico regional, sugerido por Moura *et al.*, (2004) e Nascimento *et al.*, (submetido), mesmo apresentando as mais altas concentrações de chumbo (Tabela 7).

Por outro lado, as amostras IPA, IJ, IdO-02, IJQ e principalmente a amostra IdO-04 apresentaram valores significativamente mais baixos para a composição isotópica associados a baixos valores de concentração de Pb (Tabela 7).

O mapa (figura 25) apresenta os valores da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) distribuídos espacialmente na porção superficial dos sedimentos de fundo da região das ilhas da baía do Guajará. É importante ressaltar que neste mapa foram invertidos os tamanhos das esferas que representam os valores, assim, as maiores círculos fazem referência aos menores valores da composição isotópica para destacar os valores que indicam contribuição antropogênica (menores valores de composição isotópica).

Tabela 7 - Concentração (mg.kg^{-1}) de Pb e resultados obtidos nas análises isotópicas de Pb na fração fina (TIMS) das amostras de sedimentos de fundo da baía do Guajará (região das ilhas)

ILHA PAQUETÁ - AÇU (IPA)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	27,3	18,6069	0,0149	15,6539	0,0188	38,5670	0,0615	0,841377	0,000337	1,189	0,000475
(11-20)	29,6	18,7151	0,0150	15,6759	0,0188	38,7575	0,0618	0,837667	0,000335	1,194	0,000478
(21-30)	23,0	18,7358	0,0152	15,6625	0,0189	38,7636	0,0622	0,836063	0,000334	1,196	0,000478
(31-43)	26,7	18,6757	0,0150	15,6705	0,0188	38,7212	0,0618	0,839062	0,000336	1,192	0,000477
ILHA JARARACA (IJ)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	25,6	18,5151	0,0149	15,6837	0,0188	38,5002	0,0614	0,847079	0,000339	1,181	0,000472
(11-20)	26,8	18,5690	0,0148	15,6510	0,0187	38,5100	0,0614	0,842877	0,000337	1,186	0,000475
(21-30)	22,8	18,6041	0,0155	15,6723	0,0191	38,5937	0,0622	0,842440	0,000337	1,187	0,000475
(31-45)	27,9	18,6128	0,0150	15,6533	0,0188	38,5846	0,0617	0,840993	0,000336	1,189	0,000476
ILHA JARARAQUINHA (IJQ)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	19,1	18,6492	0,0152	15,6737	0,0189	38,6925	0,0621	0,840379	0,000336	1,190	0,000476
(11-20)	20,4	18,7325	0,0155	15,6807	0,0191	38,8301	0,0623	0,837086	0,000335	1,195	0,000478
(21-30)	20,8	18,6660	0,0150	15,6687	0,0188	38,7232	0,0618	0,839406	0,000336	1,191	0,000477
(31-38,5)	20,0	18,6016	0,0159	15,6618	0,0194	38,6424	0,0634	0,841956	0,000337	1,188	0,000475
ILHA DAS ONÇAS (IdO-01)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	29,4	18,7275	0,0152	15,6945	0,0190	38,8316	0,0631	0,838107	0,000335	1,193	0,000477
(11-20)	27,5	18,8912	0,0155	15,7519	0,0193	39,1156	0,0635	0,833747	0,000333	1,199	0,000480
(21-30)	23,4	18,8072	0,0162	15,7342	0,0203	38,9888	0,0673	0,836739	0,000335	1,195	0,000478
(31-40)	21,9	18,7612	0,0158	15,7145	0,0198	38,8859	0,0649	0,837665	0,000335	1,194	0,000478
(41-49,5)	21,7	18,7733	0,0150	15,6944	0,0188	38,8572	0,0620	0,836002	0,000334	1,196	0,000478
ILHA DAS ONÇAS (IdO-02)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	26,2	18,6528	0,0155	15,6845	0,0191	38,6959	0,0621	0,840905	0,000336	1,189	0,000476
(11-20)	31,0	18,6686	0,0159	15,6833	0,0193	38,7058	0,0628	0,840123	0,000336	1,190	0,000476
(21-30)	29,6	18,6657	0,0151	15,6701	0,0189	38,7162	0,0621	0,839529	0,000336	1,191	0,000476
(31-40)	30,1	18,7098	0,0151	15,7069	0,0189	38,8128	0,0619	0,839462	0,000336	1,191	0,000476
(41-48)	28,0	18,7758	0,0150	15,6901	0,0188	38,8496	0,0621	0,835625	0,000334	1,197	0,000479
ILHA DAS ONÇAS (IdO-03)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	32,4	18,8349	0,0157	15,7519	0,0193	39,0925	0,0635	0,836380	0,000335	1,196	0,000478
(11-20)	33,3	18,8318	0,0154	15,7438	0,0191	39,0609	0,0627	0,835983	0,000334	1,196	0,000478
(21-30)	33,0	18,7877	0,0151	15,7121	0,0189	38,9243	0,0622	0,836300	0,000335	1,196	0,000478
(31-42)	37,3	18,8360	0,0151	15,7198	0,0189	39,0000	0,0622	0,834559	0,000334	1,198	0,000479
ILHA DAS ONÇAS (IdO-04)											
Profundidade (cm)	Pb mg.kg^{-1}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1σ
(0-10)	17,1	18,4648	0,0148	15,6538	0,0188	38,4794	0,0615	0,847718	0,000339	1,180	0,000472
(11-20)	31,7	18,7096	0,0152	15,6814	0,0189	38,7929	0,0621	0,838114	0,000335	1,193	0,000477
(21-30)	31,6	18,7762	0,0151	15,7274	0,0189	38,9680	0,0623	0,837611	0,000335	1,194	0,000478
(31-40)	29,0	18,8460	0,0157	15,7608	0,0192	39,1094	0,0633	0,836291	0,000335	1,196	0,000478
(41-50)	37,6	18,7222	0,0153	15,7069	0,0190	38,8567	0,0623	0,838976	0,000336	1,192	0,000477

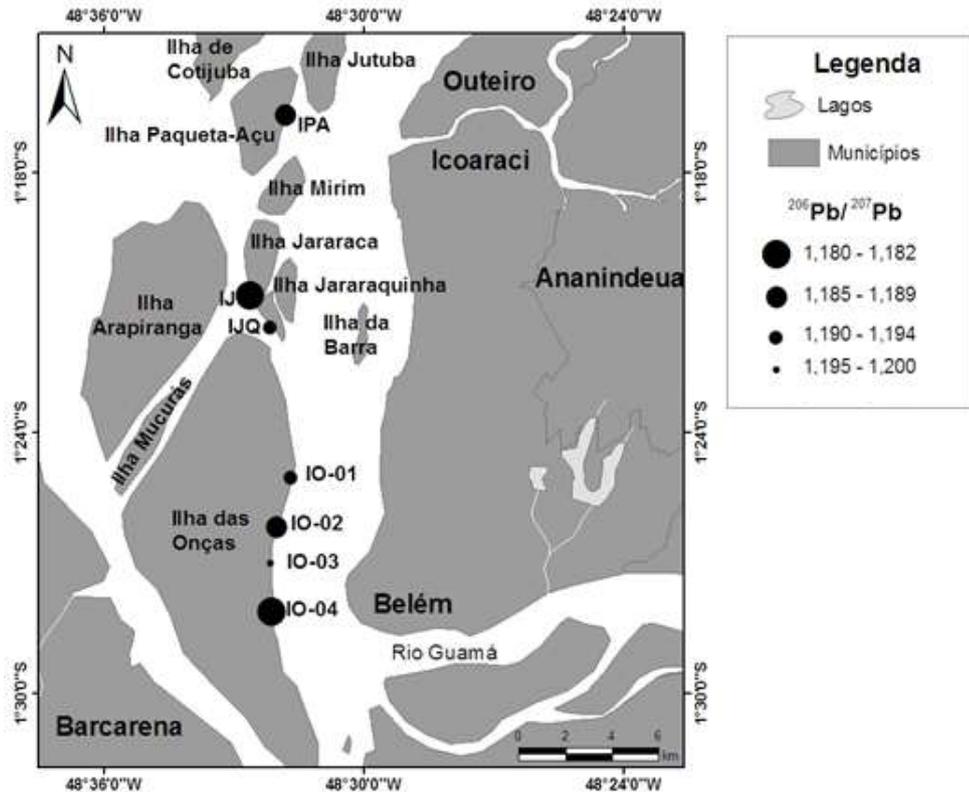


Figura 25 - Representação da composição isotópica de chumbo na porção superficial dos sedimentos de fundo dos sete testemunhos amostrados na baía do Guajará (região das ilhas)

No diagrama que relaciona a concentração (mg.kg^{-1}) de Pb com a composição isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) na porção superficial dos sedimentos de fundo da baía do Guajará (figura 26), a maioria dos pontos analíticos aparenta definir uma correlação positiva, já que para as concentrações mais baixas foram encontrados também os valores mais baixos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, excetuando-se as duas amostras localizadas atrás das ilhas (IJQ e IJ) que sugerem uma correção negativa entre teor de Pb e a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Entretanto, devido ao número pequeno de amostras, essas tendências podem ser apenas aparentes.

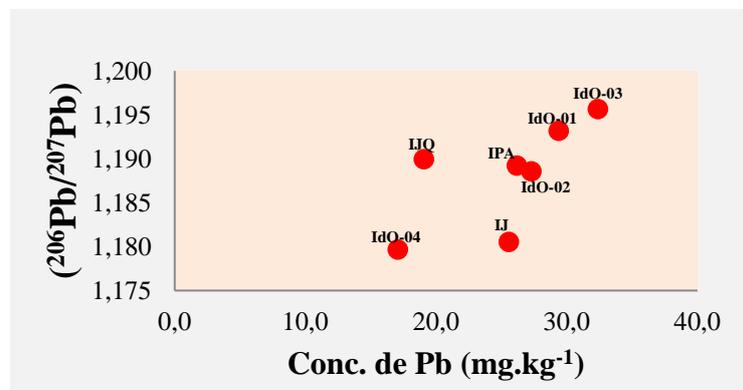


Figura 26 - Gráfico da relação entre a concentração e composição isotópica de Pb em sedimentos superficiais de fundo dos 7 testemunhos amostrados

A avaliação das variações isotópicas nos testemunhos de sedimentos de fundo da baía do Guajará (região das ilhas) indica que, na maioria dos testemunhos, ocorre uma leve tendência de diminuição (exceto IJQ) da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ no sentido base-topo (tabela 7, figura 27). As variações mais significativas foram observadas ao longo dos testemunhos IJ e IdO-04.

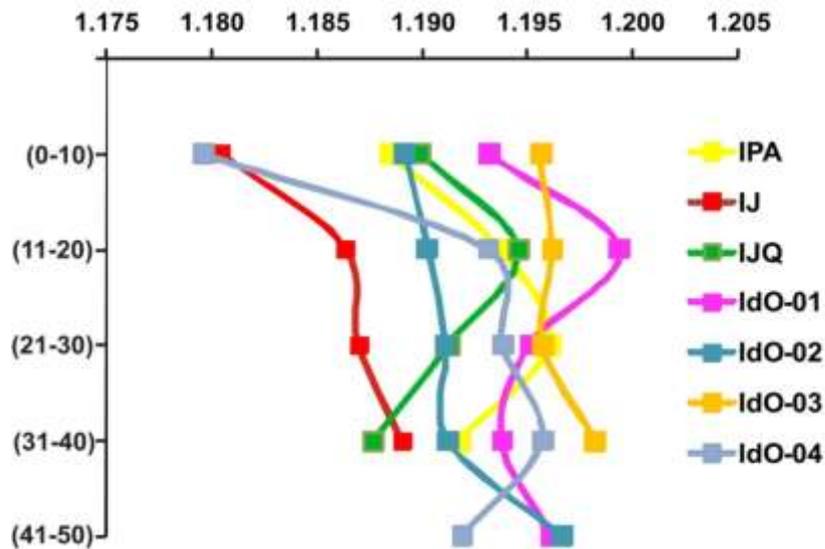


Figura 27 - Gráfico da evolução temporal da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos

Quando se compara o comportamento representativo da evolução temporal das concentrações e das composições isotópicas de Pb ao longo dos testemunhos da baía do Guajará (figura 28), pode-se observar que, em geral, as concentrações de Pb tendem a diminuir no sentido em direção ao topo assim como a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ também diminuem no mesmo sentido. Tanto as concentrações quanto as composições isotópicas apresentaram variações aleatórias.

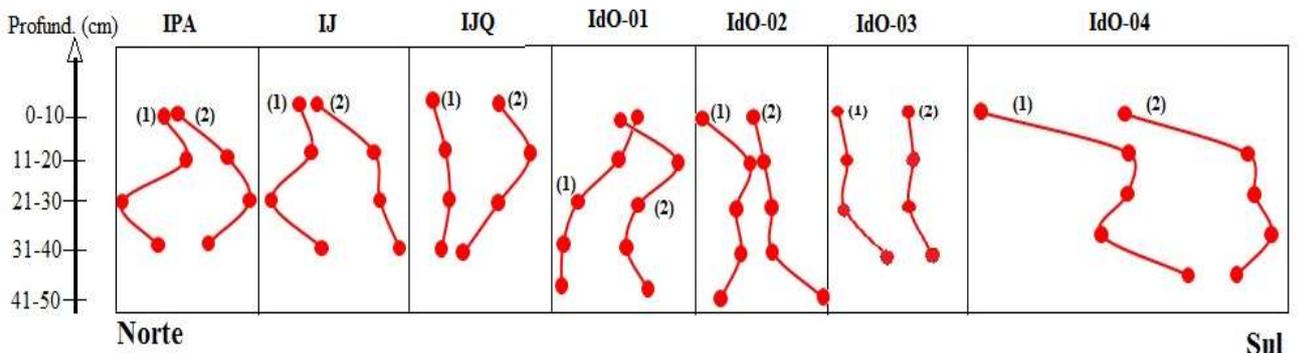


Figura 28 - (1) Variação da concentração de Pb (mg.Kg^{-1}) e (2) variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos das ilhas a norte e ao sul da baía do Guajará

12 DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Seguindo a mesma sequência que na apresentação dos resultados, os mesmos serão discutidos primeiramente para a porção superficial dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará, a qual está informando sobre as condições atuais do sistema hidrodinâmico da baía do Guajará e sobre uma possível contribuição antropogênica de metais pesados, inclusive de chumbo, nestes sedimentos. No segundo momento, será discutida a variabilidade e evolução temporal natural e, eventualmente antropogênica, das concentrações de metais e das variações de composição isotópica de chumbo com base nos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

Serão também discutidas as diferenças de background em Pb entre a baía do Guajará e o rio Guamá, assim como as variações de assinatura isotópica do Pb geogênico no sistema hidrológico de Belém.

12.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

Os sedimentos superficiais coletados próximos a margem das ilhas estudadas variam de arenosos a areno-siltosos. Essas características dos sedimentos refletem as condições hidrodinâmicas fortes e indicam que estes sedimentos sofrem a ação direta das correntes de maré e das correntes fluviais, o que possibilita a atuação de processos erosivos. As percentagens maiores de areia nas amostras da porção norte da baía mostram que as condições hidrodinâmicas não são homogêneas em toda a baía. De qualquer forma a baía do Guajará apresenta um regime hidrodinâmico forte, evidenciado pelos baixos teores de argila presentes na porção superficial dos sedimentos de fundo, dado este que é concordante com os resultados de Gregório e Mendes (2009). Os resultados são concordantes também com os dados granulométricos encontrados por Saraiva (2007) para a porção superficial dos sedimentos de fundo também na margem oeste da baía do Guajará, o qual identificou a predominância de silte arenoso. Segundo este autor, esta granulometria predominante é em função da quebra de fluxo de energia das correntes ao encontrar as ilhas como obstáculos.

A partir das imagens das radiografias de Raios-X (Figura13) foi observado que as estruturas sedimentares dos testemunhos da baía são formadas essencialmente por lama arenosa com laminação plano-paralela (Ilhas Paquetá-Açu e Jararaquinha) e lama arenosa

com laminação cruzada com ação de bioturbação evidente (Ilha das Onças). Esse resultado está de acordo com o resultado obtido por Saraiva (2007).

Em relação aos argilominerais, a presença de esmectita, illita e caulinita tanto na porção superficial quanto ao longo do testemunho foi confirmada nos sedimentos de fundo da baía do Guajará o que é coerente com os resultados anteriores de análise mineralógica dos sedimentos de fundo nas duas margens da baía do Guajará e do rio Guamá (Pereira, 2001; Nascimento, 2007 e Saraiva 2007).

Ao longo dos testemunhos, em geral, foi observada variação sistemática das características dos sedimentos, os quais evoluíram de silte-arenosos para arenosos ao longo dos últimos 70 anos, o que nos possibilita inferir que o regime hidrodinâmico da baía evoluiu ao longo desse período para condições mais energéticas. Essa evolução é observada para toda a baía, inclusive para os testemunhos localizados atrás das ilhas, com exceção do testemunho IdO-01 que se comporta um pouco diferente, o que pode retratar apenas uma perturbação local.

12.2 COMPORTAMENTO ESPACIAL E EVOLUÇÃO HISTÓRICA DOS METAIS PESADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DO GUAJARÁ

12.2.1 Porção Superficial

Na porção superficial dos testemunhos, não foi possível estabelecer correlação entre a granulometria e os teores dos metais. Da mesma forma que, em geral, as amostras de sedimentos não apresentaram nenhuma relação da matéria orgânica com os metais pesados. Por sua vez, as amostras IdO-01 e IdO-03 apresentaram os valores mais elevados de fração fina com os mais altos teores de metais e matéria orgânica. No entanto, a amostra IdO-04 apresentou valores elevados de fração fina e matéria orgânica e baixos teores de metais.

A ausência de correlação entre matéria orgânica e os metais pode ser explicada pelo fato de que a eficiência da matéria orgânica em adsorver compostos químicos depende basicamente de suas propriedades complexantes (Lima *et al.*, 2004) e, possivelmente, a matéria orgânica existente na maioria dos sedimentos da porção superficial da margem oeste da baía do Guajará não possui propriedades complexantes satisfatórias de modo a fixar os

metais. Compostos orgânicos são extremamente complexos, podendo apresentar grande variedade e quantidade de grupos funcionais de superfície (Warren & Haack, 1994). Portanto, o grupo funcional hidroxila contido na matéria orgânica proporciona uma capacidade efetiva de absorção, influenciando na capacidade de atrair metais. No entanto, na matéria orgânica quantificada nas amostras, é possível haja deficiência desses grupos funcionais complexantes podendo ser originada apenas por restos de vegetação e detritos de animais, a qual pode apresentar baixa capacidade de absorção dos metais o que poderia justificar a ausência de correlação. Na margem oeste do rio Guamá, Nascimento (2007), também não encontrou correlação entre os teores de metais pesados e a percentagem de matéria orgânica.

A partir dos resultados observados nas matrizes de correlação (figura 24) percebe-se a alta e significativa correlação entre a maioria dos metais e os elementos Al e Fe na porção superficial dos sedimentos de fundo o que possibilita sugerir que estes metais estão associados aos argilominerais e aos óxidos e hidróxidos de ferro. Nestes sedimentos, os metais Co, Zn, Cu e Pb estão preferencialmente associados aos óxidos hidróxidos de Fe em função da sua excelente correlação com o Fe. Por sua vez os metais Ni e Cr devem estar associados preferencialmente aos argilominerais conforme a sua excelente correlação com o Al.

As excelentes correlações entre os diversos metais na porção superficial dos sedimentos indicam que os metais contidos nos sedimentos devem provavelmente ser oriundos de uma mesma fonte e que eles estejam sendo “transportados” juntos, tendo como fonte principal os sedimentos da Formação Barreiras,

No caso específico do Pb, as diferenças observadas quando comparados os teores de Pb deste estudo com os estudos previamente realizados por Saraiva (2007) e Holanda (2010), podem ser explicadas pelo fato das amostragens terem sido realizadas de forma diferente, ou seja, as amostras deste estudo foram coletadas com auxílio de testemunhador que nos possibilitou coletar um testemunho de sedimentos de fundo de aproximadamente 50 cm, que posteriormente foi seccionado em fatias de 10 cm, sendo os 10 primeiros centímetros do topo do testemunho representativos da mistura dos sedimentos dos últimos 14 anos. Por sua vez, as amostras de Saraiva (2007) e Holanda (2010) foram coletadas com o auxílio da draga de Petersen que permite coletar amostras dos 5 primeiros centímetros de sedimentos, correspondendo, no caso da baía do Guajará, aos últimos 7 anos. Levando em consideração que os resultados de Saraiva (2007) e Holanda (2010) apresentaram concentrações mais elevadas para os sedimentos das mesmas áreas da baía do Guajará que aqueles do presente estudo, sugere-se, portanto, que a contribuição por metais foi maior nos últimos 7 anos.

12.2.2 Testemunhos

Ao longo da maioria dos testemunhos também não foi observado nenhuma relação clara entre a matéria orgânica e os metais. Portanto podemos concluir que, assim como na porção superficial, nos testemunhos a matéria orgânica não teve grande influência sobre o enriquecimento destes metais.

Os argilominerais, devido às suas características únicas tais como estruturas lamelares ou fibrosas, capacidade de troca iônica, variabilidade em composição química e na carga elétrica das lamelas, entre outros, apresentam comportamento físico-químico especial que determina as propriedades de suas superfícies e, conseqüentemente, suas interações com substâncias orgânicas e inorgânicas (Grim, 1968). A capacidade de troca catiônica nos argilominerais varia de 3 a 15 meq/100 g na caulinita e de 80 a 150 meq /100g para esmectita (Gomes, 1988).

A intensidade dos picos nos difratogramas fornece uma base para estimativa da concentração dos minerais presentes na amostra (Sallun, 2010). Assim, a abundância dos argilominerais identificados nos testemunhos é nitidamente observada quando comparadas as diferenças na altura dos picos, ou seja, quanto maior a intensidade dos picos dos argilominerais nos difratogramas, maior sua ocorrência. Estas intensidades de pico foram observadas nos difratogramas obtidos através das análises na fração argila dos sedimentos por Difração de Raios-X ao longo dos testemunhos IPA (Ilha Paquetá-Açu) e IJ (Ilha Jararaca).

Assim, apesar das abundâncias de argilominerais obtidos neste estudo não terem sido quantificadas, é possível sugerir através dessas intensidades que, no geral, a caulinita é o argilomineral mais abundante em todas as fatias com exceção das fatias (11-20 cm) e (0-10 cm) dos testemunhos IPA e IJ, respectivamente (Figura 29).

A análise dos difratogramas das amostras evidencia variações da intensidade dos picos dos argilominerais encontrados, provocando variações importantes da razão I_E/I_C (I_E : intensidade do pico de esmectita; I_C : intensidade do pico da caulinita) em função da profundidade (Tabela 8).

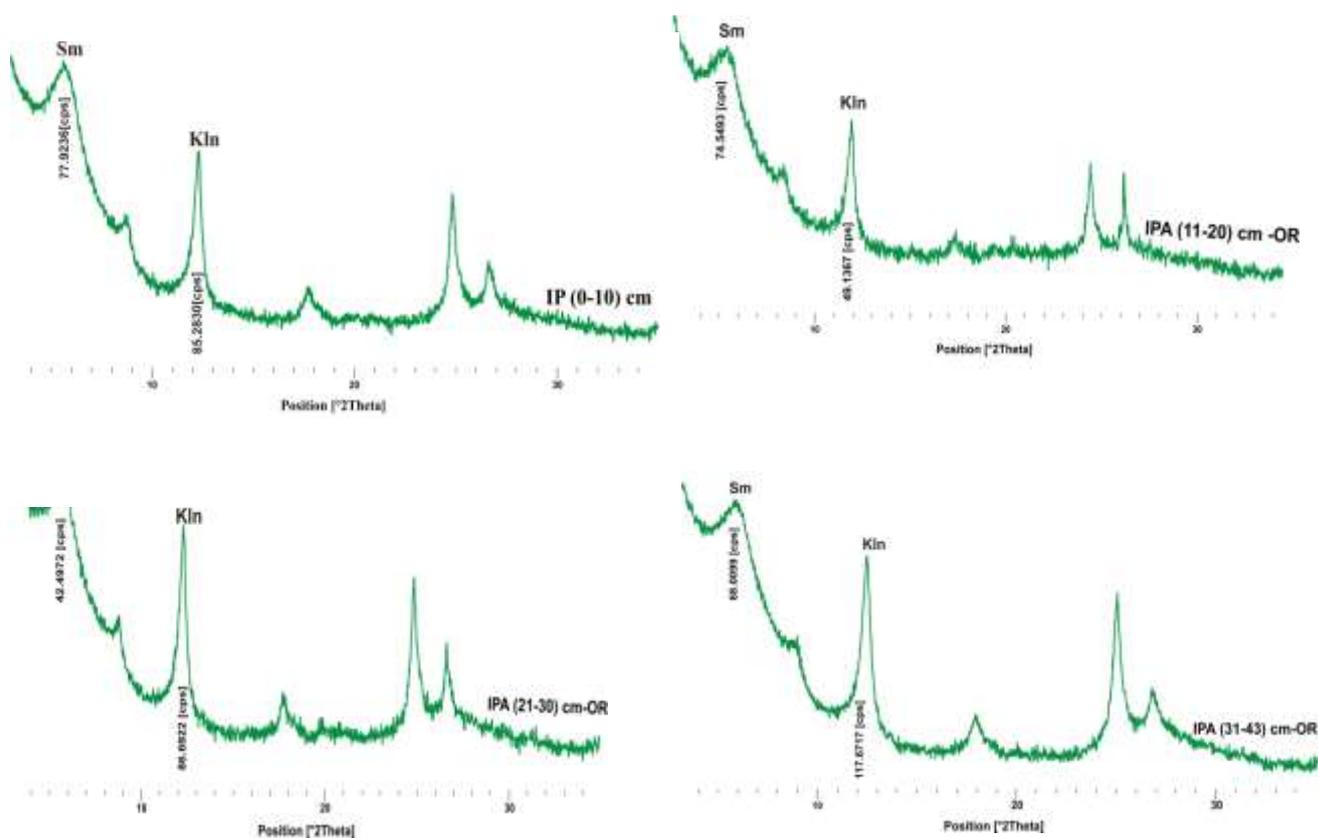


Figura 29 - Representação das intensidades dos picos dos argilominerais (Esmectita e Caulinita) com seus respectivos valores (cps) de intensidade ao longo do testemunho da ilha Paquetá-Açu (IPA).

Tabela 8 - Relação entre a intensidade dos picos dos argilominerais esmectita (I_E) e Caulinita (I_C)

Profundidade (cm)	I_E/I_C	
	IPA	IJ
0-10	0,91	0,85
11-20	1,52	1,7
21-30	0,49	0,67
31-45	0,58	0,69

A utilização da intensidade dos picos nos permitiu, portanto, sugerir que a maioria dos metais pesados analisados está associada a determinados aluminossilicatos com alta capacidade de troca (Figura 30). Portanto, esses resultados reconciliam o fato de termos uma excelente correlação com Al sem nenhuma correlação com a fração argila, confirmando que o importante não é a argila e sim o tipo de argila.

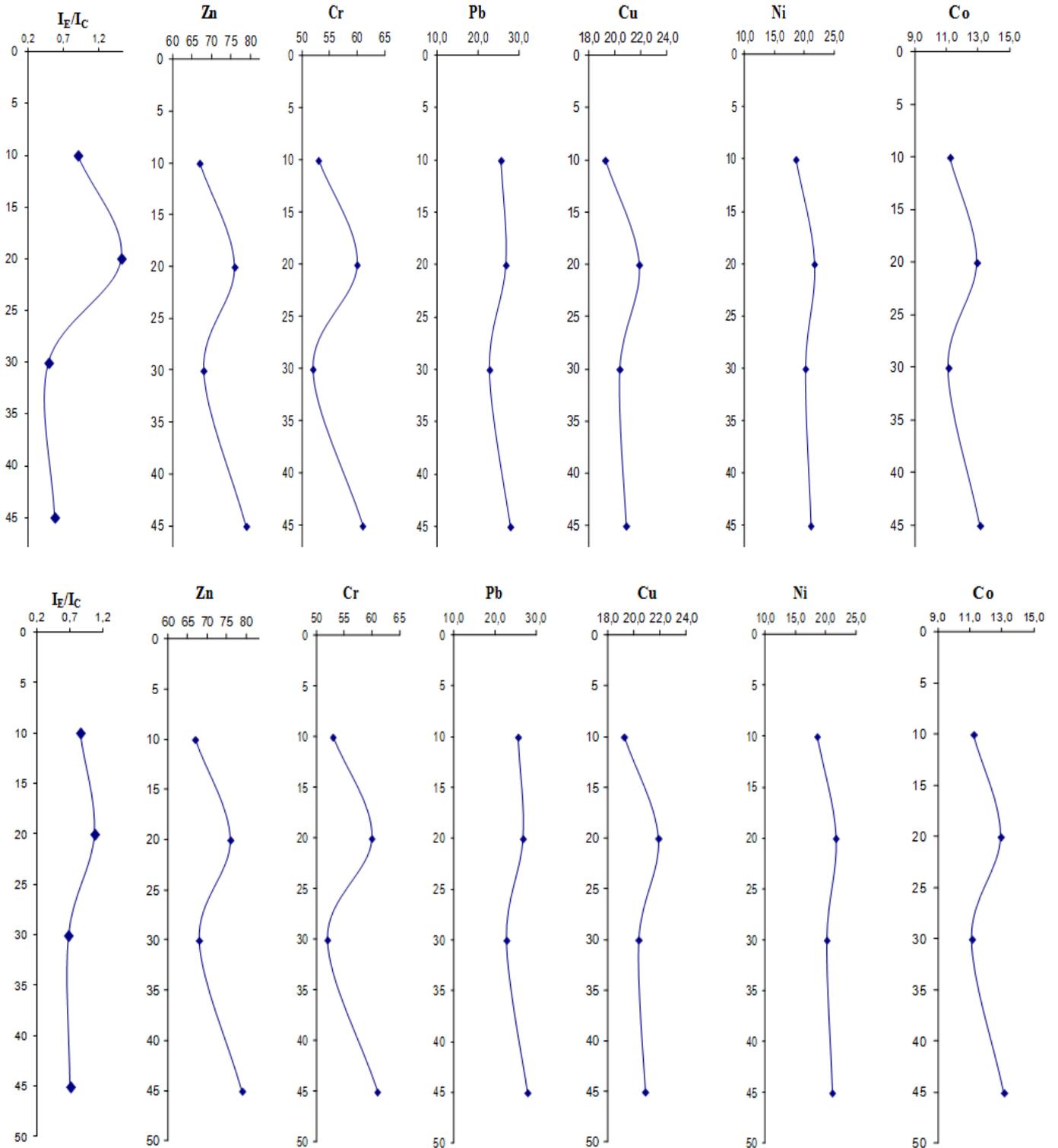


Figura 30 - Comparação entre as concentrações (mg.Kg⁻¹) dos metais e a relação I_F/I_C nos testemunhos IPA e IJ, respectivamente

Pode-se observar que, em geral, há uma leve tendência de diminuição das concentrações dos metais da base para o topo na maioria dos testemunhos de sedimentos de

fundo da baía do Guajará. Uma das explicações para este comportamento das concentrações nos testemunhos poderia ser a mudança do regime hidrodinâmico ao longo do tempo, evidenciada pelo aumento da fração areia no sentido base-topo, levando em consideração, que a mudança de regime se traduz por uma diminuição da proporção de fração fina e da capacidade dos sedimentos reterem metais pesados. Esse comportamento é praticamente homogêneo em toda baía. Entretanto, a diminuição de teor na direção da superfície não descarta a possibilidade de existir uma contribuição antropogênica maior dos metais na porção mais superficial. No caso específico do Pb, os teores de aproximadamente 25 mg.kg⁻¹, encontrados nesse estudo, são significativamente menores do que os valores de até quase 50 mg.kg⁻¹ obtidos em amostras analisadas por Saraiva (2007) para a mesma área. Como comentado anteriormente, o fato da amostragem de Saraiva (2007) representar os 5 cm mais superficiais em lugar dos 10 cm da fatia superficial dos testemunhos analisados neste trabalho sugere que a contribuição antropogênica responsável pelo aumento de teor de Pb tenha ocorrida nos últimos 7 anos (Tabela 9).

Tabela 9 - Média (\pm desvio padrão) das concentrações (mg.Kg⁻¹) dos metais ao longo dos testemunhos para (cada nível do topo até a base) e os resultados de Saraiva (2007) para os cinco primeiros centímetros da coluna de sedimentos, correspondendo a 7 anos.

Varição hist. (anos)	Médias [Pb]	Médias [Cu]	Médias [Ni]	Médias [Cr]	Médias [Zn]	Médias [Co]
0-7 ⁽¹⁾	34,3 \pm 6,5	17,4 \pm 2,9	18,7 \pm 4,6	58,2 \pm 8,3	71,4 \pm 15,2	10,7 \pm 2,3
0-14	25,3 \pm 5,4	22,4 \pm 5,5	19,8 \pm 6,6	56,0 \pm 17,0	69,0 \pm 15,0	11,4 \pm 3,4
14-28	28,6 \pm 4,3	28,5 \pm 6,5	26,0 \pm 14,7	72,0 \pm 15,0	84,0 \pm 13,0	14,1 \pm 2,0
28-42	26,3 \pm 4,9	25,9 \pm 6,6	25,4 \pm 14,6	65,0 \pm 15,0	79,0 \pm 13,0	13,4 \pm 2,4
42-56	27,6 \pm 5,7	26,1 \pm 7,1	24,2 \pm 14,4	65,0 \pm 14,0	79,0 \pm 14,0	13,6 \pm 2,5
56-70	29,1 \pm 8,0	29,7 \pm 8,4	29,5 \pm 7,2	74,0 \pm 20,3	86,0 \pm 24,5	16,0 \pm 2,9

(1) Saraiva (2007)

Levando em consideração a taxa de sedimentação para baía do Guajará de 0,7 cm/ano (Lafon *et al.* 2008, Dias *et al.*, 2010), um testemunho com aproximadamente 50 cm corresponde ao registro histórico de aproximadamente 70 anos. Assim, tentou-se traçar um paralelo entre a evolução dos teores de chumbo e outros metais pesados e o crescimento populacional da cidade de Belém (Tabela 10). Ao longo dos últimos 70 anos a população da região metropolitana de Belém decuplicou enquanto que não houve aumento das concentrações de metais pesados ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo, não havendo nenhuma evidência de relação entre crescimento populacional e concentração de metais, inclusive chumbo. Ao contrário, constatou-se uma leve tendência à diminuição das concentrações totais de metais.

Tabela 10 - Crescimento populacional no decorrer dos anos da cidade de Belém

Ano	População
1950	242000
1955	303000
1960	378000
1965	477000
1970	601000
1975	726000
1980	827000
1985	966000
1990	1129000
1995	1393000
2000	1178000
2010	2335000

Fonte: IBGE 2010

Para distinguir os contaminantes antropogênicos das fontes geogênicas de elementos químicos nos estuários, é necessário que se estabeleçam níveis de bases naturais ou de *background* para esses elementos (Loring e Rentala, 1992). Como os níveis de *background* variam de acordo com a geologia e a geoquímica da bacia que engloba o estuário, estes devem ser determinados para cada estuário individualmente (Ridgway e Shimmiel, 2002).

Para o estuário Guajarino, o valor médio de Pb em torno de 18 mg.kg^{-1} encontrado em sedimentos da margem esquerda do rio Guamá foi interpretado como valor de *background* para esse elemento (Nascimento, 2007; Nascimento et al., no prelo). Neste estudo, foi obtido um valor médio de aproximadamente 25 mg.kg^{-1} para os sedimentos da margem oeste da baía, o qual é superior ao valor médio de Pb considerado como *background*.

Duas interpretações distintas podem ser apontadas em relação a essa diferença de teores. A primeira é que esta diferença corresponda à introdução de Pb antropogênico nos sedimentos da margem oeste da baía. A outra explicação é a de que os teores distintos refletem a diferença de *background* natural de Pb entre o rio e a baía.

Apesar da contribuição antropogênica nos sedimentos da margem oeste da baía ter sido claramente estabelecida por Nascimento (2007), a interpretação dos dados geoquímicos obtidos ao longo dos testemunhos sugere que a segunda hipótese seja a mais provável. Com efeito, o fato de não haver variação significativa de teor de Pb da base para o topo sugere que os valores sejam representativos de teores naturais.

Na baía, o valor representativo de *background* de chumbo seria de aproximadamente 25 mg.kg^{-1} , enquanto que o valor desse *background* para o rio Guamá seria aquele de 18

mg.kg⁻¹, estabelecido por Nascimento (2007). Tal resultado demonstra que as condições ambientais devem ser levadas em consideração para estabelecer valores de *background*, independentemente das contribuições antropogênicas, principalmente, em sistemas tão complexos quanto estuários. Ainda para reforçar essa argumentação, é importante ressaltar que no estuário do rio Maracanã, a 150 quilômetros de distância de Belém na direção da costa oceânica, valores médios de concentração de Pb de 45 mg.Kg⁻¹ foram encontrados por Delfino (2006), os quais são superiores aos valores de concentração deste metal obtidos neste estudo. Por ser um local isento de ação antrópica, Delfino (2006) considerou este valor como sendo o *background* para o estuário do rio Maracanã. Essas diferenças importantes de teor médio de Pb natural em pequena escala demonstram os riscos de se considerar um valor de *background* regional em regiões estuarinas e costeiras como referência para quantificar o teor de Pb natural, ou de outro metal pesado.

12.3 ASSINATURA ISOTÓPICA DO Pb

12.3.1 Situação atual e distribuição geográfica

No presente estudo, os valores das razões isotópicas (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb) de Pb da porção superficial dos sedimentos de fundo, estão distribuídos de forma aleatória com variações de 1,196 até 1,180. A partir desses resultados o que se observa é que não existe um padrão de variação das composições isotópicas e que estes valores indicam pontos não afetados por contribuição antropogênica até valores bem mais baixos com contribuição antropogênica significativa, desde que se assuma um valor de 1,196-1,20 para a razão de chumbo geogênico (Moura *et al.*, 2004, Nascimento *et al.* no prelo). Portanto, globalmente, esses valores sugerem um efeito antrópico em escala da baía, já que valores antropogênicos estão presentes do lado oposto à orla de Belém, tanto nas ilhas mais a norte, inclusive por trás das ilhas, quanto na ilha das Onças.

A partir dos dados isotópicos deste estudo, foi observado ainda que as assinaturas isotópicas variaram geograficamente de forma similar àquelas das amostras previamente analisadas por Nascimento (2007), o que parece confirmar que os valores mais baixos se encontram na ilha das Onças, porção sul da baía, em uma área pontual próximo da confluência com o rio Guamá onde as concentrações de Pb são mais elevadas. No entanto,

existem também valores representativos de contribuição antropogênica em amostras localizadas atrás das ilhas Jararaca e Jararaquinha (ilhas a norte da baía), em áreas que poderiam ser consideradas como protegidas da ação antrópica mas que apresentaram o mesmo padrão hidrodinâmico que as outras amostras da margem oeste baía do Guajará.

No diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) *versus* concentração de Pb (figura 31), as amostras da porção superficial dos sedimentos de fundo foram comparadas com as amostras de Nascimento (2007). Neste diagrama, as amostras deste estudo ocupam uma posição intermediária entre os sedimentos do rio Guamá e as amostras da baía previamente analisadas. Não ficou clara a tendência de diminuição da composição isotópica com o aumento da concentração de Pb e não foram observados também as assinaturas isotópicas tão baixas ($<1,179$) detectadas por Nascimento *et al.*, (no prelo).

Levando em consideração, o valor médio em torno de 25 mg.kg^{-1} estimado para o teor natural de Pb nos sedimentos da Baía, as variações de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poderiam representar variações da assinatura isotópica do Pb geogênico em função de fontes geogênicas variadas. No caso da baía do Guajará os valores geogênicos seriam, portanto, mais variáveis e com valores podendo ser mais baixos ($1,189 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$), diferentemente do valor geogênico mais constante de $1,196 \pm 0,002$ para o rio Guamá. O fato da amostra de sedimentos coletada por Nascimento (2007) em um furo no interior da ilha das onças, em um local, portanto, mais isolado e preservado em relação às amostras da margem da baía, mostrar uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,188 para uma concentração de $28,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb contribui para essa interpretação.

Para as duas amostras IJ e IdO-04, os valores mais baixos da $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ já representaria os efeitos de contribuição antropogênica apesar de não mostrar concentração maior de Pb em relação às outras amostras. Uma situação similar foi observado em amostras da margem direita do rio Guamá, com baixo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ associada a baixa concentração de Pb (Nascimento, 2007). Nessas amostras, esse comportamento foi explicado pela influência do aterro sanitário do Aurá que provoca uma mudança de composição físico-química da água provocando uma menor deposição de Pb nos sedimentos a proximidade da desembocadura do rio Aurá no rio Guamá, sendo porém esse Pb com contribuição antropogênica maior (Nascimento, 2007). No caso da amostras IJ e Id-04, uma explicação similar não pode ser avançada, porém a amostra Id-04, que mostra a menor razão isotópica das amostras analisadas nesse estudo, reforça a existência de uma área na porção sul da baía do Guajará com maior impacto antrópico, ligado à cidade de Belém.

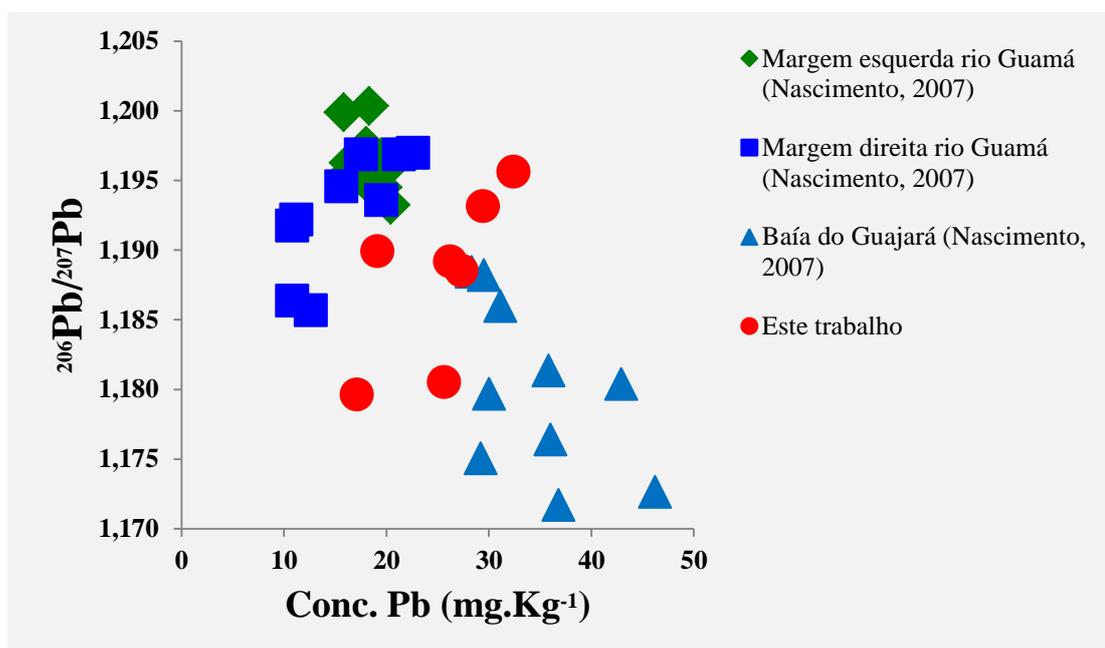


Figura 31- Diagrama da razão isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) versus a concentração de Pb (mg. Kg^{-1}) dos sedimentos de fundo das margens leste e oeste do rio Guamá e da margem oeste baía do Guajará

Como para os teores de metais pesados, as diferenças de assinatura isotópica entre as amostras deste estudo e aquelas da margem oeste da baía analisadas por Nascimento (2007) podem ser explicadas pela diferença na técnica de amostragem, representando intervalos de tempo distintos (14 anos e 7 anos, respectivamente). Novamente essas diferenças, tanto de concentrações de Pb, quanto de composição isotópica para a baía do Guajará, deixam claro que a contribuição antropogênica evidenciada pela composição isotópica é um fenômeno recente na história da baía do Guajará, pelo menos na sua margem oeste, mais afastada da cidade.

Deste modo, apesar dos valores da composição isotópica de Pb serem mais antropogênicos em sedimentos da orla da cidade, os resultados do estudo de Nascimento (2007) e deste estudo já retratam a influência do Pb antropogênico nos sedimentos de fundo da margem oeste da baía, os quais são possivelmente oriundos do material em suspensão resultante dos despejos de efluentes domésticos e industriais, bem como dos aerossóis de origem antropogênica (figura 32).

Alguns autores admitem que a acumulação de Pb de origem antropogênica encontrada em ambientes naturais como lago, turfeiras, geleira, águas oceânicas está predominantemente ligada a fontes atmosféricas industriais do que às fontes oriundas das descargas de esgoto domésticos e industriais. Por sua vez, em ambientes estuarinos, o transporte e acumulação do

Pb natural e antropogênico é principalmente em função da matéria em suspensão (Callender, 2011).

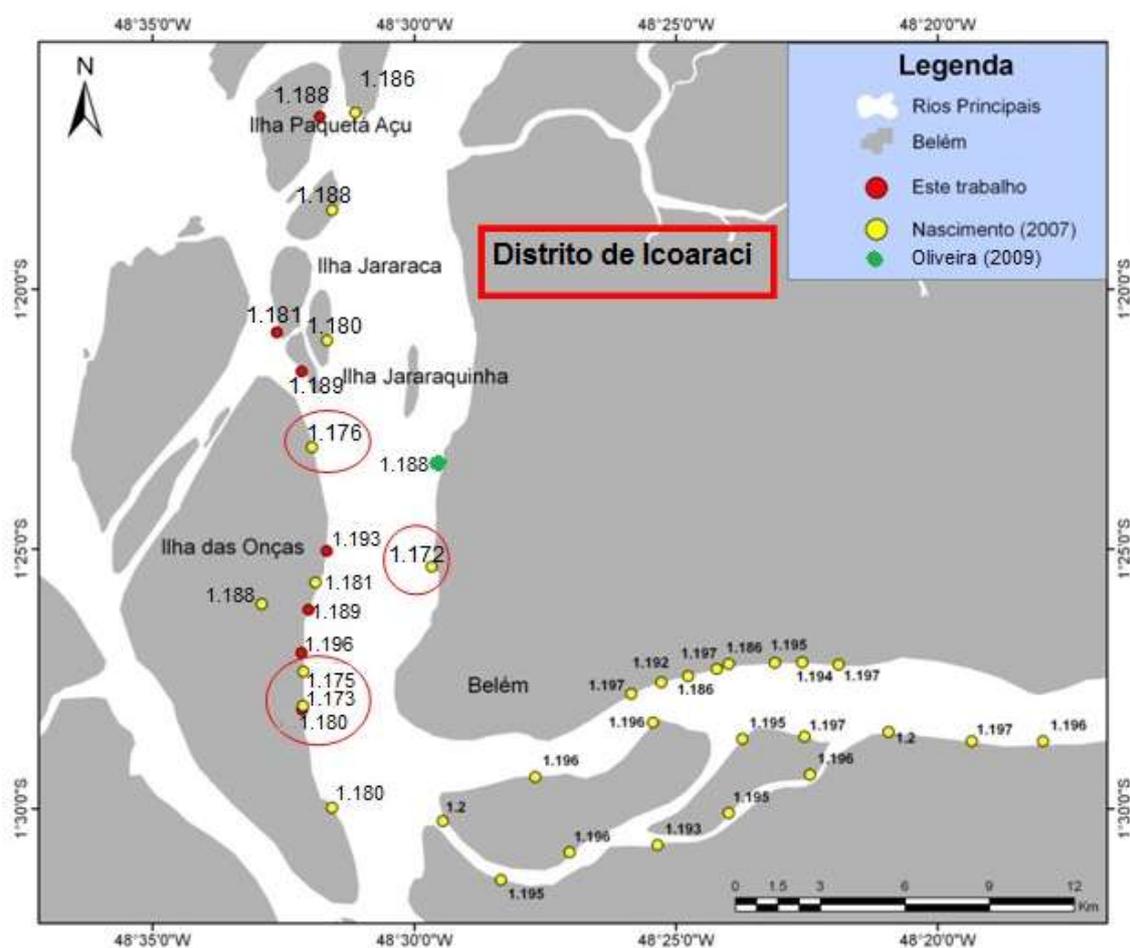


Figura 32 - ilustração da possível influência dos ventos e da descarga hídrica do rio Guamá sobre os valores da composição isotópica na margem oeste da baía

A contribuição de Pb através de transporte atmosférico de material particulado (aerossóis) oriundo, por exemplo, do Distrito Industrial de Icoaraci, no setor norte de Belém, poderia ser utilizada como explicação, já que esta área foi interpretada como sendo uma possível fonte de contribuição de chumbo antropogênico, levando em consideração que Bollhofer e Rosman (2000) determinaram um valor de 1,15 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em material particulado coletados neste Distrito. No entanto, se os aerossóis fossem a principal fonte de contribuição do Pb antropogênico, os valores da composição isotópica ao longo da baía seriam mais homogêneos e, provavelmente, essa contribuição também estaria registrada na assinatura isotópica de Pb dos sedimentos de fundo do rio Guamá. Os outros metais mostram um comportamento similar, sendo enriquecidos nas mesmas amostras, o que sugere processos similares de transporte e acumulação. Além disso, neste estudo e no estudo realizado por Nascimento (2007) as amostras mais a norte da baía, as quais são mais próximas

do Distrito de Icoaraci, em geral, apresentaram assinaturas isotópicas menos antrópicas que as amostras da ilha das Onças, mais afastadas.

Assim, levando em consideração a eficiência do transporte de poluentes através de materiais em suspensão, a distribuição das assinaturas isotópicas aponta a área sul da baía, na margem da ilha das Onças, área mais estreita da baía, como o setor mais influenciado por contribuição antrópica. Segundo Gregório e Mendes (2009) existe a possibilidade do transporte dos efluentes ser facilitado pelo ciclo das marés. Desta forma, os materiais em suspensão seriam transportados da margem leste para a margem oeste durante o período de vazante e enchente e a descarga hídrica do rio Guamá facilitaria este transporte nessa direção (Figura 33).

Portanto, os resultados sugerem que a baía está recebendo influência antrópica em toda sua extensão e não apenas na margem leste (orla de Belém) e que a principal fonte de contribuição é o transporte por material particulado em suspensão seguido pelo possível efeito dos aerossóis transportados pelos ventos.

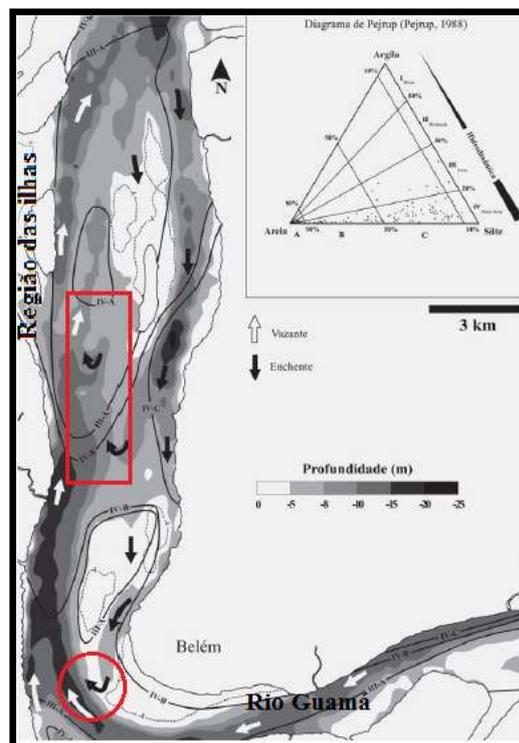


Figura 33 - Regime hidrodinâmico da baía do Guajará
Fonte - Modificado Gregório e Mendes (2009)

12.3.2 Variação histórica

As composições isotópicas do Pb ao longo dos testemunhos estão distribuídas de forma aleatória sendo que, apesar de terem sido observadas significativas variações verticais, na maioria dos testemunhos, nenhum padrão de variação desta razão foi observado. Esse comportamento sugere que as variações da assinatura isotópica sejam relacionadas à heterogeneidade de fontes geogênicas de Pb. Essas fontes podem representar uma mistura de material das formações geológicas erodidas no próprio estuário e de material em suspensão provenientes de locais diferentes e muito mais afastados. Esse ponto de vista é reforçado a partir do diagrama da figura 34, onde existe uma correlação entre variação de concentração total de Pb e composição isotópica ao longo de cada testemunho, a qual não pode ser atribuída à introdução de Pb antropogênico. Ademais, o fato de não haver nenhuma relação entre o crescimento populacional nos últimos 70 anos e as variações de assinatura isotópica também argumenta a favor de uma origem natural para as variações dessas assinaturas isotópicas ao longo dos perfis.

Excetuando-se a fatia superficial dos sedimentos, as composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos variaram entre 1,186 a 1,199 e esse intervalo pode representar, portanto, as variações naturais de composição isotópica que não teria sido homogeneizada na escala da baía. Deste modo, os valores da assinatura isotópica geogênica podem variar significativamente de um local para outro. Vários exemplos ilustram essas variações. Kylander *et al.*, (2010), encontraram um baixo valor de 1,17 da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em seções de turfa depositada há milhares de anos, bem antes da ação antrópica ter provocado contaminação na Austrália e no sul do Chile, sendo portanto interpretado como a assinatura isotópica do Pb natural provenientes de emissões vulcânicas. Ip *et al.*, (2004) também determinaram valores de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variando entre 1,201 e 1,279 para o *background* natural de Pb em sedimentos de fundo no porto de Hong Kong.

No diagrama da razão ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) vs. concentração de Pb (mg. Kg^{-1}) com todos as fatias dos testemunhos de sedimentos de fundo (figura 34), os pontos analíticos deste trabalho formam um grupo com valores de teor de Pb que se sobrepõem parcialmente aos sedimentos da margem direita do rio Guamá e das amostras da margem esquerda da baía do Guajará previamente analisadas (Nascimento 2007). Também se sobrepõem a maioria das amostras das fatias superficiais dos testemunhos, excetuando a amostra IdO-04. Os valores definam um intervalo de 20,4 a 37,6 mg. Kg^{-1} . Em composição isotópica, os pontos analíticos deste trabalho também se sobrepõem parcialmente aos valores dos sedimentos do rio Guamá,

porém, são mais elevados que os valores obtidos por Nascimento (2007) na margem oeste da baía do Guajará, excetuando-se a amostra IO-04 do furo no interior da ilha das onças.

Esse comportamento reforça a proposta de existir variações naturais dos teores e assinaturas isotópicas de Pb dos sedimentos da margem esquerda da baía do Guajará, o que torna mais difícil a determinação de um valor de “*background* isotópico” para essa parte do sistema hidrográfico da região metropolitana de Belém. A partir dos valores dos testemunhos, sem incluir a porção superficial ($1,186 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb} < 1,199$), uma assinatura isotópica média de $1,193 \pm 0,0035$ pode ser alocada ao *background* da baía, e um valor médio de teor de Pb de $27,7 \pm 5,12 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

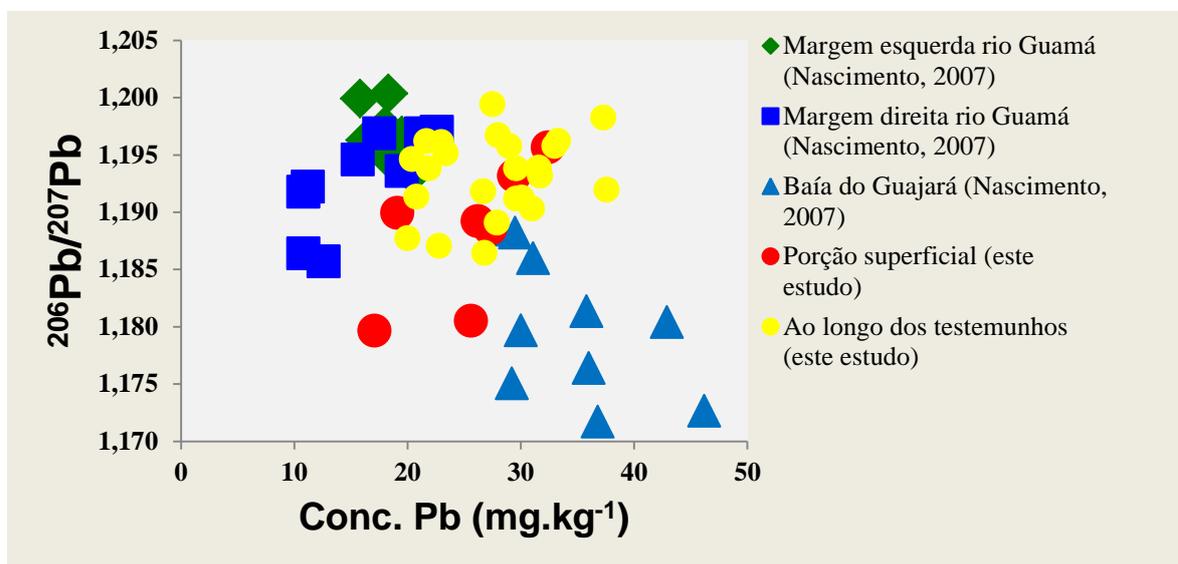


Figura 34 - Diagrama da razão isotópica (${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$) em função da concentração de Pb (mg.kg^{-1}) para as diversas fatias dos testemunhos de sedimentos de fundo das margens leste e oeste do rio Guamá e da margem oeste baía do Guajará

Para avaliar, o comportamento das assinaturas isotópicas de Pb na escala de toda a margem oeste da baía, foram calculadas as médias das razões ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ para cada nível de fatiamento dos testemunhos assim como para as amostras de Nascimento (2007) que representam o período de tempo mais recente de acumulação dos sedimentos, junto com as médias de concentração de Pb já apresentadas na tabela 11. Se a tendência de diminuição das concentrações de Pb (e dos outros metais), observada nas fatias dos testemunhos é real, essa diminuição é de qualquer forma muito tenue e relacionada à evolução natural do regime hidrodinâmico da baía durante os últimos 70 anos. Entretanto, a diminuição da razão ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ média nos primeiros 10 cm (0-14 anos) dos testemunhos da margem esquerda da baía já pode estar refletindo os primeiros traços de uma contribuição antropogênica. Essa

contribuição antropogênica pode ser apenas localizada já que somente as amostras IJ e IdO-04 apresentam razões isotópicas significativamente mais baixas. Sem as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dessas duas amostras (1,181 e 1,180, respectivamente) a média de assinatura isotópica da fatia 0-14 anos passa a ser de $1,191 \pm 0,003$, praticamente indistinguível das fatias mais profundas. Para os primeiros 5 cm dos sedimentos (Nascimento, 2007), a média de teor de Pb aumenta sensivelmente para um valor de $34,33 \pm 6,46$ mg. Kg^{-1} , assim como a assinatura isotópica média diminui para $1,181 \pm 0,010$, demonstrando assim nitidamente uma contribuição antropogênica de Pb em toda a margem esquerda da baía. Dessa forma, apesar do crescimento populacional acelerado das últimas décadas, uma ação antrópica relevante em relação aos metais pesados somente pode ser evidenciada de forma inequívoca na escala de toda a baía nos últimos 7 anos.

Tabela 11 - Média das concentrações (mg.Kg^{-1}) e da composição isotópica de Pb ao longo dos testemunhos para (cada nível do topo até a base), incluindo os resultados de Nascimento (2007) para os cinco primeiros centímetros da coluna de sedimentos, correspondendo a 7 anos.

Varição histórica (anos)	Média das conc. de Pb	Média das Comp. Isotópicas
0-7 (0-5 cm)	$34,33 \pm 6,46$	$1,181 \pm 0,0100$
0-14 (0-10 cm)	$25,3 \pm 5,44$	$1,188 \pm 0,0060$
14-28 (10-20 cm)	$28,6 \pm 4,28$	$1,193 \pm 0,0042$
28-42 (20-30 cm)	$26,3 \pm 4,93$	$1,193 \pm 0,0033$
42-56 (30-40 cm)	$27,6 \pm 5,68$	$1,193 \pm 0,0037$
56-70 (40-50 cm)	$29,1 \pm 8,01$	$1,195 \pm 0,0026$

13 CONCLUSÕES

O estudo granulométrico dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem esquerda da baía do Guajará permitiu caracterizar os sedimentos como predominantemente areia e silte. Dessa maneira, foi possível caracterizar a textura dos sedimentos que variou de arenosa a areno-siltosa, com uma diminuição da fração areia com aumento da profundidade, o que evidencia que houve uma evolução do regime hidrodinâmico, tornando-se mais energético, mesmo nos sedimentos localizados atrás das ilhas. O estudo mineralógico mostrou que os argilominerais predominantes são a caulinita, a illita e a esmectita e que, tanto na porção superficial quanto ao longo dos testemunhos, não há mudança de composição mineralógica das argilas.

As análises químicas indicam que os metais Cu, Pb, Ni, Cr, Zn e Co apresentaram excelentes correlações com o Fe e com o Al. Não foi observada nenhuma correlação dos metais com as proporções de matéria orgânica e argila. No entanto, existe uma correlação clara entre os teores de metais e a razão esmectita/caulinita ao longo de dos testemunhos, indicando que são as quantidades de esmectitas na fração argila que controlam a concentração dos metais.

Ao longo do tempo, os teores de metais variam muito pouco, porém, estes apresentaram uma leve tendência a diminuir nos tempos mais recente. Essa diminuição deve ser relacionada às mudanças do regime hidrodinâmico da baía. Por outro lado, não há evidência nos testemunhos de um aumento significativo das concentrações de metais com o aumento populacional ao longo dos últimos 70 anos. Entretanto, as concentrações médias de Pb nos diversos intervalos dos testemunhos de sedimentos da margem oeste da baía são mais elevadas ($25,3 \text{ mg.Kg}^{-1}$) que as concentrações médias de Pb dos sedimentos do rio Guamá (18 mg.Kg^{-1}), o que indica que o *background* de Pb na baía é significativamente mais elevado que no rio Guamá.

As composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos variam entre 1,186 a 1,199 e representam variações de assinatura isotópica de Pb em função das diversas fontes naturais. Uma assinatura isotópica média de $1,193 \pm 0,0035$ pode ser alocada como valor do *background* para a baía do Guajará, a qual é mais baixa que o valor médio de 1,196–1,20 previamente apontado para a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do Pb geogênico na região de Belém, ampliando assim a faixa de assinatura isotópica do Pb natural no sistema hidrográfico de Belém.

Na porção superficial dos testemunhos, algumas assinaturas isotópicas mais baixas foram encontradas ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,180-1,181$) indicando as primeiras contribuições antropogênicas localizadas na margem oeste da baía. As diferenças de teor e composição isotópica de Pb deste estudo com aqueles previamente determinados na margem oeste da baía (Saraiva 2007; Nascimento 2007) foram explicadas pela diferença de técnica de coleta utilizada. Essa diferença indica que, apesar do crescimento populacional acelerado das últimas décadas a contribuição da ação antrópica no processo de acumulação de metais pesados na escala de toda a baía é recente e se intensificou nos últimos 7 anos.

A comparação dos resultados deste estudo com os dados anteriores de Nascimento (2007) e Saraiva (2007) também confirmam que o mecanismo principal de transporte dos metais para a margem oeste da baía é por material em suspensão a partir dos efluentes domésticos da cidade de Belém, com maior acumulação na parte sul, local de maior estreitamento da baía, devido ao efeito das marés na confluência com o rio Guamá.

REFERÊNCIAS

- Adriano, D. C. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer, New York.
- Adriano, D.C. 2001. *Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. New York: Springer;
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 1999. *Toxicological profile for lead*. Atlanta: Department of Health and Human Services, 587p. (Public Health Service).
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). 2005. *Public health assessment guidance manual*. Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Ahmed, F.; Bibi, M.H.; Monsur, M. H.; Ishiga, H. 2005. *Present environment and historic changes from the record of lake sediments, Dhaka City, Bangladesh*. Environ Geol (2005) 48: 25–36.
- Allègre, C.J. 2008. *Isotope Geology; translated by Christopher Sutcliffe*. Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 978-52186-228-8, 512 pages.
- Araújo, L. C. L. 2009. *Caracterização geoquímica e isotópica de Pb em sedimentos de fundo do rio Ariri e Igarapé Ananim (Belém-PA)*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia). Faculdade de Geologia, UFPA. 92p.
- Aswathanarayana, U. 1986. *Principle of Nuclear Geology*. India. A.A. Balkema, Rotterdam. 8-138.
- Bahia, V. E. 2003. *Estudo hidrogeológico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (aurá) e o lago água preta*. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém-PA, 2003. 117p.
- Baird, C. 2002. *Química Ambiental*. 2ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre.
- Belúcio, E.F. 1999. *Estudo da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do furo Maguari*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) - Faculdade de Geologia, Centro de Geociências, UFPA. 39p.
- Bollhöfer, A.; Rosman, K.J.R. 2000. *Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere*. Geochim Cosmochim Acta; 64:3251–62.
- Blaskett, D.R & Boxall, D. 1990. *Lead and Lead Alloys*. Ellis Horwood. 161 p.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. 1982. *Coletânea de pareceres sobre aplicação da legislação minerária*. V. II. Brasília: DNPM.

- Bricker, S.B. 1993. *The history of Cu, Pb and Zn inputs of Narragansett Bay, Rhode Island as recorded by salt-marsh sediments*. Estua; 16: 589–606.
- Burton, G. A. 2002. *Sediment quality criteria in use around the world* Limnology. The Japanese Society of Limnology; 3:65–75.
- Callahan, E. 1979. *The Basics of Biface Knapping in the Eastern Fluted Point Tradition: A Manual for Hintknappers and Lithic Analysts*. Archaeology of Eastern North America 7.
- Callender, E. 2011. *Heavy metals in the environment – historical trends em: Radioactive Geochronometry*. Holland, H.D; Turekian, K.K. Eds. Academic Press. Elsevier, 463.
- Carvalho, M. C. 2001. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do Pb e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no Lago Água Preta, região metropolitana de Belém – Pará*. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, UFPA. 93pag.
- Carvalho, Z. L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci – PA*. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências. UFPA. 84p.
- Casper, S.T.; Mehra, A.; Farago, M.E.; Gill, R.A. 2004. *Contamination of surface soils, river water and sediments by trace metals from copper processing industry in the Churnet River Valley, Staffordshire, UK*. Environmental Geochemistry and Health 26: 59–67.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001. *"Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo"* – CETESB.
- Chen, J., Tan, M., LI, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G., Li, Y. 2005. *A lead isotopic record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline*. Atmospheric Environment 39, 1245–1253.
- Cheng, H., Hu, Y., 2010. *Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review*. Environmental Pollution. Article in press.
- Choi, M.S.; Yi, H.I.; Yang, S.Y.; Lee, C.B.; Cha, H.J. 2007. *Identification of Pb sources in Yellow Sea sediments using stable Pb isotope ratios*. Marine Chemistry 107, 255–274.
- Coker, E.G.; Matthews, P.J. 1983. *Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture*. Water Sci. Tech., 15:209-225,.
- Cordeiro, C. A. 1987. *Estudo da Salinização no Estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro*. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém-PA. 109 p.
- Corrêa, J.A.M.; Pereira, K.R. 2002. *Estudo da dispersão de metais pesados nos sedimentos da orla norte de Belém/Pa*. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. 2002, 14, 79.

- Da Silva, E. M. 1997. *Concentrações de metais traços no terraço marinho de Jauá-Interlagos (Camaçari-Bahia)*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6., Salvador. Anais... Salvador: [s.n.]. p. 96-99.
- Davies-Colley, R.J.; Nelson, P.O.; Williamson, K.J. 1984. *Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases*. Environ. Sci. Technol., 18(7): 491.
- Delfino, I. B. *Geoquímica dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio maracanã, NE do Pará*. 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica), Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém-PA, 2006. 150p.
- Demori, J. 2008. *Análise histórica da contaminação por metais pesados na baía da Babitonga-SC*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí-SC. 94p.
- Dias, F.F.; Taddei, M.H.T.; Nascimento, S.M.; Lafon, J.M. 2010. *²¹⁰Pb geochronology of sediments from the Guama River and Guajara Bay in the Amazon region, Belem, Brazil*. Atoms for Peace: an International Journal, 3, 26.
- Dickin, A.L. 1997. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge. University Press, Cambridge. 425pag.
- Drever J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed. Prentice-Hall, New York.
- EIA/RIMA-SESAN. 1991. *Estudo de Impacto Ambiental Complexo de Destino Final de Resíduo Sólido da Região Metropolitana de Belém*. FADESP. V.1 e 2. 279p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS (EMBRAPA). 1997. *Manual de métodos de análises de solo*. 2ed. Rev. Atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 1997. 212p.
- Erel Y, Patterson, CC. 1994. *Leakage of industrial lead into the hydrocycle*. Geochim Cosmochim Acta;58:3289-3296.
- Ergin, M.; Saydam, C.; Bastürk, Ö.; Erdem, E.; Yörük, R. 1991. *Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horne Estuary and Izmit Bay) of the north-eastern Sea of Marmara*. Chemical Geology, 91, 269-285.
- Esteves, F. A. 1998 *Fundamentos de Limnologia*. FINEP.Ed Interciência. Rio de Janeiro. 575f.
- Farias, E. S.; Nascimento, F.S.; Ferreira, M.A.A. 1992. *Mapeamento da área Belém-Outeiro*. Estágio de campo III. Relatório Final. Belém, UFPA. 247f.
- Faure, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*, 2 ed. New York, Jonh Wiley & Sons. 589 p.
- Faure, G., Mesing, T. M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. New York, Jonh Wiley & Sons. 3ed. 928f.

- Fontenele, A. P. G. 2006. *Avaliação dos Processos de Deposição dos Metais Cádmio, Chumbo e Cobre por Águas de Chuva E Material Particulado*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. USP. 103f.
- Foster, I. D. L.; Charlesworth, S. H. 1996. *Heavy metal in the hydrological cycle: Trends and explanation*. *Hydrological Processes*, 10:227-261.
- Förstner, U.; Wittmann, G.T.W. 1983. *Metal pollution in the aquatic Environment*. Springer, Heidelberg, 486f.
- Fergusson, J. E. 1990. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects*. Pergamon, Oxford, 614pp.
- FUNDAÇÃO DE AMPARO À TECNOLOGIA DO MEIO AMBIENTE (FATMA). 1981. *Presença de metais pesados na bacia de Babitonga*. Santa Catarina: FATMA, p. 47-53. (Diagnostico Preliminar).
- Gaudette, H. E.; Flight, W. R.; Toner, L.; Folger, D. W. 1974. *An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments*. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44, p. 249-253
- Gaudette, H. E.; Lafon, J. M.; Macambira, M. J. B.; Moura, C. A.; Scheller, T. 1998. *Comparasion of single filament Pb evaporation/ionization zircon ages with conventional U-Pb results: exemples from Precambriam of Brazil*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, p. 351-363.
- Gioia, S. M. C. L. 2004. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em lagoa Feia-Go*. Tese de Doutorado, UnB, 146f.
- Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Tessler, M.; Dantas, E.L.; Campos, J.E.G.; Guimarães, E.M.; Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. *Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília—central Brazil*. *Science of the Total Environment* 356, 125– 142.
- Gomes, C.F. 1988. *Argilas. O que são e para que servem*. Lisboa, Calouste Gulbenkian. 205f.
- Gregório, A.M.S.; Mendes, A.C. 2009. *Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Para' River estuary (Guajara' Bay, Amazon)*. *Continental Shelf Research* 29, 609–618
- Grim, R. E. 1968. *Clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 596f.
- Harrison, F.L.; Bishop, D.J. 1984. *A review of the impact of copper released into freshwater environments*. UCRL-53488. National Technical Information Service, Springfield, Virginia.
- Harrison, R.M.; Mota S.J. 1996. *Introductory chemistry for the environmental sciences*. 2nd ed. *Environmental Chemistry Series* v. 7, Cambridge University Press, 373p.

- Hao, Y.; Guo, Z.; Yang, Z.; Fan, D.; Fang, M.; Li, X. 2008. *Tracking historical lead pollution in the coastal area adjacent to the Yangtze River Estuary using lead isotopic compositions*. Environmental Pollution 156, 1325–1331.
- Helland, A.; Aberg, G.; Skei, J. 2002. *Source dependent behaviour of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios*. Marine Chemistry 78 : 149– 169.
- Hinrichs, J.; Dellwig, O.; Brumsack, H.J. 2002. *Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin*. Appl Geochem;17:621–32.
- Hirao, Y.; Mabuchi, H.; Fukuda, E.; Tanaka, H.; Imamura, T.; Todoroki, H.; Kimura, K.; Matsumoto, E. 1986. *Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries*. Geochem. J. 20, 1–15.
- Holanda, N. S. 2010. *Comportamento de metais pesados e nutrientes nos sedimentos de fundo da baía do Guajará e baía do Marajó*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 100f.
- Ip, C.C.M.; Li, X.D.; Zhang, G.; Farmer, J.G.; Wai, O.W.H.; Li, Y.S. 2004. *Over one hundred years of trace metal fluxes in the sediments of the Peal River Estuary, South China*. Environmental Pollution 132, 157–172.
- Jain, C.K.; Ram, D. 1997. *Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the River Kali*. Water Res 31, 154–162.
- Jaworski, J.F.; Hutchinson, T.C.; Meema, K.M. 1987. *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*. [S.l.: s.n.], p 3-16.
- Kylander, M.E.; Klaminder, J.; Bindler, R.; Weiss, D.J. 2010. *Natural lead isotope variations in the atmosphere*. Earth and Planetary Science Letters, 290, 44.
- Kennish, M. J. 1998. *Pollution impacts on marine biotic communities*. CRC. Press LLC, Boca Raton, FL. 310p.
- Kesler, S. E. 1994. *Minerals resources, economics and the environment*. Macmillan College publishing company , Inc, New York. 391f.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrastny, V., Mihaljevic, M., 2008. *Lead isotopes in environmental sciences: a review*. Environmental International 34, 562–577.
- Lacerda, L. D.; Marins, R. V. 2006. *Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil*. Geochimica Brasiliensis, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 123-135.
- Lafon, J. M.; Nascimento, S. M.; Corrêa, J. A. M.; Babinski, M.; Dias, F. F.; Taddei, M. H. T. 2008. *Heavy metal distribution, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signature and ^{210}Pb geochronology of bottom sediments from the Guamá river and Guajará bay, Belém-PA-Brazil*. VI South American Symposium on Isotope Geology, Argentina.

- Lima, A. M. M.; Oliveira, L. L.; Fontinhas, R. L.; Lima, R. J. S. 2005. *Ilha do Marajó: revisão histórica, hidroclimatologia, bacias hidrográficas e propostas de gestão*. *Holos Environment* v. 5 n.1, 65f.
- Lima, E.A.R.; Siqueira, G.W.; Lima, W.N.; Mendes, A.S. 2004. *Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas*. *Geochimica Brasiliensis*. n.18(1), p.046-053.
- Linge, K.L.; Oldham, C.E. 2002. *Arsenic remobilisation in a shallow lake: The role of sediment resuspension*. *J Environ Quality* 31, 822–828.
- Li, Y.H. (2000). *A Compendium of Geochemistry*. Princeton University Press, Princeton.
- Loring, D. M.; Rantala, R. T. T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marina sediments and suspended particulate matter. *Eart – Science Riviews*, v.32, p.235-283.
- Mackay, D. 1991. *Multimedia environmental models: the fugacity approach*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA
- Malavolta, E. *Adubação e seu impacto ambiental*. São Paulo: Prodiqúmica Industria e Comércio Ltda., 1994. 153p.
- Mihaljevič M. Lead. 1999. In: Marshall C, Fairbridge R, editors. *Encyclopedia of Geochemistry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; p. 362–3.
- MINEROPAR, 2005. *Minerais do Paraná S.A. Geoquímica do solo- Horizonte B: Relatório final de projeto*. Curitiba. 2V.
- Monna, F.; Clauer, N.; Toukeridis, T.; Lancelot, J.R. 2000. *Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution*. *Appl Geochem*;15:1291– 305.
- Monna, F.; Hamer, K.; Lévêque, J.; Sauer, M. 2000a. *Lead isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany)*. *J Geochem Explor*;68:201–10.
- Moore, D. M.; Reynolds, JR. R. C. 1992. *X-ray diffraction and the analysis of clays minerals*. Oxford, Oxford: University Press. 332p.
- Moore, J.W., Ramamoorthy, S. 1984. *Heavy metals in natural waters*. New York: Springer-Verlag, 328p.
- Moraes, B. C.; Costa, J. M. N.; Costa, A. C.L.; Costa, M. H. 2005. *Variação espacial e temporal da precipitação no Estado do Pará*. *Acta Amazônia*, 35: 207-214
- Morales, G. P. 2002. *Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito de resíduos sólidos do Aurá – Belém-PA*. Tese de Doutorado, Centro de Geociências, UFPA. 249f.

- Moura, C. A. V.; Gaudette, H. E.; Carvalho, M. C.; Morales, G. P. 2004. *The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA)*. *Terrae*, 1(1):16-25.
- Murray, K. S.; Cauvet, D.; Lybeer, M. Thomas, J.C. 1999. *Environmental Science & Techno*, 33, 778.
- Nascimento, S.M. 2007. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará)*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 103f.
- Nascimento, S.; Lafon, J. M.; Corrêa, J. A. M.; Babinski, M.; Dias, F.F.; Taddei, M. H. T. 2011. (no prelo). *Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém - Pará)*.
- Neves, A.V.B. *Estudo Geofísico para a caracterização geológica e hidrogeológica da subsuperfície rasa em área de decomposição de rejeitos sólidos no Município de Barcarena*. 2002. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 102f.
- Oliveira, A. H. P. 1997. *Metais pesados nos arredores de depósitos de lixo de Belém, PA*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 124f.
- Oliveira, S. P. 2009. *Estudo da composição de Pb em organismos bentônicos, poliquetas e oligoquetas, da baía do Guajará e rio Guamá*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 92f.
- Oliveira, M.R. 2007. *Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais*. Tese de doutorado. Instituto de Geociências. UFMG. 172f.
- Oliveira, J.D.; Fava, F.H.; Valente, J.P.S.; Florentino, A.O.; Padilha, P.M. 2006. *Estudo da biodisponibilidade de Pb, Cu, Cr, Zn, Mn e Ni em amostras de sedimento do Ribeirão Lavapés, Botucatu-SP*. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- Paalman, M.A.A.; Van Der Weijden, C.H.; Loch, J.P.G. 1994. *Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major sea-water ions*. *Water Air Soil Pollut.* 73, 49–60.
- Paoliello, M.M.B.; De Capitani, E.M. 2005. *Environmental contamination and human exposure to lead in Brazil*. *Rev Environ Contam Toxicol.*; 184:59-96.
- Paoliello, M.M.B.; Chasin, A.A.M. 2001. *Ecotoxicologia do Chumbo e seus Compostos*. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol.3.
- Patterson, C.C. 1980. *Origin of lead pollution from developments in engineering technology*. In: *Lead in the human Environment*. Proc Natl Acad Sci U. S. A. Committee on lead in the human environment. Washington, DC, 275-88.

- Pereira, K. R. B. 2001. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém – PA*. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências. UFPA. 100f.
- Perwak, J. M.; Goyer, J.; Harris, G.; Scow, K. 1980. *Exposure and Risk Assessment for Trihalomethanes (Chloroform, Bromoform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane)*. (Final Report). EPS/440/4-81/018. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards.
- Pinheiro, R.V.L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA)*. Dissertação Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG, Universidade Federal do Pará, 159f.
- Piratoba Morales, G.; 2002. *Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito de resíduos sólidos do Aurá- Belém-PA*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Brasil.
- Quinágua, G. A. 2001. *Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solo para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso*. 2001. 164f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, São Paulo.
- Renberg, I.; Bränvall, M.L.; Bindler, R.; Emteryd, O. 2002. *Stable lead isotopes and lake sediments: a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history*. *Sci Total Environ*, 292:45–54.
- Ridgway, J.; shimmiel, G. 2002. *Estuaries as repositories of 276 historical contamination and their impact on shelf seas*. *Estuarine*. 277 Coastal and Shelf Science 55, 903–928
- Rieuwerts, J.; Farago, M.; Cikrt, M.; Bencko, V. 1999. *Heavy metal concentrations in and round households near a secondary lead smelter*. *Environ Monit Assess*, 58:317–35.
- Rodrigues, S. E. 1992. *Implantação da metodologia Pb-Pb em rocha total: exemplos de aplicação na província mineral de carajás (PA)*. Belém, 128f. Dissertação de Mestrado - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- Ruiz-Fernandez, A. C. 2003. *The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellon, lagoon complex, northwestern Mexico*. *Journal of Environmental Radioactivity*, v.69, n.1-2, p.129-14.
- Rosseti, D.F. 2001. *Late Cenozoic sedimentary Evolution in northeastern Pará, Brazil, Within the Context of Sea Level Changes*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 14, p. 77-89.
- Sallun, A. E. M.; Christofoletti, S. R.; Sallun Filho, W.; Amaral, R.; Sobrinho, J. M. A. 2010. *Argilominerais da aloformação Paranavaí (SP, PR E MS)*. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 29, n. 3, p. 311-319.
- Saulnier, I.; Mucci, A. 2000. *Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada*. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 191-210,

- Sauma Filho, M. 1996. *As águas subterrâneas de Belém e adjacentes: Influência da formação Pirabas e parâmetros físico-químicos para medidas de qualidade*. 128f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências, Belém
- Saraiva, A. L. L. 2007. *Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará – Belém (PA)*. Dissertação (Mestrado) – UFPA, Instituto de Geociências. 122f.
- Sauve, K.; Wang, G.; Rolli, M.; Jagow, R.; Kronberg, E.; Ribary, U.; Llinas, R. 1998. *Human gamma-brain activity covaries with cognitive temporal binding of somatosensory stimuli in sighted and blind subjects*. Soc Neurosci Abstr. 444.419;24:1128.
- Schettini, C.A.F. 2001. *Dinâmica de sedimentos finos no estuário do rio Itajaí-Açu-SC*. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências-UFRGS. 92f.
- Shubel, J.R.; Kennedy, V.S. 1984. *The estuary as a filter: na introduction*. In: Kennedy, V.S. (Ed.). *The stuary as a filter*. Academic Press, New York, p.1-11.
- Skinner, B. J. 1986. *Earth Resources*. Prentice-Hall, third edition, 166 p.
- Solomons, W.; Forstner, U. 1984. *Metals in the hidrocycle*. Berlin: Springer- Velag. 349p.
- Souza, S. R.; Oliveira, A. O.; Hartmann, C. 2008. Utilização do Testemunhador Russian Peat Borer no Saco do Martins e Arraial, Estuário da Laguna dos Patos: RS, Brasil. *Gravel*, 6(1):1-13.
- Steiger, R.H.; Jaeger, A.E. 1977. *Subcomission on Geochronology: convention on the use of decay constants in Geocnronology and Cosmochronology*. Contribution to the Geologic Time Scale. Studies in Geology, MFG, 6:67-71.
- Tatsumoto, M. T.; Patterson, C. C. 1963. *The concentration of common lead in some Atlantic and Mediterranean Waters and in snow*. Nature 199, 350–352.
- Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K. 1985. Lead, pp. 137-150. In *Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice*. CRC Press, Flórida.
- Turekian K. K. AND Wedepohl K. H. 1961. *Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust*. Bull. Geol. Soc. Am. 72, 175–192.
- Véron, A.; Flament, P.; Bertho, M.L.; Alleman, L.; Flegal, R.; Hamelin, B. 1999. *Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France*. Atmos Environ; 33:3377–88.
- Wang, W.; Liu, X.; Zhao, L.; Guo, D.; Tian, X.; Adams, F. 2006. *Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio*. Science of the Total Environment 364, 175–187.
- Warren, L. A.; Haack, E. A. 2001 Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater Environments. *Earth-Science Reviews*, 54 (4): 261-320

- Wedepohl, K. H. 1968. Chemical fractionation in the sedimentary environment. In: Ahrens, L. H. (ed.) *Origin and distribution of the elements*. New York: Pergamon Press, p. 999–1015.
- Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 59: 1217-1232.
- WHO. World Health Organization. 1989. *Environmental health criteria 85 – Lead – environmental aspects*. Geneva. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environmental Program, the international Labour Organization, and the World Health Organization. 106p.
- Zhang, W.; Feng, H.; Chang, J.; Qu, J.; Yu, L. 2008b. Lead (Pb) isotopes as a tracer of Pb origin in Yangtze River intertidal zone. *Chemical Geology*. 257–263.