



Universidade Federal do Pará



Faculdade de Oceanografia



Instituto de Geociências

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ELLERY HENRIQUE NASCIMENTO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb DOS
SEDIMENTOS DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO CAETÉ, BRAGANÇA,
NORDESTE DO PARÁ**

**GEOCIÊNCIAS
U F P A**

BELEM - PARÁ

JANEIRO - 2016

ELLERY HENRIQUE NASCIMENTO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb DOS
SEDIMENTOS DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO CAETÉ, BRAGANÇA, NORDESTE
DO PARÁ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Jean-Michel Lafon.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Walfir Martins e Souza Filho.

Belém

2016

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Silva, Ellery Henrique Nascimento da, 1990 -

Caracterização geoquímica e assinatura isotópica de Pb dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté, Bragança, Nordeste do Pará / Ellery Henrique Nascimento da Silva. – 2016.

86 f : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Jean-Michel Lafon

Coorientador: Pedro Walfir Martins e Souza Filho.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Oceanografia, Belém, 2016.

1. Estuários - Bragança (PA). 2. Chumbo-Isótopos-Bragança (PA). 3. Elementos traços. 4. Metais pesados – Caeté, Rio (PA) I. Título.

CDD 22 ed. 551.4609098115

ELLERY HENRIQUE NASCIMENTO DA SILVA


CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb DOS
SEDIMENTOS DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO CAETÉ, BRAGANÇA, NORDESTE
DO PARÁ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Oceanografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará – UFPA, em cumprimento as exigências para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.


Data de aprovação: 20/01/2016

Conceito: 8,0 (BOM)


Banca examinadora:



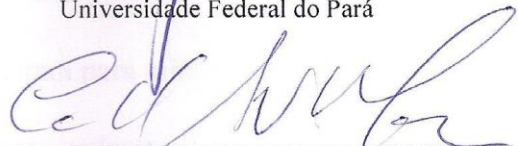
Prof. Jean-Michel Lafon – Orientador
Doutor em Geocronologia
Universidade Federal do Pará



Prof. Pedro Walfir Martins e Souza Filho – Coorientador
Doutor em Sensoriamento Remoto Geológico
Universidade Federal do Pará



Prof. José Augusto Martins Corrêa - Membro
Doutor em Geoquímica
Universidade Federal do Pará



Prof. Candido Augusto Veloso Moura - Membro
Doutor em Geocronologia
Universidade Federal do Pará

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Professores Jean-Michel Lafon e Pedro Walfir Martins e Souza Filho, pela orientação no desenvolvimento do presente trabalho.

À UFPA, ao Instituto de Geociências e à Faculdade de Oceanografia pela oportunidade de cursar e concluir este curso.

Ao professor Nils Asp (UFPA - Campus de Bragança) e seus alunos Vando Gomes e Glauber Santiago pelas amostragens no estuário do rio Caeté.

À técnica Iza Melo e doutoranda Elma Oliveira, pela grande ajuda no Laboratório de Geologia Isotópica – Pará-Iso.

Ao professor Marco Antônio Galarza Toro e técnico Jefferson Barbosa pelas medições das razões isotópicas de chumbo no espectrômetro de massa e por todos os ensinamentos para a utilização do Triton Plus (TIMS).

À doutora Samara Mescouto e mestrandas Rosileuda Souza pelas leituras das concentrações dos elementos no ICP-MS e estudo de adição e recuperação.

Ao professor José Augusto M. Corrêa por ceder espaço para as análises de Carbono Orgânico Total.

Ao professor Marcelo Cohen e Neuza Araújo, pelas análises granulométricas no Laboratório de Oceanografia Química.

Ao professor Rômulo Simões Angélica pelas análises mineralógicas e à Manu Cavalcante pela ajuda inestimável na interpretação dos difratogramas.

Ao técnico João Lopes Barbosa Filho (Seu Lopes), pela ajuda no Laboratório de Sedimentologia e Minerais Pesados.

Ao amigo Paulo Victor Magno, pela ajuda com os softwares Surfer e Sysgran.

À Edilena Risuenho pelas informações sobre as comunidades ao redor de Bragança.

A todos os outros professores aos quais contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos os amigos que fazem parte da minha vida, pois são de extrema importância em cada degrau da mesma.

RESUMO

Em ambientes fluviais, a composição de metais traços é largamente controlada pela composição das rochas, porém possíveis fontes antropogênicas podem também contribuir para a acumulação desses metais. Como consequência, os organismos aquáticos podem ser prejudicados. Suspeita-se que o estuário do rio Caeté, localizado no litoral nordeste do Pará, possa estar sendo afetado por fontes antropogênicas relacionadas à cidade de Bragança, o principal polo urbano ao longo do rio Caeté, 45 quilômetros adentro. Sendo assim, o presente estudo pretende avaliar os teores de Cu, Zn, Ni, Cr e Pb e razões isotópicas de chumbo dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté com o intuito de monitorar as contribuições antropogênicas possivelmente ligadas à população desta cidade. Além disso, este estudo pretende contribuir para a implementação de metodologia para análises de teores de elementos traços por ICP-MS quadrupolo no Laboratório de Geologia Isotópica do IG - UFPA. O estudo granulométrico com analisador de partículas a laser mostra que os sedimentos são predominantemente arenosos. Análises por difração de raios-X indicam que os principais argilominerais são caulinita, montmorilonita e illita. O valor médio de matéria orgânica, determinado em analisador de carbono orgânico, é 6,64%. No estudo de validação do método constatou-se que a metodologia empregada (espectrometria de massa - ICP-MS quadrupolo) para a obtenção dos teores de elementos pode ser utilizada em rotina para a maioria dos elementos testados, inclusive para 4 dos metais de interesse (Cu, Ni, Cr e Pb). Infelizmente, o Zn não foi aprovado no teste. Na porção interna do estuário, os teores de metais trocáveis (Cu: 8,07; Ni: 3,44; Cr: 9,57; Pb: 7,21 mg kg⁻¹), obtidos por lixiviação ácida com HNO₃*** (5N), são compatíveis com os teores naturais do rio Guamá, no sistema hidrográfico de Belém, ou são inferiores. Os valores de Ni, Cr e Pb apontam para uma geoquímica natural, mas o Cu pode indicar pequenas contribuições antropogênicas possivelmente relacionadas a agricultura em Bacuriteua. Os metais apresentam pouca ou nenhuma correlação com a matéria orgânica e os argilominerais e oxihidróxidos de Fe e Mn provavelmente são preponderantes na fixação destes elementos. Nos furos das Ostras (Cu: 9,9; Ni: 11,4; Cr: 47; Pb: 22,8 mg kg⁻¹) e da Estiva (Cu: 10,3; Ni: 9,2; Cr: 43; Pb: 23,7 mg kg⁻¹), situados na porção mais externa, na margem esquerda do estuário, os teores são mais elevados. Este incremento deve estar relacionado às maiores proporções de argila nos sedimentos de fundo destes locais. Os valores ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, determinados por espectrometria de massa por termoionização (TIMS), variam de 1,182 a 1,195. As assinaturas mais baixas são encontradas nas proximidades de Bragança (1,185) e vilas de Bacuriteua (1,184) e Juvêncio

(1,182) sugerindo contribuições antropogênicas associadas à atividade urbana. Ambas as amostras dos furos das Ostras (1,182 – 1,184) e da Estiva (1,184 - 1,186) aparentam sofrer influência antropogênica. Acredita-se que o background da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da região Bragantina aproxima-se do valor de 1,196 – 1,200 (background do sistema hidrográfico do Município de Belém). A combinação dos dados isotópicos $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ aponta para mais de uma fonte de contribuição antropogênica, porém, além dos derivados de petróleo (1,136 - 1,153), as assinaturas de tais fontes antropogênicas não são conhecidas.

Palavras-chave: Metais traços. Isótopos de chumbo. Contribuições antropogênicas. Estuário do rio Caeté. Nordeste do Pará.

ABSTRACT

In fluvial environments, trace-metals composition is mainly controlled by rocks composition, but possible anthropogenic sources may also contribute to the metal accumulation. In consequence of this, aquatic organisms may be injured. It is suspected that the Caeté river estuary, located at the northeast coast of Pará, may be affected by anthropogenic sources related to Bragança city, the main urban pole along the Caeté river, 45 kilometers inside. Thus, this research aims to assess the Cu, Zn, Ni, Cr and Pb concentrations and the lead isotope ratios in stream sediments from Caeté river estuary for monitoring anthropogenic contributions possibly related to the population of this city. In addition, the research aims to contribute for implementation of methodology for analyzing the trace-element concentrations by quadrupole ICP-MS at the Isotope Geology Laboratory (IG-UFGA). The granulometric analysis with laser particle size analyzer shows that the sediments are predominantly sandy. X-rays diffraction analysis indicates that the main clay minerals are kaolinite, montmorillonite and illite. The organic matter average value, determined with organic carbon analyzer, is 6.64 %. In the method validation study, it has been found that the employing methodology (mass spectrometry – quadrupole ICP-MS) for obtaining elements concentrations may be utilized routinely for almost tested elements, including 4 metals of interest (Cu, Ni, Cr and Pb). Unfortunately, Zn was not approved in test. In the inner portion of the estuary, the exchangeable metals concentrations (Cu: 8.07; Ni: 3.44; Cr: 9.57; Pb: 7.21 mg kg⁻¹), obtained by acid leaching with HNO₃*** (5N), are compatible with natural concentrations of Guamá river, in the hydrographic system of Belém or they are lower. Ni, Cr and Pb values point to natural geochemistry, but Cu may indicate little anthropogenic contributions likely related to agriculture in Bacuriteua Villa. Metals show low or no correlation with organic matter, so the clay minerals and Fe and Mn oxi-hydroxides are likely preponderant in elements fixation. In the Ostras (Cu: 9.9; Ni: 11.4; Cr: 47; Pb: 22.8 mg kg⁻¹) and Estiva (Cu: 10.3; Ni: 9.2; Cr: 43; Pb: 23.7 mg kg⁻¹) channels, placed on the outer portion, in the left margin of the estuary, the concentrations are higher. This increment may be related to the higher clay proportions in the stream sediments of these localities. The ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb values, determined by thermal-ionization mass spectrometry (TIMS), vary from 1.182 to 1.195. The lower signatures are found in the vicinities of Bragança (1.185) and Bacuriteua (1.184) and Juvêncio (1.182) villas, suggesting anthropogenic contributions associated to urban activity. Both samples from Ostras (1.182 - 1.184) and Estiva (1.184 - 1.186) channels appear to undergo anthropogenic influence. It is thought that ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb background of the Bragantina region is near the value

of 1.196 – 1.200 (hydrographic system of Belém city background). Combined $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic data points to more than one anthropogenic contribution source, but, in addition to petroleum derivatives (1.136 – 1.153), the signatures of this source are not known.

Key-words: Trace-metals. Lead isotopes. Anthropogenic contributions. Caeté river estuary. Northeastern Pará.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Localização do Estuário do Rio Caeté. Coordenadas em UTM, zona 23 (em Metros).....	18
Figura 2- Coluna estratigráfica da Zona Bragantina.....	20
Figura 3 - Domínios morfológicos e vegetação da Região Bragantina.....	21
Figura 4 - Bacia Hidrográfica do rio Caeté.....	22
Figura 5 - Potenciais fontes poluidoras na cidade de Bragança.....	25
Figura 6 - Pontos de amostragem de sedimentos de fundo do Estuário do Rio Caeté. Coordenadas em UTM, zona 23 (em metros).....	33
Figura 7 - Amostragem dos sedimentos de fundo com draga do tipo Van Veen no Estuário do rio Caeté.....	34
Figura 8 - Analisador de partículas a laser, da marca SHIMADZU, modelo SALD-2201.....	34
Figura 9 - Difrátômetro de Raios-X PANalytical X'Pert PRO.....	35
Figura 10 - Analisador de carbono orgânico ANALYTIKJENA, modelo MULTI N/C 2100S.....	36
Figura 11 - Espectrômetro de massa (ICP-MS) THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo iCAP Q.....	37
Figura 12 - Cromatografia de troca iônica em colunas de teflon.....	43
Figura 13 - Desenho esquemático de um espectrômetro de massa de alta resolução...	44
Figura 14 - Espectrômetro de massa da marca THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo TRITON PLUS.....	46
Figura 15 - Diagrama das análises granulométricas dos sedimentos de fundo da porção interna do estuário do rio Caeté e furos das Ostras (FDO) e da Estiva (FDE).....	48
Figura 16 - Diagramas de Shepard dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	48
Figura 17 – Diagrama de Pejrup dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	49
Figura 18 - Difrátograma de raios-X das amostras de sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	50

Figura 19 - Difratograma de raios-X das amostras de sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	50
Figura 20 - Porcentagens de matéria orgânica (MO) na fração silte e argila dos sedimentos de fundo da porção interna do estuário do rio Caeté.....	51
Figura 21 - Distribuição espacial das porcentagens de matéria orgânica (MO) na fração silte e argila dos sedimentos de fundo da porção interna do estuário do rio Caeté.....	51
Figura 22 - Concentrações de metais na fração trocável dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	54
Figura 23 – Concentrações de cobre na fração trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	55
Figura 24 - Carta da distribuição das concentrações de cobre trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	55
Figura 25 - Diagrama de correlação de cobre trocável e matéria orgânica na fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	55
Figura 26 - Concentrações de níquel na fração trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	56
Figura 27 - Carta da distribuição das concentrações de níquel trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	56
Figura 28 - Diagrama de correlação entre níquel trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.	56
Figura 29 - Concentrações de cromo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	57
Figura 30 - Carta da distribuição das concentrações de cromo, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	57
Figura 31 - Diagrama de correlação entre cromo trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	57
Figura 32 - Concentrações de chumbo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	59
Figura 33 - Carta da distribuição das concentrações de chumbo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	59
Figura 34 - Diagrama de correlação entre chumbo trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	59

Figura 35 - Distribuição das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos do estuário do rio Caeté, furo da Ostras (FDO) e furo da Estiva (FDE).....	60
Figura 36 - Diagrama de correlação entre razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e teores de chumbo trocável da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.....	60
Figura 37 - Diagrama de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para a fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté e furos da Estiva e das Ostras.....	62
Figura 38 – Assinatura isotópica de chumbo ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) dos últimos 6 mil anos.....	68
Figura 39 - Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Caeté e dos primeiros 12 centímetros dos sedimentos de testemunhos dos furos das Ostras e da Estiva.....	71
Figura 40 - Diagrama de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para a fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté, furos da Estiva e das Ostras, petróleo e seus derivados, e outros rios.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	ÁREA DE ESTUDO	17
3.1	Localização da área de estudo	17
3.2	Clima	17
3.3	Geologia regional	17
3.4	Geomorfologia	19
3.5	Vegetação	19
3.6	Hidrografia	22
3.7	Hidrodinâmica e salinidade do estuário do rio Caeté	23
3.8	Problemática ambiental	23
4	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS METAIS	26
4.1	Fontes naturais e antropogênicas de metais	26
4.1.1	Cobre.....	26
4.1.2	Níquel.....	26
4.1.3	Cromo.....	27
4.1.4	Zinco.....	27
4.1.5	Chumbo.....	28
4.2	Transporte e acumulação de metais no ambiente fluvial e estuarino	29
5	ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS COMO TRAÇADORES	31
5.1	Considerações isotópicas sobre o chumbo	31
5.2	Chumbo como traçador isotópico em sedimentos	32
6	METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	33
6.1	Coleta de amostras de sedimentos de fundo	33
6.2	Análises granulométricas e extração da fração fina	34
6.3	Análises mineralógicas	35
6.4	Análises geoquímicas	36
6.4.1	Determinação de matéria orgânica.....	36
6.4.2	Determinação das concentrações de elementos.....	36
6.4.2.1	Dissolução ácida parcial (lixiviação)	37

6.4.2.2	Princípios da espectrometria de massa (ICP-MS quadrupolo).....	38
6.4.2.3	Estudo de adição e recuperação.....	38
6.5	Análises isotópicas de Pb	42
6.5.1	Dissolução ácida parcial para análise isotópica de Pb.....	42
6.5.2	Separação cromatográfica do Pb.....	43
6.5.3	Princípios de espectrometria de massa de alta resolução (TIMS).....	44
6.5.4	Espectrometria de massa para a análise de Pb.....	45
6.6	Confecção de mapas, cartas e diagramas	46
7	RESULTADOS	47
7.1	Análise granulométrica	47
7.2	Análise mineralógica	50
7.3	Matéria orgânica	51
7.4	Concentrações de metais	52
7.4.1	Estudo de adição e recuperação.....	52
7.4.2	Concentrações de metais.....	53
7.4.2.1	Cobre.....	54
7.4.2.2	Níquel.....	54
7.4.2.3	Cromo.....	54
7.4.2.4	Chumbo.....	58
7.5	Assinatura isotópica de Pb	58
8	DISCUSSÕES	63
8.1	Distribuição das concentrações de metais	63
8.2	Composição isotópica de Pb	67
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
	REFERÊNCIAS	76
	APENDICES	81
	APENDICE A - TABELA 3 - PERCENTAGEM DOS VALORES RECUPERADOS NO ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO	82

1 INTRODUÇÃO

Os metais são elementos químicos, geralmente, com elevada capacidade de conduzir calor e eletricidade. São dúcteis, maleáveis, duros, brilhosos e apresentam alto ponto de fusão e ebulição (LIDE, 2005; MACLEAN; BLEDSOE, 1992). Alguns deles são de fundamental importância para a saúde de plantas e animais, porém em concentrações excessivas podem ser prejudiciais. Alguns destes elementos como o chumbo (Pb) apresentam elevada toxicidade, provocando danos a organismos mesmo em níveis relativamente baixos (BAIRD; CANN, 2011; MILLS, 1996; MELO, G.; MELO, V.; MELO, W., 2004).

A concentração de metais em ambientes fluviais é naturalmente controlada pela composição das rochas que compõem o sistema fluvial. A introdução destes elementos no ambiente aquático ocorre por meio dos processos de intemperismo das rochas (LIBES, 2009). Por outro lado, é notável o aumento dos níveis destes metais em consequência das atividades antropogênicas, como a mineração, atividades industriais, agricultura e geração de efluentes municipais (FÖRSTNER; WITTMANN, 1979, MELO, G.; MELO, V.; MELO, W., 2004; MUNIZ; OLIVEIRA-FILHO, 2006).

Em geral, os metais podem circular por diferentes compartimentos da natureza como rios, águas subterrâneas, oceanos e atmosfera (LIBES, 2009), no entanto os ambientes fluviais têm sido considerados a principal rota de dispersão dos metais-traços (MILLER; ORBOCK-MILLER, 2007¹ apud BIRD, 2011). Neste contexto, cerca de 30 a 99% dos metais transportados estão associados aos sedimentos e outras partículas (BIRD, 2011). Logo, o sedimento é um compartimento com grande potencial para sequestrar os metais dissolvidos na coluna d'água, podendo acumular elevadas concentrações destes contaminantes. Segundo Smith (1997), os sedimentos ainda são capazes de liberar novamente tais elementos de acordo com as características físico-químicas da água.

Como consequência, os organismos detritívoros que habitam os sedimentos (organismos bentônicos) são os primeiros a serem contaminados com estas concentrações anômalas dos metais. Assim, os níveis tróficos superiores (ex: peixes, aves e seres humanos) podem ser contaminados ao longo da teia trófica, podendo sofrer efeitos adversos que caracterizam a poluição. Em ambientes estuarinos, estes efeitos podem tomar maiores proporções, pois são considerados como sendo “(...) *os mais produtivos dos ecossistemas marinhos, já que tipicamente apresentam elevada biomassa de algas bentônicas, gramas marinhas, e fitoplâncton, e suportam grande número de peixes e aves*” (LALLI; PARSONS, 1997).

¹MILLER, J.R.; ORBOCK-MILLER, S.M. *Contaminated rivers: a geomorphological-geochemical approach to site assessment and remediation*. New York: Springer, 2007.

Considerando-se que “(...) o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida (...)” (CONAMA, 2005), há a necessidade da realização de estudos geoquímicos e isotópicos direcionados a metais potencialmente tóxicos associados aos sedimentos de corpos hídricos ao redor dos quais se situam grandes populações, indústrias, atividades agrárias e de mineração.

No Estado do Pará, boa parte destas pesquisas vem sendo desenvolvida na capital, Belém, e arredores. Como exemplo pode-se destacar os estudos dos teores de metais nos sedimentos das vias de drenagem de Belém (MAZZEO, 1991), no rio Guamá e baía de Guajará (CARVALHO, 2002; NASCIMENTO, 2007; PEREIRA, 2001) e das composições isotópicas de Pb no lago água preta (CARVALHO, 2001), rio Guamá e baía de Guajará (SANTOS et al., 2012) e na Região Metropolitana de Belém (MOURA et al., 2004).

No estuário do rio Caeté, localizado na Zona Bragantina, litoral Nordeste do Pará, estas pesquisas estão em desenvolvimento, entretanto, são direcionadas à porção mais externa do estuário, mais precisamente em sedimentos dos furos das Ostras (FDO) e da Estiva (FDE). Tais dados foram obtidos pela doutoranda Elma Costa Oliveira (Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA) e ainda são inéditos. Os valores relativamente baixos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na fração trocável dos sedimentos de fundo destes furos (FDO: 1,184 - 1,186; FDE: 1,182- 1,184), em relação a um valor de background natural estimado em torno de 1,196 para o sistema hídrico da região de Belém (SANTOS et al. 2012), sugerem uma possível contaminação no estuário.

Um dos fatores possivelmente responsável por estes valores anômalos seria a população do município de Bragança, situado à margem do estuário, já que os efluentes domésticos constituem uma das principais fontes de metais para o meio aquático (FÖRSTNER; WITTMANN, 1979). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2010), o município cresceu de 93.779 habitantes, no ano de 2000, para 113.227, em 2010, o que representa um crescimento de aproximadamente 21% em 10 anos.

Sendo assim, o presente trabalho propõe caracterizar geoquímica e isotopicamente (Pb) a fração trocável dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté em sua porção mais interiorana, incluindo a área de Bragança, investigando uma possível contaminação por metais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo identificar as características mineralógicas, geoquímicas e isotópicas dos sedimentos de fundo do estuário rio Caeté e verificar eventual contaminação, possivelmente relacionada a uma contribuição antropogênica da área urbana de Bragança, por meio da avaliação dos teores de Cu, Cr, Zn, Ni, Pb e isótopos de Pb.

2.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral do trabalho foi necessário:

- Determinar a granulometria e identificar os principais argilominerais nos sedimentos do estuário;
- Determinar o percentual de matéria orgânica nos sedimentos;
- Avaliar os teores de Cu, Cr, Zn, Ni, Pb na fração trocável dos sedimentos superficiais de fundo e avaliar a confiabilidade destes dados;
- Identificar as assinaturas isotópicas do Pb trocável nos sedimentos de fundo do estuário e compará-las com valores naturais e antropogênicos.

Em complemento, como objetivo técnico específico, foi necessário:

- Contribuir para a implementação de metodologia para a quantificação de teores de elementos em matrizes de interesse (rochas, sedimentos e água) no Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 Localização da área de estudo

O estuário do rio Caeté está inserido na bacia costeira Bragança-Viseu na região litorânea do nordeste do Pará. Mais especificamente, situa-se na planície costeira bragantina a cerca de 200 km da capital, Belém. À sua margem situa-se a cidade de Bragança (303290 m E, 9883099 m S, zona 23 - UTM) (Figura 1).

3.2 Clima

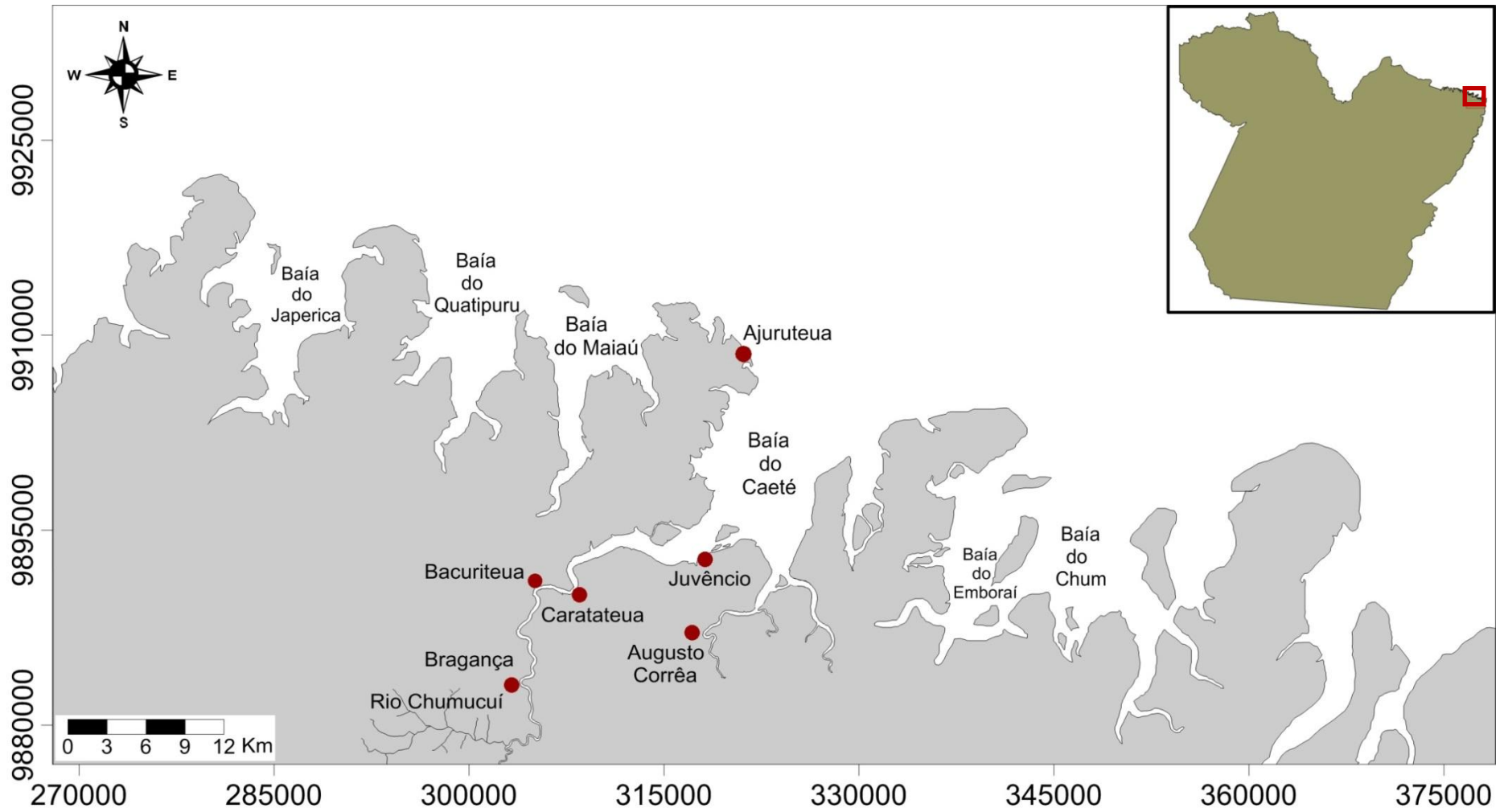
O clima na área de estudo (tendo como referência a cidade de Belém) é classificado como quente e úmido com temperaturas altas (mínima de 22,9 °C e máxima de 31,9 °C). Os totais anuais pluviométricos oscilam de 2.187,6 mm a 3.890,0 mm e a média anual de chuvas é de 2990,0 mm (PACHECO; BASTOS, 2004). Não há repartição muito uniforme no regime de chuvas, somente uma redução mensal das mesmas a partir do mês de março, atingindo o mínimo de pluviosidade por volta de agosto.

3.3 Geologia regional

A geologia regional é representada por três sequências deposicionais (A, B e C). A sequência A é composta pela Formação Pirabas (calcários cinzas e amarelados intercalados com lamitos, de cor acinzentada a preta, e arenitos calcários - Neo-Oligoceno/Eomioceno) interdigitada com a porção inferior da Formação Barreiras (lamitos e arenitos de cor variegada). A sequência B é representada por lamitos, arenitos e por uma pequena parte de conglomerados das porções média e superior do Grupo Barreiras. De forma geral, as idades dos sedimentos do Grupo Barreiras variam do Meso a Neomioceno. Por fim, a sequência C corresponde aos sedimentos Pós-Barreiras (ROSSETTI, 2001, 2006) (Figura 2).

Na rodovia PA-324, que liga Capanema a Salinópolis (zona Bragantina), os sedimentos Pós-Barreiras apresentam idade de 26.000 (\pm 3.000) anos AP. São areias amarelo-alaranjadas, podendo ser levemente avermelhadas. No topo ainda encontram-se areias brancas (TATUME et al., 2008).

Figura 1- Localização do estuário do rio Caeté. Coordenadas em UTM, zona 23 (em metros).



Fonte: do autor.

Na região ainda são encontrados alguns afloramentos de rochas do embasamento cristalino pré-cambriano como a Suíte Intrusiva Tracuateua (monzogranitos e sienogranitos: 2091 ± 5 Ma e 2086 ± 10 Ma) relativamente próxima à Bragança. Adentrando um pouco mais o continente situam-se os granitos Ourém (monzogranitos: 2011 - 1840 Ma), Ney Peixoto (sienogranitos: 549 ± 4 Ma), Jonasa (granodioritos e granitos: 2061 ± 8 Ma) e Cantão (monsogranitos: 2159 ± 13 Ma). Além dos afloramentos, na cidade de Santa Luzia situa-se a Formação Rio Piritoró (filitos quartzosos e carbonosos, quartzitos, silitos, argilitos e grauvacas) (CPRM, 2008).

3.4 Geomorfologia

Segundo Souza Filho e El-Robrini (1996), a região Bragantina apresenta planalto e planície costeira (Figura 3a). O planalto costeiro é representado por sedimentos do Grupo Barreiras. A Planície Costeira Bragantina é subdividida em três domínios morfológicos:


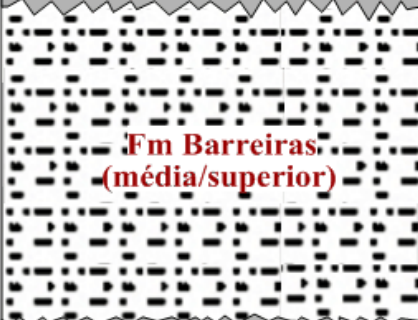

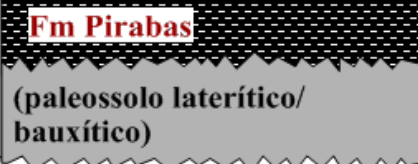
- a) Planície Aluvial: possui área de cerca de 31 km² e sua extensão vai desde o limite da planície estuarina (onde se tem o limite da maré), próximo a Bragança, estendendo-se ao sul. Este domínio morfológico é constituído pelo canal fluvial do rio Caeté (canal meandrante), a planície de inundação (região com sedimentos finos) e os diques marginais;
- b) Planície Estuarina: possui área de 462 km², tendo como limites a planície aluvial (ao sul) e a faixa onde os processos marinhos são predominantes (ao norte). A planície estuarina é composta pelo canal estuarino do rio Caeté, por canais de maré (que recortam a planície costeira possuindo largura máxima de 100 m com substratos lamosos, adentrando o continente, e arenosos, em direção à costa) e planície de inundação;
- c) Planície Costeira: possui área de 615.7 km² e é representada por pântanos salinos, manguezais, cheniers, planície arenosa, dunas costeiras e praias.

3.5 Vegetação

Nos alto médio curso do rio Caeté, as áreas de Terra Firme são representadas por Floresta Secundária em vários estágios de regeneração. Nas planícies aluviais ocorrem as Florestas de Várzeas (vegetação herbácea como a *Eleucharias* sp.). Nas regiões litorâneas e semi-litorâneas o predomínio é dos mangues, que são constituídos pelas espécies *Rhizophora mangle* e *Avicennia nítida*, porém ainda podem ser encontradas gramíneas e

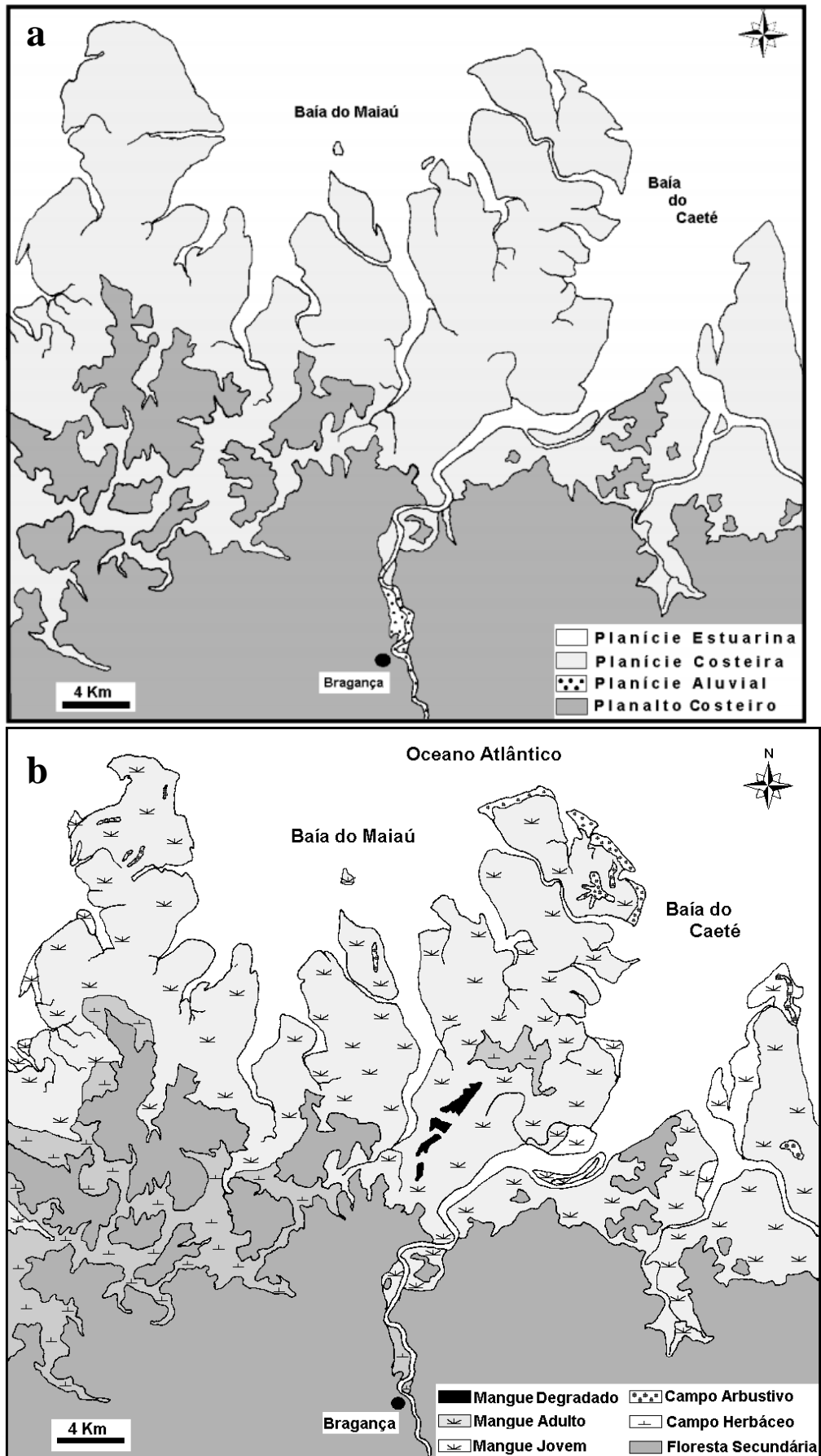
palmeiras. O Planalto Costeiro é recoberto por floresta secundária, que sucede a floresta densa dos baixos platôs da região Pará/Maranhão (LIMA et al., 2011; SOUZA FILHO; EL-ROBRINI, 1996) (Figura 3b).

Figura 2- Coluna estratigráfica da Zona Bragantina.

IDADE	UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA		ESTRATIGRAFIA
			ZONA BRAGANTINA
			ROSSETI (2001)
PLIOCENO/ QUATERNÁRIO	<p>Pós-Barreiras</p> 		C
MIOCENO	SUP	(paleossolo laterítico)	SB3
	MÉDIO	<p>Fm Barreiras (média/superior)</p> 	B
	INFERIOR	<p>Fm Barreiras (inferior)</p> 	SB2
OLIGOCENO SUPERIOR	<p>Fm Pirabas</p> <p>(paleossolo laterítico/ bauxítico)</p> 		SB1

Fonte: Modificado de Rossetti, Góes e Souza (2001).

Figura 3 – Domínios morfológicos e vegetação da Região Bragantina.

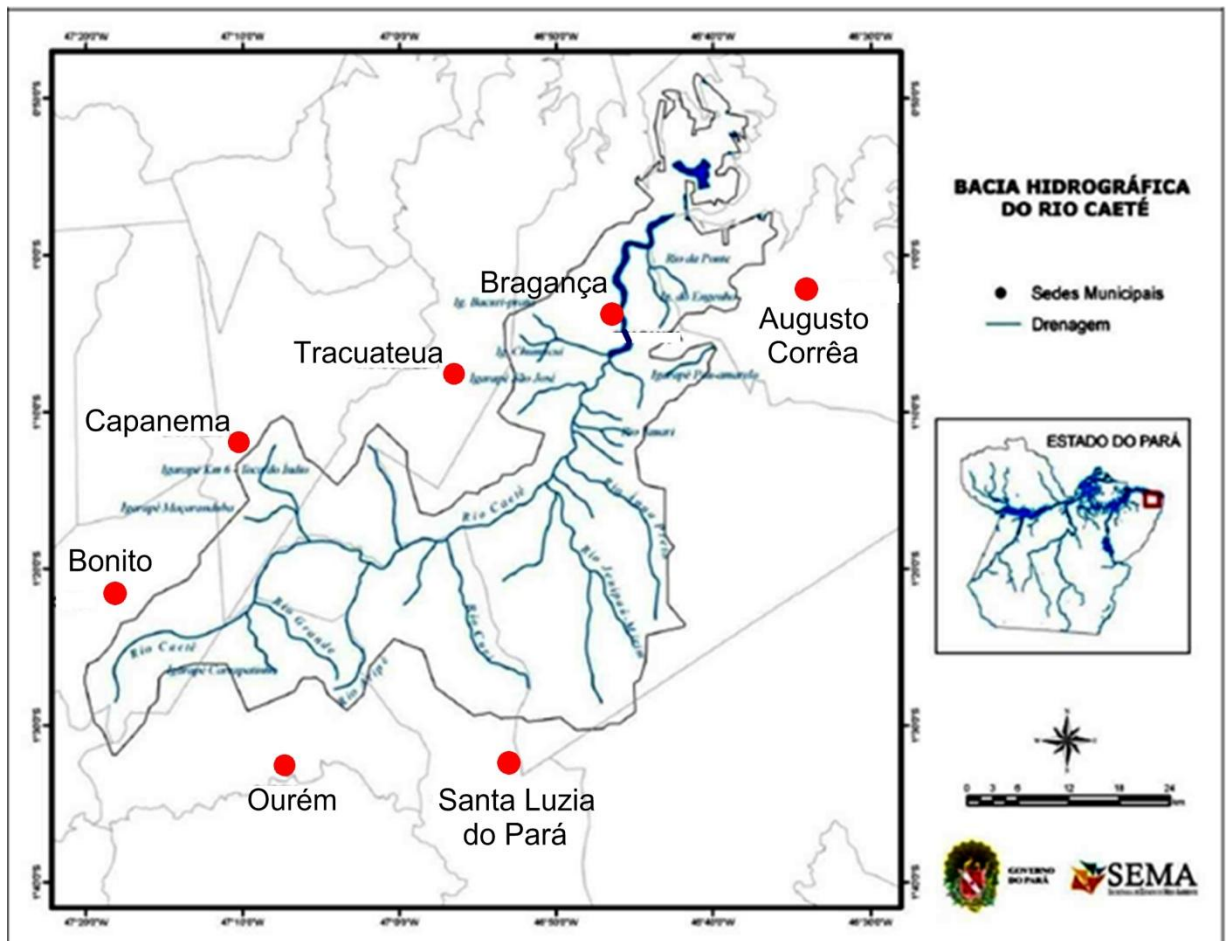


Fonte: Souza Filho e El-Robrini (1996).

3.6 Hidrografia

A bacia do rio Caeté está inserida na Região Hidrográfica Costa Atlântica Nordeste. Como mostra a figura 4 tem suas nascentes próximas ao município de Bonito estendendo-se até próximo do município de Augusto Corrêa. Esta bacia drena em parte de sete municípios (Bonito, Ourém, Capanema, Santa Luzia do Pará, Tracuateua, Bragança e Augusto Corrêa) (GORAYEB; LOMBARDO; PEREIRA, 2009; LIMA et al., 2011; SANTOS et al., 2011). Assumindo-se a área de drenagem da bacia e a taxa de precipitação, Cavalcante Segundo (2007) estimou a descarga mensal de água doce, tendo como resultado $161 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o período chuvoso e $2,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o menos chuvoso.

Figura 4 - Bacia Hidrográfica do rio Caeté.



Fonte: Modificado de LIMA et al. (2011).

3.7 Hidrodinâmica e salinidade do estuário do rio Caeté

O estuário do rio Caeté mostra-se altamente dinâmico apresentando macromaré semidiurna. Quanto ao grau de mistura, varia entre parcialmente misturado com alta estratificação e parcialmente misturado sem estratificação vertical (ABREU, 2008; CAVALCANTE SEGUNDO, 2007). Cavalcante Segundo (op. cit.) estudou o estuário do rio Caeté em 2001 e 2004 e apresentou os seguintes resultados:

1. Em Bacuriteua (na porção interna do estuário), a altura média da maré foi aproximadamente 4,3 m (sizígia: 4,8 m; quadratura: 3,7 m). A salinidade é verticalmente homogênea com valores mínimo e máximo de 0 e 4,5, respectivamente. A temperatura da água variou entre 25,9 e 28,8°C. A velocidade máxima de enchente mediu aproximadamente $-1,3 \text{ m s}^{-1}$ e a vazante $1,2 \text{ m s}^{-1}$. Esta porção do estuário é classificada como do Tipo 2a (parcialmente misturado e fracamente estratificado), sendo pouco influenciada por águas costeiras, provavelmente devido à geometria do canal e da descarga fluvial.
2. Em Juvêncio e Ajuruteua os valores de salinidade variaram de 6 a 20 e de 15 a 25, respectivamente. Os valores mais elevados em Juvêncio indicam intrusões de água costeira e as correntes de enchente e vazante variam entre -1 m s^{-1} e 1 m s^{-1} . Em Ajuruteua as velocidades de corrente variam entre $-1,4$ e $0,9 \text{ m.s}^{-1}$. As temperaturas foram bem similares entre as duas estações (de 27,5 a 29,3°C para Juvêncio e de 27,7 a 29,3°C para Ajuruteua). As duas estações são classificadas como sendo do Tipo 2b (parcialmente misturado e altamente estratificado).

Sendo assim, tais valores de salinidade indicam que as águas da área de estudo variam de doce (de 0 a 0,5) a salobra (0,5 a 30) segundo as definições da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005).

3.8 Problemática ambiental

Segundo Santos et al. (2011), de acordo com a percepção social local a bacia do rio Caeté apresenta as seguintes problemáticas:

- Balneários instalados nas proximidades dos rios;
- Destruição das matas ciliares e assoreamento;
- Habitação nas proximidades dos rios;
- Despejo de esgoto sem nenhum tratamento nos rios;

- Despejo de resíduos de manutenção dos barcos diretamente nos rios;
- Despejo de resíduos sólidos;
- Despejo de resíduos industriais (dendê);
- Ocorrência de barramentos devido à construção de estradas;
- Despejo de resíduos industriais (mandioca e malva);
- Lixão nas proximidades dos rios como o Chumucuí de onde é captada a água de Bragança;
- Uso indiscriminado de herbicidas e inseticidas, entre outros problemas.

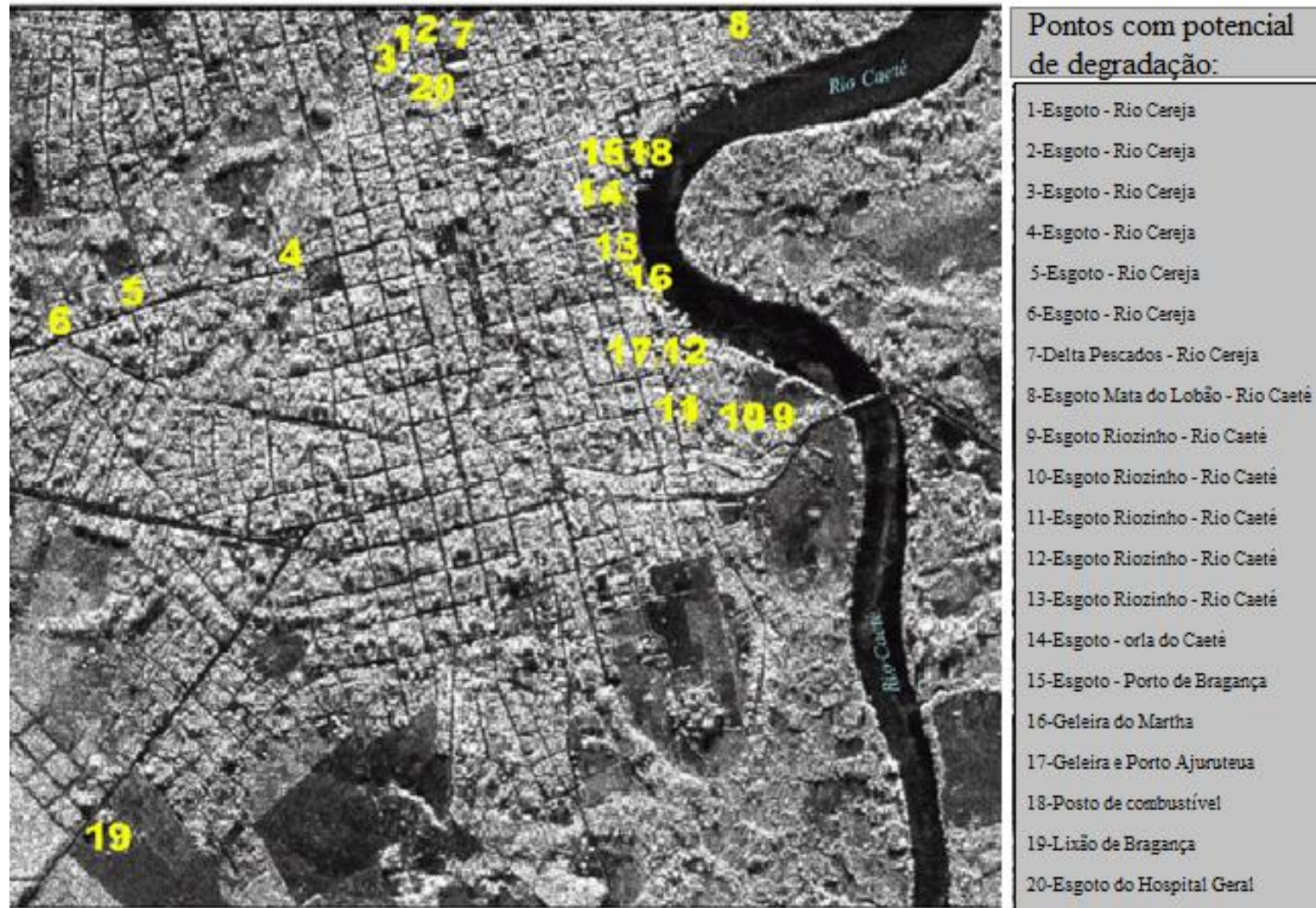
Estudo realizado por Gorayeb, Lombardo e Pereira (2009) mostrou que as principais fontes com potencial de poluição para a bacia do rio Caeté estão relacionadas aos municípios de Bragança e Santa Luzia do Pará, já que são as áreas mais urbanizadas. A poluição é decorrente da pouca infraestrutura e saneamento, podendo ser observada por:

- Disposição dos resíduos sólidos a céu aberto e incineração dos mesmos;
- Inexistência de sistemas de esgotamento sanitário com tratamento dos efluentes domésticos, industriais, hospitalares e de matadouros públicos;
- Descarga da lavagem dos filtros e decantadores da Estação de Tratamento de Água (ETA) de Bragança, no manancial de abastecimento. É utilizado sulfato de alumínio no processo de floculação;
- Ausência de medidas de controle ambiental dos postos de combustível situados às margens do rio Caeté.

Outras fontes de poluição ainda podem ser encontradas ao longo do rio Caeté, tais como carvoarias rústicas (GORAYEB; LOMBARDO; PEREIRA, op cit.). Estes focos de poluição degradam o ambiente, podendo acarretar em prejuízo a saúde humana. A figura 5 mostra as principais potenciais fontes poluidoras da cidade de Bragança.

Além disso, segundo Silva, Costa e Pereira (2006), na Vila de Bacuriteua havia cerca de 2900 pessoas. Não há sistema de tratamento de esgoto e nem todo esgoto é canalizado. O sistema de coleta de lixo é inexistente e, devido a esta problemática, os resíduos sólidos e líquidos são diretamente despejados na orla do estuário e manguezais. A principal atividade é a pesca, existindo pequenas indústrias de processamento de peixes. Outra atividade expressiva na vila é a agricultura.

Figura 5 - Potenciais fontes poluidoras na cidade de Bragança.



Fonte: Gorayeb, Lombardo e Pereira (2009).

4 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS METAIS

4.1 Fontes naturais e antropogênicas de metais

Os metais podem ter origem natural ou antropogênica. O intemperismo das rochas é o principal mecanismo natural de liberação de metais para o ambiente. Além desta fonte, a origem dos metais envolve as atividades antrópicas (utilização de fertilizantes, pesticidas e água de irrigação contaminada, processos de tratamento industrial de minérios e metais, o consumo de metais e materiais contendo metais, queima de combustíveis fósseis, bem como a lixiviação de lixo), além de excrementos animais e humanos (GARBARINO et al., 1995; LIBES, 2009; NASCIMENTO, 2007; TAVARES; CARVALHO, 1992).

4.1.1 Cobre

O cobre (Cu) é um metal avermelhado, possui número atômico 29, peso atômico 63,546 e densidade $8,96 \text{ g cm}^{-3}$. Seu raio iônico varia entre 0,46 e 0,77 Å. Possui três valências, +1, +2 e +3 (LIDE, 2005; SHANNON, 1976).

Está presente em todas as rochas da crosta terrestre, com concentrações que variam de 100 a 200 mg kg^{-1} em rochas básicas, de 10 a 20 mg kg^{-1} em rochas ácidas (granitos), de 30 a 40 mg kg^{-1} em rochas metamórficas (xistos) e sedimentares (argilas) e de 3 a 15 mg kg^{-1} em arenitos, areias e calcários (MALAVOLTA, 1994). É encontrado em carbonatos como a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$) e a azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), em óxidos como a cuprita (CuO_2) e em sulfetos como a calcopirita (CuFeS_2) e a bornita (Cu_5FeS_4) (LIDE, 2005).

Um dos principais usos do cobre ocorre na indústria elétrica, podendo ainda ser utilizado na fabricação de latão, bronze, moedas, pesticidas para a agricultura e em métodos de purificação de água eliminando algas, entre diversas outras utilidades (LIDE, 2005).

4.1.2 Níquel

O níquel (Ni) é um metal branco prateado. Possui número atômico 28, peso atômico 58,6934, densidade $8,90 \text{ g cm}^{-3}$. Pode ter valências 0, +1, +2 e +3 e seu raio iônico varia de 0,48 a 0,69 Å (LIDE, 2005; SHANNON, 1976).

Na crosta terrestre quase todas as rochas apresentam Ni. As rochas ultramáficas apresentam concentrações de aproximadamente 2000 mg kg^{-1} , enquanto que nos basaltos estes teores são de 145 mg kg^{-1} . Nos granitos variam de 4,5 a 15 mg kg^{-1} . Em arenitos as concentrações giram em torno de 2 mg kg^{-1} . Em xistos e rochas carbonáticas tais valores são

de 68 e 20 mg kg⁻¹, respectivamente (FAURE, 1998). Este metal está presente em minerais como a pentlandita e pirrotita (LIDE, 2005).

O Ni é um dos metais que compõem o aço inoxidável e outras ligas metálicas anticorrosivas. É utilizado na fabricação de moedas, cofres anti-roubo, cerâmicas e pode ser adicionado à vidros para dar a cor verde. Também tem efeito carcinogênico quando na forma de vapor ou poeira de sulfeto de níquel (LIDE, 2005).

4.1.3 Cromo

O cromo (Cr) é um metal de coloração cinza-aço, é brilhoso e duro. Possui número atômico 24, peso atômico 51,9961, densidade 7,15 g cm⁻³. Os raios iônicos variam entre 0,26 e 0,80 Å, já as valências mais comuns são +2, +3 e +6 (LIDE, 2005; SHANNON, 1976). Em águas naturais, o Cr também pode ser encontrado na forma de oxihidróxidos como Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₂²⁺, Cr(OH)₃⁰ e Cr(OH)₄⁻ (MACLEAN; BLEDSOE, 1992).

Está presente em todas as rochas da crosta terrestre. As concentrações em rochas ultramáficas giram em torno de 1800 mg kg⁻¹. Em basaltos sua concentração é de aproximadamente 185 mg kg⁻¹ e em granitos varia de 4,1 a 22 mg kg⁻¹. Os xistos apresentam concentrações de cerca de 90 mg kg⁻¹, enquanto que nos arenitos tal valor é 35 mg kg⁻¹ e em rochas carbonáticas aproximadamente 11 mg kg⁻¹ (FAURE, 1998). De acordo com Lide (2005), o Cr é encontrado principalmente na cromita (FeCr₂O₄).

É utilizado na fabricação de aço e outras ligas, em vidros para deixá-los com cor verde esmeralda e também na indústria têxtil. É um elemento-traço essencial para os humanos, apesar de ser tóxico e ter potencial carcinogênico em determinadas concentrações (LIDE, 2005).

4.1.4 Zinco

O zinco (Zn) é um metal branco azulado e brilhoso. É quebradiço em temperaturas normais, porém maleável entre 100 e 150°C. Possui número atômico 30, peso atômico 65,409 e densidade 7,14 g cm⁻³. Pode ser encontrado na forma Zn⁺² e seus raios iônicos podem variar entre 0,60 e 0,90 Å (LIDE, 2005; SHANNON, 1976).

Este metal pode ser encontrado em quase todas as rochas da crosta terrestre com teores de 40 mg kg⁻¹ em rochas ultramáficas, 118 mg kg⁻¹ em basaltos, de 39 a 60 mg kg⁻¹ em granitos, 95 mg kg⁻¹ em xistos, 16 mg kg⁻¹ em arenitos e 20 mg kg⁻¹ em rochas carbonáticas (FAURE, 1998). O Zn pode ser encontrado em minas de esfalerita ou blenda (sulfeto),

esmitsonita (carbonato), calamina (silicato), e franklinita (zinco, manganês e óxido de ferro) (LIDE, 2005).

É empregado em diversas ligas metálicas, sendo que algumas delas são a prata alemã, o latão, o bronze comercial e alguns tipos de soldas. É muito utilizado nas indústrias de hardware, automotiva e elétrica. O Zinco não é considerado tóxico e é um elemento essencial no início do crescimento de humanos e animais (LIDE, 2005).

4.1.5 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal cujas principais características físico-químicas são: número atômico igual a 82; peso atômico 207,2; ponto de fusão: 327,46°C; ponto de ebulição: 1749°C; densidade 11,3 g.cm⁻³. Pode ter valência +2 ou +4 e seu raio iônico varia de 0,65 a 1,49 Å. Possui cor branca azulada, é brilhoso e conduz pouca eletricidade. É encontrado em minerais como a galena (PbS), anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃), e mínio (Pb₃O₄) (LIDE, 2005; SHANNON, 1976).

O Pb está presente em todas as rochas da crosta terrestre com teores que variam de acordo com o tipo de rocha. As rochas ultramáficas possuem concentrações baixas, em torno de 0,5 mg kg⁻¹. Os basaltos apresentam teor de 7 mg kg⁻¹, enquanto que os granitos apresentam variações de 15 a 19 mg kg⁻¹. Os xistos possuem concentrações de aproximadamente 20 mg kg⁻¹, os arenitos 7 mg kg⁻¹ e as rochas carbonáticas 9 mg kg⁻¹ (FAURE, 1998).

A introdução do chumbo antropogênico no ambiente, segundo Komárek et al. (2008) e Bird (2011), pode ocorrer através do(a): produção (incluindo a mineração e fundição), uso (baterias, pigmentos, cerâmicas, plásticos e outros compostos que contêm chumbo), reciclagem, queima de combustíveis fósseis (carvão e gasolina), uso de fertilizantes minerais, esgoto, incineração de resíduos, e outras fontes.

Como revisado por Komárek (2008), as emissões de Pb aumentaram mais ainda no início do século XX com as atividades industriais emergentes. A partir dos anos 1940, o Pb foi introduzido à gasolina, sendo utilizado como aditivo antidetonante. Nos anos 1960 e 1970 a gasolina aditivada com chumbo tornou-se a principal fonte de poluição atmosférica desse metal. De acordo com Wolff e Suttie (1994² apud, BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000), no Brasil, o Pb tetra-etil foi gradualmente sendo eliminado da gasolina durante a década de 80. Posteriormente, com a redução da utilização do Pb na gasolina, os processos industriais começaram a ganhar mais importância na poluição atmosférica global relacionada a este metal (KOMÁREK, 2008).

²WOLFF E. W.; SUTTIE D. Antarctic snow record of Southern Hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.*, v.21, p.781-784, 1994.

4.2 Transporte e acumulação de metais no ambiente fluvial e estuarino

Os metais podem ser transportados por rios, águas subterrâneas, oceanos e pela atmosfera. Na atmosfera, alguns deles estão presentes na forma gasosa, tal como o Pb, podendo se dissolver na água da chuva, ou precipitar na forma de aerossóis (LIBES, 2009). Neste ambiente, o tempo médio de residência de aerossóis ricos em chumbo é de aproximadamente 10 dias.

No meio aquático, os metais-traços são transportados principalmente na forma de complexos químicos. Um complexo é uma espécie formada devido à associação de um cátion e um ligante (ânion ou molécula neutra). Quanto mais salina a água, mais íons encontram-se na forma de complexos (especialmente íons multivalentes) e os minerais tendem a ser mais solúveis (LANGMUIR, 1997). Nos rios, segundo Bird (2011), cerca de 30 a 99% dos metais transportados estão associados aos sedimentos e outras partículas.

De forma geral, as reações de sorção dependem de alguns fatores como: 1) o pH da solução; 2) a identidade e a concentração do sorvato (ex: algum íon metálico); 3) a presença de outros sorvatos competitivos; 4) a formação de complexos da solução; 5) a composição do sorvente (compostos aos quais os sorvatos podem se ligar); 6) e a concentração dos sítios de ligação presentes na superfície do sorvente. Contudo, o pH é o principal agente controlador sobre os metais (SMITH, 1997).

No ambiente estuarino, na fração fina dos sedimentos oxidados, os principais sorventes aos quais os metais podem se ligar são os óxidos hidratados de ferro, manganês e alumínio, matéria orgânica (MO)³, carbonatos e os minerais aluminossilicatos (LUOMA; DAVIS, 1983; MACLEAN; BLEDSOE, 1992). Os metais podem ser adsorvidos aos argilominerais, pois as superfícies das argilas possuem geralmente cargas altamente negativas (LANGMUIR, 1997).

Segundo Luoma e Davis (1983), a capacidade de ligação dos óxidos de manganês hidratados é similar a do oxihidróxido de ferro amorfo, porém substancialmente maior que a capacidade dos óxidos de ferro cristalino (ex: goetita). A capacidade de ligação da matéria orgânica é muito variável, pois varia de acordo com a sua composição. A composição da MO difere entre os estuários, tornando-se difícil generalizar as propriedades químicas da mesma nos sedimentos. Entre os minerais aluminossilicatos a capacidade de ligação também é variável e é determinada através de métodos de troca catiônica como mostrado na tabela 1. Os

³A matéria orgânica compreende a produção primária autóctone, os microrganismos e seus exsudatos e o material alóctone proveniente do ambiente terrestre (LUOMA; DAVIS, 1983).

carbonatos e areias possuem pequenas áreas de superfícies específicas, o que reduz suas capacidades de ligação (LUOMA; DAVIS, 1983).

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica em argilominerais.

Mineral	Capacidade de troca (mequiv. g⁻¹)
Caulinita	0,02 - 0,1
Ilita	0,15 - 0,4
Clorita	0,1 - 0,4
Esmectitas	0,8 - 1,5
Vermiculita	1,0 - 2,0

Fonte: Luoma e Davis (1983).

Desta forma, os sedimentos possuem a capacidade de remover os metais dissolvidos na coluna de água, bem como podem liberá-los novamente. Por este motivo, tal compartimento é considerado como fonte e sumidouro destes contaminantes. Vale ressaltar que as concentrações naturais destes metais são geralmente baixas em sistemas aquáticos e valores elevados sugerem influência antropogênica.

Alguns metais são considerados micronutrientes e outros não essenciais para os organismos. Alguns metais traços são perigosos até mesmo em baixas concentrações e são conhecidos como metais pesados. A toxidez destes metais depende não somente de sua concentração, mas também da especiação química e outros fatores ambientais como, por exemplo, a temperatura. Geralmente as espécies químicas metiladas são mais tóxicas que as formas inorgânicas e são também as que mais estão envolvidas nos processos bioconcentração e biomagnificação (LIBES, 2009).

Isto significa que os organismos expostos a ambientes contaminados absorverão tais elementos por meio de sua alimentação, quando se alimentam de detritos nos sedimentos ou de outros organismos já contaminados. Como exemplo, podem ser citados os organismos bentônicos que vivem associados aos sedimentos contaminados por metais, ou mesmo os níveis tróficos superiores como peixes, aves e mamíferos, incluindo seres humanos, que se alimentam de outros animais contaminados. A absorção destes metais pelos organismos pode causar diversas complicações incluindo a morte do indivíduo (BAIRD; CANN, 2011; LIBES, 2009). Sendo assim, os metais estão relacionados a intoxicações e doenças, sendo que alguns destes elementos, tais como o Zn e o Pb, podem estar relacionados à diferentes tipos de câncer (CHEMICAL SAFETY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2006; DE VIVO; BELKIN; LIMA, 2008; MILLS, 1996; PLANT; BALDOCK; SMITH, 1996).

5 ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS COMO TRAÇADORES

De acordo com Banner (2004), um nuclídeo radiogênico nada mais é do que o produto da desintegração espontânea de nuclídeos pais radioativos. Além dos isótopos radiogênicos, neste processo ainda há a geração de partículas nucleares (ex: α e β) e liberação de energia.

Os isótopos radiogênicos são amplamente empregados na geocronologia, proveniência, estratigrafia química e estudos sobre mudanças temporais na superfície terrestre. Muitos destes estudos são aplicados a processos como soerguimento, acreção crustal, mudanças climáticas, circulação oceânica, ciclos biogeoquímicos e evolução da água superficial ao longo da história da Terra. Para estas finalidades comumente são utilizados os sistemas isotópicos Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb, Lu-Hf e Re-Os, (BANNER, 2004).

Os isótopos de chumbo ainda são empregados como traçadores de contaminação em diversos compartimentos da natureza tais como aerossóis, água, líquens, anéis de arvores, testemunhos de gelo, solos e sedimentos (BIRD, 2011; BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000; KOMÁREK et. al., 2008; PAULA; GERALDES, 2005).

5.1 Considerações isotópicas sobre o chumbo

Na natureza são encontrados quatro isótopos de chumbo (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb e ^{204}Pb). O ^{208}Pb é mais abundante representando 52,4%, seguido pelo ^{206}Pb com 24,1%, ^{207}Pb com 22,1% e ^{204}Pb com 1,4% (LIDE, 2005). Estes isótopos de Pb são estáveis, porém o único não radiogênico é o ^{204}Pb . Os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb são nuclídeos filhos de ^{238}U e ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (ATTENDORN; BOWEN, 1997; DICKIN, 2005). A seguir são mostradas as sequências de decaimento do U e Th, juntamente com seus respectivos tempos de meia vida ($T_{1/2}$) e os totais das energias de decaimento das séries (Q):



Nas geociências, comumente adota-se razões isotópicas ao invés das abundâncias absolutas dos nuclídeos. Neste caso, o isótopo ^{204}Pb , por ser o único não radiogênico, é tomado como referência. Desta forma, as razões comumente utilizadas são $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (DICKIN, 2005). Especialmente em ciências ambientais, a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é amplamente utilizada, pois pode ser mais precisamente determinada e apresenta maiores variações entre as diferentes fontes (KOMÁREK et. al., 2008).

5.2 Chumbo como traçador isotópico em sedimentos

Durante os processos magmáticos de fusão parcial e cristalização fracionada os elementos U e Th tendem a se concentrar na fase líquida do magma (elementos incompatíveis). Consequentemente, as rochas ácidas, como os granitos, apresentam maiores concentrações destes elementos (Th: 8,5-17 ppm; U: ≈ 3 ppm) quando comparados com rochas de composição básica como os basaltos (Th: $\approx 3,5$ ppm; U: $\approx 0,75$ ppm) (ATTENDORN; BOWEN, 1997; BOWEN, 1994; FAURE, 1998). Após a cristalização das rochas, os isótopos radiogênicos do chumbo (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) continuam sendo gerados e, como o ^{204}Pb permanece constante, as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ tendem a aumentar com o passar do tempo, se o sistema permanecer fechado (DICKIN, 2005).

O mesmo é válido para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, pois a abundância do ^{207}Pb varia muito pouco ao longo do tempo comparada com o ^{206}Pb . Isto ocorre devido a maior parte do ^{235}U já ter sofrido decaimento radioativo, enquanto que o ^{238}U permanece com abundância relativamente alta (ATTENDORN; BOWEN, 1997).

Por outro lado, durante o processo de formação dos minérios de chumbo, os elementos U e Th são excluídos, pois apresentam características químicas diferenciadas do Pb. A partir de então, seus isótopos filhos ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb não são mais produzidos. As assinaturas isotópicas são, em parte, dependentes da idade de mineralização, de tal forma que os depósitos mais recentes são mais radiogênicos que os depósitos mais antigos. Desta forma, as assinaturas isotópicas variam entre diferentes jazidas de Pb, sobretudo em função de suas idades (BIRD, 2011).

O Pb antropogênico é proveniente das jazidas de chumbo. Durante a mineração, fundição e outros processos industriais o Pb não sofre fracionamento isotópico. Desta forma, o produto final continua com a mesma assinatura isotópica das jazidas de origem. Logo, o aspecto chave pelo qual os isótopos de Pb são utilizados como traçadores refere-se a diferença substancial entre as assinaturas antropogênicas (relacionadas às jazidas de Pb) e ao background ou assinatura geogênica presente nas rochas crustais (BIRD, 2011).

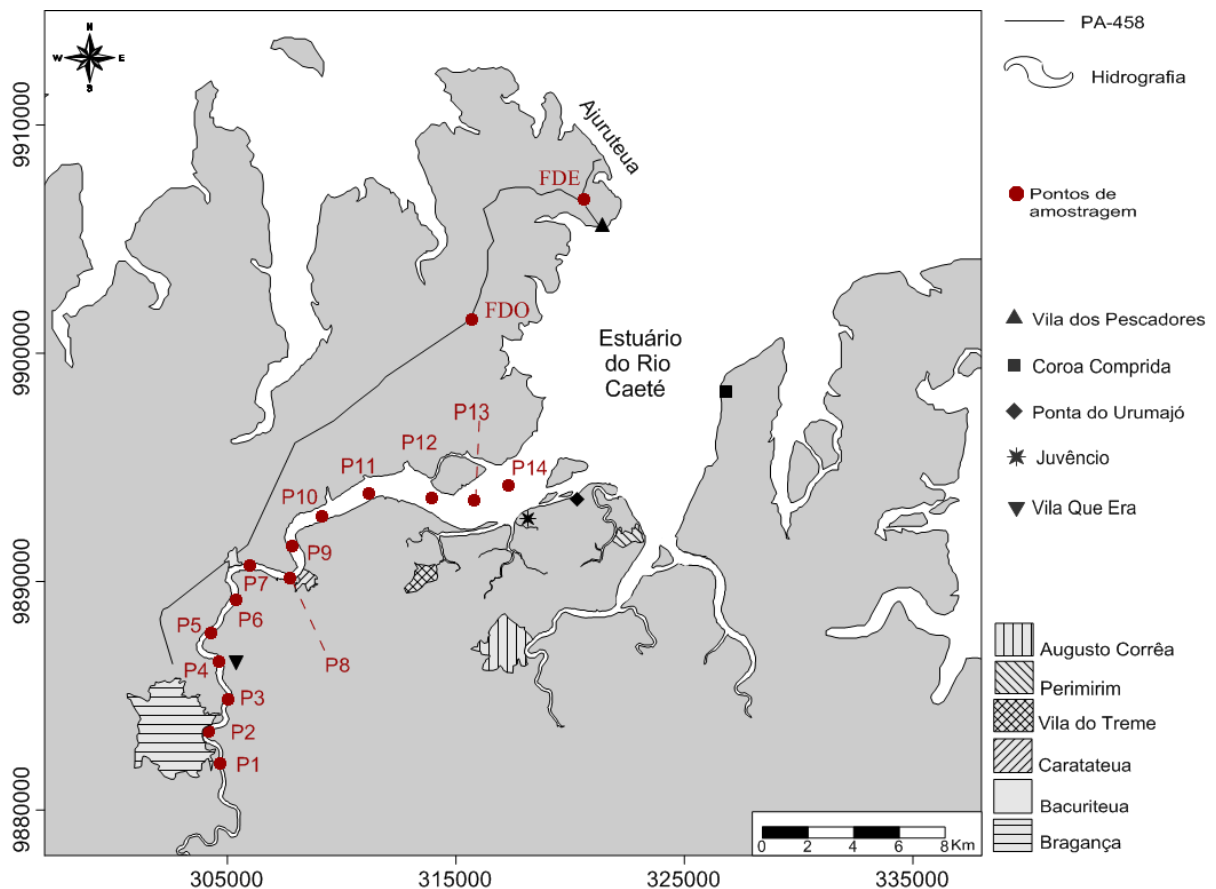
A capacidade de ligação dos sedimentos, especialmente da fração fina, confere aos mesmos uma elevada capacidade de complexação do Pb (LUOMA; DAVIS, 1983). Consequentemente, a assinatura isotópica de chumbo na fração trocável dos sedimentos é constituída por uma combinação do Pb proveniente do intemperismo das rochas (origem geogênica) e do chumbo relacionadas às atividades humanas (origem antropogênica) dentro da bacia hidrográfica, ou à aerossóis (BIRD, 2011).

6 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

6.1 Coleta de amostras de sedimentos de fundo

A área de amostragem estende-se desde a cidade de Bragança em direção a jusante, até as proximidades de Juvêncio. A coleta dos sedimentos foi realizada pelo professor Nils Asp (UFPA - Campus Bragança) e seus alunos Vando Gomes e Glauber Santiago no dia 11 de outubro de 2014. Para tal procedimento 14 pontos foram selecionados onde se coletou amostras de sedimentos de fundo com auxílio de draga do tipo Van Veen, que permite coletar os primeiros 15 cm do sedimento. Após serem coletadas, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, acondicionadas e protegidas da luz. Em laboratório, foram mantidas a temperaturas abaixo de 4°C. Antes de serem utilizadas, foram homogêneas para os demais procedimentos analíticos. Além destas amostras, também utilizou-se dados cedidos pela doutoranda Elma Costa Oliveira (Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA) referentes aos furos das Ostras e da Estiva (Figuras 6 e 7).

Figura 6 – Pontos de amostragem de sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté. Coordenadas em UTM, zona 23 (em metros).



FDO: Furo das Ostras; FDE: Furo da Estiva.

Fonte: do autor.

Figura 7 - Amostragem dos sedimentos de fundo com draga do tipo Van Veen no estuário do rio Caeté.



Fonte: cedida pelo professor Nils Asp e seu aluno Vando Gomes.

6.2 Análises granulométricas e extração da fração fina

As frações granulométricas foram determinadas por difração a laser após a eliminação da matéria orgânica por ataque químico com H_2O_2 . Este procedimento foi realizado utilizando-se o analisador de partículas a laser, da marca SHIMADZU, modelo SALD-2201 do laboratório de Oceanografia Química da UFPA (Figura 8). Os dados obtidos foram processados no software Sysgran 3.0 (CAMARGO, 2006) que adota uma escala ligeiramente adaptada de Wentworth (1922).

Figura 8 - Analisador de partículas a laser, da marca SHIMADZU, modelo SALD-2201.



Fonte: do autor.

As análises mineralógicas e químicas, bem como a determinação da composição isotópica de Pb foram realizadas na fração fina (silte + argila). Sendo assim, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 60°C por cerca de 24 horas e, em seguida, foram desagregadas em gral de ágata. Depois destes procedimentos extraiu-se a fração fina por meio de peneiramento a úmido, em peneira de aço inox com 63 μm (230 mesh) de abertura de malha no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências (UFPA). O material que consegue passar pela peneira constitui a fração fina.

6.3 Análises mineralógicas

A composição mineralógica da fração silte/argila das amostras foi determinada por difração de Raios-X. O procedimento foi realizado no laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando-se o Difratorômetro de Raios-X da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO (Figura 9).

Figura 9 - Difratorômetro de Raios-X PANalytical X'Pert PRO.



Fonte: do autor.

6.4 Análises geoquímicas

6.4.1 Determinação de matéria orgânica

A percentagem de matéria orgânica (MO), presente na fração silte/argila das amostras, foi quantificada a partir do carbono orgânico (CO). O CO foi determinado em analisador de carbono orgânico da marca ANALYTIKJENA, modelo MULTI N/C 2100S, no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da UFPA (Figura 10).

Figura 10 - Analisador de carbono orgânico ANALYTIKJENA, modelo MULTI N/C 2100S.



Fonte: do autor.

Conhecendo-se o valor do carbono orgânico obteve-se a percentagem da matéria orgânica através da eq. (1):

$$MO (\%) = CO (\%) \times 1,724 \text{ (EMBRAPA, 1997) (1)}$$

6.4.2 Determinação das concentrações de elementos

Para esta etapa realizou-se dissolução parcial ácida na fração silte/argila dos sedimentos, também conhecida como lixiviação. Este procedimento põe em solução apenas os metais adsorvidos aos sedimentos, também designados como fração trocável. A determinação de tais concentrações foi realizada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para garantir a confiabilidade dos dados analíticos, realizou-se primeiramente um estudo de adição e recuperação. A calibração do espectrômetro de massa quadrupolo para análises de teores de metais traços foi realizada sob a supervisão da Dra. Samara Mescouto e mestranda Rosileuda Souza.

6.4.2.1 Dissolução ácida parcial (lixiviação)

Em tubo de teflon, previamente lavado com ácido nítrico 7N, por 24 horas a uma temperatura de 100°C, foram adicionados aproximadamente 200 mg de amostra e 0,6 mL de ácido nítrico tridestilado 5N (HNO₃***). Para estes procedimento utilizou-se a fração silte e argila, já seca e desagregada, com exceção das amostras P1 e P2 das quais não foi possível extrair a fração fina e utilizou-se a amostra total (areia). Posteriormente, a amostra foi levada ao agitador automático por um período de 24 horas. Após esta etapa, o tubo foi levado a centrífuga por 20 minutos a uma frequência de 1600 rpm. Transferiu-se o líquido sobrenadante para cadinho de teflon com auxílio de pipeta automática, evitando-se o sedimento no fundo do tubo. Em seguida, o cadinho foi levado à chapa aquecedora, onde o líquido foi evaporado a 100°C até a secura. Depois acrescentou-se 0,5 mL de ácido bromídrico tetradestilado 8N (HBr****) e evaporou-se novamente a 100°C.

Em seguida, acrescentou-se 0,5 mL de HNO₃*** (5N) e secou-se a 100°C. Adicionou-se ao resíduo em 3 mL de HNO₃*** (2%). O material foi levado posteriormente ao espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo iCAP Q (Figura 11), para a análise da concentração dos elementos e estudo de adição e recuperação.

Figura 11 - Espectrômetro de massa (ICP-MS) THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo iCAP Q.



A: Espectrômetro de massa quadrupolo; B: Amostrador automático.
Fonte: do autor.

6.4.2.2 Princípios da espectrometria de massa (ICP-MS quadrupolo)

O iCap Q ICP-MS pode ser dividido em quatro componentes principais: sistema de introdução de amostra, interface, lentes (“*ion optics*”) e analisador de massa (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2013).

No sistema de introdução, a amostra dissolvida em meio ácido é drenada por tubos com sistema de bombas peristáltica. A amostra é transportada até o nebulizador, onde passa para a forma de aerossóis (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2013).

Os aerossóis são levados à tocha (dois tubos concêntricos de quartzo) onde é gerado o plasma (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2013). Neste caso, a fonte do plasma consiste em gerador de radio frequência (na ordem de 40 MHz) para induzir intensas correntes helicoidais (“*eddy currents*”) em feixes de gás argônio ionizado. O gerador de radio frequência transmite cerca de um quilowatt de potência para o plasma que atinge temperaturas de cerca de 5000 °C. Devido ao elevado estágio de energia as amostras injetadas no plasma são ionizadas (SATO; KAWASHITA, 2002; DICKIN, 2005).

A interface é a região onde os íons gerados são transferidos da pressão atmosférica para ambiente de vácuo e introduzidos no espectrômetro de massa como feixe de íons. Na região de lentes, os íons são acelerados, defletidos e focalizados para o analisador de massas. O analisador de massa é constituído por duas partes, o quadrupolo e o detector. O quadrupolo filtra os íons de uma massa específica e os transmite para o detector. Finalmente, os íons chegam ao multiplicador de elétrons secundários, onde são quantificados (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2013).

6.4.2.3 Estudo de adição e recuperação

O estudo de adição e recuperação tem como intuito a validação do método químico. Neste caso, avaliar se a metodologia a ser implantada, para a medição das concentrações dos elementos, pode ser seguida por futuros usuários do laboratório Pará-Iso. A implantação da metodologia está sendo realizada pela Doutora Samara Mescouto. Esse tipo de experimento é necessário para garantir a confiabilidade dos teores dos metais de interesse (Cu, Ni, Zn, Cr e Pb).

Como o próprio nome diz, o estudo consiste em introduzir, no equipamento (espectrômetro de massa ICP-MS), uma concentração conhecida de elementos e posteriormente avaliar a percentagem recuperada desta concentração. Tal estudo foi baseado

em guias para validação de métodos analíticos de Brito et al. (2003), EPA (1992) e Gonzáles, Herrador e Asuero (1999).

Para o presente estudo avaliou-se a recuperação dos elementos através dos nuclídeos ^9Be , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{40}Ca , ^{41}K , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Fe , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{114}Cd , ^{121}Sb , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{208}Pb e ^{238}U . A concentração dos elementos, na fração trocável dos sedimentos, é calculada automaticamente pelo software Qtegra do ICP-MS (iCAP Q) a partir da abundância destes nuclídeos.

Para a realização deste estudo, os cuidados contra possíveis contaminações são indispensáveis, de forma que a limpeza dos balões volumétricos e tubos consiste em uma primeira lavagem com detergente comum e depois a retirada do detergente com água destilada. Na segunda etapa, os balões foram deixados de molho em detergente um especial (Extran) por 24 horas e novamente a retirada do detergente foi feita com água destilada. Em uma terceira etapa, os balões foram deixados de molho em HNO_3 ** 10%, por 24 horas.

A curva de calibração do ICP-MS foi constituída a partir seis pontos de concentração, 0, 1, 5, 10, 25 e 50 ppb. O primeiro ponto, ponto “0 ppb”, consistia em somente HNO_3 *** a 2% e os demais pontos foram preparados a partir de solução padrão (com concentração de 200 ppb dos elementos a serem estudados) e HNO_3 *** a 2%, aferidos em balões volumétricos de 10 mL previamente lavados. Utilizou-se um branco (solução proveniente da dissolução ácida parcial de amostra e ácido HNO_3 *** 2%) e outras 5 soluções preparadas da mesma forma que o branco, porém com adição de solução padrão em diferentes proporções. Estas 5 soluções são os pontos de adição e recuperação. Nestes pontos, a solução padrão é adicionada em determinado volume para que a concentração da própria solução padrão seja diluída para valores que se encontram entre os valores da curva de calibração, como descrito a seguir.

- Concentrações da solução padrão inicialmente adicionada nos pontos de adição e recuperação:
 - Ponto 1: 0,5 ppb;
 - Ponto 2: 3 ppb;
 - Ponto 3: 7 ppb;
 - Ponto 4: 18 ppb;
 - Ponto 5: 38 ppb.

Neste experimento, as amostras P4, P7 e P14 foram utilizadas. Para a escolha do volume de amostra a ser utilizado nestes pontos, primeiramente realizou-se análises (em ICP-MS) para esboçar os teores de chumbo presentes nas amostras, mesmo que tais concentrações fossem superiores à curva de calibração. O volume foi escolhido de tal forma que as concentrações de Pb não ultrapassassem o limite da curva de calibração, ou seja, 50 ppb. Desta forma, as soluções (brancos e pontos de adição e recuperação) foram aferidas em tubos de 10 mL da seguinte maneira:

- Amostra P4:
 - Branco: 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 9,980 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 1 (0,5 ppb): 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,025 mL da solução padrão + 9,955 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 2 (3 ppb): 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,150 mL da solução padrão + 9,830 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 3 (7 ppb): 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,350 mL da solução padrão + 9,630 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 4 (18 ppb): 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,900 mL da solução padrão + 9,080 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 5 (38 ppb): 0,020 mL da solução de lixiviação da amostra + 1,900 mL da solução padrão + 8,080 mL de HNO₃ *** 2%;
- Amostras P7 e P14:
 - Branco: 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 9,950 mL de HNO₃ *** 2%;
 - Ponto 1 (0,5 ppb): 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,025 mL da solução padrão + 9,925 mL de HNO₃ *** 2%;

- Ponto 2 (3ppb): 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,150 mL da solução padrão + 9,800 mL de HNO₃ *** 2%;
- Ponto 3 (7ppb): 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,350 mL da solução padrão + 9,600 mL de HNO₃ *** 2%;
- Ponto 4 (18 ppb): 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 0,900 mL da solução padrão + 9,050, mL de HNO₃ *** 2%;
- Ponto 5 (38ppb): 0,050 mL da solução de lixiviação da amostra + 1,900 mL da solução padrão + 8,050 mL de HNO₃ *** 2%.

Tendo sido preparadas as soluções (curva de calibração, brancos e pontos de adição e recuperação) pôde-se dar início às leituras no espectrômetro de massa. Com os dados em mãos, primeiramente, verificou-se quais nuclídeos/elementos foram calibrados antes da leitura. Para que os elementos sejam calibrados o coeficiente de correlação (R) deve ser igual ou superior a 0,995. Os elementos não calibrados ($R < 0,995$) nem ao menos são avaliados neste estudo.

O passo seguinte é calcular as concentrações das soluções padrões recuperadas pelo equipamento em cada ponto, para cada elemento/nuclídeo. Para isto, as concentrações dos pontos de adição e recuperação devem ser subtraídas pelas concentrações dos brancos, como mostrado na eq. (2).

$$[\text{Sol Pad r}] = [\text{Ponto Ad. e Rec.}] - [\text{Br}] \quad (2)$$

Onde:

- [Sol Pad r]: Concentração da solução padrão recuperada;
- [Ponto Ad. e Rec.]: concentração do ponto de adição e recuperação;
- [Br]: concentração do branco da amostra.

Em seguida, deve-se calcular a percentagem da solução padrão recuperada (eq. (3)):

$$\%[\text{Sol Pad}] = \frac{[\text{Sol Pad r}] \times 100}{[\text{Sol Pad ad}]} \quad (3)$$

Onde:

- % [Sol Pad]: percentagem da solução padrão recuperada;

- [Sol Padr r]: concentração da solução padrão recuperada;
- [Sol Padr ad]: concentração da solução padrão adicionada inicialmente.

Depois de ter sido calculada a percentagem recuperada da solução padrão, averiguou-se quais valores encontram-se entre 80 e 120% de recuperação. Somente os valores situados neste intervalo são válidos. Valores inferiores a 80% e superiores a 120% são inválidos e indicam que aquele nuclídeo/elemento, naquele ponto da amostra, não foi aprovado no teste.

Para este estudo utilizou-se 3 amostras e cada nuclídeo/elemento possui 5 pontos em cada amostra. Se ao menos 3 pontos passarem no teste, aquele elemento é aprovado no teste para aquela amostra. As concentrações dos elementos só são validas, se todas as três amostras do estudo passarem no teste. Se alguma das três amostras não tiver sido aprovada, o teste deve ser repetido. Caso não passem novamente, a metodologia é invalida para aquele nuclídeo/elemento.

6.5 Análises isotópicas de Pb

As análises isotópicas do Pb foram realizadas de acordo com os métodos utilizados no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso). Desta forma, três procedimentos foram realizados para estas análises:

- a) Dissolução ácida parcial das amostras;
- b) Separação e purificação do elemento Pb por cromatografia de troca iônica;
- c) Análise isotópica por espectrometria de massa TIMS.

6.5.1 Dissolução ácida parcial para análise isotópica de Pb

O processo de lixiviação ácida para a análise isotópica do chumbo foi similar aquele utilizado para a determinação da concentração de elementos e estudo de adição e recuperação. Pesou-se 1 g da fração fina em tubo de teflon, previamente lavado com HNO_3 7N. Foram adicionados 3 mL de HNO_3 *** 5N. Depois, a amostra foi levada ao agitador automático por um período de 24 horas. Após esta etapa, o tubo foi levado à centrífuga (20 minutos a 1600 rpm). Transferiu-se o líquido sobrenadante para cadinho de teflon. Em seguida, o líquido foi evaporado a 100°C . Acrescentou-se 2 mL de HBr ***** 8N e evaporou-se novamente a 100°C . O material da lixiviação foi submetido a uma separação química por cromatografia para posterior análise isotópica do Pb.

6.5.2 Separação cromatográfica do Pb

Após a lixiviação com HNO_3 5N e HBr 8N, adicionou-se ao resíduo 0,5 mL de HCl^{***} 2N, para acondicionamento do meio eluente, e levou-se novamente a chapa aquecedora a 100°C até que secasse totalmente. Adicionou-se mais 1 mL do mesmo ácido (HCl^{***} 2N). Em seguida, o material foi transferido para eppendorf e levado novamente à centrífuga, por 20 minutos a uma frequência de 1600 rpm, para levar ao fundo possíveis partículas indesejadas.

Feito este tratamento prévio da amostra, foi realizada a cromatografia, onde foi utilizada resina de troca iônica (Eichrom Sr, 50 – 100 μm) em coluna de teflon. Primeiramente a coluna de teflon foi lavada com 6 mL de HCl^{***} 6N. Logo após, foi introduzido 0,6 mL de resina de troca iônica na coluna. Em seguida, foram adicionadas duas porções sucessivas de 3 mL de HCl^{***} 6N e depois uma porção de 2 mL HCl^{***} 2N. Só então adicionou-se 0,8 mL da amostra. Foi introduzido duas vezes 0,5 mL de HCl^{***} 2N e depois 2 mL de HCl^{***} 2N. Após o escoamento deste ácido, o becker de coleta dos ácidos de lavagem e eluição foi trocado por um cadinho de teflon para a coleta do Pb retido na resina. Adicionou-se duas porções sucessivas de 0,5 mL de HCl^{***} 6N e depois três porções sucessivas de 1 mL do mesmo ácido (HCl^{***} 6N) (Figura 12).

Após a separação cromatográfica, adicionou-se $20\mu\text{L}$ de H_3PO_4 0,125 N e a amostra foi levada para evaporar em chapa aquecedora a 100°C . O H_3PO_4 tem a capacidade de aglutinar o Pb da amostra. Depois de evaporada, a amostra foi diluída em $2\mu\text{L}$ de água mili-Q e $2\mu\text{L}$ de uma solução de sílica gel e H_3PO_4 (proporção de 1:1). Feito isto, a amostra foi depositada em filamento simples de rênio para posterior análise em espectrômetro de massa.

Figura 12 - Cromatografia de troca iônica em colunas de teflon.

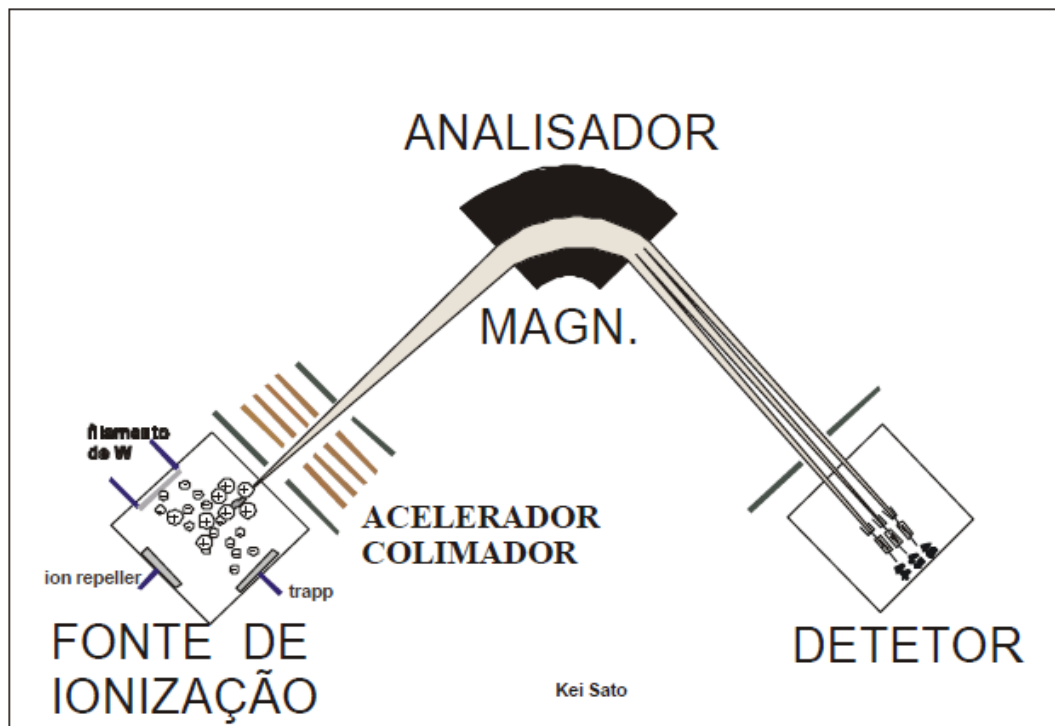


Fonte: do autor.

6.5.3 Princípios de espectrometria de massa de alta resolução (TIMS)

Os espectrômetros de massa trabalham com íons positivos ou negativos em sistema de ultra alto vácuo (10^{-7} - 10^{-9} mbar) e são constituídos basicamente por três partes principais (fonte de íons, analisador de massa e sistema de detecção) (SATO; KAWASHITA, 2002) (Figura 13).

Figura 13 – Desenho esquemático de um espectrômetro de massa de alta resolução.



Fonte: Sato e Kawashita (2002).

A fonte de íons é a parte do equipamento onde as amostras são ionizadas e emitidas. Existem várias técnicas de ionização e para as análises isotópicas de Pb foi empregada a termoionização. Na termoionização, as amostras a serem analisadas são depositadas em filamentos metálicos previamente limpos. Os filamentos são submetidos a correntes elétricas, em ultra alto vácuo, ocasionando em aquecimento dos mesmos. Conseqüentemente, a amostra é volatilizada e ionizada simultaneamente (SATO; KAWASHITA, 2002; DICKIN, 2005).

Posteriormente os íons são direcionados para o sistema de lentes onde são colimados e acelerados para o analisador de massas onde se encontra o eletroímã. Quando os íons passam perpendicularmente pelo campo eletromagnético, gerado pelo eletroímã, são defletidos em trajetória curvilínea. Cada isótopo realiza uma trajetória diferente para chegar ao sistema de detecção, pois os isótopos mais leves sofrem maior desvio quando comparados aos mais pesados (BANNER, 2004; SATO; KAWASHITA, 2002).

Os sistemas de detecção atuais são constituídos por multicoletores Faraday ou multiplicador de elétrons acoplado ao contador de íons, ou uma combinação de ambos. Quando os isótopos ionizados chegam aos multicoletores Faraday são neutralizados com elétrons provenientes da terra. A corrente elétrica gerada passa por um resistor e as tensões podem ser medidas em volts. As tensões medidas são diretamente proporcionais às concentrações dos isótopos presentes nas amostras. Quando a quantidade de isótopos que chega ao sistema de detecção é muito baixa, utiliza-se o sistema multiplicador de elétrons/contador de íons. O multiplicador de elétrons é formado por um conjunto de dinodos de Cu e Be. Quando um íon em alta velocidade colide com um dos dinodos há a liberação de uma série de elétrons. Os elétrons liberados colidem com o próximo dinodo e assim sucessivamente formando uma série em cadeia. No final, os pulsos de elétrons são analisados no contador de íons (SATO; KAWASHITA, 2002). Desta forma as razões isotópicas são medidas.

6.5.4 Espectrometria de massa para a análise de Pb

As composições isotópicas do Pb nas amostras de sedimento foram determinadas por espectrometria de massa por termoionização (Thermo-Ionization Mass Spectrometry - TIMS), utilizando-se espectrômetro de massa da marca THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo TRITON PLUS de fonte sólida com multicoletor Faraday (7 coletores) (Figura 14). Para gerar os dados foram realizadas 100 leituras em cada amostra (10 blocos de 10 ciclos). Na ocasião da termoionização os isótopos sofrem fracionamento sendo necessária correção das razões isotópicas. O fator de correção de fracionamento é de 0,001456 por unidade de massa atômica (u.m.a), o qual foi obtido a partir de repetidas análises de solução padrão NBS 982. Desta forma, os dados obtidos foram corrigidos da seguinte maneira (eq. (4 - 9)):

$$\text{Razão } ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times (1 + 2 \times 0,001456) \quad (4)$$

$$\text{Razão } ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times (1 + 3 \times 0,001456) \quad (5)$$

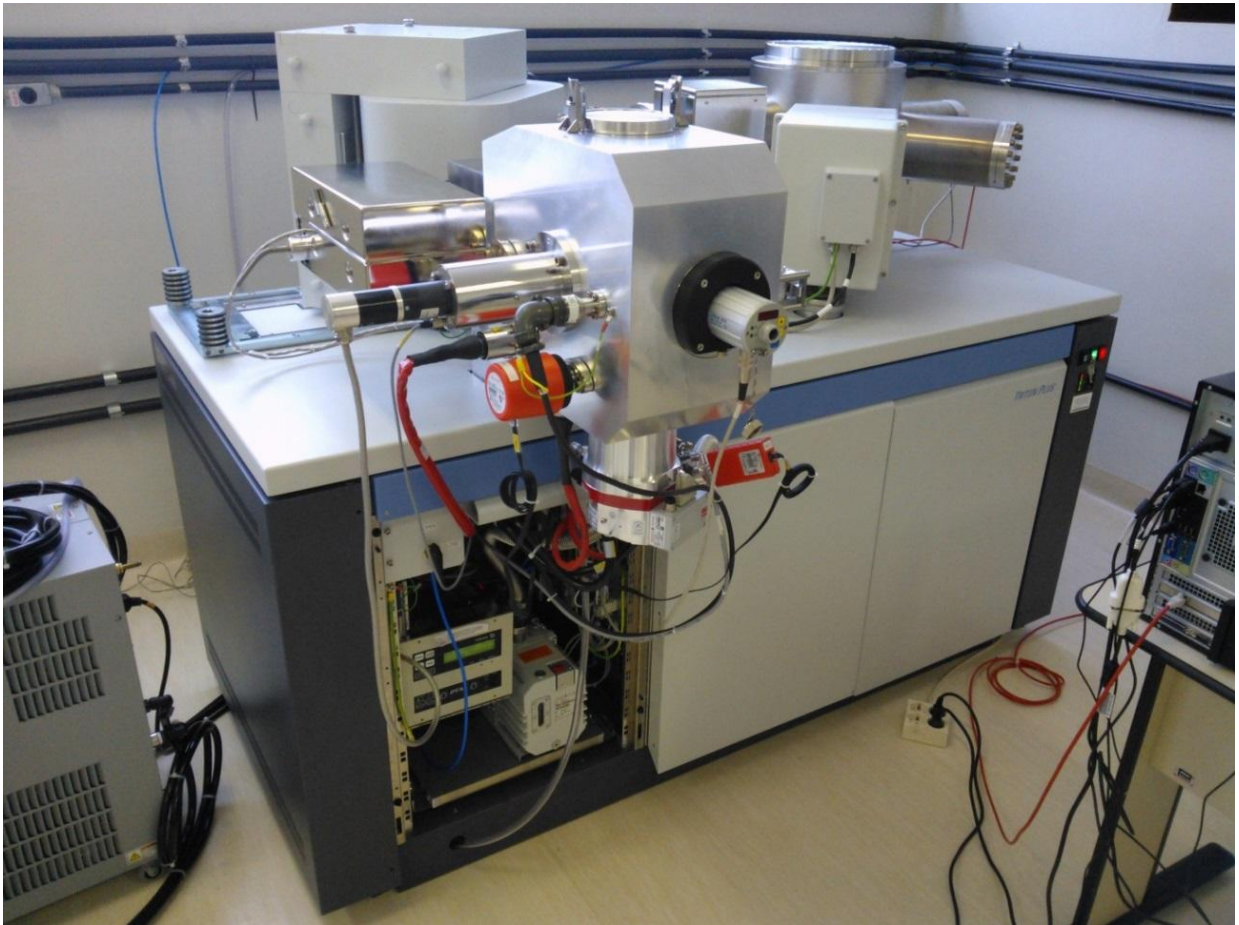
$$\text{Razão } ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \times (1 + 4 \times 0,001456) \quad (6)$$

$$\text{Razão } ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \div (1 + 1 \times 0,001456) \quad (7)$$

$$\text{Razão } ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \times (1 + 1 \times 0,001456) \quad (8)$$

$$\text{Razão } ^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \times (1 + 2 \times 0,001456) \quad (9)$$

Figura 14 - Espectrômetro de massa da marca THERMO FISHER SCIENTIFIC, modelo TRITON PLUS.



Fonte: do autor.

6.6 Confeção de mapas, cartas e diagramas

Os mapas de localização e cartas de concentrações (de metais e percentagem de matéria orgânica) e razões isotópicas de chumbo foram confeccionados em ambiente Surfer 9 (GOLDEN SOFTWARE, 2009). Os diagramas de Shepard e Pejrup foram gerados no Software Sysgran 3 (CAMARGO, 2006). Os difratogramas para a interpretação dos minerais foram gerados no software High Score Plus. Já os demais diagramas foram gerados com a ferramenta Microsoft Excel 2010.

7 RESULTADOS

7.1 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica adotou-se a escala de Wentworth (1922) (Tabela 2). As amostras P1, P2, P3, P6 e P9 não puderam ser analisadas, pois o analisador de partículas SHIMADZU SALD-2201 analisa partículas com tamanhos que variam de 0,03 a 1000 μm de diâmetro e as amostras citadas continham partículas acima de 1000 μm (areia muito grossa e/ou frações granulométricas superiores), o que impossibilitou as análises. As demais amostras foram analisadas.

Tabela 2 - Classificação de Wentworth.

Classificação de Wentworth	Escala em phi (ϕ)	Escala em μm
Areia muito grossa	0	1000
Areia grossa	1	500
Areia média	2	250
Areia fina	3	125
Areia muito fina	4	62,5
Silte grosso	5	31
Silte médio	6	15,6
Silte fino	7	7,8
Silte muito fino	8	3,9
Argila grossa	9	2
Argila média	10	0,98
Argila fina	11	0,49
Argila muito fina	12	0,24
Colóide	13	0,12

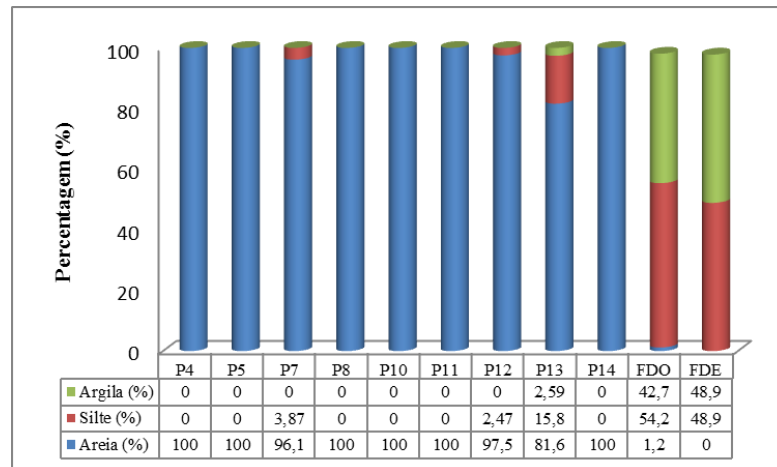
Fonte: Wentworth (1922).

Através do método de Folk & Ward, utilizando-se o software Sysgran 3 (CAMARGO, 2006), todas as amostras analisadas mostraram-se predominantemente arenosas, sendo a maioria classificada como areia média, com exceção das amostras P12 e P13, classificadas como areia fina. Quanto ao grau de seleção, somente a amostra P13 foi classificada como pobremente selecionada, todas as outras são moderadamente selecionadas. Nas amostras P7, P12 e P13 foi possível detectar a presença de silte, porém com percentagens muito baixas. Somente na amostra P13 detectou-se argila também em baixíssimas quantidades. Apesar destes resultados, foi possível extrair quantidades muito pequenas da fração silte/argila

utilizando quantidades muito maiores das amostras P4, P5, P6, P10 e P14. Provavelmente, a fração fina pouco abundante nestas amostras não pode ser detectada nas quantidades ínfimas utilizadas na análise granulométrica (alguns microgramas). Logo, tais amostras também puderam ser incluídas nas análises mineralógicas, geoquímicas e isotópicas.

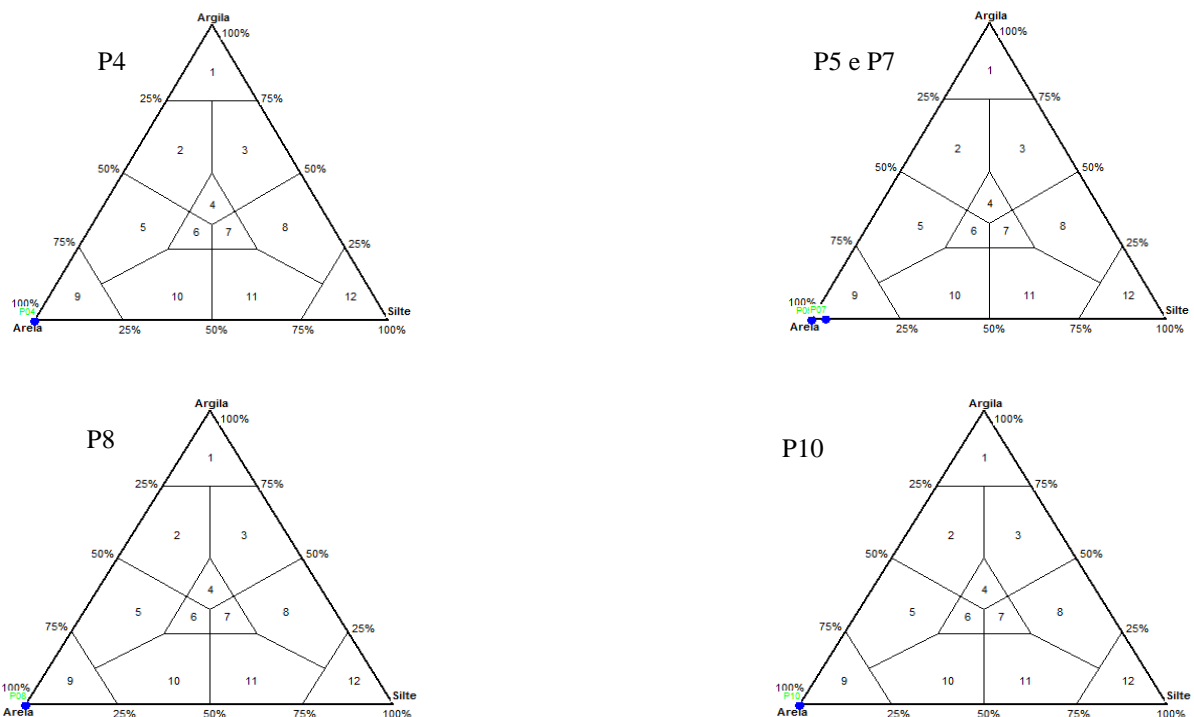
Como esperado, os diagramas de Shepard comprovam que as amostras possuem pouca ou nenhuma tendência a serem siltosas ou argilosas e o diagrama de Pejrup mostra que o ambiente apresenta hidrodinâmica muito elevada. Além disso, foram incluídos dados dos furos das Ostras e da Estiva fornecidos por Elma Costa Oliveira (Figuras 15, 16 e 17).

Figura 15 – Diagrama das análises granulométricas dos sedimentos de fundo da porção interna do estuário do rio Caeté e furos das Ostras (FDO) e da Estiva (FDE).

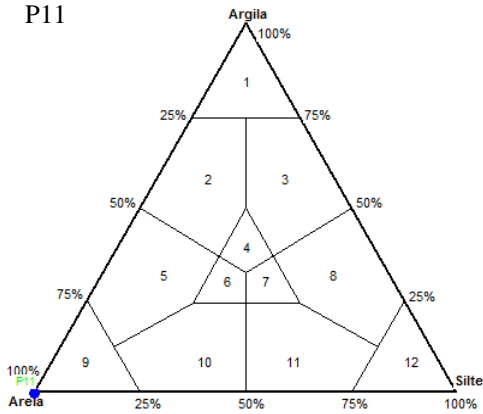


Fonte: do autor.

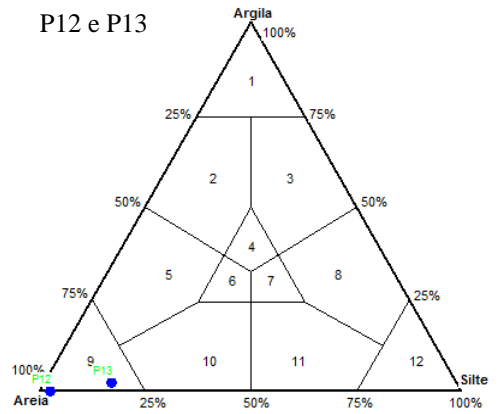
Figura 16 - Diagramas de Shepard dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



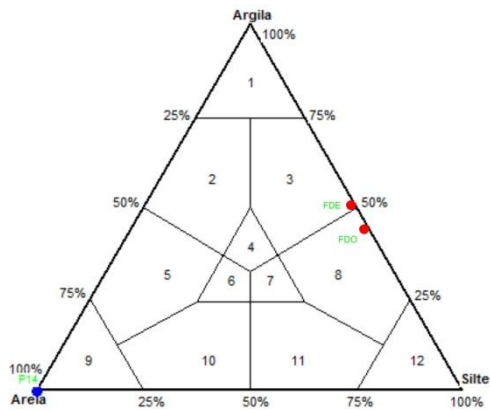
P11



P12 e P13



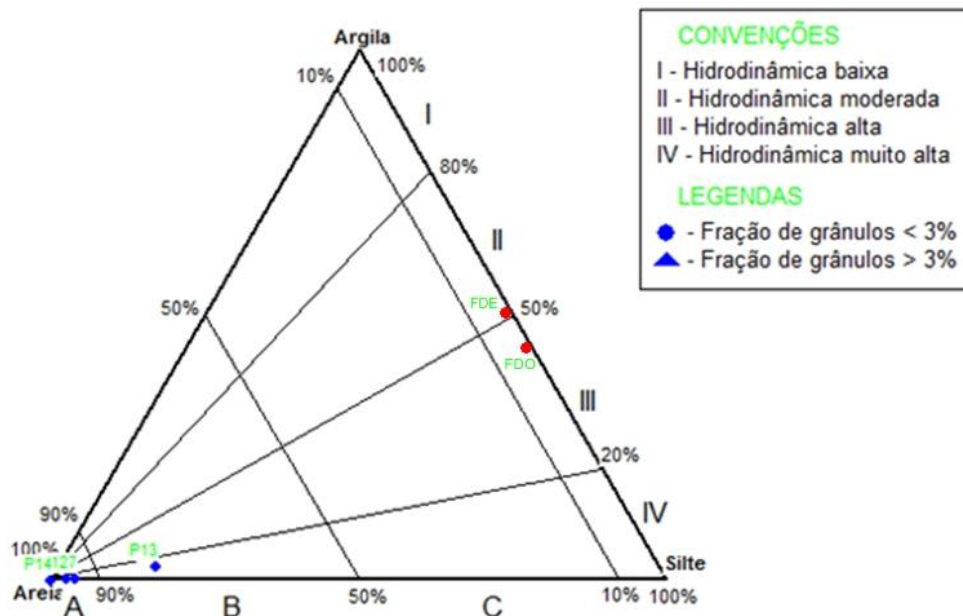
P14, FDO e FDE



CONVENÇÕES	
1 - Argila ou argilito	
2 - Argila Arenosa	
3 - Argila siltica	
4 - Argila siltico-arenosa	
5 - Areia argilosa	
6 - Areia siltico-argilosa	
7 - Silte argilo-arenoso	
8 - Silte argiloso	
9 - Areia ou arenito	
10 - Areia siltica	
11 - Silte arenoso	
12 - Silte ou siltito	
LEGENDAS	
● - Fração de grânulos < 3%	
▲ - Fração de grânulos > 3%	

FDO: Furo das Ostras; FDE: Furo da Estiva. Fonte: do autor.

Figura 17 – Diagrama de Pejrup dos sedimentos de fundo do Estuário do Rio Caeté.

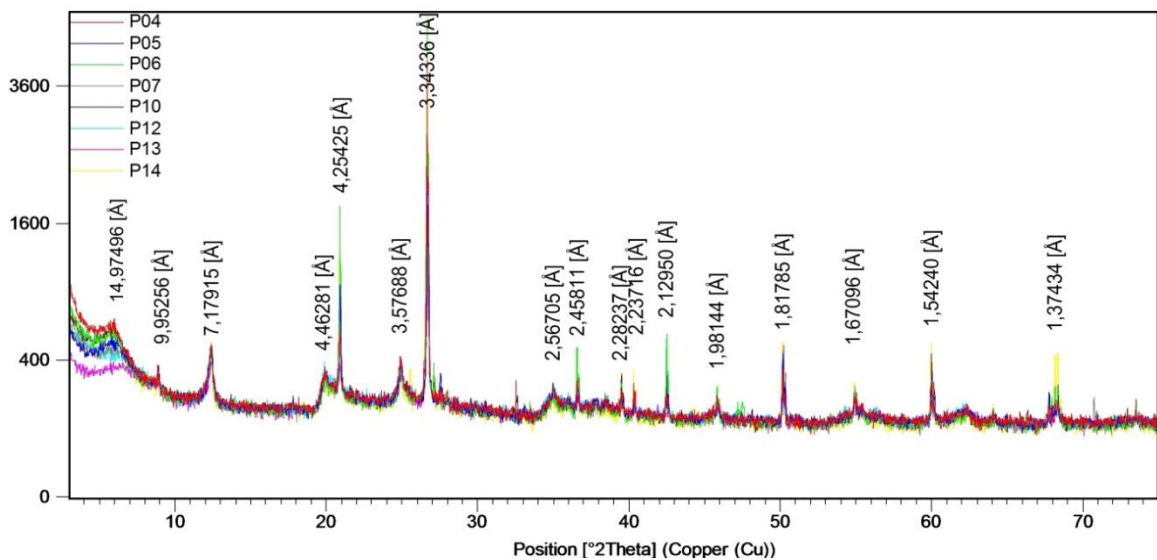


FDO: Furo das Ostras; FDE: Furo da Estiva. Fonte: do autor.

7.2 Análise mineralógica

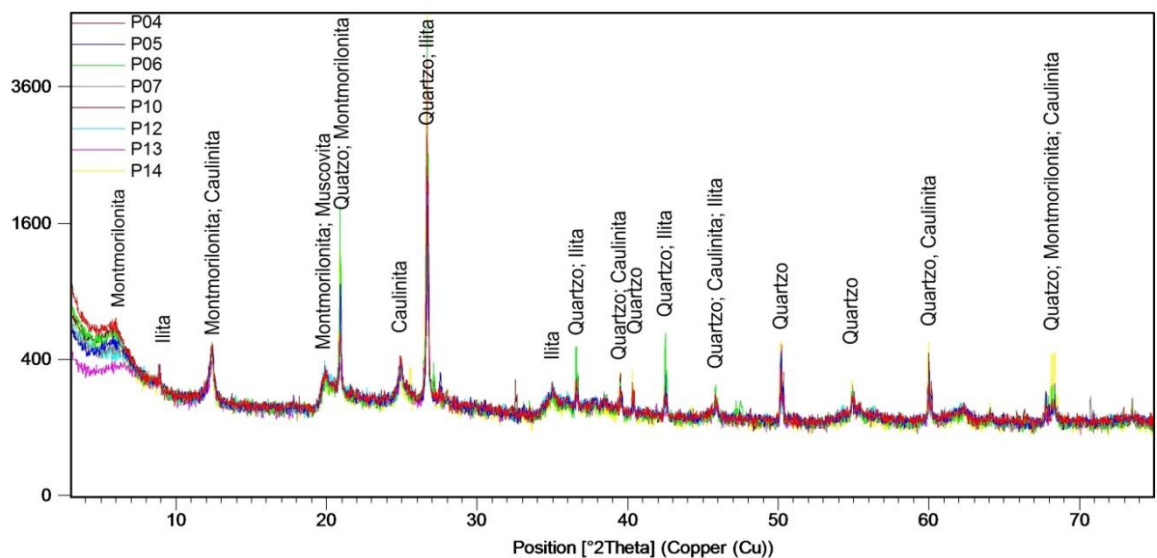
Para a análise mineralógica foram utilizadas as amostras P4, P5, P6, P7, P10, P12, P13 e P14. O procedimento foi realizado na fração fina dos sedimentos, onde podem ser encontrados os argilominerais. Como se pode perceber nas figuras 18 e 19, os picos nos difratogramas coincidem entre as amostras, indicando a presença dos aluminossilicatos montmorilonita, ilita e caulinita, além de quartzo. De acordo com Elma Costa Oliveira (dados não divulgados), nos furos das Ostras e da Estiva a composição dos argilominerais é constituída pelos grupos esmectita, ilita e caulinita, por tanto coincidem com os argilominerais encontrados na porção interna do estuário.

Figura 18 - Difratograma de raios-X das amostras de sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



Fonte: do autor.

Figura 19 - Difratograma de raios-X das amostras de sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.

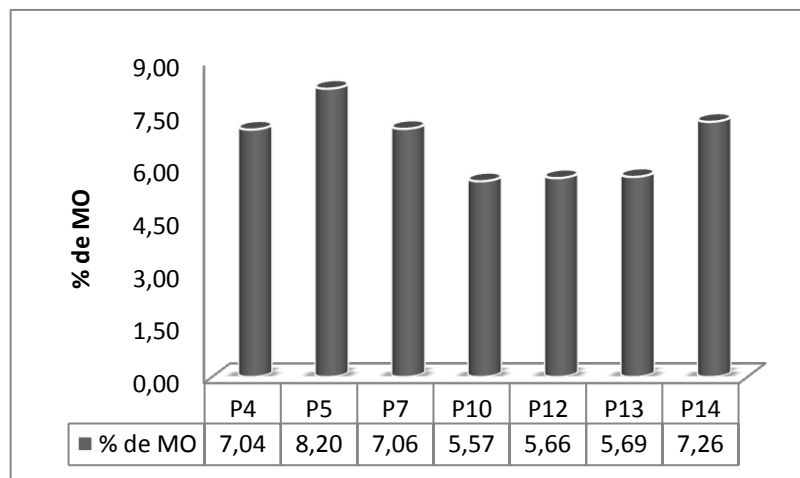


Fonte: do autor.

7.3 Matéria orgânica

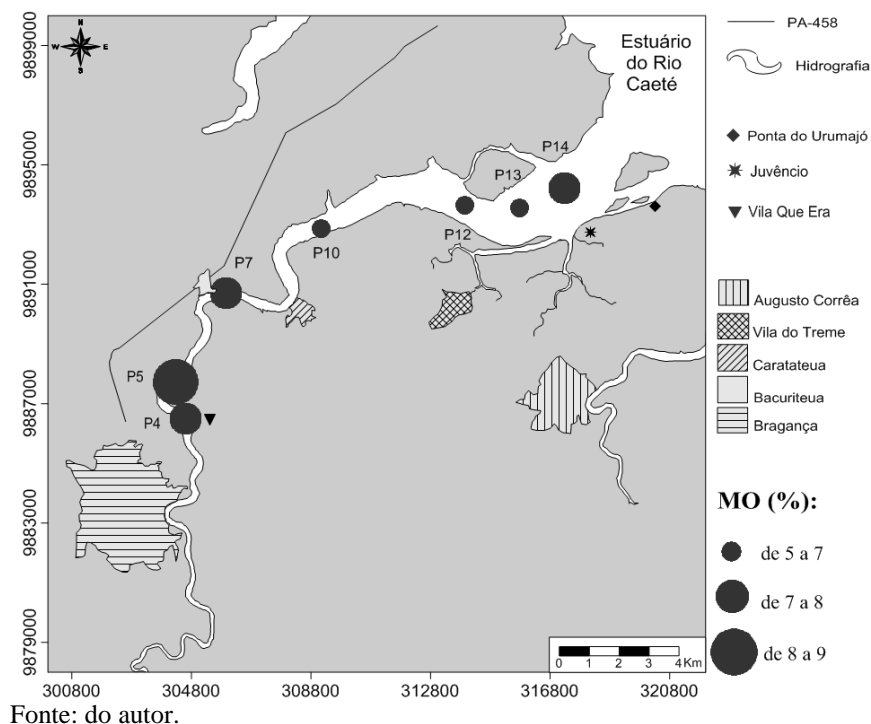
A matéria orgânica (MO) foi quantificada na fração silte/argila, logo, nem todas as amostras puderam ser analisadas, haja vista as baixas concentrações de silte e argila. Somente as amostra P4, P5, P7, P10, P12, P13 e P14 foram analisadas. Entre as concentrações encontradas no estuário do rio Caeté a menor é 5,57% no ponto P10. A concentração máxima situa-se no ponto P5 com aproximadamente 8,20% e o valor médio é 6,64% (Figuras 20 e 21).

Figura 20 - Porcentagens de matéria orgânica (MO) na fração silte e argila dos sedimentos de fundo da porção interna do Estuário do Rio Caeté.



Fonte: do autor.

Figura 21 - Distribuição espacial das porcentagens de matéria orgânica (MO) na fração silte e argila dos sedimentos de fundo da porção interna do estuário do rio Caeté.



Fonte: do autor.

7.4 Concentrações de metais

7.4.1 Estudo de adição e recuperação

Como dito anteriormente, o estudo de adição e recuperação visa avaliar o método de quantificação das concentrações de elementos químicos, que está sendo implementado no Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso). Além disto, tal estudo assegura a confiabilidade das concentrações dos metais de interesse (Cu, Ni, Cr, Zn, Pb). Desta forma, a tabela 3 (ANEXO A) apresenta as percentagens da solução padrão recuperada em cada ponto das amostras, em cada elemento/nuclídeo. Os valores em vermelho não favorecem a validação do elemento.

Como pode ser notado, cinco nuclídeos (^{23}Na , ^{40}Ca , ^{41}K , ^{44}Ca e ^{66}Zn) apresentaram coeficiente de correlação (R) abaixo de 0,995 e o nuclídeo ^{133}Cs nem ao menos mostrou algum valor. Isto indica que estes elementos não puderam ser calibrados e, por tanto, são automaticamente excluídos do teste. Os demais elementos foram calibrados ($R \geq 0,995$). Infelizmente, o elemento zinco está entre os elementos que não foram possíveis de se calibrar, já que um dos intuitos deste trabalho era obter as concentrações de Zn na fração trocável dos sedimentos.

Os nuclídeos ^{24}Mg , ^{26}Mg , ^{27}Al , ^{39}K , ^{54}Fe , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{57}Fe , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{139}La e ^{140}Ce foram reprovados no teste, pois ao menos uma das três amostras estudadas (P4, P7 e P14) não passou no teste por apresentar ao menos três valores reprovados nos pontos de adição e recuperação. Vale lembrar que os valores são reprovados quando a recuperação do elemento é inferior a 80% e superior a 120%. Isto significa que as concentrações de elementos obtidos através dos nuclídeos acima não são confiáveis.

Sendo assim, os nuclídeos restantes (^9Be , ^{45}Sc , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{89}Y , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{114}Cd , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{141}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{205}Tl , ^{208}Pb e ^{238}U) foram aprovados no teste, de maneira que as concentrações dos elementos obtidas através destes nuclídeos são confiáveis. Os valores dos metais Cu, Ni, Cr e Pb, que são de interesse para este trabalho, podem ser utilizados em rotina, pois se encontram entre os elementos aprovados no estudo de adição e recuperação.

Ao final deste estudo, é notável que a maior parte dos nuclídeos passou no teste, totalizando 35 nuclídeos aprovados e 17 reprovados. Isto demonstra que a metodologia, empregada neste trabalho, é boa para a quantificação da maior parte dos elementos estudados,

porém ainda tornam-se necessários outros testes e, quem sabe, ajustes para a validação de determinados elementos.

7.4.2 Concentrações de metais

A análise de metais nos sedimentos de fundo, do estuário do rio Caeté, foi realizada na fração trocável. Tais análises foram realizadas somente na fração silte/argila das amostras P4, P5, P6, P7, P10, P12, P13 e P14, porém em duas amostras próximas à cidade de Bragança (P1 e P2) analisou-se as amostras totais, pois não foi possível extrair a fração fina, haja vista que estas duas amostras são compostas apenas por areia (Tabelas 4, 5 e Figura 22).

Tabela 4 - Concentrações de metais na fração trocável das amostras totais (areia) dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.

Amostra	Concentrações de metais em mg kg ⁻¹			
	Cu	Ni	Cr	Pb
P1	0,26	0,17	0,55	0,37
P2	0,05	0,04	0,11	0,14

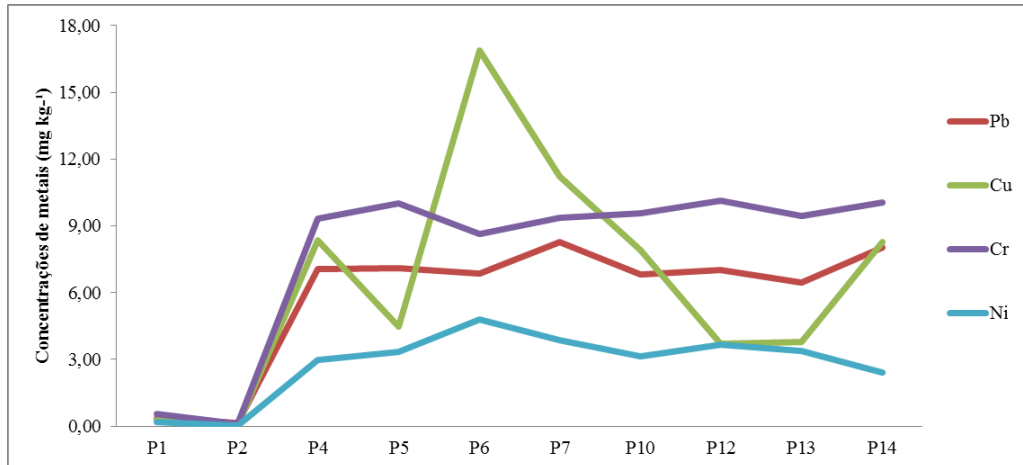
Fonte: do autor.

Tabela 5 - Concentrações de metais na fração trocável e percentagem de matéria orgânica na fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.

Amostra	Concentrações de metais em mg kg ⁻¹				% de MO
	Cu	Ni	Cr	Pb	
P4	8,37	2,98	9,33	7,05	7,04
P5	4,48	3,33	10,00	7,12	8,20
P6	16,87	4,79	8,63	6,88	-
P7	11,22	3,85	9,38	8,29	7,06
P10	7,90	3,15	9,57	6,84	5,57
P12	3,69	3,65	10,13	7,01	5,66
P13	3,77	3,38	9,46	6,47	5,69
P14	8,27	2,42	10,06	8,02	7,26
Média	8,07	3,44	9,57	7,21	6,64
Desv. Pad.	4,15	0,65	0,47	0,58	0,94

Fonte: do autor.

Figura 22 - Concentrações de metais na fração trocável dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



*Os valores em P1 e P2 representam concentrações na amostra total (areia), enquanto que os demais representam concentrações na fração silte/argila. Fonte: do autor.

7.4.2.1 Cobre

Nos pontos P1 e P2 os valores de cobre são 0,26 e 0,05 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 4). Nos demais pontos, os teores de cobre são heterogêneos com valores que variam de 16,87 mg kg⁻¹ a 3,69 mg kg⁻¹ (P6 e P12, respectivamente). A média é 8,07±4,15 mg kg⁻¹ (Tabela 5 e Figuras 22, 23 e 24). Quando comparado às concentrações de matéria orgânica, a fração trocável do cobre não apresenta nenhuma correlação ($R \approx 0,26$) (Figura 25).

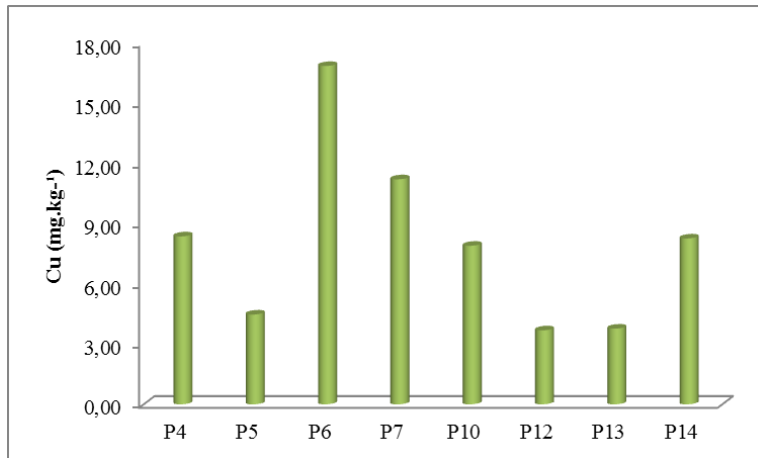
7.4.2.2 Níquel

Nos pontos P1 e P2, os valores de níquel são 0,17 e 0,04 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 4). Entre os demais pontos, as concentrações são homogêneas, com valor máximo em P6 (4,79 mg kg⁻¹) e valor mínimo em P14 (2,42 mg kg⁻¹). A concentração média é 3,44±0,65 mg kg⁻¹ (Tabela 5 e Figuras 22, 26 e 27). O níquel não mostrou nenhuma correlação com a matéria orgânica, pelo contrário, o coeficiente de correlação chega a ser negativo ($R \approx -0,23$) (Figura 28).

7.4.2.3 Cromo

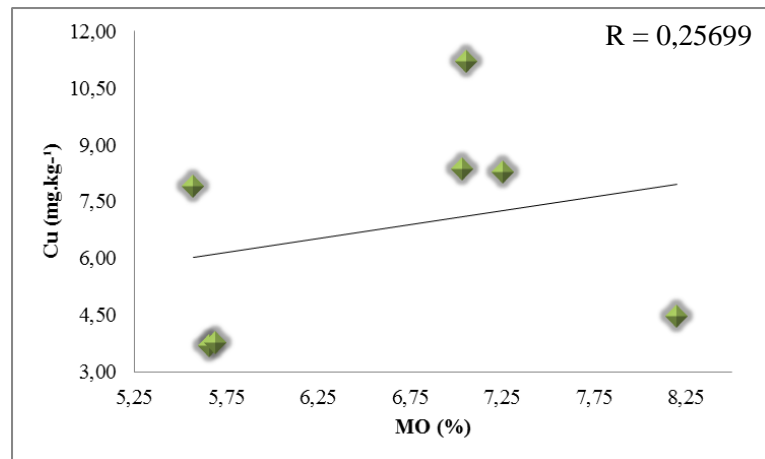
Nos pontos P1 e P2 os teores de cromo são muito baixos, iguais a 0,5 e 0,11 mg kg⁻¹ (Tabelas 4). Nos outros pontos de amostragem essas concentrações também são homogêneas, variando de 8,63 mg kg⁻¹ a 10,13 mg kg⁻¹ (P6 e P12, respectivamente). O teor médio de Cr trocável é igual a 9,57±0,47 mg kg⁻¹ (Tabela 5 e Figuras 22, 29 e 30). Contudo, as concentrações trocáveis de cromo não apresentam nenhuma correlação com a matéria orgânica ($R \approx 0,17$) (Figura 31).

Figura 23 - Concentrações de cobre na fração trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



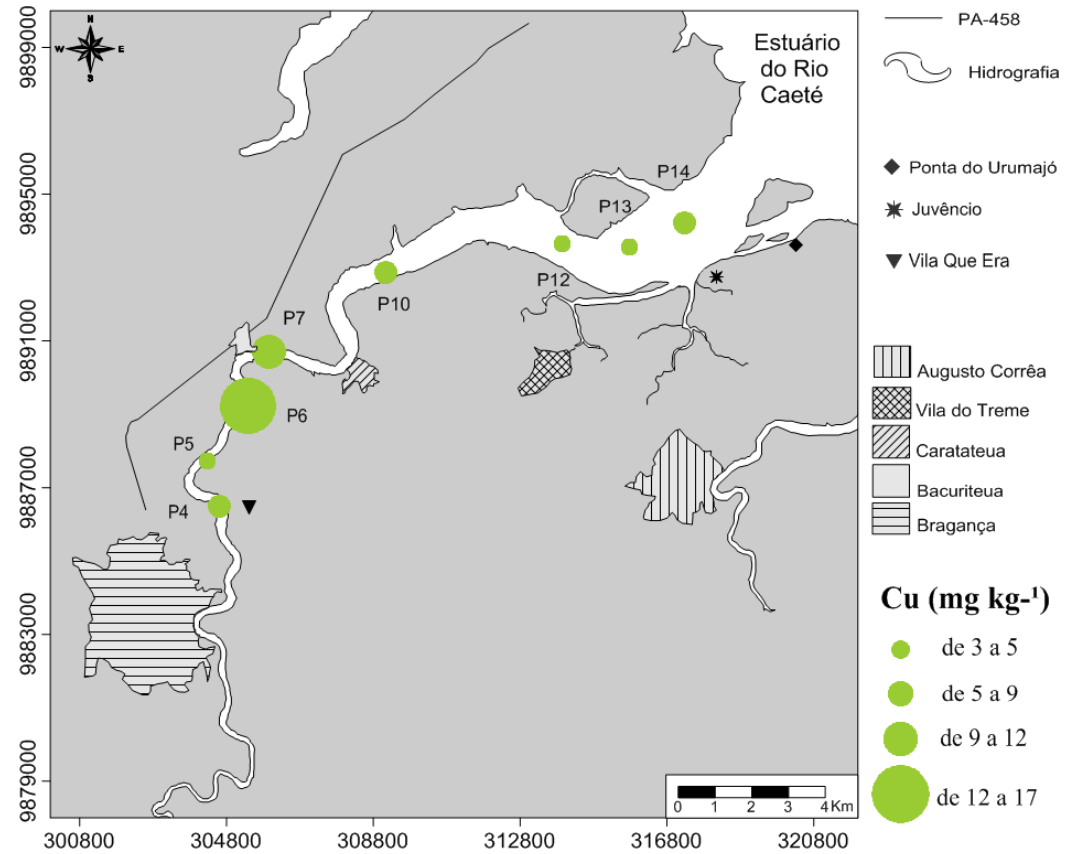
Fonte: do autor.

Figura 25 – Diagrama de correlação de cobre trocável e matéria orgânica na fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



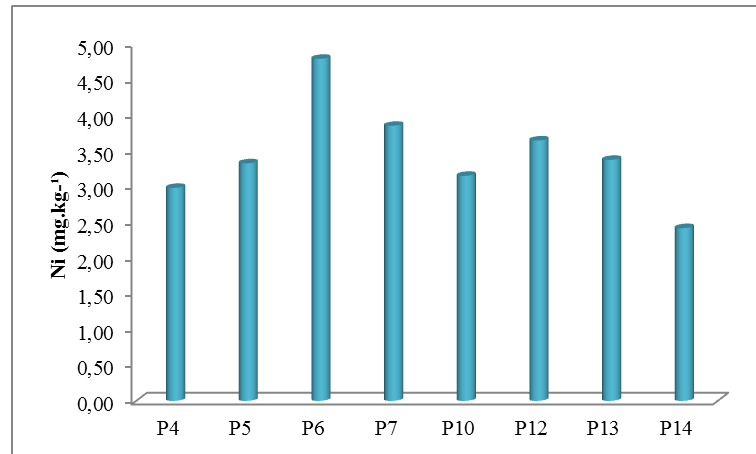
Fonte: do autor.

Figura 24 - Carta da distribuição das concentrações de cobre na fração trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



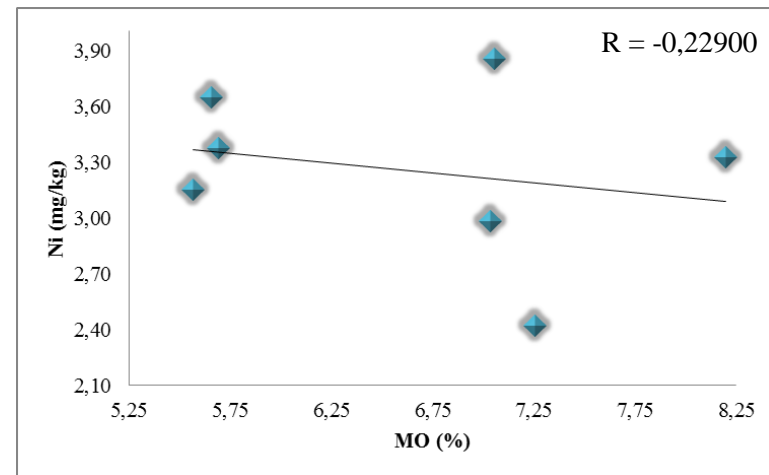
Fonte: do autor.

Figura 26 - Concentrações de níquel na fração trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



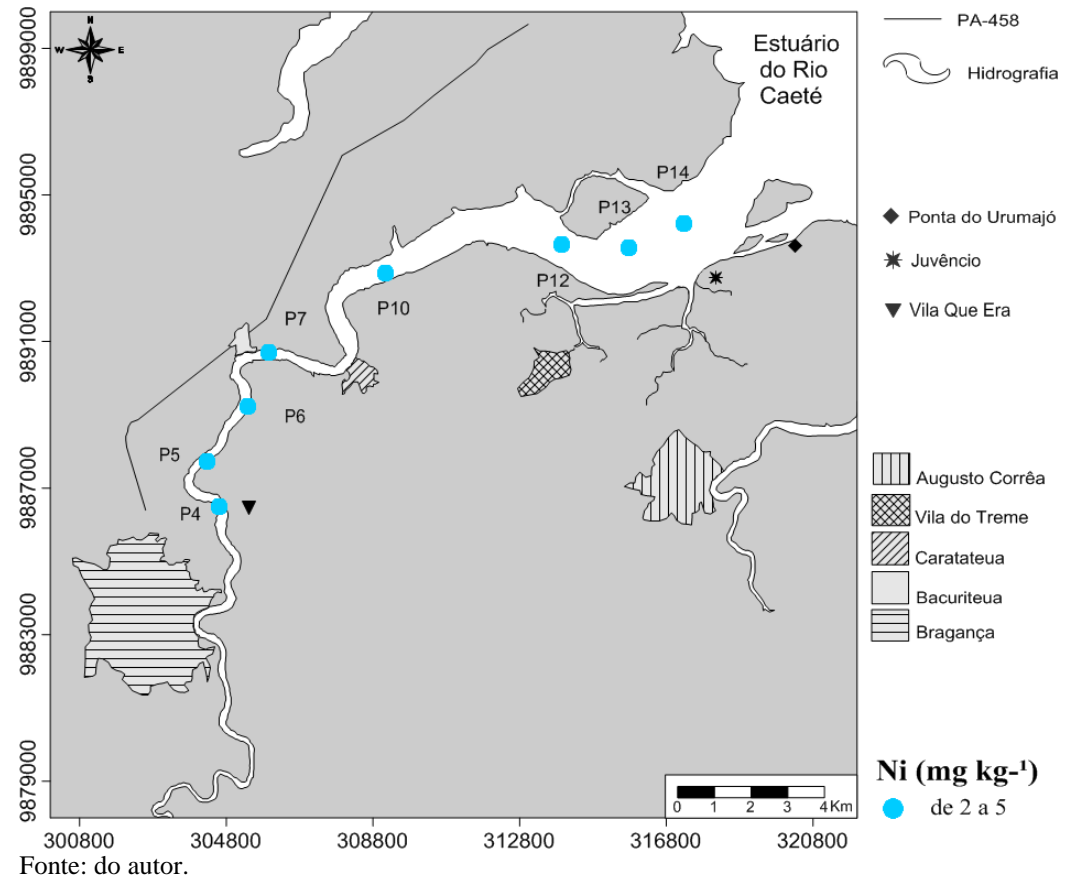
Fonte: do autor.

Figura 28 - Diagrama de correlação de níquel trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



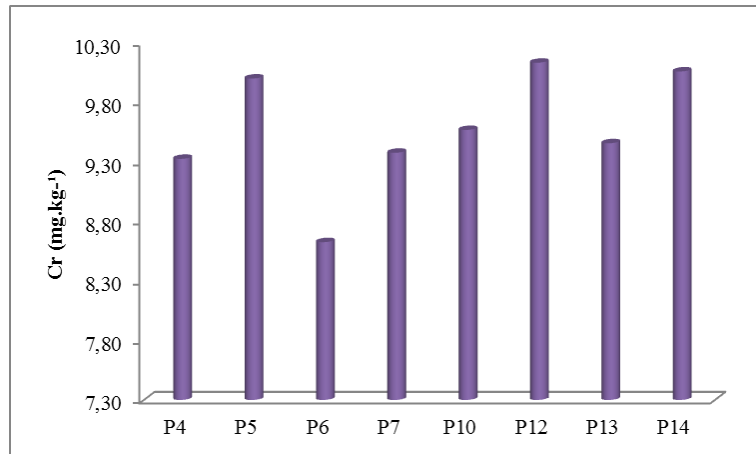
Fonte: do autor.

Figura 27 - Carta da distribuição das concentrações de níquel trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



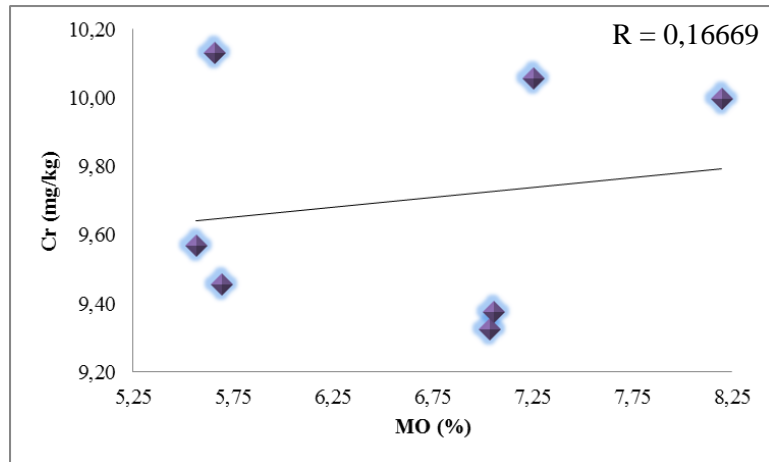
Fonte: do autor.

Figura 29 - Concentrações de cromo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



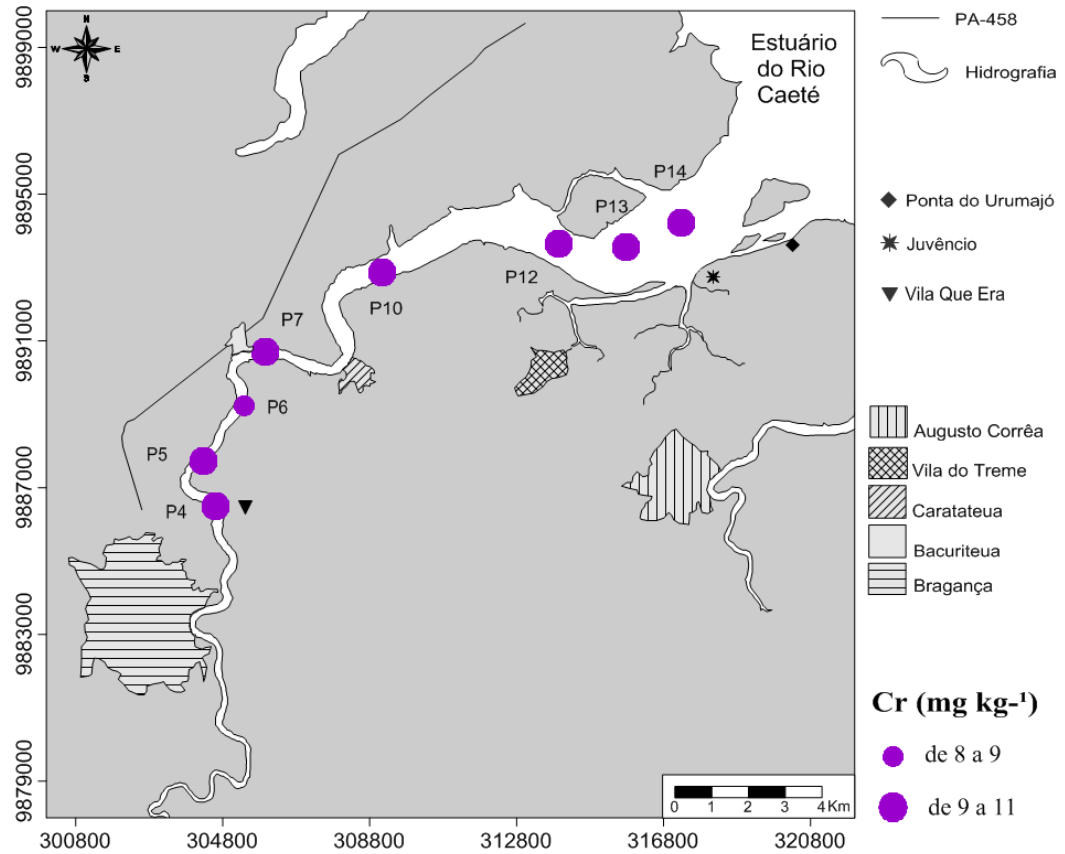
Fonte: do autor.

Figura 31 – Diagrama de correlação entre cromo trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



Fonte: do autor.

Figura 30 - Carta da distribuição das concentrações de cromo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



Fonte: do autor.

7.4.2.4 Chumbo

Os teores de Pb nos pontos P1 e P2 também são extremamente baixos ($0,37 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) (Tabela 4). Nos demais pontos também quase não há variações, com máximo em P7 ($8,29 \text{ mg kg}^{-1}$) e mínimo em P13 ($6,47 \text{ mg kg}^{-1}$). A concentração média é $7,21 \pm 0,58 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabelas 5 e Figuras 22, 32 e 33). O chumbo apresenta baixa correlação com a matéria orgânica ($R \approx 0,51$) (Figura 34).

7.5 Assinatura isotópica de Pb

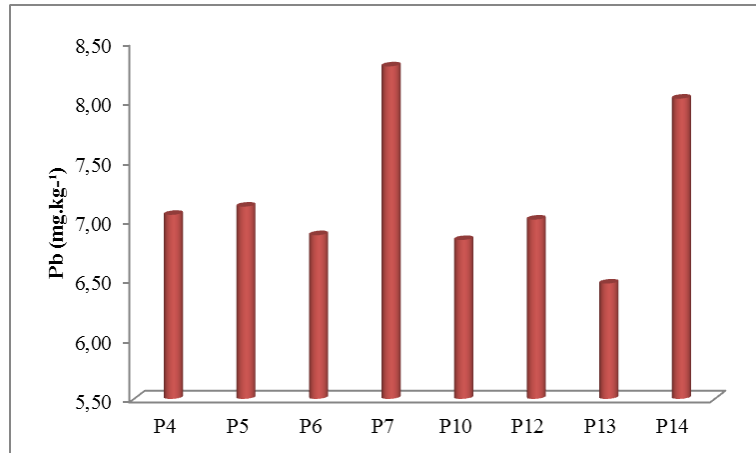
Para as análises isotópicas no estuário do rio Caeté foram utilizadas as amostras P1, P2, P4, P5, P6, P7, P10, P12, P13, P14, sendo que se analisou uma replicata para P10. Além dos pontos de coleta deste trabalho, outros valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram registrados, pela doutoranda Elma Costa Oliveira, em testemunhos de sedimentos nos Furos das Ostras e da Estiva na porção mais externa do estuário. Os menores valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,182) foram encontradas em pontos mais afastados da cidade de Bragança, em P14 e furo da Estiva (em profundidade de 10 a 12 cm no testemunho), e o maior valor (1,195) no ponto P12 (Tabela 6 e Figura 35).

De forma geral, os valores mais baixos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são encontradas nos pontos P2 (1,185), P7 (1,184) e P14 (1,182), localizados em frente a cidade de Bragança, e das vilas de Bacuriteua e Juvêncio, respectivamente. Mais adiante, nos furos das Ostras e da Estiva a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ também é relativamente baixa, com valores que variam de 1,184 a 1,186 e de 1,182 a 1,184, respectivamente.

Quando os dados isotópicos da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são confrontados com os teores de chumbo trocável é notável uma boa anticorrelação ($R \approx -0,76$) mesmo com variações ínfimas nos teores de Pb (Figura 36). Os pontos P1 e P2 foram excluídos dessa análise, pois a lixiviação realizada nos mesmos foi em amostra total. Conseqüentemente os teores de chumbo nestes pontos são extremamente baixos e não podem ser comparados com os dados geoquímicos dos demais correspondentes a fração silte/argila.

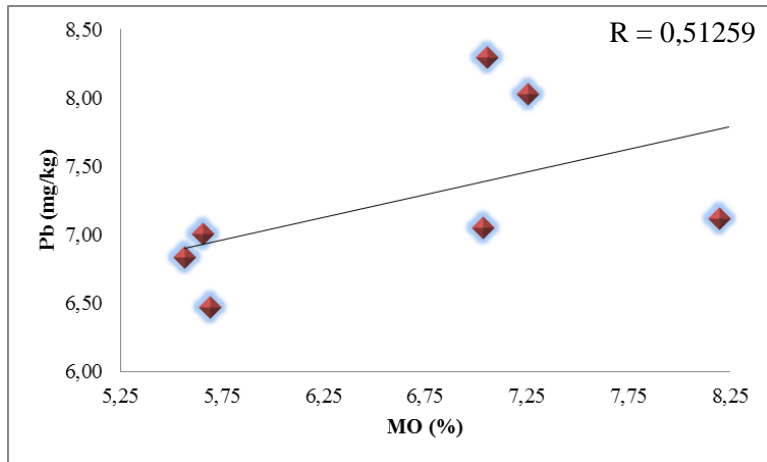
Quando as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ são analisadas em diagrama de dispersão, é notável que as amostras não apresentam tendência linear (Figura 37).

Figura 32 - Concentrações de chumbo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



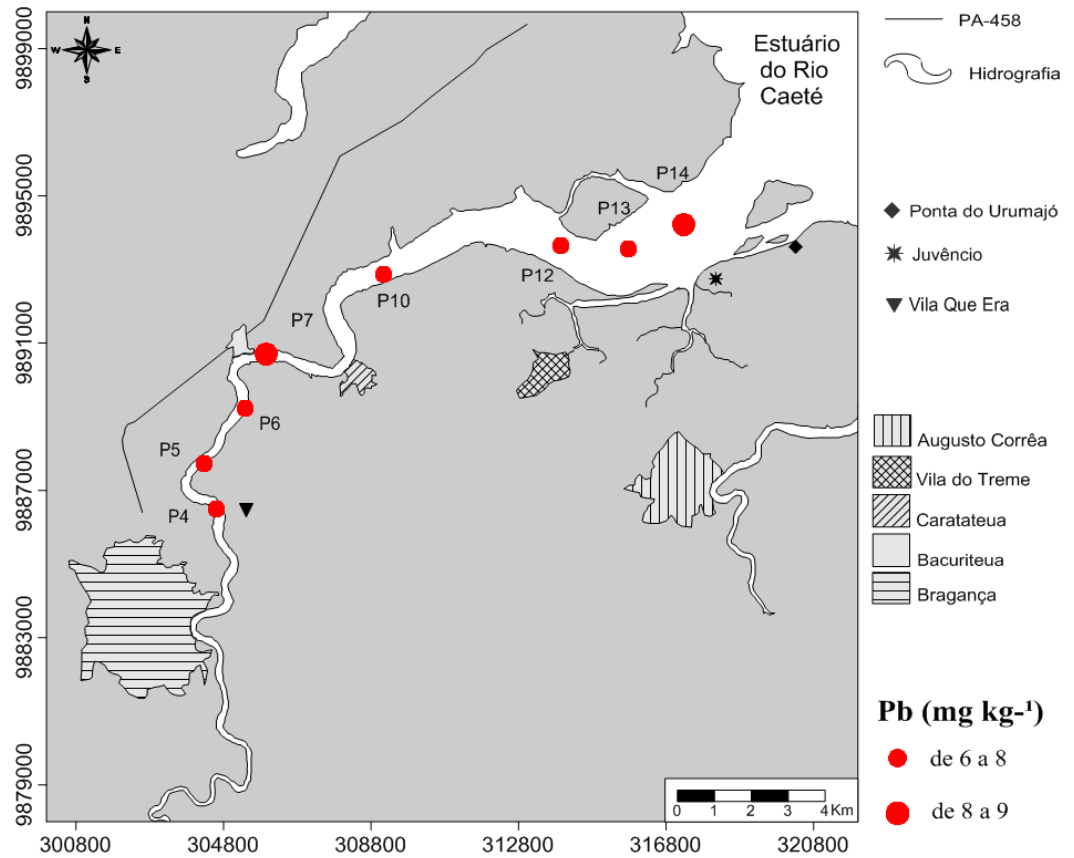
Fonte: do autor.

Figura 34 - Diagrama de correlação entre chumbo trocável e matéria orgânica da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



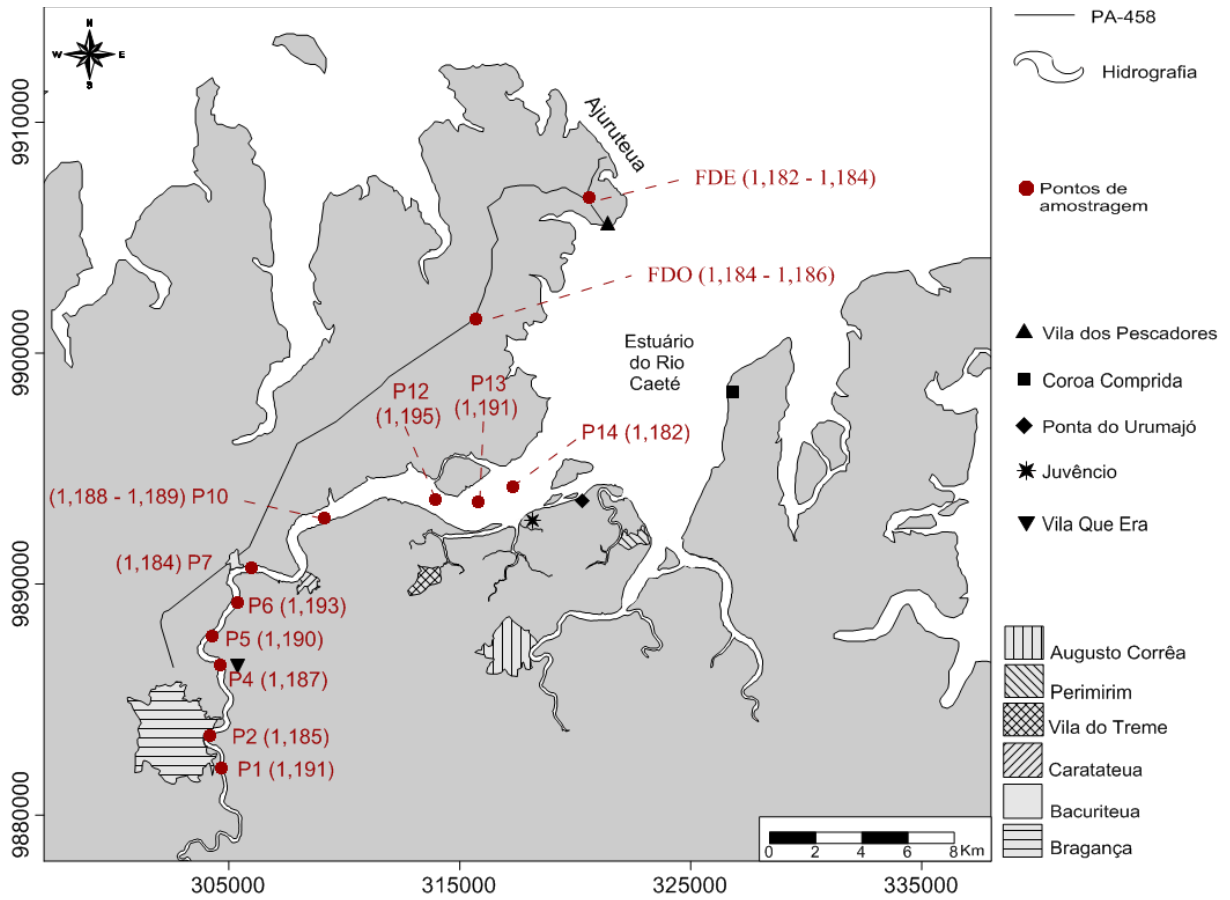
Fonte: do autor.

Figura 33 - Carta da distribuição das concentrações de chumbo trocável, na fração silte/argila, dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



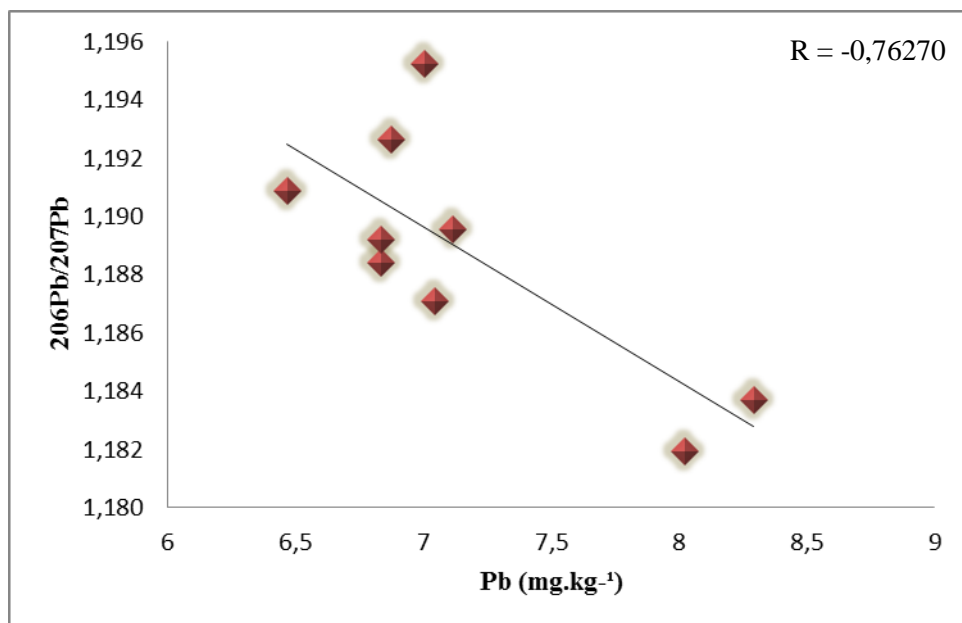
Fonte: do autor.

Figura 35 – Distribuição das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos do estuário do rio Caeté, Furo da Ostras (FDO) e Furo da Estiva (FDE).



Fonte: do autor.

Figura 36 - Diagrama de correlação entre razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e teores de chumbo trocável da fração silte/argila dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté.



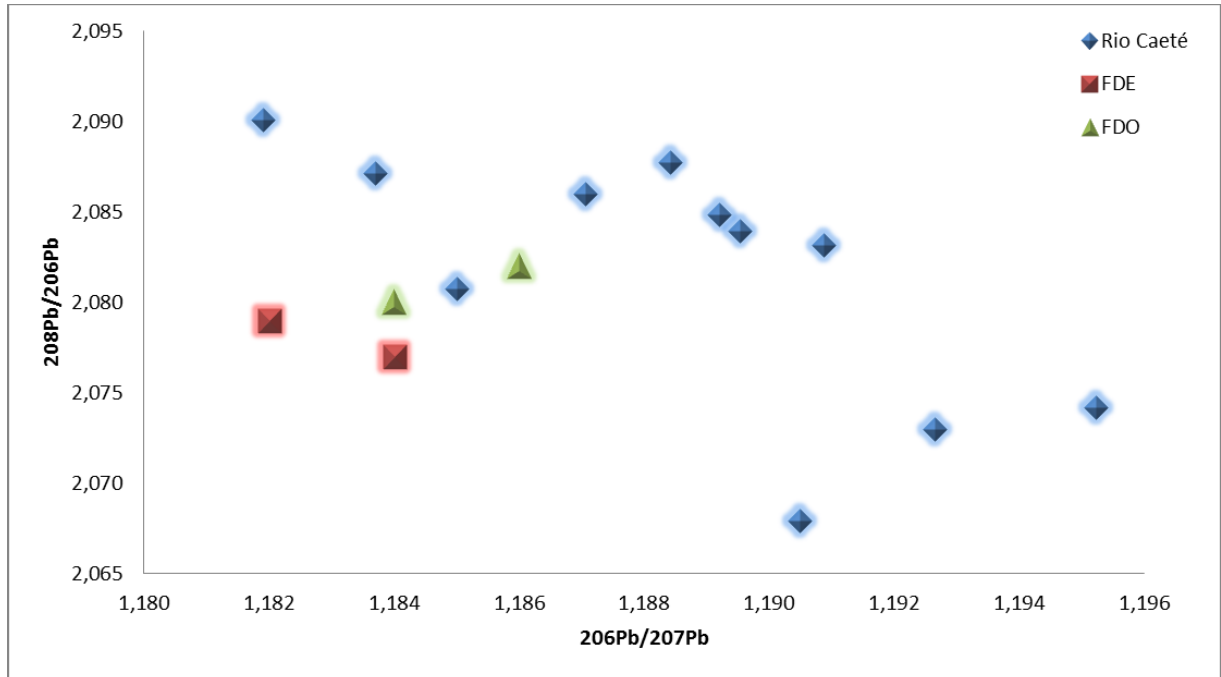
Fonte: do autor.

Tabela 6 – Razões isotópicas de chumbo em sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Caeté e primeiros centímetros de testemunhos do Furo das Ostras (FDO) e Furo da Estiva (FDE).

RIO CAETÉ										
Amostra	206Pb/204Pb	2σ (%)	207Pb/204Pb	2σ (%)	208Pb/204Pb	2σ (%)	206Pb/207Pb	2σ (%)	208Pb/206Pb	2σ (%)
P01	18,682	0,085	15,697	0,087	38,641	0,087	1,191	0,010	2,068	0,007
P02	18,575	0,030	15,675	0,030	38,647	0,030	1,185	0,003	2,081	0,002
P04	18,644	0,013	15,706	0,012	38,892	0,013	1,187	0,002	2,086	0,003
P05	18,675	0,005	15,700	0,005	38,917	0,005	1,190	0,001	2,084	0,001
P06	18,709	0,014	15,687	0,014	38,784	0,014	1,193	0,002	2,073	0,002
P07	18,579	0,014	15,696	0,014	38,777	0,014	1,184	0,002	2,087	0,002
P10	18,750	0,057	15,781	0,060	39,151	0,058	1,188	0,005	2,088	0,005
P10	18,699	0,037	15,725	0,037	38,984	0,037	1,189	0,005	2,085	0,004
P12	18,774	0,009	15,707	0,009	38,938	0,009	1,195	0,002	2,074	0,001
P13	18,656	0,050	15,666	0,050	38,862	0,051	1,191	0,004	2,083	0,003
P14	18,579	0,031	15,719	0,032	38,830	0,032	1,182	0,004	2,090	0,003
FURO DAS OSTRAS										
FDO (0-1cm)	18,577	0,005	15,669	0,005	38,669	0,005	1,186	0,001	2,082	0,001
FDO (10-12cm)	18,539	0,003	15,660	0,003	38,555	0,003	1,184	0,000	2,080	0,000
FURO DA ESTIVA										
FDE (0 – 1cm)	18,510	0,002	15,638	0,001	38,439	0,002	1,184	0,000	2,077	0,000
FDE (10- 12cm)	18,501	0,001	15,650	0,001	38,454	0,002	1,182	0,001	2,079	0,001

Fonte: do autor.

Figura 37 - Diagrama de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para a fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté e furos da Estiva e das Ostras.



FDE: Furo da Estiva; FDO: Furo das Ostras.

Fonte: do autor.

8 DISCUSSÕES

8.1 Distribuição das concentrações de metais

Nos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté, o valor médio de cobre trocável na fração silte/argila ($8,07 \text{ mg kg}^{-1}$) mostra-se compatível com a concentração média natural de 9 mg kg^{-1} encontrada por Nascimento (2007), nos sedimentos de fundo em ambas as margens do rio Guamá (margem sul onde situam-se as ilhas do Cumbú e Grande, afastadas da cidade de Belém e margem norte, na orla de Belém). Também é similar às concentrações encontradas por Carvalho (2002) e Pereira (2001) na baía de Guajará, que apesar de ser considerada sob maior influência antropogênica, apresenta concentração média de cobre similar à do rio Guamá. A média ainda é compatível com os resultados obtidos por Elma Costa Oliveira (dados não divulgados) nos furos da Estiva ($10,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e das Ostras ($9,9 \text{ mg kg}^{-1}$) na porção externa do estuário do rio Caeté (Tabela 7).

No caso dos teores de níquel, os valores estão abaixo do background do rio Guamá (14 mg kg^{-1}), encontrado por Nascimento (2007). A concentração média ainda é 8,6 vezes mais baixa que o valor encontrado por Mazzeo (1991) nos sedimentos de fundo comprovadamente poluídos da via de drenagem de Belém, Canal do Tucunduba. Se comparados com os sedimentos em suspensão deste canal, a diferença seria ainda maior (26,3 vezes).

As concentrações de cromo também estão abaixo dos valores naturais encontrados por Nascimento (2007) no rio Guamá (21 mg kg^{-1}). Também são valores próximos das concentrações médias da baía de Guajará (CARVALHO, 2002; PEREIRA, 2001). No entanto, quando comparados com as concentrações do canal do Tucunduba, extremamente poluído por curtiúme no final da década de 80, há uma discrepância. No processo de curtiúme há a utilização de sais de cromo, o que explica as elevadas concentrações no canal do Tucunduba. Logo, nesta época, os teores de cromo trocável nos sedimentos de fundo e suspensão do canal do Tucunduba eram de 78 a 117 vezes maiores que os sedimentos do estuário do rio Caeté (MAZZEO, 1991).

Os valores de Pb também estão abaixo do valor natural de chumbo biodisponível encontrados por Nascimento (2007) no rio Guamá (cerca de 15 mg kg^{-1}). Também estão aquém do valor médio de $26,5 \text{ mg kg}^{-1}$ da baía do Guajará, que sofre maiores influências antropogênicas (CARVALHO, 2002; PEREIRA, 2001). Quando comparados com a concentração de Pb trocável no rio Maritubinha, em Ananindeua, estes valores são muito inferiores. Nas proximidades do rio Maritubinha havia uma indústria de cerâmica (lajotas e

azulejos). O despejo dos resíduos da indústria ceramista explica os valores que chegaram a 129 mg kg^{-1} nos sedimentos de fundo (LUZ, 2001).

Tabela 7 - Concentrações médias de metais na fração trocável da fração silte/argila dos sedimentos.

	Localização	Tipo de amostra	Concentrações de metais (mg kg^{-1})				Referências
			Cu	Ni	Cr	Pb	
Áreas não afetadas por atividades antropogênicas	Margem sul do Rio Guamá e proximidades	SF	5	11	5	14,83	Pereira (2001); Carvalho (2002)
	Rio Guamá (margem sul)	SF	9	14	21	15	Nascimento (2007)
	Rio Guamá (margem norte)	SF	9	13	19	14	Nascimento (2007)
Áreas afetadas por atividades antropogênicas	Baía de Guajará (Órta de Belém)	SF	9	13	9	23	Pereira (2001)
	Baía de Guajará (Icoaraci)	SF	8,2	4,25	10	30	Carvalho (2002)
	Canal Tucunduba	MS	-	94	1130	nd	Mazzeo (1991)
	Canal Tucunduba	SF	-	33	756	nd	Mazzeo (1991)
	Rio Maritubinha (Ananindeua)	SF	18,1	7,4	-	70,4	Luz (2001)
	Furo das Ostra	SF	9,9	11,4	47	22,8	Oliveira*
	Furo da Estiva	SF	10,3	9,2	43	23,7	Oliveira*
Estuário do Rio Caeté	SF	8,07	3,44	9,57	7,21	Este trabalho	

SF: sedimentos de fundo; MS: material em suspensão.

*Elma Costa Oliveira (dados não divulgados).

Desta forma, os teores de níquel, cromo e chumbo aqui estudados quase não demonstram variações, estão abaixo dos valores naturais encontrados na região, estão muito aquém dos teores de ambientes comprovadamente poluídos e não apresentam nenhuma tendência de aumento dos níveis em direção à cidade de Bragança. Diferentemente do que foi inicialmente suposto, tal fato evidencia que apesar do município de Bragança possuir determinadas fontes com potencial de poluição descritas por Gorayeb, Lombardo e Pereira (2009) e Santos et al. (2011), o estuário do rio Caeté ainda não apresenta influências antropogênicas significativas ao menos de um ponto de vista geoquímico para estes metais. Logo, pode-se supor que os teores de metais pesados despejados neste corpo hídrico são

relativamente baixos e que a hidrodinâmica do estuário é suficientemente forte para a dispersão dos mesmos.

Apesar dos valores de cobre serem heterogêneos, tais valores não são elevados e aparentemente não mostram tendência de aumento dos níveis em direção a cidade de Bragança. Porém, as concentrações mais elevadas nos pontos P6 e P7 podem ser o resultado de contaminações pontuais, já que estes pontos situam-se nas proximidades da vila de Bacuriteua, onde, segundo Silva, Costa e Pereira (2006), a agricultura é uma atividade importante.

É provável que o aumento dos níveis de cobre nesta porção do estuário esteja ligado às atividades agrícolas, pois de acordo com Lide (2005), Melo, G., Melo, V., e Melo, W. (2004) e Malavolta (1994) o cobre é vastamente empregado como agrotóxico. O cobre é ainda utilizado como fertilizante. O comportamento deste metal em relação às substâncias húmicas é de grande interesse para a agricultura. Quando o Cu está ligado a ácidos fúlvicos tende a formar compostos solúveis, por tanto, disponíveis para as plantas. Por outro lado, quando ligado a ácidos húmicos tende a ficar retido em formas insolúveis. Conseqüentemente, em solos com elevadas concentrações de matéria orgânica torna-se necessária a utilização de maiores doses de cobre para a adubação (MALAVOLTA, 1994).

Provavelmente, assim como os outros metais, a concentração média de Cu na porção interna do estuário deveria ser naturalmente um pouco mais baixa, porém com esta possível contribuição antropogênica pontual o valor médio atinge $8,07 \text{ mg kg}^{-1}$, compatível com os valores das outras áreas anteriormente citadas.

Os valores médio de Ni, Cr e Pb são inferior aos teores encontrados por Elma Costa Oliveira (dados não publicados) nos furos da Estiva (FDE) e das Ostras (FDO) na porção externa do estuário. Tal fato pode retratar uma questão de diferença de hidrodinâmica entre estes ambientes distintos.

Nos furos, a hidrodinâmica é menor (FDE: hidrodinâmica moderada; FDO: hidrodinâmica alta) quando comparada à hidrodinâmica muito alta da porção estudada, anteriormente constatada por Abreu (2008) e Cavalcante Segundo (2007). Estas características influenciam a granulometria dos sedimentos depositados no leito destes ambientes, de tal forma que o volume de argila nos sedimentos de fundo dos furos varia de aproximadamente 43 a 49 %. Por outro lado, os sedimentos de fundo da porção interna do estuário são compostos basicamente por areia média (Figuras 15, 16 e 17). Sabendo-se que os argilominerais são importantes no processo de complexação de metais traços, é natural que os

teores de metais trocáveis nos sedimentos dos furos sejam superiores aos da porção interna do estuário (LUOMA; DAVIS, 1983; SMITH, 1997).

Além disso, a região dos furos provavelmente deve estar submetida a maior influência de águas oceânicas e, por tanto, as condições físico-químicas neste ambiente devem ser diferenciadas. Tais características podem desempenhar importante papel na complexação dos metais, entretanto outras pesquisas são necessárias para averiguar tal comportamento.

A baixa correlação entre a matéria orgânica e o Pb ($R = 0,51$) e a ausência de correlação com Cu, Ni e Cr ($-0,23 \leq R \leq 0,26$) indicam que estes metais estão pouco associados aos compostos orgânicos (Figuras 25, 28, 31 e 34). Borges et al. (2007) encontraram correlações negativas entre metais (Cu, Fe e Pb) e matéria orgânica. Estes valores foram atribuídos ao incremento temporário do aporte de matéria orgânica lenhosa pobre em metais, proveniente da degradação de manguezal. Da mesma forma, Nascimento (2007) não encontrou correlação entre os metais Pb, Cr e Cu e atribuiu a fixação desses metais principalmente aos argilominerais.

Segundo Louma e Davis (1983) a concentração de substâncias húmicas declina em direção à desembocadura dos estuários. No caso da matéria orgânica não extraível (ex: celulose e lignina), a abundância é maior em estuários que possuem tributários de pequena extensão, quando comparados com aqueles de sistemas tributários extensos onde há tempo para o reprocessamento biológico intenso.

Talvez, devido à proximidade dos mangues localizados nas margens e a elevada hidrodinâmica do ambiente, os compostos orgânicos provenientes da vegetação não tenham tempo suficiente para a atividade de degradação biológica que gera compostos orgânicos solúveis que estão envolvidos na fixação dos metais traços (LOUMA; DAVIS, 1983). De qualquer forma, a matéria orgânica não é predominante no processo de fixação dos metais, que provavelmente deve estar associada à presença dos argilominerais encontrados (caulinita, montmorilonita e illita) e à oxihidróxidos de Fe e Mn como ocorre comumente (LOUMA; DAVIS, 1983; SMITH, 1997).

Além disso, Luoma e Davis (1983) afirmam que os elementos maiores (ex: Na, Ca e Mg) competem pelos sítios de ligação removendo os elementos traços de tais sítios. Esta competição se torna mais expressiva quando se trata de águas marinhas e da matéria orgânica. Considerando a influência marinha dentro do estuário, pode ser que tal competição contribua para a ausência de correlação entre os metais e a matéria orgânica.

Nos pontos aos quais não havia fração fina (P1 e P2), como já esperado, os valores trocáveis são extremamente baixos ($0,04 - 0,55 \text{ mg kg}^{-1}$) e refletem a baixa afinidade entre

metais e sedimentos da fração areia, tendo em vista que os metais tendem a ser adsorvidos a minerais aluminossilicatos encontrados na fração fina, sobretudo na fração argila (LUOMA; DAVIS, 1983) (Tabela 4).

8.2 Composição isotópica de Pb

Desde a metade da década de 60 os isótopos de Pb têm se mostrado uma ferramenta poderosa nos estudos ambientais, pois apenas a concentração total do Pb e a composição química não são suficientes para identificar as fontes de contaminação de forma precisa. Os estudos de natureza isotópica, em ambientes fluviais, são recentes e ainda limitados quando comparados a gama de pesquisas direcionadas à atmosfera e ambientes marinhos (BIRD, 2011; KOMÁREK et al., 2008).

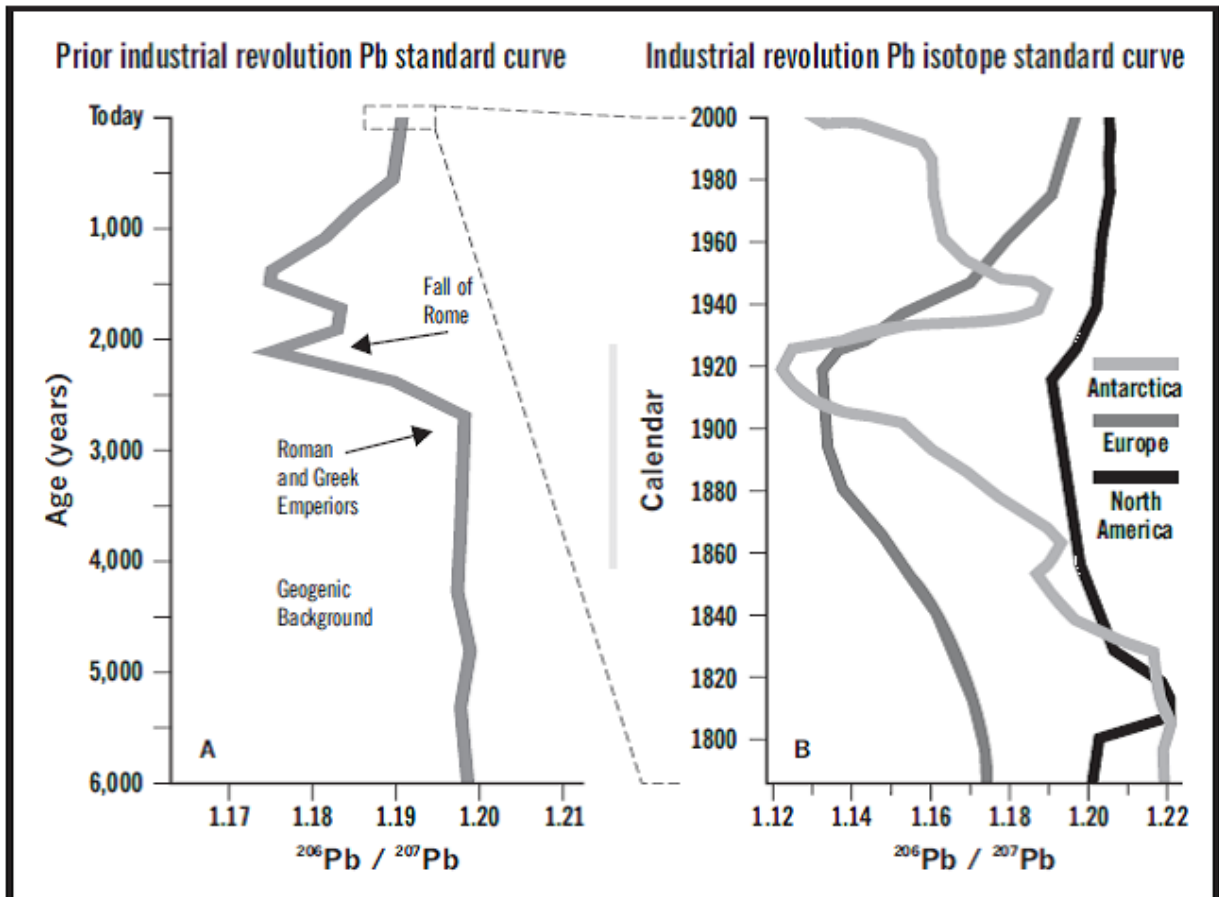
A assinatura isotópica do chumbo vem sendo estudada em aerossóis, água, gelo, sedimentos e solos. Entre 12.000 e 2.600 anos atrás, a assinatura natural da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, preservada em sedimentos (Europa e América do Norte) e gelo (Europa e Antártica), mostrou-se ser 1,199. Posteriormente, durante a época do Império romano (cerca de 2.500 anos), estes valores caíram para 1,176 a 1,184 devido a forte atividade de mineração. Tais valores são uma combinação do background natural e dos valores de jazidas de Pb, cuja a principal jazida, depósito do rio Tinto (Espanha), possui razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,162 a 1,168. Durante o período medieval (1.700 a 1.200 anos) esta razão aumentou ao passo que a produção de Pb reduzia-se após a queda de Roma (razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ registrada em sedimentos: 1,176). A assinatura isotópica de Pb durante o período industrial é dependente da região geográfica e do tempo. Durante este período os principais fatores influentes na assinatura antropogênica foram o uso do carvão como combustível e gasolina aditivada com Pb, utilizado como antidetonante (PAULA; GERALDES, 2005) (Figura 38).

Millot et al. (2004) estimaram a composição isotópica média do Pb na crosta continental superior, por meio de dissolução total de sedimentos em suspensão dos principais rios do mundo. Os valores de 19.07, 15.74 e 39.35 foram encontrados para as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectivamente. Logo, a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ corresponde à 1,212.

Oliveira (2010) compilou os dados das assinaturas isotópicas de jazidas de Pb da Europa Ocidental e do Brasil. Os dados obtidos mostram algumas variações da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de depósitos da Faixa Piritosa Ibérica em Portugal (1,161 - 1,167), Espanha (1,140 - 1,168), França (1,171 - 1,188), Alemanha (1,164 - 1,185), Northern (1,160 - 1,198) e Southern Pennines (1,172 - 1,198) na Inglaterra, North-West Wales (1,157 - 1,182) e

Central Wales (1,160 – 1,178) no País de Gales e Bélgica (1,167 - 1,179). No Brasil, os dados (ainda da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) são dos depósitos de Nova Redenção (1,170 – 1,209) e Boquira (0,945 – 1,036) na Bahia, Morro Agudo (1,129 -1,140) em Minas Gerais e Canoas-Perau (1,040 – 1,062) no Vale do Ribeira, na divisa do Paraná com São Paulo.

Figura 38 - Assinatura isotópica de chumbo ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) dos últimos 6 mil anos.



Fonte: Paula e Geraldés (2005).

No Brasil, medições realizadas entre os anos de 1995 e 1999 em aerossóis, mostraram que os valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam de 1,141 a 1,184, de 2,416 a 2,442, e de 17,77 a 18,57, respectivamente. No ano de 1995, em São Paulo foram encontrados valores relativamente elevados ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1,177, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 2,428). Como consequência da progressiva redução da utilização da gasolina aditivada com chumbo a partir da década de 1980, tais razões devem refletir as emissões de Pb a partir de fontes industriais. Entre os anos 1997 e 1999, as razões médias $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ foram 1,158 e 2,428, respectivamente, também refletindo principalmente fontes industriais, já que a gasolina no Brasil não continha mais Pb como aditivo. Em Belém a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de aerossóis é 1,150 (BOLLHÖFER; ROSMAN, 2000).

Carvalho (2001) estudou as razões isotópicas em sedimentos superficiais de fundo, testemunho e sedimentos em suspensão do manancial que abastece a cidade de Belém (lago Água Preta). Os valores encontrados para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variaram entre 1,166 e 1,194. No entanto, encontrou-se 3 grupos distintos. O primeiro grupo apresenta razões entre 1,166 e 1,176. Tais valores foram interpretados como sendo influência antropogênica, pois a área situa-se nas proximidades da BR-316 e ocupação urbana (bairros Guanabara e Águas Lindas). O segundo é encontrado nas proximidades da barragem e adutora (área mais preservada do lago) apresentando valores mais geogênicos (1,192 - 1,194) e mostram a influência do rio Guamá, de onde a água é bombeada. Em trechos entre as duas áreas obteve-se valores intermediários (1,186 - 1,188).

Moura et al. (2004) desenvolveram estudos em sedimentos e solos em três áreas da Região Metropolitana de Belém (RMB). Na primeira área, no rio Mocajutuba as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variam de 1,162 a 1,179, sendo que a menor assinatura encontrada situa-se próximo a uma indústria de cerâmica. As concentrações de Pb variam de 30 a 89 mg kg⁻¹ e tem relação inversa com as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Saindo deste rio e adentrando o canal do Maguari as razões aumentam atingindo valores próximos a 1,199. A segunda área é o Lago Água Preta anteriormente descrito. Na Terceira área, no aterro do Aurá, obtiveram-se valores de 1,145 e 1,202 na porção afetada pelo lixão e na porção não afetada, respectivamente. Desta forma, os autores sugerem que a assinatura geogênica de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ gira em torno de 1,20 e a assinatura antropogênica em torno de 1,16 em sedimentos e solos da RMB.

Segundo Santos et al. (2012), no rio Guamá, na margem sul onde se localizam as ilhas bastante vegetadas sem influencia antropogênica, as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variam de 1,193 a 1,20. O valor médio de 1,196 encontrado para esta margem pode ser considerado como referência natural para o sistema hidrográfico de Belém. Na margem norte, onde situa-se a cidade de Belém, as razões variam de 1,186 a 1,197. Nesta margem, há certo grau de contaminações pontuais (1,186-1,192) nas proximidades do rio Aurá influenciado pelo aterro sanitário. A Baía de Guajará apresenta assinatura isotópica de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ainda mais baixa (1,172 – 1,188), indicando que a influência antropogênica é ainda maior. Comparando-se com as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de contaminações industriais e domésticas (1,162 para os sedimentos do rio Mocajutuba e 1,15 para os aerossóis no Distrito Industrial de Icoaraci), os valores encontrados na baía de Guajará representam mistura de Pb geogênico e antropogênico.

Oliveira, Moura e Rosa Filho (2013) estudaram as razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos do igarapé Tucunduba (1,193), Canal do Una (1,167) e terminal petrolífero de Miramar

(1,188) e constataram que as razões em organismos bentônicos (*Tubificinae* e *Namalycastis abiuma*) variam de acordo com as razões do sedimentos nestas localidades.

Lima (2010) analisou as razões isotópicas do Pb em petróleo e seus derivados, obtendo os seguintes resultados para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: petróleo (1,156), biodiesel (1,153), gasolina (1,136), óleo lubrificante novo (1,148) e o óleo lubrificante usado (1,138). Tais valores são semelhantes aos encontrados na RMB e atribuídos a fontes antropogênicas.

Como demonstrado, de modo geral, é notável que a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ geogênica é bem mais elevada que a razão de fontes antropogênicas. No estuário do rio Caeté, a boa correlação inversa entre a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e os teores de Pb ($R = -0,763$), indica que com os ligeiros aumentos nos teores de Pb, os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se reduzem (Figura 36). Este comportamento pode sugerir influência antropogênica.

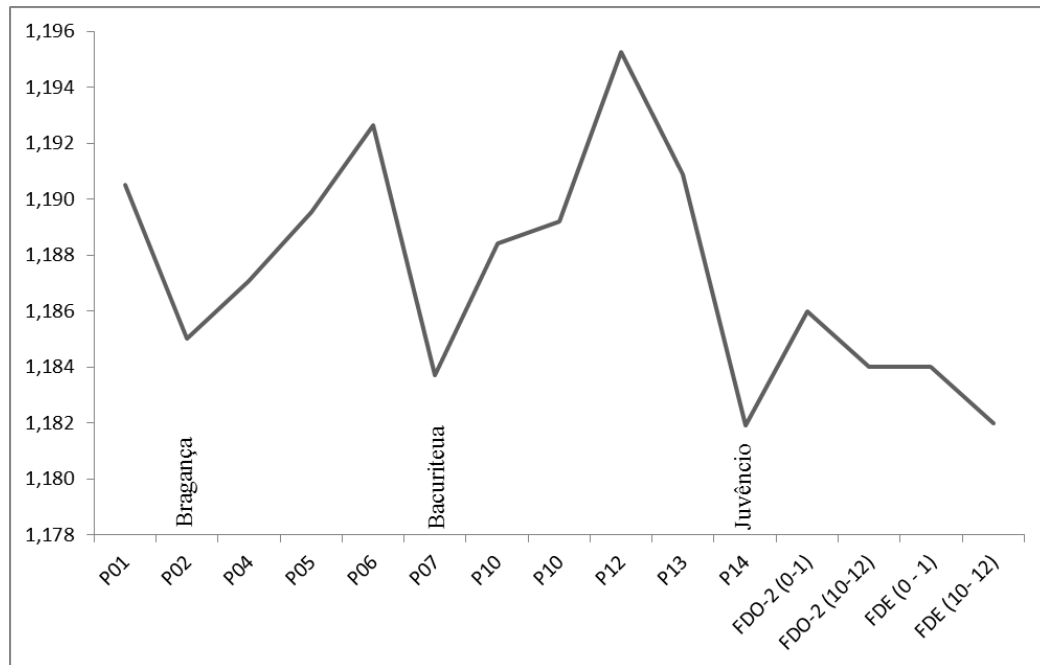
Tal fato é coerente com os valores mais baixos das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, nas proximidades de Bragança (1,185), e vilas de Bacuriteua (1,184) e Juvêncio (1,182). Também é evidente que a partir destes pontos, em direção ao oceano, estas razões começam a aumentar. Desta forma, pode-se compreender que há pequenas contribuições pontuais, provenientes da cidade de Bragança e das vilas de Bacuriteua e Juvêncio e que esses focos de contribuição antropogênica, quando entram no estuário, se misturam com o chumbo geogênico, resultando em valores mais baixos em P2, P7 e P14. Posteriormente, em direção ao oceano as razões começam a aumentar até que novamente haja outro foco de contribuição antropogênica, repetindo-se o processo (Figuras 35 e 39). A Vila Que Era e Caratateua também podem estar envolvidas na liberação de contaminantes para o estuário. A baixa razão no ponto P14 pode estar ainda relacionada à Vila do Treme, Ponta do Urumajó, Perimirim e a própria cidade de Augusto Corrêa. Porém para tal afirmativa fazem-se necessários estudos direcionados a estas localidades. As águas oceânicas não devem desempenhar importante papel nas assinaturas isotópicas do Pb, já que as concentrações deste metais são extremamente baixas nos oceanos (≈ 2 ppt) (BANNER, 2004).

Logo, assim como demonstrado por Moura et al. (2004), as razões isotópicas do Pb mostram-se ser mais sensíveis quando comparadas à geoquímica de metais traços em termos de monitoramento de entrada de metais pesados em ambientes. No caso do estuário do rio Caeté, a abordagem isotópica mostrou-se ser eficiente até mesmo com variações ínfimas, inferiores a 2 mg kg^{-1} de Pb.

Entre os potenciais contaminantes apresentados por Gorayeb, Lombardo e Pereira (2009), e Santos et al. (2011), o despejo de esgoto diretamente nos rios, o lixão nas proximidades de rios, incineração de resíduos sólidos, carvoarias rústicas e postos de

combustíveis nas margens do rio Caeté, bem como a agricultura em Bacuriteua descrita por Silva, Costa, e Pereira (2006), devem estar relacionados a contaminação por chumbo.

Figura 39 - Razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dos sedimentos superficiais de fundo do estuário do rio Caeté e dos primeiros 12 centímetros dos sedimentos de testemunhos dos furos das Ostras e da Estiva.



FDE: Furo da Estiva; FDO: Furo das Ostras. Fonte: do autor.

O chumbo pode ser utilizado em fertilizantes na agricultura (LIDE, 2005), porém está presente em concentrações muito pequenas, pois elevadas doses deste metal são prejudiciais as plantas (MALAVOLTA, 1994). Em fertilizantes inorgânicos a concentração de Pb varia entre 2 e 10,5 mg kg⁻¹, enquanto que em adubo orgânico estes valores encontram-se entre 2,4 e 9 mg kg⁻¹. Tais valores são inferiores quando comparado às concentrações de Cu presente em fertilizantes (fertilizantes inorgânicos: 2 – 94 mg kg⁻¹; adubo orgânico: 16 – 470 mg kg⁻¹) (NICHOLSON et al., 2003). Logo, apesar da agricultura em Bacuriteua não provocar aumentos dos níveis de chumbo no estuário, pode desempenhar alguma influência nas assinaturas isotópicas.

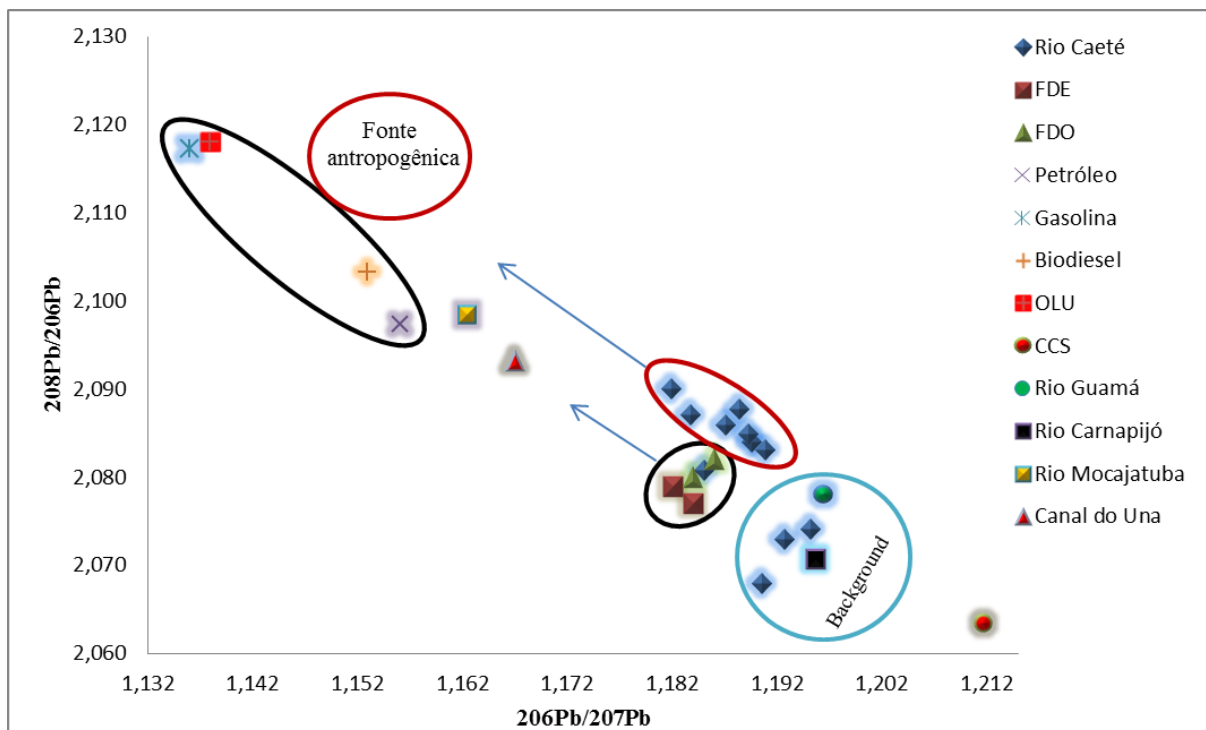
Mais adiante, nos furos das Ostras e da Estiva a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ também é relativamente baixa, de 1,184 a 1,186 e de 1,182 a 1,184, respectivamente. Como mostrado na figura 35 estes furos têm certa proximidade com a estrada PA-458, que liga Bragança à praia de Ajuruteua, muito frequentada em períodos de férias. É possível que tais valores sejam influenciados pelo fluxo de veículos nesta estrada.

O diagrama $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mostra que o arranjo entre as amostras não é linear, indicando que um modelo de mistura binário não pode explicar o comportamento das

amostras. Isto implica em dizer que pelo menos 3 componentes (end-members) devem estar envolvidos nesta mistura, ou seja, um dos componentes seria o background e os outros dois seriam fontes antropogênicas (Figura 37).

Quando se acrescenta no mesmo gráfico as razões isotópicas do petróleo e seus derivados (LIMA, 2010), do valor médio da crosta continental superior (MILLOT et al., 2004) e de rios do sistema hidrográfico de Belém é notável a presença de dois grupos distintos. O primeiro grupo é formado pelas amostras P1, P6 e P12, de tal forma que apresenta características próximas do background dos rios Carnapijó e Guamá e relativamente próximas da composição média da crosta superior. O segundo grupo é formado pelas demais amostras e representa uma mistura de chumbo geogênico e fontes antropogênicas. Pode ser dividido em 2 subgrupos ainda muito próximos entre si e relativamente próximos do background, o que demonstra que a influência antropogênica não é tão exacerbada, mas já pode ser observada. É notável que tais amostras são bem distintas dos sedimentos do rio Mocajatuba e canal do Una fortemente afetados por fontes antropogênicas na RMB (Figura 40).

Figura 40 - Diagrama de razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para a fração fina dos sedimentos de fundo do estuário do rio Caeté, furos da Estiva e das Ostras, petróleo e seus derivados, e outros rios.



FDE: Furo da Estiva; FDO: Furo das Ostras; OLU: Óleo lubrificante usado; CCS: Crosta continental superior. Fontes: petróleo e seus derivados: Lima (2010); Crosta Continental Superior: Millot et al. (2004), Rio Mocajatuba: Moura et al. (2004); Rio Carnapijó: Oliveira et al. (no prelo), Canal do Una: Oliveira, Moura e Rosa Filho (2013).

O primeiro subgrupo é formado pelas amostras P2 (em frente à Bragança) e furos das Ostras e da Estiva. Este subgrupo possui certa tendência em direção às razões do petróleo e seus derivados. Tal fato deve estar relacionado ao fluxo de automóveis na cidade e na estrada de Ajuruteua, bem como ao posto de combustível na margem de Bragança. Obviamente que a influência de outras fontes não é descartada.

O segundo subgrupo é formado pelas amostras P4, P5, P7, P10, P13 e P14, e apresenta tendência em direção a outro componente antropogênico, ou mais provavelmente, uma mistura dos possíveis componentes citados anteriormente (esgoto, disposição de lixo a céu aberto e sua incineração, fertilizantes e carvoarias). Porém, não se conhece ao certo quais são as assinaturas isotópicas deste componente. De qualquer forma, o ponto P13 aparenta ser um pouco mais afetado em relação aos pontos P1, P6 e P12, quando se observa a razão $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Por fim, como inicialmente sugerido, as atividades antropogênicas na região desempenham importante papel nas assinaturas isotópicas do estuário, porém além da cidade de Bragança, as vilas e a estrada também podem ser responsáveis por tais variações. Levando-se em consideração a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais alta (P12 = 1,195), acredita-se que o valor do background da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da região bragantina deve se aproximar dos backgrounds de 1,196 dos rios Carnapijó e Guamá (OLIVEIRA et al., no prelo; SANTOS et al., 2012). Tal valor condiz com o maior valor encontrado no canal do Maguari (1,199), com o background da Região Metropolitana de Belém de 1,20, sugerido por Moura et al. (2004) e o maior valor encontrado por Nascimento (2007) no rio Guamá (1,200). Em âmbito maior, o background da região Bragantina mostra-se similar a assinatura natural de 1,199 preservada em sedimentos e gelo da Europa, América do Norte e Antártica, apresentada por Paula e Geraldês (2005). No entanto, é um pouco mais baixo que a média da crosta continental superior de 1,212. Provavelmente isto ocorre porque tal valor foi determinado por dissolução total de sedimentos em suspensão, o que lhe confere característica puramente geogênica, diferentemente do método de lixiviação ácida empregado no presente estudo (MILLOT et al., 2004).

A assinatura antropogênica encontra-se abaixo de 1,182 (menor razão encontrada no presente estudo), porém é muito difícil definir um valor mais preciso, pois, além dos derivados de petróleo (1,136 - 1,153), ainda não se conhece ao certo as assinaturas isotópicas destes componentes (end-members) que podem ser os esgotos, lixo e os aerossóis formados a partir de sua incineração, fertilizantes e até mesmo carvoarias ao redor do estuário.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de adição e recuperação mostrou que a metodologia empregada pode ser utilizada em rotina para a maioria dos elementos testados, inclusive para quatro dos metais de interesse do presente estudo (Cu, Ni, Cr e Pb). Infelizmente o Zn não foi aprovado no teste.

Na fração fina dos sedimentos do estuário do rio Caeté, as médias das concentrações de metais trocáveis se configuram na seguinte ordem: Cr > Cu > Pb > Ni. Os teores mostraram-se pouco variáveis para os metais Pb, Ni e Cr, e mais heterogêneos para o Cu. Porém, em ambos os casos, os valores mostram-se compatíveis ou abaixo dos background natural do rio Guamá. Logo, os teores encontrados nos sedimentos deste estuário estão muito aquém dos teores encontrados em ambientes comprovadamente poluídos.

Também não se encontrou tendência de aumento das concentrações em direção à cidade de Bragança para os metais Pb, Ni e Cr. Tendo em vista estas características, pode-se afirmar que tais teores (Ni: 3,44; Cr: 9,57; Pb: 7,21 mg.kg⁻¹) possuem influências antropogênicas ínfimas, podendo ser considerados valores naturais. Provavelmente, a elevada hidrodinâmica estuarina, desempenha importante papel na dispersão destes metais. O Cu apresenta teor médio de 8,07, sendo notável uma possível contribuição antropogênica nos pontos P6 e P7 (16,87 e 11,22 mg.kg⁻¹) nas proximidades da vila de Bacuriteua, provavelmente associada a agricultura.

As correlações entre a fração trocável dos metais e a MO são baixas ou inexistentes ($-0,23 \leq R \leq 0,51$), indicando que a MO não é um fator importante no processo de fixação dos metais. Desta forma, os argilominerais (caulinita, montmorilonita e ilita) e oxihidróxidos de ferro e manganês devem ser mais importantes no processo de adsorção dos metais.

Nos furos das Ostras (Cu: 9,9; Ni: 11,4; Cr: 47; Pb: 22,8 mg.kg⁻¹) e da Estiva (Cu: 10,3; Ni: 9,2; Cr: 43; Pb: 23,7 mg.kg⁻¹) os valores são mais elevados quando comparados com o presente estudo. Tal fato deve estar relacionado à hidrodinâmica menos intensa nestes ambientes. Na porção dos furos, os sedimentos apresentam proporções bem maiores de argila, ocasionando em maior retenção de metais.

Quanto as análises de isótopos de Pb, o menor valor da razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb (1,182) foi encontrado em pontos mais afastados da cidade de Bragança, em P14 e Furo da Estiva, e o maior valor (1,195) no ponto P12.

É notável que os valores mais baixos da razão ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb estão localizadas em frente a cidade de Bragança (P2: 1,185) e vilas de Bacuriteua (P7: 1,184) e Juvêncio (P14: 1,182), evidenciando contribuições antropogênicas. Outras localidades habitadas ainda podem

influenciar as assinaturas isotópicas dentro do estuário, porém novos estudos são necessários para averiguar tal comportamento. Os furos das Ostras (1,182 - 184) e da Estiva (1,184 - 1,186) também aparentam sofrer influência antropogênica. Tal fato evidencia que a influência antropogênica pode ser registrada através da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesmo com variações ínfimas nos teores de Pb (variação menor que 2 mg.kg^{-1}).

Como sugerido inicialmente, as fontes antropogênicas já influenciam as assinaturas isotópicas de Pb no estuário. Levando-se em consideração a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais alta (P12 = 1,195), acredita-se que o background da Região Bragantina deve aproximar-se de 1,196 – 1,20, valor sugerido para o background do sistema hidrográfico de Belém (MOURA et al., 2004; OLIVEIRA et al., no prelo; SANTOS et al., 2012). Tal valor ainda é similar à assinatura natural preservada em sedimentos e gelo da Europa, América do Norte e Antártica (PAULA;GERALDES, 2005). Os dados isotópicos sugerem a existência de mais de uma fonte antropogênica, entretanto suas assinaturas isotópicas não são bem conhecidas. Entre estas fontes somente as assinaturas isotópicas dos derivados de petróleo (1,136 - 1,153) tem sido estudadas (LIMA, 2010).

REFERÊNCIAS

- ABREU, A.W.M. *Aplicações do modelo hidrodinâmico no estuário do rio Caeté (NE do Pará)*. 2008. 149 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém. 2008.
- ATTENDORN, H.G; BOWEN, R.N.C. *Radioactive and stable isotope geology*. London: Chapman & Hall, 1997. 522p.
- BAIRD, C; CANN, M. *Química ambiental*. 4. ed. Porto Alégre: Bookman, 2011. 844 p.
- BANNER, J.L. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, v. 65, p. 141–194, Mai. 2004.
- BIRD, G. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International*, v. 37, n.4, p. 802-819, Mai. 2011.
- BOLLHÖFER, A; ROSMAN, K.J.R. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 64, n. 19, p. 3251 – 3262, 2000.
- BORGES, A.C; Dias. J.C.; MACHADO, W; PATCHINEELAM, S.R. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro). *Quim. Nova*, v. 30, n. 1, p. 66-69. 2007.
- BOWEN, R. *Isotopes in the earth sciences*. London: Chapman & Hall, 1988. 647p.
- BRITO, N. M; AMARANTE JUNIOR, O. P; POLESE, L; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v.13, jan./dez. 2003.
- CAMARGO, G.C. Sysgran: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 36, n. 2, p. 371-378. jun. 2006.
- CARVALHO, M.C. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no lago Água Preta, Região Metropolitana de Belém - Pará*. 2001. 84f. Tese (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2001.
- CARVALHO, Z.L. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do Distrito de Icoaraci-PA*. 2002. 75f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2002.
- CAVALCANTE SEGUNDO, G.H. *Processos oceanográficos na região costeira estuarina do rio Caeté, Pará, Brasil*. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói, 2007.
- CHEMICAL SAFETY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. *Health and environmental concerns associated with heavy metals: global needs for further action?. Chemical safety for sustainable development*. Side-event on heavy metals, Switzerland, set. 2006. 26 p.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União nº 053, de 18 mar. 2005. p. 58-63.

De VIVO, B.; BELKIN, H. E; LIMA, A. *Environmental geochemistry: site characterization, data analysis and case histories*. Amsterdam: Elsevier, 2008. 429 p.

DICKIN, A.P. Radiogenic isotope geology. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 492 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS (EMBRAPA). Manual de métodos de análises de solo. 2ed. Rev. Atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 1997. 212 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Guidance for method development and method validation for the RCRA program SW – 846 Methods, 1992.

FAURE, G. *Principles and applications of geochemistry: a comprehensive textbook for geology students*. 2nd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 600 p.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 486 p.

GARBARINO, J.R.; HAYES, H.C; ROTH, D.A; ANTWEILER, R.C; BRINTON, T.I; TAYLOR, H.E. Heavy metals in the Mississippi river. *U.S. GEOLOGICAL SURVEY CIRCULAR 1133*: Virginia. 1995. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/circ/circ1133/heavy-metals.html>>. Acesso em: 20 dez. 2014.

GOLDEN SOFTWARE. *Surfer: getting started guide*. Colorado: Golden Software, 2009. 50 p.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, v. 48, p. 729–736, 1999.

GORAYEB, A.; LOMBARDO, M. A.; PEREIRA, L. C. C. Condições ambientais em áreas urbanas da bacia Hidrográfica do rio Caeté – Amazônia Oriental – Brasil. *Gestão Costeira Integrada*, v. 9, n.2, p. 59-70. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo demográfico 2010. IBGE. 2010. Disponível em:<<http://www.censo2010.ibge.gov.br>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

KOMÁREK, M.; ETTLER, V.; CHRASTNÝ, V.; MIHALJEVIČ, M. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, v. 34, p. 562–577, Mai. 2008.

LALLI, C. M.; PARSONS, T. R. *Biological oceanography: An introduction*. 2nd ed. Vancouver: University of British Columbia, 1997. 314 p.

LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. New Jersey: Upper Saddle River, 1997. 600 p.

LIBES, S.M. *Introduction to marine biogeochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2009. 909 p.

LIDE, D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics, internet version 2005*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2005. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

LIMA, A. M. M.; OLIVEIRA, D. M.; CRUZ, F. M.; SILVA JR, J. A.; OLIVEIRA, W. P.; SANTOS, V. J. C. Avaliação ambiental da bacia do rio Caetê na costa atlântica do estado do Pará. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 19., 2011, Maceió. [Anais...] Maceió, ABRH, 2011. Disponível em: <https://www.abrh.org.br/SGCv3/UserFiles/Sumarios/11258d83f3c6e720405387d3107c462e_d58d1011a7f97ed3536c3ab0da06e6f6.pdf>. Acesso em: 3 de abr. 2015.

LIMA, C. N. *Determinação da composição isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados como ferramenta para o monitoramento ambiental*. 2010. xiv, 74 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2010.

LUOMA, S.N.; DAVIS, J.A. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidized estuarine sediment. *Marine Chemistry*, v. 12, p. 159-181, mar. 1983.

LUZ, N.M. *Estudo da distribuição dos metais pesados em sedimentos do Rio Maritubinha, Município de Ananindeua*. 2001. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2001.

MACLEAN, J.E.; BLEDSOE, B.E. Behavior of metals in soil. *United States environmental protection agency ground water Issue*. EPA/540/S-92/018, out. 1992. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov>>. Acesso em: 13 out. 2014.

MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*. São Paulo: Produquímica, 1994. p. 30-63.

MAZZEO, T.E. *Avaliação ambiental das vias de drenagem na região Metropolitana de Belém (PA) quanto a distribuição dos elementos Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, k, Mg, Mn, Na, Pb e Zn*. 1991. 109 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 1991.

MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. *Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola*. (Processos). Brasília,DF: MMA, CONAMA, 2004. 98 p. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 5 jan. 2015.

MILLOT, R.; ALLÈGRE, C.J.; GAILLARDET, J.; ROY, S. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the upper Continental crust. *Chemical Geology*, v. 203, p. 75 - 90, Jan. 2004.

MILLS, C. F. Geochemical aspects of the aetiology of trace element related diseases. *Environmental geochemistry and health: with special reference to developing countries Geological Society Special Publication*, n 113, p. 1-5, Mar. 1996.

MOURA, C.A.V; GAUDETTE, H.E; CARVALHO, M.C; MORALES, G.P. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terræ*, v. 1, n.1, p. 16-25, 2004.

MUNIZ, D.H.F.; OLIVEIRA-FILHO, E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006.

NASCIMENTO, S.M. *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 de Guajará (Belém- Pará)*. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2007.

NICHOLSON, F.A.; SMITH, S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *The Science of the Total Environment*, n. 311, p. 205–219, 2003.

OLIVEIRA, E.C. *Potencialidade das assinaturas isotópicas de Pb por espectrometria de massa ICP-MS e TIMS no estudo da proveniência dos azulejos das fachadas históricas de Belém, PA*. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2010.

OLIVEIRA, E.C; LAFON, J.M; CORRÊA, J.A.M.; CARVALHO, J.H.S. Distribution and isotopic composition of lead in bottom sediments from the hydrographic system of Belém, Pará (western margin of Guajará bay and Carnapijó river). *Brazilian Journal of Geology*. no prelo.

OLIVEIRA, S.P.; MOURA, C.A.V.; ROSA FILHO, J.S. Avaliação de Oligochaeta (Tubificinae) e Polychaeta (*Namalycastis abiuma*) como bioindicadores da composição isotópica de chumbo: exemplo do estuário Guajarinó, Belém (PA), Brasil. *Pesquisas em Geociências*, v. 40, n. 2, p. 141-146, Mai/Ago. 2013.

PACHECO, N.A; BASTOS, T.X. Boletim Agrometeorológico 2002 Belém. *Embrapa Amazônia Oriental*, Belém-PA, Abr, 30 p., 2004. (Documento, 190).

PAULA, A.H.; GERALDES, M.C. Holocene Pb isotope evolution: the record of the anthropogenic activity in the last 6,000 years. *Terræ*, v. 2, n. 1-2, p. 55 - 60, 2005.

PEREIRA, K.R.B. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém – PA*. 2001. 941 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 2001.

PLANT, J. A; BALDOCK, J. W; SMITH, B. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries: a review. *Environmental Geochemistry and Health: with special reference to developing countries Geological Society Special Publication*, n 113, p. 7-22, Mar. 1996.

ROSSETTI, D.F. Evolução sedimentar miocênica nos estados do Pará e Maranhão. *Revista do Instituto de Geociências - Geol. USP Sér. Cient.*, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 7-18, Out. 2006. Disponível em: <www.igc.usp.br>. Acesso em: 26 Set. 2012.

_____. Late Cenozoic sediment evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *South American Earth Science*, v. 14, n. 1, p. 77- 89, Abr. 2001.

ROSSETTI, D. F; GÓES, A. M; SOUZA, L. S. B. Estratigrafia da sucessão sedimentar pós-barreiras (Zona Bragantina, Pará) com base em radar de penetração no solo. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 19, n.2, p. 113-130, Ago. 2001.

SANTOS, S.N; LAFON, J.M; CORRÊA, J.A.M. BABINSKI, M; DIAS, F.F; TADDEI, M.H.T. Distribuição e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da Baía do Guajará (Belém - Pará). *Quim. Nova*, v. 35, n. 2, p. 249-256. 2012.

SANTOS, V. J. C.; SILVA, A. J. S.; CIRILO, B. B.; POJO, E. B.; SANTOS, J. C.; OLIVEIRA, L. B.; MESQUITA, W. R. S.; LIMA, A. M. M. Gestão participativa das águas na bacia do rio Caeté no estado do Pará: demandas e propostas à revitalização da bacia. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 19., 2011, Maceió. [Anais..]. Maceió: ABHR, 2011. Disponível em: <<https://www.abrh.org.br/SGCv3/index.php?PUB=3&ID=81&PAG=11>>. Acesso em: 17 de jul. de 2015.

SATO, K.; KAWASHITA, K. Espectrometria de massas em geologia isotópica. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v. 2, p. 57-77, Dez. 2002.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). *Mapa geológico do estado do Pará*. [Belém], 2008. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br>>. Acesso em: 28 dez. 2012.

SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, p 751-767, Mar. 1976.

SILVA, I.R.; COSTA, R.M.; PEREIRA, L.C.C. Uso e ocupação em uma comunidade pesqueira na margem do estuário do rio Caeté (PA, Brasil). *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, n. 13, p. 11-18, Jan./Jun. 2006.

SMITH, K.S. Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. *Economic Geology*, v. 6, p.161 – 182, Jan.1997.

SOUZA FILHO, P.W.M; EL-ROBRINI, M. Morfologia, processos de sedimentação e litofácies dos ambientes morfo-sedimentares da Planície Costeira Bragantina, Nordeste do Pará, Brasil. *Geonomos*, Belo Horizonte, v. 4, n.1, p. 1-16, 1996.

TATUMI, S.H.; SILVA, L.P.; PIRES, E.L.; ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; MUNITA, C.S. Datação de sedimentos pós-barreiras no Norte do Brasil: implicações paleogeográficas. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 38, n. 3, p. 514-524, Set. 2008.

TAVARES, T.M; CARVALHO, F.M. *Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano*. *Química Nova*, v. 15, n. 2, p.147-154, 1992.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. *iCAP Q operating manual*. Massachusetts: Thermo Fisher Scientific, 2013.

WENTWORTH, C.K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, v. 30, n. 5, p. 377-392, Jul.-Ago. 1922.

APENDICES

APENDICE A - TABELA 3 - PERCENTAGEM DOS VALORES RECUPERADOS NO ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO.

(continua)

		VALORES RECUPERADOS (%)											
		9Be	23Na	24Mg	26Mg	27Al	39K	40Ca	41K	44Ca	45Sc	51V	
Pontos de adição e recuperação	Coefficiente de correlação	0,999881	0,912574	0,999667	0,999776	0,999355	0,996414	0,136823	0,829029	0,919378	0,999744	0,999878	
	Amostra P4	Ponto 1 (0,5 ppb)	86,5729	272,0330	4266,3102	2516,2685	781,6743	948,5089	13819,0570	5790,4741	1916,6226	88,2567	-10,4717
		Ponto 2 (3 ppb)	93,1363	237,5934	1133,7773	1208,4191	494,3904	673,9316	1720,2041	4537,1042	460,0828	87,5258	74,1049
		Ponto 3 (7 ppb)	97,5384	160,4696	902,3738	753,3549	626,4316	414,3273	1484,1224	2352,0481	343,4020	92,0713	90,7170
		Ponto 4 (18 ppb)	99,5600	115,8462	422,5178	413,6934	361,9947	230,7444	564,7554	662,3937	196,8371	89,5729	85,5659
		Ponto 5 (38 ppb)	98,4946	96,1184	162,7967	143,4068	119,0467	118,4051	245,8666	442,4099	99,6847	83,1483	82,1019
	Amostra P7	Ponto 1 (0,5 ppb)	102,1931	567,6062	1763,1832	871,1981	8478,6363	-603,8599	11594,5131	13173,0532	370,8900	113,3816	99,6720
		Ponto 2 (3 ppb)	98,3826	448,6285	541,0047	-288,6458	1415,5167	4,2016	891,4450	460,5207	150,4212	91,4455	98,1468
		Ponto 3 (7 ppb)	100,5722	30,5913	195,7871	112,9206	519,6746	83,0092	410,3473	803,0529	24,6383	91,0638	92,3960
		Ponto 4 (18 ppb)	98,7600	122,8336	182,2654	21,3795	263,6557	77,1703	344,2002	154,4233	107,9088	85,7169	83,4639
		Ponto 5 (38 ppb)	98,8460	67,3976	59,3345	2,1597	94,7063	34,5427	64,7343	16,1476	55,7635	84,6351	81,0133
	Amostra P14	Ponto 1 (0,5 ppb)	93,2956	214,8119	696,8014	-1449,3664	-3327,5631	4,4218	11206,1535	4196,2622	-887,4569	78,0407	82,2474
		Ponto 2 (3 ppb)	99,7014	121,2887	337,4846	76,2824	-87,8371	186,2507	339,8124	2181,7745	-368,2388	88,5779	100,1509
		Ponto 3 (7 ppb)	99,7522	82,4946	-19,9558	159,4416	-350,0619	70,9962	7,8603	461,4616	-16,8641	88,0668	90,4025
		Ponto 4 (18 ppb)	100,2512	103,6406	78,6570	135,9786	39,3321	85,5156	9,0633	42,4154	0,2093	86,3904	82,5455
Ponto 5 (38 ppb)		99,9100	78,8138	32,2503	40,3979	-26,2328	62,0889	12,6586	-49,4068	30,9883	81,5795	80,2543	

(continuação)

		VALORES RECUPERADOS (%)											
		52Cr	53Cr	54Fe	55Mn	56Fe	57Fe	58Ni	60Ni	62Ni	63Cu	65Cu	
Coefficiente de correlação		0,99998433	0,99986459	0,999820	0,999987	0,999250	0,998086	0,999996	0,999899	0,999951	0,999977	0,999883	
Pontos de adição e recuperação	Amostra P4	Ponto 1 (0,5 ppb)	91,0015	-207,0506	9814,7407	366,8199	21479,3625	19883,4769	213,3272	84,2493	90,5245	88,0455	95,8302
		Ponto 2 (3 ppb)	94,7166	40,4658	3145,6013	208,8049	5296,2471	4361,3207	148,2946	89,2231	86,7484	132,3519	127,0220
		Ponto 3 (7 ppb)	97,0617	85,0042	2652,0988	178,8681	4491,0133	4028,7854	115,0939	91,6453	92,9247	95,4359	93,5847
		Ponto 4 (18 ppb)	87,3499	87,6493	1083,1929	131,3810	1883,3973	1444,0463	97,6328	92,7611	92,1387	94,7539	92,2688
		Ponto 5 (38 ppb)	84,7347	89,6997	287,2968	92,8917	375,5422	263,8975	82,5357	89,2915	90,1046	83,7410	87,8884
	Amostra P7	Ponto 1 (0,5 ppb)	127,4793	139,1129	6487,0209	75,7922	-22767,4965	14154,9251	334,3264	112,2823	120,4907	108,7544	113,5390
		Ponto 2 (3 ppb)	98,7377	98,1976	-647,9129	84,2517	2330,9992	-626,0369	110,6948	92,2750	95,5316	93,3661	93,7095
		Ponto 3 (7 ppb)	96,0227	91,3513	-364,8538	83,7445	-1355,8722	305,4285	84,0720	89,5617	90,3848	93,8265	92,3699
		Ponto 4 (18 ppb)	86,2791	88,1540	-187,2063	81,1737	-281,0571	360,8698	89,9778	87,3975	90,3883	90,8677	90,1124
		Ponto 5 (38 ppb)	82,1307	90,7961	-188,8567	83,8250	-347,0079	-201,1258	84,4666	86,6483	87,7138	79,6715	87,4962
	Amostra P14	Ponto 1 (0,5 ppb)	108,0618	75,8827	-3832,9757	108,5177	9840,3373	9789,4168	373,4666	236,6163	230,2481	190,9230	197,3019
		Ponto 2 (3 ppb)	93,3895	99,6353	2681,5194	39,6524	1622,2897	1191,6163	128,6925	85,1456	89,7422	91,7989	93,9634
		Ponto 3 (7 ppb)	93,1977	90,2714	-132,6799	80,7922	626,5386	-58,2143	91,3716	85,0842	88,2971	90,0959	88,5718
		Ponto 4 (18 ppb)	80,1780	91,0258	646,1011	82,1082	151,3260	588,0001	81,2022	85,2076	90,8801	88,3454	87,6037
		Ponto 5 (38 ppb)	78,2988	87,0135	-259,1644	81,1252	-138,2876	-490,3758	81,2426	83,2108	84,8947	78,1699	83,8695

(continuação)

		VALORES RECUPERADOS (%)										
		66Zn	75As	77Se	82Se	88Sr	89Y	107Ag	111Cd	114Cd	121Sb	
Coefficiente de correlação		0,989078	0,999952	0,999761	0,999744	0,999944	0,999938	0,999967	0,999958	0,999988	0,999931	
Pontos de adição e recuperação	Amostra P4	Ponto 1 (0,5 ppb)	98,4629	64,9482	-2,5802	146,0723	91,8316	99,3478	65,5728	84,7781	89,2360	86,8436
		Ponto 2 (3 ppb)	127,9780	85,4256	87,2866	101,4230	103,4660	94,6208	85,0227	90,1545	92,5114	90,0519
		Ponto 3 (7 ppb)	91,1531	92,7412	90,9702	98,9040	88,8749	84,4010	85,2712	91,4945	94,0993	91,1846
		Ponto 4 (18 ppb)	90,2118	94,6715	93,5525	98,5775	89,4430	83,8510	88,6748	90,9880	93,3608	92,0269
		Ponto 5 (38 ppb)	85,7794	92,7014	90,4399	95,5244	87,4779	82,8364	83,4086	89,9816	84,6909	85,0665
	Amostra P7	Ponto 1 (0,5 ppb)	-219,4618	113,7878	110,4884	157,6189	-23,4677	117,6800	83,8733	99,9918	100,7519	99,7476
		Ponto 2 (3 ppb)	28,1513	88,5694	92,8409	103,1230	55,7296	94,7792	84,0225	92,1536	94,0044	83,2926
		Ponto 3 (7 ppb)	58,6069	93,4818	90,6026	95,3544	75,8304	79,7289	70,4380	91,1790	92,6644	91,8451
		Ponto 4 (18 ppb)	77,2919	91,7979	91,9608	93,1359	84,3618	82,9966	72,3349	87,4292	93,4931	91,2625
		Ponto 5 (38 ppb)	80,6743	91,3783	88,0025	94,3476	83,1304	80,4255	80,1810	88,2146	84,5306	85,0582
	Amostra P14	Ponto 1 (0,5 ppb)	-102,0026	71,7896	106,2180	103,6431	59,4521	83,1972	65,2612	85,4374	88,9531	82,5747
		Ponto 2 (3 ppb)	32,8431	98,7541	90,4541	102,5060	86,8131	88,6306	81,1596	88,1339	93,4511	89,6268
		Ponto 3 (7 ppb)	64,5301	86,9913	91,8111	94,4891	77,2998	76,4605	82,4001	89,2153	92,5326	88,5057
		Ponto 4 (18 ppb)	79,0432	89,6556	87,4944	92,0522	82,6907	80,3374	81,9285	88,9941	92,1225	90,8261
		Ponto 5 (38 ppb)	77,2442	88,4993	87,4712	89,7752	82,6883	79,3104	77,6426	86,3040	83,4568	82,2209

(continuação)

		VALORES RECUPERADOS (%)										
		133Cs	137Ba	138Ba	139La	140Ce	141Pr	146Nd	147Sm	153Eu	157Gd	
Coefficiente de correlação		-	0,999990	0,999980	0,999914	0,999960	0,999919	0,999994	0,999926	0,999981	0,999997	
Pontos de adição e recuperação	Amostra P4	Ponto 1 (0,5 ppb)	-4531,7720	100,6893	97,1243	91,9799	82,5206	89,6494	94,4483	83,0151	91,0230	88,8371
		Ponto 2 (3 ppb)	-307,6471	94,1266	95,5970	89,1124	72,7135	90,2202	93,3681	91,0686	91,2174	92,7712
		Ponto 3 (7 ppb)	107,3430	93,5983	88,5265	82,6064	80,1996	84,1333	91,6598	90,7311	90,9561	91,4568
		Ponto 4 (18 ppb)	26,0894	91,3396	85,9286	84,0525	83,8985	84,8900	91,4460	92,1445	85,4978	92,9040
		Ponto 5 (38 ppb)	-78,3863	90,3430	85,2064	81,7272	83,6390	83,8449	83,4134	84,5592	84,9949	86,7998
	Amostra P7	Ponto 1 (0,5 ppb)	-4230,8041	111,8666	90,8009	83,6569	45,5298	98,3067	70,2411	96,2515	97,5500	103,3187
		Ponto 2 (3 ppb)	-507,7209	90,3571	92,1477	69,5416	95,1057	92,5300	95,0386	93,0007	94,2726	95,4274
		Ponto 3 (7 ppb)	-415,3977	89,4314	78,3357	75,7007	76,5558	81,1608	89,0523	91,2645	90,9596	92,6257
		Ponto 4 (18 ppb)	-152,0008	90,5210	82,0863	78,8789	81,6141	82,3755	89,6253	90,6369	83,3720	91,5878
		Ponto 5 (38 ppb)	-67,9174	87,7963	82,5313	78,3906	80,4106	82,1429	80,1640	81,9708	83,2355	86,3372
	Amostra P14	Ponto 1 (0,5 ppb)	-4108,9209	78,3746	84,7391	68,3112	61,2446	92,9430	79,4416	86,7235	83,4746	80,4171
		Ponto 2 (3 ppb)	-474,4188	85,5436	62,1512	75,8651	79,2782	93,7133	91,4513	90,7697	92,8234	93,1032
		Ponto 3 (7 ppb)	-393,9786	83,3367	73,5949	76,5938	79,6658	78,4238	87,1917	88,8791	89,6903	90,8625
		Ponto 4 (18 ppb)	-151,0570	88,6803	80,9530	75,8954	82,0606	80,7916	87,3624	90,5684	80,3922	90,2352
		Ponto 5 (38 ppb)	-148,9119	85,7267	79,1108	75,8734	78,9978	79,7117	78,6096	79,3777	81,2258	82,7425

(conclusão)

		VALORES RECUPERADOS (%)										
		159Tb	163Dy	165Ho	166Er	169Tm	172Yb	175Lu	205Tl	208Pb	238U	
Coefficiente de correlação		0,999966	0,999998	0,999972	0,999986	0,999990	0,999994	0,999974	0,999930	0,999994	0,999980	
Pontos de adição e recuperação	Amostra P4	Ponto 1 (0,5 ppb)	89,4135	91,8153	89,1360	90,7093	90,2551	88,8786	89,9476	73,5517	88,2347	91,6725
		Ponto 2 (3 ppb)	90,6864	92,3854	92,3330	90,6499	91,4839	92,6166	90,2075	89,3787	92,0221	93,0365
		Ponto 3 (7 ppb)	83,2624	92,2507	84,2377	92,0885	85,1866	92,0925	86,2498	88,7121	91,1223	85,4137
		Ponto 4 (18 ppb)	85,3582	91,0981	86,4032	85,1439	86,7730	92,9307	86,3864	87,5446	86,1730	87,3393
		Ponto 5 (38 ppb)	84,0807	85,0697	85,4571	85,7399	85,8825	86,4066	84,7795	87,9888	85,4414	85,6449
	Amostra P7	Ponto 1 (0,5 ppb)	98,8443	95,8730	98,8116	95,9170	98,6922	98,2665	98,1308	97,1048	79,0104	98,2469
		Ponto 2 (3 ppb)	91,4512	91,9344	92,4990	93,3986	93,2281	94,3945	92,2176	92,2619	89,0108	92,9961
		Ponto 3 (7 ppb)	85,2138	91,8582	82,9021	90,9044	85,3700	92,2559	85,7641	91,3776	84,4502	83,5724
		Ponto 4 (18 ppb)	85,5678	83,6122	84,8648	84,7603	84,2402	91,2113	85,0251	85,6053	82,2368	85,9426
		Ponto 5 (38 ppb)	83,6513	84,8090	83,7230	82,8170	84,7534	84,6026	84,4325	85,6509	82,6913	85,1407
	Amostra P14	Ponto 1 (0,5 ppb)	81,3921	87,2170	83,4527	82,1473	84,1944	84,2002	83,1062	84,5569	99,3601	79,6845
		Ponto 2 (3 ppb)	89,0432	91,3034	89,3068	91,9297	89,4140	91,5273	89,9398	91,9055	87,5856	89,5292
		Ponto 3 (7 ppb)	82,6022	90,5956	81,0889	89,1627	83,7074	90,2474	82,8973	90,7805	85,6435	82,7349
		Ponto 4 (18 ppb)	82,3918	88,8848	82,5594	81,7178	83,7828	87,8684	83,2090	85,6981	80,7051	83,2902
		Ponto 5 (38 ppb)	79,0288	82,1823	80,3738	81,9923	82,4235	82,3836	81,4147	83,0351	81,6541	83,6877

*Os valores em vermelho não são favoráveis à validação dos elementos estudados.

Fonte: do autor.