



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 421

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

Dissertação apresentada por:

Diomar Cavalcante Oliveira

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

**BELÉM
2013**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

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

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

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

CDD 22. ed. 551.9098115



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

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


DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
DIOMAR CAVALCANTE OLIVEIRA

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

Data de Aprovação: 29 / 08 / 2013

Banca Examinadora:


Prof. Jean Michel Lafon
(Orientador-UFPA)


Prof. Cândido Augusto Veloso Moura
(Membro-UFPA)


Prof. Marcelo de Oliveira Lima
(Membro-IEC)

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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