



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 590

**ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb EM SEDIMENTOS DA
MARGEM LESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ (ORLA DE
BELÉM) E RIO MAGUARI**

Dissertação apresentada por:

INGLEDIR SUELY SILVA BARRA

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

BELÉM - PARÁ

2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

- B268a Barra, Ingledir Suely Silva.
Assinatura isotópica de Pb em sedimentos da margem leste da Baía do Guajará (orla de Belém) e rio Maguari / Ingledir Suely Silva Barra. — 2020.
xvii, 82 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Jean-michel Lafon
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2020.
1. Sedimentos de fundo. 2. Isótopos de Pb. 3. Tintas anti-incrustantes. 4. Sistema hidrográfico de Belém. I. Título.

CDD 551.9



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

**ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb EM SEDIMENTOS DA
MARGEM LESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ (ORLA DE
BELÉM) E RIO MAGUARI**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

INGLEDIR SUELY SILVA BARRA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa GEOCRONOLOGIA E
GEOQUÍMICA ISOTÓPICA**

Data de Aprovação: 05 / 10 / 2020

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jean-Michel Lafon
(Orientador – UFPA)

Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
(Membro – UFPA)

Prof. Dr. José Francisco Berredo Reis da Silva
(Membro – MPEG)

Aos meus pais, Solinei e Ivaneide

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre estar comigo, cuidando e me ouvindo.

Aos meus pais, por todo apoio e compreensão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coorenação de Apeereeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

Ao meu orientador, Dr. Jean-Michel Lafon pela oportunidade, paciência e por dividir comigo todo o seu vasto conhecimento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e ao Laboratório Pará-Iso pela estrutura necessária para a elaboração deste estudo.

Ao aluno de doutorado do PPGG, Robledo Guimarães por me ceder as amostras utilizadas nessa pesquisa.

A minha colega de laboratório, Dra. Elma Oliveira que me ajudou e amparou durante toda a elaboração deste trabalho.

A todos os meus amigos que contribuíram de alguma forma para a elaboração desta pesquisa (Pablo, Lorena, Bruna, Letícia, Vanessa e Arthur).

A Lucia Imbiriba pela ajuda com as normas de elaboração deste trabalho.

RESUMO

Sedimentos estuarinos fornecem um registro de longo prazo do acúmulo de metais traço de fontes ribeirinhas, atmosféricas e antropogênicas. A liberação de metais traços de fontes pontuais é amplamente controlada pelos processos naturais de intemperismo físico e químico das rochas, além de perturbações antropogênicas poderem ocorrer em grande escala. Além das fontes antropogênicas difusas, os metais podem enriquecer os sedimentos estuarinos por meio de tintas anti-incrustantes com teores elevados de metais (Cu, Zn, Pb), que são aplicadas em casco de navios e a muitas estruturas submersas para impedir o crescimento de organismos como bactérias, macroalgas, mexilhões, bivalves e invertebrados. As assinaturas isotópicas de Pb são ferramentas úteis para investigar as fontes e a mobilidade de metais traços em sistemas estuarinos e permitem distinguir entre fontes geogênicas e contribuições antropogênicas. Nos últimos anos, vários estudos isotópicos de Pb com essa finalidade foram conduzidos no sistema hidrográfico de Belém. O objetivo deste trabalho é a aplicação da geoquímica isotópica de Pb em sedimentos de fundo, material particulado em suspensão (MPS) e fragmentos de embarcações com tinta anti-incrustante de vários estaleiros da baía do Guajará e do rio Maguari, na região metropolitana de Belém, PA. Com o intuito de verificar se as tintas utilizadas nos estaleiros podem ser consideradas uma fonte pontual de contaminação por Pb. Foram coletadas amostras de sedimento de fundo em 9 estações ao longo dos setores norte e sul da orla de Belém, na margem direita da baía do Guajará e 3 no rio Maguari nas proximidades dos estaleiros, 6 amostras de material particulado em suspensão e 4 amostras de fragmentos de casco de embarcações. Amostras de sedimentos de fundo da desembocadura do Canal do Una (3 amostras) e do rio Paracui (1 amostra) também foram coletadas. Por fim, uma amostra de sedimento de fundo foi também amostrada na Ilha da Barra, no meio da Baía do Guajará, como referência do background geogênico. Foram realizadas análises químicas do Pb biodisponível nas amostras de sedimentos de fundo por espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e análises isotópicas de Pb em todas as amostras por espectrometria de massa em plasma indutivamente acoplado com setor magnético e multicoletores (ICP-MS). Nas amostras de sedimentos de fundo dos estaleiros da orla de Belém e do rio Maguari, ocorrem variações importantes de concentrações de Pb da fração biodisponível, desde valor similar ao ponto de referência (11 mg kg⁻¹) até teores de 25 mg kg⁻¹. Essas variações sugerem processos incipientes de ação antrópica. Ainda assim, os teores estão dentro do patamar das concentrações encontradas até agora e não mostram evidências de uma contribuição significativa de Pb ligada à proximidade dos estaleiros. Os intervalos similares de concentração de Pb biodisponível entre os diversos setores estudados (setores norte

e sul da orla de Belém e rio Maguari) mostram que não há nenhum padrão claro de distribuição dos teores do Pb nos setores estudados. Essas concentrações, se mostraram sistematicamente inferiores aos valores de referência TEL (35 mg kg⁻¹) e PEL (91,3 mg kg⁻¹), dessa forma indicando que o Pb não está causando efeitos danosos a biota, nessas áreas do sistema guajarinó. No setor norte da orla de Belém e ao longo do rio Maguari, as variações de razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb estão dentro do intervalo do ponto de referência da Ilha da Barra e dos valores considerados geogênicos em trabalhos anteriores (1,189 – 1,197). Apenas o ponto identificado como “cemitério de embarcações” apresentou uma menor razão (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb = 1,183) e pode indicar um aumento de contribuição antropogênica de Pb pela deterioração das embarcações abandonadas e do estaleiro em atividade. No setor sul da orla de Belém, praticamente todos os sedimentos dos estaleiros e da desembocadura do canal do Una apresentaram razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb mais baixos (1,163 e 1,178), apontando contribuição antropogênica. Aparentemente essa contribuição antropogênica difusa está relacionada ao canal do Una e também à maior concentração de estaleiros e de outras possíveis fontes de metais. Em complemento, a comparação da composição isotópica de Pb dos sedimentos da desembocadura dos canais de drenagem dos setores norte e sul da orla de Belém sugere a existência de uma relação entre contribuição antropogênica e tamanho das bacias de drenagem, densidade populacional e atividades urbanas. Não foi encontrada nenhuma correlação entre as razões isotópicas ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb dos sedimentos de fundo e MPS correspondente, entretanto todos os pontos mostraram uma linha de tendência, confirmando a mistura entre as diversas fontes de Pb tanto para os sedimentos quanto para o material em suspensão. As assinaturas isotópicas dos fragmentos de casco+tintas se posicionam na mesma linha de tendência estabelecida entre um polo geogênico e um polo antropogênico (aerossóis), para o sistema hidrográfico de Belém, impossibilitando evidenciar uma fonte antropogênica específica de Pb proveniente dos estaleiros. A comparação dessas assinaturas dos fragmentos com os sedimentos de fundo dos estaleiros indica que essa possível fonte antropogênica entra como apenas um dos componentes subordinados da contribuição antropogênica difusa da baía do Guajará. Por fim, com base nos dados deste estudo e nos trabalhos já desenvolvidos no sistema hidrográfico de Belém, propõe-se estender o intervalo de razão isotópica ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb do Pb geogênico para 1,189 – 1,204 para o sistema hidrográfico de Belém como um todo.

Palavras-chave: Sedimentos de fundo. Isótopos de Pb. Tintas anti-incrustantes. Sistema hidrográfico de Belém.

ABSTRACT

Estuarine sediments provide a long-term record of the accumulation of trace metals from riverside, atmospheric and anthropogenic sources. The release of trace metals from point sources is largely controlled by the natural processes of physical and chemical weathering of rocks, in addition to anthropogenic disturbances that can occur on a large scale. In addition to diffuse anthropogenic sources, estuarine sediments can be enriched in trace metals by antifouling paints, with high contents of metals (Cu, Zn, Pb), which are applied to ship hulls and many submerged structures to prevent the growth of fouling organisms such as bacteria, macroalgae, mussels, bivalves, and invertebrates. Pb isotopic signatures are useful tools to investigate the sources and mobility of trace metals in estuarine systems and allow to distinguish between geogenic and anthropogenic source contributions. In recent years, several isotopic Pb studies for this purpose have been conducted in the hydrographic system of Belém. The aim of this work is the application of Pb isotope geochemistry in bottom sediments, suspended particulate matter (MPS), and fragments of vessels with antifouling paint of several shipyards in Guajará Bay and the Maguari River, in the metropolitan area of Belém-PA. It is intended to verify whether the paints used in the shipyards can be considered a point source of contamination by Pb. Bottom sediment samples were collected at 9 stations along the northern and southern waterfront of Belém, at the right margin of the Guajará Bay, and 3 on the Maguari River near shipyards, 6 samples of suspended particulate matter and 4 samples of vessel hull fragments. Samples of bottom sediments at the mouth of the Una Channel (3 samples) and Paracui River (1 sample) were also collected. Finally, a sample of bottom sediments was also sampled on Barra island, in the middle of Guajará Bay, as a reference to the geogenic *background*. Chemical analyzes of bioavailable Pb were carried out on the bottom sediment samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and Pb isotopic analyzes on all samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with magnetic sector and multiple collectors (ICP-MS). In the bottom sediment samples from the shipyards of the Belém waterfront and the Maguari River, important variations of Pb concentrations of the bioavailable fraction occur, from a value similar to the reference point (11 mg kg^{-1}) up to contents of 25 mg kg^{-1} . These variations suggest incipient processes of anthropic action. Even so, the levels are within the range of concentrations found so far and do not show evidence of a significant contribution of Pb linked to the proximity of the shipyards. The similar ranges of bioavailable Pb concentration between the various sectors studied (northern and southern sectors of the waterfront Belém and Maguari River) show that there is no clear pattern of distribution of Pb levels in the sectors studied. These concentrations were shown to be

systematically lower than the reference values TEL (35 mg kg⁻¹) and PEL (91.3 mg kg⁻¹), thus indicating that Pb is not causing harmful effects to biota in these areas of the Guajará Bay system. In the northern sector of the waterfront Belém and along the Maguari River, the variations in ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios are within the range of the Barra island reference point and the values considered geogenic in previous works (1.189 – 1.197). Only the point identified as “vessel graveyard” presented a lower ratio (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb= 1.183) and may indicate an increase in Pb anthropogenic contribution due to the deterioration of abandoned vessels and the working shipyard. In the southern sector of the Belém shore, practically all the sediments from the shipyards and the mouth of the Una canal presented lower ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios (1.163 and 1.178), indicating an anthropogenic contribution. This diffuse anthropogenic contribution is apparently related to the Una channel and also to the greater concentration of shipyards and other possible sources of metals. In addition, the comparison of the Pb isotopic composition of the sediments at the mouth of the drainage channels in the northern and southern sectors of the Belém waterfront suggests the existence of a relationship between anthropogenic contribution and the size of the drainage basins, population density, and urban activities. No correlation was found between the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb isotopic ratios of the bottom sediments and corresponding MPS, however, all points fit a trend line, confirming the mixture between two different sources of Pb for both sediments and suspended material. The isotopic signatures of the hull + paint fragments are positioned along the same trend line established between a geogenic end-member and an anthropogenic end-member (aerosols), for the hydrographic system of Belém, making it impossible to identify a specific anthropogenic source of Pb from the shipyards. The comparison of these signatures of the fragments with the bottom sediments of the shipyards indicates that this possible anthropogenic source enters as one of the subordinate components of the diffuse anthropogenic contribution of Guajará Bay. Finally, based on the data from this study and the works already developed in the hydrographic system of Belém, it is proposed to extend the range of ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratio of the geogenic Pb to 1.189 – 1.204 for the hydrographic system of Belém, as a whole.

Key Words: Bottom sediments. Pb isotopes. Antifouling paints. Hydrographic system of Belém.