

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

## TESE DE DOUTORADO Nº 120

# GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE BELÉM E DO LITORAL PARAENSE

Tese apresentada por:

ELMA COSTA OLIVEIRA

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

Coorientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa

BELÉM 2016

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

Oliveira, Elma Costa, 1970-

Geoquímica elemental e isotópica Pb-Sr-Nd dos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Belém e do litoral paraense / Elma Costa Oliveira. -2016.

xi, 219 f.: il.; 30 cm

Inclui bibliografias

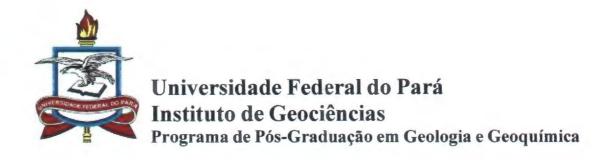
Orientador: Jean-Michel Lafon

Coorientador: José Augusto Martins Corrêa

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2016.

1. Sedimentos marinhos — Pará. 2. Metais pesados. 3. Isótopos - Separação. I. Título.

CDD 22. ed. 551.4686098115



## GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE BELÉM E DO LITORAL PARAENSE

# TESE APRESENTADA POR ELMA COSTA DE OLIVEIRA

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

Data de Aprovação: 19/12/2016

Banca Examinadora:

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

rof. Dr. Mauro Cesar Geraldes

(Membro-UERJ)

losé Francisco Berrêdo Reis da Silva

(Membro-MPEG)

Prof. Dr. Marco Antonio Galarza (Membro UFPA)

Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura

(Membro-UFPA)

#### **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos à minha família, em especial à minha mãe pelo grande apoio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e principalmente ao Laboartório Pará-iso, que possibilitou desenvolvimento deste estudo.

Ao meu orientador Prof. Jean-Michel Lafon pela paciência, compreensão e pela oportunidade de adquirir conhecimentos.

Ao Prof. José Augusto Martins Corrêa pela co-orientação.

Aos técnicos dos Laboratórios de Sedimentologia e Análises Químicas, e aos bolsistas do Laboratório de Difração de Raio-X e de Oceanografia.

Ao laboratório de Radioquímica da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), na cidade de Poços de Caldas - MG.

Ao Grupo de Pesquisa em Geologia Marinha do PPGG, liderado pelo Prof. Pedro Walfir Souza Filho.

Ao João Milhomem pela confecção dos mapas.

A todos os amigos que contribuíram para a concretização deste estudo, em especial a Susane Rabelo, Simone Pereira, Natasha Pamplona, Socorro Progene.

#### **RESUMO**

O crescimento urbano, desordenado na região metropolitana de Belém - estado do Pará, nos últimos anos, tem refletido diretamente na qualidade das águas e sedimentos da baía do Guajará, elemento hidrológico de maior extensão do sistema estuarino de Belém. Este trabalho teve como objetivo principal realizar uma investigação de geoquímica elemental e isotópica dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó para entender as possíveis variações geográficas e temporais recentes dos teores dos metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) e da assinatura isotópica de Pb, e avaliar a degradação ambiental gradativa no sistema hidrográfico de Belém. Em complemento, foi desenvolvido um estudo visando identificar variações geoquímicas e isotópicas, utilizando os elementos Sr, Nd e Pb para contribuir no estudo da proveniência dos sedimentos de fundo em locais selecionados do litoral paraense. Os sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó apresentam homogeneidade mineralógica. A composição textural varia de areia a areia síltica e reflete condições hidrodinâmicas muito altas. Uma datação pelo método <sup>210</sup>Pb indica uma taxa de sedimentação em torno de 0,7 cm.ano<sup>-1</sup> para a margem oeste da baía do Guajará. Os teores de metais traço na fração fina dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó indicam que ainda não há contribuição antropogênica expressiva nas concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn para esses setores do sistema hidrográfico de Belém, porém sugerem um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb. As concentrações trocáveis de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn abaixo do valor de referência TEL indicam que os metais não causam efeitos danosos a biota. A comparação com os teores dos mesmos metais nos sedimentos da orla de Belém aponta para uma contribuição maior, nesses últimos, dos efluentes domésticos e rejeitos industriais para Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn. As assinaturas isotópicas dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará confirmam uma contribuição antropogênica para o Pb na escala de toda a baía. O processo de acumulação de Pb se tornou mais eficiente nos últimos 10 anos e deve estar ligado ao crescimento populacional acelerado da cidade de Belém. Os sedimentos do rio Carnapijó ainda não foram afetados pela ação antrópica e os valores médios de concentração  $(Pb = 19,6\pm3,7 \text{ mg kg}^{-1})$  e assinatura isotópica  $(^{206}Pb/^{207}Pb = 1,196\pm0,004)$  confirmam os valores de background de Pb anteriormente propostos para o sistema hidrográfico da região de Belém, podendo ser utilizados como referência em estudos futuros de geoquímica ambiental no sistema estuarino de Belém. As assinaturas isotópicas do material em suspensão nas margens oriental ( $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb =1.188) e ocidental ( $^{206}$ Pb/ $^{207}$ Pb =1.174) da baía do Guajará mostram que o material em suspensão é um meio eficiente de transporte do chumbo proveniente dos efluentes domésticos e industriais da cidade de Belém para a margem oeste da baía, em razão dos efeitos de maré na confluência com o rio Guamá. As composições isotópicas de Pb ao longo dos testemunhos mostram uma diminuição da razão <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb para valor de até 1,180 nos 20cm mais superficiais dos testemunhos da margem oeste da baia do Guajará, não observada nos testemunhos do rio Carnapijó. Essa diminuição indica uma provável contribuição antropogênica nos últimos 15 anos na margem oeste da baia do Guajará. A proveniência dos sedimentos de fundo em três setores da Zona Costeira Amazônica no litoral paraense (Foz do rio Amazonas, Golfão Marajoara e setor norte das Reentrâncias Paraenses) foi investigada através da geoquímica elementar e isotópica Sr-Nd-Pb. Para os sedimentos de fundo dos três setores, as assinaturas geoquímicas apontam para uma proveniência a partir de unidades geológicas félsicas da crosta continental superior. Os sedimentos do Canal Sul do rio Amazonas, a norte da ilha do Marajó (Foz do rio Amazonas) apresentaram teores menores de Na2O e K2O e CIA maior, indicando um maior grau de intemperismo. As assinaturas isotópicas distintas de Sr, Pb e, principalmente, Nd dos sedimentos dos três setores estudados indicam fontes distintas em natureza e idade. Os sedimentos da Foz do rio Amazonas são provenientes predominantemente dos Andes e regiões sub-andinas, como já demonstrado em trabalhos anteriores. As assinaturas de Sr mais radiogênicas e valores mais negativos de E<sub>Nd</sub> dos sedimentos da baía do Guajará e rios Carnapijó e Guamá, no setor de Belém, Golfão Marajoara (0,7267<87Sr/86Sr <0,7316; -17,97<\(\xi\_{Nd}\)<-13,58) e dos estuários dos rios Caeté e Maracanã, setor norte das Reentrâncias Paraenses  $(0,7220<^{87}{\rm Sr}/^{86}{\rm Sr}<0,7264;$  -24,05< $\epsilon_{\rm Nd}<$ -17,58) indicam uma contribuição maior de rochas pré-cambrianas nas suas fontes. As idades modelo Nd-T<sub>DM</sub> (1,62-1,99 Ga) dos sedimentos do Golfão Marajoara sugerem uma participação predominante das unidades metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades magmáticas e metamórficas do embasamento da Província Tocantins. As idades modelo Nd-T<sub>DM</sub> (1,70-2,83 Ga) dos sedimentos dos estuários dos rios Caeté e Maracanã retratam uma forte contribuição das rochas do embasamento pré-cambriano (Fragmentos do Cráton de São Luís e Cinturão Gurupi) que afloram na região costeira do nordeste Paraense.

Palavras-chave: Sedimentos de fundo, metais pesados, assinatura isotópica, proveniência, litoral Paraense.

#### **ABSTRACT**

In recent years, urban growth has occurred in a disorganized manner in the metropolitan area of Belém, State of Pará, and this is reflected directly in the quality of water and sediments of the Guajará Bay, the main hydrological element of the estuarine system of Belém. This study aimed to conduct an elemental and isotopic geochemical research on bottom sediments from the western margin of Guajará Bay and Carnapijó river to understand the geographical and historical variations of heavy metals (Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) contents and isotopic signature of Pb, and to evaluate the gradual environmental degradation in the hydrographic system of Belém. In addition, the provenance of the bottom sediments in three areas of the Amazon Coastal Zone (mouth of the Amazon River, Marajoara Gulf and northeastern coast of Pará) was investigated by elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry. Sediments from the western margin of the Guajará Bay and from the Carnapijó River display mineralogical homogeneity and their sand to silty sand textural composition reflects very high hydrodynamic conditions. <sup>210</sup>Pb dating furnished a rate around 0.7 cm.year<sup>-1</sup> for the sedimentation at the western margin of Guajará bay. The trace metal contents in the fine fraction indicate that there are no significant anthropogenic contribution for Cu, Cr, Ni and Zn in the sediments from these sectors of the hydrographic system of Belém. However, the Pb contents suggest a weak anthropic action for this metal. The concentrations of Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in the exchangeable fraction below the Threshold Effect Level (TEL) indicate that the metals do not offer risk to the local biota. Comparison between the studied sediments and those of the riverside of Belém point to a higher contribution in the latter from domestic sewage and industrial waste for Pb and Ni, followed by Cr and virtually nonexistent for Cu and Zn. The study indicates that the sediments of the Carnapijó River are suitable for use as background of the estuarine system of Belém in future geochemical studies. Isotopic signatures of sediments from the western margin of Guajará Bay confirm an anthropogenic contribution of Pb throughout the entire bay. The Pb accumulation process has become more efficient over the last 10 years, and this can be attributed to the rapid population growth of Belém city. Sediments in Carnapijó River are not affected by human activities, and the average concentration values (Pb =  $19.6 \pm 3.7$  mg kg<sup>-1</sup>) and isotopic signatures ( $^{209}$ Pb/ $^{207}$ Pb =  $1.196 \pm 0.004$ ) confirm the background Pb values previously proposed for the river system in the Belém region. The isotopic signatures of suspended matter on the eastern (200 Pb/201 Pb = 1.188) and western (202 Pb/207 Pb = 1.174) margins of Guajará Bay show that suspended matter is an efficient Pb transportation mechanism of domestic and industrial wastewater from Belém to the western margin of the bay due to tidal effects at the confluence with Guamá River. The Pb isotopic compositions along the sediment cores show a decrease of the 206Pb/207Pb ratio to a value of 1,180 in the shallower 20cm of the cores from the western margin of Guajará Bay, not observed in the cores of Carnapijó River. This decrease indicates a probable anthropogenic contribution over the past 15 years in the western margin of the bay. The provenance of the bottom sediments in three areas of the Amazon Coastal Zone (mouth of the Amazon River, Golfão Marajoara and northeastern coast of Pará) was investigated by elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry. The geochemical signatures of the bottom sediments from the three sectors indicate a provenance from felsic geological units of the upper continental crust. Sediments of the Southern Channel of the Amazon River, north of the Marajó island (mouth of the Amazon River) had lower contents of Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O and a higher CIA, indicating a higher degree of weathering. The distinct isotopic signatures of Sr, Pb and, principally, Nd of bottom sediments of the three studied sectors indicate different sources in nature and age. The sediments of the mouth of the Amazon River derived predominantly from the Andean and sub-Andean regions, as already shown in previous works. The more radiogenic Sr signatures and more negative  $\mathcal{E}_{Nd}$  values of the sediments from Guajará Bay and Carnapijó and Guamá rivers, in Belém area, Marajoara Gulf (0,7267<  $^{87}$ Sr/ $^{86}$ Sr <0,7316; -17,97<  $\epsilon_{Nd}$ < -13,58) and from the estuaries of Caeté and Maracanã rivers, northeastern coast of Pará  $(0.7220 < {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} < 0.7264; -24.05 < \xi_{Nd} < -17.58)$  indicate a greater contribution of Precambrian rocks in their sources. Nd-T<sub>DM</sub> model ages (1.62-1.99 Ga) of the sediments from the Golfão Marajoara suggest a predominant contribution from the metasedimentary units of the Araguaia Belt and a subordinated contribution from the magmatic and metamorphic basement of Tocantins Province. Nd-T<sub>DM</sub> model ages (1.70-2.83 Ga) of sediment in the estuaries of Maracanã and Caeté rivers portray a strong contribution of Precambrian basement rocks (Craton Fragments of San Luis and Gurupi Belt) that outcrop in coastal region of northeastern Pará.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, Sr-Pb-Nd isotopes, provenance, Pará coast



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

## **PARECER**

# Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **ELMA COSTA OLIVEIRA**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de ELMA COSTA OLIVEIRA orientanda do Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (UFPA), composta pelos professores doutores Mauro Cesar Geraldes (UERJ), José Francisco Berrêdo Reis da Silva (MPEG), Marco Antonio Galarza Toro (UFPA), e Candido Augusto Veloso Moura (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada "GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE BELÉM E DO LITORAL PARAENSE" emite o seguinte parecer:

A candidata apresentou um documento com grande quantidade de dados e fez as interpretações pertinentes. Os dados geoquímicos produzidos são importantes para a compreensão dos aspectos do meio ambiente da região metropolitana de Belém em termos da contaminação de metais e de sua avalição com base em isótopos de chumbo. Na apresentação a candidata mostrou pleno domínio dos temas abordados. Durante a arguição respondeu satisfatoriamente as questões elaboradas pela banca examinadora

Com base no exposto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 19 de dezembro de 2016.

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

rof. Dr. Mauro Cesar Geraldes (UERJ)

rof. Dr. José Francisco Berrêdo Reis da Silva (MPEG)

Prof. Dr. Marco Antonio Galarza (UFPA)

Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)