



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E ISÓTOPOS DE Pb EM SEDIMENTOS
DO RIO AMAPARI, SETOR DE PEDRA BRANCA DO AMAPARI – PORTO
GRANDE, AMAPÁ**

Dissertação apresentada por:

DANÚBIA TAVARES DA SILVA

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

**BELÉM
2011**

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

S586d Silva, Danúbia Tavares da
Distribuição de metais pesados e isótopos de Pb em sedimentos do rio Amapari, setor de Pedra Branca do Amapari – Porto Grande, Amapá / Danúbia Tavares da Silva; Orientador: Jean Michel Lafon – 2011
xv, 83 f. : il.

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

1. Sedimentos (Geologia) – Rio Amapari (AP). 2. Metais pesados. 3. Isótopos de Pb. 4. Rio Amapari. 5. Amapá (AP). I. Lafon. Jean Michel, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22. ed.: 551.304098116



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 DO RIO AMAPARI, SETOR DE PEDRA
BRANCA DO AMAPARI – PORTO GRANDE, AMAPÁ**

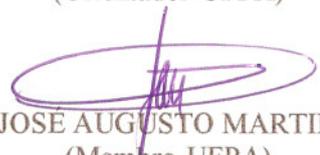
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
DANÚBIA TAVARES DA SILVA

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

Data de Aprovação: 18 / 03 / 2011

Banca Examinadora:


Prof. Dr. JEAN-MICHEL LAFON
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Membro-UFPA)


Prof. Dr. MAURO CÉSAR GERALDES
(Membro-UERJ)

Aos meus queridos pais pela dedicação e incentivo
na minha educação e formação profissional
e, principalmente, pelas suas orações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela bênção e força para realizar o sonho de vencer mais essa etapa da minha vida.

Ao Prof. Dr. Jean Michel Lafon, pela paciência, ensinamento e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Augusto Corrêa pelos ensinamentos, incentivos e apoio desde o processo de seleção para o mestrado.

À UFPA, bem como ao Instituto de Geociências em especial ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) pela permissão em utilizar sua infra-estrutura durante todo o curso.

Ao CNPq pela concessão de uma bolsa de mestrado.

Ao SIPAM/Belém e SEMA/AP pela ajuda na confecção dos mapas.

Ao Geólogo Manoel Corrêa da Costa Neto da CPRM/Belém pela colaboração na coleta das amostras.

Aos técnicos dos Laboratórios de Sedimentologia e Pará-Iso: Lopes e Rose, respectivamente, pela colaboração nas práticas laboratoriais.

À todos os Professores do PPGG pelos ensinamento na minha formação profissional.

Aos meus pais Joaquim Salvador da Silva e Maria das Dores Tavares da Silva e as minhas Irmãs: Dânya, Danielle e Darlene que sempre estiveram presentes em todos os momentos mais felizes da minha vida, por todo o amor e orações, aos quais agradeço tudo o que sou.

Ao meu esposo Alailson Pereira pela ajuda e paciência durante o período do mestrado.

À todos os meus amigos e familiares que direta e indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho e que sempre torceram pelo meu sucesso e felicidade. Em especial agradeço a minha prima e amiga Carminha e as minhas amigas do curso de mestrado: Simone e Paula pelo companheirismo e apoio.

RESUMO

O trabalho consiste de um estudo geoquímico de metais pesados e de geoquímica isotópica de Pb em sedimentos provenientes da bacia hidrográfica do rio Amapari, o qual é um dos principais afluentes da margem direita do rio Araguari. A área estudada é localizada na região central do Estado do Amapá, mais especificamente, no trecho do rio entre Porto Grande–Pedra Branca do Amapari. O Trabalho tem por objetivo investigar a distribuição de metais pesados, os quais são: Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, Cd, Cr e de outros metais como o As, Al, Fe, Th e U associados à determinação da composição isotópica de Pb em sedimentos recentes em diversos pontos de amostragem representativos do rio Amapari e seus tributários. O estudo visa evidenciar e distinguir as contribuições naturais provenientes das principais unidades geológicas presentes na bacia de drenagem e as possíveis contribuições relacionadas às atividades de mineração nessa região do Estado do Amapá, em particular, da extração de ouro e ferro no setor de Pedra Branca do Amapari – Serra do Navio, que constitui o maior empreendimento de mineração no Estado. A estratégia de coleta das amostras de sedimentos recentes (solos aluviais), que são sedimentos depositados na margem superior do rio durante os eventos de inundação, dependeu basicamente da ocorrência de afloramentos adequados e da acessibilidade. Os sedimentos, coletados em novembro de 2007, correspondem a um conjunto de amostras proveniente do rio Amapari e desembocaduras de igarapés nesse rio e a três conjuntos de amostras coletadas em tributários da margem direita (rio Cachorrinho e rio Cupixi); e esquerda (igarapé Cupixizinho), totalizando 25 pontos de amostragem. Nessas amostras foram realizadas análises granulométrica, mineralógica, química e isotópica. A análise granulométrica foi efetuada para determinar as percentagens de material fino (silte + argila) e de argila. A composição mineralógica foi determinada por Difração de Raios-X. As análises químicas foram realizadas em laboratório comercial (ACME Analítica Laboratório), no qual foram determinados os teores de elementos maiores e traços por ICP-EOS e ICP-MS em dissolução total em 8 amostra total e 22 da fração fina. Os elementos de maior interesse foram: Al, Fe, Pb, Mn, Cu, Zn, Ni, As, Cd, Cr, Th e U. Para as análises isotópicas, as amostras de fração fina sofreram abertura química total (20 amostras) e lixiviação ácida (5 amostras). A separação e purificação do Pb foram realizadas por cromatografia de troca iônica. As composições isotópicas foram determinadas em modo estático com um espectrômetro de massa de termoionização modelo Finnigan MAT 262, com multi-coletores, do Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) do IG da UFPA. Os resultados geoquímicos mostraram que todos os metais pesados se comportaram de forma similar e são enriquecidos

nas mesmas amostras indicando que os sedimentos sofreram os mesmos processos de enriquecimento para todos os metais investigados, com exceção do cádmio que teve um comportamento diferente. Não foi possível evidenciar nenhuma relação clara entre granulometria e teores de metais pesados. Portanto, a quantidade de argilas presente no sedimento não parece ter sido preponderante nas concentrações dos metais pesados, ao contrário do que ocorre geralmente em sedimentos de fundo. Não foram observadas variações na composição mineralógica entre fração fina e fração superior a 62 μm , o que justifica a similaridade das composições químicas entre essas frações. Em ambas, a mesma paragênese formada por quartzo, caulinita, gibbsita e muscovita foi identificada. Alguns outros minerais foram encontrados em algumas das amostras, os quais devem representar relíquias das paragêneses primárias (anatásio, rutilo, microclínio, etc.) Esses minerais não influenciaram as concentrações dos metais pesados investigados. Os metais pesados apresentaram uma correlação melhor com o Fe do que com o Al, apesar de não terem sido detectados minerais de Fe nas amostras. As composições isotópicas de Pb apresentaram grandes variações. Foi possível construir isócronas no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que definiram sistematicamente idades paleoproterozóicas, em torno de 2,0 Ga (rio Amapari: 1964 ± 88 Ma, $\text{mswd} = 1,6$), indicando que os sedimentos são provenientes essencialmente das unidades supracrustais paleoproterozóicas (metasedimentos e rochas máficas) e dos granitóides associados. Apesar de aflorar em extensos locais no percurso do rio Amapari e tributários, o embasamento arqueano, não contribui significativamente para a fonte dos sedimentos. Em termos de distribuição geográfica, as concentrações de metais variam de forma bastante significativa, porém aleatória nos diversos pontos de amostragem do rio Amapari, mostrando que não houve homogeneização e que os sedimentos retratam as heterogeneidades das rochas fontes. Qualquer que sejam os processos que levaram a essa distribuição, os mesmos são provavelmente naturais já que nenhuma correlação foi estabelecida entre os teores dos metais e a localização das amostras em relação às áreas com atividades de mineração. A comparação dos teores de metais pesados do rio Amapari e seus tributários com aqueles determinados por outros autores em sedimentos de fundos de um igarapé na proximidade dos depósitos de Fe e de Au da Serra do Navio – Pedra Branca de Amapari confirma essa hipótese.

Palavra-chaves: Sedimentos (Geologia). Metais pesados. Isótopos de Pb. Rio Amapari. Amapá (AP).

ABSTRACT

This work consists of a geochemical study of heavy metals and Pb isotopic signature of sediments from the hydrographic basin of the Amapari river, which is the main affluent of the right edge of the Araguari river, in the central region of Amapá State. The study is more precisely located in a part of the river, close to the Serra do Navio area, between the cities of Pedra Branca do Amapari and Porto Grande. The region hosts the larger mining district of Amapá, including two important gold and iron mines at the Serra do Navio. The aim of this work is to investigate the distribution of heavy metals and other metals like Al, Fe, Th and U, together with the determination of Pb isotopic composition of recent sediments that are sediments deposited at the superior edge of the river during inundation events (overbank sediments), sampled along the Amapari river and tributaries, in order to distinguish the natural contributions from the main geological units and a possible contribution of mining activities. The sampling strategy depended on two factors: (1) the occurrence of adequate outcrops and (2) the accessibility. The sediments, collected at 25 sampling points in November, 2007, include a set of samples from the Amapari river and three sets of samples collected in tributary of the right edge (Cachorrinho river and Cupixi river) and left edge (Cupixzinho river). In all the samples, granulometric, mineralogical, chemical and isotopic analyses were performed. The granulometric analyses were effectuated in order to determine the proportions of fine material (silt + clay) and clay. The mineralogical composition was determined by X-rays Diffractometry using a X-rays diffractometer with cobalt anode tube. The determination of major end trace elements contents has been carried out at a commercial laboratory (ACME Analytic Laboratory) by ICP-EOS and ICP-MS after four acids dissolution ($\text{HF} + \text{HCl} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$) in 8 whole samples and 22 samples of the fine fraction of the sediments. The elements of major interest were: Al, Fe, Pb, Mn, Cu, Zn, Ni, As, Cd, Cr, Th e U. For the isotopic analyses, the samples suffered total digestion with HF and $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (20 samples) and acid leaching with HNO_3 (5 samples). The Pb separation and purification were achieved by ionic exchange chromatography (1x8 DOWEX resin). The Pb isotopic compositions were determined in static mode with a multi-collector thermal ionisation mass spectrometer Finnigan MAT262 at the Pará-Iso Laboratory of the IG-UFPA. The geochemical results indicate that all heavy metals behaved similarly and are enriched in the same samples, indicating that the sediments suffer the same processes of enrichment for all investigated heavy metals, excepting cadmium that displayed a different trend. No relationship between granulometry and heavy metals content was pointed out. Thus, the proportion of clays

presents in the sediments does not appear to have been preponderant for heavy metals concentrations, at the contrary of that commonly occur in bottom sediments. Not significant variation of mineralogical composition has been observed between the fine fraction and the fraction superior to 62 μ m that account for the similarity of the chemical compositions between those fractions. In both granulometric fractions, the same main paragenesis composed by quartz, kaolinite, gibbsite and muscovite was identified. Other minerals were recognized in some of the samples (anatase, rutile, microline, etc.), which probably belong to the primary paragenesis. The presence of these minerals does not have influence on the heavy metals concentrations. The heavy metals contents furnished a better correlation with Fe than with Al contents although Fe-minerals were not been identified in the samples. The Pb isotopic compositions displayed significant variations and linear trend that permitted to construct isochrons in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, which defined Paleoproterozoic ages around 2,0 Ga, (Amapari river: 1964 ± 88 Ma, mswd = 1,6), indicating that the sediments came essentially from the Paleoproterozoic supracrustal units (metasedimentary and mafic rocks) and associated granitoids. Despite its extensive exposition in the area, the Archean basement does not significantly contribute as a source of the sediments. The concentrations of metals display strong variations according to the geographical location but they are randomly distributed along the Amapari river, indicating that homogenization does not occurred and that the sediments reflect the difference in the source rocks. Therefore the processes which account for that geochemical distribution are probably natural as no was evidenced no correlation has been evidenced between metal contents and sample locations in relation the mining areas. The comparison between metals contents of the Amapari river and tributaries and those determinate by others authors in bottom sediments of a creek close to the Fe and Au mining plants of the Serra do Navio – Pedra Branca do Amapari confirms that hypothesis.

Key words: Sediments (Geology). Heavy metals. Pb isotopes. Amapari river. Amapá (AP).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Mapa do Estado do Amapá.	4
Figura 2: Bacia hidrográfica do rio Araguari. Observar a delimitação (em azul) da área de coleta.	5
Figura 3: Imagem de Radar captada e georeferenciada pelo Sistema de Proteção da Amazônia (SIPAM-Belém) e com o apoio da Secretaria do Estado do Meio Ambiente (SEMA-AP).	6
Figura 4: Quadro geotectônico da porção sudeste do Escudo da Guiana mostrando os domínios paleoroterozóicos e arqueanos.	8
Figura 5: Mapa geológico com as principais unidades geológicas no rio Amapari e seus afluentes, como os rios Cupixi e Cupixizinho, no setor entre Serra do Navio e Porto Grande.	12
Figura 6: Mapa de Localização das Mineradoras de ouro (MPBA) e ferro (ANGLO FERROUS).	14
Figura 7: a) Saída para a coleta das amostras no rio Amapari; b) Tributário do rio Amapari.	31
Figura 8: Mapa do rio Amapari com a identificação dos pontos de coleta e das atividades de mineração.	33
Figura 9: Sedimentos recentes do rio Amapari.	34
Figura 10: Cilindros de Atterberg a) Coluna de 20cm de altura; b) Coluna de 10cm de altura. Ambas contendo fração < 62µm em suspensão.	35
Figura 11: Difratorômetro de Raios-X PANalytical PW3040/X0 X' Pert PRO Console do Laboratório de Difração de Raio X do IG/UFPA.	36
Figura 12: Resinas tipo DOWEX AG 1x8, 240-400 mesh em colunas de teflon.	39
Figura 13: Espectrômetro de Massa de Termoionização - TIMS Modelo Finnigan MAT 262 com multi-coletores do Laboratório Pará-Iso.	40
Figura 14: Difratoograma da amostra LAS 01 (OR: Orientada-Normal, GL: Saturada em Etilnoglicol, AQ: Aquecida).	44
Figura 15: Difratoograma da amostra LAS 01 na fração < 2µm a 650°C.	45
Figura 16: Diagramas de distribuição de metais pesados na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF), respectivamente, em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras de igarapés do rio Amapari (LAS 06 e LAS 01) e igarapé Cupixizinho (LAS 08). Diagramas (a): Pb, (b): Cu, (c): Zn, (d): Ni, (e): Mn, (f): Cr (g): Cd, e (h): As.	46

Figura 17: Diagramas mostrando as concentrações da fração fina dos metais pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e As nos sedimentos recentes coletados: (a) no rio Amapari (LAS 01, LAS 02, LAS 03, LAS 05, LAS 06 e LAS 07) e na desembocadura de Igarapé do rio Amapari (LAS 04, LAS 10, LAS 18, LAS 19, LAS 20 e LAS 21); (b) no igarapé Cupixizinho (LAS 08 e LAS 09); (c) no rio Cupixi (LAS 12, LAS 14, LAS 16 e LAS 17); e (d) no rio Cachorrinho (LAS 22, LAS 23, LAS 24 e LAS 25)._____ 47

Figura 18: Diagramas de distribuição de Cd na fração fina (FF) dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e (d) do rio Cachorrinho._____ 48

Figura 19: Diagramas de distribuição de Mn na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras dos igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e (d) do rio Cachorrinho._____ 48

Figura 20: Diagrama de distribuição de Al na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20), em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras dos igarapés do rio Amapari (LAS 01 e LAS 06) e igarapé Cupixizinho (LAS 08)._____ 50

Figura 21: Diagramas de distribuição de Al na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e; (d) do rio Cachorrinho._____ 51

Figura 22: Diagrama mostrando a distribuição de Fe na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras dos igarapés do rio Amapari (LAS 01 e LAS 06) e igarapé Cupixizinho (LAS 08)._____ 51

Figura 23: Diagramas de distribuição de Fe na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e; (d) do rio Cachorrinho._____ 52

Figura 24: Diagramas de correlação entre as percentagens do óxido de alumínio (Al_2O_3) e as concentrações em mg kg^{-1} dos metais pesados: a) Pb, b) Cu, c) Zn, d) Ni, e) Mn, e f) Cr da amostra total._____ 53

Figura 25: Diagrama de correlação entre as percentagens do óxido de ferro (Fe_2O_3) e as concentrações em mg kg^{-1} dos metais pesados: a) Pb, b) Cu, c) Zn, d) Ni, e) Mn e f) Cr e da amostra total._____ 54

Figura 26: Isócronas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: (a) do rio Amapari e Tributários; (b) do rio Amapari e Tributários sem a LAS 06; (c) do Amapari sem a amostra LAS 06; (d) do rio Cachorrinho; (e) do rio Cupixi; (f) do igarapé Cupixizinho._____ 57

Figura 27: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Amapari._____ 58

Figura 28: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Cupixi._____ 58

Figura 29: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Cachorrinho._____ 58

Figura 30: Diagramas de distribuição dos metais U e Th na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras de igarapés do rio Amapari (LAS 06 e LAS 01) e igarapé Cupixizinho (LAS 08). Diagramas (a): U e (b): Th. _____ 60

Figura 31: Diagrama de correlação: a) U vs. Pb, b) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. U, c) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. Pb, d) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. U/Pb, e) Th vs. U e f) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. Th e da amostra total. _____ 61

Figura 32: Comparação das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas para os sedimentos do rio Amapari e tributários com os dados isotópicos obtidos em granito e sulfetos da Serra do Navio - Granito Itajobi, sulfetos Urucum e sulfetos Tapereba. _____ 66

Figura 33: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos do rio Amapari e tributários junto com os resultados obtidos. _____ 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de <i>background</i> .	25
Tabela 2: Localização e descrição dos pontos de amostragem.	34
Tabela 3: Percentagem das diversas frações granulométricas das amostras de sedimentos do rio Amapari e tributários.	42
Tabela 4: Paragênese mineral das amostras de sedimentos do rio Amapari e tributários na fração fina e na fração entre 62 μ m e 250 μ m.	43
Tabela 5: Concentração em mg kg ⁻¹ dos metais pesados e As da fração fina (< 62 μ m) e amostra total dos sedimentos do rio Amapari e tributários.	45
Tabela 6: Concentração em % dos metais Al e Fe na amostra total e fração fina.	49
Tabela 7: Resultados das análises isotópicas de Pb.	55
Tabela 8: Concentração em mg kg ⁻¹ dos metais U e Th na amostra total (AT) e fração fina (FF).	59
Tabela 9: Resultados isotópicos de Pb.	65
Tabela 10: Comparação da variação das concentrações dos metais pesados nas amostras de sedimento do rio Amapari e tributários com os valores de <i>background</i> e nas amostras de sedimentos superficiais do rio William.	69

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	4
3.1 CONTEXTO GEOLOGÍCO REGIONAL	7
3.1.1 O Embasamento arqueano	8
3.1.2 Unidades paleoproterozóicas	9
3.1.3 Unidades fanerozóicas	11
3.2 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO	12
4 PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS DOS METAIS	15
4.1 CHUMBO (Pb).....	15
4.2 COBRE (Cu)	16
4.3 ZINCO (Zn).....	17
4.4 NÍQUEL (Ni).....	18
4.5 MANGANÊS (Mn)	19
4.6 CRÔMIO (Cr)	20
4.7 CÁDMIO (Cd).....	21
4.8 ARSÊNIO (As).....	22
4.9 URÂNIO (U)	23
4.10 TÓRIO (Th).....	24
5 CONSIDERAÇÕES SOBRE VALORES DE BACKGROUND GEOQUÍMICO ...25	
6 PRINCÍPIOS DO USO DO Pb COMO TRAÇADOR ISOTÓPICO	26
7 APLICAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Pb EM AMBIENTES RELACIONADOS COM ATIVIDADES DE MINERAÇÃO	29
8 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
8.1 COLETA DAS AMOSTRAS.....	31
8.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	35
8.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS	35
8.4 ANÁLISES QUÍMICAS	37
8.5 ANÁLISES ISOTÓPICAS	37

8.5.1 Extração ácida para análise de Pb (Lixiviação)	38
8.5.2 Separação cromatográfica do Pb	39
8.5.3 Espectrometria de Massa	40
9 RESULTADOS ANALÍTICOS	41
9.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	41
9.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES MINERALÓGICAS	43
9.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS	45
9.3.1 Concentração dos metais pesados	45
9.3.2 Comparação dos teores dos metais Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e As	47
9.3.3 Concentração dos metais Al e Fe	49
9.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb	55
9.4.1 Urânio (U) e Tório (Th)	59
10 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	62
10.1 RELAÇÃO ENTRE GEOQUÍMICA DOS METAIS E MINERALOGIA	62
10.2 DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS METAIS	63
10.3 ISÓTOPOS DE Pb E PROVENIÊNCIA DOS SEDIMENTOS	64
10.4 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS	68
11 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Estudos de metais pesados em diversos ecossistemas têm indicado que locais próximos a complexos industriais e de refino de minério apresentam concentrações elevadas desses elementos, os quais podem afetar a funcionalidade, a biodiversidade e sustentabilidade dos ecossistemas, causando mudanças, às vezes irreversíveis, às características químicas e biológicas do solo, água, sedimento (Baird 1995). Segundo Nriagu (1988), tanto a mineração quanto o processamento de metais e de materiais contendo metais, inevitavelmente acabam por ocasionar poluição ambiental.

O termo metais pesados refere-se aos elementos e suas formas iônicas que pertencem ao grupo de transição e não-transição da tabela periódica com densidade maior que 6 kg dm^{-3} . São aqueles metais normalmente associados à poluição, à contaminação e à toxidez a seres vivos (Alloway 1990). Entre os metais pesados podemos destacar os seguintes: Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Mn, e Cr.

O chumbo (Pb) pode ser utilizado como traçador isotópico das fontes de contaminação dos metais, uma vez que a sua assinatura isotópica de proveniência antropogênica (induzida pelo homem) é distinta da assinatura isotópica de origem geogênica (natural). Em vista disso, diferentemente dos outros metais pesados, o estudo do Pb adquiriu uma grande importância em geologia ambiental haja visto que, com o crescimento da industrialização, quantidades consideráveis de Pb foram despejadas na natureza e depositadas em ambientes geológicos. As principais fontes dessa contaminação foram a queima de carvão, a fundição de Pb, a indústria de baterias e sobretudo, a introdução do Pb na gasolina aditivada, que, ao final da década de 60, motivaram os primeiros trabalhos utilizando a geoquímica isotópica do Pb para detectar e traçar a contaminação (Aily 2002, Gioia 2004, Moraes *et al.* 2004, Gioia *et al.* 2006, Faure & Mensing 2005, Gerald *et al.* 2007).

Segundo Jaworski *et al.* (1987) o Pb, ao entrar na cadeia alimentar, causa doenças como o Saturnismo, devido seus efeitos acumulativos e tóxicos afetarem o sistema imunológico e neurológico dos organismos. São afetados principalmente os organismos mais jovens, uma vez que são mais sensíveis a esse metal.

O tempo de residência do Pb na atmosfera varia de 5 a 10 dias, o que tem sido motivo de grande preocupação em diversos países assim como a contaminação ambiental por outros metais como o arsênio (As), cádmio (Cd) e mercúrio (Hg) (USEPA 1986).

A caracterização isotópica de Pb e distribuição de metais pesados em sedimentos de rio são ferramentas muito importantes para a previsão de impactos ambientais haja visto que

os sedimentos muitas vezes trazem consigo metais pesados tóxicos (adsorvidos) que são depositados e se acumulam juntamente com os sedimentos mais finos (Forstner 1987, Chale 2002). Essa acumulação, que pode ser geogênica ou antropogênica, representa grande risco à qualidade dos sedimentos que servem de alimento para várias espécies de organismos bentônicos e podem, portanto, entrar na cadeia alimentar ameaçando a saúde das populações que habitam o entorno desse rio (Forstner 1987, Chale 2002).

O estado do Amapá apresenta extensas bacias hidrográficas, onde a maioria de seus rios segue em direção ao Atlântico, sendo alguns com potencial econômico. A mais importante bacia hidrográfica do estado é formada pelos rios Amapari e Araguari. O rio Amapari tem uma nascente próximo a Serra do Navio e em seu leito pode ser encontrado minério de manganês (Mn) (Geomorfologia..., 2007). É um importante afluente do rio Araguari. Este por sua vez apresenta eminente importância econômica e social, pois próximo a sua foz foi construída a Usina Hidrelétrica de Coaracy Nunes (UHECN).

O município de Amapari, também chamado de município de Pedra Branca do Amapari, localiza-se na parte centro-oeste do estado do Amapá a 180 km de Macapá. Sua altitude na sede é de 76 m acima do nível do mar. O município de Amapari tem sua origem ligada à exploração de ouro pelos samaracás, grupo indígena da Guiana Francesa. O extrativismo mineral acontece em poucos garimpos, como nos distritos de Jornal e Abacate.

No geral, este trabalho desenvolvido no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFPA, se insere na linha de pesquisa de Geologia Isotópica Aplicada e visa investigar e quantificar a distribuição de metais pesados nesse setor da bacia hidrográfica do Amapari, bem como evidenciar as contribuições naturais e os possíveis efeitos da mineração, utilizando a composição isotópica de Pb em sedimentos provenientes desta bacia hidrográfica.

2 OBJETIVOS

O Trabalho tem por objetivo investigar a distribuição dos elementos: Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, Cr, Cd, As, Al, Fe, U e Th associados à determinação da composição isotópica de Pb em sedimentos recentes, provenientes de eventos de inundação. As amostras foram coletadas em diversos pontos representativos do rio Amapari e em alguns de seus afluentes, como o rio Cupixi e rio Cachorrinho, bem como na desembocadura de igarapés do rio Amapari e igarapé Cupixizinho, em um trecho do rio situado entre Pedra Branca do Amapari e Porto Grande na região central do Amapá. O estudo visa evidenciar e distinguir possíveis contribuições naturais e de origem antrópica proveniente, respectivamente, ou das unidades geológicas presentes na região, as quais são ricas em minerais metalíferos, ou das atividades de mineração no Estado do Amapá, uma vez que, o Estado apresenta um contexto geológico que aponta para um elevado potencial mineral, em consequência da ocorrência de extensas seqüências rochosas tipo *greenstones belts*, cuja ocorrência está geralmente associada a depósitos minerais de relevante valor econômico. A principal atividade econômica do Amapá continua sendo controlada pelo setor mineral, quer seja pela produção de ouro nos garimpos de Tartarugalzinho e no setor de Lourenço, de ouro e ferro no setor de Pedra Branca do Amapari – Serra do Navio, e ainda tem-se a descoberta de torianita (rica em Th, U e Pb) extraída ilegalmente nas proximidades das cidades de Pedra Branca do Amapari e Porto Grande.

Em vista disso, essas atividades de mineração e a ampla ocorrência de minerais metalíferos na região justificam a escolha dos metais que serão estudados neste trabalho, mais especificamente na bacia do Amapari, que é uma bacia relativamente fechada e que pode estar sob influência das atividades de mineração ou da própria contribuição natural da região.

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é localizada na região central do estado do Amapá, ao longo do rio Amapari, um dos principais afluentes da margem direita do rio Araguari. Com cerca de 305 km de extensão, o rio Amapari tem sua nascente na serra de Tumucumaque, localizada no Planalto das Guianas, na fronteira do Brasil com o Suriname e a Guiana Francesa (Figura 1). Por sua vez, o rio Araguari possui aproximadamente 500 km de extensão e constitui um dos sistemas de drenagem mais expressivo da costa amapaense (PROVAM 1990). No seu alto e médio curso, a planície aluvial do rio Araguari está instalada em rochas do embasamento cristalino (Figura 2). O rio Amapari e seus tributários ocupam a porção sul da bacia hidrográfica do rio Araguari, no contexto geomorfológico dos planaltos residuais do Amapá, caracterizado pelos maciços residuais que formam um conjunto topograficamente elevado (Rabelo *et al.* 2008). O setor estudado encontra-se, mais especificamente na parte final do rio Amapari, próximo à Serra do Navio, no trecho Pedra Branca do Amapari – Porto Grande, perto de sua confluência com o rio Araguari (Figuras 2 e 3). Nesse trecho, o rio Amapari é encaixado entre as serras do Navio e de Cupixi, e a maioria dos rios dessas serras deságuam no rio Amapari, inclusive aqueles próximos das áreas de mineração.



Figura 1: Mapa do Estado do Amapá.

Fonte: Brasil. Ministério dos Transportes (2011).

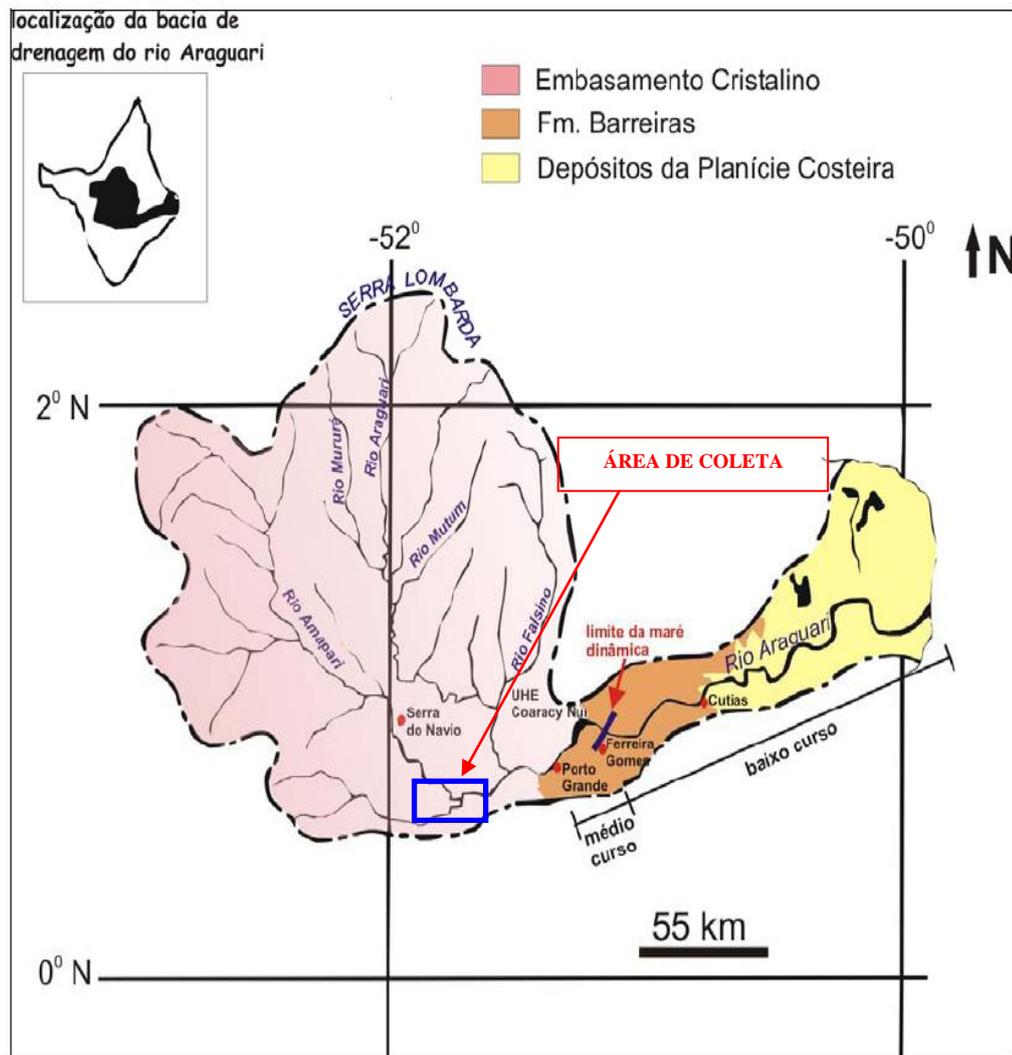


Figura 2: Bacia hidrográfica do rio Araguari. Observar a delimitação (em azul) da área de coleta.

Fonte: Adaptado de PROVAM (1990) e Bizzi *et al.* (2001). Retirado de Santos (2006).

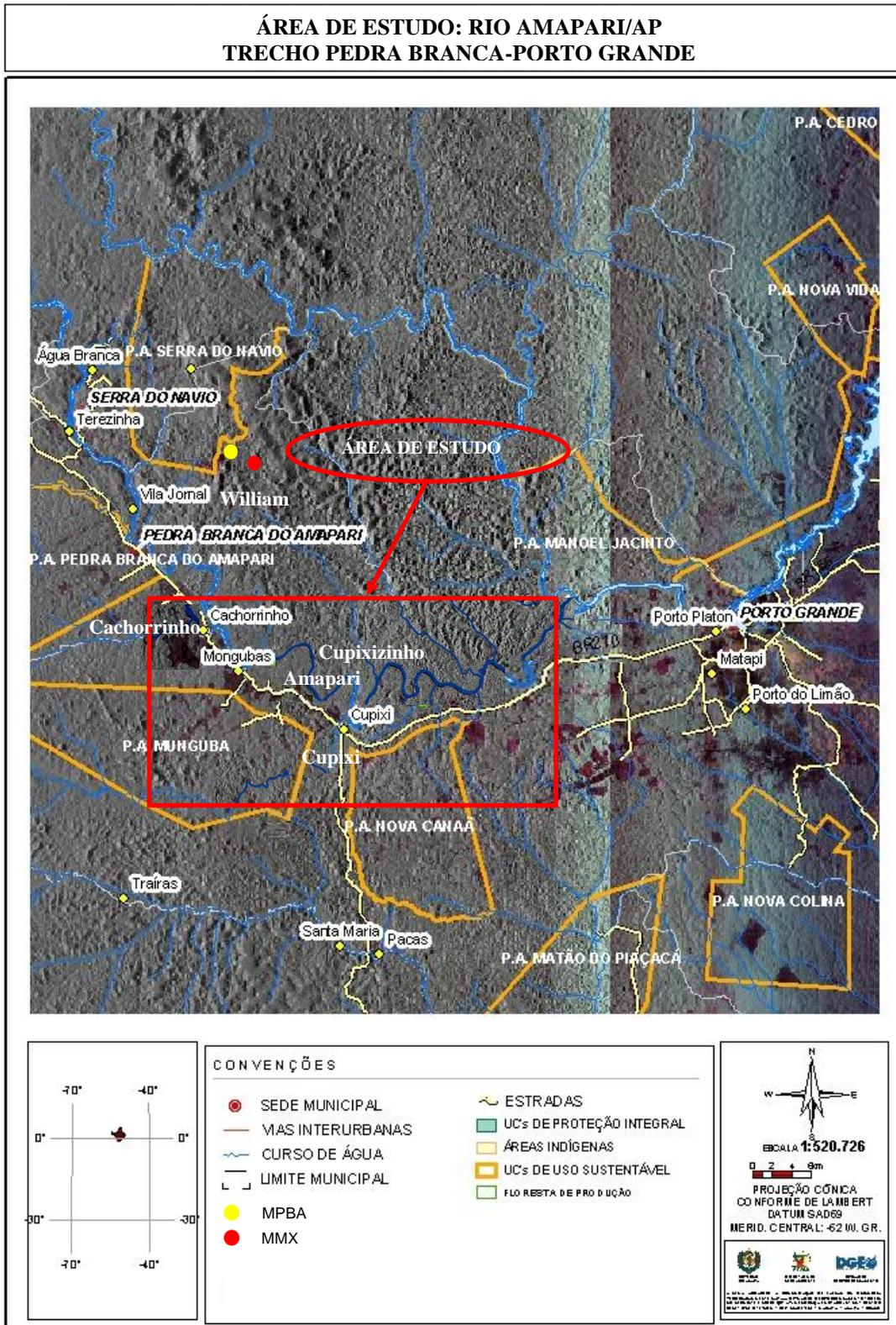


Figura 3: Imagem de Radar captada e georeferenciada pelo Sistema de Proteção da Amazônia (SIPAM-Belém) e com o apoio da Secretaria do Estado do Meio Ambiente (SEMA-AP).

3.1 CONTEXTO GEOLOGÍCO REGIONAL

A região central do Amapá pertence à Província Maroni-Itacaúnas, que ocupa toda a porção oriental do Escudo da Guiana, desde a Venezuela até o Noroeste do Estado do Pará, no Brasil (Tassinari & Macambira 1999). Essa província constitui um extenso domínio continental cuja evolução principal está relacionada à orogênese Transamazônica, com unidades geológicas de idade paleoproterozóica, predominantemente entre 2,25 a 1,95 Ga (Tassinari & Macambira 1999, Tassinari *et al.* 2000, Delor *et al.* 2003a, b). Nesse contexto geológico, o Estado do Amapá pode ser dividido em dois domínios: um domínio norte, onde predominam granitóides e ortognaisses paleoproterozóicos e um domínio centro-sul onde predominam unidades arqueanas retrabalhadas durante a orogênese Transamazônica (Montalvão & Tassinari 1984, Sato & Tassinari 1997, Avelar *et al.* 2003, Rosa-Costa *et al.* 2006). O domínio centro-sul foi caracterizado como um bloco continental arqueano denominado de Bloco Amapá, formado por assembléias de rochas metamórficas e plutônicas do embasamento arqueano e granitóides e seqüências tipo *greenstone belt* paleoproterozóicas (Ricci *et al.* 2001, Rosa-Costa *et al.* 2003, 2006, McReath & Faraco 2006), que se estende até o noroeste do Pará, limitado a sul por um arco magmático Transamazônico denominado de domínio Carecuru (Rosa-Costa *et al.* 2006). O limite norte do Bloco Amapá é marcado por faixas de seqüências metavulcanosedimentares do Grupo Vila Nova e granitóides associados. Esse limite foi inferido a norte da Serra do Navio e de Tartarugalzinho, porém ainda não está perfeitamente identificado (Rosa-Costa *et al.* 2008). A continuação a oeste desse limite também ainda não foi bem determinada devido à falta de acesso no campo (Rosa Costa *et al.* 2006). A área de estudo localiza-se, portanto, próximo à borda norte do Bloco Amapá (Figura 4) e as características principais das unidades geológicas são descritas a seguir.

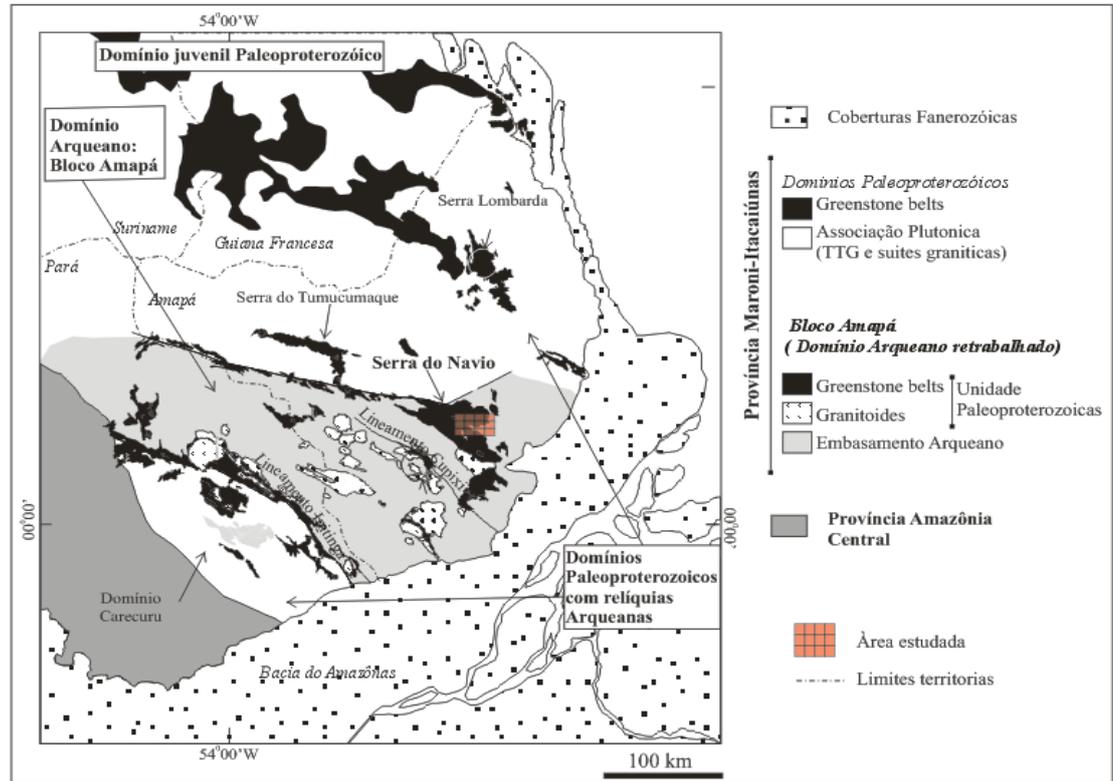


Figura 4: Quadro geotectônico da porção sudeste do Escudo da Guiana mostrando os domínios paleoproterozóicos e arqueanos.

Fonte: Rosa Costa *et al.* (2006).

3.1.1 O Embasamento arqueano

O embasamento arqueano é constituído por um conjunto de rochas granito-gnáissicas formadas por metamorfismo de alto grau, de idade arqueana (> 2500 Ma). São gnaisses de composição diorítica a granítica, dominando os termos intermediários tonalíticos e granodioríticos, os quais exibem fraco a moderado grau de migmatização e contêm, freqüentemente, corpos anfibolíticos aleitados concordantemente ao bandamento gnáissico (Ricci *et al.* 2001, CPRM 2004). Esses autores englobaram as rochas arqueanas da região nos Complexos Tumucumaque e Guianense e em uma unidade de granitoides arqueanos. O primeiro registro de idade arqueana foi identificado em tonalitos e gnaisses do setor de Cupixi (idade isocrónica Rb-Sr 2994 ± 20 Ma, Montalvão & Tassinari 1984). Uma idade Pb-Pb em zircão de 2849 ± 6 Ma foi determinada para a idade de cristalização do protólito ígneo de um gnaisse tonalítico do mesmo setor (Avelar *et al.* 2003). Gnaisses deste embasamento forneceram idades modelo Nd T_{DM} entre 3,36 e 2,94 Ga, indicando que a crosta continental deriva de fontes paleo a mesoarqueanas (Avelar 2002, Pimentel *et al.* 2002, Avelar *et al.* 2003).

3.1.2 Unidades paleoproterozóicas

Rochas Supracrustais (Grupo Vila Nova)

O Grupo Vila Nova ocorre na forma de faixas alongadas segundo aproximadamente NW-SE, discordantemente assentadas sobre o embasamento Arqueano. Caracteriza-se como uma seqüência metavulcanossedimentar paleoproterozóica, de tipo *greenstone belt*, metamorfizada nas fácies xisto-verde a anfíbolito (Montalvão 1985). Datações K-Ar revelam idades de 1,82 Ga e 1,76 Ga em micas provenientes de xisto e de 2,09 Ga em anfíbólios de anfíbolitos (Montalvão & Tassinari 1984). Uma idade Sm-Nd de 2267 ± 66 Ma em rochas anfíbolíticas e actinolita xistos do *Greenstone Belt* Ipitinga, no limite sul do Bloco Amapá (McReath & Faraco 2006), reforça a idade paleoproterozóica do Grupo Vila Nova e permite correlacioná-lo com os outros *greenstone belts* do sudeste do Escudo das Guianas (Gibbs & Olszewski 1982, Gruau *et al.* 1985, Vanderhaege *et al.* 1998, Delor *et al.* 2003a e b). Na área da Serra do Navio a coluna estratigráfica básica, descrita por Scarpelli *et al.* (1963), Carvalho *et al.* (1995) e McReath & Faraco (2006) é apresentada a seguir:

a) Anfíbolitos

Os anfíbolitos constituem a base da seqüência supracrustal, com espessura estimada entre 1 e 2 km, e estendem-se em largas faixas de direção NW-SE. São rochas formadas por hornblenda, plagioclásio, epidoto, contendo quase sempre magnetita como acessório. São resultado do metamorfismo de basaltos derivados de antigos derrames vulcânicos. Ocorrem na porção norte da área estudada em contato com pegmatitos, rochas carbonatadas e formações ferríferas bandadas de fácies silicatada. Apresentam-se foliadas, com granulação fina a média, textura granoblástica/nematoblástica e cor esverdeada. É comum apresentarem finas bandas de diopsídio, biotita e muito raramente grunerita em bandas milimétricas (NATRONTEC 2007). Estudos geoquímicos sugerem que os anfíbolitos da Serra do Navio derivam essencialmente andesito-basaltos de tipo MORB transicionais (T-MORB), formados em contexto extensional (Tavares 2009). As idades modelo Nd T_{DM} e valores de ϵ_{Nd} atestam uma derivação mantélica, porém com contribuição significativa de crosta continental arqueana (Oliveira 2002, Andrade 2003, Tavares 2009).

b) Metassedimentos

A seqüência metassedimentar, com espessura total em torno de 700-800m, varia de local para local, de acordo com as diferentes condições paleoambientais de deposição. É constituída essencialmente por xistos aluminosos, lentes de mármore calcítico com rodocrosita e quartzitos. Os sedimentos ricos em manganês e/ou ferro ocorrem próximos à base da seqüência metassedimentar e foram depositados em um ambiente marinho plataformal

raso. Os xistos, mármore e quartzitos são respectivamente produtos do metamorfismo de argilas, calcários e chert, depositados em um ambiente marinho com boa circulação das águas. Rochas cálcio-silicatadas e para-anfibolitos são amplamente distribuídas. Quartzo-biotita-granada xistos e xistos grafitosos, originados em ambiente marinho fechado e carbonatos manganésíferos, depositados em antigas lagunas costeiras e pântanos sobrepõem estratigraficamente essas rochas.

Na região de Serra do Navio, o pacote de xistos apresenta fácies quartzosa, biotítica e grafitosa com mineralogia básica constituída por quartzo, biotita, muscovita, grafita, andaluzita, silimanita e, como acessórios, a turmalina, plagioclásio e pirita. Lentes de mármore cálcio-silicatado com espessuras centimétrica a métrica ocorrem na fácies quartzosa e são constituídas essencialmente de calcita, diopsídio e, acessoriamente, por granada, tremolita e pirrotita. Na fácies grafitosa, encontram-se lentes de mármore manganésífero ($19\% < \text{Mn} < 36\%$), com predominância de rodocrosita e tefroita, como acessórios a espessartita, rodonita e biotita. A oxidação do protominério gera principalmente criptomelana e, em quantidade menor, pirolusita e psilomelana. As formações ferríferas bandadas (BIF) ocorrem em faixas de até algumas dezenas de metros de espessura orientadas N-S ou NW-SE. Cummingtonita-hornblenda xistos, para-anfibolitos, quartzoxistos e micaxistos são também encontrados. Depósitos auríferos de origem hidrotermal estão hospedados principalmente nos xistos e, em seguida, nas formações ferríferas. A mineralização foi originada a partir da deposição de ouro livre e sulfetos auríferos em planos de falha (Melo *et al.* 2003, NATRONTEC 2007).

Granitóides Paleoproterozóicos

Várias intrusões de granitóides paleoproterózoicos estão associadas às seqüências metavulcanossedimentares ou cortam o embasamento arqueano. São corpos de rochas de composição tonalítica, granodiorítica e monzogranítica. Pegmatitos também foram descritos na Serra do Navio.

Para os granitóides associados às seqüências supracrustais na Serra do Navio, dois grupos foram identificados de acordo com suas características geoquímicas (Lafon *et al.* 2008a, Tavares 2009). Monzogranitos e granodioritos foliados exibem características de granitos subalcalinos, fracamente peraluminosos e similares aos granitos do tipo A, enquanto que granodioritos apresentam natureza cálcio-alcalina, caráter peraluminoso, e são semelhantes aos granitos do tipo I. Os corpos intrusivos no embasamento arqueano são granitos a duas micas. As datações Pb-Pb em zircão de todos esses corpos indicaram idades riacianas entre 2,26 Ga e 2,05 Ga (Avelar 2002, Lafon *et al.* 2008a). As assinaturas isotópicas

ϵ_{Nd} e idades Nd T_{DM} indicam uma importante contribuição de crosta continental arqueana na fonte dessas rochas, registrada também por cristais de zircão herdados de até 2,71 Ga, assim como, em alguns dos corpos investigados, a formação a partir de magmas juvenis paleoproterozóicos. Além desses granitóides, foi identificado, através de datação Pb-Pb em rocha total a existência na Serra do Navio de um granito intrusivo a granada-sillimanita tardi-transamazônico em torno de 1,99 Ga (Borges *et al.* 2002).

3.1.3 Unidades fanerozóicas

Diques Máficos Mesozóicos

Na região da Serra do Navio, como em toda a porção sudeste do Escudo das Guianas, as rochas precambrianas são cortadas por enxames de diques máficos mesozóicos denominados Cassiporé, orientados predominantemente N-S e NNW-SSE. Esses diques são ligados a abertura inicial do Oceano Atlântico central e têm idades de 200-192 Ma (Deckart *et al.* 1997, Nomade *et al.* 2007).

Grupo Barreiras

Os sedimentos miocênicos do Grupo Barreiras com espessura de até algumas dezenas de metros recobrem as rochas do embasamento cristalino discordantemente. Constituem de sedimentos essencialmente clásticos, areno-argilosos, arenosos, argilo-siltosos e conglomeráticos de cores variadas, contendo níveis com cimento ferruginoso. São considerados de ambiente continental, de origem flúvio-lacustre, com sistema de leques aluviais e planícies fluviais e lacustres, geralmente maciços ou com estratificação incipiente. São comuns ocorrências pequenas de caulim.

Sedimentos Quaternários

Esses sedimentos recentes são depósitos aluvionares delimitados ao longo das bacias hidrográficas que drenam a região, formando baixos e alagadiços pouco espessos, na maioria das vezes em vales encaixados. Nas encostas das serras e elevações maiores encontra-se colúvio, principalmente. Terraços aluviais sobrepostos às unidades inferiores, são conhecidos principalmente nos rios que fluem em vales de meandros encaixados (NATRONTEC 2007).

Lateritas

Os lateritos constituem espessas capas distribuídas em todo o Estado do Amapá, principalmente na sua parte sul. Quatro tipos de lateritos relacionados a pelo menos duas fases de lateritização foram distinguidos no Amapá, sendo uma terciária e ou quaternária recente (Barbour 1966).

Recapitulando, as unidades geológicas atravessadas pelo rio Amapari e seus tributários na área de estudo e, portanto, susceptíveis de constituir as fontes dos sedimentos são: os gnaisses e granitóides do embasamento arqueano, as rochas metavulcanosedimentares do Grupo Vila Nova, e os granitóides riacianos conforme ilustrado na Figura 5.

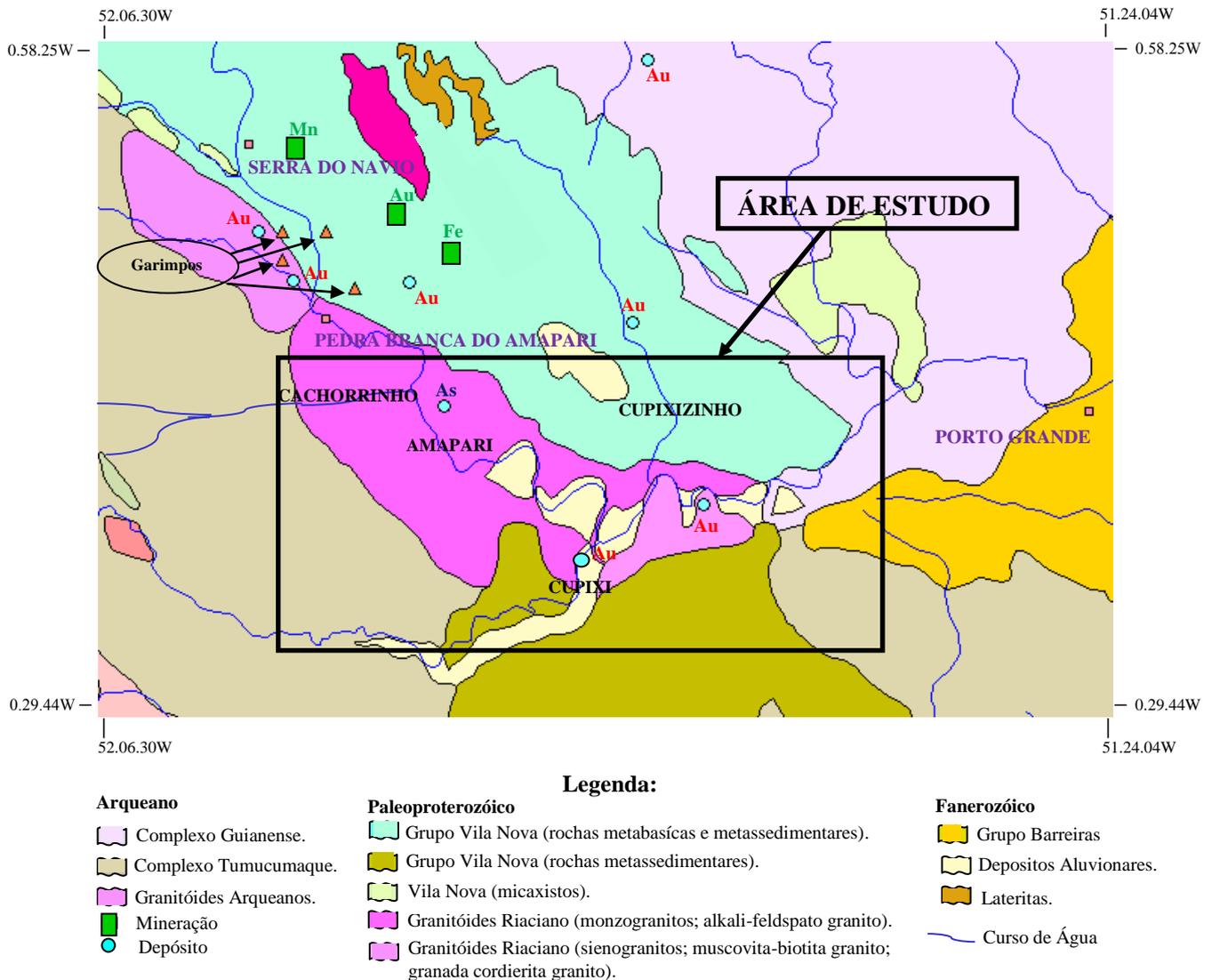


Figura 5: Mapa geológico com as principais unidades geológicas no rio Amapari e seus afluentes, como os rios Cupixi e Cupixizinho, no setor entre Serra do Navio e Porto Grande.

Fonte: Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo. Folha NA. 22 – Macapá, CPRM (2004).

3.2 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

A mineração no Amapá é exercida por empresas legalmente constituídas e por garimpeiros. A procura por ouro em todo o território amapaense na década de 70 culminou na descoberta de vários depósitos e, conseqüentemente, na implantação de vários núcleos garimpeiros nos domínios das bacias dos principais rios do Estado. Contudo, o processo de ocupação da região central amapaense se intensificou somente com a instalação e operação do

primeiro empreendimento de exploração de manganês na Serra do Navio pela Indústria e Comércio de Minérios – ICOMI S.A, a única empresa de grande porte atuando na região, a qual encerrou suas atividades em 1997.

Desde 1996, a Mineração Pedra Branca do Amapari – MPBA, inicialmente chamada de Mineração Itajobi, desenvolve atividades de exploração de ouro, mineração e beneficiamento no Município de Pedra Branca do Amapari. Em 2004, a MPBA descobriu minério de ferro em suas áreas. Após diversas transações financeiras, a exploração das jazidas de ferro foi iniciada em 2008 pela empresa ANGLO FERROUS, anteriormente chamada de MMX, que está localizada também no Município de Pedra Branca do Amapari (Figura 6). Devido às características semelhantes das atividades e operações do Projeto Ferro Amapá (ANGLO FERROUS) e a proximidades das áreas com o Projeto Amapari (MPBA) de minério de ouro, ambos apresentam a mesma área de influência direta, afetando os igarapés William, Jornal, Taboca, Mario Cruz e Sentinela, que pertencem à sub-bacia do rio Amapari (NATRONTEC 2007) (Figura 6).

Além da extração de ouro e ferro no Amapá, a torianita é extraída ilegalmente na região entre as cidades de Pedra Branca do Amapari e Porto Grande. No rio Cupixi a principal atividade de mineração provinha do garimpo Água Preta, localizado no médio curso do rio, paralisado desde 1986, mas que estava em fase de reativação desde 2003, para extração de ouro secundário. Há também na região do Cupixi outros garimpos dedicados à exploração da tantalita, cujos acessos são possíveis somente por via aérea (PLCUT 2004). Finalmente, a existência de garimpos de cassiterita em graisens associados à ortognaisses foi também mencionada (NATRONTEC 2007).

Em resumo, as principais atividades de mineração e as mineralizações que podem influenciar a área de estudo são:

- Exploração de ferro (Anglo Ferrous) e a exploração de ouro (MPBA);
- Atividades garimpeiras de Au;
- Metais como o Au, Cr e Mn naturalmente enriquecido nas unidades do Vila Nova.
- Acessoriamento, atividades garimpeiras de Th (\pm U) (Torianita), Ta (Tantalita) e Sn (Cassiterita).

4 PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS DOS METAIS

A seguir serão apresentadas sucintamente as principais propriedades geoquímicas dos elementos Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, Cr, Cd, As, U e Th, os quais foram analisados neste trabalho.

4.1 CHUMBO (Pb)

O Pb é um metal que apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado, porém adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar. Além de ser um metal mole, macio, maleável, dúctil, tóxico, pesado, não elástico, trabalhável a frio, pobre condutor de eletricidade, possui condutibilidade térmica e altamente resistente à corrosão. O chumbo funde com facilidade. As suas propriedades e a facilidade de combinar com outros elementos fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como sob a forma de composto, sendo um dos principais metais do grupo dos não-ferrosos. Atualmente, o seu principal uso industrial é na fabricação de baterias para automóveis e estacionárias (Silva 2001).

O chumbo está presente em todas as rochas da crosta terrestre. As concentrações em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos variam de 10 a 40 mg kg⁻¹, ao passo que em rochas ultramáficas e sedimentos calcários os valores são menores e variam entre 0,1 e 10 mg kg⁻¹ (Malavolta 1994).

Em minerais ocorre geralmente como elemento traço, porém, pode encontrar-se na forma de mineral de minério, sendo os mais importantes: galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocoíta e a wulfenita. A galena (PbS) é o mineral-minério de Pb mais importante. É um sulfeto de chumbo (Pb = 86,6% e S = 13,4%), geralmente ocorrendo associado com a prata. O zinco, cobre, ouro e antimônio são outros metais que, por vezes, aparecem associados ao chumbo (Silva 2001). Também é encontrado chumbo em vários minerais de urânio e de tório, como por exemplo, a torianita (Th=75%, U=7,5% e PbO=10%), já que é produto direto da desintegração radioativa dos radioisótopos de Th e U.

O chumbo é liberado dos minerais durante o intemperismo químico e está presente no solo, sedimento e na água. Ele pode existir em duas formas inorgânicas, como Pb (II) e Pb (IV), sendo que a segunda é mais freqüente que a primeira e também sob a forma de compostos orgânicos e organo-metálicos (Jaworski *et al.* 1987).

Quando o Pb é lançado no meio ambiente, tende a se acumular em solos e sedimentos, podendo alcançar os seres humanos (Sauve *et al.* 1997). No ambiente aquático (lagos, rios, oceanos) a deposição de Pb é proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo,

oriundo de fontes naturais ou antropogênicas, o metal que alcança a superfície das águas é adsorvido pelos sólidos suspensos e/ou incorporados nos sedimentos (ATSDR 1999).

O tempo de residência do Pb na atmosfera varia de 5 a 10 dias, enquanto que na água do mar é em torno de 50 anos (Banner 2004). O tempo de residência do chumbo é maior na água, devido o chumbo ter a tendência de formar compostos como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos, que possuem baixa solubilidade e tendem a precipitar (Mundell *et al.* 1989). Por esta razão, uma parcela significativa do chumbo nas águas dos rios encontra-se não dissolvida, formada por partículas coloidais ou maiores, incorporadas nos componentes do material particulado. Em ambientes estuarinos, os sedimentos anaeróbicos, geralmente ricos em sulfetos, fixam os metais e são reconhecidos como seu maior depositário, sendo o tempo de residência do Pb nos sedimentos maior do que na água. Já em solos, o chumbo divalente (Pb^{+2}) apresenta forte afinidade com substâncias húmicas, formando compostos orgânicos. Além disso, o chumbo também pode ser imobilizado por processos de troca iônica com óxidos/hidróxidos de ferro e manganês (Olson & Skogerboe 1975). Desta forma, somente uma pequena parcela é transportada pelas águas superficiais ou subterrâneas (USEPA 1986). Este fato foi observado nos resultados obtidos nos solos da Usina Plumbum em Santo Amaro-BA, já que, decorridos 10 anos da paralisação das atividades da usina, e independentemente das tentativas de remediação realizadas, ainda são constatadas altas concentrações de chumbo, confirmando o longo tempo de residência do chumbo nos sedimentos e em solos (Silva *et al.* 2003).

4.2 COBRE (Cu)

O cobre é um metal de cor avermelhada, dúctil e maleável. Apresenta três estados de oxidação: Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} . Este metal é encontrado na natureza em jazimento de sulfetos polimetálicos na forma de calcopirita ($CuFeS_2$), malaquita [$Cu_2(CO_3)(OH)_2$], cobre nativo, entre outros (Nascimento 2007).

O cobre ocorre na crosta terrestre em abundância na faixa de 24 a 55 $mg\ kg^{-1}$ (Baker & Senft 1995). A maioria do cobre encontrado em corpos d'água ocorre na forma de material particulado, adsorvido pela matéria orgânica, pelas argilas ou pelos óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, e se deposita ou precipita nos sedimentos. A afinidade com estes componentes apresenta a seguinte ordem: óxido/hidróxido de manganês > matéria orgânica > óxido/hidróxido de ferro > aluminossilicatos. (Harrison & Bishop 1984). Como íon Cu^{2+} , o cobre forma compostos coordenados ou complexos tanto com ligantes orgânicos como com os inorgânicos. Em ambientes marinhos, a matéria orgânica é geralmente o complexante mais

importante (Coale & Bruland 1988). Os processos simultâneos de complexação, adsorção e precipitação controlam a concentração de Cu^{2+} . As condições químicas na maioria das águas naturais são tais que, mesmo em concentrações relativamente elevadas de cobre, os processos citados reduzem a concentração de Cu^{2+} para níveis extremamente baixos. Na ausência de um ligante estabilizante, o íon Cu^{1+} é instável em soluções aquosas, tendendo a sofrer dismutação para Cu^{2+} e cobre metálico. Os únicos compostos cuprosos estáveis em água são os compostos insolúveis como Cu_2S , CuCN e CuF . Em ambientes anaeróbicos formam-se os compostos Cu_2S (calcocita), Cu_2O (cuprita) e cobre metálico, que precipitam (USEPA 2007).

O Cu^{2+} é um cátion muito versátil e possui grande habilidade em interagir com componentes minerais e orgânicos presentes no solo e em sedimentos. Precipita com os ânions sulfeto, carbonato e hidróxido, demonstrando que é relativamente imóvel nesses ambientes. Sendo assim, nos solos e sedimentos, a maioria do Cu ocorre como um constituinte da fase mineral, adsorvido as superfícies dos óxidos ou complexado à matéria orgânica. A formação do sulfeto de cobre pode ser particularmente importante em sedimentos anôxicos. A biodisponibilidade do Cu em sedimentos é influenciada pela presença de sulfetos comuns nas águas doces e salgadas (WHO 1998).

O cobre é absorvido mais facilmente ao solo que outros cátions divalentes, sendo esta absorção menos influenciada por mudanças no pH que em outros metais (Gerritse & Van Driel 1984). Em sedimentos estuarinos oxidados, a adsorção do cobre é controlada tanto pelo óxido de ferro amorfo como pelo material húmico estuarino (Kennish 1998). Sob condições anaeróbicas, os sais cúpricos são reduzidos para sais cuprosos. A precipitação de sulfetos cuprosos e a formação bisulfeto de cobre e/ou complexos de poli-sulfetos determinam o comportamento de cobre nestes ambientes (Davies-Colley *et al.* 1985).

Este metal pode produzir intoxicação quando a sua concentração ultrapassa valor de 20 mg Kg^{-1} na água. A OMS estabeleceu como aceitável, na água para consumo humano, o limite de 1 mg Kg^{-1} (Duarte 1977). Diversos pesquisadores concluíram ser impalatável, dado ao gosto que produz uma água que contenha Cu na concentração de 5 mg Kg^{-1} . Os peixes e as algas são muito sensíveis ao cobre, apresentando com facilidade o mecanismo da bioacumulação (Nascimento 2007).

4.3 ZINCO (Zn)

Elemento químico do grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Cd e o Hg, o Zn apresenta apenas um estado de oxidação $2+$ (Lee, 1999). Assim, como o Cd e o Hg, o Zn tem grande afinidade por ligantes contendo S (Greenwood & Earnshaw 1989).

O teor de zinco no solo varia entre 10 e 300 mg kg⁻¹, sendo que a concentração total deste elemento em solos é altamente dependente da composição química do material de origem (Alloway 1995).

O zinco ocorre nos seguintes minerais primários de rochas félsicas e máficas: olivina, hornblenda, biotita e magnetita. Nos minerais secundários precipita sob diferentes formas: fosfato, carbonato, hidróxido de zinco e zincato de cálcio, de acordo com as condições físico-químicas. Nas rochas o zinco ocorre principalmente como sulfetos (ZnS), mas também aparece em substituições isomórficas de silicatos, no lugar de Mg⁺². A solubilização pelo intemperismo produz o cátion Zn⁺², que é adsorvido nos solos pelos minerais argilosos e pela matéria orgânica (Raij 1991).

O Zn pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com os ânions (SO₄)⁻² e (HPO₄)⁻² são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o Zn total presente em uma determinada solução aquosa (Kiekens 1990).

O Zn é um metal muito utilizado, especialmente como cobertura protetora para outros metais como o ferro e o aço, ligas de bronze e em latão, baterias e em componentes elétricos (Smith *et al.* 1995) e sua contaminação está geralmente ligada à mineração. Outras fontes de contaminação são o aço galvanizado e o lodo de esgoto (Alloway & Ayres 1997).

Nos últimos anos, a concentração de Zn em solos aumentou gradualmente, particularmente em países industrializados, como uma consequência das atividades humanas. A maior preocupação sobre concentrações excessivas de Zn nos solos relaciona-se à absorção do Zn pelas plantas e consequentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao homem. As principais fontes poluentes de Zn nos solos são atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgotos, resíduos e subprodutos de processos industriais e o emprego de agroquímicos tais como fertilizantes. A queima de carvão e de outros combustíveis fósseis é a principal fonte de poluição atmosférica pelo Zn (Kiekens 1990).

4.4 NÍQUEL (Ni)

O níquel na forma elementar é branco-prateado, sólido e insolúvel na água. Porém, os sais de Ni, incluindo cloretos, sulfatos e nitratos, são altamente solúveis na água. É um metal que geralmente ocorre nos estados de oxidação 0 e 2+ e é considerado o 24º metal mais abundante na crosta terrestre.

O teor de Ni em solos depende da rocha de origem. Estima-se que o teor médio seja de 20 a 40 mg Kg⁻¹ para solos normais, porém variações consideráveis podem ocorrer devido as

fontes antropogênicas, incluindo fundições de minérios, disposição de efluentes, rochas fosfatadas usadas como fertilizantes, entre outras aplicações (Nascimento 2007). No ambiente aquoso o Ni pode ser encontrado devido às descargas industriais.

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o Ni é um elemento que ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos. Nos solos, o Ni ocorre fixado dentro das estruturas das argilas ou na matéria orgânica, sendo que a matéria orgânica possui a capacidade de complexar Ni e torná-lo imóvel. Nos sedimentos este metal pode ser incorporado através de processos de precipitação, complexação, adsorção sobre argilas e também agregado a biota. Parte do Ni é transportado pelos rios e estuários até os oceanos.

Segundo Hem (1970) o Ni é fortemente adsorvido nos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. O Ni forma complexos estáveis com vários ligantes orgânicos. Sob condições anaeróbicas, sulfetos podem controlar a sua solubilidade. Este elemento também é influenciado pelo pH do solo, pois com sua elevação há menor disponibilidade do metal (Berton 1992).

As mais importantes fontes de níquel são os minérios na forma de sulfeto de níquel e o processamento de minerais. A produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (McGrath & Smith 1990), uma vez que o principal uso do níquel é na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias (baterias de Ni-Cd), produtos de petróleo, pigmentos e como catalizadores (Moore & Ramamoorthy 1984). Outras fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos são os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena quantidade de níquel, a deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (McGrath & Smith 1990, Malavolta 1994, Cempel & Nickel 2006).

4.5 MANGANÊS (Mn)

O manganês é um metal cinza semelhante ao ferro tanto nos processos geológicos como químicos, porém o Mn é mais duro e quebradiço. Os óxidos, carbonatos e silicatos de manganês são muito abundantes na natureza e caracterizam-se por serem insolúveis na água.

A concentração total de Mn no solo varia de 20 a 3.000 mg kg⁻¹, com média em torno de 600 mg kg⁻¹ (Krauskopf 1972). Os minerais de Mn mais importantes são: pirolusita (MnO₂) e rodocrosita (MnCO₃). Em seus compostos naturais o Mn pode apresentar três valências: Mn⁺², Mn⁺³ e Mn⁺⁴. Em condições redutoras os compostos mais estáveis são aqueles de Mn⁺² e, em condições oxidantes, o Mn⁺⁴ (MnO₂), sendo que o íon trivalente é

instável em solução. É difícil prever a importância relativa das diferentes formas de Mn no solo, uma vez que relações entre Mn^{+2} e os diversos óxidos de Mn são altamente dependentes das reações de oxirredução. Assim, formas oxidadas podem passar para as formas reduzidas e vice-versa (Lopes *et al.* 2002).

Como o Mn apresenta características químicas muito semelhantes as do Fe, em soluções com baixo pH e baixo potencial de oxirredução, ambos são estáveis na forma de íons bivalentes. Esses metais uma vez que formam carbonatos, sulfatos e silicatos, que são facilmente oxidados nas condições superficiais, formando óxidos e hidróxidos insolúveis. Os óxidos de Mn e Fe apresentam elevada capacidade adsorptiva de elementos traços e regulam a mobilidade e o transporte de íons em diversos compartimentos do ecossistema (biota, solo, rios, lagos e oceanos) (Cornell & Schwetmann 1996). Tanto o Mn como o Fe presentes na água podem estar sob a forma oxidada e/ou reduzida (Esteves 1998). A oxidação dos compostos de Mn exige maiores potenciais do que os de Fe e o MnS é mais solúvel que o FeS (Krauskopf 1972).

A disponibilidade do Mn no solo depende, portanto, principalmente do pH, do potencial de oxirredução, da matéria orgânica e do equilíbrio com outros cátions, principalmente ferro, cálcio e magnésio (Pigozzo *et al.* 2004).

4.6 CRÔMIO (Cr)

É um elemento químico do grupo VIB da tabela periódica. É um metal branco, duro e brilhante. São encontrados compostos de crômio com todos os números de oxidação entre 2+ e 6+, sendo que os dois estados de oxidação possíveis no solo são o cromo trivalente e o cromo hexavalente.

Os principais usos industriais do crômio são metalúrgicos, refratários e químicos. O cromo metálico é principalmente usado na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas. O mais importante minério é a cromita ($FeCr_2O_4$).

Segundo Barros & Sousa Aguiar (2001) para águas não poluídas ou marinhas a concentração de cromo típica é de $0,26\mu g L^{-1}$. Para água de rio, o valor médio, em escala global é de $0,7 \mu g L^{-1}$ (Callender 2011). O valor máximo aceitável pela Comissão da Comunidade Européia e OMS, para a concentração de cromo em água potável, é de $50 \mu g L^{-1}$.

O Cr não existe naturalmente nas águas superficiais, a não ser que seja proveniente de poluição de natureza antrópica (Figueiredo 1990). A principal fonte do Cr em águas superficiais é oriunda de processos de galvanização, onde as emissões não controladas poluem

as águas com Cr^{+6} . Fontes de poluição com o Cr^{+3} são provenientes de produtos têxteis contendo corantes contaminados e águas residuárias do curtimento do couro (Moore & Ramamoorthy 1984). Em solos o Cr^{+3} é relativamente imóvel devido a sua forte capacidade de adsorção nesse meio. Em contraste, o Cr^{+6} é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido em solos em condições naturais (Murkherjee 1998).

O íon Cr^{+6} se encontra no solo na forma de íon cromato, CrO_4^{-2} e como dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$. Como íon Cr^{+3} forma complexos relativamente inertes que podem ser isolados completamente. O Cr^{+6} é facilmente reduzido pelo Fe^{+2} , sulfetos dissolvidos e certos compostos orgânicos. Os íons do Cr^{+6} são mais tóxicos do que os íons do Cr^{+3} devido a sua maior assimilação pelo organismo. Quando ingerido pode provocar câncer no pulmão (Figueiredo 1990).

As reações de redox envolvendo Cr^{+3} e Cr^{+6} são processos importantes que afetam a especiação e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e toxicidade do crômio nos solos. A oxidação pode ocorrer na presença de óxidos de manganês e ferro, em solos frescos e úmidos (anaeróbicos), e sob condições levemente ácidas. A redução pode ocorrer na presença de sulfeto de ferro (II) (condições anaeróbicas), e é acelerada pela presença de matéria orgânica no solo (Nascimento 2007).

4.7 CÁDMIO (Cd)

O Cd pertence ao grupo IIB da tabela periódica, juntamente com o Zn e o Hg. Descoberto em 1817, a sua produção comercial somente se tornou importante no início do século seguinte. O Cd é, portanto, um metal do século XX (WHO 1992, Mattiazzo-Prezzoto 1994).

A concentração média de Cd na crosta terrestre é de aproximadamente $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bowen 1979, Heinrichs *et al.* 1980). A concentração de Cd em solos não contaminados por fontes antropogênicas é governada pelo teor na rocha de origem. Os solos derivados de rochas ígneas contêm entre $0,1 - 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, os oriundos de rochas metamórficas entre $0,1 - 1 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que, naqueles provenientes das rochas sedimentares, o teor pode chegar a 10 mg kg^{-1} . Nas proximidades de minas de zinco, os teores de Cd são muito mais altos, até centenas de mg kg^{-1} (Kabata-Pendias & Pendias 2000).

O estudo da especiação do Cd tem mostrado que, na água presente no solo, a espécie predominante é Cd^{+2} . Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal também pode formar íons complexos, tais como: $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$, $[\text{Cd}(\text{Cl}_3)]^-$, $[\text{Cd}(\text{Cl}_4)]^{-2}$, $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$, e $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{-2}$. O íon Cd^{+2} é, provavelmente, o mais adsorvido à superfície dos

sólidos em relação às outras espécies. Deficiente em elétrons como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente em solução com espécies doadoras de elétrons para formar compostos estáveis (Huheey *et al.* 1993).

Assim, a reação direta do Cd^{+2} com uma fase sólida doadora de elétrons, formando um complexo de superfície também estável, parece ter preferência em relação à adsorção de espécies já complexadas, presentes na fase líquida do solo. Este raciocínio concorda com as observações de Kabata-Pendias & Pendias (2000), segundo os quais a concentração e especiação de um metal como o Cd, no solo, dependerão parcialmente da concentração dos ligantes presentes no solo e da constante de estabilidade dos complexos ligante-metal.

O cádmio pode ser adsorvido pelos argilominerais, carbonatos ou óxidos de hidróxidos de ferro ou pode ser precipitado como carbonato de cádmio, hidróxido e fosfato (McLean & Bledsoe 1992).

Por fim, é importante destacar, que numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de Cd no meio ambiente. As fontes individuais de Cd variam consideravelmente entre países. A emissão de Cd tem origem tanto das fontes naturais, quanto das fontes antropogênicas. As emissões para o ar têm maior mobilidade que na água que, por sua vez, é maior que no solo (WHO 1992). Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano (Ferguson 1989).

4.8 ARSÊNIO (As)

Arsênio é um metalóide sólido, cristalino, acinzentado, com as valências químicas de 3-, 0, 3+ e 5+. O predomínio de uma determinada forma química de arsênio no ambiente aquático depende essencialmente do pH e do potencial redox do meio. A valência 5+ engloba os compostos de arsênio ligados a formas orgânicas, ao passo que na valência 3+ o arsênio está associado a hidretos voláteis.

É um elemento usado na fabricação de ligas metálicas, pigmentos, vidros, pesticidas e, curiosamente, pode fazer parte de ração animal, já que sua presença, em pequenas concentrações, favorece o crescimento.

O As é encontrado no solo, em águas subterrâneas e superficiais, na atmosfera, originado da queima de combustíveis fósseis, e nos alimentos, notadamente ostras e crustáceos. Informações referentes ao consumo de arsênio pela população norte-americana (AWWA 1999) indicam uma ingestão média alimentar per capita de 50 mg L^{-1} , sendo que 50 % deste valor é originário do consumo de organismos aquáticos.

A atual compreensão dos problemas provocados pela ingestão de arsênio via água

potável, levou o Ministério da Saúde do Brasil a reduzir o seu limite de potabilidade na Portaria nº 1469/00, na qual é estabelecida a concentração máxima de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$, portanto cinco vezes inferior ao limite anterior da Portaria nº 36/90 (Brasil 2006).

A toxicidade do arsênio, assim como ocorre para outros metalóides e para os metais pesados, é maior em temperaturas mais elevadas e também em águas brandas e de pH ácido. Os efeitos da ingestão acentuada de arsênio, que ocorre principalmente pelo consumo de águas ricas neste elemento, estão associados ao desenvolvimento de tumores, notadamente nos rins e no fígado, além da formação de ceratoses, que consistem no crescimento anormal de substância córnea na epiderme, semelhantes a grandes calosidades. A intoxicação por arsênio (arsenicose) induz ainda a distúrbios gastro-intestinais e a danos cardíacos de magnitude variada (CCME 1999).

4.9 URÂNIO (U)

O urânio é um metal radioativo da série dos actínides branco prateado, muito denso, fortemente eletropositivo, dúctil, maleável, duro e é quase tão resistente quanto o aço e é mau condutor de eletricidade. O urânio reage com quase todos os elementos não metálicos e os seus compostos binários.

Encontram-se urânio em quase todas as rochas sedimentares da crosta terrestre, embora este não seja muito abundante em depósitos concentrados. O minério de urânio mais comum e importante é a *uraninita*, composta por uma mistura de UO_2 com U_3O_8 . O maior depósito do mundo de uraninita situa-se nas minas de Leopoldville no Congo, na África. Outros minerais que contêm urânio são a *euxenita*, a *carnotita*, a *branerita*, a *torbernite* e a *coffinita*. Os principais depósitos destes minérios situam-se nos EUA, Canadá, Rússia e França (Oliveira 2008). O Brasil, segundo dados oficiais (INB - Indústrias Nucleares do Brasil S.A.), ocupa a sexta posição no ranking mundial de reservas de urânio (por volta de 309.000t de U_3O_8). Segundo esta empresa, apenas 25% do território nacional foi objeto de prospecção, e as duas principais minas são a de Caetité (mina Lagoa Real), e Santa Quitéria (Ceará).

O urânio e seus compostos são altamente tóxicos, tanto de um ponto de vista radiológico quanto químico. Segundo Oliveira (2009), a concentração máxima permissível de urânio no ar é $0,2 \text{ mg m}^{-3}$. Em relação a sua radioatividade, a radiação total máxima para o organismo é de $0,2 \text{ } \mu\text{Ci}$. Contudo, os minérios de urânio quando aparecem na natureza, trazem uma quantidade de radiação muito pequena e não constituem geralmente nenhum risco à população e ao meio ambiente (Carravilla 2006).

4.10 TÓRIO (Th)

O tório de número atômico 90, é o segundo elemento da série dos actinídeos, também conhecida como série 5f. É mais abundante em materiais ácidos que alcalinos e é encontrado na natureza apenas na forma tetravalente, apesar de possuir estados de oxidação entre 0 a 4+.

Nos materiais geológicos, o tório é um constituinte traço de minerais contendo fósforo, óxidos ou silicatos e sorvido em argilas e colóides. Segundo Langmuir & Herman (1980), as maiores concentrações de tório são encontradas na torianita (ThO_2) e na torita (ThSiO_4), ou incorporadas na estrutura do zircão. A torianita é um material radiativo que tem 75% de tório (Th), 7,5% de urânio (U) e 10% de óxido de chumbo (PbO) em sua composição (Polícia..., 2004).

A maior fonte de tório é o mineral monazita $(\text{Ce,La,Y,Th})\text{PO}_4$ que contém de 3,9% até 20% de ThO_2 (Rogers & Adams 1969). Tanto o zircão como a monazita são encontrados em rochas como minerais acessórios, em areias de praia onde tendem a se concentrar.

Langmuir & Herman (1980), fizeram um levantamento das diferentes concentrações de tório encontradas nas águas naturais para estudar modelos termodinâmicos de mobilidade e complexação do tório. As menores concentrações por eles relatadas são encontradas na água superficial do Oceano Atlântico, cerca de $6,4 \times 10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$. As águas superficiais de rios tem concentrações da ordem de $8,7 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que águas subterrâneas de áreas ricas em urânio podem ter mais que $32 \mu\text{g L}^{-1}$.

5 CONSIDERAÇÕES SOBRE VALORES DE BACKGROUND GEOQUÍMICO

O *Background* é uma medida relativa usada para distinguir concentrações naturais de um dado elemento e a influência das atividades antrópicas nessas concentrações (Matschullat *et al.* 2000). Em estudos de prospecção geoquímica, o termo *background* é utilizado para distinguir anomalias geoquímicas de determinados elementos (Plumlee 1999).

Os valores de *background* permitem estabelecer padrões de qualidade ambiental, estudar o impacto de fontes de poluição antropogênicas ou, ainda, identificar fontes naturais de poluição, em uma determinada área (Reimann & Garrett 2005, Reimann *et al.* 2005, Galuszka 2007a, b). Em caso de valores anômalos positivos, as influências antrópicas ocorrem, por definição, como contaminação (Matschullat *et al.* 2000). Em vista disso, têm sido utilizadas diferentes metodologias para se estabelecerem valores de *background* para elementos-traço, sendo que as mais comuns são: o uso de valores considerados normais, a proposição de faixas de referência obtidas a partir de amostras-controle, tomadas em áreas sem atividade antrópica (Crock *et al.* 1992, Casarini 2000), e a separação entre valores normais e anômalos, obtidos de uma coleção de dados, que inclui amostras contaminadas e não contaminadas (Wang 1994, Tobias *et al.* 1997a, Tobias *et al.* 1997b).

Nesse contexto, destaca-se a importância do estabelecimento de valores de *background* geoquímico nos estudos ambientais, seja através de pesquisas voltadas para a determinação de valores naturais de elementos-traço em diferentes amostras, seja para a constatação de valores anômalos prejudiciais às diversas formas de vida. Todavia, no Brasil, ainda não foi elaborado um sistema amplo contendo padrões de referência de elementos-traço, para a avaliação de áreas em relação à contaminação por esses elementos e poucos exemplos de trabalhos no país podem ser citados (Rodrigues & Júnior 2009).

Neste trabalho, os resultados geoquímicos obtidos por dissolução total da fração fina dos sedimentos serão comparados com valores de *background* utilizados pela National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA (2008) em suas tabelas “Screening Quick References Tables - SQUIRT” para sedimentos de rio (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de *background* segundo a NOAA (2008).

ELEMENTO BACKGROUND		ELEMENTO BACKGROUND	
As (mg kg ⁻¹)	1,1	Mn (mg kg ⁻¹)	400
Cd (mg kg ⁻¹)	0,1-0,3	Ni (mg kg ⁻¹)	9,9
Cr (mg kg ⁻¹)	7-13	Zn (mg kg ⁻¹)	7-38
Cu (mg kg ⁻¹)	10-25	Fe (%)	0,99-1,8
Pb (mg kg ⁻¹)	4-17	Al (%)	0,26

6 PRINCÍPIOS DO USO DO Pb COMO TRAÇADOR ISOTÓPICO

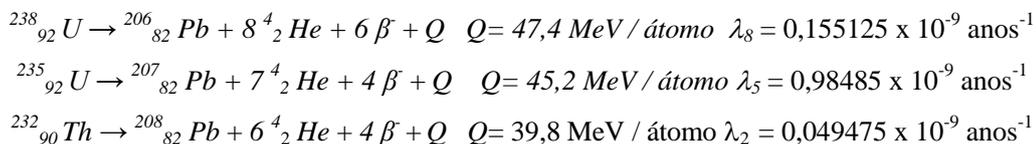
O chumbo possui uma ocorrência natural de quatro isótopos estáveis ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , dos quais o ^{204}Pb é o único que não é radiogênico e que apresenta uma abundância constante na terra no decorrer do tempo (Long 1999). Já os isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , variam de acordo com o decaimento radioativo do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente. Portanto, desde a formação da terra, a quantidade de Pb global tem aumentado ao longo do tempo em função do decaimento radioativo de U e Th e sua composição isotópica mudou. A abundância isotópica média atual do Pb da crosta terrestre é de 25,28% para o ^{206}Pb ; 21,13% para o ^{207}Pb ; 52,23% para o ^{208}Pb e 1,35% para o ^{204}Pb (Faure & Mensing 2005). Os valores atuais médios das razões isotópicas do Pb da crosta continental são: 18,59 para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; 15,586 para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 39,56 para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Allègre 2008). Essa abundância isotópica de Pb em uma amostra depende das concentrações iniciais de Pb, U e Th e dos processos de desintegração dos isótopos de U e Th.

A composição isotópica do Pb pode ser expressa de diversas formas. Em estudos geológicos a composição isotópica do Pb é expressa geralmente em função do ^{204}Pb , já que é o único isótopo estável não radiogênico. Sendo assim, a composição isotópica de Pb pode ser expressa através das razões isotópicas: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, as quais podem ser combinadas de diferentes formas, de acordo com o tipo de estudo. Em geoquímica ambiental, dá-se preferência à razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ por ser a razão mais sensível a variações ambientais e ser determinada com maior precisão analítica devido as abundâncias isotópicas serem elevadas em comparação com o ^{204}Pb . A composição isotópica do Pb não é significativamente afetada por processos de fracionamento físico-químicos naturais ou artificiais. Conseqüentemente, os isótopos do Pb constituem uma ferramenta eficiente para determinar as fontes e as causas da poluição do Pb (Bollhöfer & Rosman 2001, Veyseyre *et al.* 2001).

Nos tempos recentes a abundância do isótopo de ^{207}Pb mudou muito pouco quando comparado ao isótopo de ^{206}Pb porque a maioria de ^{235}U já se desintegrou enquanto que o ^{238}U ainda apresenta uma abundância relativamente elevada na Terra (Erel *et al.* 2001). Enquanto os minérios antigos de Pb são caracterizados geralmente por uma baixa razão de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,06-1,10), minérios mais recentes contêm Pb mais radiogênico (originando do decaimento de U e de Th) refletindo em razões de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mais elevadas (>1,18) (Farmer *et al.* 2000, Bacon 2002).

As abundâncias relativas dos isótopos radioativos ^{238}U e ^{235}U são respectivamente 99,27% e 0,72%. O tório possui apenas um isótopo, o ^{232}Th .

As séries de decaimento do U e Th são as seguintes:



As meias-vida correspondentes a estas constantes de decaimento são: 4,51Ga, 713Ma e 14,1Ga, para o U^{238} , U^{235} , Th^{232} , respectivamente (Steiger & Jäger 1977).

Essas reações de desintegração são muito complexas porque envolvem longas cadeias de desintegração de vários isótopos filhos até chegar nos isótopos de chumbo. Entretanto, uma vez alcançado o equilíbrio secular, pode-se considerar diretamente as reações: $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$; $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$ e $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$.

O Pb está amplamente distribuído nas rochas terrestres e ocorre não somente como o filho radiogênico do U e Th dentro de minerais ricos nesses elementos, mas também forma os seus próprios minerais. Para diferentes ambientes, obtêm-se diferentes razões U/Pb e Th/Pb que afetam a evolução isotópica do Pb. Em profundidade as razões U/Pb e Th/Pb mudam durante os processos geológicos endógenos tais como, geração de magmas, processos metamórficos e hidrotermalismo, e, na superfície da terra, mudam com o intemperismo e outros processos de baixa temperatura (Faure & Mensing 2005).

O “Pb comum” é qualquer Pb de uma fase mineral com baixo valor de U/Pb ou Th/Pb, de tal forma que nenhuma quantidade significativa de Pb radiogênico tenha sido gerado *in situ* desde sua formação. Tais fases são principalmente a galena e outros sulfetos como pirita, os feldspatos e as micas, porém, às vezes, piritas e feldspatos podem conter Pb radiogênico. O Pb radiogênico é encontrado principalmente em minerais acessórios, que possuem alta razão U/Pb e Th/Pb e são antigos o suficiente para que uma quantidade significativa de Pb radiogênico (Pb*) produzido pelo decaimento de U e Th possa ser medido. Os minerais que contêm Pb* incluem zircão, apatita, epidoto, monazita, titanita e os minerais uraníferos (uraninita e outros).

Como as rochas constituem uma mistura de minerais com razões U/Pb variáveis e devido aos processos supergênicos (intemperismo, erosão) que afetam diversos tipos de rochas, os sedimentos produzidos servem como registro natural da contribuição do Pb de uma determinada região (Gioia 2004). Os efeitos antropogênicos também podem ser registrados ao

longo do tempo nos sedimentos de fundo tornando-se um arquivo da história da poluição regional. Com efeito, o Pb industrial provém de jazidas de Pb, cuja composição isotópica geralmente difere significativamente do valor médio das rochas crustais. Durante a formação dos minérios de Pb, o U é separado do chumbo devido ao seu comportamento geoquímico contrastante. Conseqüentemente, os isótopos 206 e 207 do Pb não são mais produzidos após a formação do minério ($U/Pb \approx 0$); o mesmo ocorre com o Th e o isótopo 208 do Pb. A maioria das jazidas conhecidas e exploradas apresenta razões $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ e $^{208}Pb/^{204}Pb$ menores do que o valor médio para rochas crustais, onde os isótopos 206, 207 e 208 continuaram sendo formados até hoje.

Em diferentes continentes, os sedimentos têm sido utilizados como arquivos da poluição de Pb, através de sua composição isotópica $^{206}Pb/^{207}Pb$. A maioria dos estudos foram realizados para um intervalo de tempo em torno de 100 anos, utilizando ^{210}Pb como geocronômetro.

Segundo Salomons & Förstner (1984) durante os processos de mistura no meio ambiente, as espécies dissolvidas não permanecem em solução. Reações de troca e de complexação ocorrem com as espécies particuladas em suspensão. Como conseqüência, os elementos são depositados nos sedimentos de fundo ou sedimentos aluviais. Desta maneira, esses sedimentos funcionam como um meio acumulador para as espécies e complexos químicos, por isso possuem um papel importante na identificação, no controle das fontes e na distribuição dos poluentes.

A distinção entre as fontes naturais e antrópicas é possível já que o chumbo antropogênico, presente nos sedimentos, corresponde ao Pb adsorvido nos grãos, podendo ser facilmente extraído através da lixiviação com ácidos fracos (Petit *et al.* 1984). Em contrapartida, o Pb natural ou geogênico participa da estrutura dos minerais, os quais são mais resistentes ao ataque ácido. Esta diferença é observada nas razões isotópicas de Pb medidas nestes dois componentes. É isto que torna os isótopos de Pb uma ferramenta bastante poderosa para identificar as fontes naturais e antrópicas presentes nos sedimentos, pois a composição isotópica de Pb antropogênico é, de modo geral, menos radiogênica que aquela definida pelos materiais geogênicos (Patterson 1965).

7 APLICAÇÃO DOS ISÓTOPOS DE Pb EM AMBIENTES RELACIONADOS COM ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados exemplos de aplicação dos isótopos de Pb como traçador de impactos ambientais em especial aqueles relacionados com atividades de mineração.

Como mencionado anteriormente, os sedimentos de rio (ou de fundo) e os solos aluviais depositados durante os eventos de inundação representam ferramentas valiosas para avaliação da dispersão da contaminação de metal por sistemas fluviais.

O grau de poluição diminui geralmente com a distância da fonte da contaminação, mas os metais associados às partículas em suspensão podem movimentar-se nos sistemas fluviais principalmente durante as inundações e durante o assentamento dos sedimentos recentes de rio (solos aluviais) (Monna *et al.* 2000). Se forem datados, esses sedimentos de rio podem ser usados como um marcador da deposição histórica do Pb durante eventos de inundação. Por exemplo, com as investigações isotópicas do Pb em sedimentos recentes de rio e fontes possíveis (minérios locais com razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variáveis), Monna *et al.* (2000) reconstruíram a história das atividades de mineração e fundição na província de Harz, Alemanha, que começou há 3.500 anos atrás.

Kurkjian *et al.* (2004) determinaram as concentrações e composições isotópicas de chumbo ao longo de 80 km do rio Debed na República da Armênia visando fornecer novos critérios para os controles geoquímico e físico do transporte do Pb a margem do rio e comparar os impactos ambientais a jusante da drenagem ácida de uma mina de Pb com o escoamento de uma cidade industrializada. Os resultados mostraram mudanças regionais na assinatura isotópica do Pb dos sedimentos. Essas mudanças estão relacionadas à mistura de Pb com composição média da crosta terrestre ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,17$; $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 2,45$) com Pb cuja composição é característica do chumbo introduzido, no passado, na gasolina e de outras emissões industriais, e que foram acumuladas nos sedimentos de rio dessa região ($^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \leq 2,45$). Quando o rio atravessa a área de mineração, as razões isotópicas do Pb da água são modificadas por um terceiro componente com assinatura isotópica de Pb dos depósitos sulfetados maciços explorados na mineração. O estudo da concentração e composição isotópica de Pb permitiu aos autores apresentar um modelo de transporte e distribuição dos contaminantes no sistema hidrográfico, de acordo com o fluxo anual estimado de Pb transportado no Rio Debed.

Os isótopos de chumbo também foram usados, com sucesso, para traçar as fontes e a dispersão do Pb em diversas áreas de mineração (MacKenzie & Pulford 2002, Ettler *et al.*

2006). Cada região de mineração possui sua composição isotópica de Pb característica, que ajuda a distinguir Pb de poluição do fundo geológico e a intensidade do grau de contaminação do rio abaixo, a jusante da fonte de contaminação específica (mineração, depósitos de lixo ou de entulho, entre outras).

Com esta finalidade, Ettler *et al.* (2006) usaram o diagrama da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em função da razão Pb/Al, que ajudou a determinar as fontes de poluição e de enriquecimento do Pb e de outros metais pesados em sedimentos de rio proveniente da região de Příbram, República Tcheca. A assinatura isotópica de chumbo dos sedimentos de rio no distrito de Příbram indicou que a fonte predominante de contaminação desses sedimentos de rio foi proveniente das atividades de mineração e da metalurgia preliminar do Pb, ou seja, do processamento de minério, sendo que, foi observada a presença de minerais de Pb (cerusita, hidrocerusita, PbO) em uma distância de até 3-4 km a jusante da área principal de mineração, indicando uma dispersão da contaminação através do transporte fluvial.

Em outro estudo Marguí *et al.* (2007) desenvolveram um estudo isotópico de chumbo, por ICP-QMS, em amostras de solos, sedimentos e resíduos provenientes da mineração em três áreas de mineração Pb-Zn na Espanha (Aran Valley, Cartagena e Osor). As amostras de solo provavelmente contaminado e de sedimento de Cartagena e Osor apresentaram razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atuais similares aos resíduos da mineração, embora os teores de chumbo obtidos tenham sido mais baixos. A semelhança entre a composição isotópica dos solos e dos sedimentos e dos resíduos da mineração indicou uma contaminação destas amostras por atividades de mineração.

No Brasil, a composição isotópica de Pb dos sedimentos de fundo das drenagens do vale do Ribeira de Iguapé – SP foi utilizada por Moraes *et al.* (2004) para verificar a abrangência da poluição de chumbo nessa região. Os resultados obtidos indicaram que essa região foi muito afetada pelas atividades de mineração e metalurgia do Alto Vale, uma vez que a composição isotópica dos sedimentos de fundo analisados ($1,06 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,11$) ficaram dentro do intervalo das composições de chumbo dos depósitos tipo Pannels ($1,07 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,10$), mas foram significativamente inferiores aos de sedimentos localizados a montante das áreas de mineração ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,16$). Os resultados indicaram que as atividades de mineração nos depósitos do tipo Pannels foram responsáveis pela elevada concentração de metais nos sedimentos encontrados em toda a bacia do vale do Ribeira de Iguapé, incluindo o seu estuário.

8 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo, serão apresentados a metodologia, a estratégia de coleta, assim como os procedimentos experimentais para as análises mineralógicas, geoquímicas e isotópicas.

A estratégia de coleta das amostras de sedimentos recentes (solos aluviais), que são sedimentos depositados na margem superior do rio durante os eventos de inundação (Figura 9), dependeu basicamente dos fatores seguintes: (1) a ocorrência de afloramentos adequados e (2) acessibilidade.

8.1 COLETA DAS AMOSTRAS

A coleta dos sedimentos recentes foi realizada com a colaboração do Geólogo Manoel Corrêa da Costa Neto da CPRM/Belém, durante uma das campanhas de campo do Projeto Folha Amapá, do Serviço Geológico do Brasil, realizada no trecho Pedra Branca do Amapari - Porto Grande, próximo da Serra do Navio, em novembro de 2007. Em toda a área estudada, o acesso aos afloramentos de coleta não é possível por via terrestre e a campanha de amostragem foi realizada por barco (Figura 7).

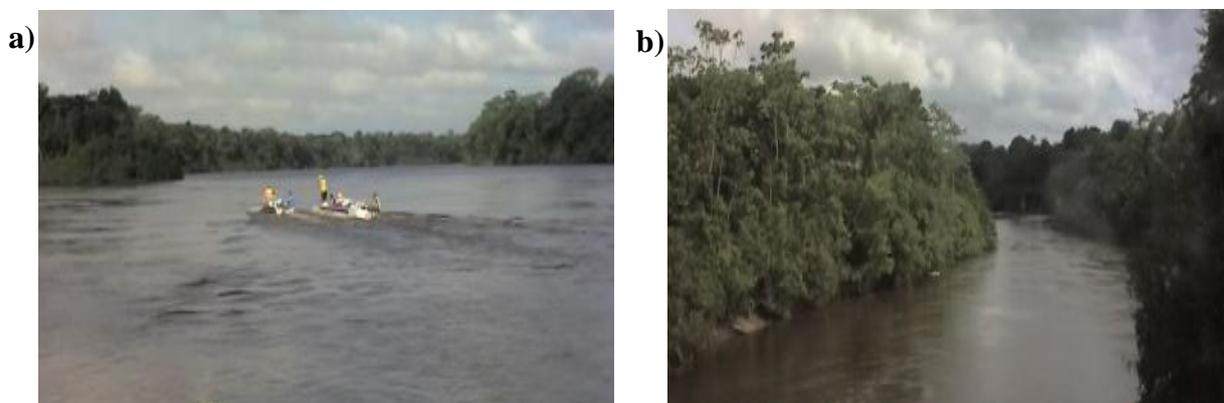


Figura 7: a) Saída para a coleta das amostras no rio Amapari; b) Tributário do rio Amapari.

A amostragem consistiu de 25 pontos (ver Tabela 2 e Figura 8), ao longo de uma distância de aproximadamente 68 km e ocorreu em um perfil principal ao longo do rio Amapari e em três perfis complementares de alguns rios e igarapés tributários. Portanto, a coleta forneceu 4 conjuntos de amostras: a) o 1º conjunto foi coletado ao longo do rio Amapari até próximo à confluência do rio Araguari, incluindo sedimentos do rio Amapari e sedimentos da desembocadura de igarapés tributários; b) o 2º conjunto foi coletado no rio Cupixi tributário no meio do percurso na margem direita; c) o 3º conjunto corresponde à

sedimentos do rio Cachorrinho tributário da margem direita a montante do rio Amapari; e d) o 4º conjunto foi coletado em dois afloramentos no igarapé Cupixizinho (margem esquerda).

Os 1º e 4º conjuntos são os conjuntos que podem estar sob influência das mineradoras MPBA e ANGLO FERROUS. O 2º e o 3º conjunto, não estão sob influência das mesmas, uma vez que as suas bacias de drenagens estão em outra direção, ou seja, estão na margem oposta do rio Amapari, porém podem estar sob influência de atividades garimpeiras (Figura 8).

Como não há conhecimento da hidrodinâmica do rio Amapari e do comportamento de seus tributários, não se tem nenhuma informação sobre a periodicidade e a taxa de deposição nas planícies de inundação, de um afloramento para outro. Portanto, não há como identificar se as amostras correspondem a um mesmo período de tempo e idade.

De acordo com a disponibilidade de material nos afloramentos, a quantidade de material coletado variou entre 60 e 750 g de amostra.

A amostragem foi realizada com auxílio de coletores de aço e Espátulas de PVC. Posteriormente as amostras foram armazenadas em sacos plásticos do tipo “zip lock” e acondicionadas em isopor. No laboratório elas foram colocadas em recipiente de PVC (bandejas) e em seguida colocadas em uma estufa a uma temperatura de 50°C.

Após a secagem, fez-se a pesagem das amostras e em seguida foram desagregadas em almorafiz de porcelana com pistilo.

AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS NO RIO AMAPARI/AP

TRECHO: PEDRA BRANCA DO AMAPARI – PORTO GRANDE

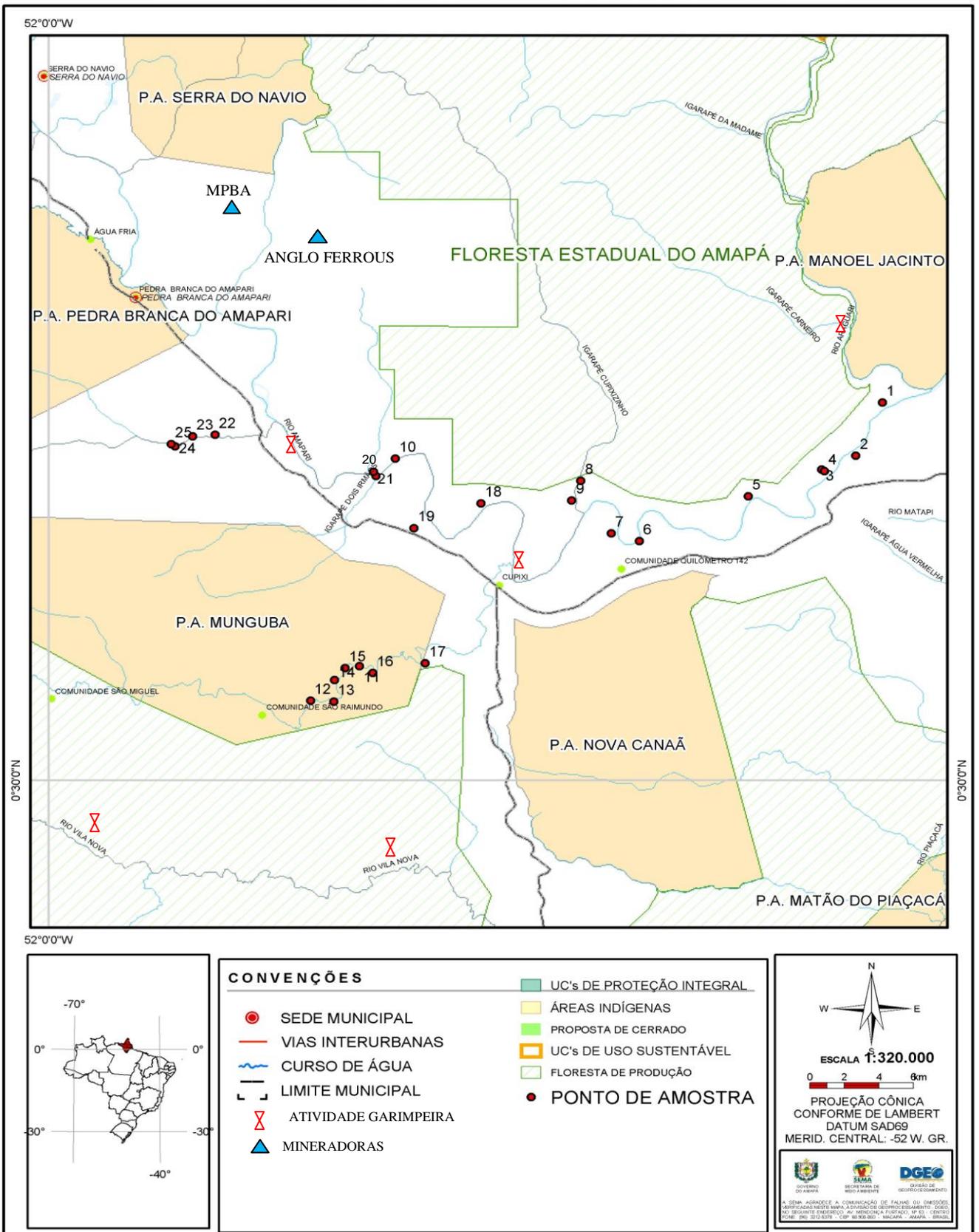


Figura 8: Mapa do rio Amapari com a identificação dos pontos de coleta e das atividades de mineração. Fonte: Mapa elaborado pela SEMA-AP (2008).

Tabela 2: Localização e descrição dos pontos de amostragem.

AMOSTRAGEM SEDIMENTOS			
RIO AMAPARI (Amapá) - Nov/2007			
Pedra Branca do Amapari - Porto Grande			
Amostra	Coordenadas N (latitude)	Coordenadas W (longitude)	Descrição do Local
LAS 04	00° 40' 36"	51° 35' 45"	RIO AMAPARI
LAS 10	00° 41' 02"	51° 49' 10"	RIO AMAPARI
LAS 18	00° 39' 30"	51° 46' 29"	RIO AMAPARI
LAS 19	00° 38' 39"	51° 48' 35"	RIO AMAPARI
LAS 20	00° 40' 26"	51° 49' 46"	RIO AMAPARI
LAS 21	00° 40' 35"	51° 49' 51"	RIO AMAPARI
LAS 01	00° 42' 57"	51° 33' 56"	Rio AMAPARI, desembocadura do Igarapé
LAS 02	00° 41' 08"	51° 34' 46"	Rio AMAPARI, desembocadura de igarapé
LAS 03	00° 40' 39"	51° 35' 50"	Rio AMAPARI, desembocadura de igarapé
LAS 05	00° 39' 44"	51° 38' 08"	Rio AMAPARI, desembocadura de igarapé
LAS 06	00° 38' 12"	51° 41' 32"	Rio AMAPARI, desembocadura de igarapé
LAS 07	00° 38' 28"	51° 42' 25"	Rio AMAPARI, desembocadura de igarapé
LAS 11	00° 33' 55"	51° 50' 17"	RIO CUIPIXI
LAS 12	00° 32' 44"	51° 51' 49"	RIO CUIPIXI
LAS 13	00° 32' 42"	51° 51' 05"	RIO CUIPIXI
LAS 14	00° 33' 26"	51° 51' 04"	RIO CUIPIXI
LAS 15	00° 33' 51"	51° 50' 44"	RIO CUIPIXI
LAS 16	00° 33' 41"	51° 49' 52"	RIO CUIPIXI
LAS 17	00° 34' 01"	51° 48' 14"	RIO CUIPIXI
LAS 22	00° 41' 51"	51° 54' 48"	RIO CACHORINHO
LAS 23	00° 41' 48"	51° 55' 30"	RIO CACHORINHO
LAS 24	00° 41' 27"	51° 56' 03"	RIO CACHORINHO
LAS 25	00° 41' 32"	51° 56' 10"	RIO CACHORINHO
LAS 08	00° 40' 16"	51° 43' 22"	Igarapé CUIPIXIZINHO
LAS 09	00° 39' 36"	51° 43' 39"	Igarapé CUIPIXIZINHO

Nota: rios Cupixi e Cachorinho foram adentrados bom trecho para OESTE, distanciados do rio Amapari. Demais amostragens foram feitas na desembocadura de igarapés no rio Amapari.



Figura 9: Sedimentos recentes do rio Amapari.

8.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

As análises granulométricas foram efetuadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da UFPA para determinar a quantidade de material fino (silte + argila) do sedimento. Sendo assim, as amostras foram desagregadas, peneiradas em peneiras de aço inox de 500 μ m, 250 μ m, 125 μ m e 62 μ m de abertura, sendo que algumas foram previamente peneiradas em peneiras de 1000 μ m e, posteriormente, nas demais peneiras mencionadas. Em seguida o material das diversas frações foi armazenado em sacos plásticos devidamente identificados sendo realizada posteriormente a pesagem de cada fração.

Por fim, a separação entre as frações argilas (< 2 μ m) e silte (2-62 μ m) foi realizada em cilindros de Atterberg (Figura 10a e b) seguindo a lei de Stokes (Folk 1974). Para este processo, o qual foi repetido de 3 a 20 vezes por amostra, dependendo de sua massa inicial, escolheu-se colunas de 10cm e 20cm de altura, alternando entre as mesmas. Para a maioria das amostras foi necessário um tratamento com pirofosfato de sódio (0,9g/L) para evitar floculação. A suspensão com a fração argila foi centrifugada em uma centrífuga da marca Sigma Laboratory Centrifuger, Modelo: 6-15 com 2000 rotações/min, durante 1h e 30min, para eliminar a água. Tanto a argila como o silte foram secos em estufa a uma temperatura entre 40° a 60° C, respectivamente e depois pesados em uma balança analítica da marca Sartorius Analytic, Modelo: A200S.

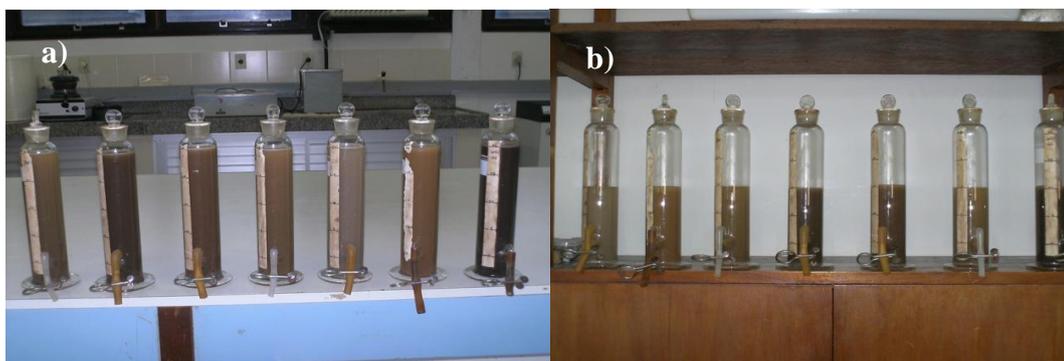


Figura 10: Cilindros de Atterberg a) Coluna de 20cm de altura; b) Coluna de 10cm de altura. Ambas contendo fração < 62 μ m em suspensão.

8.3 ANÁLISES MINERALÓGICAS

A caracterização mineralógica foi realizada em duas etapas:

1) Inicialmente, foi realizada a análise da fração fina (< 62 μ m) de todas as amostras, e a análise das frações de maior granulometria (500-250 μ m, 250-125 μ m e 125-62 μ m) em alguns pontos selecionados (LAS 01, LAS 10, LAS 16, LAS 18 e LAS 25), a fim de se evidenciar

possíveis diferenças mineralógicas entre a fração grossa acima de 62 μm e a fração fina inferior a 62 μm (silte + argila).

2) Posteriormente, escolheu-se uma das amostras (LAS 01) para fazer a análise na fração argila ($< 2\mu\text{m}$), a fim de identificar melhor os argilominerais. Como foi encontrada a mesma paragênese que na fração fina, considerou-se desnecessário repetir essa análise comparativa para as demais amostras, deixando a fração argila das demais amostras para futuras análises.

Inicialmente as amostras foram pulverizadas com o auxílio do gral de ágata, para posterior análise mineralógica, sendo que a composição mineralógica foi determinada no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UFPA, segundo o método do pó (Moore & Reynolds Jr. 1997), utilizando um difratômetro de Raios-X da marca PANalytical PW3040/X0 X' Pert PRO Console, com X Celerator e tubo de anodo de cobalto (Figura 11).

Os difratogramas gerados foram tratados com o software XPert HighScore (PANalytical) para tratamento digital dos registros usando a base de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICCD (International Center for Diffraction Data) para a identificação das fases minerais.

Para identificação dos argilominerais foi preparada uma lamina de argila orientada da amostra LAS 01, segundo a técnica de amostragem sobre lamina de vidro (Moore & Reynolds Jr. 1997). Essa amostra orientada foi submetida a dois tratamentos: foi saturada numa atmosfera de etilenoglicol por 24 horas, e, posteriormente foi submetida a um aquecimento a 500°C por 1 hora. Após este tratamento foi realizada uma nova análise por difração de raios-X.



Figura 11: Difratômetro de Raios-X PANalytical PW3040/X0 X' Pert PRO Console do Laboratório de Difração de Raio X do IG/UFPA.

8.4 ANÁLISES QUÍMICAS

As análises químicas foram realizadas na fração total de 8 amostras e em 22 amostras de fração fina de sedimentos no laboratório comercial da ACME (Acme Analítica Laboratório). Após essas amostras terem sido devidamente quarteadas e pulverizadas, foram enviados para a ACME 10g de cada amostra total e 1g de cada amostra e fração fina.

Nas 8 amostras de fração total, a concentração dos elementos maiores foi determinada por espectrometria de massa-ICP-EOS e dos elementos menores por espectrometria de massa-ICP-MS, sendo realizada em 0,1g de cada amostra após fusão com metaborato e tetraborato de lítio e digestão com ácido nítrico diluído. Para o controle analítico, foi utilizado o padrão SO 18.

As 22 amostras de fração fina foram também analisadas por espectrometria de massa-ICP-MS, sendo que a digestão foi feita com quatro ácidos fortes, utilizando 0,25g de cada amostra, as quais foram dissolvidas em uma mistura $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ a quente até a amostra ficar totalmente seca. O resíduo foi dissolvido em HCl. O procedimento de controle analítico da ACME incluiu análises em duplicata da amostra LAS 10 e a análise dos padrões DST6 e OREAS24P.

As análises químicas incluem a determinação de vários elementos menores e elementos traços. Entretanto, os elementos de maior interesse são: Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, As, Cd, Cr, Al, Th e U, devido ao fato de serem os metais de ampla ocorrência natural na região, além de alguns metais serem proveniente das atividades de mineração como o Fe, Th e U.

8.5 ANÁLISES ISOTÓPICAS

As análises isotópicas foram realizadas no Laboratório Para-Iso, sendo que foi utilizada tanto a metodologia de lixiviação, empregada pelo Prof. Henri E. Gaudette, implantada no Laboratório Para-Iso em 1998 (Moura *et al.* 2004), como a de abertura total, conforme procedimento descrito a seguir. Essas duas metodologias foram empregadas em algumas amostras, para verificar se havia alguma diferença na composição isotópica de Pb na fração trocável e o Pb presente na estrutura dos minerais, respectivamente, presente nas amostras analisadas.

A análise isotópica consiste basicamente na técnica de purificação do chumbo por separação cromatográfica, adaptada por Gale (1996), aplicável a sedimentos. Os processamentos químicos para extração e purificação do Pb e os procedimentos de análise isotópica são descritos abaixo (Lafon *et al.* 1993, Moura *et al.* 2004).

8.5.1 Extração ácida para análise de Pb no sedimento.

Todo o material necessário (frascos de polipropileno, cadinhos de teflon, ponteiros e microtubos tipo eppendorf de 2mL) para o processo de separação química de Pb foi previamente lavado com água régia por 24h e, posteriormente, com H₂O mili-Q por mais 24h. Uma nova lavagem foi realizada durante 24h com HCl 6N ou HNO₃ e finalizado com H₂O milli-Q por outras 24h. Por fim deixou-os secando ao ar livre em ambiente protegido.

- *Dissolução química total das amostras*

Para a dissolução, foi utilizado, em cadinhos de teflon previamente lavado, aproximadamente 1g da fração fina de 20 amostras (LAS 02, LAS 03, LAS 04, LAS 05, LAS 07, LAS 08, LAS 10, LAS 11, LAS 13, LAS 14, LAS 15, LAS 16, LAS 17, LAS 18, LAS 20, LAS 21, LAS 22, LAS 23, LAS 24 e LAS 25).

Posteriormente, as amostras foram umedecidas com H₂O mili-Q e adicionou-se 5 mL de HF** (48%) bidestilado. Os frascos foram colocados em ultra-som por 5 minutos. Após esta etapa, as amostras foram submetidas à digestão a frio por 8h e em seguida a digestão a quente por 12h a 100°C, mantendo os cadinhos tampados. Após essa etapa, os cadinhos foram colocados na chapa aquecedora a 100°C para evaporação por aproximadamente 4h. Após esse processo, adicionou-se aos cadinhos água régia 1:1 (HCl + HNO₃), a fim de completar a abertura total das amostras. Os cadinhos tampados foram novamente levados para ultra-som por 5 minutos e deixados em digestão a frio por cerca de 12h. Em seguida, os cadinhos foram abertos e colocou-os na chapa aquecedora para evaporação a 100°C por cerca de 4h. Após o resíduo estar totalmente seco, adicionou-se 5mL de HBr***** 8N (tetradestilado) e as amostras foram novamente evaporadas a 100°C. Essa evaporação levou em torno de 16h.

Em uma das amostras (LAS 18) foi também realizada uma lixiviação ácida, além da abertura química, a fim de observar se havia diferença nos resultados isotópicos obtidos.

- *Lixiviação das amostras*

Normalmente, a lixiviação ácida, feita com HNO₃* 5N, tem como objetivo colocar em solução apenas a fração biodisponível ou trocável dos metais, ou seja, os metais (o Pb) adsorvidos nos sedimentos.

A lixiviação foi realizada em 500mg de fração fina de 5 amostras (LAS 01, LAS 06, LAS 09, LAS 12 e LAS 18) em frascos de polipropileno de 50mL previamente lavados. Posteriormente, adicionou-se cerca de 3,3 mL de HNO₃ 5N bidestilado (HNO₃**, bidestilado). Os frascos tampados foram colocados no agitador automático por um período de 24 horas e, em seguida, as amostras foram centrifugadas. Após o processo de centrifugação retirou-se

uma alíquota do sobrenadando de aproximadamente 3 mL e transferiu para cadinhos de teflon. Em seguida, levou os cadinhos, com amostra mais ácido, para a chapa aquecedora e colocou-os sob evaporação a 100°C por aproximadamente 3 horas. Após o resíduo estar totalmente seco, adicionou-se 5mL de HBr**** \approx 8N (tetradestilado) e, novamente, levou-os para evaporar a 100°C. Essa evaporação levou em torno de 16h.

8.5.2 Separação cromatográfica do Pb.

Após a extração ácida do Pb (lixiviação ou abertura total da amostra), adicionou-se aos cadinhos 2mL de HBr*** 0,5N (tridestilado). E levou-os para ultra-som por 10 minutos e em seguida transferiu a parte sobrenadante (aproximadamente 1mL) para microtubos tipo eppendorf de 2mL e levou-os para centrifuga por 20 minutos. Após esse período, as amostras já estavam preparadas para o processo de separação do Pb.

O procedimento de separação cromatográfica foi realizado utilizando resinas tipo DOWEX AG 1x8, 200-400 mesh em colunas de teflon com dimensões em torno de 20mm de altura e 4mm de diâmetro (Figura 12).

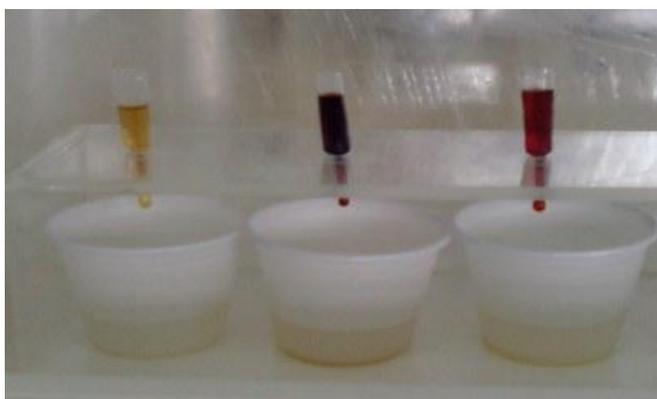


Figura 12: Resinas tipo DOWEX AG 1x8, 240-400 mesh em colunas de teflon.

Após montado o sistema de separação (coluna, resina, suporte e coletor), as colunas foram lavadas com H₂O mili-Q e HCl*** 6N (Tridestilado), sendo que esse processo de lavagem foi repetido 10 vezes com água e com ácido, alternadamente, tendo o cuidado de a lavagem das colunas finalizar com H₂O mili-Q.

Prosseguiu-se, então, adicionando nas colunas HBr*** 0,5N (tridestilado), para o condicionamento da resina. Em seguida, adicionou-a na coluna de separação cerca de 1mL da amostra centrifugada e, após o seu escoamento, adicionou-se HBr*** 0,5N (tridestilado). Após esse processo, trocou-se o cadinho de coleta dos ácidos de lavagem por um cadinho de teflon e adicionou-se nas colunas HCl*** 6N (tridestilado), para extrair o Pb retido na resina.

Após o término da separação, foram adicionados 20µL de H₃PO₄* 0,125N (destilado) no cadinho a fim de facilitar a aglutinação do Pb. Esse cadinho foi levado para chapa aquecedora a 100°C, retirando-o com total evaporação da solução, cerca de 3h. Todo esse procedimento experimental foi realizado conforme metodologia empregada em rotina no Pára-Iso.

Após o fim desta etapa as amostras foram condicionadas com 5 µL de solução de sílica gel. Retirou-se 2 µL da solução, os quais foram depositados em um filamento de Re purificado e previamente degaseificado a 1,8A, para a análise no espectrômetro de massa.

8.5.3 Espectrometria de massa.

As análises isotópicas do Pb das amostras de sedimentos do rio Amapari foram realizadas no espectrômetro de massa de termoionização modelo Finnigan MAT 262 com multi-coletores (Figura 13) do Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso). No espectrômetro de massa foram analisados os isótopos 204, 206, 207 e 208 do Pb em modo estático e determinadas as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Essas razões isotópicas foram corrigidas do fracionamento utilizando um fator de $0,12 \pm 0,3\%$, determinada a partir da análise repetida do padrão NBS 982 “Equal Atom”. Os brancos de química foram sempre inferior a 0,05% da quantidade de Pb das amostras e não tiveram influência sobre os resultados isotópicos. O tratamento dos dados isotópicos em diagramas isocrônicos foi realizado com o programa Isoplot/Ex v.3.1 (Ludwig 2004).



Figura 13: Espectrômetro de Massa de Termoionização - TIMS Modelo Finnigan MAT 262 com multi-coletores do Laboratório Pará-Iso.

9 RESULTADOS ANALÍTICOS

Neste tópico serão apresentados os resultados da análise granulométrica, seguida dos resultados das análises mineralógicas por Difração de Raios-X obtidos para a fração fina das 25 amostras coletadas, e para as frações de maior granulometria (500-250 μ m, 250-125 μ m e 125-62 μ m) dos pontos selecionados (LAS 01, LAS 10, LAS 16, LAS 18 e LAS 25), conforme descrito anteriormente. Os resultados da análise mineralógica da amostra LAS 01 na fração argila serão também apresentados.

Em seguida, serão também apresentados, os resultados das análises químicas com os dados das concentrações totais dos elementos (Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, Cr, Cd, As, Al, Fe, U e Th) obtidos pelo Laboratório ACME tanto nas 8 amostras da fração total como nas 22 amostras da fração fina.

Por fim, serão retratados os resultados das análises isotópicas de Pb nas 24 amostras da fração fina, os quais serão lançados em diagramas isotópicos $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

9.1 RESULTADOS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Observa-se que houve grandes variações das massas obtidas em cada fração granulométrica, principalmente ao comparar as percentagens obtidas de cada uma das amostras da fração fina (silte + argila), as quais variaram significativamente de 1,2% até 32,2% do total da amostra (Tabela 3). As amostras de sedimentos do rio Cupixi mostraram maior homogeneidade granulométrica que o rio Amapari e os outros tributários (9,2% < % fração fina < 14,5%). Entretanto, suspeita-se que para a maioria das amostras, a percentagem de fração fina tenha sido subestimada e que o processo de desagregação das amostras não foi completado, ficando uma parte do material ainda na forma de agregado durante o peneiramento. Dessa forma a quantidade da fração fina das amostras pode ser maior de que foi determinado, portanto deve ser considerado como um valor mínimo.

As proporções das frações argila e silte dentro da fração fina apresentadas na Tabela 3 mostram que a fração fina dos sedimentos é constituída essencialmente por silte e que houve grandes variações das percentagens obtidas para as duas frações granulométricas, as quais variaram significativamente de 68,4% até 99,85% e de 0,2% até 31,65% para silte e argila, respectivamente. As amostras com maior percentagem de argila foram as amostras LAS 01, LAS 03, LAS 05 e LAS 20 do rio Amapari, LAS 12 e LAS 16 do rio Cupixi e a amostra LAS

08 do igarapé Cupixizinho. Contudo, não foi estabelecido nenhum padrão entre as porcentagens de argila e silte e a localização das amostras.

No caso da amostra LAS 19, não foi possível fazer a separação da fração argila, devido a quantidade muito pequena da fração fina obtida após peneiramento da fração fina. Por fim, é importante mencionar também, que houve durante o processo de separação uma pequena perda de material, com exceção das amostras LAS 06, LAS 17 e LAS 24. Suspeita-se que essa perda pode ter acontecido durante o processo de separação das frações da argila e do silte nos cilindros de Atterberg, ou durante o processo de centrifugação para obtenção da argila.

Tabela 3: Percentagem das diversas frações granulométricas das amostras de sedimentos do rio Amapari e tributários.

AMOSTRA	FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS (%)			
	> 62 μ m	< 62 μ m (Fração Fina)	% do silte e argila na Fração Fina	
			2-62 μ m (Silte)	< 2 μ m (Argila)
Rio Amapari				
LAS 04	91,95	8,05	99,21	0,79
LAS 10	91,16	8,84	90,91	9,09
LAS 18	67,83	32,17	88,65	11,35
LAS 19	98,82	1,18	na	na
LAS 20	82,67	17,33	68,38	31,62
LAS 21	95,76	4,24	99,83	0,17
Rio Amapari (Desembocadura de Igarapés)				
LAS 01	89,45	10,55	76,23	23,77
LAS 02	80,75	19,25	87,85	12,15
LAS 03	80,94	19,06	80,45	19,55
LAS 05	85,09	14,91	83,53	16,47
LAS 06	95,46	4,54	96,50	3,50
LAS 07	86,25	13,75	95,24	4,76
Rio Cupixi				
LAS 11	90,80	9,20	98,90	1,10
LAS 12	90,75	9,25	83,06	16,94
LAS 13	88,05	11,95	93,02	6,98
LAS 14	90,97	9,03	98,47	1,53
LAS 15	85,61	14,39	89,09	10,91
LAS 16	85,50	14,50	71,43	28,57
LAS 17	89,07	10,93	84,85	15,15
Rio Cachorrinho				
LAS 22	91,65	8,35	97,60	2,40
LAS 23	88,53	11,47	88,69	11,31
LAS 24	79,43	20,57	92,31	7,69
LAS 25	74,96	25,04	95,76	4,24
Igarapé Cupixizinho				
LAS 08	85,91	14,09	80,65	19,35
LAS 09	86,18	13,82	97,48	2,52

(na) Não analisado.

A lamina de minerais argilosos seca da amostra LAS 01 a temperatura ambiente apresentou na difração de raios-X reflexões a 7,1 Å e 3,57 Å, o que indica a presença de caulinita. Quando a lamina foi submetida ao tratamento com etilenoglicol, observou-se que não houve deslocamento da reflexão, isto é não apresentou mudança, confirmando a presença de caulinita. O difratograma da amostra LAS 01 submetida a uma temperatura de 500°C mostrou o desaparecimento das reflexões a 7,1 Å e 3,57 Å e o aparecimento da reflexão a 10 Å, o que confirma a destruição do reticulado cristalino da caulinita (Figura 14).

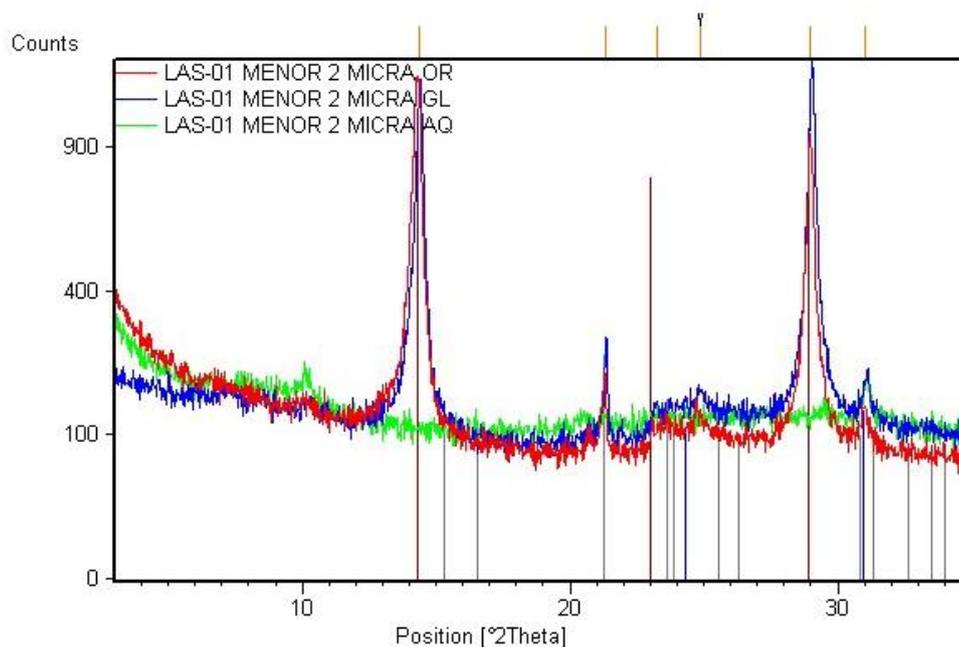


Figura 14: Difratograma da amostra LAS 01 (OR: Orientada-Normal, GL: Saturada em Etilnoglicol, AQ: Aquecida).

Nesse difratograma fez-se uma comparação entre os difratogramas obtidos da análise feita por Lamina Orientada sem tratamento, submetida a uma atmosfera de etilenoglicol e aquecida, comprovando a presença dos minerais quartzo e gibbsita e do argilomineral caulinita.

Para verificar se os picos observados correspondem à caulinita ou a Birnessita, já que alguns picos desses dois minerais são coincidentes, foi realizado um tratamento térmico com a fração argila da amostra LAS 01. A mesma foi levada a uma temperatura de 650 °C e posteriormente analisada na difração de raios-X (Figura 15).

No difratograma a amostra apresenta-se completamente amorfa e não apresentou a presença de criptomelano no qual a Birnessita se transforma durante o tratamento térmico. Conseqüentemente, é muito pouco provável a presença da Birnessita.

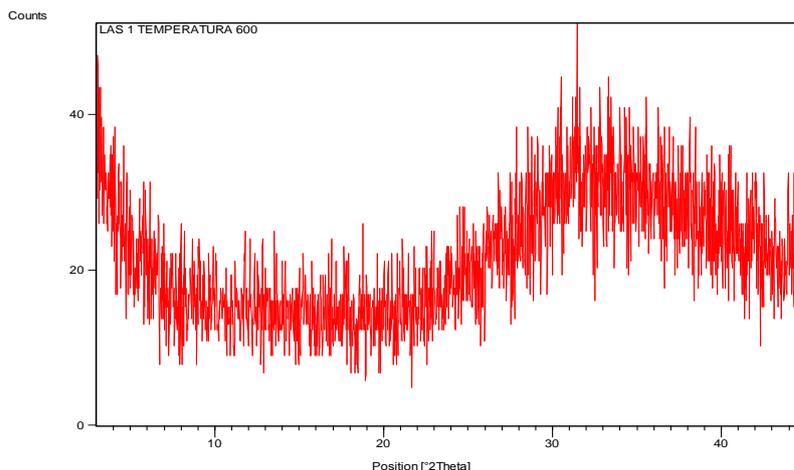


Figura 15: Difratograma da amostra LAS 01 na fração < 2µm a 650°C.

9.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS

9.3.1 Concentração de metais pesados e As

Os teores dos metais pesados na amostra total (8 amostras) e na fração fina (22 amostras) dos sedimentos recentes coletados no rio Amapari e em seus afluentes estão representados na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração em mg kg⁻¹ dos metais pesados e As da fração fina (< 62µm) e amostra total dos sedimentos do rio Amapari e tributários.

AMOSTRA/METAL	Pb	Cu	Zn	Ni	Mn	Cr	Cd	As
Rio Amapari								
LAS 04*	7,8	2,3	4	2,1	155	17,1	< 0,1	< 0,5
LAS 04	38,6	35,7	77	29,3	503	79	1,4	3
LAS 10	38,1	13,8	58	53,2	167	129	0,2	<1
LAS 18	97,7	226,2	251	309,5	>10000	248	2	1095
LAS 19	44,7	13,9	29	8,8	1080	20	1,3	4
LAS 20*	34,9	31,8	52	32,1	1239	65	0,3	55,5
LAS 20	51,9	40,1	95	57,1	1416	120	0,9	56
LAS 21	42,2	5,3	14	3,8	295	10	1,6	<1
Rio Amapari (Desembocadura de Igarapés)								
LAS 01*	41,9	51,9	83	53,8	18586	89	0,2	172,3
LAS 01	63,3	69,2	139	96,7	2043	197	0,6	189
LAS 02	57,5	53,2	123	99,8	>10000	143	0,8	227
LAS 03	55,5	43,4	85	65,3	565	157	0,4	21
LAS 05	49	31,7	61	55,1	280	146	<0,1	11
LAS 06*	49	78,4	121	124,2	39496	61,6	1,3	357,8
LAS 06	49	135,7	264	200,2	>10000	180	2,3	489
LAS 07	49	57,6	136	86,9	2001	141	0,9	155
Rio Cupixi								
LAS 12*	6,2	0,6	3	1,2	155	17,1	< 0,1	< 0,5
LAS 12	35,7	11,8	52	23,7	438	82	1,2	<1
LAS 14	42	12,9	55	28,3	595	111	1,4	<1
LAS 16	63,9	72,1	156	99,8	2375	147	1	141
LAS 17*	31,7	42,6	55	86,5	19283	78,7	0,3	251,8
LAS 17	66,8	99,8	165	166,7	>10000	212	0,7	498
Rio Cachorrinho								
LAS 22	43,5	9,1	28	8,5	201	24	1,2	<1
LAS 23	82,2	50,9	143	47,7	2373	156	0,3	22
LAS 24*	52,4	91,6	81	92,7	2401	109,5	0,4	239,9
LAS 24	68	108,2	148	137,9	2325	240	0,5	274
LAS 25	49,4	39,5	100	52	1264	106	0,7	37
Igarapé Cupixinho								
LAS 08*	59,5	144,9	156	205,3	68149	112,9	2,1	623,3
LAS 08	79,2	160,8	209	237,4	>10000	230	2	807
LAS 09	38,5	12,1	52	31,8	534	107	1,9	<1

(*) Concentração na amostra total.

As amostras de sedimentos coletadas no rio Amapari apresentam uma distribuição da concentração de Pb, Cu, Zn, Ni, Mn, As, Cr e Cd heterogênea, isto é, com grandes variações dentre os pontos de amostragem e sem que haja um padrão de distribuição geográfica dos teores desses elementos, tanto na amostra total quanto na fração fina (Figura 16).

Os valores de concentração de Pb, Cu, Ni, Zn, Mn, Cr, Cd e As nas 8 amostras total e nas 22 amostras de frações fina, embora estejam distribuídos de forma aleatória de um ponto a outro, evoluem juntos, observando-se que o que modifica a concentração total desses metais, modifica também aquela da fração fina. As distribuições geoquímicas desses metais se comportam de forma similar.

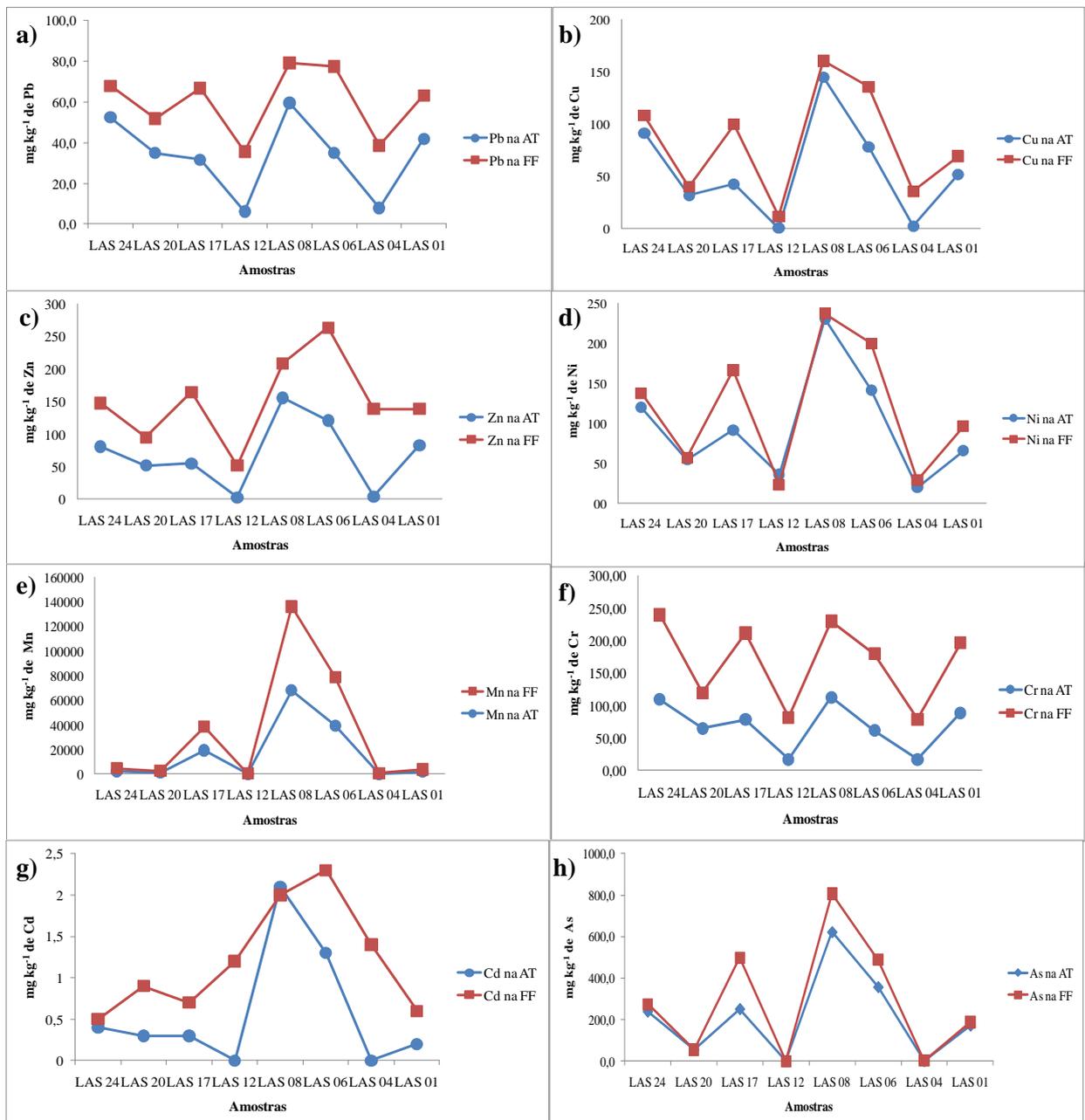


Figura 16: Diagramas de distribuição de metais pesados na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF), respectivamente, em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras de igarapés do rio Amapari (LAS 06 e LAS 01) e igarapé Cupixizinho (LAS 08). Diagramas (a): Pb, (b): Cu, (c): Zn, (d): Ni, (e): Mn, (f): Cr (g): Cd, e (h): As.

9.3.2 Comparação dos teores dos metais Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e As

Os metais pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e o As da fração fina das diversas amostras analisadas apresentam um comportamento similar, conforme observa-se nos diagramas (a) a (d) da Figura 17. As concentrações mais elevadas desses metais são encontradas nas amostras LAS 06, LAS 18, LAS 20 (rio Amapari), LAS 08 (igarapé Cupixizinho), LAS 17 (rio Cupixi), e LAS 24 (rio Cachorrinho) e as concentrações mais baixas nas amostras LAS 05, LAS 07, LAS 10, LAS 19, LAS 21 (rio Amapari), LAS 09 (igarapé Cupixizinho), LAS 14 (rio Cupixi), LAS 22 e LAS 25 (rio Cachorrinho). Amostras LAS 06 e LAS 18 (rio Amapari) apresentaram concentrações de metais bem mais elevadas que nos outros pontos de coleta do rio Amapari.

No geral, os teores dos metais no rio Amapari têm uma tendência de aumentar na direção jusante do rio, isto é, a amostra LAS 01 apresenta teores de metais significativamente mais elevados que a amostra LAS 21 (Figura 17a). O mesmo comportamento é observado para as amostras do rio Cupixi (Figura 17c), enquanto que para o igarapé Cupixizinho e rio Cachorrinho a tendência é a uma diminuição das concentrações de metais na direção jusante do rio (Figuras 17 b e d, respectivamente), com exceção da concentração de arsênio que tende a aumentar no rio Cachorrinho.

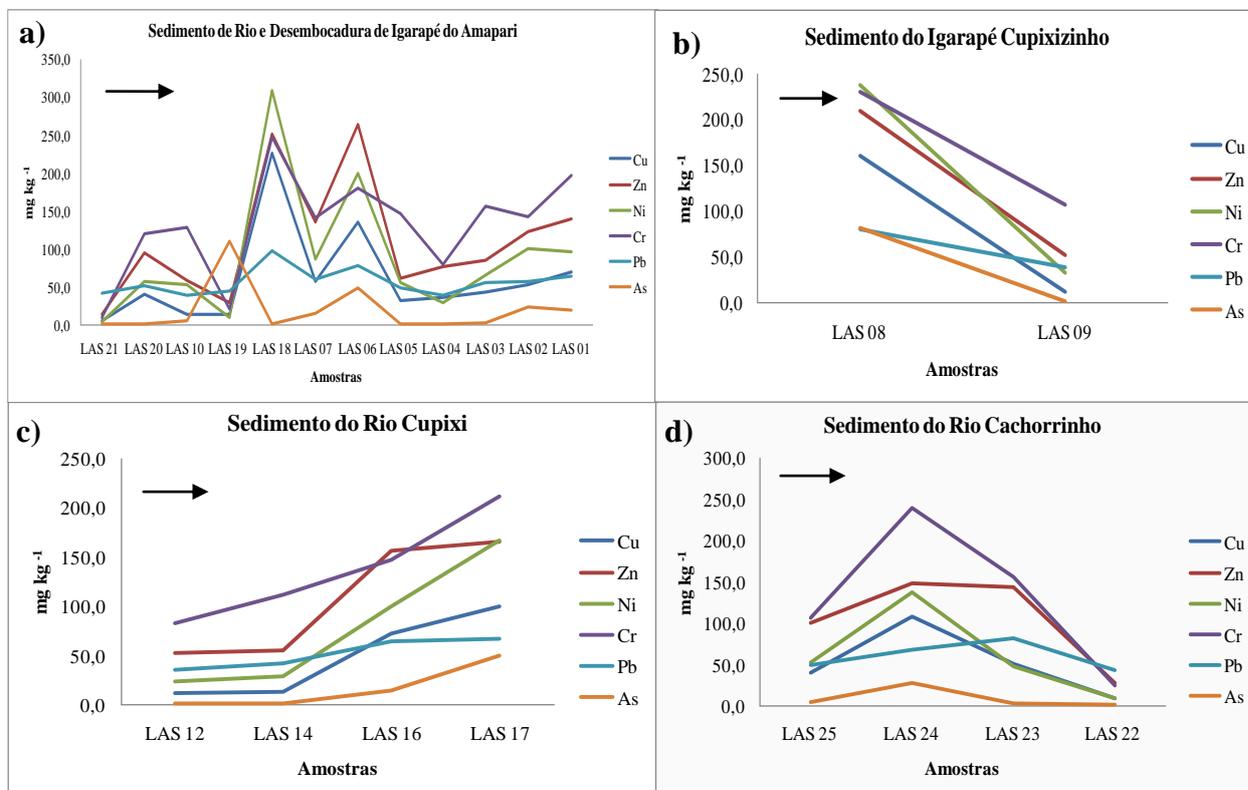


Figura 17: Diagramas mostrando as concentrações da fração fina dos metais pesados Cu, Zn, Ni, Cr, Pb e As nos sedimentos recentes coletados: (a) no rio Amapari (LAS 01, LAS 02, LAS 03, LAS 05, LAS 06 e LAS 07) e na desembocadura de Igarapé do rio Amapari (LAS 04, LAS 10, LAS 18, LAS 19, LAS 20 e LAS 21); (b) no igarapé Cupixizinho (LAS 08 e LAS 09); (c) no rio Cupixi (LAS 12, LAS 14, LAS 16 e LAS 17); e (d) no rio Cachorrinho (LAS 22, LAS 23, LAS 24 e LAS 25). Os valores de As foram divididos por 10. Não foram feitas análises químicas nas amostras LAS 11, LAS 13 e LAS 15 do rio Cupixi. A seta indica o sentido do rio.

A distribuição de concentração para o Cd foi representada em diagramas separados (Figura 18 a até d), devido as concentrações de Cd serem muito baixas com relação aos demais metais pesados analisados. Entretanto, os valores elevados para as amostras LAS 06 e LAS 18 no rio Amapari aparecem também para este metal. Para o elemento Mn as distribuições geoquímicas foram representadas nos diagramas (a) a (d) da Figura 19, devido as concentrações deste metal serem muito elevadas. Novamente as amostras LAS 06 e LAS 18 no rio Amapari se destacaram com teores altos.

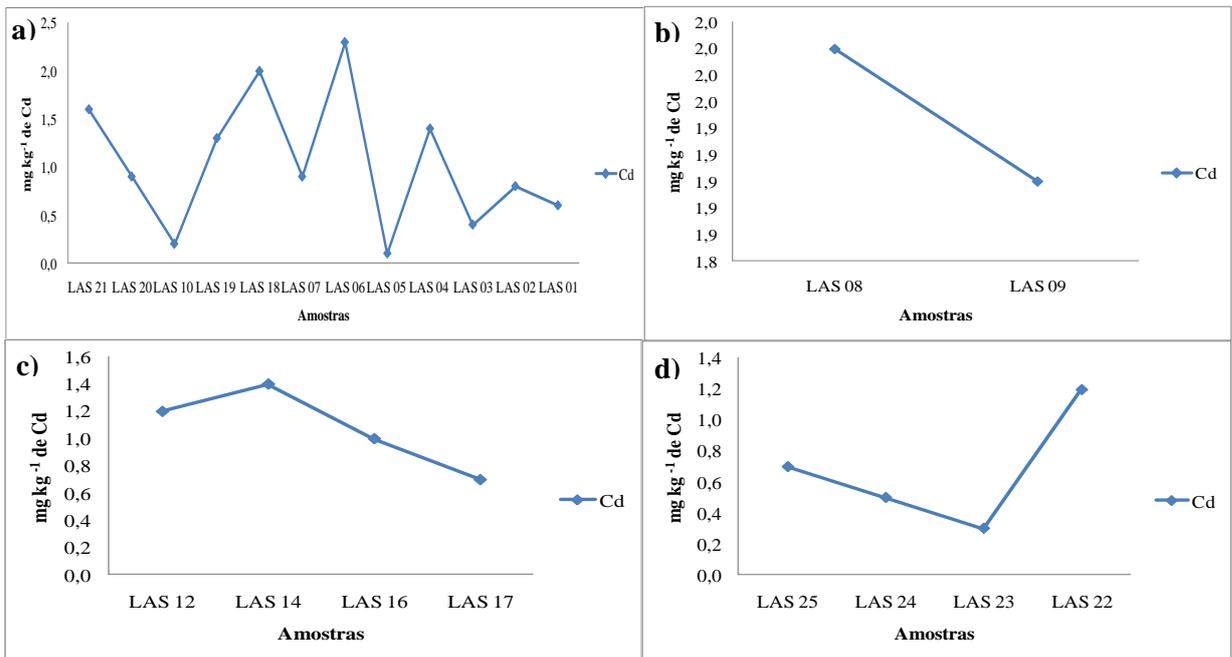


Figura 18: Diagramas de distribuição de Cd na fração fina (FF) dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e (d) do rio Cachorrinho.

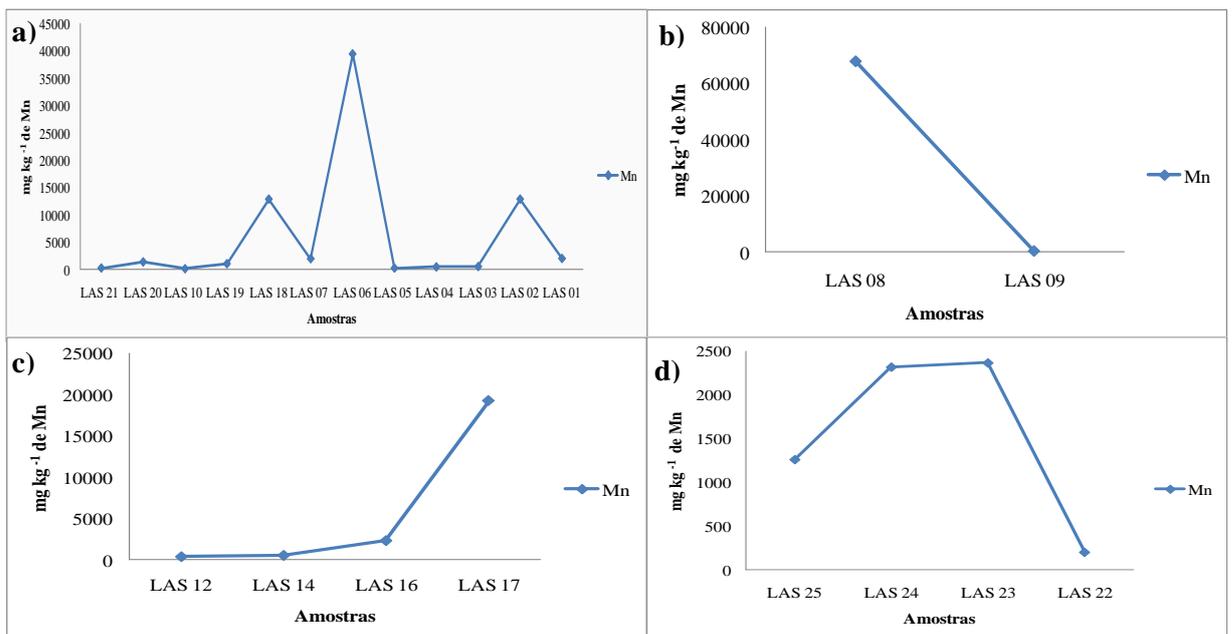


Figura 19: Diagramas de distribuição de Mn na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras dos igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e (d) do rio Cachorrinho. As amostras LAS 02 LAS 06, LAS 08 e LAS 17 LAS 18 apresentam os teores de Mn aproximados.

9.3.3 Concentração dos metais Al e Fe

Os teores dos metais Al e Fe obtidos pelo Laboratório ACME (Acme Analítica Laboratório), na amostra total (8 amostras) e na fração fina (22 amostras) dos sedimentos recentes coletadas no rio Amapari e em seus tributários são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração em % dos metais Al e Fe na amostra total e fração fina.

Metal ou Óxido / Amostra	AMOSTRA TOTAL				FRAÇÃO FINA (<62µm)			
	Al ₂ O ₃	Al	Fe ₂ O ₃	Fe	Al ₂ O ₃	Al	Fe ₂ O ₃	Fe
Rio Amapari								
LAS 04	5,14	1,36	0,71	0,25	40,93	7,21	3,49	1,28
LAS 10	Na	Na	na	na	35,79	9,47	2,95	1,03
LAS 18	Na	Na	na	na	21,58	9,37	3,63	9,23
LAS 19	Na	Na	na	na	20,33	1,13	4,35	0,60
LAS 20	21,59	5,71	4,39	1,54	32,95	8,36	11,64	2,69
LAS 21	Na	Na	na	na	38,92	2,21	17,21	0,53
Rio Amapari (Desemboradura de Igarapé)								
LAS 02	Na	Na	na	na	34,65	9,17	11,04	3,86
LAS 03	Na	Na	na	na	39,95	10,57	4,98	1,74
LAS 05	Na	Na	na	na	27,97	10,83	19,39	1,22
LAS 06	9,85	2,61	7,68	2,69	28,34	7,40	10,69	6,78
LAS 07	Na	Na	na	na	36,96	7,50	25,19	3,74
Rio Cupixi								
LAS 12	4,10	1,08	0,64	0,22	35,41	5,71	26,39	1,27
LAS 14	Na	Na	na	na	4,27	5,38	1,72	1,52
LAS 16	Na	Na	na	na	31,59	8,72	7,69	4,07
LAS 17	16,15	4,27	6,04	2,11	8,35	10,30	1,52	6,02
Rio Cachorrinho								
LAS 22	Na	Na	na	na	24,45	6,47	1,54	0,54
LAS 23	Na	Na	na	na	31,93	8,45	27,65	9,67
LAS 24	26,74	7,08	8,88	3,11	35,37	9,36	16,61	5,81
LAS 25	Na	Na	na	na	27,81	7,36	6,81	2,38
Igarapé Cupixinho								
LAS 08	22,28	5,90	12,17	4,26	21,47	9,78	4,29	8,81
LAS 09	Na	Na	na	na	27,25	5,68	3,66	1,50

(na) Não analisado.

- Não foram feitas análises químicas nas amostras LAS 11, LAS 13 e LAS 15 do rio Cupixi.

Concentrações de Al:

A comparação dos valores de concentração de Al nas 8 amostras para as quais foram determinadas essas concentrações tanto na amostra total quanto na fração fina mostra que, como no caso dos metais pesados, as mesmas têm um comportamento semelhante, indicando que os fatores que modificam a concentração de Al total, modificam também aquela da fração fina (Figura 20).

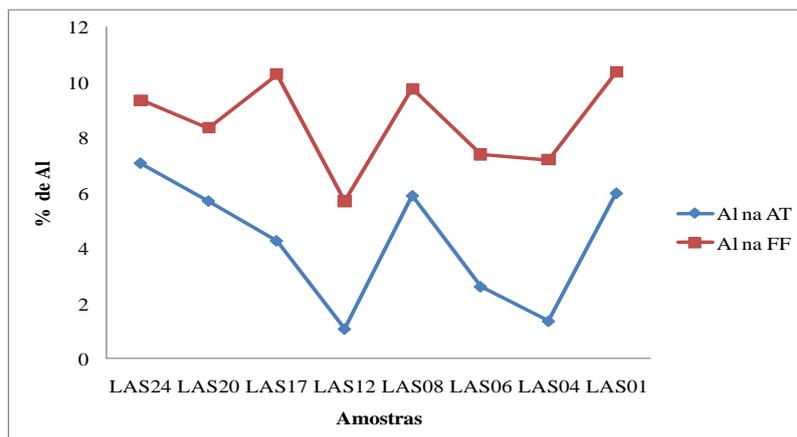


Figura 20: Diagrama de distribuição de Al na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20), em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras dos igarapés do rio Amapari (LAS 01 e LAS 06) e igarapé Cupixzinho (LAS 08).

Por outro lado, as amostras de sedimentos coletadas no rio Amapari e desembocaduras de igarapés apresentam uma distribuição da concentração de Al diferente daquela observada para os metais pesados (Figura 21a). Não foi observado um aumento de concentração em direção à jusante e os teores oscilam entre 2,0% e 10,6%. As amostras LAS 19 e LAS 21 apresentam teores significativamente mais baixos que todas as outras amostras, seja do rio Amapari seja dos tributários. Não foram encontrados valores elevados no caso das amostras LAS 06 e LAS 18. Por outro lado, as amostras LAS 19 e LAS 21 mostram valores mais baixos de concentrações em relação às outras amostras (Figura 21a). Essas duas amostras são aquelas que apresentam a composição mineralógica mais simples, isto é, ambas compostas basicamente de quartzo e caulinita (Tabela 4). Para as amostras representativas dos tributários, o comportamento dos teores de Al é similar ao dos metais pesados, com uma diminuição em direção a jusante no igarapé Cupixzinho, um aumento significativo também em direção a jusante no rio Cupixi e novamente uma diminuição no caso do rio Cachorrinho, com um máximo de concentração para a amostra LAS 24 (Figura 21b, c e d, respectivamente).

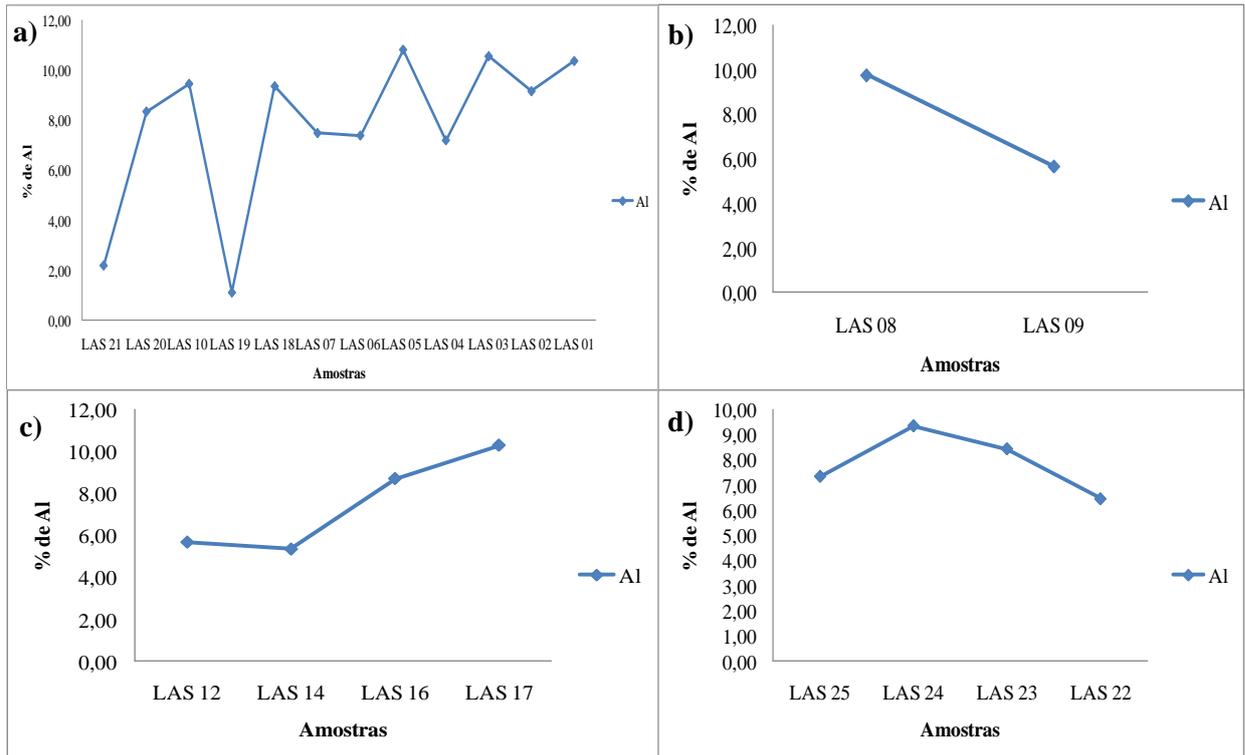


Figura 21: Diagramas de distribuição de Al na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e; (d) do rio Cachorrinho.

Concentrações de Fe:

Para o Fe, foi novamente encontrada uma boa correlação entre os teores na amostra total e na fração fina (Figura 22). Nos diagramas de distribuição de Fe no rio Amapari (Figura 23a) e nos tributários (Figura 23b, c e d), o comportamento é muito parecido com os metais pesados. No rio Amapari ocorreu aumento de teor em direção a jusante, com valores mais elevados de concentrações para as amostras LAS 18 e LAS 06. Os teores mais baixos foram encontrados para as amostras LAS 21 e LAS 19 como no caso do Al. Para os tributários o comportamento das concentrações de Fe é similar aos dos metais pesados e do Al.

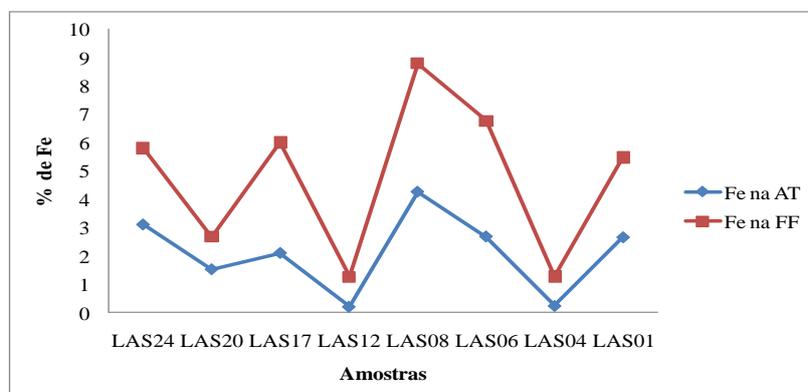


Figura 22: Diagrama mostrando a distribuição de Fe na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras dos igarapés do rio Amapari (LAS 01 e LAS 06) e igarapé Cupixizinho (LAS 08).

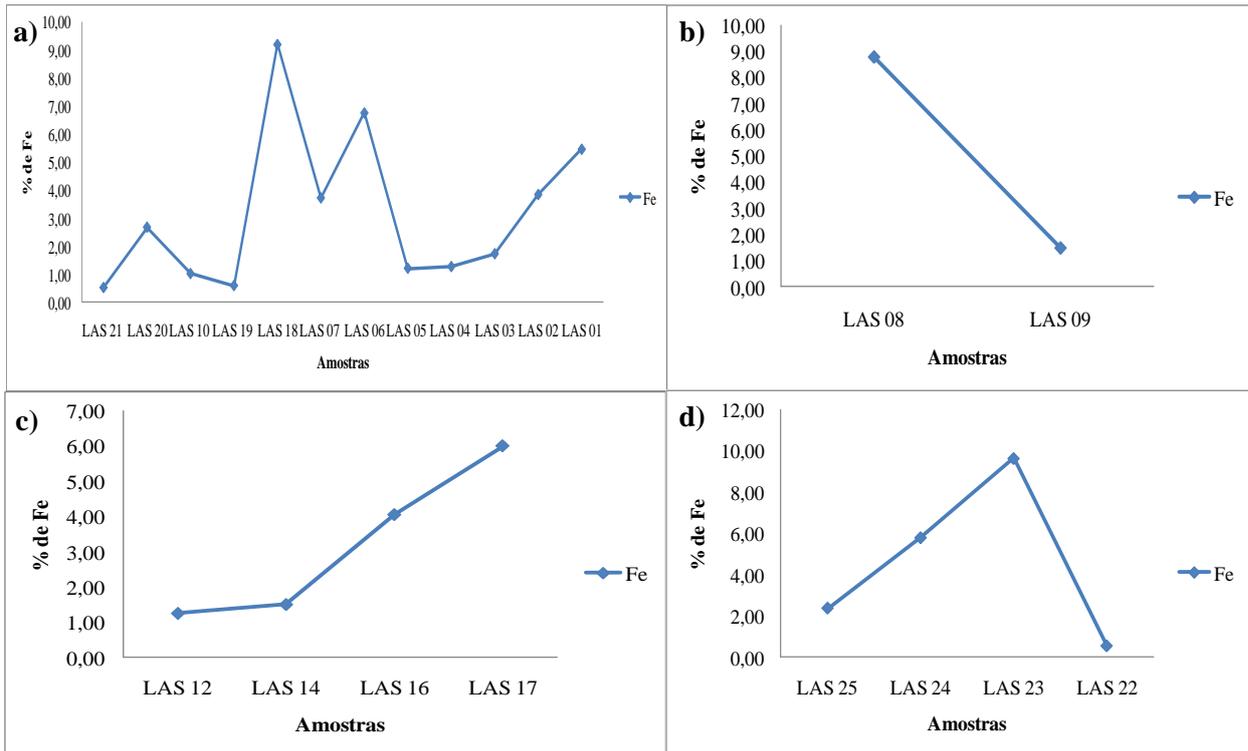


Figura 23: Diagramas de distribuição de Fe na fração fina dos sedimentos recentes: (a) do rio Amapari e das desembocaduras de igarapés do Amapari; (b) do igarapé Cupixizinho; (c) do rio Cupixi e; (d) do rio Cachorrinho.

Diagramas Al_2O_3 versus metais pesados

As correlações do óxido de alumínio com os metais pesados (Figura 24) não foram boas como mostram os baixos valores obtidos para os coeficientes de correlação (r^2) desses diagramas, os quais foram inferiores à 0,3, com exceção da correlação com o Cr cujo valor de $r^2 = 0,62$. Os dois pontos do rio Amapari que se destacaram nos diagramas são aqueles correspondentes às amostras LAS 19 e LAS 21, com paragênese mineral mais simples, conforme mencionado anteriormente. Calculou-se também os coeficientes de correlação sem essas amostras mas os valores permaneceram também muito baixos, inferior a 0,22, novamente com exceção do Cr que apresentou um valor de 0,44. O diagrama do Al_2O_3 com o Mn forneceu o menor coeficiente de correlação com valor de 0,08.

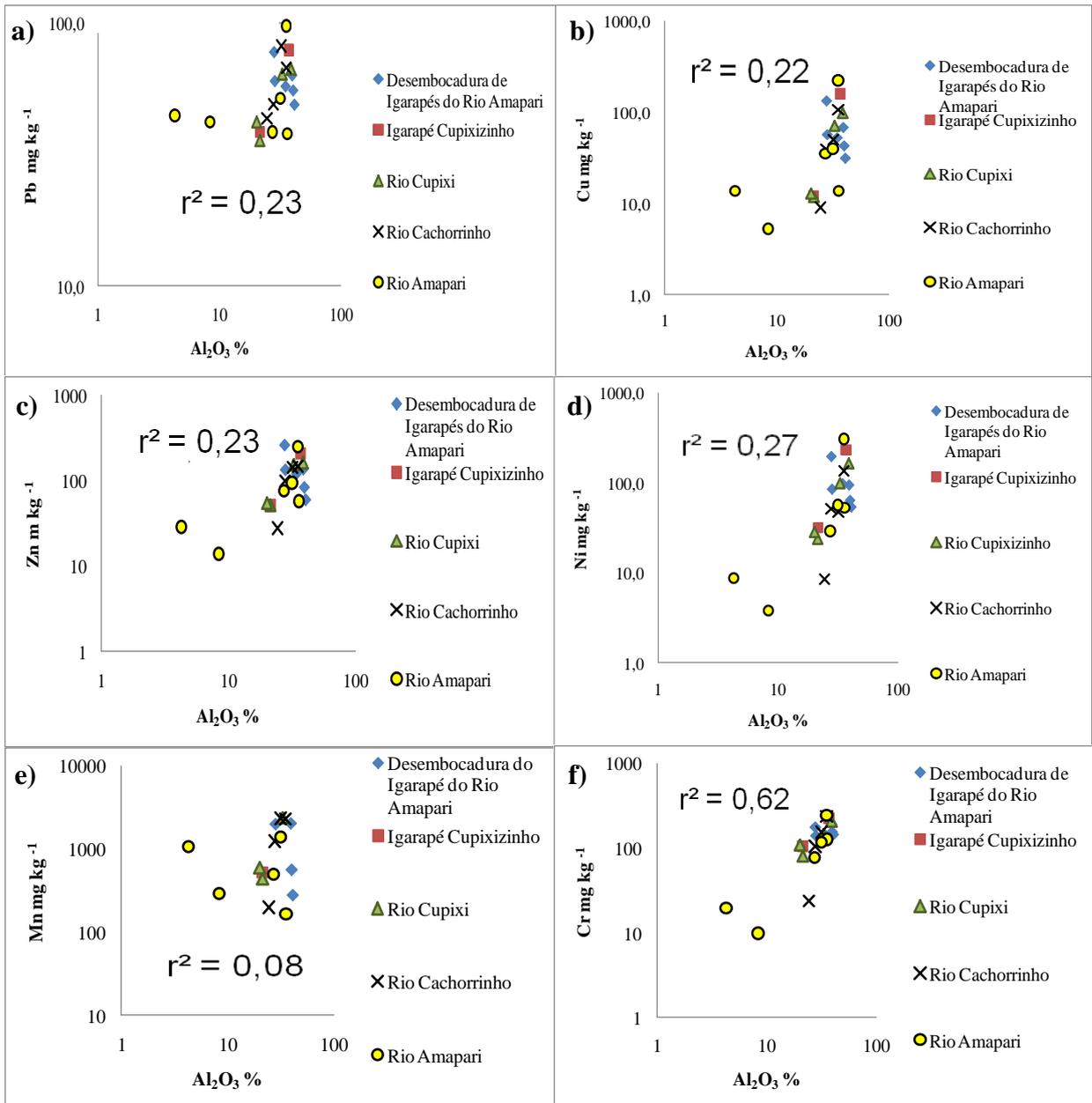


Figura 24: Diagramas de correlação entre as percentagens do óxido de alumínio (Al_2O_3) e as concentrações em mg kg^{-1} dos metais pesados: a) Pb, b) Cu, c) Zn, d) Ni, e) Mn, e f) Cr da amostra total.

Diagramas Fe_2O_3 versus metais pesados

As correlações do óxido de ferro com os metais pesados (Figura 25) foram bem melhores do que com o óxido de alumínio, como mostram os valores dos coeficientes de correlação, os quais ficaram em torno de $r^2 = 0,9$, com exceção do diagrama de correlação de Cr (Figura 25f), cujo valor de $r^2 = 0,641$. A correlação com o Pb foi muito boa, como mostra o $r^2 = 0,902$ calculado com todas as amostras (Figura 25a). No caso dos diagramas de Cu (b), Ni (d) e Mn (e) da Figura 25, o cálculo do coeficiente de correlação sem a amostra LAS 23, forneceu os seguintes valores: 0,920, 0,931 e 0,823, respectivamente. No diagrama de

correlação Fe_2O_3 vs. Zn, (Figura 25c), o cálculo do coeficiente de correlação foi feito sem as amostras LAS 06 e LAS 23, cujo valor obtido foi de $r^2 = 0,935$.

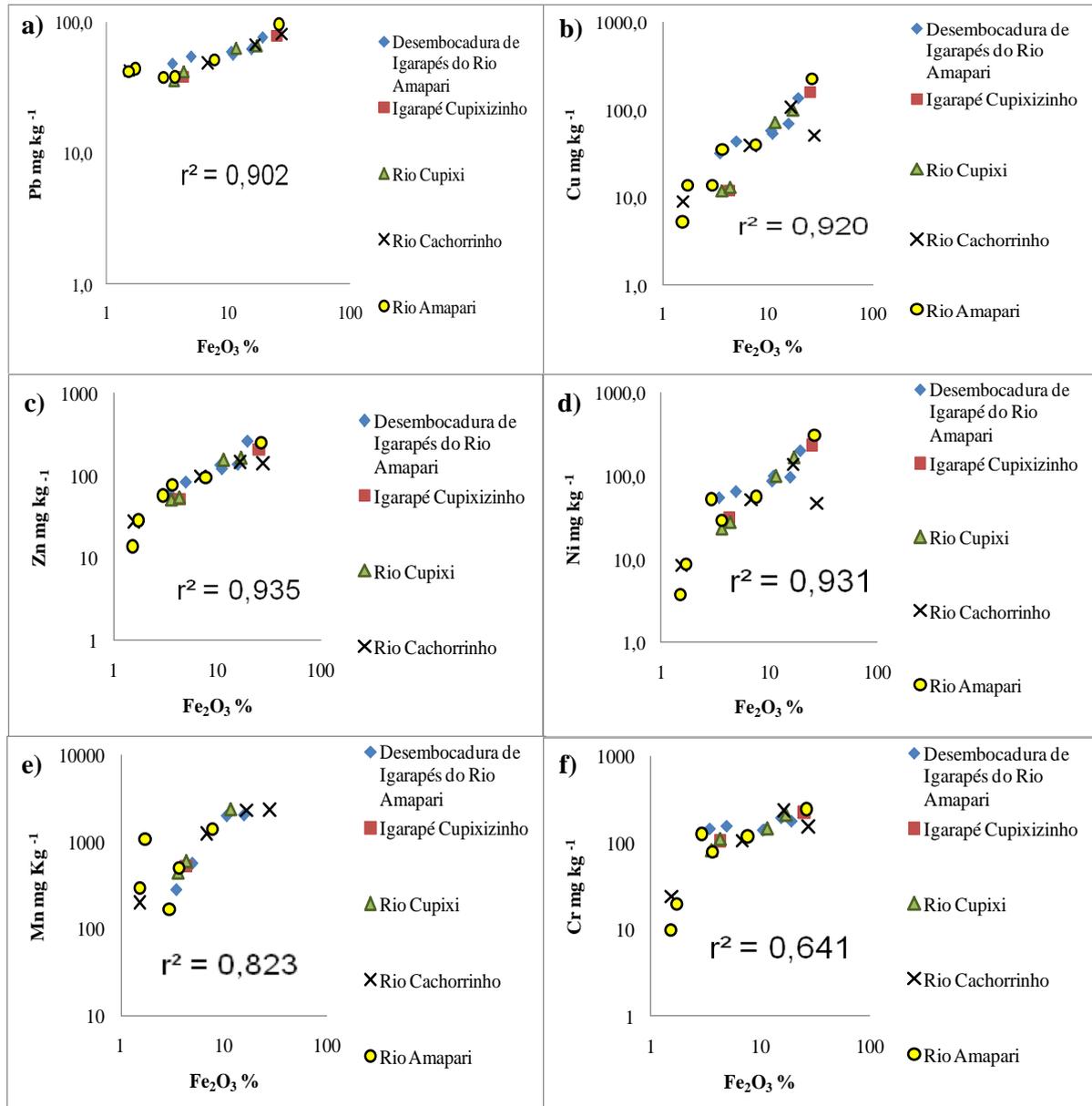


Figura 25: Diagrama de correlação entre as percentagens do óxido de ferro (Fe_2O_3) e as concentrações em mg kg^{-1} dos metais pesados: a) Pb, b) Cu, c) Zn, d) Ni, e) Mn e f) Cr e da amostra total.

Os diagramas das concentrações de óxidos de alumínio e ferro *versus* as concentrações de cádmio não foram apresentados devido essas concentrações de cádmio serem muito baixas.

A distribuição geoquímica do U e Th será representada e tratada junto com as composições isotópicas de Pb (item 9.4.1), uma vez que, as variações isotópicas deste metal estão diretamente associadas às concentrações de U e Th.

9.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb

Foram determinadas as razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na fração fina das 24 amostras dos sedimentos recentes do rio Amapari e tributários, as quais estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados das análises isotópicas de Pb.

AMOSTRA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1 σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1 σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Rio Amapari								
LAS 04	21,17	0,02	16,10	0,02	41,32	0,07	0,76	1,32
LAS 10	20,34	0,02	16,02	0,02	39,63	0,06	0,79	1,27
LAS 18 (Lixiviação ácida)***	17,11	0,01	15,66	0,02	36,24	0,06	0,92	1,09
LAS 18 (Abertura total)***	17,40	0,01	15,67	0,02	36,72	0,06	0,90	1,11
LAS 20	19,28	0,02	15,86	0,02	38,89	0,06	0,82	1,21
LAS 21	24,50	0,02	16,52	0,02	46,69	0,08	0,67	1,48
Rio Amapari (Desembocadura de Igarapés)								
LAS 01**	18,37	0,02	15,78	0,02	38,11	0,06	0,86	1,16
LAS 02	18,91	0,02	15,84	0,02	38,76	0,06	0,84	1,19
LAS 03	19,02	0,02	15,82	0,02	38,63	0,06	0,83	1,20
LAS 05	19,22	0,02	15,85	0,02	38,62	0,06	0,83	1,21
LAS 06**	17,93	0,02	15,92	0,02	37,94	0,06	0,89	1,13
LAS 07	19,36	0,06	15,94	0,03	38,94	0,08	0,82	1,21
Rio Cupixi								
LAS 11*	29,83	0,02	17,43	0,02	48,21	0,08	0,58	1,71
LAS 12**	20,32	0,02	16,07	0,02	39,87	0,06	0,79	1,26
LAS 13*	21,87	0,02	16,19	0,02	41,25	0,07	0,74	1,35
LAS 14	23,01	0,02	16,42	0,02	42,29	0,07	0,71	1,40
LAS 15*	18,04	0,01	15,75	0,02	37,20	0,06	0,87	1,15
LAS 16	19,29	0,02	15,86	0,02	38,79	0,06	0,82	1,22
LAS 17	17,84	0,01	15,74	0,02	37,37	0,06	0,88	1,13
Rio Cachorrinho								
LAS 22	22,50	0,02	16,24	0,02	41,15	0,07	0,72	1,39
LAS 23	19,35	0,02	15,99	0,02	36,77	0,06	0,83	1,21
LAS 24	18,01	0,01	15,72	0,02	37,17	0,06	0,87	1,15
LAS 25	19,38	0,02	15,94	0,02	39,40	0,07	0,82	1,22
Igarapé Cupixizinho								
LAS 08	17,51	0,01	15,69	0,02	36,70	0,06	0,90	1,12
LAS 09**	19,81	0,02	15,92	0,02	40,12	0,08	0,80	1,24

* Não foram feitas análises químicas nas amostras LAS 11, LAS 13 e LAS 15.

** As amostras LAS 01, LAS 06, LAS 09 e LAS 12 foram lixiviadas e as demais amostras sofreram abertura total.

*** Na amostra LAS 18 foi realizada as duas extrações ácidas (lixiviação ácida e abertura total).

Observa-se variações importantes das razões isotópicas com um intervalo de 17,11 até 29,83 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Os valores médio aceitos para a assinatura isotópica atual do Pb estão em torno de 18,59; 15,59; 39,56; para as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectivamente (Allègre 2008).

Observa-se, portanto, variações com valores de razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ baixos nas amostras LAS 06 e LAS 18 (rio Amapari), LAS 08 (igarapé Cupixizinho) e LAS 17 (rio Cupixi), os quais são inferiores aos valores médios da crosta terrestre (Pb geogênico atual) até valores elevados, mais radiogênicos, como, por exemplo, no caso das amostras: LAS 11 (rio Cupixi), LAS 21 (rio Amapari), LAS 22 (rio Cachorrinho).

As variações de razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre as amostras do rio Amapari, rio Cupixi, rio Cachorrinho e do igarapé Cupixizinho foram de, respectivamente, $17,11 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 24,56$; $17,84 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 29,83$; $18,01 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 22,50$ e $17,51 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 19,81$, ficando portanto em um mesmo intervalo. A variação entre amostras do igarapé Cupixizinho foi menor, porém, não deve ser considerada representativa tendo em vista que apenas dois pontos foram analisados.

Para a razão isotópica $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variações importantes foram também registradas, desde valores abaixo da média atual até valores toriogênicos: rio Amapari ($36,24 < ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 46,69$); rio Cupixi ($37,20 < ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 48,21$); igarapé Cupixizinho ($36,77 < ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 41,15$); rio Cachorrinho ($36,70 < ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 40,12$).

Tendo em vista as variações significativas de composição isotópica de Pb e a tendência dos pontos analíticos a se organizarem em arranjos lineares quando lançados em diagramas isotópicos, foram realizados cálculos de idades com o conjunto completo de amostras e separando as amostras dos tributários do rio Amapari (rio Cupixi, rio Cachorrinho e igarapé Cupixizinho). Para o cálculo de isócronas, foi utilizado o programa isoplot – (Ludwig 2004). Os resultados são apresentados com desvio padrão de 2σ . Para o conjunto completo de amostras do rio Amapari e seus tributários uma primeira isócrona forneceu um valor de 2169 ± 140 Ma com MSWD de 14. A eliminação da amostra LAS 06, que se afasta visualmente do alinhamento das outras amostras produziu um valor de 2191 ± 100 Ma com MSWD um pouco menor de 8,5 (Figuras 26a e b, respectivamente). Para as 10 amostras do rio Amapari, excluindo-se a amostra LAS 06 foi obtida uma isócrona com idade de 1964 ± 88 Ma e baixa MSWD de 1,6 indicando um excelente alinhamento (Figura 26c). Para o rio Cachorrinho, os 4 pontos analíticos definiram valor de 1837 ± 1400 Ma e MSWD de 13 (Figura 26d). Embora tenha tido um erro extremamente elevado, a idade não é diferente das outras idades calculadas. Para as amostras do rio Cupixi o cálculo da isócrona forneceram uma idade de 2261 ± 150 Ma e MSWD = 8,1 (Figura 26e). Finalmente, para o igarapé Cupixizinho os dois pontos forneceram uma idade de 1660 ± 430 Ma (Figura 26f). Apesar de ter sido calculada com dois pontos, o erro sobre a idade ficou bastante elevado devido a esses dois pontos apresentarem uma pequena variação das razões isotópicas de Pb. Observou-se que

as diversas isócronas elaboradas para o conjunto completo, ou separando por rios, calculadas com todas as amostras forneceram idades proterozóicas, em torno de 2,0 Ga.

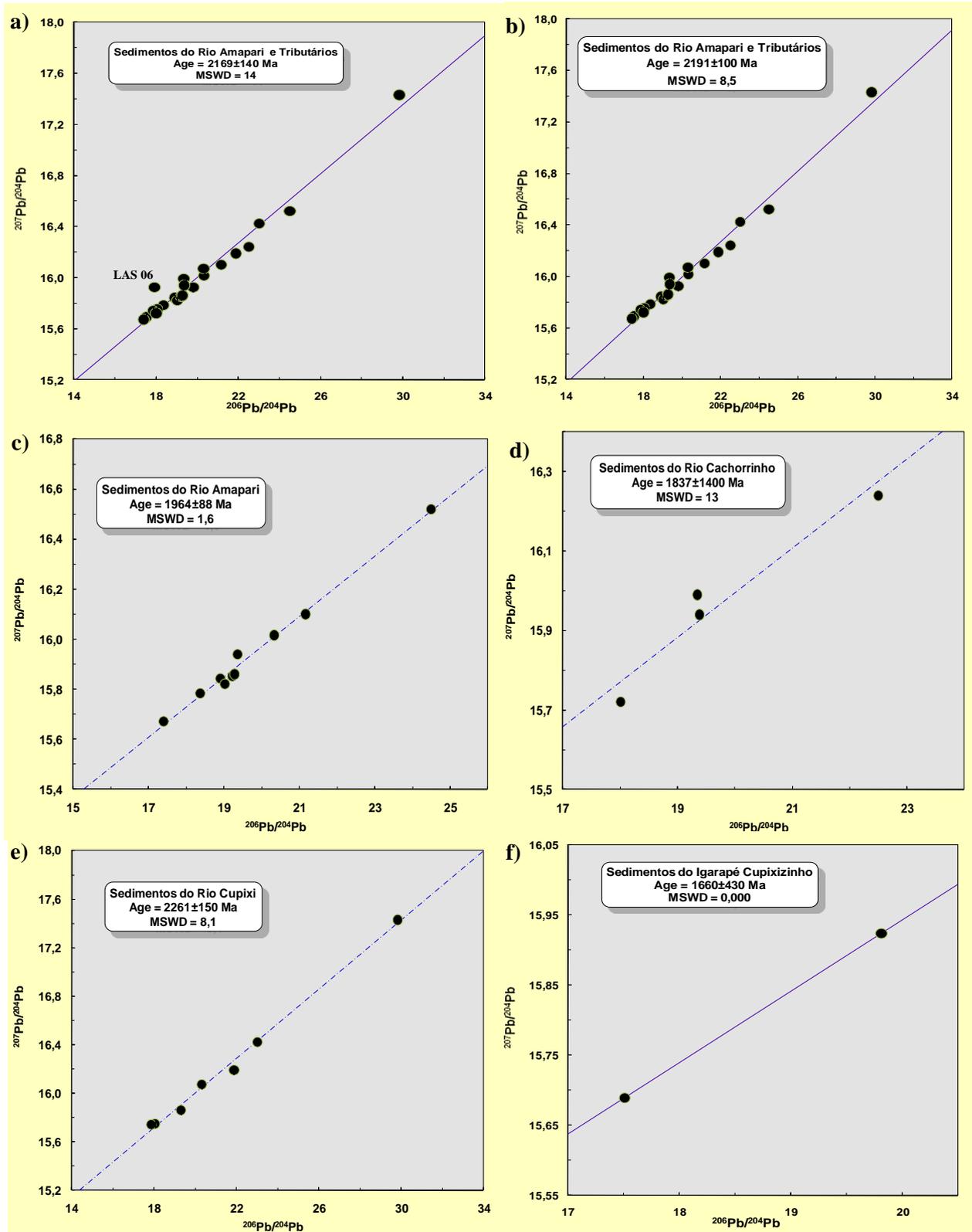


Figura 26: Isócronas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: (a) do rio Amapari e Tributários; (b) do rio Amapari e Tributários sem a LAS 06; (c) do Amapari sem a amostra LAS 06; (d) do rio Cachorrinho; (e) do rio Cupixi; (f) do Igarapé Cupixizinho.

Na tentativa de verificar se existe alguma correlação entre os isótopos torogênicos e uranogênicos e tentar inferir uma razão Th/U média foram também elaborados diagramas isotópicos $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para amostras do rio Amapari (Figura 27), e para amostras dos rios Cupixi e Cachorrinho (Figuras 28 e 29, respectivamente). Com relação as amostras do rio Amapari, observou-se uma inclinação igual a $1,40 \pm 0,17$ com MSWD de 89, correspondendo a uma razão $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ em torno de 4,9 para uma idade de 1,96 Ga. Para as amostras do rio Cupixi a inclinação foi igual a $0,917 \pm 0,59$ com MSWD de 20, correspondendo a uma razão $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ em torno de 3,27 para uma idade de 1,96 Ga. No caso do rio Cachorrinho, os pontos analíticos forneceram um valor de $1,1 \pm 2,0$ com MSWD de 754, ou seja, não houve alinhamento.

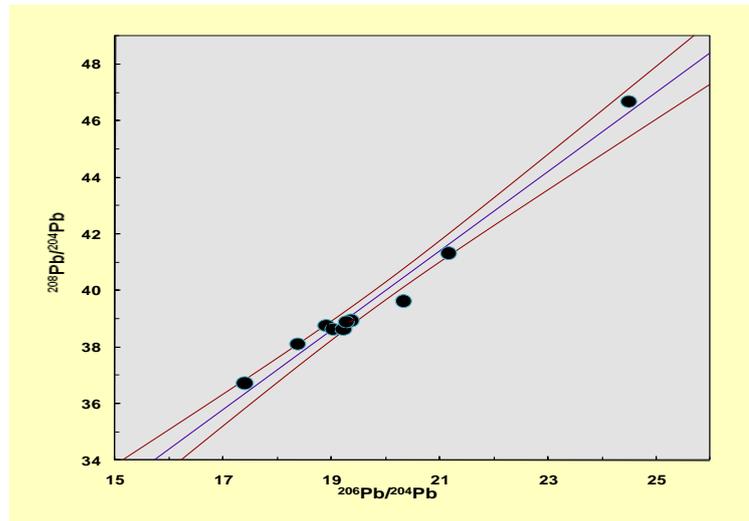


Figura 27: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Amapari.

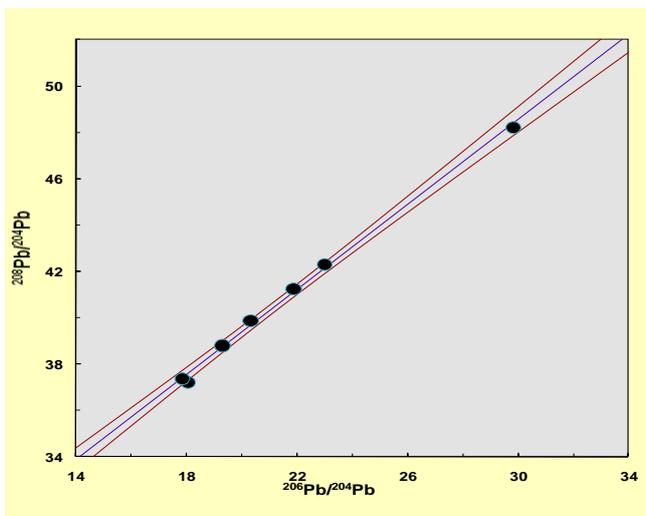


Figura 28: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Cupixi.

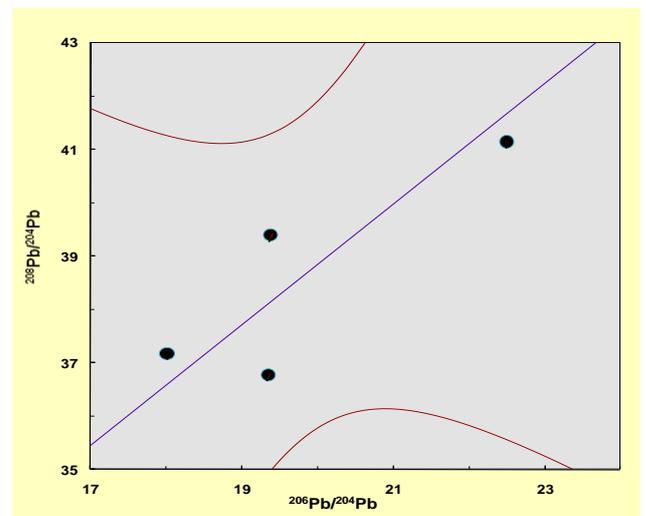


Figura 29: Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ do rio Cachorrinho.

9.4.1 Urânio (U) e Tório (Th)

Os resultados das análises químicas da amostra total e fração fina do urânio e tório estão representados na Tabela 8 e Figura 30.

Tabela 8: Concentração em mg kg^{-1} dos metais U e Th na amostra total (AT) e fração fina (FF).

Amostra/Metal	U (AT)	U (FF)	Th (AT)	Th (FF)
Rio Amapari				
LAS 04	2,9	8,1	12,5	28,4
LAS 10	na	6,1	Na	10,9
LAS 18	na	5,9	Na	12,9
LAS 19	na	8,8	Na	27,1
LAS 20	6,7	6,4	22,4	17,4
LAS 21	na	16,1	Na	75,9
Rio Amapari (Desembocadura de Igarapé)				
LAS 01	6,8	7,3	23,4	19,0
LAS 02	na	8,0	Na	20,9
LAS 03	na	6,2	Na	11,9
LAS 05	na	5,4	Na	9,0
LAS 06	4,4	8,5	14,1	20,3
LAS 07	na	7,7	Na	21,3
Rio Cupixi				
LAS 12	3,9	12,4	10,4	37,1
LAS 14	na	13,1	Na	48,3
LAS 16	na	8,9	Na	26,2
LAS 17	5,7	6,8	14,4	14,2
Rio Cachorrinho				
LAS 22	na	10,5	Na	28,0
LAS 23	na	12,2	Na	15,7
LAS 24	6,9	6,2	23,9	13,1
LAS 25	na	7,4	Na	21,2
Igarapé Cupixinho				
LAS 08	6,2	6,5	18,8	16,2
LAS 09	na	12,6	Na	44,7

(na) Não analisado.

A comparação dos valores de concentração de U e Th nas 8 amostras para as quais também foram determinadas essas concentrações tanto na amostra total quanto na fração fina mostra que, como no caso dos metais pesados, as mesmas também apresentaram um comportamento semelhante, indicando, portanto, que os fatores que condicionam a concentração desses metais, modificam também aquela da fração fina (Figura 30), com exceção das amostras LAS 12 e LAS 08 cujas concentrações desses metais na fração fina da primeira amostra tende a aumentar, enquanto na amostra total tende a diminuir, enquanto que na segunda ocorre o contrário. Tem-se também o caso da amostra LAS 04 cuja concentração de Th tende a aumentar na fração fina e a diminuir na amostra total.

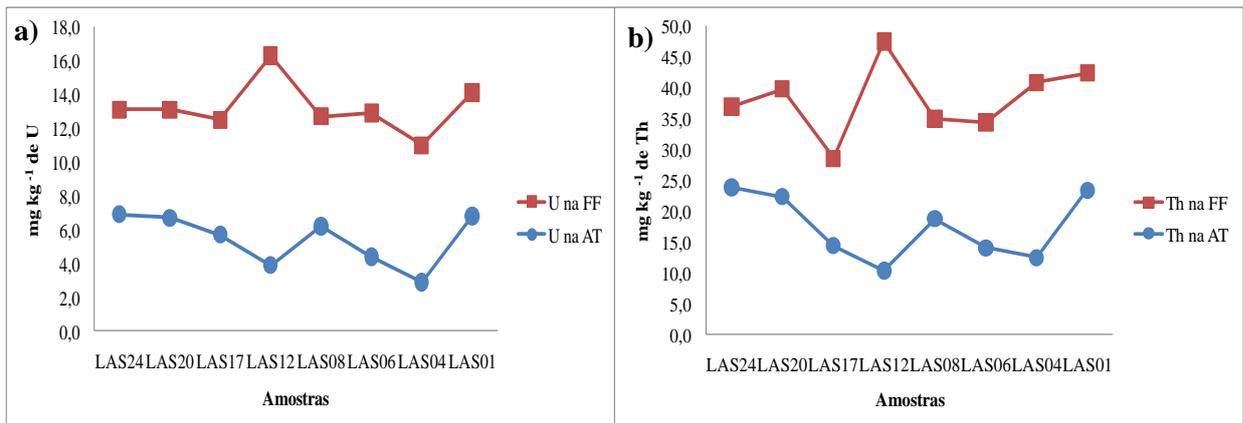


Figura 30: Diagramas de distribuição dos metais U e Th na Amostra Total (AT) e Fração Fina (FF) em sedimentos recentes do rio Amapari (LAS 04 e LAS 20) e em seus afluentes rio Cupixi (LAS 12 e LAS 17) e rio Cachorrinho (LAS 24) e em desembocaduras de igarapés do rio Amapari (LAS 06 e LAS 01) e igarapé Cupixizinho (LAS 08). Diagramas (a): U e (b): Th.

O diagrama de correlação entre U e Pb apresentou baixa correlação como mostra o baixo coeficiente de correlação em torno de 0,14 (Figura 31a). Nos diagramas da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus U e $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus Pb, observa-se teor de urânio e chumbo bastante elevado (Figura 31 (b) e (c), respectivamente). A correlação entre ambos não foi boa como mostra os $r^2 = 0,514$ e $r^2 = 0,507$, respectivamente.

A correlação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus U/Pb foi boa, apesar de duas amostras afastarem-se do conjunto com baixa razão U/Pb, as quais foram: LAS 09 do igarapé Cupixizinho e LAS 12 do rio Cupixi (Figura 31d). Após eliminação dessas duas amostras, fez-se o cálculo do coeficiente de correlação e forneceu um valor de 0,932, indicando uma nítida correlação entre a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e razão U/Pb.

No diagrama de correlação entre Th e U, as amostras LAS 21 e a LAS 23 se destacaram. A primeira amostra apresentou teores de Th e U bastante elevados com relação aos outros resultados obtidos e a segunda amostra apresentou valor de Th baixo e valor elevado de U (Figura 31e). Após eliminação dessas duas amostras, os dados aparentam ter uma boa correlação, como mostra o coeficiente de correlação, o qual foi igual a 0,934.

O diagrama da razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus Th apresentou baixa correlação (Figura 31f), como mostra o $r^2 = 0,769$, calculado com todas as amostras, incluindo a amostra que se destacou (LAS 21).

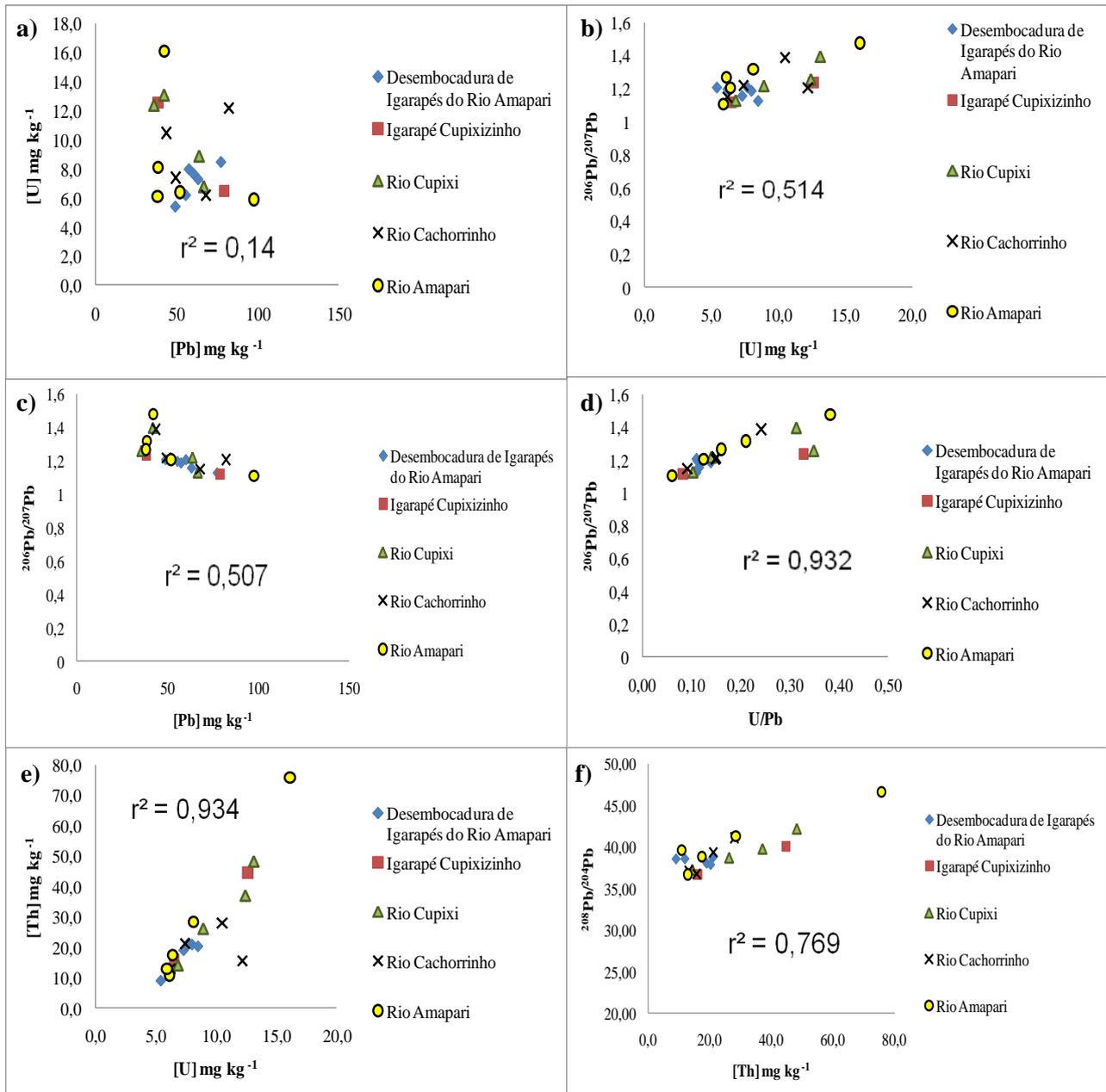


Figura 31: Diagrama de correlação: a) U vs. Pb, b) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. U, c) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. Pb, d) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. U/Pb, e) Th vs. U e f) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. Th e da amostra total.

10 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados mineralógicos, geoquímicos e isotópicos obtidos nessa dissertação permitiram fazer-se as seguintes interpretações:

Os metais pesados assim como o As apresentam grande variação entre as amostras e se comportaram de forma similar. São enriquecidos nas mesmas amostras, mostrando que os sedimentos sofreram os mesmos processos de enriquecimento para todos os metais investigados, com exceção do cádmio que tem um comportamento diferente.

Não existe nenhuma relação clara entre granulometria e teores de metais pesados. Por exemplo, as amostras LAS 06 e LAS 08 que apresentaram valores muito elevados de metais possuem frações argila em percentagem muito diferente. A amostra LAS 08 tem percentagem elevada dessa fração argila (19,35% da fração fina). Por sua vez, a amostra LAS 06 apresenta uma das mais baixas percentagens de argila (3,50% da fração fina). Portanto, a quantidade de argilas presente no sedimento não parece ter sido preponderante nas concentrações dos metais pesados, devido provavelmente ao mineral de caulinita como único argilomineral presente nas amostras.

Não houve diferença de composição mineralógica entre fração fina ($< 62\mu\text{m}$) e fração superior a $62\mu\text{m}$, o que justifica a similaridade das composições químicas entre fração fina e amostra total. As concentrações de metais foram um pouco menores na amostra total em relação à fração fina, o que é compatível com a provável presença de quartzo em maior quantidade na fração de maior granulometria.

10.1 RELAÇÃO ENTRE GEOQUÍMICA DOS METAIS E MINERALOGIA

A paragênese mineral básica é constituída por quartzo, caulinita, muscovita e gibbsita, tanto na fração fina quanto na fração granulométrica mais grossa. É fato conhecido que esses minerais têm capacidade limitada em acolher os metais pesados (Windom *et al.* 1989). Além dessa paragênese, alguns outros minerais foram encontrados em algumas das amostras, e que devem representar relíquias das paragêneses primárias não destruídas durante o intemperismo das rochas fontes. Esses minerais não influenciam as concentrações dos metais pesados investigados (anátasio, rutilo, diásporo clinocloro, microclínio etc.). Por exemplo, alguns minerais como a cummingtonita manganésifera, a esfalerita e a ramsdelita devem ter contribuído para os teores de Mn ou Zn, porém não foram detectadas concentrações maiores desses elementos nas amostras onde esses minerais foram identificados em relação às outras amostras, mostrando novamente que os minerais detríticos não foram preponderantes. A

vermiculita, que apresenta uma capacidade elevada de troca iônica em relação à paragênese principal dos sedimentos, foi encontrada nas amostras LAS 02, LAS 07, LAS 11 e LAS 24 (fração fina) e LAS 25 (Fração > 62 µm), porém não provocou nessas amostras um aumento de concentrações de metais em relação as outras.

Os teores de Al e Fe foram elevados para a maioria das amostras, sendo que os teores de Al não oscilam tanto como os valores de Fe e de metais pesados. Não existe correlação entre Al e os metais pesados, ao contrário do que normalmente é observado quando as argilas têm um papel preponderante (Schropp *et al.* 1990). Essa constatação é compatível com o fato de não ter sido encontrada correlação entre percentagem de fração argila, na qual esses minerais se concentram e os teores de metais.

Por outro lado, os metais pesados mostraram uma boa correlação com o Fe. O Fe pode estar na forma de compostos amorfos e mal cristalizados, uma vez que não foram identificados minerais de Fe (óxidos ou hidróxidos) nas análises por difração de raios X, apesar das concentrações de Fe serem elevadas. Uma explicação similar pode ser proposta para o Mn que se mostrou muito enriquecido em algumas das amostras, sem a presença de minerais de Mn.

10.2 DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA DOS METAIS

Em termos de distribuição geográfica, as concentrações de metais variaram de forma bastante significativa, porém aparentemente aleatória nos diversos pontos de amostragem do rio Amapari. Não foi observado nenhum padrão de comportamento na repartição dos metais, pois há grandes variações em determinados pontos, como, por exemplo, o ponto LAS 18, localizado no meio do percurso estudado do rio Amapari. Isto, provavelmente, se deve as variações naturais ou sazonais na dinâmica do rio Amapari para o transporte dos sedimentos, fontes de sedimentos localmente enriquecidas em metais ou ainda ao fato de amostras representativas de diferentes épocas de um ponto de coleta ao outro, já que não há um controle de idades de deposição dos sedimentos. Apesar disto, a leve tendência ao aumento das concentrações de metais em direção a jusante sugere que o rio Amapari está sofrendo um efeito cumulativo provavelmente pela contribuição sucessiva dos diversos tributários. Qualquer que sejam os processos que levaram a essa distribuição dos teores de elementos, os mesmos são provavelmente naturais.

Nos tributários do rio Amapari, o padrão de distribuição das concentrações dos metais analisados difere do rio Amapari. Entretanto as variações de teores ficam no mesmo intervalo que as amostras do rio Amapari, pelo menos no caso do rio Cupixi e Igarapé Cupixzinho. No

caso das amostras do rio Cachorrinho, não foram encontradas os valores extremos dos outros tributários e do rio Amapari, mas os teores também variaram significativamente e são elevados. Encontrou-se um padrão relativamente linear para a evolução dos teores de metais em direção à jusante. Entretanto, esse comportamento apresenta uma evolução crescente ou decrescente dos teores de montante a jusante em função do tributário investigado, o que pode ser interpretado como variações naturais locais da composição química dos sedimentos.

10.3 ISÓTOPOS DE Pb E PROVENIÊNCIA DOS SEDIMENTOS

As variações da assinatura isotópica de Pb nos sedimentos refletem também a heterogeneidade dos sedimentos como foi observado na composição química dos metais pesados. Entretanto, essas composições isotópicas apresentaram bom alinhamento nos diagramas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, o que indica um comportamento não aleatório dos isótopos de Pb e a conservação de algumas características originais dos sedimentos. Ao contrário do que se observa para sedimentos de fundo de ambientes estuarinos ou de rios com menos energia, as composições isotópicas não forneceram um valor médio e homogêneo, geralmente considerado como representativo da média atual do Pb natural. Por exemplo, no sistema estuarino de Belém, PA, a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ é muito constante, em torno de 1,19-1,20 (Moura *et al.* 2004, Lafon *et al.* 2008b). As pequenas variações observadas (até 1,18-1,16) são atribuídas à contribuição de Pb de origem antropogênica. Em sedimentos de terraços aluviais e várzeas dos rios Solimões e Purus (Amazonas), Horbe & Trindade, (2009) encontraram assinaturas isotópicas relativamente homogêneas apesar das grandes distâncias entre os pontos de amostragem ($1,21 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,29$). No caso do rio Amapari e tributários, as variações foram muito importantes ($1,09 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,71$), conforme observa-se na Figura 32, mesmo nas amostras mais a jusante do rio Amapari, as quais mostraram valores entre 1,16 e 1,32. As isócronas determinadas pelo método Pb–Pb apresentaram sistematicamente idades paleoproterozóicas em torno de 2,0 Ga. Os sedimentos do rio Amapari forneceram uma isócrona com MSWD = 1,6 mostrando que o alinhamento não era fortuito. A idade obtida de 1,96 Ga deve, portanto, corresponder à idade das unidades geológicas que foram erodidas e serviram de fontes aos sedimentos. Essas unidades são provavelmente as formações supracrustais do Grupo Vila Nova e os granitóides paleoproterozóicos associados, hospedeiras das principais mineralizações metalíferas e com idades variando entre 2,26 Ga e 1,99 Ga (Borges *et al.* 2002, Lafon *et al.* 2008a, Tavares 2009, Barreto *et al.* 2010). Até o momento, no setor investigado, tem-se apenas dados isotópicos de Pb em rocha total no granito Itajobi (Borges *et al.* 2002) e de sulfetos (pirrotita)

do alvo Urucum e Tapereba no depósito de Au da MPBA (Malato 2002, Galarza *et al.* 2006), conforme estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados isotópicos de Pb obtidos por Borges *et al.* (2002), Malato (2002) e Galarza *et al.* (2006).

AMOSTRA	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Granito Itajobi ⁽¹⁾							
LM(64)	16,51	0,01	15,66	0,02	34,96	0,05	1,05
LM(103)	23,83	0,02	16,56	0,02	35,60	0,05	1,44
LM(97)	26,24	0,02	16,89	0,02	35,64	0,05	1,55
LM(72)	33,14	0,02	17,60	0,02	36,27	0,04	1,88
LM(95)	53,72	0,04	20,26	0,02	36,15	0,05	2,65
LM(85)	107,05	0,07	26,73	0,03	36,78	0,05	4,00
Sulfetos (Alvo Urucum) ⁽²⁾							
186-LM62	14,83	0,01	15,43	0,02	34,82	0,06	0,96
186-LM52	14,92	0,01	15,33	0,01	34,43	0,04	0,97
TF-53	15,01	0,04	15,34	0,04	34,57	0,09	0,98
TF-55	15,31	0,01	15,38	0,01	34,52	0,04	1,00
LM-46	15,88	0,01	15,55	0,02	35,91	0,05	1,02
TF-52	17,08	0,01	15,65	0,02	34,94	0,04	1,09
TF-54	17,54	0,01	15,58	0,01	37,46	0,04	1,13
TF-50	19,29	0,01	15,91	0,02	34,83	0,05	1,21
Sulfetos (Alvo Tapereba) ⁽³⁾							
LM62-L1	14,56	0,01	15,13	0,02	34,07	0,06	0,96
LM62-L2	14,76	0,01	15,31	0,02	34,42	0,06	0,96
LM62-L3	14,88	0,01	15,34	0,02	34,50	0,06	0,97
LM62-L4	14,84	0,01	15,33	0,02	34,45	0,06	0,97
LM62-L5	14,78	0,01	15,30	0,02	34,41	0,06	0,97
TF50-L1	18,97	0,02	15,84	0,02	34,64	0,06	1,20
TF50-L2	18,41	0,02	15,75	0,02	34,54	0,06	1,17
TF50-L3	15,38	0,01	15,36	0,02	34,37	0,06	1,00
TF50-L4	16,39	0,01	15,49	0,02	34,59	0,06	1,06
TF50-L5	16,76	0,01	15,54	0,02	34,47	0,06	1,08

(1) Borges *et al.* (2002), (2) Malato (2002), (3) Galarza *et al.* (2006).

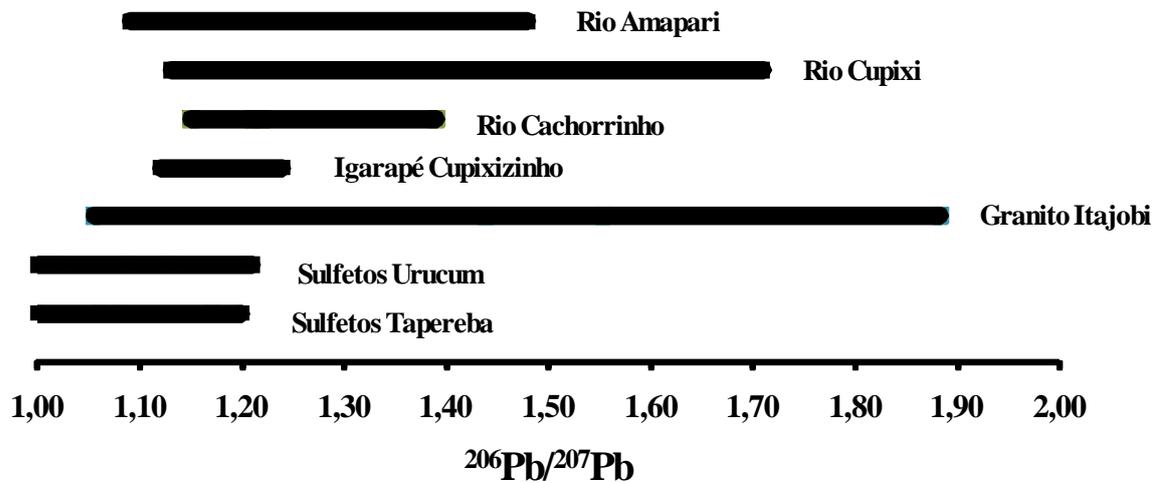


Figura 32: Comparação das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtidas para os sedimentos do rio Amapari e tributários com os dados isotópicos obtidos em granito e sulfetos da Serra do Navio - Granito Itajobi (Borges *et al.* 2002), sulfetos Urucum (Malato 2002) e sulfetos Tapereba (Galarza *et al.* 2006). Os pontos mais radiogênicos do granito Itajobi (LM95 e LM85, Tabela 9) não foram incluídos no diagrama.

A comparação desses dados com os dados isotópicos de Pb dos sedimentos do rio Amapari (Figuras 32 e 33) mostram que todos os pontos se posicionam segundo uma mesma reta e que a faixa de variações de composição isotópica dos sedimentos está contida no intervalo de assinaturas isotópicas dos sulfetos e do granito. Esse comportamento aponta essas rochas como uma das fontes em potencial para o Pb encontrado nos sedimentos. Em particular, uma participação significativa do Pb dos sulfetos pode ser sugerida, já que as composições isotópicas mais baixas dos sedimentos, inferiores aos valores médios atuais, ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 18,0$) implicam em uma contribuição de fontes com baixas razões U/Pb e que as assinaturas isotópicas dos sulfetos coincidam com esses valores (Figura 33). Evidentemente outras fontes além dos sulfetos e dos granitóides paleoproterozóicos devem estar envolvidas, como as rochas supracrustais, mas não há dados isotópicos de Pb disponíveis para comparação com os sedimentos. Outra possível fonte que poderia ter contribuído para o Pb dos sedimentos do rio Amapari e tributários, seria o Pb de origem antropogênica, transportado pela atmosfera. Entretanto, se existir, essa fonte não deve ter contribuído significativamente tendo em vista a similaridade das composições isotópicas de Pb encontradas tanto por dissolução total como por lixiviação (Tabela 7).

Os valores de idades calculados separadamente para os tributários, apesar de apresentarem uma dispersão maior permaneceram em torno de 2,0 Ga. Entretanto, a isócrona do rio Cupixi forneceu um valor um pouco mais antigo, em torno de 2,26 Ga. Apesar das idades se sobreporem dentro dos desvios sobre a idade, o valor maior para os sedimentos do

rio Cupixi pode indicar uma participação maior de unidades geológicas eo-tranzamazônicas. As diferenças de razões Th/U encontradas a partir dos diagramas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Figuras 27 e 28), entre os sedimentos do rio Amapari e do rio Cupixi também sugere diferenças entre as unidades fontes.

A maior dispersão dos dados isotópicos foi encontrada para o rio Cachorrinho, o que pode ser o reflexo de uma participação de rochas fontes de idades mais variadas, algumas possivelmente arqueanas, provenientes do complexo Tumucumaque (Figura 5). De qualquer forma, apesar de aflorar em extensos locais no percurso do rio Amapari e tributários, o embasamento arqueano, não contribui significativamente para a fonte dos sedimentos.

Um fato marcante é a boa correlação entre a razão U/Pb e a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Devido ao comportamento geoquímico bastante distinto dos elementos U e Pb em ambientes superficiais, não esperava-se encontrar boa correlação entre composição isotópica e razão U/Pb, como é conhecido em rochas intemperizadas (Roscholt *et al.* 1973). Além dessa correlação, as composições isotópicas variaram de acordo com a razão U/Pb das amostras. Por exemplo, as amostras do rio Amapari que apresentam as maiores e menores razões U/Pb (LAS 18: U/Pb = 0,21; LAS 02: U/Pb = 0,38) apresentam também as razões menos e mais radiogênicas, respectivamente. Tal comportamento indica que não houve fracionamento entre U e Pb nos sedimentos e que, portanto, os minerais que condicionam o comportamento desses elementos não foram destruídos durante o processo de erosão-transporte-sedimentação e constituem ainda a paragênese original das rochas fontes.

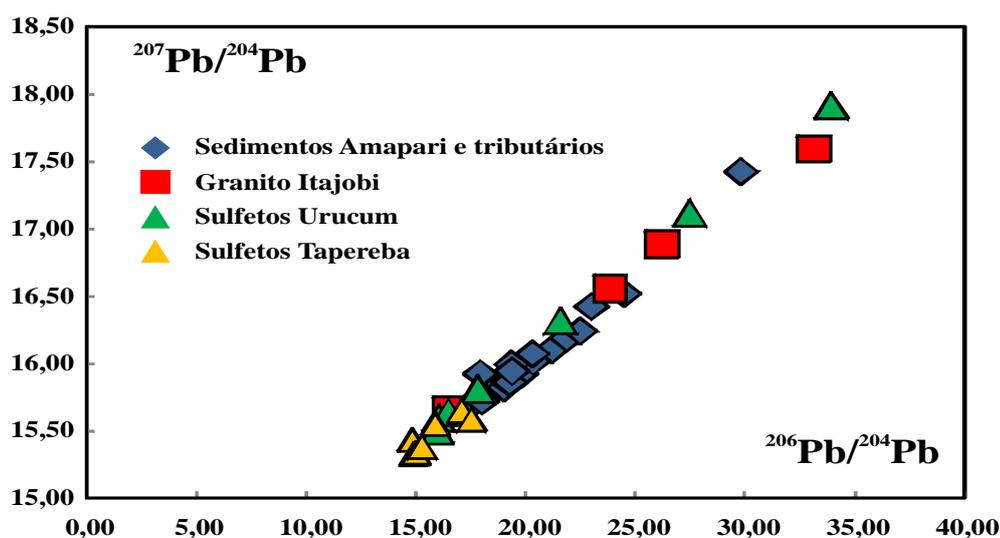


Figura 33: Diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dos sedimentos do rio Amapari e tributários junto com os resultados obtidos por Borges *et al.* (2002), Malato (2002) e Galarza *et al.* (2006). Os pontos mais radiogênicos do granito Itajobi (LM95 e LM85, Tabela 9) não foram incluídos no diagrama.

10.4 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS

Os teores de metais pesados para praticamente todas as amostras ficaram muito acima dos valores de *background* estabelecidos pela EPA e indicados na tabela de valores SQiRTs da NOAA (Tabela 10), como no caso do Pb, cujas concentrações estão sempre superiores aos valores de *background* tanto nos sedimentos do rio Amapari como dos tributários. Para o Cr, Zn e Ni, apenas algumas amostras tiveram valores próximos ao *background*. O Cu e o As tiveram um número maior de amostras que forneceram valores dentro daqueles considerados para o *background*, mas o resto das amostras apresentou valores muito mais elevados. No caso do Cd, não foi possível avaliar devido aos teores baixos próximos ao limite de detecção do equipamento utilizado para as determinações.

Apesar dos teores muito acima do *background* indicarem anomalia de metais pesados, a distribuição geográfica desses teores nos sedimentos do rio Amapari e seus tributários sugere que as variações observadas e os altos teores encontrados na maioria das amostras sejam resultado de processos naturais de alteração das unidades geológicas regionais, sendo parte das mesmas aquelas hospedeiras das principais mineralizações. O fato dos tributários da margem direita do rio Amapari apresentarem teores na mesma ordem de grandeza que as amostras do rio Amapari também favorece uma origem natural para a concentração elevada de metais. Para consolidar essa proposta, foram comparados os valores obtidos de metais pesados em sedimentos do rio Amapari e seus tributários com os valores obtidos no rio William na área de influência direta das mineradoras de Au e Fe da Serra do navio (Matta 2008).

Os valores encontrados para Pb, As, Cr e Zn no presente trabalho estão geralmente muito acima dos valores do rio William (Tabela 10). Por exemplo, no caso do Pb o valor máximo encontrado nos sedimentos do rio William é de $32,2 \text{ mg kg}^{-1}$, menor que todas as amostras de sedimentos do rio Amapari e tributários, com teor acima de 35 mg kg^{-1} para este elemento.

Portanto, embora os teores dos metais pesados dos sedimentos do rio Amapari e tributários analisados nesta pesquisa terem sido muito altos, não há evidência clara de contribuição antrópica significativa das atividades de mineração. A distribuição desses metais é relacionada aos processos naturais de erosão, transporte, sedimentação e da dinâmica do rio Amapari e do regime de inundação.

Tabela 10: Comparação da variação das concentrações dos metais pesados nas amostras de sedimento do rio Amapari e tributários com os valores de *background* e nas amostras de sedimentos superficiais do rio William (Matta 2008).

VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS NA FRAÇÃO FINA DOS SEDIMENTOS						
ELEMENTO	<i>BACKGROUND</i> ¹	Rio Amapari e Desembocadura de Igarapés desse rio	Rio Cachorrinho	Rio Cupixi	Igarapé Cupixizinho	Rio William ²
Pb (mg kg ⁻¹)	4,0-17	38,1-97,7	43,5-82,2	35,7-66,8	38,5-79,2	8,3 - 32,2
Mn (mg kg ⁻¹)	400	167 - >10000	201-2373	438 - >10000	534 - >10000	916 - 4209
Ni (mg kg ⁻¹)	9,9	3,8-200,2	8,5-137,9	23,7-166,7	31,8-237,4	na ³
Zn (mg kg ⁻¹)	7,0-38	14-264	28-148	52-165	52-209	0 - 4,02
Cu (mg kg ⁻¹)	10,0-25	5,3-226,2	9,1-108,2	11,8-72,1	12,1-160,8	na ³
As (mg kg ⁻¹)	1,1	0,0-1095	0,0-274	0,0-498	0,0-807	< ld ⁴
Cr (mg kg ⁻¹)	7,0-13	10-197	24-240	82-212	107-230	1,79 - 8,42
Cd (mg kg ⁻¹)	0,1-0,3	0,0-2,3	0,3-1,2	0,7-1,4	1,9-2,0	< ld ⁴ (0,18)
Al (%)	0,26	1,13-10,83	6,47-9,36	5,38-10,30	5,68-9,78	0,06 - 0,144
Fe (%)	0,99-1,8	0,53-9,23	0,54-9,67	1,27-6,02	1,5-8,81	0,26 - 0,80

(1) Os valores de background são segundo a NOAA (2008).

(2) Os valores do rio William foram obtidos por Matta (2008).

(3) Não analisado.

(4) Limite de detecção.

11 CONCLUSÕES

Os resultados geoquímicos mostraram que todos os metais pesados se comportaram de forma similar e são enriquecidos nas mesmas amostras indicando que os sedimentos sofreram os mesmos processos de enriquecimento para todos os metais investigados, com exceção do cádmio que teve um comportamento diferente, devido aos baixos teores de Cd, em relação aos outros metais pesados, encontrados tanto nos sedimentos do rio Amapari quanto nos tributários. Não foi possível evidenciar nenhuma relação entre granulometria e teores de metais pesados. Portanto, a quantidade de argilas presente no sedimento não parece ter sido preponderante nas concentrações dos metais pesados, ao contrário do que ocorre geralmente em sedimentos de fundo. Não foram observadas variações na composição mineralógica entre fração fina e fração superior a 62 μm , o que justifica a similaridade das composições químicas entre essas frações. Em ambas, a mesma paragênese formada por quartzo, caulinita, gibbsita e muscovita foi identificada. Alguns outros minerais foram encontrados em algumas das amostras, os quais devem representar relíquias das paragêneses primárias (anatásio, rutilo, microclínio, etc.) Esses minerais não influenciaram as concentrações dos metais pesados investigados. Os metais pesados apresentaram uma correlação melhor com o Fe do que com o Al, corroborando o papel secundário dos argilominerais na concentração desses metais. Apesar de não terem sido detectados minerais de Fe nas amostras, os metais pesados devem estar associados à óxidos-hidróxidos de Fe, na forma de composto amorfo e mal cristalizado. Em relação às concentrações de U e Th, esses elementos se comportaram de forma similar aos metais pesados tanto na amostra total como na fração fina, com poucas exceções. Assim como para os outros metais, não existe uma correlação entre composição mineralógica e composição química.

A boa correlação entre a razão U/Pb e a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ indicou que não houve fracionamento entre U e Pb nos sedimentos e que, portanto, os minerais acessórios que condicionam o comportamento desses elementos não foram destruídos durante o processo de erosão-transporte-sedimentação e constituem ainda a paragênese original das rochas fontes.

As variações da assinatura isotópica de Pb nos sedimentos refletiram novamente a heterogeneidade dos sedimentos. Contudo, foi possível construir isócronas no diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que definiram sistematicamente idades paleoproterozóicas, em torno de 2,0 Ga (rio Amapari: 1964 ± 88 Ma, mswd = 1,6), indicando que os sedimentos são provenientes essencialmente das unidades supracrustais paleoproterozóicas (metasedimentos e rochas máficas) e dos granitóides associados. A similaridade das assinaturas isotópicas dos

sedimentos com aquelas dos sulfetos das zonas mineralizadas indica que essas últimas contribuíram significativamente para o enriquecimento em metais dos sedimentos. Apesar de aflorar em extensos locais no percurso do rio Amapari e tributários, o embasamento arqueano, não contribui significativamente como fonte dos sedimentos.

Em termos de distribuição geográfica, as concentrações de metais variaram de forma bastante significativa, porém aleatória nos diversos pontos de amostragem do rio Amapari. Praticamente todas as amostras analisadas apresentaram valores de metais pesados muito acima dos valores de *background* obtidos da NOAA (2008). Esses valores muito acima do *background* poderiam indicar anomalia de metais, porém a distribuição dos teores dos metais é muito variada sem padrão de concentração indicando, dessa forma, que não há homogeneização na escala da bacia de drenagem e mostrando que as concentrações provavelmente refletem as variações de rochas fontes naturalmente enriquecidas em metais. Portanto, qualquer que sejam os processos que levaram a essa distribuição, os mesmos são provavelmente naturais. Não foi identificada nenhuma correlação entre a localização dos pontos em relação às áreas com atividades de mineração e os teores dos elementos. O fato das unidades geológicas portadoras dessas mineralizações localizarem-se preferencialmente nas serras e nas partes altas assim como o fato da bacia de drenagem do rio Amapari constituir um sistema relativamente fechado favorecendo esses processos de concentração natural dos metais nos sedimentos. Portanto, os altos teores encontrados em alguns pontos não podem ser atribuídos a essas atividades de mineração e sim ao fato da área apresentar um enriquecimento natural de metais devido às mineralizações existentes na região. A comparação dos teores de metais pesados do rio Amapari e seus tributários com aqueles determinados por outros autores em sedimentos de fundos próximos aos depósitos de Fe (Anglo Ferrous) e de Au (MPBA) da Serra do Navio – Pedra Branca de Amapari confirma essa hipótese.

REFERÊNCIAS

- Aily C., 2002. Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Master Dissertation. Instituto de Geociências, USP-São Paulo. 76p.
- Allègre C.J. 2008. *Isotope Geology*. Cambridge University Press. 512pp.
- Alloway B.J. 1990. *Heavy metals in soils*. Blackie and Son Ltda, New York, 332pp.
- Alloway B.J. 1995. *Heavy metals in soils*. London: Blackie A e P. 368pp.
- Alloway B.J. & Ayres D.C. 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Chapman and Hall: New York. 382pp.
- Andrade M.M.N. 2003. Geocronologia Sm-Nd do Anfibolito Itajobi, Distrito de Amapari, Serra do Navio, Região Central do Amapá. Implicações geodinâmicas e Metalogenéticas. Relatório de Iniciação Científica. PIBIC-UFGA. Belém.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. 1999. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for lead. Atlanta. 587p. (Public Health Service).
- Avelar V.G. 2002. Geocronologia Pb-Pb em Zircão e Sm-Nd Rocha Total da Porção Centro-Norte do Estado do Amapá-Brasil: Implicações para a Evolução Geodinâmica do Setor Oriental do Escudo das Guianas. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 231p.
- Avelar V.G., Lafon J.M., Delor C., Guerrot C., Lahondère D. 2003. Archean crustal remnants in the easternmost part of the Guyana Shield: Pb-Pb and Sm-Nd geochronological evidence for Mesoarchean versus Neoarchean signatures. *Geologie de la France, França*, **2-3-4**: 83-100.
- AWWA - American Water Works Association. 1999. *Water Quality and Treatment. A handbook of community water supplies*. 5ª (ed.). McGraw-Hill, New York, NY. 1233pp.
- Bacon J.R. 2002. Isotopic characterisation of lead deposited 1989–2001 at two upland Scottish locations. *J Environ Monit*; **4**:291–299.
- Baird C. 1995. *Environmental chemistry*. New York, W. H. Ferman and Company. 484pp.
- Baker D.E. & Senft J.P. 1995. Copper. In: B.J. Alloway. *Heavy metals in soils*. 2ª (ed.). New York: John Wiley, p.: 179-202.
- Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews* **65**: 141–194.
- Barbour A.P. 1966. Nota sobre a lateritização e sua consequência no relevo do Território do Amapá. *Soc. Bras. Geol. Bol.* **15(2)**: 5-31.

- Barreto C.J.S., Lafon J.M., Costa L.T.R. 2010. Caracterização geoquímica e geocronologia Pb-Pb em zircão do magmatismo riaciano na região central do Amapá, sudeste do Escudo das Guianas. *In: SBG. 45º Cong. Bras. Geol. Anais*, p. 53.
- Barros M.A.S.D. & Sousa Aguiar E.F. 2001. *O elemento Cromo e suas características. In:_____ . O cromo em sistemas aquáticos*. Madri, **1**: 1-10.
- Berton R.S. 1992. *Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS*, Piracicaba, p.: 20.
- Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Gonçalves J.H., Baars F.J., Delgado I.D.M., Abram M.B., Neto R. L., Matos G.M.M.D., Santos J. O. S. 2001. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Sistema de Informações Geográficas – SIG. Brasília, CPRM, Mapas na escala 1:2.500.000.
- Bollhöfer A. & Rosman K.J.R. 2001. Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**: 1727–1740.
- Borges A.A.S, Lafon J.M., Villas R.N.N., 2002. Magmatismo Tardi-Transamazônico na Serra do Navio, região central do Amapá: evidências geocronológicas. *In: XLI Cong. Bras. Geol. Anais*, p. 435.
- Bowen H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. London, Academic Press. 333pp.
- Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. 2006. *Documento base de construção e revisão da Portaria n.º 36/MS/1990/Brasília*. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/documento_base_portaria36_1990.pdf>. Acessado em 03 fev 2008.
- Brasil. Ministério dos Transportes. 2011. *Mapa do estado do Amapá*. Disponível em: <<http://www2.transportes.gov.br/bit/estados/Port/ap.htm>> Acessado em 04 jan 2011.
- Callender E. 2011. Heavy metals in the environment – historical trends. *In: H.D. Holland & K.K. Turekian (eds.) Radioactive Geochronometry*. p.: 463-499.
- Carravilla A. 2006. Correio Braziliense. Disponível em: <http://www.afen.org.br/noticias_conteudo.php?id=71>. Acessado em 21 jan 2009.
- Carvalho J.M.A., Faraco M.T.L., Klein E.L. 1995. *Carta geoquímico-metalogenética do ouro no Amapá/NW do Pará: nota explicativa*. Belém, PA: CPRM/SGB. 1 mapa. Escala 1:500.000. 4p.
- Casarini D.C.P. 2000. Proposta de valores de referência de qualidade e intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. *In: Seminário internacional sobre qualidade de solos e águas subterrâneas, 2. Anais*. São Paulo: CETESB, 165p.

- CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. 1999. Canadian water quality guidelines for the protection of agricultural water uses: Carbofuran. *In: Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, 3p.*
- Cempel M. & Nickel G. 2006. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology, *Polish J. of Environ. Stud.* **15**: 375-382.
- Chale F.M.M. 2002. Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from Lake Tangayika. *The Sciences of the Total Environment*, **299**:115-121.
- Coale K.H. & Bruland K.W. 1988. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnol Oceanogr* **33**:1084-1101.
- Cornell R.M. & Schwetmann U. 1996. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. Weinheim, VCH. 573pp.
- CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. 2004. (Macapá-AP). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo 1:1.000.000,00 - Folha NA.22. Sistema de Informações Geográficas – SIG. CD-ROM.
- Crock J.G., Severson R.C., Gough L.P. 1992. Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge Alaska. *Water, Air, and Soil Pollution, Netherlands* **63**: 253-271.
- Davies-Colley R.J., Nelson P.O., Williamson K.J. 1985. Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Mar Chem* **16**:173-186.
- Deckart K., Féraud G., Bertrand H. 1997. Age of Jurassic continental tholeiites of French Guyana, Surinam and Guinea: Implications for the initial opening of the Central Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. **150**: 205-220.
- Delor C., Lahondère D., Egal E., Lafon J.M, Cocherie A., Guerrot C., Rossi P., Trufert C., Theveniaut H., Phillips D., Avelar V.G. 2003a. Transamazonian crustal growth and reworking as revealed by the 1:500,000-scale geological map of French Guiana (2nd edition). *Géologie de la France*, **2-3-4**:5-57.
- Delor C., Roeber E.W.F., Lafon J.M., Lahondère D., Rossi P., Cocherie A., Guerrot C., Potrel, A. 2003b. The Bakhuis ultrahigh-temperature granulite belt (Suriname): II. Implications for late the Transamazonian crustal stretching in a revised Guiana Shield framework. *Géologie de la France*, **2-3-4**:207-230.
- Duarte R.G. 1997. Coleta e tratamento de resíduos líquidos de pequenas comunidades. *In: SBES Cong. Bras. Eng. Sanit, 9, Belo Horizonte, Anais*, p. 72-77.
- Erel Y., Dubowski Y., Halicz L., Erez J., Kaufman A. 2001. Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the sea of Galilee. *Environ Sci Technol*, **35**:292–9.
- Esteves F.A. 1998. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência, FINEP. 575pp.

- Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J. 2006. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination instream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ Pollut*, **142**:409–17.
- Farmer J.G., Eades L.J., Graham M.C., Bacon J.R. 2000. The changing nature of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ - isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulates, pine needles and leaded gasoline in Scotland, 1982–1998. *J Environ Monit*, **2**:49–57.
- Faure G. & Mensing T.M. 2005. *Isotopes. Principles and Applications*. 3^a (ed.). John Wiley Ed. New York, 897pp.
- Ferguson J.E. 1989. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Oxford: Pergamon Press. 614pp.
- Figueiredo B.R. 1990. *Minérios e Ambiente*. Campinas, SP. Editora da Unicamp. 401pp.
- Folk R.L. 1974. *Petrology of sedimentary rocks*. Hemphill, Texas, 182pp.
- Forstner U. 1987. *Applied environment geochemistry*. London: Academic Press Inc. p.: 395-419.
- Galarza M.A.T., Lafon J.M., Macambira M.J.B. 2006. Idades Pb-Pb das mineralizações auríferas dos depósitos Amapari (Amapá), Igarapé Bahia (Carajás) e Mamão (Rio Maria), Amazônia Oriental. *In: SBG, Simp. Geol. da Amazônia, 9, Anais*, CD-ROM.
- Gale N.H. 1996. A new method for extraction and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis. *Analytica Chemical*. **332**: 1-8.
- Galuszka A. 2007a. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*. **52**: 861-870.
- Galuszka A. 2007b. Different approaches in using and understanding the term “Geochemical Background”- practical implications for environmental studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**: 389-395.
- GEOMORFOLOGIA e Relevo – Amapá. *Jornal Informativo Diário AmbienteBrasil*, 12 jan. de 2007. Disponível: em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./estadual/index.html&conteudo=./estadual/ap4.html>>. Acessado em 10 ago 2007.
- Geraldes M.C., Dias A.P., Babinski M., Mansur K., Valeriano, C.M. 2007. Estudos de isótopos de Pb para caracterização de contaminantes na agricultura: o exemplo da bacia do rio São Domingos no norte do estado do rio de Janeiro. *In: Cong. Bras. de Geoq. Atibaia-SP. Anais*, CD-ROM.
- Gerritse R.G. & Driel W.V. 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperature soils. *J Environ Qual* **13**(2):197-204.
- Gibbs A.K. & Olszewski W.J. 1982. Zircon U-Pb ages of Guyana greenstone-gneiss terrane. *Precambrian Research*, **17**: 199-214.

- Gioia S.M.C.L. 2004. Caracterização da assinatura isotópica do Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia-Go. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília – UnB, Brasília, DF. 146p.
- Gioia S.M.C.L., Pimentel M.M., Tessler M., Dantas E.L., Campos J.E.G., Guimarães E.M., Maruoka M.T.S., Nascimento E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília - central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**: 125-142.
- Greenwood N.N. & Earnshaw A. 1989. *Chemistry of the Elements*. Leeds:University of Leeds. Department of Inorganic and Structural Chemistry. Oxford: Pergamon Press England. 1542pp.
- Gruau G., Martin H., Leveque B., Capdevilla R. 1985. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of Lower Proterozoic granite-greenstone terrains in French Guyane, South America. *Precambrian Research*, **30**: 63-80.
- Harrison F.L. & Bishop D.J. 1984. *A review of the impact of copper released into freshwater environments*. U.S. Nuclear Regulatory Commission. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory. NUREG/CR. 3478pp.
- Heinrichs H., Schultz-Dobrick B., Wedepohl K. H. 1980. Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. *Geoch Cosmoch Acta*, **44**:1519-1532.
- Hem J.D. 1970. *Study and interpretation of chemical characteristics of natural water*. U.S. Geology Survey Water supply, V. S. Government Printing office, Washington. 2254pp.
- Horbe A.M.C & Trindade I.R. 2009. Química, isotópos de Pb e proveniência de sedimentos do rio Solimões. *Rev. Bras. Geoc.* **39(4)**: 635-646.
- Huheey J.E., Keiter E.A., Keite R.L. 1993. *Inorganic chemistry, principles of structure and reactivity*. 4ª (ed.). Harper Collins College Publishers. 964pp.
- Jaworski J.F., Niagru J., Dennt P., Hart B.T., Lasheen M.R., Subramanian V., Wong M.H. 1987. Lead. In: T. C. Hutchinson & K. M. Meema (eds.) *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*, p.: 3-16.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H. 1992. *Trace elements in soils and plants*. 2ª (ed.) Boca Raton: CRC Press. 365pp.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H. 2000. *Trace elements in soils and plants*. 4ª (ed.) Boca Raton, CRC Press. 331pp.
- Kennish M.J. 1998. Trace metal-sediment dynamics in estuaries: Pollution assessment. *Rev Environ Contam Toxicol.* **155**:69-110.
- Kiekens L. 1990. Zinc. In: B.J. Alloway (ed.) *Heavy metals in soils*. Glasgow: Blackie and Son, p.: 261-277.
- Krauskopf K.B. 1972. *Introdução à geoquímica*. São Paulo: EDUSP, 1, Polígono, 294pp.

- Kurkjian R., Dunlap C., Flegal A.R. 2004. Long-range downstream effects of urban runoff and acid mine drainage in the Debed River, Armenia: insights from lead isotope modeling. *Applied Geochemistry* **19**: 1567–1580.
- Lafon J.M., Rodrigues E., Scheller T. 1993. Geocronologia Pb-Pb em feldspatos e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicações. *In: SBGq. Cong. Bras. Geol.*, 4, *Resumo Expandido*, p. 242-244.
- Lafon J.M., Tavares R.P.S., Tassinari C.C.G., Barros C.E.M. 2008a. Idade, caracterização geoquímica e isótopos de Nd dos anfibolitos do Grupo Vila Nova e granitóides associados na Serra do Navio, borda norte do Bloco Arqueano Amapá: Implicações geodinâmicas. *In: SBG, Congr. Bras. Geol.*, 44, *Anais*, p.59.
- Lafon J.M., Nascimento S.M., Correa J.A.M., Babinski M., Dias F.F., Taddei M.H.T. 2008b. Heavy metal distribution, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signature and ^{210}Pb geochronology of bottom sediments from the Guamá river and Guajará bay, Belém PA - Brazil. *In: VI South American Symposium on Isotope Geology, Bariloche, Argentina. Extended abstracts volume. CD-ROM.*
- Langmuir D. & Herman J.S. 1980. *The mobility of thorium in natural waters at low temperatures*. *Geoch. Cosmoc. Acta*, **44**:1753-66.
- Lee J.D. 1999. *Química inorgânica*. São Paulo, Editora Edgrad Blücher, 527pp.
- Long L. 1999. Lead isotopes. *In: Marshall C.P. & Fairbridge R.W. editors. Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers. 712pp.
- Lopes N.P., Queiroz M.E.L.R. de., Neves A.A. 2002. *Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo*, 25, *Química nova*, p.: 544-547.
- Ludwig K.R. 2004. User's manual for ISOPLOT/EX: a geochronological toolkit for microsoft excel (version 3.1). Berkeley geochronology center. Special publication 4, 71p.
- Mackenzie A.B. & Pulford I.D. 2002. Investigation of metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Appl Geochem*; **17**:1093–103.
- Malato M.B.T. 2002. Estudo isotópico Pb-Pb do depósito aurífero do distrito de Amapará, região central do Amapá. Relatório de Iniciação Científica. UFPA. Belém. 8p.
- Malavolta E. 1994. *Fertilizantes e impactos ambientais: micronutrientes e metais pesados*. São Paulo: Produquímica. 153p.
- Marguí E., Iglesias M., Queralt I., Hidalgo M. 2007. Precise and accurate determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their source. *Talanta* **73**: 700–709.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. 2000. *Geochemical background - can we calculate it?*. *Environmental Geology*, 39, p.: 990-1000.

- Matta M.A.S. 2008. Estudos técnicos da qualidade ambiental dos recursos hídricos na região de Serra do Navio e Pedra Branca do Amapari, com vistas a avaliar a situação atual e os riscos de implantação dos projetos de Mineração das empresas MPBA e MMX. Relatório Técnico de Consultoria. 118p.
- Mattiazzo-Prezotto M.E. 1994. Comportamento de Cu, Cd, Cr, Ni e Zn adicionados à solos de clima tropical em diferentes valores de pH. Tese de Livre Docência, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba. 197p.
- McGrath S.P. & Smith S. Nickel. 1990. *In: Alloway. B.J. 1990. Heavy metals in soils.* New York: John Wiley, p.125-150.
- McLean J.E. & Bledsoe B.E. 1992. *Behavior of Metals in Soils.* United States Environmental Protection Agency-USEPA (EPA). Ground Water Issue. 25pp.
- McReath I. & Faraco M.T.L. 2006. Paleoproterozoic Greenstone-Granite Belts in Northern Brazil and the Former Guyana Shield-West African Craton Province. *Rev. Inst. Geoc., 5(2):49-63.*
- Melo L.V., Villas R.N.N., Faraco M.T.L., Soares J.W. 2003. Geological setting and mineralization fluids of the Amapari gold deposit, Amapa State, Brazil. *Géologie de la France, 2-3-4:243-255.*
- Monna F., Hamer K., Lévêque J., Sauer M. 2000. Lead isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *J Geochem Explor; 68:201-210.*
- Montalvão R.M.G & Tassinari C.C.G. 1984. Geocronologia Pré-Cambriana do Território Federal do Amapá (Brasil). *In: SBG, Simp. Geol. da Amazônia, 2, Manaus, Atas, p.54-57.*
- Montalvão R.M.G. 1985. Petrologia das Rochas Máfico-ultramáficas do Supergrupo Vila Nova (Greenstone belt) e Grupo Parima (Greenstone belt) e encraves na região do Parima. *In: SBG, Simp. Geol. Amazônia, 2. Anais, p.110-123.*
- Moore J.W. & Romamoorthy S. 1984. *Heavy metal in natural waters.* New York: Springer-Verlag, 268p.
- Moore D.M. & Reynolds Jr.R.C. 1997. *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.* 2.ed. New York, Oxford University Press, 378p.
- Moraes R.P., Figueiredo B.R., Lafon J.M. 2004. Pb Isotopic tracing of metal pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae, 1(1):19-26.*
- Moura C.A.V., Gaudette H.E., Carvalho M.C., Morales G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém-PA. *Terrae, 1(1):16-25.*
- Mundell J.A, Hill, K.R., Weaver J.W.I. 1989. In situ case history: Leachable lead required precipitation immobilization. *Hazardous Waste Management In: ATSDR 1999. p. 23-27.*

- Murkherjee A.B. 1998. Chromium in the environment of Finland. *The Science of the Total Environment*, **217**:9-19.
- Nascimento S.M. 2007. Caracterização da Assinatura Isotópica de Pb Atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da Baía do Guajará (Bélem-Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 104p.
- NATRONTEC. 2007. Estudo de Impacto Ambiental do Projeto Ferro Amapá – MMX Amapá Mineração Ltda. Natrontec: Rio de Janeiro. 90p.
- NOAA - NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. 2008. Environmental Agency Protection–EPA. Screening quick reference tables. Disponível em: http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf. Acessado em 12 jul 2009.
- Nomade S., Knight K. B., Beutel E., Renne P.R., Verati C., Féraud G., Marzoli A., Youbi N., H. Bertrand. 2007. Chronology of the Central Atlantic Magmatic Province: Implications for the Central Atlantic rifting processes and the Triassic–Jurassic biotic crisis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. **244**:326–344.
- Nriagu J.O. 1988. *A Silent epidemic of environmental metal poisoning*. Environmental Pollution, 50, Oxford, p.: 139-161.
- Oliveira E.C. 2002. *Implantação do método Sm-Nd em minerais. Aplicações em domínios metamórficos*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará.
- Oliveira P. 2008. *Urânio era contrabandeado*. Disponível em: <<http://www.portalorm.com.br/oliberal/interna/default.asp?modulo=247&codigo=326593>>. Acessado em 25 jan 2009.
- Oliveira J.M. 2009. *Urânio fonte de energia*. Disponível em: <http://www.scribd.com/doc/14168532/Uranio-Fonte-de-Energiareanalizado>. Acessado em 25 jan 2009.
- Olson K.W. & Skogerboe R.K. 1975. *Identification of soil lead compounds from automotive sources*. Environmental Science and Technology **9**:227-230.
- Patterson C.C. 1965. *Contaminated natural environments of man*. Archives for Environmental Health, **11**:230-237.
- Petit D., Mennessier J.P., Lamberts L. 1984. Stable lead isotopes in pond sediments as tracer of past and present atmospheric lead pollution in Belgium. *Atmospheric Environment*, **18**:1189-1193.
- Pigozzo A.T.J., Gobbi M.A., Scapim C.A., Lenzi E. Junior J.L., Breda C.C. 2004. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. *Acta Scientiarum: Agronomy*. **26**:443-451p.

- Pimentel M.M., Spier C.A., Ferreira F.C.F. 2002. Estudo Sm-Nd do Complexo Máfico-Ultramáfico Bacuri, Amapá: Idade da intrusão, metamorfismo e natureza do magma original. *Rev. Bras. Geoc.* **32**:371-376.
- PLCUT - Projeto Levantamento e Classificação do Uso da Terra. 2004. Disponível em: ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursosnaturais/usodaterra/usoterra_AP.pdf. (Relatório Técnico). Acessado em 16 ago 2007.
- Plumlee G.S. 1999. The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee G.S., Logsdon J.J. (eds.) *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A, Processes, Techniques, and Health Issues*. Society of Economic Geologists Reviews in Economic Geology, **6**:71-116.
- POLÍCIA Federal no Amapá apreende minério extraído ilegalmente. *Jornal Informativo Diário Ambientebrasil*, 25 ago. 2004. Disponível em: <<http://noticias.ambientebrasil.com.br/noticia/?id=15802>>. Acessado em 05 jan 2009.
- PROVAM - Programa de Desenvolvimento Integrado do Vale do Araguari, Estado do Amapá. 1990. Recursos hídricos e clima. Estudos Básicos: Recursos Naturais e Sócio-Economia. Belém: SUDAM/OEA. 189p.
- Rabelo B.V., Pinto A.C., Simas A.P.S.C., Tardin A.T., Fernandes A.V., Souza C.B., Monteiro E.M.P.B., Facundes F.S., Ávila J.E.S., Souza J.S.A., Guedes L.A.C., Penha O.A.A., Melo R.M.S., Gibson V.M. 2008. Macrodiagnóstico do Estado do Amapá: primeira aproximação do ZEE. 3. ed. rev. ampl. IEPA. 139p.
- Raij B.V. 1991. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba: Agronômica Ceres, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potássia e do Fosfato, 343p.
- Reimann C. & Garret R.G. 2005. Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment*, **350**:12-27.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, **346**:1-16.
- Ricci P.S.F., Carvalho J.M.A., Rosa-Costa L.T., Klein E.L., Vasquez M.L., Vale A.G., Macambira E.M.B., Araújo O. J.B. 2001. *Geologia e Recursos Minerais do projeto RENCA- Fase I*. CPRM. In: Simp. Geol. da Amazônia, 7, Atas, CD-ROM.
- Rodrigues A.S. de L. & Júnior H.A.N. 2009. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto*, **62(2)**: 155-165.
- Rogers J.J.W. & Adams J.A.S. 1969. Thorium. In: K.H. Wedepohl (ed.). *Handbook of Geochemistry*, 4, Springer-Verlag, 90p.
- Rosa-Costa L.T., Ricci P.S.F., Lafon J.M., Vasquez M.L., Carvalho J.M.A., Klein E.L., Macambira E.M.B. 2003. Geology and geochronology of Archean and Paleoproterozoic domains of the southeastern Amapá and northwestern Pará, Brazil-southeastern Guiana Shield. *Géologie de la France*, **2-3-4**:101-120.

- Rosa-Costa L.T. 2006. Geocronologia $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, Sm-Nd, U-Th-Pb e $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ do segmento sudeste do Escudo das Guianas: evolução crustal e termocronologia do evento transamazônico. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 235p.
- Rosa-Costa L.T., Lafon J.M., Silva C.M.G. 2008. Novas evidências de crosta arqueana no sudeste do Escudo das Guianas: delimitação da borda norte do Bloco Amapá. *In: SBG, Cong. Bras. Geol.*, 44, *Anais*, CD-ROM.
- Roscholt J.N., Zartman R.E., Nkomo I.T. 1973. Lead isotope systematics and uranium depletion in the Granite Mountains, Wyoming. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **84**: 989-1002.
- Salomons W. & Forstner U. 1984. *Metals in the Hydrolocycle*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg. 349p.
- Santos V.F. 2006. Ecossistemas Costeiros Amazônicos: Avaliação de Modificações por Sensoriamento Remoto. Niterói – RJ. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 306p.
- Sato K. & Tassinari C.C.G. 1997. Principais eventos de acreção continental no Cráton Amazônico baseados em idade-modelo Sm–Nd, calculada em evoluções de estágio único e estágio duplo. *In: M.L. Costa & R.S. Angélica (eds.) Contribuições à Geologia da Amazônia*. SBG-NO, p. 91–142.
- Sauve S., McBride M.B., Hendershot W.H. 1997. *Speciation of lead in contaminated soils*. Environmental Pollution, 98, Oxford, p.: 149-155.
- SEMA - SECRETARIA DO ESTADO DO MEIO AMBIENTE. 2008. (Macapá-AP). Mapa do rio Amapari com a identificação dos pontos de coleta e das atividades de mineração. Divisão de Geoprocessamento, escala 1:100.000.
- Scarpelli W., Silva A.R., Marotta C.A. 1963. Contribuição ao estudo dos protominérios de manganês do distrito de Serra do Navio, Território Federal do Amapá. *Rev. Bras. Geoc.*, **12**: 1-2.
- Schropp S.J., Lewis F.G., Windom H.L., Ryan J.D., Calder F.D., Burney L.C. 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries*, **13**: 227-235.
- Silva B.C.E. 2001. *Balanço Mineral Brasileiro 2001 (Chumbo)*. DNPM-BA. 19p.
- Silva A.P., Asmus C.I.R.F., Filhote M.I.F., Rego M.P.C.M.A., Câmara V.M., Coeli C.M., Buosi D., Alonzo H. Meneghelli G., Faial K.R.F., Lima S.R.M., Silva F.T.N., Silva A.N. 2003. Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados no município de santo amaro da purificação, Bahia. *Resumo Executivo*. 84p.
- Smith L.A., Means J.L., Chen A., Alleman B., Chapman C.C., Tixier J.S., Brauning S.E., Gavaskar A.R., Royer M.D. 1995. Remedial options for metals-contaminated sites. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 221p.

- Steiger R.H. & Jäger E. 1977. Subcommission on geochronology convention on the use of decay constants in geo and cosmochronology. *Earth Planei Sei. Lett.* **36**:359-362.
- Tassinari C.C.G., & Macambira M.J.B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes* **22**:174–182.
- Tassinari C.C.G., Bettencourt J.S., Geraldés M.C., Macambira M.J.B., Lafon J.M. 2000. The Amazonian Craton. *In*: U.G. Cordani, E.J. Milani, A.T. Filho, D.A. Campos (eds.) *Tectonic Evolution of South America*, p. 41–95.
- Tavares R.P.S. 2009. Granitóides e anfibolitos da Serra do Navio, borda norte do bloco arqueano Amapá: Caracterização petrográfica e geoquímica, geocronologia Pb-Pb em Zircão e isótopos de Nd. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 114p.
- Tobias F.J., Bech J., Algarra P.S. 1997a. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Science of the Total Environment*, **206**:255-265.
- Tobias F.J., Bech J., Algarra P.S. 1997b. Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution, Netherlands*, **100**:63-78.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency (EPA). 1986. *Air quality criteria for lead*. Research Triangle Park, NC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office. EPA 600/8-83-028F. 272pp.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency (EPA). 2007. *Aquatic life ambient freshwater quality criteria - copper*. U.S. Revision. Environmental Protection Agency. EPA-822-R-07-001. 204pp.
- Vanderhaege O., Ledru P., Thiéblemont D., Egal E., Cocherie A., Tegye M., Milési J.J. 1998. Contrasting mechanism of crustal growth Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guyana. *Precambrian Research* **92**: 165–193.
- Veysseyre A.M., Bollhöfer A.F., Rosman K.J.R., Ferrari C.P., Boutron C.F. 2001. Tracing the origin of pollution in French Alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ Sci Technol*, **35**:4463–4469.
- Wang H.K. 1994. Research methodology for determining background levels of trace elements in Chinese soils. *Environmental Geochemistry and Health, special issue, Amsterdam*, **1**:397-413.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANISATION. 1992. *Cadmium International Programme on Chemical Safety (IPCS) Monograph*. (Environmental Health Criteria 134). Geneva. 280pp.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1998. *Copper*. Environmental health criteria 200. Geneva. Disponível em: <<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/copper/ehc200.htm>>. Acessado em 10 abr 2009.

Windom H.L., Schropp S.J., Caldes F.D., Ryan J.D., Smith Jr.R.G, Burney L.C., Lewis F.G., Rawllnsont C.H. 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science and Technology*, **23**:314-320.