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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 667

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO POR SEDIMENTOS DE CORRENTE DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAPIM-PA: DEFINIÇÃO DE VALORES DE *BASELINE* GEOQUÍMICO E APLICAÇÃO DE ÍNDICES AMBIENTAIS

Dissertação apresentada por:

JULIO RICHARD FURTADO SERRA

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter (UFPA)
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Duarte (SGB)

BELÉM-PARÁ
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S487m Serra, Julio Richard Furtado.

Mapeamento geoquímico por sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Capim-Pa: definição de valores de baseline geoquímico e aplicação de índices ambientais / Julio Richard Furtado Serra. — 2025.

xii, 98 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter
Coorientador(a): Prof. Dr. Eduardo Duarte Marques

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2025.

1. Geoquímica de sedimentos. 2. Qualidade ambiental. 3. Elementos potencialmente tóxicos. 4. Análise estatística. 5. Pará. I. Título.

CDD 551.9

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

MAPEAMENTO GEOQUÍMICO POR SEDIMENTOS DE CORRENTE DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAPIM, MA-PA: DEFINIÇÃO DE VALORES DE *BASELINE* GEOQUÍMICO E APLICAÇÃO DE ÍNDICES AMBIENTAIS

Dissertação apresentada por:

JULIO RICHARD FURTADO SERRA

Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA e Linha de Pesquisa Geologia Marinha e Costeira

Data de Aprovação: 16 / 01 / 2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vinícius Tavares Kütter
(Orientador-UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br GABRIEL NEGREIROS SALOMAO
Data: 16/01/2025 20:01:06-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br
Prof. Dr. Gabriel Negreiros Salomão
(Membro – ITV)

Documento assinado digitalmente
gov.br PABLLO HENRIQUE COSTA DOS SANTOS
Data: 19/05/2025 09:35:34-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br
Prof. Dr. Pabllo Henrique Costa dos Santos
(Membro – UFPA)

Dedico esse trabalho à minha familia,
em especial aos meus pais, meus avós,
meu irmão e meus padrinhos
Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha família, em nome dos meus pais, Emilene e Ricardo Serra por serem meus alicerces, meu porto seguro e a minha base durante esse período. O apoio de vocês foi essencial para isso. Devo tudo a vocês!

Ao meu irmão Jhonathan, por sempre estar ouvindo as minhas ideias e nos encorajando a sempre seguir em frente e nunca desistir de nossos sonhos.

Agradecer a minha mãe-avó Maria das Graças por ter colaborado com minha criação e educação, e acima de tudo ser uma pessoa que me deu diversos ensinamentos para a vida. Agradeço aos meus avós Berenice (*in memorian)* e Edivaldo Serra (*in memorian)* que apesar de não estarem mais nesses planos, sempre torceram pelas minhas vitórias.

Gostaria de agradecer também às minhas tias, Elaine e Erika que sempre estiveram ao meu lado e sempre se preocuparam como se eu fosse um filho, ajudaram imensamente na minha criação. Agradeço imensamente aos meus padrinhos Valdelice e Benedito por representarem meus pais e sempre estarem presentes na minha vida. Principalmente nos momentos em que mais precisei.

À Universidade Federal do Pará (UFPA) e ao programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), orgulho em fazer parte da primeira turma de mestrado CAPES 7 do Instituto de Geociências. Grato por toda infraestrutura e por ser a minha casa acadêmica desde a graduação. À coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado. Código de financiamemento 001.

Ao Serviço Geológico do Brasil (SGB) e pesquisadores envolvidos na elaboração, coleta e construção do banco de dados geoquímicos do portal GEOSGB, de onde tive a oportunidade obter os dados da pesquisa e realizar o tratamento das amostras.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Vinicius Tavares Kütter e Prof. Dr. Eduardo Duarte Marques pelo apoio, orientação e dedicação ao longo desta pesquisa. Agradeço pela paciência, pelas discussões construtivas e pela constante disposição em compartilhar seus conhecimentos. Além de orientadores, terem sido amigos e dado todo o suporte necessário.

À prof. Dra. Aline Meiguins por toda sua paciência e disponibilidade para ajudar na construção cartográfica.

Ao Prof. Dr. Gabriel Salomão pelas críticas valiosas para a construção do meu trabalho bem como o ensinamento passado pelos seus artigos. Bem como ao Dr. Alessandro Sabá Leite pelas discussões e disponibilidade para conversas e dicas para a melhoria do trabalho.

Ao Prof. Dr. Pabllo Henrique dos Santos pela interessantes sugestões e reflexões na interpretação dos resultados, obrigado.

Aos meus amigos do PPGG: Adriane Marques, Brenda Cristancho, Julián Perez, Maria Eduarda, Wivian Carvalho e Brenda Barros, se o mestrado foi mais leve devo a vocês. Mas, em especial ao meu amigo Andrés Fernando que sempre me auxíliou e compartilhou diversos momentos de teorias, desesperos e conquistas acadêmicas. Foi muito conhecer um pouco mais da Colômbia com você. *Muchas gracias, amigo!*

Ao Paulo Reis que foi uma das grandes surpresas da minha vida, obrigado por todos os momentos e por ser uma pessoa essencial em minha vida. Obrigado por tudo!

Não posso deixar de agradecer ao Alan Queiroz, Sou muito grato por todos os momentos, conversas e por todo apoio que sempre me deu no âmbito pessoal, emocional e acadêmico, principalmente por "segurar a barra" dos nossos projetos pessoais. Obrigado!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os mapeamentos geoquímicos desempenham um papel fundamental tanto na prospecção mineral quanto nos estudos ambientais. Inicialmente utilizados para identificar anomalias geoquímicas associadas a depósitos minerais, essas pesquisas ganharam relevância no campo da geoquímica ambiental, permitindo monitorar a qualidade de solos, água e sedimentos. O Serviço Geológico do Brasil (SGB), conduz projetos de levantamentos geoquímicos em todo território nacional, um desses projetos realizados entre 2009 e 2012, denominado de "Geoquímica Multiuso" cobriu a área da Bacia Hidrográfica do Rio Capim (BHRC) e gerou um banco de dados de geoquímica de sedimentos de corrente da região. O objetivo desta pesquisa foi utilizar esses dados disponíveis para a elaboração de mapas geoquímicos multielementares e a definição de valores de *baseline* geoquímico em especial para os elementos potencialmente tóxicos. O levantamento incluiu a coleta de 276 amostras de sedimentos de corrente com uma densidade de amostragem de cerca de uma amostra a cada 150 km^2. As amostras foram processadas em laboratório para análise por ICP-OES e ICP-MS com geração de hidretos para Hg. No total, foram analisados 52 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pd, Pb, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr). Para o tratamento estatístico, foram calculados o sumário estatístico juntamente com gráficos *box-plots*, histogramas, curvas de probabilidade normal com os dados log-transformados para a estatística univariada; correlação de *Spearman* na estatística bivariada e a análise fatorial (AF) para definição das associações multielementares na estatística multivariada. Foram aplicados três métodos de cálculo do *baseline* geoquímico (BG), incluindo a Mediana ± 2*Desvio Absoluto Mediano (mMAD), *Tukey's Inner Fence* (TIF) e Percentis (98, 95, 90, 75). Os resultados revelaram importantes tendências de distribuição geoquímica, com destaque para os elementos potencialmente tóxicos. No total 28 elementos (Ag, Al, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) passaram por testes estatísticos mais complexos, no qual 24 elementos não foram testados pois apresentaram ≥30% dos dados abaixo do limite de detecção. As análises de correlação mostraram que existem 7 correlações com valores de significância maiores que 0,65 e 6 correlações aceitáveis com valores acima de 0,575 e menor que 0,65. Se observou que os níveis de Cr excedem os valores estipulados pela resolução nos três métodos analisados Os valores para TIF (73,11 mg kg^{-1}), mMAD (46,76 mg kg^{-1}) e Percentil 98th (43,00 mg kg^{-1}). Na análise por unidade litológica, as anomalias de Cr foram mais expressivas para as rochas siliciclásticas da Formação Barreiras

com os valores de TIF (182,94 mg kg^{-1}), mMAD (90,88 mg kg^{-1}) e Percentis 98th (66,28 mg kg^{-1}), 95th (62,20 mg kg^{-1}), 90th (52,60 mg kg^{-1}) e 75th (40,52 mg kg^{-1}) e nas Coberturas Lateríticas com TIF (81,76 mg kg^{-1}) e mMAD (46.49 mg kg^{-1}). O método mMAD foi considerado o mais conservador e robusto, sem superestimar os valores dos limites superiores. A análise fatorial permitiu obter 7 fatores e junto com a espacialização do *mapa de scores* foi possível identificar as associações geoquímica que em suma representam a influência geológica nesses sedimentos, tendo a influência dos terrenos lateríticos, oxi-hidróxidos de Fe e de rochas clásticas aluminossilicáticas como os principais responsáveis pela distribuição dos elementos. Foram calculados índices geoquímicos e ambientais, como o Fator de Enriquecimento, Fator de Contaminação, Grau de Contaminação Modificado e Índice de Risco ecológico Potencial. Esses índices indicaram que em várias microbacias, há indícios de fontes geológicas, porém indicam principalmente nas áreas norte, oeste e sudoeste da BHRC como as áreas consideradas mais contaminadas. Essas abordagens permitiram a identificação de áreas contaminadas, especialmente relacionadas ao Cr, Cu, Hg, Ni e Pb, cujas concentrações excederam os limites estabelecidos pela resolução CONAMA 454/2012 em vários pontos da bacia, porém é válido ressaltar que a normativa usa os valores de referência para sedimento total, sendo o resultado do presente trabalho superestimado em relação a esta normativa. Porém, o uso de índices ambientais deve ser utilizado com cuidado, pois há limitações que ao serem analisados de modo isolado podem trazer informações não tão condizentes com a realidade local, superestimando ou subestimando dados. É importante destacar que apesar de apresentar maiores concentrações destes elementos, os valores encontrados ainda são inferiores a províncias geoquímicas com mineralizações. Isso indica uma forte influência de processos geoquímicos superficiais na adsorção de Cr, Cu, Ni e outros metais potencialmente tóxicos em óxidos-hidróxidos de ferro. Ademais, o trabalho ratifica o uso do método mMAD como o mais robusto e indicado para definição de *baseline.* E o uso de mapas de distribuição geoquímica dos como uma ferramenta essencial de auxílio a gestão territorial.

Palavras-chave: geoquímica de baixa densidade; qualidade ambiental; elementos potencialmente tóxicos; análise estatística; Pará.

ABSTRACT

Geochemical mapping plays a key role in both mineral prospecting and environmental studies. Initially used to identify geochemical anomalies associated with mineral deposits, these studies have gained relevance in the field of environmental geochemistry, enabling the monitoring of soil, water, and sediment quality. The Geological Survey of Brazil (SGB) conducts geochemical survey projects across the national territory. One such project, carried out between 2009 and 2012, called "Multi-use Geochemistry," covered the Capim River Watershed (CRW) area and generated a geochemical sediment dataset for the region. The objective of this research was to use this available data to create multielemental geochemical maps and define baseline geochemical values, particularly for potentially toxic elements. The survey included the collection of 276 stream sediment samples with a sampling density of approximately one sample every 150 km². The samples were processed in the laboratory for analysis by ICP-OES and ICP-MS with hydride generation for Hg. In total, 52 elements were analyzed (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pd, Pb, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn, and Zr). For statistical treatment, statistical summaries were calculated along with box plots, histograms, and normal probability curves using log-transformed data for univariate statistics; Spearman correlation for bivariate statistics; and factor analysis (FA) to define multielemental associations in multivariate statistics. Three methods were applied to calculate the geochemical baseline (BG), including the Median ± 2*Median Absolute Deviation (mMAD), Tukey's Inner Fence (TIF), and Percentiles (98, 95, 90, 75). The results revealed important geochemical distribution trends, with a particular focus on potentially toxic elements. In total, 28 elements (Ag, Al, Ba, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn, and Zr) underwent more complex statistical tests, while 24 elements were not tested due to ≥30% of the data being below the detection limit. Correlation analyses showed that there were 7 correlations with significance values greater than 0.65 and 6 acceptable correlations with values between 0.575 and 0.65. It was observed that Cr levels exceeded the values stipulated by the resolution in all three methods analyzed: TIF (73.11 $mg.kg^{-1}$), mMAD (46.76 $mg.kg^{-1}$), and 98th Percentile (43.00 $mg.kg^{-1}$). In the lithological unit analysis, Cr anomalies were most pronounced for the siliciclastic rocks of the Barreiras Formation, with TIF (182.94 $mg.kg^{-1}$), mMAD (90.88 $mg.kg^{-1}$), and Percentiles 98th (66.28 $mg.kg^{-1}$), 95th (62.20 $mg.kg^{-1}$), 90th (52.60 $mg.kg^{-1}$), and 75th (40.52 $mg.kg^{-1}$), as well as in Lateritic Covers with TIF (81.76

mg.kg^{-1}) and mMAD (46.49 mg.kg^{-1}). The mMAD method was considered the most conservative and robust, without overestimating the upper limit values. Factor analysis allowed the identification of 7 factors, and along with the spatial mapping of the scores, it was possible to identify the geochemical associations, which primarily reflect the geological influence in these sediments, with lateritic terrains, iron oxyhydroxides, and aluminossilicatic clastic rocks being the main factors responsible for the distribution of the elements. Geochemical and environmental indices were calculated, such as the Enrichment Factor, Contamination Factor, Modified Contamination Degree, and Potential Ecological Risk Index. These indices indicated that, in several microbasins, there are signs of geological sources, but they mainly point to the northern, western, and southwestern areas of the CRW as the most contaminated. These approaches enabled the identification of contaminated areas, especially related to Cr, Cu, Hg, Ni, and Pb, whose concentrations exceeded the limits established by CONAMA Resolution 454/2012 at several points in the basin. However, it is worth noting that the normative uses reference values for total sediment, and the results of the present work are overestimated compared to this standard. Nevertheless, the use of environmental indices must be done with caution, as there are limitations that, when analyzed in isolation, may provide information not entirely aligned with local reality, either overestimating or underestimating data. It is important to highlight that, despite presenting higher concentrations of these elements, the values found are still lower than those found in geochemical provinces with mineralizations. This indicates a strong influence of superficial geochemical processes in the adsorption of Cr, Cu, Ni, and other potentially toxic metals in iron oxyhydroxides. Furthermore, the study reaffirms the use of the mMAD method as the most robust and suitable for defining baselines and the use of geochemical distribution maps as an essential tool for territorial management.

Kewords: low density geochemical; environmental quality; potentially toxic elements; statistical analysis; Pará.