

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO EM DIFERENTES SOLOS DA BACIA DO MÉDIO RIO NEGRO-AM: INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO

Luciana Camargo de Oliveira, Ricardo Lima Serudo, Wander Gustavo Botero, André Gustavo Ribeiro Mendonça, Ademir dos Santos, Julio Cesar Rocha* e Fernando da Silva Carvalho Neto

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14801-907 Araraquara - SP, Brasil

Recebido em 27/7/05; aceito em 31/5/06; publicado na web em 24/10/06

DISTRIBUTION OF MERCURY IN DIFFERENT SOILS OF AMAZONIA'S MID-NEGRO RIVER BASIN: INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON MERCURY'S BIOGEOCHEMICAL CYCLE. Soils play an important role in the biogeochemical cycle of mercury as a sink for and source of this metallic species to atmospheric and hydrological compartments. In the study reported here, various types of soil were evaluated to ascertain the influence of parameters such as pH, organic matter content, Fe, Al, sand, silt, clay, C/H, C/N, C/O atomic ratios, and cation exchange capacity on the distribution of Hg in Amazonia's mid-Negro River basin. The data obtained were interpreted by multivariate exploratory analyses (hierarchical cluster analysis and principal component analysis), which indicated that organic matter plays an important role in mercury uptake in the various soils studied.

The soils in floodable areas were found to contain 1.5 to 2.8-fold higher Hg concentrations than those in non-floodable areas. Since these soils are flooded almost year-round, they are less available to participate in redox processes at the soil/atmosphere interface. Hence, floodable areas, which comprise humic-rich soils, accumulate more mercury than non-floodable soils, thus playing an important role in the biogeochemical cycle of Hg in Amazonia's mid-Negro River basin.

Keywords: soils; mercury distribution; Rio Negro-AM.

INTRODUÇÃO

A região da Bacia do Rio Negro-AM é caracterizada por grande diversidade de solos formados desde o período Cambriano até o Holoceno¹. Esta região possui áreas alagáveis e não alagáveis com características particulares de biodiversidade, temperatura e umidade. As regiões alagáveis têm mostrado maior importância no ciclo global do carbono², indicando que regiões alagáveis e não alagáveis exercem influências distintas em ciclos biogeoquímicos.

Os elevados níveis de mercúrio determinados em solos/sistemas aquáticos amazônicos foram por muito tempo atribuídos, principalmente, a atividades mineradoras^{3,4}. Como poluente global, derivado de processos naturais e antrópicos, o mercúrio possui tempo de residência na atmosfera relativamente longo e é transportado via deposição atmosférica seca e/ou úmida. Após aporte na água ou no solo, a dinâmica do mercúrio pode estar associada à do carbono orgânico e, neste caso, um importante fator a ser considerado é o alto teor de matéria orgânica presente nos sistemas aquáticos e terrestres dessa região⁵⁻⁷.

As principais formas iônicas de mercúrio, Hg²⁺ e CH₃Hg⁺, são fortemente complexadas por ácidos húmicos, fúlvicos e outras moléculas orgânicas presentes nos ecossistemas naturais^{8,9}. No solo, esses complexos organo-mercuriais são adsorvidos na superfície das argilas e na matriz sólida, que consiste principalmente de óxidos de ferro, alumínio e manganês e substâncias húmicas¹⁰. Solos argilosos têm alta capacidade de reter (complexar, adsorver química e/ou fisicamente) mercúrio, podem acumulá-lo durante anos e a quantidade acumulada depende da deposição, das características físico-químicas e do tempo de formação do solo. Estudos em solos oxissol-podzóis na Guiana Francesa e na região do rio Tapajós, no Estado

do Pará, têm apresentado altas concentrações de mercúrio associadas a complexos organo-metálicos na fração mineral do solo^{10,11}. Também na região Amazônica¹², em alguns solos caracterizados por baixas concentrações de matéria orgânica coletados no Estado do Acre (localizados em regiões sem emissões antrópicas de Hg), foram determinados teores relativamente elevados desse metal (0,017-0,279 µg g⁻¹) quando comparados com teores considerados por alguns autores como sendo basais em solos (0,140 µg g⁻¹)¹³. Valle *et al.*¹⁴ estudando a distribuição de mercúrio em diferentes tipos de solos da região de Manaus observaram que a localização geográfica, o tipo de solo e a granulometria das amostras influenciam na distribuição da concentração de mercúrio. As concentrações determinadas foram semelhantes às obtidas por outros autores em áreas com atividades mineradoras.

Embora a Bacia do Médio Rio Negro-AM seja uma região geograficamente distante de fontes emissoras antrópicas, em estudos recentes determinaram-se concentrações relativamente altas de Hg em amostras de cabelos da população ribeirinha¹⁵⁻¹⁷ e em peixes predadores^{16,18}. De acordo com Fadini e Jardim⁵, os fluxos de mercúrio nessa região são controlados por vários processos, incluindo reações fotoquímicas, oxidação/redução e transformações microbianas⁶. Quanto ao solo, estudos recentes indicam que exerce importante função no ciclo biogeoquímico desse metal, como reservatório receptor/emissor de Hg para os compartimentos atmosfera e hidrosfera^{7,9,19-21}.

Para auxiliar na elucidação da dinâmica do mercúrio é necessário investigar diferentes parâmetros que influenciam na mobilidade/fixação desse metal no solo e sua lixiviação para o sistema aquático. Neste trabalho quantificou-se o teor de mercúrio em diferentes solos e avaliou-se a influência de parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, Fe, Al, areia, silte e argila, razões atômicas C/H, C/N, C/O e capacidade de troca catiônica na distribuição de Hg de regiões alagáveis e não alagáveis da Bacia do Médio Rio Negro-AM.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Utilizaram-se reagentes com grau e pureza analítica e as soluções foram preparadas com água desionizada (sistema Milli-Q, Millipore).

Amostragens dos solos

As amostras foram coletadas em 6 diferentes pontos em regiões alagáveis e não alagáveis, entre a comunidade de Carvoeiro e a cidade de Barcelos-AM, Figura 1 e Tabela 1, no perfil 0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm no período de estiagem (janeiro/fevereiro). Determinaram-se as densidades aparentes e relativas e calcularam-se intervalos de umidade entre 20,1 a 37,2% e 6,0 a 15% para regiões alagáveis e não alagáveis, respectivamente. Após tratamento preliminar (secagem ao ar, desagregação e peneiramento a 2 mm) as amostras foram estocadas em sacos de polietileno e parte destas foram mantidas sob refrigeração.

Caracterização do solo

Teor de matéria orgânica, determinação da capacidade de troca catiônica e análise elementar

O teor de matéria orgânica foi determinado gravimetricamente em triplicata, calcinando 10,0 g de amostra em mufla a 750 °C por 3 h, considerando-se como matéria inorgânica o resíduo final da calcinação. A capacidade de troca catiônica foi calculada a partir de dados de

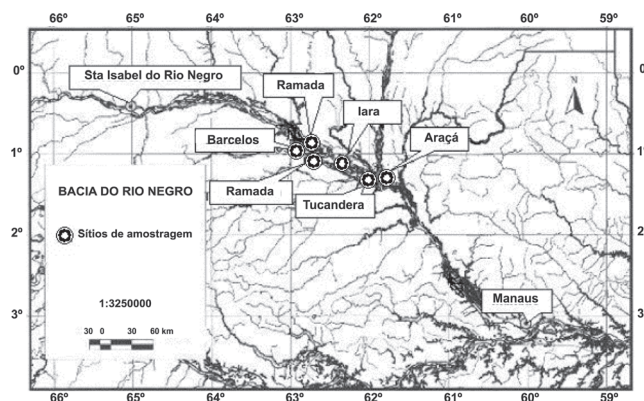


Figura 1. Região da amostragem dos solos na Bacia do Rio Negro-AM

análise para fins de fertilidade conforme descrito por Raji *et al.*²².

Carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram determinados em triplicata em equipamento Thermo Finigam Flash EA1112. Os teores de Fe e Al foram determinados por fluorescência de raios-X utilizando-se equipamento EDX-700 Shimadzu, de acordo com as especificações do fabricante.

Análise granulométrica

Utilizou-se o método de pipetagem, o qual está baseado na lei de Stokes conforme proposto por Suguio²³. Após secagem, quarteamento e desagregação em béquer de 250 mL contendo 50,0 g de amostra, adicionaram-se 30,0 mL de água destilada e 1,0 mL de solução de hidróxido de amônio (16 mol L⁻¹) para defloculação. Trans-

Tabela 1. Classificação pedológica e coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de solos na Bacia do Médio Rio Negro-AM

Amostras	Códigos utilizados nas Figuras 5 e 6	Profundidade de coleta (cm)	Classificação pedológica	Coordenadas geográficas
Iara (I)	1	0-10	Solo gley húmico	S 01°20.010"
	2	10-20		W 062°03.809"
	3	20-40		
	4	40-60		
Carvoeiro ₁ (C ₁)	5	0-10	Solo podzólico vermelho amarelo	S 01°23.615"
	6	10-20		W 061°58.776"
	7	20-40		
Carvoeiro ₃ (C ₃)	8	40-60	Solo hidromórfico alúvel	S 01°23.615"
	9	0-10		W 061°58.776"
	10	10-20		
	11	20-40		
Tucandera (Tu)	12	40-60	Solo plúntico, laterita hidromórfico	S 01°02.917"
	13	0-10		W 062°48.553"
	14	10-20		
	15	20-40		
Ramada (Ra)	16	40-60	Solo hidromórfico alúvel	S 01°01.384"
	17	0-10		W 062°44.196"
	18	10-20		
	19	20-40		
Araçá ₁ (A ₁)	20	40-60	Solo podzólico vermelho amarelo plúntico	S 01°14.000"
	21	0-10		W 061°50.000"
	22	10-20		
	23	20-40		
Araçá ₂ (A ₂)	24	40-60	Solo gley pouco húmico	S 01°14.000"
	25	0-10		W 061°50.000"
	26	10-20		
	27	20-40		
	28	40-60		

feriu-se o sobrenadante para proveta de 1 L e o sólido decantado, para almofariz. Após desagregação física utilizando pistilo de borracha, esse material foi também transferido quantitativamente para a proveta, completando-se o volume a 1 L com água desionizada.

Na proveta, agitou-se a mistura por cerca de 30 s e iniciou-se a série de pipetagens conforme tabela proposta por Suguio²³, transferindo-se as respectivas alíquotas para formas de alumínio, previamente taradas para posterior secagem em estufa a 60 °C. Ao final da série de pipetagem, para lavagem da areia (descarte da argila), transferiu-se todo o material restante na proveta para funil (\varnothing 25 cm) adaptado com fluxo de água contínuo entrando pela haste. Após lavagem completa (escoamento de água límpida), a areia foi transferida para placa de Petri, seca em estufa a 60 °C, passada por 10 min em coluna de 8 peneiras com aberturas entre 2 e 0,062 mm, pesando-se o material retido em cada peneira.

Digestão das amostras de solos e determinação de mercúrio

As amostras em triplicata foram digeridas segundo método da EPA adaptado²⁴, o qual consiste em adicionar aproximadamente 2,0 g de amostra, 10,0 mL de água desionizada, 5,0 mL de solução de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de solução de ácido nítrico concentrado e 10,0 mL de solução de permanganato de potássio 7,5% (m/v). Após 15 min, adicionaram-se 5,0 mL de solução de persulfato de potássio 8% (m/v), aquecendo-se a mistura por 2 h a 95 °C. Após resfriar, o excesso de permanganato foi reduzido pela adição de solução de cloridrato de hidroxilamina 12% (m/v). As determinações de mercúrio foram feitas por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, metodologia adaptada por Rocha *et al.*²⁵ e proposta inicialmente por Jackwerth *et al.*²⁶. Material certificado de referência (solo San Joaquin – SRM 2709) com concentrações de mercúrio de $1,40 \pm 0,08 \mu\text{g kg}^{-1}$ foram analisados utilizando o mesmo procedimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora seja uma região sem histórico de atividades de garimpos de acordo com a Tabela 2, as concentrações de mercúrio deter-

minadas nas amostras de solo coletadas na Bacia do Médio Rio Negro-AM são comparáveis àquelas de solos considerados impactados por atividades de mineração e maiores que os valores médios globais citados na literatura⁵.

Os métodos estatísticos de análise exploratória, análise hierárquica de cluster (AHC) e análise de componente principal (ACP) foram utilizados, com prévia normalização dos dados, para interpretação dos dados experimentais gerados a partir das diferentes determinações utilizando o software Statistica 6.0²⁷.

A Figura 2 mostra resultados do tratamento estatístico com o objetivo de caracterizar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados e resumidos nas Tabelas 3 e 4. Houve separação de três clusters principais formados por: (a) pH, argila, Fe e Al; (b) matéria orgânica de solo (MOS), Hg, silte e CTC e, (c) areia, razões atômicas C/H, C/N e C/O, respectivamente.

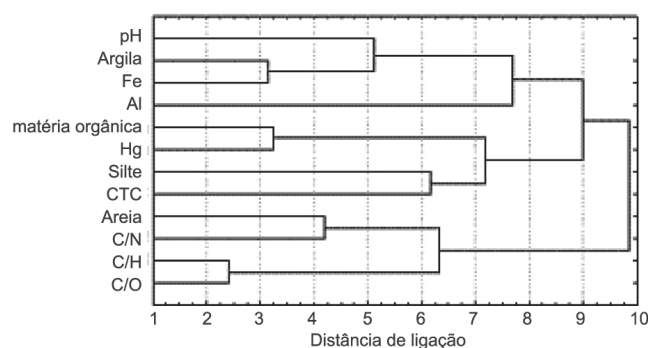


Figura 2. Dendrograma dos diferentes parâmetros determinados nas amostras de solo coletadas na Bacia do Médio Rio Negro-AM

O cluster (a) formou-se devido à argila ser composta principalmente por silicatos minerais de Fe e Al²⁸ e à forte influência do alumínio na acidez do solo. No cluster (b) há maior similaridade entre matéria orgânica e mercúrio, caracterizando a influência da MO da região do Rio Negro-AM no ciclo do mercúrio via complexação e/ou redução, conforme Rocha *et al.*⁸. Valle *et al.*¹⁴ utilizando espectrometria

Tabela 2. Níveis de mercúrio ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados em amostras de solos coletadas em diferentes regiões

Localização	Descrição	Intervalo de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ref.
Média global		0,05 - 0,100	5
Rio Madeira/Pará, Brasil	Floresta tropical, 0-10 cm	0,017 - 0,128	12
Rio Madeira/Pará, Brasil	Floresta tropical, 50-60 cm	0,057 - 0,279	12
Próximo à cidade de Rio Branco/Acre, Brasil	Solos argilosos e ferruginosos	0,190 - 0,379	12
Rio Tapajós/Pará, Brasil	Horizonte mineral	0,050 - 0,210	10
Rio Negro/Amazonas, Brasil		Média 0,212	17
Rio Madeira/Roraima, Brasil	Floresta tropical	0,030 - 0,340	28
Rio Madeira/Pará, Brasil	Solos oxisóis	0,232 - 0,406	37
Rio Negro/Amazonas, Brasil	Floresta tropical	0,081 - 0,320	5
Serra do Navio/Amapá, Brasil	Solo com cobertura argilosa	0,1 - 0,3	19
Sul da Amazônia	Solos de floresta	0,05 - 0,100	3
	Solos de pastagem	0,01 - 0,05	3
EUA	Solos agrícolas	Média 110	33
Europa	Florestas de solos minerogênicos	0,05 - 0,15	33
Europa	Solos agrícolas	Média 100	33
Norte e Sudeste da Europa		<0,06	33
Suécia	Florestas com solos podzóis – horizontes O, E, B e C	0,007 - 0,25	33
Polônia		Média 0,15	33
Hardwood/Michigan, EUA	Floresta temperada, 0-5 cm	0,006 - 0,1	38
Bacia do Médio Rio Negro -Amazonas, Brasil	Floresta tropical, 0-60 cm	0,079 - 0,326	Este trabalho

Tabela 3. Resultados dos teores de matéria orgânica, razões atômicas C/N, porcentagens de argila, silte e areia e concentrações de Hg das amostras de solo da Bacia do Médio Rio Negro-AM

Amostras	Alagabilidade	Matéria orgânica (%)	C/N	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
I ₁ (0-10 cm)	Alagável	24,7 ± 0,3	16,0	39,8	40,1	20,1	280,60 ± 4,35
I ₁ (10-20 cm)	Alagável	19,0 ± 0,5	15,8	10,0	60,7	29,3	310,78 ± 14,90
I ₁ (20-40 cm)	Alagável	19,0 ± 0,4	13,8	8,8	36,0	55,2	255,43 ± 10,14
I ₁ (40-60 cm)	Alagável	15,9 ± 0,1	15,7	12,8	51,2	36,0	287,98 ± 10,02
C ₁ (0-10 cm)	Não alagável	9,4 ± 0,6	18,3	54,0	34,6	11,4	84,34 ± 4,56
C ₁ (10-20 cm)	Não alagável	5,6 ± 0,1	25,0	48,6	29,0	22,4	79,10 ± 3,05
C ₁ (20-40 cm)	Não alagável	5,7 ± 0,1	29,0	50,9	20,0	29,1	102,14 ± 18,73
C ₁ (40-60 cm)	Não alagável	5,2 ± 0,1	28,6	50,1	21,2	28,7	96,43 ± 8,61
C ₃ (0-10 cm)	Alagável	10,1 ± 0,5	17,8	40,2	41,8	18,0	106,49 ± 7,70
C ₃ (10-20 cm)	Alagável	7,6 ± 0,1	16,7	24,7	49,0	26,3	133,58 ± 5,69
C ₃ (20-40 cm)	Alagável	5,5 ± 0,1	3,4	18,7	39,4	41,9	110,78 ± 5,01
C ₃ (40-60 cm)	Alagável	5,4 ± 0,1	2,0	15,0	41,0	44,0	110,62 ± 5,17
Tu ₁ (0-10 cm)	Não alagável	11,7 ± 0,3	14,4	5,5	64,8	29,6	133,76 ± 1,02
Tu ₁ (10-20 cm)	Não alagável	9,8 ± 0,1	17,3	4,2	66,3	29,5	141,57 ± 1,72
Tu ₁ (20-40 cm)	Não alagável	9,0 ± 0,2	1,14	6,8	61,9	31,3	138,21 ± 3,40
Tu ₁ (40-60 cm)	Não alagável	6,9 ± 0,1	8,9	3,2	38,2	58,6	186,50 ± 7,22
Ra ₁ (0-10 cm)	Alagável	19,1 ± 0,1	17,6	17,2	60,2	22,6	205,08 ± 10,02
Ra ₁ (10-20 cm)	Alagável	13,9 ± 0,1	12,0	18,5	42,4	39,1	243,61 ± 5,93
Ra ₁ (20-40 cm)	Alagável	12,9 ± 0,1	11,4	1,5	37,6	60,9	252,54 ± 2,02
Ra ₁ (40-60 cm)	Alagável	11,4 ± 0,1	6,8	0,5	45,3	54,2	220,95 ± 1,95
A ₁ (0-10 cm)	Não alagável	14,4 ± 0,1	16,5	10,8	71,6	17,6	150,86 ± 2,24
A ₁ (10-20 cm)	Não alagável	9,2 ± 0,9	14,0	4,9	76,4	18,7	154,85 ± 4,06
A ₁ (20-40 cm)	Não alagável	8,2 ± 0,1	1,2	6,2	66,1	27,7	147,39 ± 2,18
A ₁ (40-60 cm)	Não alagável	7,4 ± 0,4	9,8	3,0	52,1	44,9	164,91 ± 13,22
A ₂ (0-10 cm)	Alagável	13,3 ± 0,7	11,2	7,5	47,0	45,5	156,21 ± 6,14
A ₂ (10-20 cm)	Alagável	10,1 ± 0,2	10,0	0,7	48,6	50,7	144,02 ± 3,82
A ₂ (20-40 cm)	Alagável	10,9 ± 0,1	8,8	1,6	45,0	53,4	142,99 ± 1,98
A ₂ (40-60 cm)	Alagável	10,4 ± 0,2	15,8	2,0	45,7	52,3	140,06 ± 3,93
SRM 2709							1,40 ± 0,08

Padrão certificado SRM 2709: Hg $1,40 \pm 0,08 \mu\text{g kg}^{-1}$

Tabela 4. Resultados do pH, concentrações de ferro, alumínio, capacidade de troca catiônica das amostras de solo da Bacia do Médio Rio Negro-AM

Amostras	pH	CTC (mmol dm^{-3})	Fe (mg kg^{-1})	Al (mg kg^{-1})
I ₁ (0-10 cm)	3,4	210	8,30	1,30
I ₁ (10-20 cm)	3,5	179	9,10	1,20
I ₁ (20-40 cm)	3,6	165	10,3	1,20
I ₁ (40-60 cm)	4,0	120	10,4	1,30
C ₁ (0-10 cm)	3,1	162	2,90	1,00
C ₁ (10-20 cm)	3,5	144	5,10	1,80
C ₁ (20-40 cm)	3,5	131	5,90	1,80
C ₁ (40-60 cm)	3,5	134	7,30	1,90
C ₃ (0-10 cm)	3,6	140	4,50	1,00
C ₃ (10-20 cm)	3,8	117	9,40	0,90
C ₃ (20-40 cm)	3,6	181	11,3	1,10
C ₃ (40-60 cm)	3,7	179	11,3	1,10
Tu ₁ (0-10 cm)	3,4	193	4,60	1,10
Tu ₁ (10-20 cm)	3,6	159	5,00	1,10
Tu ₁ (20-40 cm)	3,8	120	5,70	1,00
Tu ₁ (40-60 cm)	3,7	245	8,30	1,70
Ra ₁ (0-10 cm)	3,6	163	7,00	0,70
Ra ₁ (10-20 cm)	3,7	128	10,7	1,00
Ra ₁ (20-40 cm)	3,8	107	11,6	1,10
Ra ₁ (40-60 cm)	3,8	106	13,2	1,20
A ₁ (0-10 cm)	3,1	264	4,20	2,20
A ₁ (10-20 cm)	3,6	174	5,70	2,30
A ₁ (20-40 cm)	3,7	180	8,10	2,60
A ₁ (40-60 cm)	3,6	211	10,4	3,40
A ₂ (0-10 cm)	3,6	124	10,3	2,70
A ₂ (10-20 cm)	3,6	99	12,1	2,90
A ₂ (20-40 cm)	3,6	107	12,0	3,00
A ₂ (40-60 cm)	3,6	109	11,7	3,10

de absorção atômica de termodessorção (TDAAS) e análises estatísticas multivariadas observaram também que a matéria orgânica exerce importante função na acumulação/complexação de mercúrio em solos do tipo óxisóis, ultisóis e podzóis. O cluster (c) indica similaridade entre areia e as razões atômicas C/H, C/N e C/O. De acordo com Wershaw²⁹, em solos e sedimentos, o húmus consiste de agregados constituídos por matéria orgânica na forma de membranas em bicamadas revestindo os grãos minerais. Esses agregados se formam durante a humificação e, de acordo com Stevenson³⁰, o grau de humificação pode ser indicado pelo valor da razão atômica C/N (maior C/N, maior grau de humificação) e o aumento da razão C/H indica aumento da aromaticidade³¹.

Quanto à Figura 3, o tratamento estatístico teve como objetivo correlacionar as amostras coletadas nos diferentes solos e a separação hierárquica também apresentou três clusters principais, ou seja, em função de amostras coletadas principalmente em solos de regiões *não alagáveis* (Araçá₁ e Tucandera), *alagáveis* (Araçá₂, Ramada, Carvoeiro₃ e Iara) e amostras coletadas a *menores profundidades* (0-20 cm) independentemente da alagabilidade, indicando uma diferenciação entre as amostras pelos fatores alagabilidade e profundidade.

Na Figura 4 a CP₁, que explica 41,11% da variância total dos dados, indicou pesos positivos nas variáveis pH, Al, Fe, argila e Hg e pesos negativos para areia, razões atômicas, CTC, matéria orgânica e silte. Entretanto, observam-se menores valores de peso para as variáveis matéria orgânica, silte, concentração de Hg, CTC e Al, indicando variações menos significativas destas variáveis na CP₁ em relação às outras.

A Figura 5 mostra na CP₁ uma separação das menores profundidades (0-10 e 10-20 cm), com valores menores que zero, e das maiores profundidades (20-40 e 40-60 cm), com valores maiores

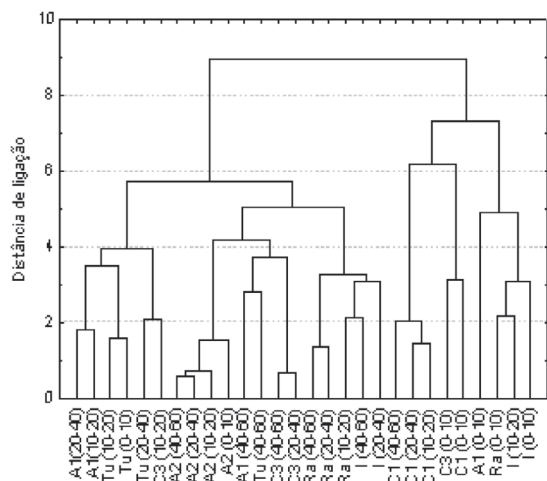


Figura 3. Dendrograma das amostras coletadas em diferentes profundidades na Bacia do Médio Rio Negro-AM

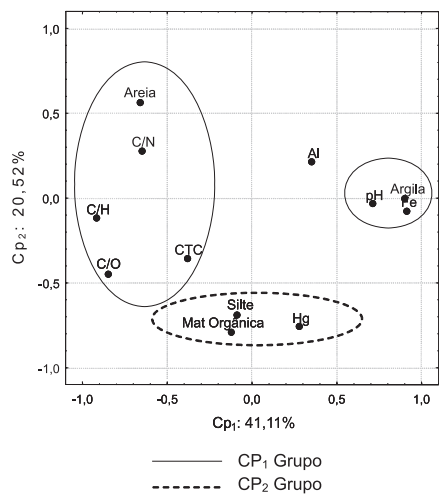


Figura 4. Pesos das variáveis nas componentes principais 1 e 2 obtidas nas determinações feitas nas amostras de solo da Bacia do Médio Rio Negro-AM

que zero. A variação dos pesos e dos escores indica forte relação entre a mudança de profundidade e a CP_1 . Então, as variáveis de peso positivo (Figura 4) são aquelas que aumentam em função da profundidade e as de peso negativo as que diminuem (Figura 4).

O aumento do pH em função da profundidade está associado à diminuição na concentração de matéria orgânica e, conseqüentemente, de materiais húmicos, conforme as Tabelas 3 e 4.

Na Figura 6 observa-se a formação de três grupos, ou seja, (a) amostras de regiões alagáveis por água preta (Ramada e Iara), (b) amostras de Carvoeiro (1 e 3) e (c) amostras de regiões não alagáveis e de água branca. O que mais contribuiu para essa separação foi a maior quantidade de matéria orgânica e Hg no grupo a, a maior quantidade de areia das amostras do grupo b e a maior quantidade de alumínio no grupo c.

Ainda na Figura 6, os valores de escore positivo indicam as amostras com maior ou menor capacidade de reter Hg. As amostras coletadas em Iara, Tucandera, Ramada e Araçá, possuem as maiores concentrações de Hg, principalmente aquelas mais próximas à superfície. Neste caso, as concentrações mais altas podem ser explicadas devido à maior concentração de matéria orgânica nas camadas superficiais e ao possível aporte de mercúrio via precipitação atmosférica⁹.

Na CP_2 , a qual explica 20,57% da variância total dos dados, quatro variáveis contribuem de forma significativa: matéria orgânica,

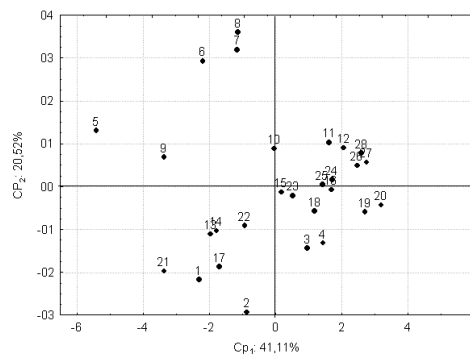


Figura 5. Escores dos fatores nas componentes principais 1 e 2 obtidas nas determinações feitas nas amostras de solo da Bacia do Médio Rio Negro-AM

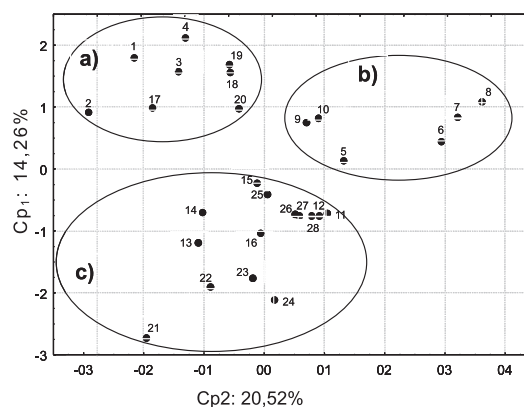


Figura 6. Escores dos fatores nas componentes principais 2 e 3 obtidas nas determinações feitas nas amostras de solo da Bacia do Médio Rio Negro-AM

matéria orgânica, Hg e silte de modo positivo e areia negativamente, indicando que a capacidade do solo para reter mercúrio está diretamente relacionada com o teor de matéria orgânica e silte. De acordo com Lacerda *et al.*³, o mercúrio é capaz de ser mobilizado devido à oxidação da matéria orgânica do solo. Em geral, é acumulado nos solos da Amazônia tanto na camada superficial orgânica, geralmente associado com a deposição atmosférica^{19,20}, quanto no horizonte mineral associado ao processo de intemperismo laterítico¹². Segundo Schuster³², elevadas concentrações de Hg determinadas em horizontes orgânicos de regiões temperadas são geralmente explicadas pela forte afinidade de Hg por matéria orgânica. Significantes relações entre Hg e carbono orgânico foram encontradas em solos brunissolos florestados, luvisolos e podzóis de regiões temperadas com maiores concentrações nos horizontes de acumulação de matéria orgânica³³. Entretanto, Roulet *et al.*¹⁰ estudando solos da bacia do rio Tapajós-AM verificaram ausência de relações entre Hg e carbono orgânico.

A Tabela 5 mostra a distribuição de mercúrio em algumas sub-bacias do Médio Rio Negro-AM, cujas áreas foram calculadas por Silva *et al.*³⁴ utilizando sensoriamento remoto (SR) e sistema de informação geográfica (SIG). Nas amostras coletadas em Iara e Ramada, regiões alagáveis por águas pretas, foram determinadas concentrações médias de mercúrio com fatores entre 1,5 a 2,8 vezes maiores que aquelas de regiões não alagáveis. Recentemente, Miretzky *et al.*⁹ fizeram experimentos cinéticos utilizando as mesmas amostras deste trabalho. Essas amostras caracterizaram rápidas cinéticas de pseudo segunda ordem com o equilíbrio atingido nos primeiros 10 min e maior capacidade de reter mercúrio nas amostras do lago Iara que nas de Carvoeiro (região não alagável), corroborando com os dados da Tabela 5.

Tabela 5. Distribuição de mercúrio em diferentes sub-bacias do Médio Rio Negro-AM

Pontos de coleta	Sub-bacia	Densidade do solo (g cm ⁻³)	Concentração média de Hg (µg kg ⁻¹ de solo)	Massa de Hg nas sub-bacias do Rio Negro-AM(T)
Iara	Rio Jufari	0,74	283,70	1,15
Carvoeiro	Rio Caurés	1,33	102,94	0,60
Tucandera	Rio Jufari	1,35	150,01	1,10
Ramada	Rio Jufari	1,04	230,65	1,31
Araçá	Rio Branco	1,36	154,50	20,4

Além da concentração de mercúrio estar diretamente relacionada com a concentração da matéria orgânica dos solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM (Tabela 3), as maiores concentrações desse metal em solos de regiões alagáveis por águas pretas podem ser explicadas também devido à diminuição da labilidade da espécie metálica complexada em função do tempo. Ou seja, de acordo com Sargentini *et al.*³⁵, o complexo metal-MO tende a se estabilizar em função do tempo, ocorrendo rearranjos inter e/ou intramoleculares, com transferência da espécie metálica para os sítios de complexação mais internos das macromoléculas húmicas. Assim, o mercúrio aportado no solo alagável, via precipitação atmosférica¹⁹⁻²¹ e retido pela matéria orgânica, fica menos disponível para ser drenado via reações na interface solo/água (cheias) e para ser transportado para o compartimento atmosfera via processos de redução na interface solo/atmosfera (vazantes).

De acordo com Rocha *et al.*^{8,36}, substâncias húmicas extraídas de amostras de água do Rio Negro-AM reduzem mercúrio(II) e o processo de redução seria uma das etapas do ciclo desse metal na região amazônica. Considerando que na Amazônia o período de cheias é relativamente maior, os solos das regiões alagáveis, ricos em materiais húmicos, estão menos disponíveis para participar de processos de redução na interface solo/atmosfera. Logo, eles têm contribuição mais significativa que os solos de regiões não alagáveis no importante processo de acúmulo de mercúrio aportado via atmosfera durante o período de vazantes.

CONCLUSÕES

Embora seja uma região sem histórico de atividades de garimpo, as concentrações de mercúrio determinadas nas amostras coletadas nos diferentes solos da Bacia do Médio Rio Negro-AM são comparáveis àquelas de solos considerados impactados por atividades de mineração e maiores que os valores médios globais citados na literatura. As amostras de solos coletadas em maiores profundidades (20-60 cm), caracterizadas pelo menor teor de material húmico, apresentaram menor capacidade de reter Hg, indicando forte influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio.

Solos ricos em materiais húmicos, localizados em regiões alagáveis, têm concentrações médias de mercúrio com fatores entre 1,5 a 2,8 vezes maiores que aquelas de regiões não alagáveis. Devido ao alto índice de pluviosidade na região amazônica, esses solos ficam submersos a maior parte do tempo e, conseqüentemente, menos disponíveis para participarem de processos redox na interface solo/atmosfera. Logo, as regiões alagáveis constituídas por solos ricos em materiais húmicos têm importante função no ciclo biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Médio Rio Negro-AM, acumulando o metal aportado via atmosfera durante as vazantes e, também, via interface água-sedimento no período das cheias.

Considerando os resultados apresentados nesta etapa, para melhor entender esse ciclo, os autores estão investigando a influência das substâncias húmicas dessas amostras de solos, na redução de Hg(II) na interface solo/atmosfera.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo nº 2000/13517-1, ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e Conselho Nacional de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por bolsas e suporte financeiro. Aos participantes do Projeto Temático "Fluxos de mercúrio na Bacia do Rio Negro, Amazônia" Jardim, W. F.; Fadini, P.; Fostier, A. H.; Silva, G. S. e Bisinoti, M. C.

REFERÊNCIAS

- Nascimento, N. R.; Bueno, G. T.; Fritsch, E.; Herbillon, A. J.; Allard, Th.; Melfi, A. J.; Astolfo, R.; Boucher, H.; Li, Y.; *Eur. J. Soil Sci.* **2004**, 55, 523.
- Barbosa, C.; Hess, L.; Melack, J.; Novo, E.; *Resumos do IX Simposio Latinoamericano de Percepción Remota*, Puerto Iguazú, Argentina, 2000.
- Lacerda, L. D.; Souza, M.; Ribeiro, M. G.; *Environ. Pollut.* **2004**, 129, 247.
- Malm, O.; *Environ. Res.* **1998**, 77, 73.
- Fadini, P. S.; Jardim, W. F.; *Sci. Total Environ.* **2001**, 275, 71.
- Rocha, J. C.; Sargentini Jr., E.; Toscano, I. A. S.; Rosa, A. H.; Burba, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 169.
- Bourgoin, L. M.; Quemeiras, B.; Turcq, P. M.; Seyler, P.; *Hydrol. Process.* **2003**, 17, 1405.
- Rocha, J. C.; Sargentini, E.; Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Burba, P.; *Talanta* **2000**, 53, 551.
- Miretzky, P.; Bisinoti, M.; Jardim, W. F.; *Chemosphere* **2005**, 60, 1583.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rhéault, I.; Farella, N.; Silva, E. J.; Dezencourt, J.; Passos, C. J.; Soares, G. S.; Guimarães, J. R.; Mergler, D.; Amorim, M.; *Sci. Total Environ.* **1998**, 223, 1.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, 80, 1079.
- Brabo, E. S.; Angélica, R. S.; Silva, A. P.; Faial, K. R. F.; Mascarenhas, A. F. S.; Santos, E. C. O.; Jesus, I. M.; Loureiro, E. C. B.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, 147, 61.
- Grigal, D. F.; *J. Environ. Qual.* **2003**, 32, 393.
- Valle, C. M.; Santana, G. P.; Augusti, R.; Egreja Filho, F. B.; Windmoller, C. C.; *Chemosphere* **2005**, 58, 779.
- Forsberg, M. C. S.; Forsberg, B. R.; Zeidemann, V. K.; *Ambio* **1999**, 28, 519.
- Dorea, J.; Barbosa, A.; Ferrari, I.; Souza, J.; *Int. J. Environ. Health Res.* **2003**, 13, 239.
- Forsberg, B. R.; Forsberg, M. C. S.; Padovani, C. R.; Sargentini, E.; Malm, O.; *Resumos do Workshop on Environmental Mercury Pollution and Its Health Effects in the Amazon River Basin*, Rio de Janeiro, Brasil, 1995.
- Barbosa, A. C.; Souza, J.; Dórea, J. G.; Jardim, W. F.; Fadini, P. S.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, 45, 235.
- Oliveira, S. B.; Melfi, A. J.; Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Favaro, D. I. T.; Boulet, R.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, 26, 321.
- Fostier, A. H.; Forti, M. C.; Guimarães, J. R. D.; Melfi, A. J.; Boulet, R.; Espírito Santo, C. M.; Krug, F. J.; *Sci. Total Environ.* **2000**, 260, 201.
- Miretzky, P.; Bisinoti, M.; Jardim, W. F.; Rocha, J. C.; *Quim. Nova.* **2005**, 28, 438.
- Raij, B.; Andrade, J. C.; Cantarella, H.; Quaggio, J. A.; *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*, Instituto Agronômico: Campinas, 2001.
- Suguio, K.; *Introdução à sedimentologia*, Blücher: São Paulo, 1973.
- Keith, L.; *Compilation of EPA'S sampling and analysis methods*, CRC Press LLC: Boca Raton, 1996.
- Rocha, J. C.; Sene, J. J.; Santos, A.; *Eclat. Quím.* **1994**, 19, 119.
- Jackwerth, E.; Wilmer, P. G.; Hohn, R.; Berndt, H.; *At. Absorpt. Newsl.* **1979**, 18, 66.
- StatSoft, Inc. *Statistica 6.0; Data analysis software system*, 2001.

28. Malm, O.; Castro, M. B.; Bastos, W. B.; Branches, F. J. P.; Guimarães, J. R. D.; Zuffo, C. E.; Pfeiffer, W. C.; *Sci. Total Environ.* **1995**, *175*, 127.
29. Wershaw, R. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 814.
30. Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry*, 2nd ed., Wiley & Sons: New York, 1994.
31. Rocha, J.C.; Rosa, A. H.; *Substâncias Húmicas aquáticas*. 1^a ed., Ed. da UNESP: São Paulo, 2003.
32. Schuster, E.; *Water; Air; Soil Pollut.* **1991**, *56*, 667.
33. Bringmarck, L. E. Em *Metal ions in biological systems*; Sigel, A.; Sigel, H., eds.; Marcel Dekker: New York, 1997, p. 161-184.
34. Silva, G. S.; Jardim, W. F.; *J. Phys. IV* **2003**, *107*, 667
35. Sargentini Jr., E.; Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Zara, L. F.; Santos, A.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 399.
36. Rocha, J. C.; Sargentini Jr, É.; Zara, L. F.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Burba, P.; *Talanta* **2003**, *61*, 699.
37. Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Lacerda, L. D.; Vinson, D.; Bonzongo, J. C. ; Lyons, W. B., Warwick, J. J.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 87.
38. Zhang H.; Lindberg, S. E.; Marsik, F. J.; Keeler, G. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *126*, 151.