

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DO MERCÚRIO NA BACIA
DO RIO NEGRO (AM)**

Tese de Doutorado

**Pedro Sérgio Fadini
Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim
Agosto de 1999**

CM 00138 0441

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	F126C
V	Ex
TOMBO BC/	40160
PROC.	228/00
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/04/00
N.º CPD	

DK Verlini

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F12c

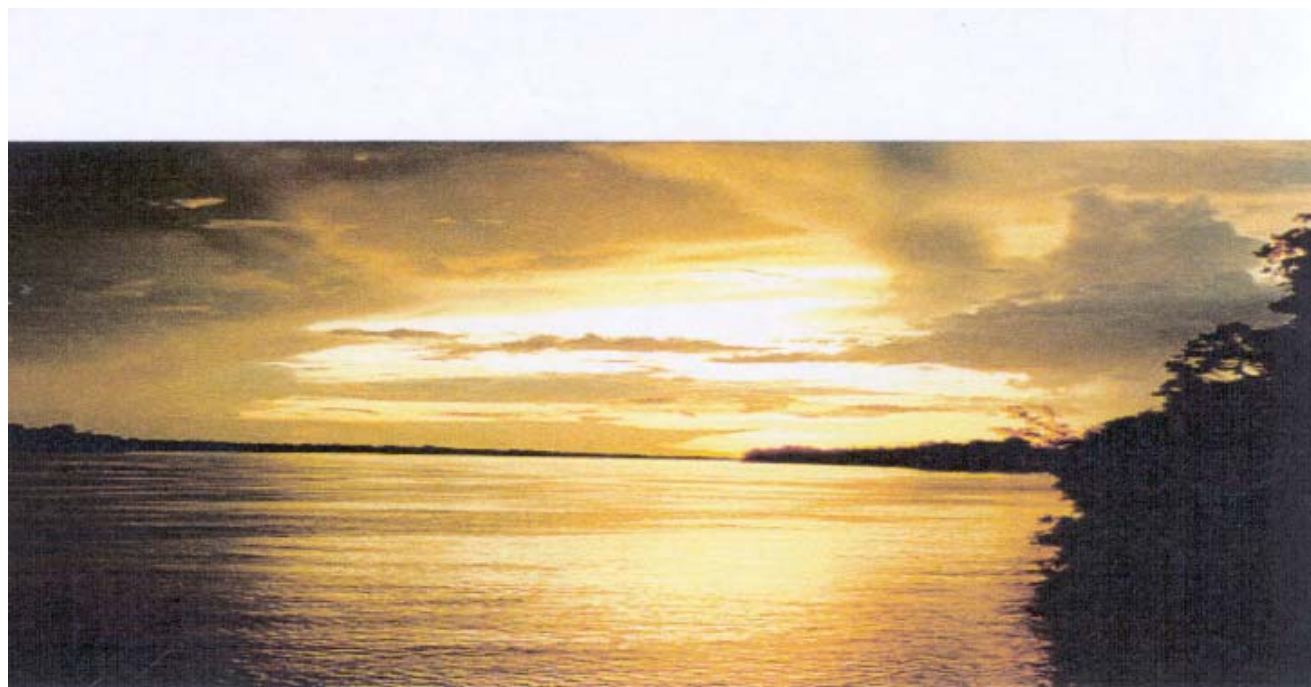
Fadini, Pedro Sérgio

Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM) / Pedro Sérgio Fadini. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Metal pesado. 2. Contaminação por mercúrio.
3. Mercúrio na Amazônia. I. Jardim, Wilson de Figueiredo.
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
- III. Título.



*À Almerinda, à Ana Lúcia,
à minha Mãe Ana e ao meu Pai Pedrão,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, pela amizade, companheirismo, orientação e oportunidades oferecidas.

Ao Bruce Forsberg pelas discussões, amizade e grande acolhida em Manaus.

Ao Arnaldo pela orientação pedológica e coleta dos solos.

Ao Palheta pela força no campo e orientação extra-acadêmica.

Aos amigos de Manaus: Sylvia, Tânia P., Carlos, Tânia S., Gerley, Lucerina, Vivian, Eduardo, Érika, Gianini, Patrícia e Kátia.

Ao Mozetão pela longa amizade, pelos primeiros passos na química ambiental e pelo constante companheirismo e parceria nos trabalhos amazônicos.

Ao Jarbas, pelas interfaces da vida, noites em claro, ligações a cobrar e grande amizade.

Aos amigos Ivo, Marquinho e Tuca pelas profundas discussões, muitas vezes mais do que científicas.

Aos amigos do LQA/GIA: Cristina, Roberta, Fernanda, Edna, Carlos, Cláudia, Maggie, Patrícia, Raquel Sofia, Raquel Nogueira, Rosana, Vera, Célio, Soraya, Martha, Pina, Henrique, Emerson, Renato, Saliba, Pilar, Jeferson, Ismael, Ileana, Gianni, Andrea, Bitão, Fernando, Shaolin e Angelo.

Ao Professor Robert Mason, pela estadia no Chesapeake Biological Laboratory.

Aos amigos de Indaiatuba, Limeira e da FEC, pelo constante apoio e incentivo.

Ao Instituto de Química.

À Fapesp pela concessão da bolsa.

Ao revisor da Fapesp, pelas críticas, sugestões e incentivos.

SUMÁRIO

	pg
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	12
3. MÉTODOS.....	13
3.1 Instrumentos e materiais utilizados.....	13
3.2 Soluções e reagentes.....	14
3.3 Desenvolvimento Experimental.....	16
4. ÁREA DE ESTUDOS.....	23
5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS E INOVAÇÕES NO PROCEDIMENTO DE COLETA.....	24
5.1 Exercício de validação do procedimento analítico com a Universidade de Maryland.....	24
5.2 Coleta e preservação de amostras em garrafas de PET (Polietileno Tereftalato).....	27
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
6.1 Mercúrio em Lagos.....	33
6.2 Mercúrio em Rios.....	35

6.3 Mercúrio na Atmosfera.....	38
6.4 Mercúrio em Solos.....	42
6.5 Mercúrio em Sedimentos.....	47
6.6 Fluxos de mercúrio gasoso na interface ar/água.....	49
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	67
8. PERSPECTIVAS APRESENTADAS.....	70
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71
ANEXO-A.....	90

CURRICULUM VITAE

I - FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. Graduação:

Local : Universidade Federal de São Carlos.
Curso : Bacharelado em Química.
Conclusão : 1987.

2. Mestrado:

Local : Faculdade de Engenharia Civil - UNICAMP.
Curso : Mestrado em Engenharia Civil - Área de
Concentração: Recursos Hídricos e Saneamento
Tema : Determinação de carbono orgânico dissolvido em
amostras naturais através da análise por injeção
em fluxo.
Conclusão : 1995.

II - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- II.1** Artigo em Revista: FIGUEIREDO, R.F.; FADINI, P.S. e COELHO NETO, N.L.
A eletrólise e o tratamento de esgotos. Revista Bio, v.2, p.
59-63, 1993.
- II.2** Artigo em Revista: FADINI, P.S. e JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin
(Amazon) impacted by naturally occurring mercury?
submetido à revista Environmental Science and
Technology.
- II.3** Artigo completo em
Anais de Eventos: NUVOLARI, A.; FADINI, P.S. e CORAUCCI FILHO, B.
Ensaio de respirimetria na aplicação de lodo de esgoto
doméstico no solo: Uso de respirômetro alternativo.
Trabalho apresentado no XXIV CONBEA Congresso
Brasileiro de Engenharia Agrícola, entre 10 e 14/06/95, em
Viçosa MG.
- II.4** Artigo completo em
Anais de Eventos: NOUR, E.A.A.; FIGUEIREDO, R.F.; FADINI, P.S. e
CORAUCCI FILHO, B. Sistema de tratamento de esgoto
sanitário por tanques contendo aguapé e com alimentação
múltipla ("step feed"). Apresentado no VII SILUBESA -
Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária e
Ambiental, de 25 a 29/03/96, em Lisboa, Portugal.

- II.5** Artigo completo em Anais de Eventos: NUVOLARI, A.; CORAUCCI FILHO, B. e FADINI, P.S. Aplicação de lodo de esgoto no solo e monitoramento de: pH, umidade, sólidos voláteis, carbono e matéria orgânica. Apresentado no XXV CONBEA Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, realizado em de 22 a 26 de julho de 1996, em Bauru SP.
- II.6** Artigo completo em Anais de Eventos: NUVOLARI, A.; FADINI, P.S. e CORAUCCI FILHO, B. Respirômetria no monitoramento da aplicação de lodo de esgoto municipal no solo. Apresentado no XIII Congresso Latino Americano de Ciência do Solo, realizado entre 04 e 08/08/96 em águas de Lindóia - SP.
- II.7** Artigo completo em Anais de Eventos: NUVOLARI, A.; CORAUCCI FILHO, B.; FADINI, P.S. e SILVA, M.B. Aplicação de lodo de esgoto no solo: influência na capacidade de campo. Apresentado no XI Congresso Nacional de Irrigação e Drenagem, realizado entre 16 e 20/09/96, na CATI, Campinas - SP.
- II.8** Artigo completo em Anais de Eventos: NUVOLARI, A.; CORAUCCI FILHO, B.; SILVA, L.G. e FADINI, P.S. Estudos para orientar o aproveitamento de um lodo, oriundo de um valo de oxidação, na melhoria de um solo. Apresentado no 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, realizado entre 14 e 19/09/97, em Foz do Iguaçu, PR.
- II.9** Congresso: FADINI, P.S. e JARDIM, W.F. Measuring dissolved organic compounds in sewage and waste stabilisation pond. Apresentado no 3rd IAWQ International Specialist Conference and Workshop entre 27 e 31 de março de 1995 em João Pessoa - PB.
- II.10** Congresso: FADINI, P.S.; ZIOLI, R.L.; GUIMARÃES, J.R. e JARDIM, W.F. Preservação de amostras de esgoto sanitário visando a determinação do teor de carbono orgânico dissolvido. Apresentado na 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada entre 27 e 30/05/96, em Poços de Caldas - S.P.
- II.11** Congresso: GUIMARÃES, J.R.; PIMENTEL, T.; FORSBERG, B.R.; JARDIM, W.F. e FADINI, P.S. Sistema FIA condutométrico *versus* potenciometria: aplicação ao sistema carbonato em águas da região amazônica. Apresentado na 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada entre 24 e 27/05/97, em Poços de Caldas - S.P.

- II.12 Congresso:** FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. Measuring dissolved organic carbon by flow injection analysis after UV/persulfate digestion, apresentado no VII Flow Analysis em Piracicaba - SP, entre 25 e 28/08/97.
- II.13 Congresso:** FADINI, P.S.; FIGUEIREDO, W.F.; FORSBERG, B.R. E CARNEIRO F^o, A. Ocorrência de mercúrio em solos do Rio Negro – AM. Apresentado na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada entre 25 e 28/05/98, em Poços de Caldas - S.P.
- II.14 Congresso:** GUIMARÃES, J.R.; THOMAZINI, R.S.; FADINI, P.S. e NOUR, E. A. A. Avaliação de um kit comercial para determinação de DQO, utilizando o método padrão do refluxo aberto como referência. Apresentado na 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizada entre 25 e 28/05/98, em Poços de Caldas - S.P.
- II.15 Congresso:** JARDIM, W.F e FADINI, P.S. Is the Rio Negro Basin Naturally Impacted by mercury? Trabalho apresentado no Lake Management Council Meeting – Canadá, realizado entre 09 e 13 de outubro de 1998 em Alberta, Canadá.
- II.16 Congresso:** FADINI, P.S. e JARDIM, W.F. Using PET (Polyethylene Terephthalate) Bottles For Mercury Sampling and Preservation in Natural Waters. Trabalho aceito para apresentação na "International Conference on Mercury as a Global Pollutant", realizado no Rio de Janeiro entre 23 e 28/05/99.
- II.17 Congresso:** FORSBERG, BR; JARDIM, WF; ZEIDEMANN, VK; FADINI, PS; CARNEIRO, A.; PADOVANI, C.R., SILVA-FORSBERG, M.C., ROULET, M.; LUCOTTE, M.; NAKAZONO, E.M.; MARTINS, A.E. e CHAGAS, E.C. The Biogeochemistry of the Mercury in the Negro River (Brazilian Amazon)" Trabalho aceito para apresentação na "International Conference on Mercury as a Global Pollutant", realizado no Rio de Janeiro entre 23 e 28/05/99.
- II.18 Congresso:** FADINI, P.S.; JARDIM, W.F. E FORSBERG, B.R. Levels of Mercury in Negro River Basin in Amazon, Brazil. Trabalho aceito para apresentação na "International Conference on Mercury as a Global Pollutant", realizado no Rio de Janeiro entre 23 e 28/05/99.

1. INTRODUÇÃO

No começo da década de 90, frente à concreta possibilidade do início das atividades de extração de ouro ao longo da Bacia do Rio Negro (AM), por parte da Cooperativa dos Garimpeiros da Amazônia (COOGAM), o Dr. Bruce R. Forsberg, pesquisador do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), realizou uma excursão, onde foram coletados cabelos da população ribeirinha e peixes do Rio Negro e de seus afluentes. Esta iniciativa visava elaborar o primeiro banco de dados dos níveis basais de mercúrio para a região.

Os valores encontrados pela equipe do Dr. Bruce mostraram teores elevados de mercúrio nas matrizes estudadas. O valor médio para peixes predadores foi de $0,73 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=52$), com um máximo de $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$. A concentração média em cabelos humanos foi de $75,46 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=154$), com máximo de $171,24 \text{ mg kg}^{-1}$ (Silva-Forsberg et alii, no prelo). Segundo a Organização Mundial da Saúde, o teor máximo recomendável para peixe é de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e a concentração limite em cabelos, a partir da qual a pessoa já pode começar a exibir sintomas clínicos da contaminação por mercúrio é de 30 mg kg^{-1} (WHO, 1976).

Frente ao quadro de contaminação por mercúrio em uma região distante dos principais focos de garimpo na região amazônica, e onde as atividades de extração de ouro são virtualmente ausentes e reprimidas pela polícia federal, iniciou-se em 1995, com financiamento da FAPESP, um esforço conjunto das equipes do Laboratório de Química Ambiental da Universidade Estadual de Campinas (LQA-UNICAMP) e do Laboratório de Ecologia Aquática do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (LEA-INPA), sob coordenação do Dr. Wilson F. Jardim e Dr. Bruce R. Forsberg, respectivamente, no sentido de esclarecer o ciclo biogeoquímico do mercúrio na Bacia do Rio Negro, determinando fontes e destinos do metal na região. A Figura 1 apresenta a localização da bacia do Rio Negro na Amazônia Legal, que é denominação empregada para fazer referência a toda a extensão de floresta tropical úmida existente no Brasil e, ao mesmo tempo, diferenciá-la do Estado do Amazonas.



FIGURA 1. Corte cartográfico da Amazônia Legal, apresentando a localização da bacia do Rio Negro (AM).

O mercúrio é uma substância presente em todos os compartimentos do ambiente, sendo liberado a partir de vulcões, corpos aquáticos e crosta terrestre. A forma dominante de mercúrio na atmosfera é a gasosa elementar (Hg^0) que é relativamente pouco solúvel em água. Esta característica implica em um tempo de residência relativamente longo (cerca de 1 ano) na atmosfera. A velocidade com que o mercúrio é removido da atmosfera depende de vários processos químicos e físicos que transformam ou propiciam a partição do mercúrio entre seus vários estados de oxidação (Hg^0 , $Hg(II)$) e estado físico (gasoso, particulado, dissolvido ou adsorvido), com subsequente deposição na superfície terrestre (EPRI, 1994).

Embora este mecanismo de deposição atmosférica seja muito importante e responsável pela contaminação em regiões remotas e não industrializadas dos EUA e do Canadá (Sorensen et alii, 1990; Glass et alii, 1991; Sorensen et alii, 1992) e também da Escandinávia (Iverfeldt, 1991; Lindqvist et alii, 1991) deve-se, também, dar relevância

aos mecanismos que envolvem o ciclo biogeoquímico do mercúrio em solos e corpos aquáticos.

Na superfície terrestre o mercúrio pode ser depositado em solos e/ou superfícies aquáticas. Nos corpos aquáticos o metal sofre modificações físico-químicas e fotoquímicas, de ordem biótica e/ou abiótica, que podem biodisponibilizar o mercúrio (Driscoll, 1994).

Contribuições antrópicas ao aporte de mercúrio no meio ambiente começaram a se intensificar a partir da primeira revolução industrial, quando o mercúrio começou a ser utilizado na confecção de lâmpadas, baterias, termômetros, barômetros, pesticidas e tintas. Como outras fontes de liberação deste metal, pode-se ainda citar a queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos municipais e industriais, extração de ouro, o uso de amálgama dentário e fornos crematórios (Wheeler, 1996).

Desde a década de 60 o mercúrio tem despertado a atenção em virtude de sua grande capacidade deletéria à saúde humana. O primeiro caso de contaminação de grande porte foi constatado na Baía de Minamata, Japão onde a Chisso Co. , uma fábrica de acetaldeído, que usava mercúrio como catalisador, tinha parte deste metal convertido em metilmercúrio durante o processo e, posteriormente, lançava-o como resíduo nas águas da baía. Oficialmente reconheceu-se que 2252 pessoas foram afetadas pela contaminação que ficou conhecida como a "doença de Minamata", com 1043 óbitos (Harada, 1995).

Ao caso de Minamata, seguiram-se constatações de biomagnificação de fungicidas mercuriais utilizados como preservantes em grãos, na Europa e América do Norte, que eventualmente eram consumidos por pássaros e pequenos mamíferos, atingindo finalmente pássaros predadores, como águias, falcões e corujas (Clarkson, 1993).

Durante os anos 60 ocorreram vários casos de contaminação de agricultores e seus familiares, que utilizaram grãos tratados com fungicidas a base de metil e etilmercúrio na confecção de pão caseiro. Estes acidentes culminaram na morte de 6000 pessoas no Iraque, no início da década de 70 (Clarkson, 1993).

Dadas as características alarmantes do quadro descrito, na maioria dos países as emissões de mercúrio de origem antrópicas tiveram uma queda significativa em virtude do controle mais rígido exercido pelos órgãos governamentais. Uma compilação de dados publicados por vários autores, realizada por Lacerda e Salomons (1991) mostra que as

emissões de mercúrio para a atmosfera, que na década de 70 variavam entre 10.000 e 30.000 t ano⁻¹, passaram a variar entre 1.000 e 6.000 t ano⁻¹ na década de 80.

A Tabela 1.1, extraída de Lacerda e Salomons (1991), apresenta uma evolução do consumo de mercúrio em garimpo de ouro no Brasil, a partir de diversos autores.

TABELA 1.1 - Estimativas da evolução do consumo de mercúrio no setor produtivo e no garimpo de ouro no Brasil (valores em t)

Ano	Usos Industriais		Garimpo de Ouro
	Especificados	Não Especificados	
1982	99,2	34,2	96,6
1983	55,3	34,8	237,3
1984	112,9	67,5	155,3
1985	86,3	95,4	116,9
1986	104,1	118,3	72,7
1987	93,7	179,3	117,8
1988	64,8	136,4	169,8
1989	73,8	265,9	128,7

A Tabela 1.1 representa apenas uma das diversas estimativas existentes para a emissão de mercúrio na região amazônica. Um levantamento mais recente mostra uma emissão de 2000 a 3000 toneladas para os últimos 30 anos, referente à recente corrida do ouro na Amazônia (Malm, 1998), podendo chegar a 5000 toneladas no mesmo período (Veiga, 1999).

Pfeiffer e Lacerda (1988) apontam que a perda total de mercúrio durante o processo de mineração, em toda a bacia do rio Amazonas, varia de 96 a 129 t ano⁻¹. Estes dados foram inferidos a partir da produção oficial de ouro, sendo grande a possibilidade de serem menores do que os valores reais, uma vez que segundo os autores da estimativa, a relação entre a produção oficial e real poderia chegar até 1:8.

Para permitir o estabelecimento de um referencial de emissão para o meio ambiente, são compilados na Tabela 1.2 alguns dados sobre emissão de mercúrio em diferentes lugares.

TABELA 1.2 - Emissões de mercúrio para o meio ambiente

Local	Emissão	Natureza da emissão	Referência
Continente Americano entre 1580 e 1990	257400 t	Exploração de metais preciosos	Nriagu, 1994
Todo o planeta	2500 t ano ⁻¹	fontes naturais	Pacyna e Münch, 1991
Todo o planeta	3500 t ano ⁻¹	emissões antrópicas	Pacyna e Münch, 1991
Todo o planeta	1600 t ano ⁻¹	fontes naturais	Mason et alii, 1994
Alemanha	330 t ano ⁻¹	emissões antrópicas	Hellwig e Neske, 1990
Europa	726 t ano ⁻¹	emissões antrópicas	Münch et alii, 1991
Bacia do Rio Amazonas	96 a 128 t ano ⁻¹ *	mineração de ouro	Pfeiffer e Lacerda, 1988
Região Amazônica	710 t no ano de 1991	queima de floresta	Veiga et alii, 1994
Região Amazônica	2000 a 3000 t	mineração de ouro nos últimos 30 anos	Malm, 1998
Região Amazônica	5000 t	mineração de ouro nos últimos 30 anos	Veiga, 1999
Região Amazônica	2-9 t ano ⁻¹	queima de floresta	Roulet, 1996

* Dado inferido a partir da produção oficial de ouro, podendo estar subestimado em até 8 vezes.

Este amplo uso do mercúrio é fruto do fato de que na visão do garimpeiro esta é uma técnica simples, que exige baixo investimento e ao mesmo tempo propicia um alto rendimento na obtenção de ouro, principalmente em minérios com baixa granulometria. O processo consiste basicamente na amalgamação do ouro com o mercúrio, sendo o amálgama (Au_2Hg e Au_3Hg) separado da mistura através de um tecido e exposto à chama direta de um maçarico, com temperatura entre 350 e 600 °C, de modo a propiciar a vaporização do mercúrio para a atmosfera e a conseqüente obtenção do ouro (Hentschel e Priester, 1992).

O procedimento de extração descrito, ocasiona duas formas de aporte de mercúrio no ambiente: i) lançamento na coluna d'água e ii) lançamento na atmosfera. Do total de mercúrio lançado no ambiente, 45% tem como destino imediato a água e 55% a atmosfera (Pfeiffer e Lacerda, 1988).

Estudos recentes a respeito do ciclo global do mercúrio indicam que cerca de metade das emissões antrópicas são depositadas numa escala local ou regional, no

entorno da área de emissão, normalmente dentro de um raio de mil quilômetros. Este comportamento é ditado pela topografia e regime meteorológico de cada região, bem como pelas características químicas da emissão (EPMAP, 1994).

Quanto ao vapor de mercúrio metálico especificamente, acredita-se que o seu tempo de residência na atmosfera seja de cerca de 1 ano, o que pode permitir a sua distribuição e deposição global, conferindo a esta forma uma potencialidade de contaminação de áreas distantes da fonte de emissão (Gustin et alii, 1996). Tal potencialidade de transporte e deposição de mercúrio atmosférico, a longa distância já vem sendo evidenciada na literatura (EPMAP, 1994; Rasmussen, 1994; Lindberg et alii, 1995; Morrison et alii, 1995)

Os mecanismos de remoção do mercúrio da atmosfera, com subsequente deposição na superfície terrestre, envolvem vários processos químicos relacionados com a transformação do mercúrio metálico em íon Hg^{2+} bem como com a forma física destas espécies (gasosa, particulada, dissolvida ou adsorvida). No aspecto químico, o ozônio é considerado o oxidante mais importante, enquanto que o íon SO_3^{2-} e ligantes como Cl^- e material particulado controlam as reações de redução (EPMAP, 1994).

A reemissão de mercúrio para a atmosfera, a partir de solos e águas também deve ser considerada. Allard e Arsenie (1991), constataram que o fenômeno de redução pode ser abiótico, sendo que extensão de sua ocorrência é fruto de fatores como presença de material húmico e fúlvico, oxigênio dissolvido, ligantes, luz e pH. Dentro do campo biótico, pode-se destacar o mecanismo primário de destoxificação empregado por bactérias resistentes ao mercúrio, que consiste na redução do íon mercúrico a Hg^0 (Steffan et alii, 1988) e o mecanismo de fotossíntese, que pode produzir agentes redutores de $Hg(II)$, conforme confirmam altas taxas de produção de Hg^0 observadas durante *blooms* de algas (Vandal et alii, 1991).

Amyot et alii (1994), comprovaram que a radiação solar tem um efeito direto sobre produção de mercúrio gasoso dissolvido em ambientes aquáticos, sendo que esta produção é principalmente determinada por processos biológicos e fotoquímicos, induzidos principalmente pela luz visível e radiação UV_A (320 a 400nm). À radiação UV_B (280 a 320 nm) foi atribuída menos do que 25% da emissão de mercúrio.

Segundo Lacerda e Pfeiffer (1992), o mercúrio lançado nas águas amazônicas vai ter seu comportamento estabelecido em função das características físico-químicas do corpo d'água. O mercúrio metálico deposita-se rapidamente nos sedimentos,

apresentando mobilidade muito baixa. Na coluna d'água estarão presentes os compostos mercuriais remobilizados de solos, como formas metiladas e complexadas e uma pequena fração proveniente da mobilização e transformação do mercúrio metálico depositado nos sedimentos, principalmente nos rios de água preta, onde a formação de compostos organo-mercuriais é facilitada. Às fontes citadas deve-se ainda acrescentar a deposição atmosférica.

No ambiente aquático, as espécies químicas controladoras da concentração do íon Hg^{2+} na coluna d'água e na água intersticial incluem: HgCl_2 , HgCl^+ , HgOHCl , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgHS_2 , $\text{Hg}(\text{HS})_2$, HgS_2^- , HgS e Hg - humatos. São considerados ainda os complexos de metil-Hg com Cl^- , OH^- , S^{2-} e grupos tióis em ácidos húmicos (Harris et alii, 1993).

Hudson et alii (1994), elaboraram uma compilação de hipóteses formuladas por diferentes autores, a respeito do ciclo biogeoquímico do mercúrio e sua bioconcentração. Tal compilação é apresentada na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 - Hipóteses concernentes ao ciclo biogeoquímico do mercúrio e bioconcentração deste elemento.

Hipótese	Referência
COD liga-se fortemente ao Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , reduzindo a biodisponibilidade do CH_3Hg^+	Mantoura et alii (1978); Lee e Hultberg (1990) e Grieb et alii (1990)
A redução do Hg^{2+} é mais rápida em lagos com pH alto, limitando a disponibilidade deste substrato para metilação.	Brosset (1987); Winfrey e Rudd (1990) e Fitzgerald et alii (1991).
A razão metilação/desmetilação é maior em lagos com pH baixo, o que aumenta a produção de CH_3Hg^+ .	Xun et alii, (1987)
A metilação microbiana em lagos é estimulada pelo sulfato.	Winfrey e Rudd (1990) e Gilmour e Henry (1991)
Aportes externos de CH_3Hg^+ em lagos podem explicar exportações.	Hultberg et alii (1994).
Cálcio inibe a acumulação de CH_3Hg^+ em peixes	Wren e MacCrimmon (1983) e Rodgers e Beamish (1983)
Cloreto estimula a bioconcentração de CH_3Hg^+ por processos passivos de absorção/difusão.	Gutknecht (1981); Boudou et alii (1983) e Mason e Morel (1992).

A metilação do mercúrio é um fenômeno importante em virtude da grande afinidade do metilmercúrio para com os grupos tiol das proteínas, o que promove sua biomagnificação na cadeia alimentar (Meili, 1991). Em sistemas oxigenados a metilação do mercúrio se dá por ação enzimática de microrganismos. Esta metilação depende da população bacteriana, da biodisponibilidade dos íons Hg^{2+} , das condições aeróbias ($E_H > 0$), temperatura e baixos valores de pH e condutividade (Jardim, 1988; Forsberg et alii, 1994).

Alguns estudos sobre a metilação de mercúrio em rios da Amazônia indicam que 10% da concentração total de Hg em águas e 2% em sedimentos, ocorrem na forma de metil-Hg. Estudos sobre a contaminação de mercúrio em peixes da Amazônia mostram que o metilmercúrio corresponde a 90% da concentração total do mercúrio analisado (Lacerda et alii, 1992).

Em incidentes por intoxicação com este composto, constatou-se que a vida intra-uterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, relatos apontam para problemas neurológicos graves e inclusive má formação cefálica (Magalhães, 1995). Silva (1994), constatou a transferência do mercúrio da mãe para o feto através de um trabalho realizado com gestantes contaminadas com mercúrio.

Schroeder et alii (1992), realizando medições de concentração de mercúrio na atmosfera sobre o Lago Eagle, no Canadá, encontraram valores diurnos maiores do que os observados durante a noite. Este comportamento foi atribuído a um ou vários, dos seguintes fatores:

- a. redução fotoquímica de espécies de Hg(II) a mercúrio metálico.
- b. reações bióticas envolvendo mercúrio orgânico, ou abióticas com mercúrio inorgânico, levando à formação de espécies voláteis.
- c. remoção por arraste de vapor de espécies voláteis de mercúrio.
- d. difusão através da interface ar/água do mercúrio que está dissolvido e não ligado a material coloidal ou sólidos suspensos.
- e. fenômenos hidrológicos, meteorológicos ou micro-meteorológicos.

Os mesmos autores, trabalhando ainda com sedimentos do Lago Eagle, dopados com mercúrio metálico e confinados em frasco contendo também coluna d'água e um espaço vazio entre esta e a tampa (*head space*), observaram um **acréscimo** na concentração de mercúrio na fase gasosa, de $3,7 \text{ ng m}^{-3}$ para $6,2 \text{ ng m}^{-3}$, inferindo-se daí

a possibilidade de uma partição do mercúrio metálico entre sedimento/coluna d'água, sua posterior difusão e emissão para a atmosfera.

Driscoll et alii (1994), fizeram estudos da concentração de mercúrio total e metilmercúrio em lagos da região de Adirondack ao norte do estado de Nova Iorque onde muitos dos lagos têm baixa força iônica e são naturalmente ácidos em função do aporte de ácidos orgânicos. Os resultados apontaram para o aumento na concentração de mercúrio em peixes, acompanhando o decréscimo do pH.

Na Amazônia, as águas do rio Negro apresentam valores muito baixos de pH e condutividade, além de altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (MOD) (Tabela 1.4). O Rio Negro se destaca frente a rios de águas brancas da Amazônia; o Rio Madeira, por exemplo, apresenta valores de pH e condutividade bem maiores do que os encontrados no rio Negro.

TABELA 1.4 - Comparação dos parâmetros físico-químicos e biológicos entre os rios Negro (águas negras) e Madeira (águas brancas) (extraído de Forsberg et alii, 1994).

Parâmetro	Rio Negro	Rio Madeira
MAT. ORG. DISS.		
concentração (mgC L ⁻¹)	8,49*	2,95
	14,25**	-
fluxo (10 ¹² g.ano ⁻¹)	8,10	1,90
ÁCIDOS HÚMICOS		
concentração (mgC L ⁻¹)	2,28	0,18
fluxo (10 ¹² g.ano ⁻¹)	2,28	0,18
ÁCIDOS FÚLVICOS		
concentração (mgC L ⁻¹)	3,51	1,14
fluxo (10 ¹² g.ano ⁻¹)	3,51	1,14
pH	4,95 4,67	6,71 -
condutividade (μS cm ⁻¹)	21,2	67,4
bactérias (10 ⁹ orgs L ⁻¹)	2,81	2,09

* ponto próximo a Manaus ** ponto próximo à Stª Isabel

Forsberg et alii (1994) verificaram que as concentrações de mercúrio em peixes do rio Negro e seus tributários eram bem maiores que as encontradas em peixes de outras

regiões da Amazônia sem contaminação antrópica. Foram encontrados peixes com até $2,63 \text{ mgHg kg}^{-1}$ (limite estabelecido para alimentos no Brasil é de $0,5 \text{ mgHg kg}^{-1}$) no rio Negro, enquanto que o valor máximo encontrado em áreas isentas de garimpo em outras regiões é de $0,71 \text{ mgHg kg}^{-1}$. Estes valores de mercúrio encontrados em peixes são próximos dos encontrados em áreas antigas de garimpo com problemas crônicos de contaminação de mercúrio. Acredita-se que estes níveis altos de mercúrio sejam uma consequência natural das características biogeoquímicas das águas e morfológicas do Rio Negro.

Em um cenário mais amplo, a preocupação com a questão da contaminação ambiental causada por compostos mercuriais têm se intensificado, o que pode ser constatado pela crescente adesão de cientistas ao estudo deste tema, conforme ressalta a revista *Fresenius J. Anal. Chem.* em recente editorial (Wilken e Horvart, 1997), que aponta a crescente participação de pesquisadores na principal conferência mundial sobre mercúrio, intitulada "Mercury as a Global Pollutant", iniciada em 1990 e que chegou a sua quinta edição, no Rio de Janeiro em 1999. Estas conferências têm destacado como principais focos de estudo da questão da poluição causada por mercúrio: transporte atmosférico, química e deposição, sistemas aquáticos e ciclagem biogeoquímica, sítios contaminados e remediação, aspectos da saúde pública e desenvolvimento analítico

Destaca-se que todas estas áreas necessariamente encontram um elo de ligação com a questão do desenvolvimento analítico, no aspecto de garantia e controle de qualidade, uma vez que é muito comum realizarem-se determinações de mercúrio em concentrações da ordem de ng L^{-1} , uma faixa historicamente muito sujeita à contaminações e à obtenção de resultados errôneos (Benolt, 1994; Fitzgerald et alii, 1998).

Em termos analíticos, os métodos colorimétricos e espectrofotométricos foram os mais usados no passado para se determinar mercúrio. Devido à baixa sensibilidade e problemas de contaminação, perda do analito e necessidade de determinar Hg ao nível de traço em amostras ambientais e biológicas, houve a necessidade do desenvolvimento de novos métodos. Hoje em dia os mais utilizados são a espectrofotometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) e a espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS). A CVAAS é baseada na absorção de luz pelos átomos de mercúrio em $253,7 \text{ nm}$. No entanto, existem vários trabalhos em que são feitas modificações nestes sistemas, no sentido de aumentar a sensibilidade do método, rapidez de análise,

quantidade de amostra e reprodutibilidade (Andrade et alii, 1983, Corns et alii, 1991; Liang e Bloom, 1993; Pasquini et alii, 1988; Termmerman et alii, 1985; Zachariadis e Stratis, 1991; Winfield et alii, 1994; Canela et alii, 1996). As modificações incluem adaptação do espectrofotômetro ao sistema FIA (Análise por Injeção em Fluxo), utilização de coluna de ouro para amalgamação do mercúrio e automação do sistema de análise.

Embora a técnica de quantificação de mercúrio por CVAAS seja a mais popular, em muitos casos, mesmo trabalhando com pré-concentração e empregando a automação, nem sempre se obtém o limite de detecção desejado para a determinação de mercúrio em algumas águas naturais. Atendendo a esta necessidade, muitas das técnicas analíticas e de automação desenvolvidas originalmente visando a detecção do mercúrio por CVAAS, têm sido empregadas com sucesso para a detecção por CVAFS, uma técnica que propicia limites de detecção muito melhores do que a determinação por CVAAS (Morita et alii, 1995).

2. OBJETIVOS:

Frente à existência de indicativos de contaminação por mercúrio na bacia do Rio Negro, proveniente de uma fonte não localizada, foi proposto um estudo visando a obtenção de informações a respeito da concentração do metal em diferentes compartimentos bem como evidências do transporte inter-reservatórios deste metal. Como objetivos específicos, este estudo buscou:

- a-) A elaboração de um inventário detalhado e atualizado dos teores de mercúrio em águas e sedimentos de rios e lagos da região, na atmosfera, na precipitação atmosférica e nos solos.
- b-) A avaliação do transporte do mercúrio intra-reservatórios e dos processos de retenção e/ou evasão do mercúrio contido na coluna d'água.
- c-) A contextualização ambiental dos dados levantados, de forma a fornecer uma visão espaço-temporal atualizada da contaminação por mercúrio da região, identificando os principais atores envolvidos na origem e destino do mercúrio.
- d-) A reavaliação do paradigma que aponta os garimpos como a fonte exclusiva de contaminação por mercúrio na Amazônia, agora sob uma ótica biogeoquímica subsidiada por dados analíticos confiáveis.
- e-) Gerar subsídios que possam contribuir significativamente para a formulação de estratégias de monitoração, gerenciamento e manejo ambiental da bacia do Rio Negro.

3. MÉTODOS:

3.1. INSTRUMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS:

3.1.1. Espectrofotômetro de absorção atômica de vapor frio marca Buck Scientific, modelo 400 A.

3.1.2. Espectrofotômetro de fluorescência atômica de vapor frio, marca Brooks Rand, modelo CVFAS 2.

3.1.3. Espectrometro de Fluorescência de Raio-X marca Espectral, modelo Tracor 5000, para determinações de ferro e alumínio em solos.

3.1.4 Analisador Elementar, marca Perkin Elmer, modelo 2400, para determinações de carbono, hidrogênio e nitrogênio em solos.

3.1.5. Temporizador marca Chron Trol, modelo XT

3.1.6. Analisador de carbono orgânico, marca Shimadzu, modelo TOC 5000.

3.1.7. Purificador de água marca Millipore MilliQ plus.

3.1.8. Destilador construído em quartzo, para destilação sub-ebulição de ácido clorídrico.

3.1.9 pHmetro de campo, marca Orion, modelo 250 A, para determinação de pH e temperatura.

3.1.10 Condutivímetro, marca Hanna, modelo HI 8733

3.1.11 Oxímetro, marca Hanna, modelo HI 9142

3.1.12. Fotômetro de campo, desenvolvido por Grassi (1994), para determinação de peróxido de hidrogênio.

3.1.13. Areia recoberta por ouro, marca Brooks Rand, para pré-concentração de mercúrio.

3.1.14. Medidores de vazão de gás marca Oxicamp para medição preliminar e Phase Separations Ltd., modelo MFS GAS 3A para ajuste fino.

3.1.15. Frasco gerador de vapor saturado de mercúrio, construído segundo Dumarey et alii (1985).

3.1.16. Seringas para injeção de vapor saturado de mercúrio, tipo *gas-tight*, de 10 e 100 μL , marca Hamilton.

3.1.17. Bomba de ar portátil, marca Krypton Air, modelo 400.

3.1.18. Aparelho indicador de posição geográfica global, através de informação via satélite, marca Garmin, modelo GPS 45XL

3.2. SOLUÇÕES E REAGENTES:

3.2.1. Soluções e reagentes empregados para a determinação de mercúrio:

3.2.1.1. Soluções de referência de íons Hg^{2+} , preparadas diariamente, a partir da diluição adequada de uma solução estoque marca Merck, de concentração igual a 1g L^{-1} . Estas soluções de referência contém ainda 50 $\mu\text{L}/100\text{ mL}$ de uma solução 0,5% m/v de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (AlfaAesar) e 1 mL/100 mL de HCl concentrado destilado (Merck).

3.2.1.2. Solução de Cloreto Estanoso (Aldrich) 10% m/v preparada em HCl (Merck) 10% v/v, purgada por 45 minutos com N_2 purificado por meio de passagem através de coluna preenchida com areia recoberta com ouro, para uso como solução carregadora na determinação de Hg por CVAAS.

3.2.1.3. Solução de Cloreto Estanoso (Nuclear) 20% m/v preparada em HCl (Merck) 20% v/v, purgada por 45 minutos com N₂ purificado por meio de passagem através de coluna preenchida com areia recoberta com ouro, para uso na determinação de Hg por CVAAF.

3.2.1.4. Solução de cloreto de bromo para determinação de mercúrio total, preparada através da dissolução de 11,0 g de KBrO₃ (Alfa-Aesar) e 15,0 g de KBr (Alfa-Aesar) em 200 mL de água destilada, seguida da cuidadosa e lenta adição de 800 mL de HCl (Merck), destilado sob condições sub-ebulição em destilador de quartzo.

3.2.1.5. Solução de cloridrato de hidroxilamina (Aldrich) 30% m/v empregada para eliminar o excesso de BrCl na determinação de mercúrio total por fluorescência atômica.

3.2.2. Soluções e reagentes empregados para a determinação de peróxido de hidrogênio.

3.2.2.1. Peróxido de Hidrogênio 30% (Riedel) padronizado com permanganato de potássio segundo método descrito por Basset (1981).

3.2.2.2. Solução de Permanganato de Potássio (Nuclear) padronizada com oxalato de sódio (Quimis), segundo método descrito por Basset (1981).

3.2.2.3. Solução tampão de KH₂PO₄ (Merck) 0,2 mol L⁻¹, com pH = 6, ajustado pela adição gota a gota de uma solução de KOH (Nuclear) 5 mol L⁻¹.

3.2.2.4. Solução de DPD, preparada pela dissolução de 100 mg de sulfato de N,N-dietil-*p*-feniletilenodiamônio (Aldrich), em 10,0 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Carlo Erba).

3.2.2.6. Solução de POD, preparada pela dissolução de 3,22 mg da enzima peroxidase (Sigma), contendo 310 unidades.mg⁻¹ de sólido, em 10,0 mL de água destilada.

3.2.3. Soluções e reagentes empregados para a determinação de carbono orgânico dissolvido.

3.2.3.1. Solução estoque de carbono total, com concentração de 1.000 mg.L^{-1} , preparada pela dissolução de 2,125 g de biftalato de potássio p.a., seco em estufa a 110°C por 2 horas, em um litro de água destilada.

3.2.3.2. Solução estoque de carbono inorgânico, com concentração de 1.000 mg.L^{-1} , preparada pela dissolução de 3,500 g de bicarbonato de sódio p.a., seco em estufa a 110°C por 2 horas e 4,410 g de carbonato de sódio p.a. seco a $270 - 290^\circ\text{C}$ por 1 hora, em um litro de água destilada desaerada.

3.3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL:

3.3.1 Frascos, coleta e preservação das amostras destinadas à determinação de mercúrio:

Inicialmente eram utilizadas garrafas de vidro, que foram gradativamente substituídas por garrafas de Teflon®. Um passo fundamental para o sucesso das quantificações de mercúrio em concentrações da ordem de poucos ng L^{-1} ou menos, consiste na cuidadosa descontaminação das garrafas de coleta. A descontaminação das garrafas é um procedimento que envolve algumas etapas, iniciando-se pela lavagem por pelo menos cinco vezes com água MilliQ®. A seguir as garrafas são mantidas por 48 horas imersas em uma solução de $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$ de alta pureza a 70°C , novamente lavadas por pelo menos cinco vezes com água MilliQ® e então preenchidas com HCl concentrado contendo 5 mL L^{-1} de solução de BrCl de alta pureza e assim deixadas por 24 horas. Após esta última etapa, os frascos são lavados com água MilliQ®, colocados em uma capela de fluxo laminar horizontal classe 100 para secar, recebem a adição de aproximadamente 100 mL de $\text{HCl } 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de alta pureza e a seguir embalados em três sacos de polietileno (Pilgrin et alii, 1996). Neste procedimento de limpeza, o HCl de alta pureza utilizado na preparação das soluções de limpeza, BrCl e preenchimento dos frascos, é obtido a partir da destilação sub-ebulição do HCl Merck p.a. em destilador de quartzo. A determinação de Hg total nas soluções de preenchimento como brancos de

campo, após o encerramento das campanhas, demonstrou a eficiência do método de descontaminação das garrafas.

Quanto ao material de confecção dos recipientes de coleta, garrafas de polietilenotereftalato (PET) comercializadas com água mineral também foram empregadas com sucesso na coleta de amostras destinadas às determinações de mercúrio dissolvido gasoso, total e reativo. A limpeza destas garrafas consiste simplesmente no descarte da água mineral, remoção do rótulo e lavagem por cinco vezes com água MilliQ®. A seguir as garrafas são colocadas na capela de fluxo laminar para secar. Aquelas que eram destinadas à coleta de amostras visando a determinação de mercúrio total e reativo receberam a adição de aproximadamente 100 mL de HCl 0,02 mol L⁻¹ de alta pureza e a seguir foram embaladas em três sacos de polietileno. As garrafas destinadas à coleta de mercúrio dissolvido gasoso foram embaladas sem a adição de ácido.

Durante todo o procedimento de coleta foram utilizadas luvas longas de polietileno e o ácido descartado à jusante e distante do ponto de coleta. As garrafas foram lavadas várias vezes com a amostra e preenchidas abaixo da superfície da água em coletas manuais. Preferencialmente foram utilizadas canoas de madeira, tipo indígena ou de material polimérico. As coletas foram efetuadas na proa da canoa, de preferência contra a corrente. Qualquer motor de combustão interna foi desligado quando ainda distante do ponto de coleta e a embarcação movida a remo.

As luvas foram submetidas, a cada lote, à análise de mercúrio, por meio de uma lixiviação com solução de BrCl, visando comprovar a ausência de um potencial contaminante. O uso de protetor solar foi evitado pois contribui significativamente para o incremento nas concentrações detectadas, principalmente a de mercúrio dissolvido gasoso.

As análises foram preferencialmente feitas a bordo ou em Manaus quando coletadas nos Lagos Cristalino, Tupé e Calado. Nos casos em que foram preservadas, empregou-se o procedimento de congelamento a - 18 °C, que se descobriu ao longo do trabalho, não comprometer o resultado para a determinação de Hg total. As amostras destinadas à quantificação de mercúrio dissolvido gasoso foram sempre analisadas a bordo, imediatamente após a coleta.

3.3.2 Frascos, coleta e preservação das amostras destinadas a determinação de carbono orgânico:

Frascos de vidro, com capacidade de 30 mL e tampas de polietileno revestidas com membrana de PTFE foram empregados, exibindo ausência de contaminação quando avaliados através de brancos de campo contendo água de alta pureza proveniente do equipamento MilliQ®. Os frascos eram previamente lavados com água de alta pureza e secos em estufa a 110°C. As amostras de água transportadas de Manaus para Campinas eram preservadas pela adição de cloreto de mercúrio até a concentração de 10 mgHg L⁻¹, a partir de uma solução estoque contendo 4 gHg L⁻¹.

3.3.3. Quantificação de Mercúrio:

3.3.3.1. Em água:

A quantificação de mercúrio em amostras de precipitação atmosférica total, água de rios e de lagos foi efetuada por CVAFS.

Mercúrio reativo : Conforme já de ampla divulgação na literatura, define-se operacionalmente com mercúrio reativo as espécies reduzíveis a Hg⁰ pela adição de cloreto estanoso em meio ácido. Para esta determinação, um volume de 100 mL de amostra foi colocado em um frasco, do tipo lavador provido de válvula de quatro vias, que recebeu a adição de 2 mL de uma solução de cloreto estanoso 20% m/v em ácido clorídrico 10% m/v, previamente purgada por 60 minutos, com argônio na vazão de 500 mL min⁻¹.

O frasco contendo a amostra foi purgado com argônio a uma vazão de 300 mL min⁻¹ por 20 min, sendo o gás efluente levado até uma cela de quartzo contendo 0,36 g de areia de ouro. O tempo de purga foi controlado manualmente e uma vez encerrado, a cela era desconectada do sistema de amalgamação e conectada ao sistema de detecção, onde era aquecida por 45 segundos, por uma tensão de 10 volts dissipada em uma resistência de Ni/Cr de 1,2 Ohm enrolada à cela. Como gás de arraste, foi utilizado argônio a uma vazão de 30 mL min⁻¹, para transportar o mercúrio liberado pelo aquecimento da coluna de amalgamação até a cela de detecção.

Mercurio Total: A determinação de mercúrio total foi obtida pela adição ao frasco lavador de 100 mL da amostra previamente digerida pela adição de 10 mL L⁻¹ de uma solução de cloreto de bromo 0,2 mol L⁻¹ (Bloom e Crecelius, 1983). À temperatura ambiente, esta solução promove a oxidação das formas orgânicas de mercúrio em 30 minutos, deixando o metal disponível para a redução pela ação do cloreto estanoso.

Mercurio Dissolvido Gasoso (MDG): Neste sistema, determina-se ainda mercúrio dissolvido gasoso (MDG), a partir da purga de 1,0 L de amostra em garrafa de PET, por 30 minutos utilizando argônio a uma vazão de 500 mL min⁻¹. O mercúrio removido por arraste é pré-concentrado em coluna de ouro e posteriormente detectado conforme já descrito para mercúrio reativo e total. Este método foi uma adaptação de Mason, 1997.

3.3.3.2. Na atmosfera

A quantificação de mercúrio na atmosfera foi obtida passando-se ar atmosférico através de coluna de quartzo preenchida com areia recoberta de ouro, marca Brooks Rand®. O ar era aspirado para dentro da coluna por meio de uma bomba de aquário portátil marca Krypton Air modelo 400. A uma distância de 1 m da coluna era colocado um medidor de vazão, o qual por sua vez ficava conectado à bomba aspiradora, situada a cerca de 2 m da coluna de coleta.

Durante todo o período de coleta é imprescindível que o medidor de vazão fique conectado ao sistema, pois a sua retirada implica também na remoção de parte da perda de carga do conjunto e na conseqüente alteração do volume coletado. Vazões entre 500 e 800 mL min⁻¹ foram empregadas, propiciando coletas de 100 a 300 L de ar. Durante a coleta, a coluna era fixada a 1 metro de altura a partir do solo.

Em períodos de até 10 horas de coleta, empregando-se pilhas novas, não foram observadas variações na vazão de ar aspirado pela bomba. Em campo, a coluna era sempre acomodada dentro de um garrafa de água mineral com o fundo cortado, visando a sua proteção em caso de ocorrência de chuvas. Ao final do período de coleta, a coluna era fechada, levada ao laboratório e aquecida para determinação de mercúrio.

O procedimento de manutenção de uma mesma coluna analítica da qual sempre se faz a última desorsão antes que o metal seja introduzido na cela de detecção foi

necessário para que se pudesse reproduzir com exatidão as condições de medição para diferentes colunas utilizadas em diferentes equipamentos de coleta.

A quantificação foi obtida por meio de uma curva analítica de calibração construída através de injeções de volumes conhecidos de vapor saturado de mercúrio, por meio de um septo de silicone instalado previamente à coluna, segundo método de Dumarey et alii (1985). Sucessivas injeções de vapor saturado de mercúrio em um sistema com duas colunas montadas em série mostraram a retenção quantitativa na primeira coluna e o emprego de brancos de campo indicaram a ausência de contaminações significativas em períodos testados de até 14 horas entre a limpeza inicial em Laboratório e o retorno do campo para desorção do mercúrio coletado.

3.3.3.4. Em solos e sedimentos:

Os solos e sedimentos foram digeridos segundo método adaptado da EPA que consiste em adicionar á aproximadamente 2 g de amostra, 10 mL de água MilliQ®, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado e 10 mL de uma solução de permanganato de potássio 7,5% m/v. Após 15 minutos, adicionam-se 5 mL de uma solução de persulfato de potássio 8% m/v. A mistura é então aquecida por 2 horas a 95 °C. Após a solução ter resfriado, o excesso de permanganato é destruído pela adição de 5 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina 15% m/v. As análises foram efetuadas em um sistema de absorção atômica de vapor frio adaptado para análise por injeção em fluxo (Pasquini et alii, 1988). Como os resultados são expressos em base seca, tomou-se o cuidado de secar a parte uma porção da amostra a 105 °C, e então corrigir o resultado obtido para a amostra "in natura". Este procedimento foi adotado pois notou-se, ao longo do trabalho, que a secagem propiciava perdas significativas de mercúrio nas amostras.

3.3.3.5. Quantificação de Peróxido de Hidrogênio:

O peróxido de hidrogênio foi quantificado no fotômetro portátil, desenvolvido por Grassi (1994). A operação consiste na tomada de uma alíquota de 20,00 mL de amostra, adição de 5,00 mL de solução tampão de pH igual a 6,0, adição de 100 µL de solução de sulfato de N,N-dietil-p-feniletlenodiamônio (DPD) e 100 µL da solução da enzima

peroxidase (POD). O princípio consiste na reação do H_2O_2 com DPD, onde o composto orgânico é oxidado em uma reação catalisada pela enzima peroxidase, em meio tamponado, apresentando um limite de detecção de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. (Bader et alii, 1988; Grassi, 1994).

3.3.3.5. Quantificação de carbono orgânico:

Para quantificação do teor de carbono, foi utilizado um equipamento marca Shimadzu, modelo TOC 5000, que utiliza a técnica de oxidação catalítica a alta temperatura (HTCO). Este equipamento apresenta detecção de CO_2 por meio de um detetor de infravermelho não dispersivo, e uma construção e operação que permitem a quantificação de carbono total, inorgânico e orgânico.

3.3.3.6. Quantificação dos teores de carbono orgânico, nitrogênio e hidrogênio em solos:

Os teores de carbono orgânico, nitrogênio e hidrogênio em solos foram determinados em um analisador elementar marca Perkin Elmer, modelo 2400.

3.3.3.7. Quantificação do teor de ferro e alumínio:

Os teores de ferro e alumínio foram quantificados por espectrometria de fluorescência de raios X, em um equipamento marca Espectrace, modelo Tracor 5000.

4. ÁREA DE ESTUDOS:

A área de estudos está predominantemente localizada na bacia do Rio Negro (AM) e abrange, também, o Lago Calado localizado na bacia do Rio Solimões (Figura 4).

As amostragens estenderam-se de Manaus até Santa Izabel do Rio Negro ao longo do Rio Negro, além dos Lagos Cristalino, Tupé e Calado. A escolha destes lagos foi feita com base nas características físico-químicas e biológicas destes corpos aquáticos, além da proximidade com Manaus. São corpos lênticos (Tabela 4), com teores de MOD (inferidos aqui pelo parâmetro cor, uma vez que na ocasião não haviam dados de carbono orgânico dissolvido disponíveis), sólidos suspensos, atividade biológica e transparência (entre outros) que varrem os extremos encontrados na Amazônia.

TABELA 4 - Características dos sistemas lacustres estudados

LAGO	Profundidade mínima (m)	Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	Cor (absorbância em 410 nm)	Localização
Cristalino (Irapiranga)	4	3900	3,13	0,012	60° 07' W 03° 08' S
Tupé	4	5200	1,41	0,024	60° 15' W 03° 03' S
Calado	1	28300	0,89	0,018	60° 34' W 03° 15' S

fonte: Forsberg, 1995 – Dados não publicados.

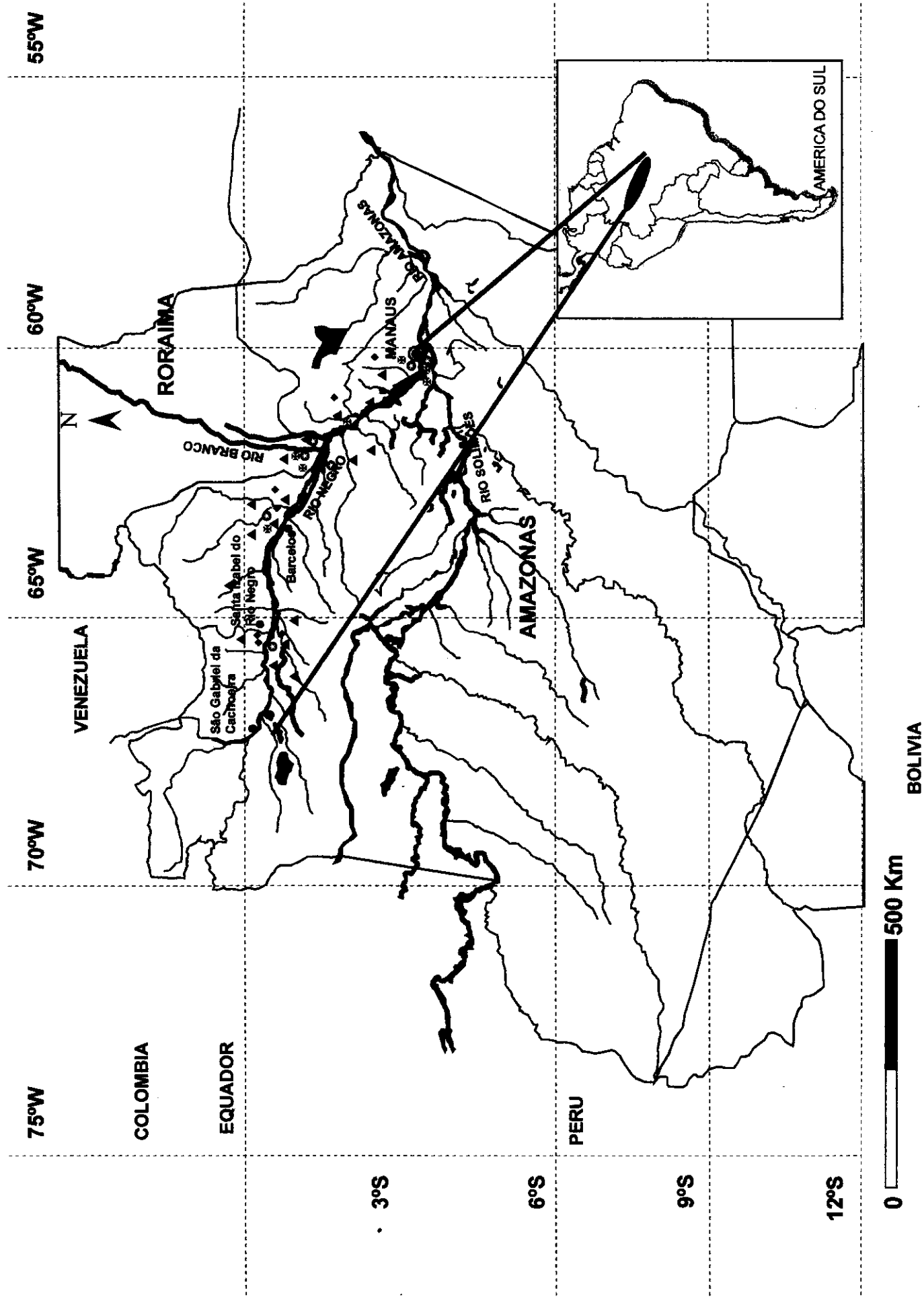


Figura 4- Pontos de amostragem: solos (♦), lagos (X), rios (▲) e atmosfera (⊕).

5. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DADOS E INOVAÇÕES NO PROCEDIMENTO DE COLETA:

Visando avaliar a qualidade dos dados gerados pelo LQA, os resultados obtidos com o equipamento a bordo em fevereiro de 1997 foram comparados com outros gerados no Chesapeake Biological Laboratory (CBL), Universidade de Maryland, EUA. No aspecto de procedimentos de coleta, avaliou-se a possibilidade do uso de garrafas de PET (polietileno tereftalato) utilizada para comercialização de água mineral em substituição às garrafas de Teflon®. Tal avaliação foi motivada principalmente pelo fator custo, uma vez que uma garrafa de PET custa aproximadamente R\$0,50, enquanto que uma de Teflon® pode chegar a US\$ 130,00 FOB.

5.1 Exercício de validação do procedimento analítico com a Universidade de Maryland.

Nesta avaliação, algumas amostras, coletadas ao longo do Rio Negro e em seus afluentes e analisadas imediatamente a bordo do barco Amaná I em fevereiro de 1997 foram congeladas e, após aproximadamente 8 meses de preservação, foram novamente analisadas no Chesapeake Biological Laboratory (CBL), da Universidade de Maryland, EUA. Estes resultados, bem como aqueles referentes a um segundo exercício de comparação de resultados entre o CBL e o LQA, envolvendo amostras coletadas no Rio Patuxent e preservadas pela adição de BrCl, são apresentados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 – Avaliação comparativa entre valores obtidos na Amazônia e no LQA com outros obtidos no CBL para as mesmas amostras

Amostra	LQA (ng L ⁻¹)	CBL (ng L ⁻¹)
Rio Maruia - AM	7,3 ± 0,5 *	4,5 ± 0,2
Rio Uneixi - AM	5,7 ± 0,3 *	3,7 ± 0,6
Rio Patuxent - EUA **	1,5 ± 0,3	0,9 ± 0,3

* valores obtidos com o equipamento embarcado ao longo do R. Negro

** ambiente estuarino

Embora os resultados obtidos no CBL tenham sido menores do que os gerados pelo LQA, é importante lembrar que há uma diferença temporal de 8 meses entre a coleta realizada no Brasil e a análise nos EUA, no caso das amostras coletadas nos Rios Marúfa e Uneixi. Deve-se ainda considerar que existe uma variância associada à coleta em garrafas diferentes.

A Tabela 5.2 mostra todos os dados obtidos para a análise em duplicata de duas garrafas com amostras do Rio Patuxent analisadas no CBL e de 4 garrafas da mesma amostra, também analisadas em duplicata no LQA, ilustrando a variação que pode ocorrer para amostras coletadas em diferentes garrafas, sequencialmente no mesmo ponto e analisadas na mesma jornada de trabalho.

TABELA 5.2 – Avaliação da variância inter e intra-garrafas, para amostras coletadas no mesmo local e horário.

Garrafa	LQA (ng L ⁻¹)	CBL (ng L ⁻¹)
1	-	0,6 / 0,70
2	-	1,3 / 1,0
3	0,9 / 1,5	-
4	1,6 / 1,6	-
5	1,7 / 2,0	-
6	1,5 / 1,5	-

Uma componente da variância global, no caso das amostras coletadas no Rio Patuxent, pode ser atribuída ainda a existência de material particulado na amostra e ao contato mais longo deste material com o BrCl no caso das garrafas que foram transportadas para o Brasil. Tal fato pode ter favorecido, em virtude de uma cinética de liberação de mercúrio mais lenta, uma detecção de concentrações maiores de mercúrio total nas análises efetuadas no LQA.

Variações como as observadas podem ainda ser minimizadas através da coleta de um número maior de amostras e/ou utilização de frascos com uma maior relação volume/área das paredes (Cowgill, 1988). No entanto, a relação custo benefício, principalmente em trabalhos realizados em regiões remotas, é favorável à convivência

com as variações observadas, que ao longo de estudos sazonais e, dentro de um enfoque macro-regional, não são relevantes.

No entanto, independentemente de qual é a hipótese que melhor explica as flutuações observadas, é importante alertar que são variações da mesma ordem de grandeza das observadas em exercícios de intercalibração entre laboratórios que geram, em função dos valores obtidos, certificados de concentração para amostras que serão utilizadas como material de referência certificado (Quevauviller, 1997).

O Dr. Mason, em sua avaliação pessoal do quadro descrito, considera as variações observadas como esperadas, dentro do contexto exposto. A experiência do CBL e do LQA em casos de contaminação, bem como toda a história da determinação de metais em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , mostra que a ocorrência de contaminações comumente distorce o valor verdadeiro em grande escala podendo chegar até valores que diferem por uma ou duas ordens de magnitude.

Para ilustrar esta situação, apresenta-se a seguir a Tabela 5.3, que mostra em sua primeira coluna o valor médio da concentração de mercúrio total obtido pelo LQA para 10 rios afluentes do Rio Negro, cujas amostras foram coletadas no decorrer da campanha de fevereiro de 1997 e analisadas a bordo. A segunda coluna traz o valor médio para 4 destas amostras que foram coletadas simultaneamente às analisadas pelo LQA, porém analisadas por outro Laboratório que estava iniciando suas atividades neste tipo de trabalho, através de um equipamento de ICP-MS.

TABELA 5.3 – Avaliação da magnitude de uma contaminação

Valor Médio (ng L^{-1}) obtido pelo LQA (n = 10) (CVAFS)	Valor Médio (ng L^{-1}) obtido pelo segundo Laboratório (n = 4) (ICP-MS)
8,6 ± 4,1	260 ± 22

Tal comparação é apenas ilustrativa, no sentido de fornecer um referencial da ocorrência de resultados superestimados em função da existência de contaminações e não representa de forma alguma um desmerecimento do Laboratório citado aqui de forma

genérica, tendo assim a sua identidade preservada. É importante lembrar também que o ICP-MS não é o equipamento adequado para este tipo de determinação.

5.2 COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS EM GARRAFAS DE PET (POLIETILENO TEREFTALATO)

Os procedimentos convencionais para amostragem e estocagem de amostras de águas destinadas à determinação de mercúrio, recomendam o uso de frascos de vidro ou Teflon®. Nos trabalhos mais recentes o uso de garrafas de Teflon® têm predominado, em função dos frascos de vidro serem pesados, frágeis, e de fechamento ineficiente, o que pode implicar em problemas de contaminação.

Embora as garrafas de Teflon® sejam muito resistentes, elas são caras e a sua reutilização envolve procedimentos trabalhosos para descontaminação, como banhos de ácido clorídrico a quente e banhos de BrCl. Esta avaliação envolveu duas etapas, sendo que na primeira, amostras de mesmos locais na Amazônia foram coletadas em garrafas de PET e de Teflon®, congeladas e analisadas no mesmo dia em Campinas.

Em uma segunda etapa, amostras sintéticas, contendo cerca de 10 ng L⁻¹ foram preparadas em água MilliQ® e armazenadas em garrafas de PET. As garrafas de PET utilizadas em ambas as etapas deste estudo foram garrafas de água mineral comercialmente disponíveis. O pré-tratamento empregado na preparação das garrafas de PET envolveu somente o descarte da água mineral, remoção do rótulo, lavagem 5 vezes com água MilliQ®, secagem em capela de fluxo laminar e embalagem em 3 sacos de polietileno até o momento da utilização.

Na fase de comparação das garrafas de PET e Teflon®, as amostras coletadas na Amazônia foram analisadas em triplicata para mercúrio reativo e triplicata para mercúrio total. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4

Tabela 5.4 Comparação entre os resultados obtidos para garrafas de PET e Teflon®, para mercúrio reativo e mercúrio total.

Amostra	Data	Horário	Hg _{reativo} (ng L ⁻¹) PET	Hg _{reativo} (ng L ⁻¹) Teflon®	Hg _{total} (ng L ⁻¹) PET	Hg _{total} (ng L ⁻¹) Teflon®
Lago Iara	16/02/98	12:30	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,0	8,8 ± 0,7	8,4 ± 0,7
Lago Panac.	17/02/98	9:30	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Lago Panac.	17/02/98	12:30	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0	1,9 ± 0,1	2,2 ± 0,2
R. Maependi	19/02/98	13:40	1,5 ± 0,0	1,5 ± 0,1	6,2 ± 0,1	6,7 ± 0,1
R. Maependi	20/02/98	8:15	1,5 ± 0,3	2,1 ± 0,0	5,9 ± 0,3	7,4 ± 0,3
R. Maependi	20/02/98	10:15	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,2	6,2 ± 0,2	6,8 ± 0,1
R. Maependi	20/02/98	11:50	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,0	5,5 ± 0,1	6,3 ± 0,3
R. Maependi	20/02/98	14:15	1,2 ± 0,0	1,3 ± 0,0	8,8 ± 0,3	9,4 ± 0,2
R. Maependi	20/02/98	16:30	2,1 ± 0,1	2,3 ± 0,0	6,6 ± 0,3	6,9 ± 0,6
R. Maependi	20/02/98	20:30	1,67 ± 0,1	2,3 ± 0,3	7,1 ± 0,1	7,2 ± 0,1

Utilizando o teste t de dados pareados, observa-se que não existe diferença significativa entre os resultados obtidos a partir dos dois tipos de garrafas, tanto para mercúrio reativo ($p = 0,011$) e total ($p = 0,024$), apontando para a potencialidade do uso de garrafas de PET em lugar das de Teflon®.

A segunda etapa da avaliação envolveu a avaliação da estabilidade de amostras sintéticas contendo mercúrio total na concentração de 10 ng L⁻¹, preparadas a partir da adição de um padrão de Hg²⁺ em água MilliQ®. Metade das garrafas foram preservadas por congelamento a -18 °C e outra metade pela adição de 1mL L⁻¹ de uma solução de BrCl 0,2 mol L⁻¹. As amostras foram analisadas no dia do início do experimento e após 3, 7, 14, 28 e 40 dias, sendo que em cada um dos dias, 3 garrafas preservadas por cada um dos métodos foram analisadas em triplicata. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.5

Tabela 5.5 Comparação entre os resultados obtidos através da preservação por congelamento a -18°C e a temperatura ambiente após a adição de BrCl , utilizando garrafas de PET

Tempo de estocagem (dias)	Hg_{total} (ng L^{-1}) Congelamento*	Hg_{total} (ng L^{-1}) BrCl^*
0	$9,9 \pm 0,2$	$9,9 \pm 0,2$
	$10,5 \pm 0,6$	$10,5 \pm 0,6$
	$10,7 \pm 0,7$	$10,7 \pm 0,7$
3	$10,9 \pm 0,8$	$10,05 \pm 0,4$
	$9,9 \pm 0,3$	$10,29 \pm 0,4$
	$10,2 \pm 0,7$	$10,82 \pm 0,8$
7	$10,4 \pm 0,5$	$10,25 \pm 0,3$
	$10,6 \pm 0,2$	$10,30 \pm 0,4$
	$10,6 \pm 0,4$	$10,49 \pm 0,2$
14	$9,8 \pm 0,1$	$9,64 \pm 0,6$
	$9,9 \pm 0,1$	$9,85 \pm 0,1$
	$9,7 \pm 0,1$	$10,69 \pm 0,4$
28	$9,51 \pm 0,5$	$7,99 \pm 0,1$
	$9,67 \pm 0,3$	$8,10 \pm 0,3$
	$10,06 \pm 0,5$	$8,14 \pm 0,3$
40	$10,03 \pm 0,2$	$9,39 \pm 0,2$
	$9,40 \pm 0,1$	$8,55 \pm 0,3$
	$9,87 \pm 0,4$	$8,19 \pm 0,1$

* todas as soluções das garrafas foram analisadas em triplicata

Uma visualização gráfica da variação temporal das concentrações durante a estocagem, para ambos os métodos de preservação é apresentada na Figura 5.1.

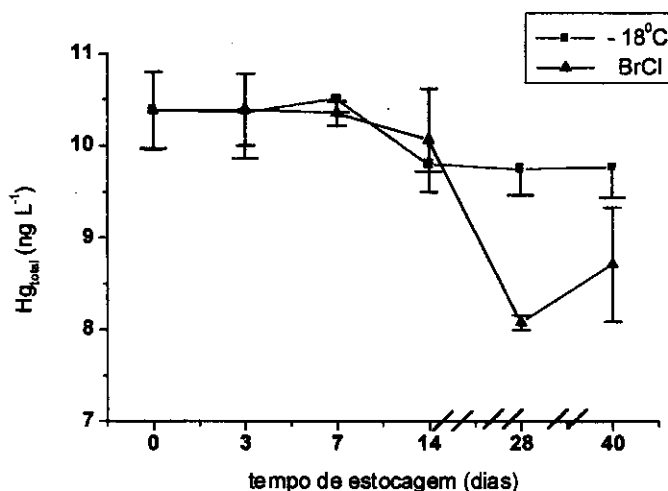


Figura 5.1 Comparação entre os dados obtidos através da preservação por congelamento a -18°C e a temperatura ambiente após a adição de BrCl, para amostras estocadas em PET.

Ambos os métodos de preservação não mostraram variações significativas até o 14º dia , (ANOVA $p = 0,72$ para BrCl e $p = 0,12$ para congelamento). Variações não significativas com grau de significância menor foram ainda observadas até o 40 º dia (ANOVA $p = 0,03$) para o congelamento. No caso do BrCl, não se recomenda mais do 14 dias de preservação.

De acordo com os dados obtidos, garrafas de PET podem substituir as de Teflon® para coleta e preservação por congelamento das amostras, sendo desejável que as mesmas sejam analisadas num máximo de 14 dias após a coleta.

Para a execução deste estudo, foram avaliadas diversas marcas de água mineral. A avaliação consistiu na adição de BrCl à garrafa recém aberta, de modo a quantificar o mercúrio total presente na água mineral, acrescido da fração que pudesse ser lixiviada das paredes. Concentrações típicas em diferentes águas são apresentadas na Tabela 5.6

Tabela 5.6 Concentração de Hg_{total} em águas minerais de diferentes procedências

marca	Hg_{total} (ng L ⁻¹)*
Crystal® sem gás	39,8
Prata® com gás	0,8
Schincariol® com gás	1,1
Schincariol® sem gás	0,4
Minalba® com gás	0,1
Fonti® com gás	0,4
Fonti® sem gás	0,4
Arrowhead® sem gás (EUA)	0,5
SPA® sem gás (EUA)	0,8

- todas as águas se adequam à legislação brasileira, que permite um limite máximo de até 1000 ng L⁻¹.

Para o uso eventual recomenda-se uma avaliação prévia do lote de garrafas a ser adquirido. Esta recomendação é baseada no fato de que a água mineral Crystal® sem gás, que sempre se mostrou adequada ao uso, passou a partir do início de 1999, a apresentar teores maiores de mercúrio, após uma mudança no formato de sua embalagem.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos em 11 excursões durante o período compreendido entre setembro de 1995 e janeiro de 1999, tendo sido investigados cinco compartimentos: coluna d'água, atmosfera, precipitação atmosférica total, solos e sedimentos. Os métodos para análises de solos e sedimentos já são bem estabelecidas e rotineira no LQA/UNICAMP a cerca de uma década. As dificuldades significativas encontradas foram relativas à determinação de Hg em águas, sendo gradativamente vencidas, segundo a cronologia: mercúrio reativo na coluna d'água (setembro/95), mercúrio total na coluna d'água e em precipitação atmosférica (julho/96), mercúrio gasoso na atmosfera (fevereiro/97) e, finalmente, mercúrio dissolvido gasoso (MDG) na coluna d'água (fevereiro/98)

Seguindo uma tendência mundial de evolução no sentido de obtenção de dados atuais que diferem de dados antigos, que não eram livres de contaminações (Mason e Sullivan, 1997, Fitzgerald et alii, 1998), observou-se uma diminuição nos valores de concentração de mercúrio total a partir da campanha de dezembro de 1996.

Como marcos na melhoria da qualidade dos dados pode-se destacar o emprego de ácido clorídrico sub-ebulição na etapa de descontaminação dos frascos, o método de descontaminação com solução de HCl a quente e BrCl, e o emprego de garrafas de Teflon® nas coletas.

Frente a este significativo incremento na qualidade dos dados, obtido em função da otimização do procedimento experimental, resultados relativos a Hg total obtidos antes da campanha de dezembro de 1996, não estão sendo abordados em função do risco de estarem errados em função de contaminações. Os dados brutos, são apresentados no "ANEXO A", localizado no final deste documento. Esta opção de apresentação foi adotada visando evitar uma fragmentação do texto, com conseqüente prejuízo da fluidez de sua leitura.

As águas coletadas na Bacia do Rio Negro mostraram um pH mediano de 4,86, apresentando valores de até 3,78, medidos imediatamente após a estação chuvosa. As águas pretas apresentam ainda poucos sólidos dissolvidos e valores de condutividade por volta de $15 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os resultados obtidos no decorrer deste trabalho foram utilizados não somente para quantificar o estoque em diferentes reservatórios na área de estudo, mas também para avaliar os fluxos inter-reservatórios.

6.1 Mercúrio em Lagos:

Conforme já apresentado nos resultados, a monitoração de mercúrio em água de lagos foi centrada em sete lagos, cinco dos quais de águas pretas (Cristalino (S 03° 08' W 60° 07'), Tupé (S 03° 03' W 60° 15'), Maependi (S 02° 10' W 61° 03'), Iara (S 01° 20' W 62° 03'), Nazaré (S 00° 58' W 62° 55'), e dois de águas brancas, Araçá (S 01° 14', W 61° 50') e Lago Calado (S 03° 15', W 60° 34'). Os valores obtidos para mercúrio total e mercúrio reativo são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Concentrações de Hg total e Hg reativo em 6 diferentes lagos na bacia do Rio Negro e bacia do Rio Solimões – AM. Todos os valores estão em ng L⁻¹.

Local da Amostragem	N	média	Hg reativo	
			amplitude	mediana
Lago Cristalino	20	1,3 ± 0,8	0,1 – 2,9	1,4
Lago Tupé	22	1,5 ± 0,9	0,3 – 4,2	1,3
Lago Maependi	14	1,7 ± 0,4	1,3 – 2,3	1,5
Lago Iara	11	1,9 ± 0,8	0,8 – 3,6	1,6
Lago Nazaré	4	1,9 ± 0,7	1,7 – 2,3	2,0
Lago Calado	16	1,9 ± 0,1	0,6 – 6,7	1,1
Lago Araçá	7	1,0 ± 0,6	0,3 – 1,5	1,2
			Hg total	
Lago Cristalino	20	4,9 ± 2,2	0,8 – 7,4	5,9
Lago Tupé	24	6,8 ± 3,5	1,8 – 17,1	7,0
Lago Maependi	14	8,0 ± 2,2	5,6 – 13,3	7,0
Lago Iara	11	6,8 ± 1,2	4,9 – 9,0	6,4
Lago Nazaré	4	7,7 ± 0,6	7,1 – 8,6	7,6
Lago Calado	14	5,2 ± 0,3	1,2 – 12,3	4,6
Lago Araçá	7	5,3 ± 1,0	3,8 – 6,6	5,2

Os valores medianos de concentrações de mercúrio total encontrados para os lagos avaliados neste estudo foram comparados com valores apresentados na literatura para outros lagos ao redor do mundo, conforme ilustra a Tabela 6.2. Os dados obtidos

neste trabalho podem ser considerados por volta de 3 ou 4 vezes maiores do que o esperado para áreas remotas.

TABELA 6.2 - Concentrações de mercúrio total em sistemas lacustres

Local	Concentração (ng L⁻¹)	Referência
Lagos contaminados, EUA	6 - 10	Zillioux et alii, 1993
Lagos contaminados por indústrias cloro-álcali, EUA	5 - 80	Driscoll et alii, 1994
Lagos não contaminados, EUA	0,2 - 2	Driscoll et alii, 1994
Lagos Urbanos, EUA	1,7	Driscoll et alii, 1994
Lagos em regiões remotas, EUA	0,8 - 5,3	Driscoll et alii, 1994
14 lagos em Wisconsin, EUA	0,3 - 2,9	Barbiaz e Andren, 1995
Lago Amituk, Canadá	0,3	Amyot et alii, 1997b
Lago Merreta, Canadá	0,44 ± 0,02	Amyot et alii, 1997b
Lago North, Canadá	0,36 ± 0,02	Amyot et alii, 1997b
Lago Michigan, EUA	0,32	Sullivan e Mason, 1998
Lago Hoare, Canadá	0,66 - 1,36	Vandal et alii, 1998
Lagos do tipo Seepage North Wisconsin, EUA	0,6 - 1,4	Watras et alii, 1994
Lagos do tipo Drainage, Central Sweden	1,5 - 7,8	Watras et alii, 1994
Lagos Adirondacks, NY, EUA	0,8 - 5,4	Driscoll et alii, 1994
Lagos altamente eutrofizados, China	3,42 - 11,52	Bloom et alii, 1994
Lagos rurais em Wisconsin, USA	0,94 - 1,94	Fitzgerald e Watras, 1989
Lago Cristalino	5,9	este trabalho
Lago Tupé	7,0	este trabalho
Lago Maependi	7,0	este trabalho
Lago Iara	6,4	este trabalho
Lago Nazaré	7,6	este trabalho
Lago Calado	4,6	este trabalho
Lago Araçá	5,2	este trabalho

Em uma recente avaliação conduzida na Reserva do Jataí, uma área de preservação não impactada no município de Luís Antônio, interior do estado de São Paulo, visando avaliar as concentrações basais de mercúrio em lagos, foi encontrado para a Lagoa do Óleo (S 21° 35' W 47° 50') uma concentração média de mercúrio (ng L⁻¹) de

1,3 ± 0,6 com mediana igual a 1,2 (n = 6), apontando, deste modo, como realmente altas as concentrações observadas para os sistemas lacustres estudados na Amazônia.

6.2 Mercúrio em Rios:

Continuando a avaliação dos corpos aquáticos, 16 afluentes do Rio Negro foram amostrados para determinações de carbono orgânico total e mercúrio total, em coletas realizadas entre Manaus e Santa Izabel do Rio Negro, cobrindo uma extensão de aproximadamente 600 km. Os dados são apresentados na Tabela 6.3.

TABELA 6.3 - Concentrações totais de mercúrio e carbono orgânico ao longo da Bacia do Rio Negro.

Amostra	COT (mgL ⁻¹)	Hg _{total} (ngL ⁻¹)
R. Demini abaixo do R. Aracá	14,0	7,4 ± 0,6
R. Demini acima do R. Aracá	12,5	11,4 ± 0,6
R. Aracá acima do R. Demini	13,2	3,8 ± 0,6
R. Negro perto de Barcelos	9,1	2,3 ± 0,6
R. Urubaxi	10,9	15,0 ± 0,3
R. Marauá	8,1	7,3 ± 0,5
R. Tea	18,0	8,0 ± 0,2
R. Uneixi	15,4	5,7 ± 0,3
R. Daraá	20,7	11,5 ± 0,3
R. Aiuanã	11,8	13,1 ± 0,3
R. Branco	5,1	2,0 ± 0,4
R. Juapiris	-	4,5 ± 0,5
R. Unini	-	3,5 ± 0,2
R. Jaú	11,6	3,3 ± 0,3
R. Cananaú	13,1	3,3 ± 0,4
R. Cuieiras	9,0	2,9 ± 0,3
R. Maependi	15,4	4,1 ± 0,4

A bacia do Rio Negro apresenta predominantemente águas pretas provenientes da drenagem de solos podzólicos, com baixa concentração de material particulado e matéria orgânica muito estável. A baixa concentração relativa de material particulado nas águas pretas contribui para que seja observada uma baixa relação entre compostos fúlvicos e húmicos dissolvidos, uma vez que as substâncias húmicas apresentam maior tendência em ser adsorvidas em argilas e material particulado do que as fúlvicas. Em águas brancas, onde há maior concentração de material particulado do que nas águas pretas, ocorre uma adsorção do material húmico, o que faz com que a relação entre materiais fúlvicos e húmicos dissolvidos seja de 5,4 no Rio Solimões, de águas brancas, contra 1,5 no Rio Negro (Kuchler et alii, 1994 e referências ali contidas). Em estudos de fracionamento da matéria orgânica por ultrafiltração, Kuchler et alii (1994), encontraram que de 30 a 40% do carbono orgânico dissolvido do Rio Negro apresenta-se na forma de matéria orgânica com massa molecular variando entre 1 e 10 kDa, sendo esta fração composta predominantemente por compostos húmicos. Nesta fração detectaram, ainda, estar a maior parte dos metais Al, Fe, Ti, Cu, Mn, Zn, Ca e Mg.

Dentro deste cenário, seria esperado que, na ausência de material particulado, a matéria orgânica fosse o fator controlador do transporte de mercúrio. No entanto, uma correlação muito pobre entre carbono orgânico total e mercúrio total foi observada ($R^2 < 0,2$). Este resultado difere do que foi observado para os lagos Adirondack (Driscoll et alii, 1994; Driscoll et alii, 1995), para águas que se assemelham ao Rio Negro, no que diz respeito a teor de carbono e mercúrio total. Embora o ciclo do mercúrio em águas possa apresentar um elo com a matéria orgânica de origem natural, (Meili, 1991) é importante ter em mente que as medidas de COD e COT podem não estar necessariamente correlacionadas com a concentração de metais, especialmente em águas onde a razão matéria orgânica/metál é muito alta, o que se aplica ao caso do mercúrio, o qual ocorre em concentrações extremamente pequenas.

Quanto aos valores obtidos, as concentrações de mercúrio total encontradas no Rio Negro e em seus afluentes apresentam a mesma ordem de grandeza dos afluentes do Lago Michigan (Hurley et alii, 1998), como mostra a Tabela 6.4. Levando-se em consideração o nível de atividades antrópicas nestas duas regiões é possível concluir que as concentrações encontradas em águas de rios neste trabalho são elevadas.

TABELA 6.4 - Concentrações totais de mercúrio em águas de rios

Local	Hg total (ng L⁻¹)	Referência
Anacostia River, Washington, DC, EUA, vazão baixa	4,45 – 8,72	Mason e Sullivan, 1998
Anacostia River, Washington, DC, EUA, vazão intermediária	28,9 – 30,6	Mason e Sullivan, 1998
Anacostia River, Washington DC, EUA, vazão alta	30,8 – 39,5	Mason e Sullivan, 1998
Mediana de 16 rios de Wisconsin, EUA	3,9	Barbiaz e Andren, 1995
Rio Fox, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	27,6	Hurley et alii, 1998
Rio Kalamazoo, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	10,3	Hurley et alii, 1998
Rio Indiana, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	8,56	Hurley et alii, 1998
Rio Grand, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	4,93	Hurley et alii, 1998
Rio St Joseph, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	5,34	Hurley et alii, 1998
Rio Sheboygan, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	4,75	Hurley et alii, 1998
Rio Milwaukee, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	3,21	Hurley et alii, 1998
Rio Menominee, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	3,02	Hurley et alii, 1998
Rio Pere M., afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	2,15	Hurley et alii, 1998
Rio Monistique, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	1,94	Hurley et alii, 1998
Rio Muskegon, afluente do Lago Michigan, EUA, mediana	0,96	Hurley et alii, 1998
Rio Tapajós, Brasil	0,7 – 15,94	Roulet et alii, 1998
Rios glaciais, Antarctica	0,54 – 0,96	Vandal et alii, 1998
Rios rurais, Wisconsin, EUA	0,8 – 21	Hurley et alii, 1995
Rio Allequash, Wisconsin, EUA	0,9 – 6,3	Krabbenhoft et alii, 1995
Valor mediano para o Rio Negro e seus afluentes	4,5	este trabalho

Considerando ainda a concentração mediana de mercúrio no Rio Negro, que é de 4,5 ng L⁻¹, e assumindo uma vazão média anual de 29.000 m³ s⁻¹ em sua foz em Manaus, pode-se concluir que a massa de mercúrio exportada pelo Rio Negro é de 4,1 t ano⁻¹.

6.3 Mercúrio na Atmosfera:

As coletas de mercúrio na atmosfera foram realizadas a 1 metro de altura, sobre solo com e sem cobertura vegetal, bem como sobre floresta inundada, procurando minimizar eventuais efeitos de alteração de emissão de mercúrio gasoso que pudessem ocorrer em função de diferentes coberturas de solos, especialmente nesta região, onde na época de cheia 20 % da área total da bacia é inundada, diminuindo para 4 % na estação seca. O fato do mercúrio atmosférico ter sido coletado em uma coluna de adsorção preenchida com areia recoberta por ouro levou à determinação da concentração de uma fração de espécies de mercúrio que é operacionalmente chamada de mercúrio gasoso. As espécies facilmente amalgamáveis são Hg^0 , HgCl_2 , CH_3HgCl e CH_3HgCH_3 (Schroeder, 1994). No entanto, pode-se considerar que esta medida reflete muito bem a concentração de Hg^0 , pois esta espécie representa de 95 a 100% do teor de mercúrio atmosférico (Fitzgerald e Mason, 1996). Ainda com respeito à relação entre cobertura dos solos e valores de formação e/ou evasão de Hg^0 , o que efetivamente afetaria a concentração desta espécie na atmosfera, existem poucos trabalhos e dados disponíveis na literatura, que não podem ainda ser abordados de modo conclusivo, pois se baseiam em poucos dados de diferentes autores, mesclando áreas contaminadas com outras sem perturbação antrópica, conforme recentemente apresentaram Schroeder e Munthe (1998) e Lindberg et alii (1998). A Tabela 6.5 apresenta uma contextualização dos valores de concentração de mercúrio gasoso na atmosfera.

Tabela 6.5 - Concentrações de mercúrio gasoso na atmosfera

Local	Concentração (ng m⁻³)	Referência
Oceano Atlântico (Hemisfério Sul)	0,7 – 2,5	Slomr e Langer, 1992
Oceano Atlântico (Hemisfério Norte)	1,0 – 4,8	Slomr e Langer, 1992
Média Global	1 - 4	WEC, 1989
Hemisfério Norte	1,5 – 2,0	EPMAP, 1994
Áreas urbanas, média global	4,0	Nriagu, 1990
Áreas rurais, média global	1,6	Nriagu, 1990
Áreas remotas, média global	0,38	Nriagu, 1990
Escandinávia	2 – 4	Petersen et alii, 1995
Valor basal global	1-4	Petersen et alii, 1996
Região Norte do Oceano Pacífico	1,77	Fitzgerald et alii, 1991
Wisconsin, EUA	1,57	Fitzgerald et alii, 1991
Tennessee, EUA	2,15	EPRI, 1994
Escandinávia	2,5 – 2,8	Iverfeldt, 1991
Estado de Nova Iorque, EUA	2,1 – 2,7	Olmez e Ames, 1997
Bacia do Rio Negro	1,3	este trabalho

A concentração total de mercúrio gasoso observada na região de estudos mostra um valor esperado para regiões não contaminadas, conforme sugere a Tabela 6.5. No entanto, é necessário continuar a avaliação do comportamento atmosférico do mercúrio a partir de valores de deposição do metal, uma vez que a baixa concentração relativa na atmosfera pode ser fruto de mecanismos deposicionais que retiram o mercúrio da fase gasosa. Visando preencher esta lacuna, foram coletados eventos de chuvas nos quais se determinou a concentração de mercúrio total, sendo que a partir de tais valores, e considerando-se o índice pluviométrico da região calculou-se a deposição total anual. Para este cálculo partiu-se da premissa que a deposição seca é escassa na região, o que é amparado por Lindberg e Vermette (1995) que afirmam que dados coletados na Suécia e na Flórida mostraram pouca diferença entre deposição total de mercúrio e a deposição devida à ocorrência de chuvas. Tais autores afirmam, ainda, que esta concordância entre deposição total e somente úmida é observada em regiões remotas, sendo que diferenças significativas ocorrem em áreas urbanas e em regiões secas. Uma comparação entre os

valores de deposição atmosférica total de mercúrio na Bacia do Rio Negro com aqueles observados em alguns outros locais do planeta é apresentada na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Deposição atmosférica total de mercúrio

Local	Deposição ($\mu\text{g m}^{-2}\text{ano}^{-1}$)	Referência
Chesapeake Biological Laboratory, MD, EUA	13	Mason et alii, 1997
Ilha Hart-Miller, MD, EUA	25	Mason et alii, 1997
Lago Michigan, EUA	< 10	Hoyer et alii, 1995
Lago Champlain, EUA	< 10	Burke et alii, 1995
Flórida, EUA	15 – 28	Landing et alii, 1995; Guentzel et alii, 1995
Subúrbios de Seattle, EUA	15	Bloom, 1996
Costa do estado de Washington, EUA	7	Bloom, 1996
Região central de Wisconsin, EUA	12,5 – 23	Morrison et alii, 1995
Quebéque, Canada	7.6	Poissant e Pilote, 1998
Média para América do Norte	$8,86 \pm 2,06$	Poissant e Pilote, 1998
Vermont, EUA	9,26	Burke et alii, 1995
Wisconsin, EUA	10,3	Vandal et alii, 1991
Wisconsin, EUA	11,8	Chazin et alii, 1995
Deposição úmida, Serra do Navio, AP	18,2	Fostier et alii, 1999
Transprecipitação, Serra do Navio, AP	72	Fostier et alii, 1999
Bacia do Rio Negro	20,3	este trabalho

Dentro de uma abordagem mais realista, considerando que a concentração mediana de mercúrio encontrada na deposição atmosférica total, foi de $9,8 \text{ ng L}^{-1}$ e levando-se em conta a índice pluviométrico de 2068 mm ano^{-1} , foi possível estimar a deposição total de mercúrio em $20,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$. Este valor está acima da maioria dos valores apresentados na Tabela 6.6 para outras localidades e é similar à faixa de valores observados para regiões temperadas e industrializadas. É importante lembrar que a temperatura média na Bacia do Rio Negro é de $26,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ferreira, 1991), o que favorece a

emissão de mercúrio tanto de solos quanto de corpos aquáticos. Esta deposição representa um aporte de 14 t ano^{-1} sobre a área de estudo.

Dentro deste cenário, a deposição atmosférica total de mercúrio pode ser considerada alta, não devido à ocorrência de elevadas concentrações de mercúrio em águas de chuva, mas sim um resultado da alta pluviosidade observada na região. Este fato, associado à baixa concentração de mercúrio gasoso na atmosfera (Tabela 6.5), aponta para uma intensa dinâmica de ciclagem de mercúrio na região, envolvendo processos de deposição e reemissão.

Com base nos valores obtidos neste trabalho, apresentados nas Tabelas 6.5 e 6.6, e assumindo 12 km de troposfera, é possível afirmar que a Bacia do Rio Negro, cuja área é de 690.000 km^2 , tem um estoque de mercúrio atmosférico de aproximadamente 10,8 toneladas. Assumindo um modelo muito simples e conservativo de emissão e deposição, que considera a concentração na troposfera uniforme, tendo como único mecanismo de remoção de mercúrio a precipitação total, com valor mediano de $9,8 \text{ ng L}^{-1}$, numa região onde a pluviosidade é de 2068 mm ano^{-1} (Ferreira, 1991), chega-se a um tempo de residência do mercúrio na atmosfera sobre a Bacia do Rio Negro de 0,8 ano.

Este tempo de residência está dentro da faixa de 0,5 a 2 anos, apresentada por Lindqvist (1994) e também em concordância com o período de 1 ano previsto no documento elaborado por especialistas reunidos no EPMAP (1994). Em cálculo teórico, Mason et alii (1994) mostram que a concentração atual de mercúrio na troposfera seria de $1,6 \text{ ng m}^{-3}$, assumindo mistura completa e, mostram também que o valor no período prévio à primeira revolução industrial era de $0,5 \text{ ng m}^{-3}$.

No presente trabalho, a concentração de $1,3 \text{ ng m}^{-3}$ está em concordância com a estimativa de Mason et alii (1994) e cerca de três vezes mais alta do que a estimativa para o século passado. Este fato indica que possivelmente a Amazônia pode estar sob a influência de um ciclo global do mercúrio. Esta hipótese é reforçada pelo enriquecimento em mercúrio observado em sedimentos lacustres da região, conforme será ainda discutido.

Embora um banco de dados tenha sido gerado, ainda é impossível identificar as contribuições individuais para a dinâmica atmosférica do mercúrio, tais como precipitações secas e úmidas, fluxos de solos com e sem cobertura vegetal, fluxos de superfícies inundadas e precipitação atmosférica interceptadas por vegetação. Segundo Lindberg et alii, 1998, as emissões de mercúrio a partir de solos são dependentes de

fatores como temperatura, turbulência, umidade, mistura vertical e altura de amostragem. Dentro do campo da especiação de mercúrio na atmosfera, os trabalhos são ainda incipientes, existindo ainda poucos dados confiáveis a respeito de trocas gasosas de mercúrio na interface solo/atmosfera (Lindberg e Stratton, 1998).

6.4 Mercúrio em Solos:

Com o objetivo de avaliar o estoque terrestre de mercúrio em solos, foram coletadas amostras ao longo da bacia do Rio Negro durante a campanha de fevereiro de 1997. Estes solos foram analisados quanto aos teores de nitrogênio, carbono e hidrogênio por meio de análise elementar, de ferro e de alumínio por fluorescência de Raios X e mercúrio por absorção atômica do vapor frio. Os resultados brutos destas análises são apresentados no Anexo A.

Alguns pontos devem ser considerados com respeito aos parâmetros investigados nos solos. Primeiramente, uma distribuição vertical do mercúrio nos solos da bacia do Rio Negro mostra que concentrações mais elevadas de mercúrio são observadas em camadas mais profundas, conforme pode ser visto na Figura 6.1

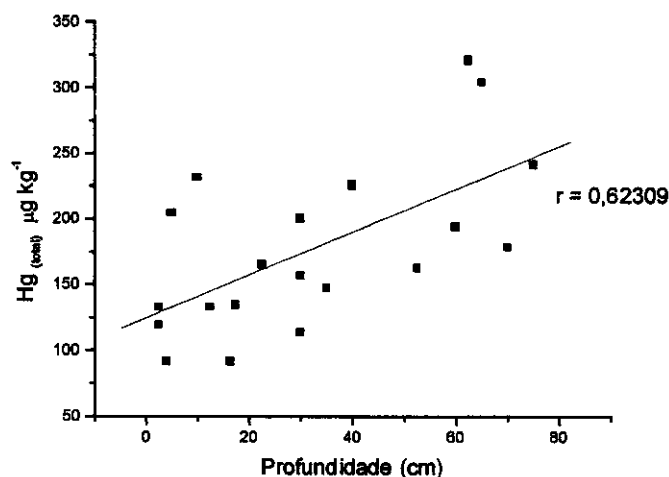


FIGURA 6.1 – Correlação entre profundidade e concentração de mercúrio total.

Esta tendência em observar-se maiores concentrações de mercúrio em camadas mais profundas de solos é fruto da afinidade de mercúrio com oxi-hidróxidos de ferro e alumínio que governam os processos de adsorção de nutrientes, compostos húmicos e

metais pesados Neste processo, a penetração do mercúrio no solo é controlada pela afinidade do metal com ácidos húmicos e fúlvicos que são dissolvidos nas águas de precipitação e propiciam o transporte do mercúrio até as camadas onde os fenômenos de adsorção são mais intensos. (Roulet et alii, 1998 e referências ali citadas). As Figuras 6.2 e 6.3 ilustram a correlação entre teores de mercúrio e os metais alumínio e ferro e ainda de ferro e alumínio com a profundidade, explicando assim a distribuição vertical observada.

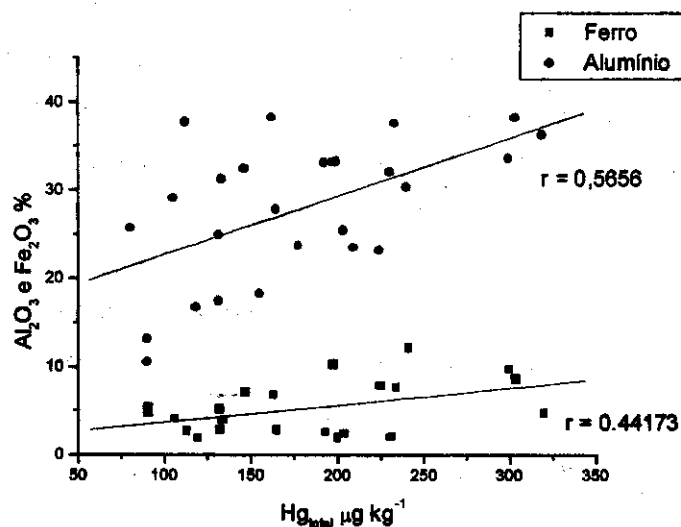


FIGURA 6.2 – Correlação entre mercúrio total, ferro e alumínio.

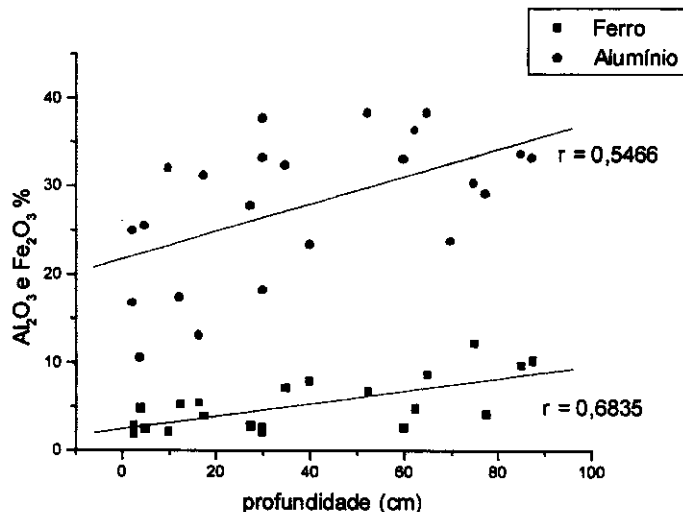


FIGURA 6.3 – Correlação entre profundidade, ferro e alumínio.

O teor de carbono nos perfis verticais de solos mostraram altas concentrações nos primeiros centímetros, chegando até a 11 % e decrescendo até valores da ordem de 0,5% a 1 metro de profundidade, o que pode ser considerado normal nos solos pobres encontrados na Amazônia. Uma baixa correlação entre matéria orgânica e mercúrio total foi encontrada, provavelmente pelo fato da matéria orgânica existir em excesso em relação ao mercúrio. A falta de associação entre mercúrio e matéria orgânica em solos de floresta tropical úmida foi também detectada na região do reservatório de Tucuruí (Aula et alii, 1994) e na Guiana Francesa (Roulet et alii, 1995).

A concentração de mercúrio total nos solos estudados ao longo da Bacia do Rio Negro pode, ainda, ser considerada alta, frente aos teores observados em outros locais do planeta, conforme ilustra a Tabela 6.7.

Tabela 6.7 - Concentrações de mercúrio total em solos

Local	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Referência
Média Global	50 - 100	WEC, 1989
Arredores de uma fábrica de termômetros China	200	Wang, 1994
Média na China	38	Wu, et alii 1991
Mediana na floresta da Guiana Francesa	182	Roulet, et alii 1995
Valor basal global em solos não contaminados	45 ± 3	Anoshin et alii, 1996
Média de 1267 solos nos EUA	58	Anoshin et alii, 1996
Horizonte mineral, Rio Tapajós, AM	50 - 210	Roulet et alii, 1998
Solos cobertos por floresta, Serra do Navio, AP	141 - 431	Fostier, 1999
Solos desflorestados, Serra do Navio, AP	57 - 103	Fostier, 1999
Solos agrícolas na Europa	~ 100	Bringmark, 1997
Solos agrícolas nos EUA	~ 110	Bringmark, 1997
Sudeste e Norte da Europa e centro dos EUA	< 60	Bringmark, 1997
Polônia	150	Bringmark, 1997
Solos calcários, China,	190	Wu et alii, 1991
Solos que receberam esgoto doméstico, China	180	Wu et alii, 1991
Solos de plantações de arroz, China	120	Wu et alii, 1991
Solos de florestas na Europa continental	50 - 150	Bringmark, 1997
Podosolos em florestas suecas, camada mor	250	Lindqvist et alii, 1991
Podosols em florestas suecas, camada eluvial	15	Lindqvist et alii, 1991
Podosols em florestas suecas, camada iluvial	30	Lindqvist et alii, 1991
Podosols em florestas suecas, Horizontes O, E, B, C	7	Lindqvist et alii, 1991
Bacia do Rio Negro	172	este trabalho

Experimentos de lixiviação de mercúrio realizados sob condições de laboratório, usando suspensão de amostras de solos superficiais em água Milli Q®, mostraram uma liberação média de 1,5 μg de mercúrio por kg de solos, em 14 dias de contato. As condições de realização do experimento podem ser classificadas de amenas, se comparadas com as condições no campo, especialmente pelo fato do extrator utilizado mostrar pouca capacidade de lixiviação se comparado com as águas pretas ricas em matéria orgânica, usualmente encontradas na Bacia do Rio Negro. O resultado deste experimento de transferência de mercúrio dos solos para a fase aquosa confirma que o grande estoque de mercúrio presente nos solos da região pode ser remobilizado pela

ação de processos de intemperismo, o que é a principal hipótese usada para explicar os altos valores de Hg encontrados em alguns compartimentos.

Um quadro interessante pode ser obtido se o estoque de mercúrio presente nos solos da Bacia do Rio Negro for comparado com as estimativas de deposição antrópica de mercúrio na região. A Bacia do Rio Negro tem uma área aproximada de 690.000 km², com uma concentração mediana de mercúrio de 164 µg kg⁻¹ no primeiro metro de solo. Considerando ainda que sobre a Amazônia foram lançadas entre 2.000 e 3.000 toneladas de mercúrio durante a atual corrida do ouro, que têm aproximadamente 30 anos (Malm, 1998), pode-se concluir que, na pior das hipóteses, isto representa somente 2,4 % do estoque de mercúrio presente na camada de solo considerada.

A hipótese de que a contaminação por mercúrio nesta bacia hidrográfica é principalmente devida às atividades de extração de ouro fica ainda mais improvável frente ao fato de que a Bacia do Rio Negro ocupa apenas 11 % da área da Amazônia Legal Brasileira. Portanto, assumindo uma distribuição uniforme do mercúrio antrópica sobre toda a Amazônia, teríamos um aporte de somente 330 toneladas na região, o que corresponde a 0,26% do mercúrio encontrado no primeiro metro destes solos.

A hipótese do estoque de mercúrio nos solos ter sido acumulado em função da deposição atmosférica total também é improvável. Considerando que a deposição atmosférica total atual é de 20,3 µg m⁻² ano⁻¹, é possível estimar que a Bacia do Rio Negro recebe um aporte anual de 14 toneladas de mercúrio.

Assumindo, hipoteticamente, que este metal fosse totalmente imobilizado na camada superficial de 1 metro de solo, seriam necessários aproximadamente 90 séculos para que fosse estabelecido o estoque atual de mercúrio encontrado experimentalmente. Caso seja considerada a exportação anual de 4,1 toneladas pelo Rio Negro, hipótese esta mais realista, este tempo de acúmulo atinge agora 127 séculos.

De acordo com estes resultados, é possível concluir que os solos são a maior fonte de mercúrio para todos os outros reservatórios e que a contínua liberação do metal já tem implicado em problemas de saúde pública, devido ao consumo de peixes com altos teores de mercúrio (Silva-Forsberg, 1999; Barbosa e Dorea, 1998; Barbosa et alii, 1998; Barbosa et alii, 1997).

Dados gerados por outros autores para a Guiana Francesa (Roulet et alii, 1995); Vale do Rio Tapajós (Roulet et alii, 1998) e Serra do Navio (Fostier, 1999), juntamente com os valores obtidos neste trabalho funcionam como indicadores da possibilidade de

ocorrência de solos com altas concentrações de mercúrio em locais ainda não estudados da Amazônia.

6.5 Mercúrio em Sedimentos:

Embora esteja estabelecido que os solos são a principal fonte de mercúrio no que diz respeito à contaminação dos compartimentos aquáticos, foi ainda conduzida uma investigação a respeito da distribuição vertical de mercúrio em sedimentos lacustres, uma vez que esta é uma ótima ferramenta para propiciar um histórico da deposição atmosférica temporal de mercúrio (Shotyk et alii, 1996; Fitzgerald et alii, 1998; Engstron e Swain, 1997, Lorey e Driscoll, 1999). Tais resultados tem ainda um papel mais amplo, que é o de fornecer subsídios a uma hipótese recente levantada pela comunidade científica que é a do ciclo do mercúrio apresentar abrangência global (Fitzgerald et alii, 1998, Hanisch, 1998).

Os sedimentos lacustres, amostrados na bacia do Rio Negro, apresentaram uma tendência de enriquecimento vertical, com maiores valores de concentração de mercúrio total sendo obtidos próximos à interface com a coluna d'água, conforme ilustram as Figuras 6.4 a 6.6.

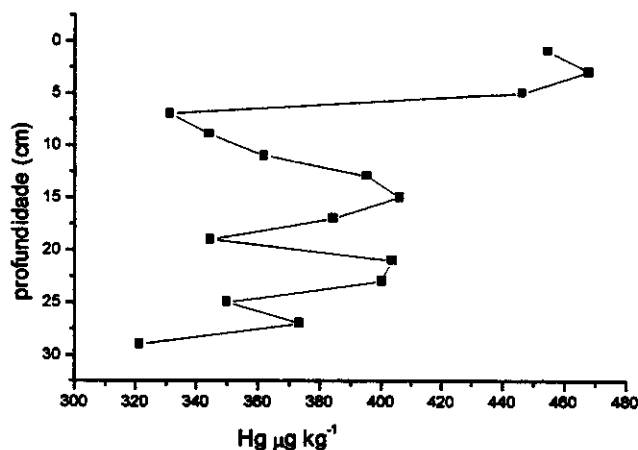


FIGURA 6.4 – Distribuição vertical de mercúrio total em sedimento do Lago Nazaré - AM

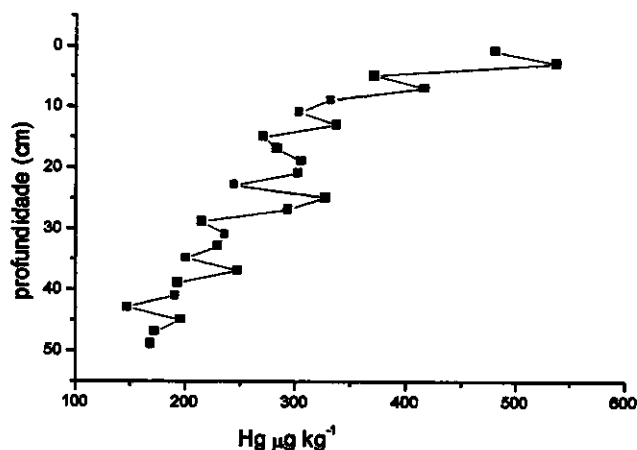


FIGURA 6.5 – Distribuição vertical de mercúrio total em sedimento do Lago Iara – AM

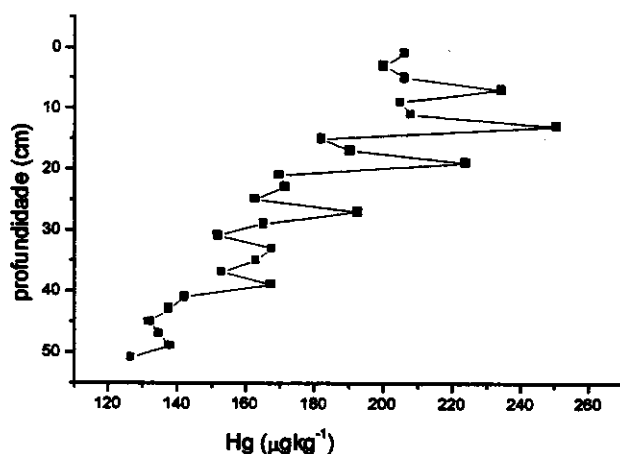


FIGURA 6.6 – Distribuição vertical de mercúrio total em sedimento do Lago Araça – RR

O perfil vertical de distribuição de mercúrio ao longo dos testemunhos dos sedimentos estudados sugere que, atualmente, as taxas de acumulação do metal são maiores do que no passado. Esta abordagem está sendo desenvolvida em conjunto com a equipe do Prof. Antonio A. Mozeto da UFSCar, que trabalha atualmente na determinação de ^{210}Pb , visando estabelecer uma geocronologia que permita avaliar o comportamento temporal desta deposição. Contudo, o comportamento aqui descrito pode ser um indicativo de que o mercúrio realmente apresenta um ciclo global e que o incremento nas deposições atmosféricas em função da industrialização já detectado em outros locais remotos (Lindqvist et alii, 1991; Swain et alii, 1992; Benoit et alii, 1994;

Landers et alii, 1998; Lorey e Driscoll, 1999) pode, também, estar ocorrendo na Amazônia ou, ainda, que a liberação de mercúrio de origem natural tem aumentado em função da intensificação de usos e ocupação dos solos na região. Uma melhor avaliação deste cenário apenas será possível a partir da efetiva datação destes sedimentos.

Em termos absolutos, os valores encontrados nestes sedimentos podem ser considerados altos em relação a outros valores encontrados na Amazônia para regiões não afetadas por garimpos, conforme ilustra a Tabela 6.8.

TABELA 6.8 -Concentrações de mercúrio total em sedimentos

Local	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Referência
Lago Pracuúba, AP (sem garimpos)	56 – 126	Guimarães et alii, 1999
Rio Tartarugalzinho, AP (região de garimpos)	58 – 1058	Guimarães et alii, 1999
Lago duas Bocas, AP (impactado)	105 – 238	Guimarães et alii, 1999
Lago de Tucuruí	10 – 210	Aula et alii, 1995
Lagos Adirondack, EUA	80 – 500	Lorey e Driscoll, 1999
Lago Nazaré	333 – 536	este trabalho
Lago Iara	148 – 538	este trabalho
Lago Araçá	127 – 251	este trabalho

É importante lembrar que a concentração absoluta de mercúrio em sedimentos pode não trazer informações conclusivas, por ser um resultado estritamente operacional, uma vez que os processos de secagem da amostra não são padronizados para diferentes trabalhos. A principal utilidade destes resultados é a interpretação que pode ser feita quanto a variação vertical ao longo do testemunho, o que pode apontar para eventuais incrementos na taxa de deposição e estabelecer uma relação com transporte a longa distância, e/ou impactos de fonte antrópica localizada.

6.6 Fluxos de mercúrio gasoso na interface ar/água

Em comparação com outros metais pesados, uma das particularidades do mercúrio diz respeito a sua grande capacidade de recirculação no ambiente via atmosfera. O mercúrio presente em solos, águas e superfícies de vegetais, pode ser remobilizado se as espécies oxidadas de mercúrio forem reduzidas a Hg^0 , por processos

químicos, fotoquímicos e/ou biológicos (Schroeder e Munthe, 1998). Destaca-se que o Hg^0 é de grande importância no ciclo deste metal, uma vez que esta espécie representa aproximadamente 98% do mercúrio atmosférico e pode chegar até a 30% do mercúrio dissolvido em lagos (Mason et alii, 1995).

Os fluxos de mercúrio dissolvido gasoso (MDG), foram estimados usando a expressão apresentada na equação 6.1, que é derivada do modelo de troca gasosa denominado de modelo de troca gasosa de filme, do inglês "thin film gas exchange model" (Liss e Slater, 1974; Vandal et alii, 1991; Fitzgerald et alii, 1991).

$$F = -K (C_{atm} \cdot H^{-1} - C_{água}) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

onde F é o fluxo de mercúrio gasoso (-) se em direção à água, também chamado de fluxo invasivo, ou (+), se em direção à atmosfera, também chamado de evasivo; K é a velocidade de transferência; C_{atm} é a concentração de mercúrio na atmosfera e $C_{água}$ é a concentração de MDG na superfície da água e H constante de Henry adimensional, calculada pela linearização dos valores de solubilidade do mercúrio metálico em função da temperatura (Sanemasa, 1975; Gill, 1998) de acordo com a equação 6.2.

$$\log H = -1002(1/T) + 2,866 \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Uma vez estabelecida a constante de Henry para uma determinada temperatura, pode-se calcular por meio da equação 6.3. a concentração de mercúrio que propicia o equilíbrio entre as concentrações no ar e na água.

$$H = C_{água} (\text{equilíbrio}) / C_{atm} \quad (\text{Eq.6.3})$$

Tal dado permite por sua vez que se estabeleça o grau de saturação das águas, fornecido pela equação 6.4.

$$S = [C_{água} (\text{medida}) / C_{água} (\text{saturação})] \times 100 \% \quad (\text{Eq.6.4})$$

A formação/evasão de Hg^0 representa o principal mecanismo limitante da disponibilidade de mercúrio em processos que levam à sua bioacumulação (Nriagu,

1994). Neste contexto, grandes massas de água podem funcionar como vetores de mobilização de mercúrio, onde o fluxo no sentido água/atmosfera apresenta-se não só como controlador de biodisponibilidade interno do reservatório, mas também de transporte inter-reservatórios.

A luz pode alterar de maneira drástica a especiação (e, conseqüentemente, a toxidez) de metais em águas naturais, especialmente em água ricas em matéria orgânica (Zafiriou et alii, 1984; Jardim et alii, 1986; 1988). Sabe-se que lagos com águas escuras, ricas em compostos húmicos, frequentemente são sub-saturadas com relação ao oxigênio dissolvido em suas camadas superficiais, sendo isto amplamente observado na bacia do Rio Negro. Embora o consumo e a conseqüente baixa concentração de oxigênio em ambientes aquáticos sejam comumente associados com respiração biológica, a baixa produtividade normalmente encontrada em águas intensamente coloridas não permite uma explicação baseada apenas em mecanismos bióticos (Miles e Brezonik, 1981). Um mecanismo fotoquímico associado ao consumo de oxigênio, envolvendo o par redox Fe(II)-Fe(III), tem sido apontado como de grande importância. Proposto há quase 3 décadas por Stumm e Morgan (1970), o par redox do ferro é quem age no processo de transferência de elétrons, propiciando a oxidação da matéria orgânica, conforme as reações 6.5 e 6.6.



Neste processo cíclico, após a oxidação do Fe(II) pelo oxigênio o Fe(III) resultante é então reduzido pela matéria orgânica (por ex. humatos naturais). Atualmente sabe-se que a ciclagem do ferro entre suas formas oxidada e reduzida e entre espécies particuladas e dissolvidas tem uma série de outras conseqüências por trás do papel do ferro como nutriente e agente adsorvedor, conforme apontam Voelker et alii (1997), que propõem uma representação esquemática das possíveis reações do ferro em águas superficiais, mostrada na Figura 6.4.

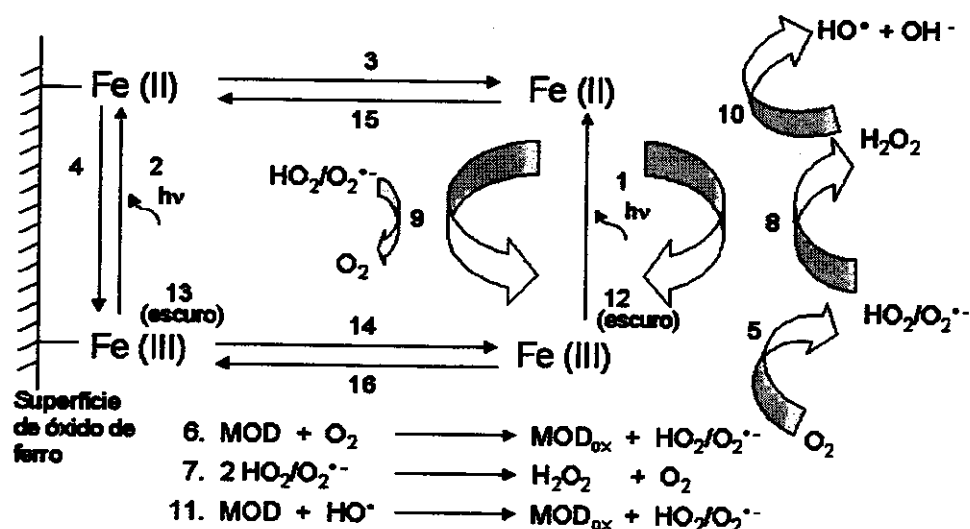


FIGURA 6.4. Possibilidades de reações do ferro em águas superficiais

De acordo com a Figura 6.4, são apresentadas as seguintes reações (1) foto-redução de espécies dissolvidas de Fe(III), na coluna d'água, pela matéria orgânica dissolvida (MOD), (2) foto-redução de espécies particuladas de Fe(III), pela MOD, (3) desprendimento de Fe(II) da superfície do óxido, (4) oxidação de Fe(II) na superfície do óxido, (5) oxidação de Fe(II) pelo O_2 , (6) foto-redução da espécie $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, (7) dismutação bimolecular da espécie $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, (8) oxidação do Fe(II) pela espécie $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, (9) redução do Fe(III) pela espécie $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, (10) oxidação do Fe(II) pelo H_2O_2 , (11) regeneração da espécie $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$ a partir da espécie $\text{HO}^{\bullet}$, (12) redução do Fe(III) dissolvido, no escuro, pela MOD, (13) redução do Fe(III) na superfície do óxido, no escuro, pela MOD, (14) dissolução não redutiva do óxido de Fe(III), (15) adsorção de Fe(II) dissolvido, (16) adsorção/precipitação de Fe(III).

Estes processos podem representar um significativo sumidouro de material biológico refratário, como compostos húmicos e ainda ter estreita relação com o ciclo de espécies transientes reativas como H_2O_2 , $\text{HO}^{\bullet}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet -}$, que podem interferir no ciclo biogeoquímico de outros metais (Voelker et alii, 1997 e referências ali contidas). O ciclo fotoredox do ferro tem ainda ação redutora sobre o Cr(VI) atuando assim diretamente sobre a toxicidade deste metal uma vez que, enquanto o Cr(VI) é uma espécie muito tóxica, carcinogênica e mutagênica, o Cr(III) é considerado não tóxico e, em muitas

formas, é um metal essencial à nutrição humana (Hug et alii, 1997). Outro metal que sofre reações fotoquímicas é o cobre, uma vez que alguns complexos orgânicos de Cu(II) são fotoreativos, como ilustram as reações 6.7 e 6.8.



A absorção de luz por tais complexos, segundo Moffet e Zika (1987), pode levar a redução do metal e oxidação do ligante.

Neste complexo cenário, a biogeoquímica aquática do mercúrio é atípica, uma vez que este metal pode existir tanto na forma de complexos iônicos dissolvidos quanto na forma de espécies dissolvidas gasosas, de metilmercúrio dissolvido ou particulado. Compostos lábeis de mercúrio controlam a formação tanto de metilmercúrio quanto de Hg^0 (Mason e Fitzgerald, 1993). A formação de Hg^0 pode modificar o destino final do mercúrio na coluna d'água, tanto pela volatilização e transporte deste, como pela retirada do metal da coluna d'água, dificultando sua acumulação na cadeia alimentar, em processos que podem ser induzidos pela luz solar (Brosset, 1987; Schroeder et alii, 1991; Schroeder et alii, 1992; Amyot et alii, 1994; Nriagu, 1994; Sellers et alii, 1996; Amyot et alii, 1997a; Amyot et alii, 1997b; Amyot et alii, 1997c). As três últimas excursões, realizadas em fevereiro e julho/98 e janeiro/99, tiveram como objetivo central avaliar o comportamento de emissão/evasão de mercúrio dissolvido gasoso na interface ar/água.

As campanhas realizadas em fevereiro/98 e janeiro/99 ocorreram em épocas de seca, ocasião em que os lagos estudados ficam confinados ou com estreita ligação com o rio principal. A campanha de julho/98, por outro lado, ocorreu em uma época de cheia, havendo, então, completa ligação entre rios e lagos. As cheias na Amazônia propiciam de tal modo a inundação dos lagos, que a clássica diferenciação entre sistemas lóticos e lênticos fica prejudicada pois os sistemas lacustres passam a apresentar um regime de escoamento similar ao dos rios, intensificado os processos de mistura na coluna d'água e inviabilizando qualquer estudo que envolva a avaliação da influência da luminosidade sobre os fluxos de MDG.

A influência da luz solar sobre a evasão de MDG foi já detectada durante a excursão de fevereiro de 1998, na Ressaca do Rio Maependi, conforme mostra a Figura

6.7 onde fica evidente a existência de uma barreira redox foto-induzida, que durante o dia impede a formação de MDG.

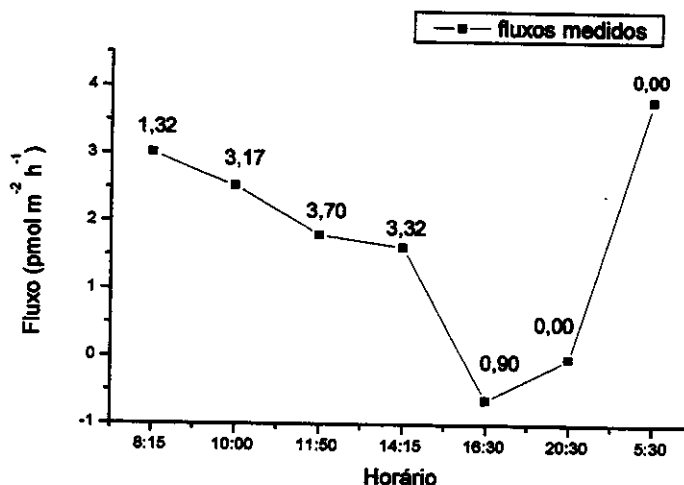


Figura 6.7 Representação do fluxo de MDG observado nos dias 19-20/02/98, na Ressaca do Rio Maependi – AM. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em mW cm^{-2} medida em 365 nm.

Como pode ser visto na Figura 6.7, observou-se um decréscimo na formação de MDG durante o dia, o que indica que a luz solar atuou no sentido de impedir a formação do Hg^0 , que é o principal componente da fração operacionalmente definida como MDG.

Na campanha seguinte, realizada em julho/98, época de cheia, foi impossível fazer medidas onde fosse monitorada sem perturbações, a existência da barreira redox na interface água/ar dos lagos. Como principais responsáveis pela inviabilização deste tipo de estudo durante o período de cheia, pode-se apontar a correnteza e a mistura de águas brancas e negras.

A Figura 6.8, mostra uma avaliação temporal de fluxo de mercúrio, obtida durante o período de cheia em julho/98 no Lago Iara, sob influência de todos os fatores perturbativos já citados, acrescentando-se o fato de que a coleta realizada às 21:00 hs ocorreu sob chuva.

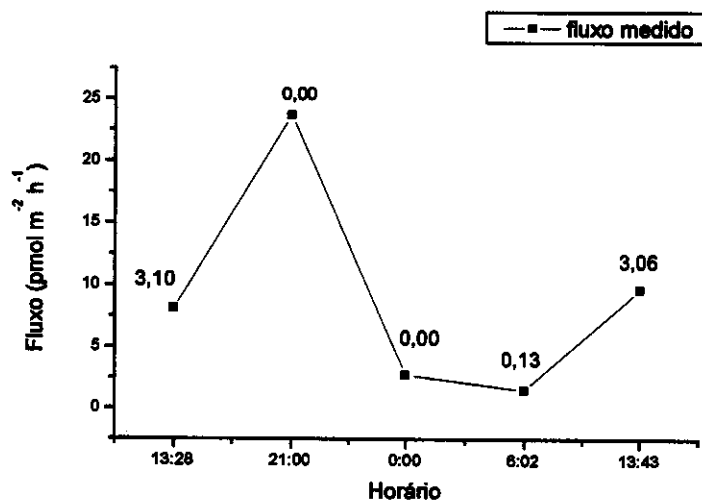


Figura 6.8 Representação do fluxo de MDG observado nos dias 22-23/07/98, no Lago Iara - AM. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em mW cm^{-2} medida em 365 nm.

A mistura de águas brancas e pretas, bem como o aporte atmosférico de águas de chuva trazem um cenário de perturbações completamente diferente daquele que foi observado anteriormente na estação seca. Embora a segunda campanha não tenha trazido uma grande contribuição quanto ao comportamento de geração de MDG, a terceira e última campanha, realizada em janeiro/99, foi muito esclarecedora. Nesta última expedição, foram estudados os Lagos Nazaré em Barcelos, ligado ao Rio Negro por um estreito igarapé; o Lago Iara em Craveiros, sob pequena influência do Rio Negro e o Lago Araça, na Vila da Cota (RR), isolado do Rio Branco. As Figuras 6.9 a 6.11 mostram o comportamento do fluxo de MDG nestes lagos durante um período de seca.

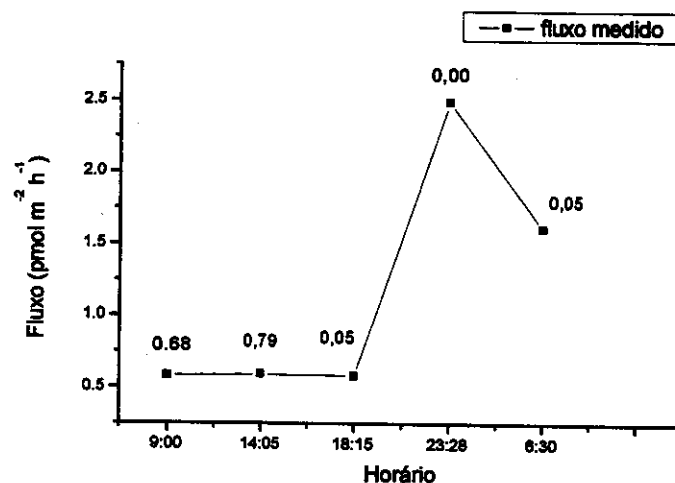


Figura 6.9 Representação do fluxo de MDG observado nos dias 17-18/01/99, no Lago Nazaré – AM. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em mW cm⁻² medida em 365 nm.

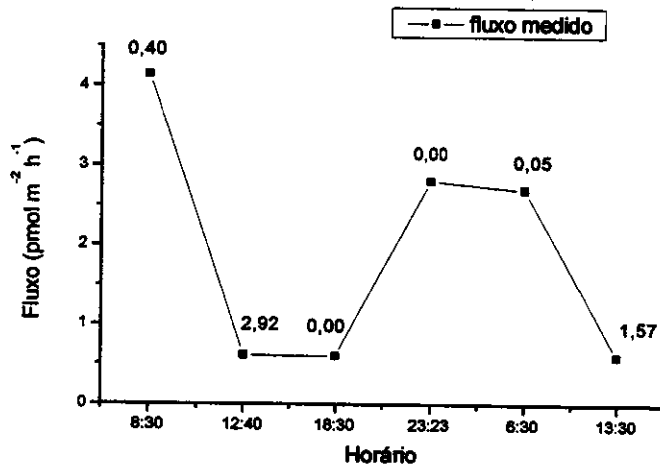


Figura 6.10 Representação do fluxo de MDG observado nos dias 19-20/01/99, no Lago Iara – AM. Os valores numéricos no interior da figura representam a intensidade luminosa em mW cm⁻² medida em 365 nm.

Como pode ser visto, nos Lagos Nazaré e Iara, sistemas que apresentam águas pretas, com pH da ordem de 4,5, a incidência de luz solar inibe a formação de MDG. Na Figura 6.9 observa-se uma elevação da formação de MDG a partir do pôr-do-Sol. Este comportamento fica ainda mais claro na Figura 6.10, onde a monitoração estendeu-se por mais de 24 horas, mostrando um fluxo relativamente elevado pela manhã, pelo fato da primeira coleta ainda estar sob influência da noite. Este fluxo diminui durante o dia, para novamente elevar-se a noite, repetindo o ciclo cuja monitoração foi encerrada na tarde do dia seguinte, com a medida realizada às 13:30 já mostrando novamente uma inibição da formação da espécie Hg^0 . O perfil de comportamento da formação/evasão de Hg^0 nestes dois Lagos, está em concordância com o que foi observado para a Ressaca do Rio Maependi, Figura 6.7, na excursão de fevereiro/98, um sistema que também apresenta águas pretas e cuja monitoração se deu em um período também de seca.

Quanto à diferenciação do comportamento de formação/evasão de MDG em águas pretas e brancas, avaliou-se o fluxo de MDG no Lago Araçá, de águas brancas e pH da ordem de 6,5. Tal comportamento é mostrado na Figura 6.11.

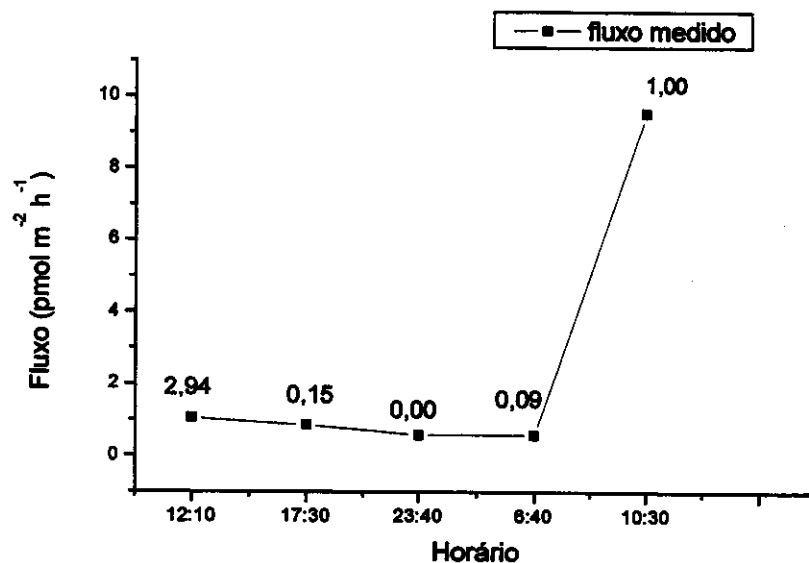
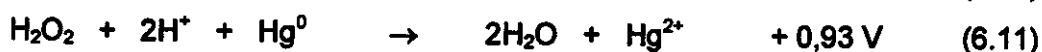
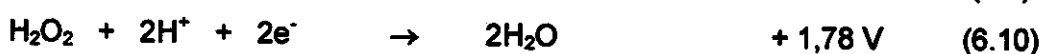
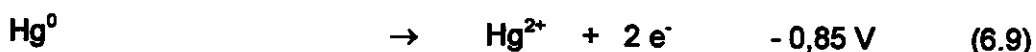


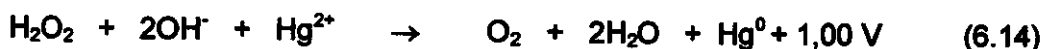
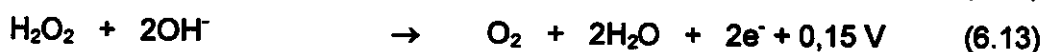
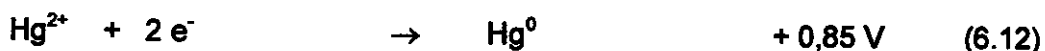
Figura 6.11 Representação do fluxo de MDG observado nos dias 21-22/01/99, no Lago Araçá – AM. Os valores no interior da figura representam a intensidade luminosa em $mW\ cm^{-2}$ medida em 365 nm.

Um comportamento aparentemente inverso ao observado nos lagos de águas pretas foi observado nas águas brancas do Lago Araçá, onde se verificou que a formação/evasão de MDG pode ter sido estimulada nos períodos de incidência de luz solar da última coleta apresentada. Este comportamento, reforçou a hipótese de que o peróxido de hidrogênio poderia agir sobre o equilíbrio redox do mercúrio como oxidante em valores mais baixos de pH e como redutor em valores mais elevados de pH, como os observados em águas brancas. Tal mecanismo é apresentado nas equações :

a. em meio ácido:



b. em meio básico:



A ação oxidante, como denotam as equações, é observada em águas ácidas, sendo que a equação de Nernst, aplicada às equações (6.11) e (6.14), fornece como ponto de equilíbrio dos processos de oxidação e redução o valor de pH = 5,5 (Schroeder et alii, 1991). Ilustrando que para águas naturais esta fronteira não é rigidamente constante, Brosset (1987) observou que, para uma solução de NaCl contendo 0,7 mol L⁻¹, a faixa de transição oxidação/redução situa-se entre 5,9 e 7,9; e, ainda, Amyot et alii (1994), trabalhando com águas do Lago Ranger, (45°09' N, 78°51' O) Canadá observaram que a transição entre os dois processos se dava entre os valores de pH iguais a 5,77 e 6,16.

No caso deste estudo, concentrações mensuráveis de H₂O₂ nas águas dos lagos (L.D. = 0,2 µmol L⁻¹), foram detectadas apenas nas campanhas de setembro/95 e janeiro/96. Estes valores são apresentados na Tabela 6.9, juntamente com dados de outros autores, obtidos em diferentes locais.

TABELA 6.9 - Níveis de H_2O_2 em águas naturais registrados na literatura (Tabela adaptada de GRASSI, 1994)

Tipo de água/região	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Estuário		
Austrália	0,02-0,20	Szymczak e Waite, 1988
Baía Chesapeake	0,01-1,7	Cooper et alii, 1988
Cananéia	0,31-0,74	Grassi, 1994
Mar		
México	0,10-0,20	Zika et alii, 1985
Texas	0,01-0,17	Cooper et alii, 1988
Flórida	0,08-0,21	Cooper et alii, 1988
Ubatuba	0,25-0,29	Grassi, 1994
Continentais (Rios e Lagos)		
Canadá	0,20-0,40	Cooper e Lean, 1989
Extinta URSS	1,30-3,20	Cooper et alii, 1988
Sul dos EUA	0,09-0,32	Cooper et alii, 1988
Igarapé Tarumã (set/95)	1,21-2,66 (11:30 hs)	Este Trabalho
Lago Cristalino (set/95)	0,23-0,35 (12:00 hs)	Este Trabalho

Embora na maioria das excursões não tenham sido detectadas concentrações mensuráveis de H_2O_2 , não se pode também descartar a ação do peróxido, uma vez que sua rápida cinética de formação/consumo é que pode estar inviabilizando a manutenção de um estoque desta espécie na coluna d'água. Adições de H_2O_2 às amostras de água do Lago Tupé, suficientes para que fossem atingidas concentrações de até $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, diminuíram para valores não detectados em menos do que 5 minutos, evidenciando um mecanismo de consumo rápido. Um fato que deve ser considerado é que 15% do carbono orgânico dissolvido das águas do Rio Negro é composto por um estoque bastante lábil, passível de sofrer fotodestruição e transformação em CO_2 , segundo detectaram Amon e Benner (1996) em experimentos conduzidos em Manaus, envolvendo a exposição *in vitro* destas águas à luz, por períodos de até 27 horas, onde foi monitorado o teor de carbono orgânico ao longo do tempo. Tais experimentos mostraram um consumo de carbono orgânico dissolvido da ordem de $\sim 4,0 \mu\text{molC h}^{-1}$ e detectaram que a fração consumida fotoquimicamente foi sete vezes maior do que aquela consumida por mecanismos bióticos. No presente trabalho, a observância de níveis de H_2O_2 da ordem de até $2,66 \mu\text{mol L}^{-1}$ pode estar associada ao fato de que este valor foi obtido em uma época de seca intensa, onde os sistemas lacustres ficam isolados. Este isolamento pode ter permitido um aumento na relação matéria orgânica recalcitrante/lábil, levando a

uma cinética de consumo de H_2O_2 mais lenta do que a de produção, permitindo um acúmulo substancial do H_2O_2 na coluna d'água.

Desde o início do trabalho dados mostram que as chuvas são muito ricas em H_2O_2 , com concentrações variando entre 6 e $60\mu\text{mol L}^{-1}$. Frente a esta informação e visando testar a hipótese de que o peróxido de hidrogênio exerce uma influência governada pelo pH sobre o equilíbrio redox do mercúrio, foram realizadas durante a campanha de janeiro/99, experimentos de adição de peróxido de hidrogênio, na concentração de 1000 nmol L^{-1} às águas do Rio Branco e do Rio Negro, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 Efeito da adição de H_2O_2 sobre a formação de MDG em águas do Rio Branco - RR e do Rio Negro – AM

Amostra	[MDG] (fM) na ausência de H_2O_2	[MDG] (fM) na presença de H_2O_2 (1000 nmol L^{-1})
Rio Branco (pH ~ 6,5)	< 45	214
Rio Negro (pH ~ 4,5)	< 45	< 45

As medições de MDG foram efetuadas imediatamente após a adição do H_2O_2 . Os valores obtidos mostram que houve uma formação significativa da espécie reduzida de mercúrio na água branca, que apresentam o pH mais elevado, enquanto que na amostra de água preta, o teor de MDG permaneceu abaixo do limite de detecção.

Complementando o experimento descrito é apresentada a Figura 6.12, que ilustra a formação, agora fotoquímica, de Hg^0 em amostras de água do Rio Negro em seu pH original de 4,90 e ajustado em 8,35 pela adição de NaOH. Neste experimento, as amostras, após serem dopadas com íons Hg^{2+} até a concentração de 200 ng L^{-1} , foram expostas ao sol em tubos de quartzo e, a cada hora um dos tubos foi analisado quanto ao teor de Hg^0 . Simultaneamente tubos de vidro borosilicato contendo as mesmas amostras e cuidadosamente embrulhados em papel alumínio para impedir a entrada de luz, foram submetidos ao mesmo procedimento. A determinação de Hg total, mostrou que os tubos utilizados no experimento não apresentaram perdas de mercúrio para o ambiente externo.

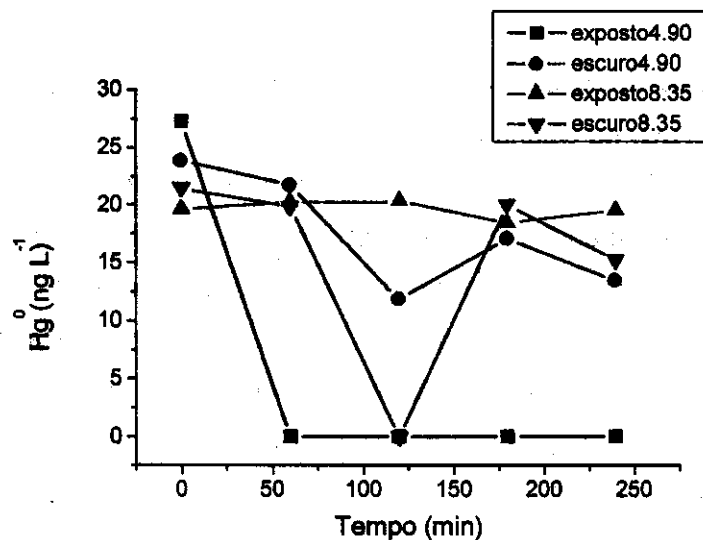


Figura 6.12 Formação de Hg^0 em amostras de água do Rio Negro, dopadas com Hg^{2+} na concentração de 200 ng L^{-1} , expostas e não expostas ao sol, com pH original de 4,90 e ajustado em 8,35.

A geração fotoquímica de H_2O_2 neste tipo de experimento foi comprovada, através da exposição de amostras igualmente dopadas com Hg^{2+} , em pH 3,68 e 8,10. Os resultados são apresentados na Figura 6.13. As linhas correspondentes às amostras que não foram expostas à luz estão representadas pelo valor do limite de detecção do método. Todos os experimentos foram realizados entre 10:00 e 14:00 hs.

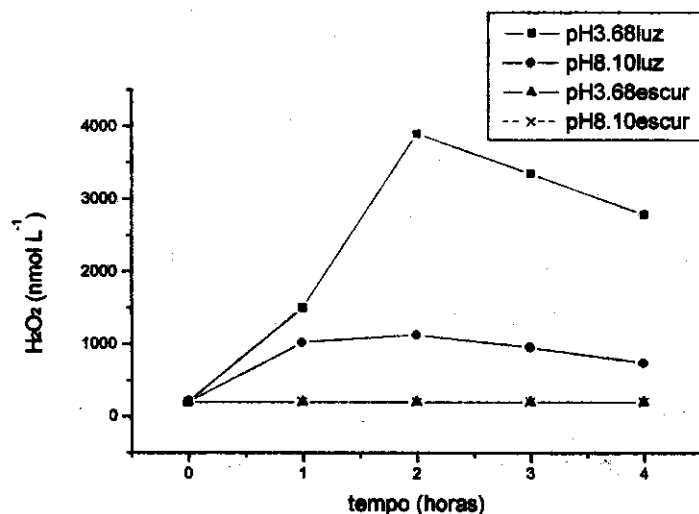


Figura 6.13 Formação de peróxido de hidrogênio em amostras de água do Rio Negro, expostas e não expostas à radiação solar.

Uma vez que o peróxido de hidrogênio é uma espécie passível de fotogeração em ambientes aquáticos, pode-se inferir que existe um mecanismo fotoquímico de controle da formação de MDG e que esta geração é foto-inibida em águas pretas e foto-induzida em águas brancas, num mecanismo governado pelo pH da água. Cabe, neste ponto, ressaltar o caráter pioneiro deste trabalho ao mostrar a oxidação do Hg^0 , uma vez que a maioria dos trabalhos envolvendo o comportamento de metais em águas contendo matéria orgânica apontam para mecanismos de redução destes, sendo que, especificamente para o mercúrio, pela primeira vez se comprova a oxidação da espécie reduzida. Dentro do quadro de publicações importantes a respeito do comportamento redox do mercúrio, alguns trabalhos de revisão bibliográfica, como os de Brosset (1987); Schroeder et alii (1991) e Nriagu (1994) apontam para a possibilidade do H_2O_2 poder agir tanto como oxidante quanto como redutor frente ao mercúrio. Tais artigos, no entanto, não trazem resultados experimentais de outros autores que comprovem este mecanismo. Estimulados pela comprovação do geração fotoquímica de H_2O_2 em lagos, feita por Cooper e Lean (1989), Schroeder et alii (1992), apontaram novamente para o peróxido como controlador da formação de Hg^0 em um estudos realizados em lagos canadenses e suecos, porém ainda sem comprovações experimentais. Ainda, na busca de uma avaliação deste mecanismo, Amyot et alii (1994; 1997a e 1997b), em trabalhos conduzidos em ambientes lacustres canadenses doparam amostras com H_2O_2 "in loco", sendo que apenas no trabalho publicado em 1994 foi encontrada uma pequena diferença, da ordem de 33%, entre a geração de MDG em garrafas dopadas e não dopadas. Em outros trabalhos seguintes, conduzidos também em ambientes lacustres, Amyot et alii (1997a e 1997b) não observaram diferenças significativas entre amostras dopadas e outras não dopadas no que diz respeito a formação de Hg^0 , mantendo assim a não comprovação da hipótese $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Hg}$.

Dentro da linha evolutiva desta investigação, o presente trabalho ocupa um importante espaço ao mostrar que os processos de redução e/ou oxidação do mercúrio são foto-regidos e que para as águas estudadas, o peróxido pode promover a redução do mercúrio em águas brancas, que apresentam valores de pH mais elevados do que as águas pretas, onde por outro lado, ocorre a oxidação do Hg^0 durante os períodos de incidência de luz solar. Esta característica, comprovada em laboratório, pode ser importante para explicar o fato de que, normalmente, observam-se maiores

concentrações de Hg total na coluna d'água, sedimentos e peixes de águas pretas, do que nestes compartimentos em águas brancas.

Resumindo as observações apresentadas a respeito do comportamento foto-redox do mercúrio em águas pretas e brancas, tem-se dois cenários possíveis, conforme ilustram as Figuras 6.14 e 6.15.

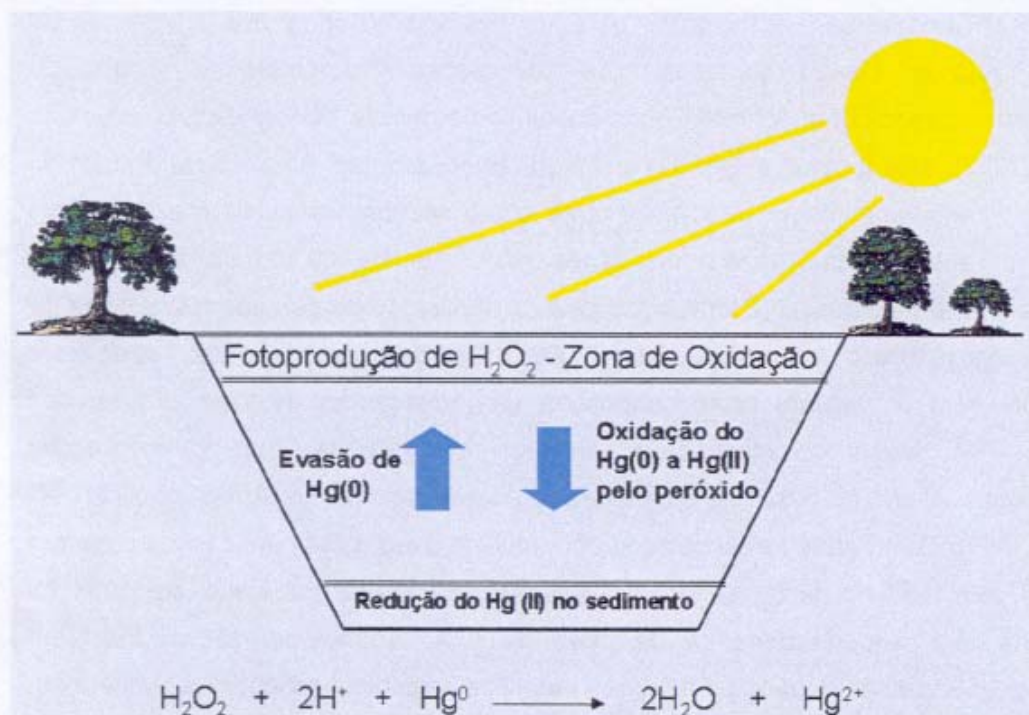


Figura 6.14 Oxidação foto induzida do Hg (0) em águas pretas

Nas águas brancas, por outro lado, o peróxido foto-gerado exibe uma ação redutora sobre o mercúrio, propiciando o fluxo evasivo do metal durante os períodos iluminados, conforme ilustra a Figura 6.15.

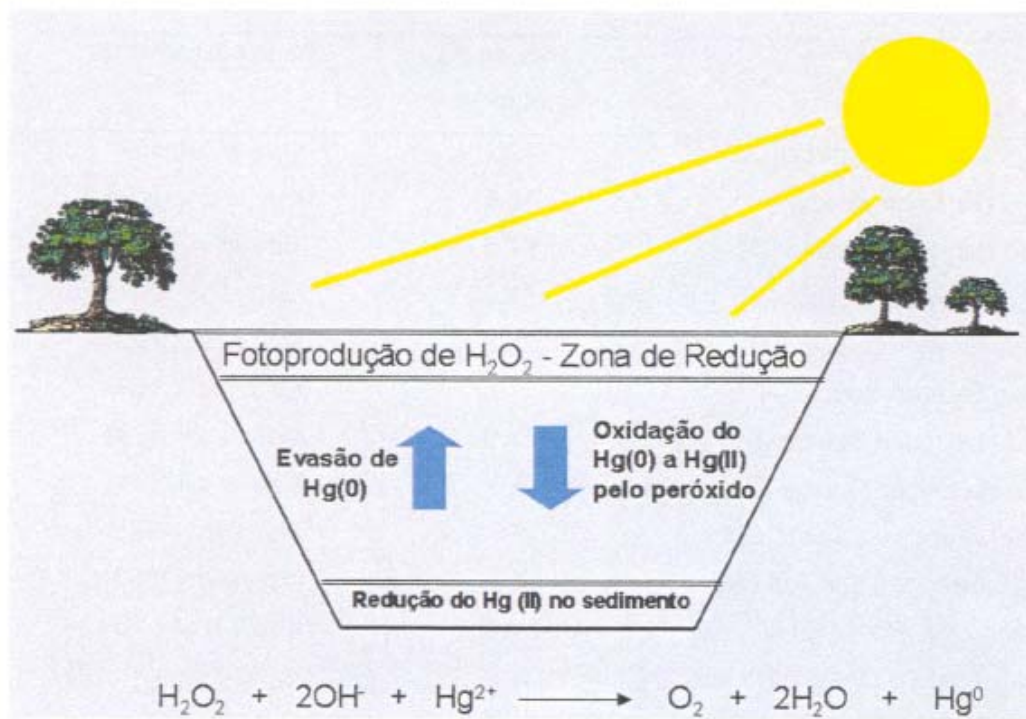


Figura 6.15 Redução foto induzida do $\text{Hg}(\text{II})$ em águas brancas

Quanto a magnitude dos fluxos encontrados, é apresentada na Tabela 6.11 uma compilação de dados bibliográficos de fluxos de MDG na interface água/ar de outros sistemas aquáticos.

Tabela 6.11 Comparação entre os valores de fluxo de MDG encontrados na amazônia com os de outros sistemas aquáticos.

Local	Fluxo de Hg pmol m ⁻² h ⁻¹	fonte bibliográfica
Lago Garsdjon Suécia(D)	32,2	Xiao et alii, 1991
Lago Garsdjon Suécia (N)	12,5	Xiao et alii, 1991
Lago Laresbov Suécia (D)	67,8	Xiao et alii, 1991
Lago Laresbov Suécia (N)	33,0	Xiao et alii, 1991
Lago Skarjon Suécia (D)	28,5	Xiao et alii, 1991
Lago Skarjon Suécia (N)	6,5	Xiao et alii, 1991
Lago Hallungen Suécia (D)	14,0	Xiao et alii, 1991
Lago Hallungen Suécia (N)	8,0	Xiao et alii, 1991
Rio St Lawrence - Canadá (EM)	1,6	Poissant, 1998
Rio St Lawrence - Canadá (IM)	1,0	Poissant, 1998
Lago Little Rock - EUA	1,3 a 2,2	Vandal et alii, 1991
Média anual para o Oceano Pacífico	6,5	Fitzgerald e Mason, 1997
Lago Amituk - Ártico	0,4 - 1,3	Amyot, 1997a
Lago Merretta - Ártico	2,8	Amyot, 1997a
Lago North - Ártico	2,6	Amyot, 1997a
Lago Ranger - Canadá	0,2 - 6,4	Amyot, 1997b
Lago Iara (mediana)	2,72 (n = 14)	Este trabalho
Lago Panacarica (mediana)	- 0,19 (n = 4)	Este trabalho
Lago Maependi (mediana)	2,77 (n=10)	Este trabalho
Lago Grande	4,97 (n=1)	Este trabalho
Lago Araça (mediana)	0,85 (n=7)	Este trabalho
Lago Nazaré (mediana)	< 0,58 (n = 5)	Este trabalho

Os valores encontrados neste trabalho situam-se distantes dos observados para os lagos suecos, porém numa mesma dimensão daqueles nos trabalhos restantes. O que é importante observar, no entanto, é que nos trabalhos pioneiros de Xiao et alii (1991) eram utilizadas câmaras de fluxo construídas em aço inoxidável, enquanto que nos outros trabalhos efetuou-se uma estimativa dos fluxos em função das concentrações

de mercúrio gasoso observadas na atmosfera e mercúrio dissolvido gasoso na coluna d'água. A experiência no presente trabalho com câmaras de fluxo revelou uma grande dificuldade em se obter resultados livres de contaminações, o que motivou a definitiva opção pelo modelo de transferência utilizado, e ao mesmo tempo lança dúvidas sobre a validade do uso de câmaras construídas em aço inoxidável. Atualmente, as câmaras de fluxo construídas em Teflon® são preferidas frente às de aço inoxidável, pelo fato de apresentarem menores valores de brancos. Embora não existam estudos comparativos avaliando fluxos obtidos por meio de câmaras e os obtidos pela lei de Henry, nota-se na literatura uma tendência do uso das câmaras predominantemente em trabalhos envolvendo fluxos a partir de solos, onde não há outra alternativa.

Com base nos fluxos observados para os lagos Maependi e Iara, os corpos aquáticos de águas negras mais estudados neste trabalho com relação a MDG, pode-se verificar que o valor mediano de fluxos de mercúrio em águas pretas situa-se por volta de $2,7 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Assumindo que na Bacia do Rio Negro as águas são predominantemente pretas e que ocupam sazonalmente entre 4 e 20% da superfície total, seriam esperadas emissões para a atmosfera da ordem de 0,13 a 0,65 ton ano^{-1} , o que constitui um valor muito pequeno frente a outros valores encontrados no cenário geral da bacia.

No entanto, apesar da contribuição das águas ser relativamente pequena, pode-se afirmar que o mecanismo foto-redox de controle das emissões gasosas de mercúrio na interface desempenha um papel fundamental na disponibilização de mercúrio para a cadeia alimentar. Nas águas pretas o tempo de residência do mercúrio na coluna d'água é prolongado, o que resulta no acúmulo do metal nestas águas, aumentando a possibilidade de que o mercúrio sofra reações que tenham por fim a sua biodisponibilização e biomagnificação, atingindo altos valores em níveis tróficos mais elevados.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS:

A importância deste trabalho foi, principalmente, a produção do primeiro inventário ambientalmente contextualizado de mercúrio em diferentes compartimentos da Bacia do Rio Negro, bem como a avaliação de alguns processos dinâmicos intra-reservatórios do metal neste ecossistema. Os resultados indicam altos níveis de mercúrio em águas de rios, lagos e, principalmente, solos. A Figura 7 apresenta uma visão geral do ciclo do mercúrio sobre a Bacia do Rio Negro, proporcionada pela junção dos dados gerados durante este trabalho.

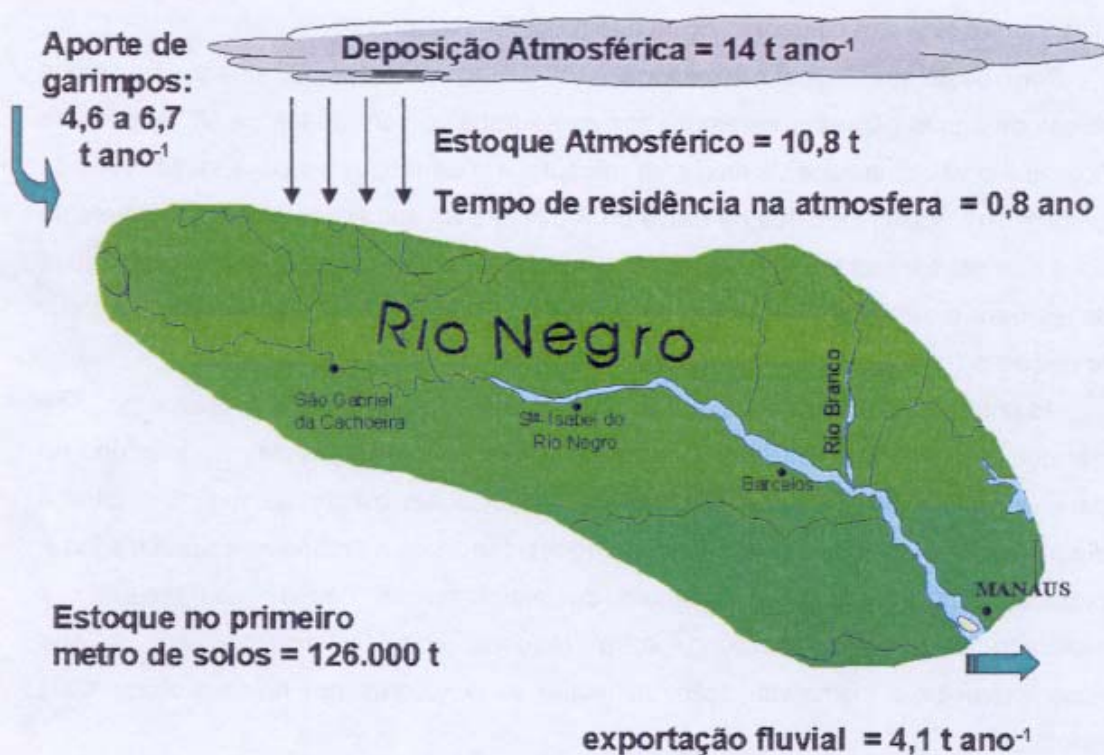


FIGURA 7 – Representação esquemática da Bacia do Rio Negro, estoques e fluxos inter-reservatórios.

Dentro deste cenário, futuras ações mitigadoras, com respeito aos aspectos de saúde pública e relacionados com a contaminação por mercúrio da população ribeirinha, precisam ser tomadas a curto prazo, tais como:

- diagnóstico mais completo da extensão da contaminação através de análises de cabelos.
- incentivo às técnicas agrícolas que propiciem a cultura de lavouras que possam diversificar a dieta alimentar e minimizar a ingestão de peixes.
- implementação de programas de educação ambiental visando esclarecer a população, por meio de linguagem adequada, dos riscos da contaminação por mercúrio e da necessidade do consumo preferencial de peixes não predadores, principalmente por parte das mulheres grávidas.

A médio e longo prazos, pode-se elaborar um plano de gerenciamento ambiental da região, que determine exatamente o uso e ocupação dos solos, bem como, tipo, intensidade e extensão das atividades extrativistas. As estratégias de planejamento necessariamente deverão ser fiscalizadas e atualizadas com auxílio de técnicas de sensoriamento remoto interfaceadas com sistemas de informação geográfica (SR/SIG).

Chega-se hoje ao final deste trabalho com os seguintes produtos que podem contribuir para as necessárias avaliações ambientais pertinentes à elaboração de um plano macro de manejo e gerenciamento ambiental da Bacia do Rio Negro:

- elaboração de um banco de dados referente às principais matrizes de interesse ambiental existentes na região.
- comprovação da existência de um mecanismo redox foto-induzido de controle da emissão/evasão de mercúrio dissolvido gasoso.
- levantamento de dados conclusivos a respeito da extensa contaminação de peixes e população da Bacia do Rio Negro. Estes dados foram obtidos pelas

equipes do Dr. Bruce R. Forsberg, do INPA e Dr. Antônio C. Barbosa da UnB, pesquisadores convidados a trabalhar de forma conjunta nesta questão.

- início de um mapeamento genético da população, visando verificar a razão das elevadas contaminações da população por mercúrio não estarem sendo evidenciadas por sintomas clínicos, tais como comprometimentos da visão periférica e coordenação motora. Este trabalho está sendo desenvolvido pela Dr^a Iris Ferrari, da UnB, pesquisadora convidada a participar deste trabalho.

Além dos produtos pertinentes ao cenário Amazônico, permanece hoje no LQA, como fruto da execução deste trabalho, uma logística e experiência de determinação de mercúrio em baixas concentrações que permite a extensão dos estudos relativos à contaminação por mercúrio em diferentes matrizes, possibilitando a investigação dos diversos mecanismos que governam a dinâmica do metal, varrendo toda a gama de concentrações de mercúrio encontradas nos compartimentos ambientais. Esta capacidade instalada pode propiciar trabalhos em diferentes cenários, com enfoque ambiental e humano, em ambientes impactados ou não.

Considerando-se as concentrações de mercúrio detectadas nos reservatórios ambientais investigados neste trabalho, qualquer aporte de mercúrio nesta região, como o proveniente de garimpos, deve ser criteriosamente avaliado, devido às altas concentrações naturais já observadas.

Atividades que promovem a remoção da cobertura vegetal, queimadas das florestas e perturbações das margens, tendo como resultado final o assoreamento dos rios, devem ser evitadas, principalmente nas águas pretas, que por apresentar altos teores de material húmico, baixos valores de pH, baixa concentração de material particulado e baixa produtividade primária, são altamente impactadas mesmo que por pequenos aportes de mercúrio (Meili, 1999). Neste caso, conta-se ainda com o agravante da existência da barreira redox, que impede a saída do mercúrio para a atmosfera, mantendo-o na forma oxidada e potencialmente mais biodisponível dentro da coluna d'água.

Somente com trabalhos de campo contínuos, aliados à tecnologia de ponta e investimento de verbas de cunho científico, educacional e social é que será possível gerenciar adequadamente esta grande região

8. PERSPECTIVAS APRESENTADAS:

O presente trabalho, ao mesmo tempo em que elucidou diversos aspectos referentes ao ciclo biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro, mostrou, também, que alguns aspectos são merecedores de investigação e/ou detalhamento. De forma resumida podem-se apontar:

- Fluxos de mercúrio gasoso sobre solos com cobertura vegetal e solos nus, desmatados ou queimados.
- Sazonalidade e variações diurnas e noturnas dos fluxos de mercúrio gasoso sobre água e solos.
- Investigação histórica da deposição de mercúrio sobre a região por meio da coleta, análise e datação de sedimentos lacustres.
- Estudo da relação do comportamento fotoquímico do mercúrio com mecanismos de metilação e ecotoxicologia dos sistemas

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- ALLARD, B. e ARSENIÉ, I. (1991) "Abiotic Reduction of Mercury by Humic Substances in Aquatic System - An Important Process for the Mercury Cycle". *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 457-464.
- AMON, R.M.W. e BENNER, R. (1996) "Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 1783-1792.
- AMYOT, M., MIERLE, G., LEAN, D.R.S. e McQUEEN, D.J. (1994) Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2366-2371.
- AMYOT, M., MIERLE, G., LEAN, D.R.S. e McQUEEN, D.J. (1997a) "Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 975-987.
- AMYOT, M., LEAN, D.R.S. e MIERLE, G. (1997b) Photochemical formation of volatile mercury in high Arctic lakes. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 2054 – 2063.
- AMYOT, M.; GILL, G.A. e MOREL, F.M.M. (1997c) Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3606-3611.
- ANDRADE, J.C.; PASQUINI, C.; BACCAN, N. e VAN LOON, J.C. (1983) Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury by Flow Injection Analysis Using a Teflon Membrane Phase Separator Coupled to the Absorption Cell. *Spectrochim. Acta*, 38B: 1329-1338.
- ANOSHIN, G.N.; MALIKOVA, I.N. e KOVALEV, S.I. (1996) In *Global and Regional Mercury Cycles : Sources, Fluxes and Mass Balances*, Baeyens, W.; Ebinghaus, R.; Vasiliev, O.; Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 475.

- AULA, I.; BRAUNSCHWEILER, H.; LEINO, T.; MALIN, I.; PORVARI, P.; HATANAKA, T.; LODENIUS, M. e JURAS, A. (1994) "Levels of mercury in the Tucuruí Reservoir and its surrounding area in Pará, Brazil" In *Mercury Pollution : Integration and Synthesis*; Watras, C.J. , Huckabee, J. W., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 21
- AULA, I.; BRAUNSCHWEILER, H. e MALIN, I. (1995) "The watershed flux of mercury examined with indicators in the Tucuruí reservoir in Pará, Brazil" *Sci. Total Environ.*, 175: 97 - 107.
- BADER, H.; SIURZENEGGER, V. e HOIGNÉ, J. (1988) "Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)" *Wat. Res.*, 22: 1109-1115.
- BABIARZ, C.L. e ANDREN, A.W. (1995) "Concentrations of mercury in Wisconsin (USA) lakes and rivers" *Water, Air and Soil Pollut.*, 83: 173 - 183.
- BARBOSA, A.C. e DOREA, J.G. (1998) "Indices of mercury contamination during breast feeding in the Amazon Basin" *Environ. Toxicol. Pharm.*, 6: 71-79.
- BARBOSA, A.C.; SILVA, S.R.L. e DOREA, J.G. (1998) "Concentration of mercury in hair of indigenous mothers and infants from the Amazon basin" *Arch. Environ. Cont. Toxicol.*, 34: 100 - 105.
- BARBOSA, A.C.; GARCIA, A.M. e SOUZA, J.R.(1997) "Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacas Reserve in the Brazilian Amazon" *Water, Air and Soil Pollut.*, 97: 1-8.
- BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H. e MENDHAM, J. (1981) *VOGEL - Análise inorgânica quantitativa*, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 690 p.

- BENOIT, J.M.; FITZGERALD, W.F. e DAMMAN, A.W.H. (1994) Historical atmospheric mercury deposition in the mid-continental U.S. as recorded in an ombrotrophic peat bog. em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 187.
- BENOLT, G. (1994) "Clean Technique Measurement of Pb, Ag, and Cd in Freshwater: A redefinition of metal pollution." *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1987 - 1991.
- BLOOM, N. S. e CRECELIUS, E.A. (1983) Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. *Mar. Chem.*, 14: 49-59.
- BLOOM, N.S.; LIANG, L.; XIE, Z.Q.; WANG, S.S. (1994) "Distribution and speciation of mercury in the water and fish of Nan Hu (South Lake), Guangxi Province, People's Republic of China." em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 51.
- BLOOM, N.S. (1996) Apresentação na 4th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Hamburgo.
- BOUDOU, A.; GEORGESCAULD, D. e DESMAZES, J.P. Ecotoxicological role of the membrane barriers in transport and bioaccumulation of mercury compounds, Em *Aquatic Toxicology*, Nriagu, J.O., Ed. John Wiley & Sons, New York, 1983 p. 117.
- BRINGMARK, L. In *Metal Ions in Biological Systems Volume 34. Mercury and its effects on environment and biology*. Sigel, A. e Sigel, H. Eds, Marcel Dekker Inc., New York, 1997, p 161.
- BROSSET, C. (1987) "The mercury cycle." *Water, Air and Soil Pollut.*, 34: 145-166.
- BURKE, J.; HOYER, M.; KEELER, G. e SCHERBATSKOY, T.; (1995) "Wet deposition of mercury and ambient mercury concentrations at a site in the Lake Champlain Basin" *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 353-362

- CANELA, M.C. e JARDIM, W.F. (1997) "The fate of Hg-O in natural waters" *J. Braz. Chem. Soc.*, 8: 421-426.
- CANELA, M.C.; JARDIM, W.F. e ROHWEDDER, J.J.R. (1996) "Automatic determination of mercury in samples of environmental interest" *J. Autom. Chem.*, 18: 193-198
- CHAZIN, J.D.; ALLEN, M.K. e RODGER, B.C. (1995) "Measurement of mercury deposition using passive samplers based on the swedish (IVL)-design" *Atmos. Environ.*, 29: 1201-1209.
- CLARKSON, T.W. (1993) "Mercury: Major Issues in Environmental Health." *Environ. Health Perspect.*, 100: 31-38.
- COOPER, W.J.; ZIKA, R.G.; PETASNE, R.G. e PLANE, J.M.C. (1988) "Photochemical formation of H₂O₂ in natural-waters exposed to sunlight" *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1156-1160.
- COOPER, W.J. e LEAN, D.R.S. (1989) "Hydrogen-peroxide concentration in a northern lake - photochemical formation and diel variability." *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1425-1428.
- CORNS, W.T., EBDOM, L.C., HILL, S.J. e STOCKWELL, P.B. (1991) "Automated Cold Vapor Flow-Injection Analysis of Mercury at High Concentrations." *J. Automat. Chem.*, 13 (6): 267-271.
- COWGILL, U.M. (1988) "Sampling waters: The impact of sample variability on planning and confidence levels." In Keith, L.H. (editor) *Principles of Environmental Sampling*, ACS Professional Reference Book, 458p.
- DRISCOL, T.D.; YAN, C; SCHOFIELD, C.L.; MUNSON, R. e HOLSAPPLE, J. (1994) "The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes." *Environ. Sci. Technol.*, 28: 136-143.

- DRISCOLL, C.T.; BLETTE, V.; YAN, C.; SCHOFIELD, C.L.; MUNSON, R. e HOLSAPPLE, J. (1995) "The role of dissolved organic-carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack Lakes." *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 499 - 508.
- DUMAREY, R.; TEMMERMAN, E.; DAMS, R. e HOSTE, J. (1985) "The Accuracy of the Vapour-Injection Calibration Method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapour atomic absorption spectrometry." *Anal. Chim. Acta*, 170: 337-340.
- ENGSTRON, D.R. e SWAIN, E.B. (1997) "Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper Midwest" *Environ. Sci. Technol.*, 31: 960 – 967.
- EPMAP, Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes.(1994) *Mercury atmospheric processes: a synthesis report*. EPRI/TR – 104214, Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute, p 10.
- EPRI (1994) Mercury atmospheric process: A synthesis report, EPRI/TR-104214, Workshop Proceedings, Electric Power Research Institute, 23p.
- FERREIRA, L.V. *O efeito do período de inundação na zonation de comunidades, fenologia e regeneração em uma floresta de igapó na Amazônia Central*. Tese de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, 1991.
- FITZGERALD, W.F.; WATRAS, C.J. (1989) "Mercury in surficial waters of rural Wisconsin lakes" *Sci. Total Environ.*, 87: 223 - 232.
- FITZGERALD, W.F.; MASON, R.P. e VANDAL, G.M. (1991) "Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over midcontinental lacustrine regions" *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 745 - 767.

- FITZGERALD, W.F. e MASON, R.P. (1996) "The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects" In *Global and Regional Mercury Cycles : Sources, Fluxes and Mass Balances*, Baeyens, W.; Ebinghaus, R.; Vasiliev, O.; Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 85.
- FITZGERALD, W.F. e MASON, R.P. (1997) "Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment." Astrid Sigel and Helmut Sigel. Marcel Dekker, Inc, p. 53 – 105.
- FITZGERALD, W.F.; ENGSTRON, D.R.; MASON, R.P. e NATER, E.A. (1998) "The case for atmospheric mercury contamination in remote areas." *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1-7.
- FORSBERG, B.R., PADOVANI, C.R., FORSBERG, M.C.S. e SILVA, R. O. (1994) PARECER TÉCNICO - Comentários sobre o "Estudo de Impacto Ambiental da Frente de Lavra do Médio Rio Negro - Estado do Amazonas" apresentado pela Cooperativa dos Garimpeiros no Estado de Amazonas" (COOGAM)
- FOSTIER, A-H. (1999) "Apresentação na 5ª International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro.
- FOSTIER, A-H; FORTI, M.C.; GUIMARÃES, J.R.D.; MELFI, A.J.; BOULET, R.; ESPIRITO SANTO, C.M.; KRUG, J.F. (1999) "Mercury fluxes in a natural Amazonian forested Amazonian catchment (Serra do Navio, Amapá State, Brazil)."
- GILL, G. (1998) Comunicação Pessoal.
- GILMOUR, C.C. e HENRY, E.A. (1991) "Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition" *Environ. Pollut.*, 71: 131-169.
- GLASS, G.E.; SORENSEN, J.A.; SCHMIDT, K.W.; RAPP, G.R.; YAP, D. e FRASER, D. (1991) "Mercury deposition and sources for the upper great-lakes region." *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 235 - 249.

- GRASSI, M.T. (1994) "Fotoprodução de peróxido de hidrogênio em águas naturais sob a ação da luz solar." Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP.
- GRIEB, T.M.; DRISCOLL, C.T.; GLOSS, S.P.; SCHOFIELD, C.L.; BOWIE, G.L.; PORCELLA, D.B. (1990) "Factors affecting mercury accumulation in fish in the upper Michigan Peninsula" *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 919-930.
- GUENTZEL, J.L.; LANDING, W.M.; GILL, G.A. e POLLMAN, C.D. (1995) "Atmospheric deposition of mercury in Florida – The Fams Project (1992-1994)" *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 393 - 402.
- GUIMARÃES, J.R.D.; FOSTIER, A.-H.; FORTI, M.C.; MELFI, J.A.; KEHRIG, H.; MAURO, J.B.N.; MALM, O. e KRUG, F. (1999) "Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapá, Brazilian Amazon." *Ambio*, 28: 296-301.
- GUSTIN, M.S.; TAYLOR, G.E.; LEONARD, T.L. e KEISLAR, T.E. (1996) "Atmospheric mercury concentrations associated with geologically and anthropogenically enriched sites in central western Nevada." *Env. Sci. Technol.*, 30: 2572-2579.
- GUTKNECHT, J. (1981) "Inorganic mercury (Hg^{2+}) transport through lipid bilayer membranes." *J. Memb. Biol.*, 61: 61-66.
- HANISCH, C. (1998) "Where is mercury deposition coming from?" *Environ. Sci. Technol.*, 32: 176A – 179A.
- HARADA, M. (1995) "Minamata Disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution". *Crit. Rev. Toxicol.*, 25: 1-24.
- HARRIS, R.C.; MCMAHON, J.; SNODGRASS, W.J. e HILEMAN, O.E. (1993) Sulphide control on dynamics of methyl mercury and other heavy metals in aquatic systems. Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Toronto; CEP Consultants Ltd.: Edinburgh, v. 2, p. 305-308.

- HELLWING A. e NESKE, P. (1990) *VDI Berichte* 838: 457-466 *Apud* EBINGHAUS, R.; HINTELMANN, H. e WILKEN, R.D. (1994) "Mercury-cycling in surface waters and in the atmosphere - Species analysis for the investigation of transformation and transport properties of mercury." *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350: 21-29.
- HENTSCHEL, T. e PRIESTER, M. (1992) "Mercury contamination in developing countries through gold amalgamation in small-scale mining: some processing alternatives. *Nat. Res. and Develop.*, 35: 67-77.
- HOYER, M.; BURKE, J. e KEELER, G. (1995) "Atmospheric sources, transport and deposition of mercury in Michigan – 2 years of event precipitation" *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 1-4.
- HUDSON, J.M., GHERINI, S., WATRAS, C.J. e PORCELLA, D.B. (1994) Modelling the Biogeochemical Cycle of Mercury in Lakes: The Mercury Cycling Model (MCM) and Its Application to the MTL Study Lakes, em: em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 473.
- HUG, S.J.; LAUBSCHER, H.U. e JAMES, B.R. (1997) "Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions" *Environ. Sci. Technol.*, 31: 160-170.
- HULTBERG, H.; IVERFELDET, A. e LEE, Y.H. (1994) "Methylmercury input/output and accumulation in forested catchments and critical loads for lakes in Southwestern Sweden" em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p. 313.
- HURLEY, J.P.; BENOIT J.M.; BARBIARZ, C.L.; SHAFER, M.M.; ANDREN, A.W. ; SULLIVAN, J.R.; HAMMOND, R. e WEBB, D.A. (1995) . "Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers." *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1867-1875.

- HURLEY, J.P.; COWELL, S.E.; SHAFER, M.M. e HUGHES, P.E. (1998) "Tributary loading of mercury to Lake Michigan: Importance of seasonal events and phase partitioning" *Sci. Tot. Environ.*, 213: 129-137.
- IVERFELDT, A. (1991) "Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the nordic countries." *Water, Air and Soil Pollut.*, 55:251-265.
- JARDIM, W.F.; SOLDÁ, M.I. e GIMENEZ, S.M.N. (1986). "The role of cupric ions in the generation of superoxide in natural waters." *Sci. Total Environ.*, 58: 47-54.
- JARDIM, W.F.; CAMPOS e M.L.A.M. (1988). "Photodegradation of some naturally occurring organic compounds and their metal complexes." *Sci. Total Environ.*, 75: 243 - 248.
- JARDIM, W.F. (1988) Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. *Ciência Hoje*, 7: 78-79.
- KRABBENHOFT D.P.; BENOIT J.M.; BABIARZ, C.L.; HURLEY, J.P. e ANDREN, A.W. (1995) "Mercury cycling in the allequash creek watershed, northern wisconsin." *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 425-433.
- KUCHLER, I.L.; MIEKELEY, N. e FORSBERG, B.R. (1994) "Molecular-mass distributions of dissolved organic-carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões" *Sci. Total Environ.*, 156: 207-216.
- LACERDA L.D.; e SALOMONS, W. (1991) "Mercúrio na Amazônia: Uma bomba relógio química?" CETEM: 1-71.
- LACERDA L.D.; SALOMONS, W.; PFEIFFER, W.C. e BASTOS, W.R. (1991) "Mercury distribution in sediment profiles from lakes of the high pantanal, Mato Grosso State, Brazil." *Biogeochem.*, 14: 91-97.

- LACERDA, L.D. e PFEIFFER, W.C. (1989) "Mercury contamination in the Madeira river, Amazon-Hg inputs to the Environment." *Biotropica*, 21: 91-93.
- LACERDA, L.D. e PFEIFFER, W.C. (1992) "Mercury from gold mining in the Amazon environment - an overview." *Quim. Nova*, 15: 155-160.
- LANDERS, D.H.; GUBALA, C.; VERTA, M.; LUCOTTE, M.; JOHANSSON, K.; VLASOVA, T. e LOCKHART, W.L. (1998) "Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of mercury deposition in arctic and boreal ecosystems." *Atmos. Environ.*, 32: 919-928.
- LANDING, W.M.; PERRY, J.J.; GUENTZEL, J.L.; GILL, G.A. e POLLMAN, C.D. (1995) "Relationships between the atmospheric deposition of trace-elements, major ions, and mercury in Florida - the Fams Project (1992-1993)." *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 343-352.
- LEE, Y.H. e HULTBERG, H. (1990) "Methylmercury in some swedish surface waters" *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 833-841.
- LIANG, L. e BLOOM, N. S. (1993) "Determination of Total Mercury by Single-Stage Gold Amalgamation with Cold Vapor Atomic Spectrometric Detection." *J. Anal. Atomic Spectr.*, 8: 591-594.
- LINDBERG, S.E.; KIM, K.; MEYERS, T.P. e OWENS, J.G. (1995) "Micrometeorological Gradient Approach for Quantifying Air/Surface Exchange of Mercury Vapor: Tests over Contaminated Soils." *Environ. Sci. Technol.*, 29: 126-135.
- LINDBERG, S. E. e VERMETTE, S. "Workshop on sampling mercury in precipitation for the national atmospheric deposition program" *Atmos. Environ.*, 29: 1219-1220.
- LINDBERG, S.E. "Introduction: The Fourth International Conference on Mercury as a Global Pollutant" *Atmos. Environ.*, 32: 807-808.

- LINDBERG, S.E.; HANSON, P.J.; MEYERS, T.P. e KIM, K.H. (1998) "Air/surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogenic emissions." *Atmos. Environ.*, 32: 895-908.
- LINDBERG, S.E. e STRATTON, W.J. (1998) "Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air" *Environ. Sci. Technol.*, 32: 49-57.
- LINDQVIST, O.; JOHANSSON, K.; AASTRUP, M.; ANDERSSON, A.; BRINGMARK, L.; HOVSENIUS, G.; HAKANSON, L.; IVERFELDT, A.; MEILI, M. e TIMM, B. (1991) "Mercury in the swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods." *Water, Air and Soil Pollut.*, 55: R11 apud LINDQVIST, O. (1994) Atmospheric cycling of Mercury: An Overview em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 181.
- LINDQVIST, O. (1994) Atmospheric cycling of Mercury: An Overview em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 181.
- LISS, P.S. e SLATER, P.G. (1974) "Flux gases across the air-sea interface." *Nature*, 274: 181 - 184.
- LOREY, P. e DRISCOLL, C.T. (1999) "Historical trends of mercury deposition in Adirondack lakes." *Environ. Sci. Technol.*, 33: 718-722.
- MALM, O. (1998) "Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon" *Environ. Res.*, 77: 73-78.
- MAGALHÃES, M.E.A. (1995) "Estudo Cinético de Dissolução do Mercúrio Metálico, por Oxidação, em Solução Aquosa de Cloreto de Sódio", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.

- MANTOURA, R.F.C.; DICKSON, A. e RILEY, J.P. (1978) "The complexation of metals with humic materials in natural waters". *Est. Coastal Mar. Sci.*, 6: 387-408.
- MASON R.P. e MOREL, F.M.M. (1992) "The accumulation of mercury and methylmercury by microorganisms." *Fall Meeting Supplement*, p. 303.
- MASON, R.P. e FITZGERALD, W.F. (1993) "The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific-ocean" *Deep Sea Res. Pt1*, 40: 1897-1924.
- MASON, R.P.; FITZGERALD, W.F. e MOREL, F.M.M. (1994) "The Biogeochemical cycling of elemental mercury – Anthropogenic influences." *Geochim. Cosmoc. Acta*, 58: 3191-3198.
- MASON, R.P.; MOREL, F.M.M. e HEMOND, H.F. (1995). "The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters." *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 775-787.
- MASON, R.P. (1997) Comunicação Pessoal.
- MASON, R.P.; LAWSON, N.M. e SULLIVAN, K.A. (1997) "Atmospheric deposition to the Chesapeake Bay watershed - Regional and local sources" *Atmos. Environ.*, 31: 3531-3540.
- MASON, R.P.; LAWSON, N.M. e SULLIVAN, K.A. (1997) "The concentration, speciation and sources of mercury in Chesapeake Bay precipitation" *Atmos. Environ.*, 31: 3541-3550.
- MANSON, R. P. e SULLIVAN, K. A. (1997) "Mercury in Lake Michigan." *Environ. Sci. Technol.*, 31 (3): 942-947.
- MANSON, R. P. e SULLIVAN, K. A. (1998) "Mercury and methylmercury transport through an urban watershed" *Wat. Res.*, 32: 321-330.

- MEILI, M. (1991) "The Coupling of Mercury and Organic Matter in the Biogeochemical Cycle - Towards a Mechanistic Model for the Boreal Forest Zone." *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 333-347.
- MEILI, M.; IVERFELDT, A. e HAKANSON, L. (1991) "Mercury in the Surface Water of Swedish Forest Lakes - Concentrations, Speciation and Controlling Factors." *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 439-453.
- MEILI, M. (1999) "Apresentação na 5ª International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro.
- MILES, C.J. e BREZONIK, P.L. (1981) "Oxygen-consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle" *Environ. Sci. Technol.*, 15: 1089-1095.
- MOFFETT, J.W. e ZIKA, R.G. (1987) "Reaction-kinetics of hydrogen-peroxide with copper and iron in seawater" *Environ. Sci. Technol.*, 21: 804-810.
- MORITA, H.; TANAKA, H. e SHIMOMURA, S. (1995) "Atomic fluorescence spectrometry of mercury: principles and developments." *Spectrochim. Acta*, 50B: 69-84.
- MORRISON, K.A., KUHN, E.S e WATRAS, C.J. (1995) "Comparison of Three Methods of Estimating Atmospheric Mercury Deposition." *Environ. Sci. Technol.*, 29 (3): 571-576.
- MÜNCH, J.; AXENFELD, F. e PACYNA, J.M. (1991) In: Proceedings of the 8th International Conference on Heavy Metals in the Environment 1: 322-325
- NRIAGU, J. O. (1990) "Global metal pollution: poisoning the biosphere?" *Environment*, 32: 7-33.
- NRIAGU, J.O. (1994). "Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters." *Sci. Total Environ.*, 154: 1-8.

- OLMES, I. e AMES R. (1997) "Atmospheric mercury: How much do we really know?" *Pure & Appl. Chem.*, 69: 35-40.
- PACZYNA, J.M. e MUNCH, J. (1991) "Anthropogenic mercury emission in Europe" *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 51-61.
- PASQUINI, C.; JARDIM, W.F. e FARIA L.C. (1988) "Adaptation of a cold vapor mercury analyser to flow injection analysis." *J. Automat. Chem.*, 10: 188-191.
- PETERSEN, G.; IVERFELDT, A. e MUNTHE, J. (1995) "Atmospheric mercury species over Central and Northern Europe. Model calculations and comparison with observations from the nordic air and precipitation network for 1987 and 1988." *Atmos. Environ.*, 29: 47-67.
- PETERSEN, G.; MUNTHE, J. e BLOXAM, R. In *Global and Regional Mercury Cycles : Sources, Fluxes and Mass Balances*, Baeyens, W.; Ebinghaus R.; Vasiliev, O.; Eds., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1996, p. 191.
- PFEIFFER, W.C. e LACERDA, L.D.; (1988) "Mercury inputs into the Amazon region, Brazil" *Environ. Technol. Lett.*, 9: 325-330.
- PILGRIN, W.; LINDBERG, S.; VERMETTE, S.; ALONSO, C.; FERNANDEZ, A.; LEAN, D.; SCHROEDER, W.; LAMBORG, C.; BLOOM, N.; BRYDGES, T.; KEELER, G. e MIERLE, G. (1996) "Developing International Networks and Partners in the Study of Mercury: The Americas Mercury Deposition Network", Proposal to the Inter-American Institute for Global Change Research for a Latin-America Mercury Deposition Network." p. 4.
- POISSANT, L. e PILOTE, M.; (1998) "Mercury concentrations in single event precipitation in southern Quebec." *Sci. Tot. Environ.*, 213: 65-72.
- QUEVAUVILLER, P. (1997) "Overview of SM&T (BCR) activities for the quality control of mercury determination in the environment." *Fresen. J. Anal. Chem.*, 358: 419-423.

- RASMUSSEN, P.E. (1994) "Current Methods of Estimating Atmospheric Mercury Fluxes in Remote Areas." *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2233-2241.
- RODGERS, D.W. e BEAMISH, F.W.H.; (1983) "Water-quality modifies uptake of waterborne methylmercury by rainbow-trout, *salmo-gairdneri*" *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40: 824-828.
- ROULET, M. e LUCOTTE, M.; (1995) "Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferrallitic soils of a tropical rain-forest in French-Guiana, South-America." *Water, Air and Soil Pollut.*, 80: 1079-1088.
- ROULET, M. (1996) Comunicação Pessoal
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; SILVA, E.D.; DEZENCOURT, J.; PASSOS, C.J.S.; SOARES, G.S.; GUIMARÃES, J.R.D.; MERGLER, D. e AMORIM, M.; (1998) "The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lowe Tapajos River Valley, Pará state, Brazil." *Sci. Tot. Environ.*, 223, 1-24.
- SANEMASA, I. (1975) "The solubility of elemental mercury vapor in water. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48: 1795 – 1798.
- SCHROEDER, W. H.; YARWOOD, G. e NIKI, H. (1991). "Transformation processes involving mercury species in the atmosphere - results from a literature survey." *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 653 -666.
- SCHROEDER, W. H., LINDQVIST, O., MUNTHE, J. e XIAO, Z. (1992). "Volatilization of mercury from lake surfaces." *Sci. Total Environ.*, 125: 47-66.
- SCHROEDER, W. H. (1994) "Atmospheric mercury measurements at a rural site in southern Ontario, Canada." In *Mercury Pollution : Integration and Synthesis*; Watras, C.J. e Huckabee, J. W., Eds.; Lewis Publishers: Boca Raton; FL, p. 281.

- SCHOROEDER, W.H. e MUNTHE, J. (1998) "Atmospheric mercury - An overview" *Atmos. Environ.*, 32: 809-822.
- SELLERS, P.; KELLY, C.A.; RUDD, J.W.M. e MACHUTCHON, A.R. (1996) "Photodegradation of methylmercury in lakes." *Nature*, 380: 694-697.
- SHOTYK, W.; CHEBURKIN, A.K.; APPLEBY, P.G.; FANKHAUSER, A. e KRAMERS, J.D. (1996) "Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland" *Earth Plan. Sci. Lett.*, 145: E1-E7.
- SILVA, S.R.L. (1994) "Contaminação por Mercúrio em Ribeirinhas e Índias da Amazônia: Transferência mãe-filho". Tese de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- SILVA-FORSBERG, M. C. S.; FORSBERG, B. R. e ZEIDEMANN, V.K. (1999) Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. (no prelo *Ambio*)
- SLEMR, F. e LANGER E., (1992) "Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the atlantic-ocean." *Nature*, 355: 434-437
- SORENSEN, J.A.; GLASS, G.E. E SCHMIDT, K.W., HUBER, J.K. e RAPP J.R. (1990). "Airborne mercury deposition and watershed characteristics in relation to mercury concentrations in water, sediments, plankton and fish of eighty northern Minnesota lakes." *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1716-1727.
- SORENSEN, J.A.; GLASS, G.E. e SCHMIDT, K.W. (1992) "Regional Patterns of wet mercury deposition." *Environ. Sci. Technol.*, 28: 2025 - 2032.
- STEFFAN, R.J.; KORTHALS, E.T. e WINFREY, M.R.; (1988) "Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake." *Appl. Environ. Microbiol.*, 54: 2003-2009.

- STUMM, W. e MORGAN, J.J. (1970) "Aquatic Chemistry" Wiley-Interscience, New York
- SULLIVAN, K. A. e MASON, R.P.; (1998) "The concentration and distribution of mercury in Lake Michigan" *Sci. Tot. Envir.* 213: 213-228.
- SZYMCZAK, R. e WAITE, T.D. (1988) "Generation and decay of hydrogen-peroxide in estuarine waters" *Aust. J. Mar. Fresh. Res.*, 39: 289-299.
- SWAIN, E.B.; ENGSTROM, D.R.; BRIGHAM, M.E.; HENNING, T.A. e BREZONIK, P.L. (1992) "Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North-America" *Science*, 257: 784-787.
- TEMMERMAN, E; DUMAREY, R. e DAMS, R.; (1985) "Optimization and evaluation of reduction aeration amalgamation for the analysis of mercury in drinking-water by cold-vapour atomic-absorption spectrometry (CVAAS)" *Anal. Letters A*, 18: 203-216.
- VANDAL, G.M.; MASON, R.P. e FITZGERALD, F. (1991) "Cycle of volatile mercury in temperate lakes." *Water, Air and Soil Pollut.*, 56: 791-803.
- VANDAL G.M.; MASON R.P.; McKNIGHT, D. e FITZGERALD, W.F. (1998) "Mercury speciation and distribution in a polar desert lake (Lake Hoare, Antarctica) and two glacial meltwater streams" *Sci. Total Environ.*, 213: 229-237.
- VEIGA, M.M.; MEECH, J.A. e ONATE, N.; (1994) "Mercury pollution from deforestation" *Nature*, 368: 816-817.
- VEIGA, M.M. (1999) "Apresentação na 5ª International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Rio de Janeiro.
- VOELKER, B.M.; MOREL, F.M.M. e SULZBERGER, B. (1997) "Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light" *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1004 – 1011.

- XIAO, Z. F. ; MUNTHER, J.; SCHORROEDER, W.H. e LINDQVIST, O. (1991) "Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden." *Tellus*, 43B, 267-279.
- XUN, L.; CAMPBELL, N.E.R. e RUDD, J.W.M. (1987) "Measurements of specific rates of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes." *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44: 750-757.
- WANG, H.K. 3rd International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Whistler, Canadá, 1994.
- WATRAS, C.J.; BLOOM N.S.; HUDSON, R.J.M.; GHERINI, S.; MUNSON, R.; CLAAS, S.A.; MORRISON, K.A. ; HURLEY, J.; WIENER, J.G.; FITZGERALD, W.F.; MASON, R.P.; VANDAL, G.; POWELL, D.; RADA, R.; RISLOV, R.; WINFREY, M.; ELDER, J. KRABBENHOFT, D.; ANDREN, A.W.; BARBIARZ, C.; PORCELLA, D.B.; HUCKABEE, J.W. (1994). "Sources and fates of mercury and methylmercury in Wisconsin lakes em: "Mercury as a Global Pollutant: Towards Integration and Synthesis" (ed. Watras C.J. e J.W. Huckabee), Lewis Publishers: Boca Raton, FL, p 153.
- WEC, *World Energy Conference Report 1989: an assessment of worldwide energy-related atmospheric pollution*. 1989, p. 2.20.
- WHELLER, M. (1996) "Measuring Mercury." *Environ. Health Perspec.*, 104: 826 - 830.
- WHO (1976) Environmental Health Criteria. I. Mercury. World Health Organization, 131p.
- WILKEN, R.D. e HORVAT, M. (1997) "Mercury as a Global Pollutant" - International conference. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358: 361 - 362.
- WINFIELD, S.A., BOYD, N.D., VIMY, M.J. e LORSCHIEDER, F.L. (1994) "Measurement of Total Mercury in Biological Specimens by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry." *Clin. Chem.*, 40: 206-210.

- WINFREY, M.R. e RUDD, J.W.M. (1990) "Environmental-factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes." *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 853-869.
- WREN, C.D. e MACCRIMMON, H.R. (1983) "Mercury levels in the sunfish, *leporomis-gibbosus*, relative to pH and other environmental variables of precambrian shield lakes." *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.*, 40: 1737-1744.
- WU, Y.Y.; ZHOU, Q.X. e ADRIANO, D.C. (1991) "Interim environmental guidelines for cadmium and mercury in soils of China" *Water, Air and Soil Pollut.*, 57-58, 733 – 743.
- ZACHARIADIS, G.A., STRAITS, J.A. (1991) "Optimization of Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury with and without Amalgamation by Subsequent Use of Complete and Fractional Factorial Designs with Univariate and Modified Simplex Methods." *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6: 239-245.
- ZAFIRIOU, O.C.; JOUSSOT-DUBIEN, J.; ZEPP, R.G. e ZIKA, R.G. (1984). "Photochemistry of natural waters". *Environ. Sci. Technol.*, 18: 358A - 371A.
- ZIKA, R.G.; MOFFETT, J.W.; PETASNE, R.G.; COOPER, W.J. e SALTZMAN, E.S. (1985) "Spatial and temporal variations of hydrogen-peroxide in gulf of Mexico waters" *Geochim. Cosmoc. Acta*, 49: 1173-1184.
- ZILLIOUX, E.J.; PORCELLA, D.B. e BENOIT, J.M. (1993) "Mercury cycling and effects in fresh-water wetland ecosystems" *Environ. Toxicol. Chem.*, 12: 2245 - 2264.

ANEXO - A

As Tabelas A.1 a A.16, apresentadas nas próximas páginas trazem uma visão geral dos resultados gerados. Uma avaliação contextualizada dos mesmos é apresentada no item 6, "RESULTADOS E DISCUSSÃO".

TABELA A.1 - Dados coletados durante a primeira campanha realizada em setembro de 1995.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg relativo (ng.L ⁻¹)	Hg total (ng.L ⁻¹)	Condutividade (μS.cm ⁻¹)	pH	Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	Carbono Orgânico Dissolvido (mg.L ⁻¹)
Lago Tarumã Superfície	26/09/95	11:30	2660 ± 221	4,1 ± 0,2	-	6,69	4,85	3,8	0,3	15
Lago Tarumã 1 metro	26/09/95	11:30	1210 ± 105	4,6 ± 0,2	-	19,77	4,98	4,0	-	4
Lago Tarumã Superfície	26/09/95	13:20	< 200	-	-	19,74	6,30	5,2	-	-
Lago Tarumã a 1 metro	26/09/95	13:20	< 200	-	-	11,58	6,27	3,7	-	-
Rio Negro Superfície	26/09/95	17:00	-	2,7 ± 0,3	-	-	-	-	-	19
Lago Cristalino Superfície	28/09/95	12:00	348 ± 5	4,9 ± 0,1	-	9,79	5,79	2,6	-	39
Lago Cristalino a 1 metro	28/09/95	12:00	317 ± 5	-	-	5,56	5,78	2,1	-	26
Lago Cristalino a 2 metros	28/09/95	12:00	279 ± 5	3,6 ± 0,1	-	6,14	5,44	1,6	-	27
Lago Cristalino a 4 metros	28/09/95	12:00	225 ± 6	2,7 ± 0,1	-	8,05	5,43	0,6	-	31

TABELA A.2 - Dados coletados durante a segunda campanha realizada em janeiro de 1996.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg reativo (ng.L ⁻¹)	Hg total (ng.L ⁻¹)	Condutividade (μ S.cm ⁻¹)	pH	Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Rodovia BR174 2°06'83" S 59°59'47" O	23/01/96	11:14	690 $\pm$ 71	7,5 $\pm$ 1,0	-	22,2	4,26	-	-	13
Rodovia BR174 2°14'93" S 60°01'89" O	23/01/96	12:31	270 $\pm$ 78	< 1,2	-	9,4	5,30	-	-	2
Rodovia BR174 2°35'14" S 60°01'92" O	23/01/96	13:17	< 200	< 1,2	-	15,4	4,70	-	-	8
Lago Cristalino Superfície	28/09/95	13:10	400 $\pm$ 76	< 1,2	-	9,5	5,94	3,4	2,4	3
Lago Cristalino a 1 metro	28/09/95	13:10	400 $\pm$ 76	< 1,2	-	4,15	5,97	3,9	-	3
Lago Cristalino a 2 metros	28/09/95	13:10	523 $\pm$ 73	2,4 $\pm$ 0,1	-	4,42	5,67	3,3	-	3
Lago Cristalino a 4 metros	28/09/95	13:10	685 $\pm$ 71	1,9 $\pm$ 0,1	-	4,83	6,26	3,5	-	4

TABELA A.3 - Dados coletados durante a terceira campanha, realizada em julho de 1996.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg reativo (ng.L ⁻¹)	Hg total (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Catuaá superfície	16/07/96	10:00	< 375	-	51,5 ± 1,4	5,14	4,1	-	8
Lago Catuaá 1 metro	16/07/96	10:00	< 375	-	44,3 ± 1,4	5,24	3,8	-	8
Lago Catuaá 2 metros	16/07/96	10:00	< 375	-	41,8 ± 1,4	5,02	3,6	-	9
Lago Catuaá 9 metros	16/07/96	10:00	< 375	-	36,0 ± 1,4	5,07	3,4	-	8
Igarapé escuro	14/07/96	14:00	-	-	292,8 ± 102,1	4,51	-	-	-
Lago Calado superfície	22/07/96	12:22	1416 ± 190	< 0,3	10,7 ± 1,6	6,14	2,5	100	6
Lago Calado 1 metro	22/07/96		1292 ± 190	< 0,3	22,5 ± 1,9	6,45	2,0	-	6
Lago Calado 2 metros	22/07/96	12:22	< 375	< 0,3	23,6 ± 2,0	6,3	1,4	-	6
Lago Calado 4 metros	22/07/96		< 375	< 0,3	12,6 ± 1,6	6,35	1,1	-	6
Lago Cristalino Superfície	26/07/96	12:00	< 375	6,1 ± 0,1	11,5 ± 0,2	5,19	1,9	75	11
Lago Cristalino a 1 metro	26/07/96	12:00	< 375	1,3 ± 0,1	7,0 ± 0,2	5,16	1,0	-	10
Lago Cristalino a 2 metros	26/07/96	12:00	< 375	0,8 ± 0,1	7,4 ± 0,2	5,16	1,2	-	10
Lago Cristalino a 4 metros	26/07/96	12:00	< 375	< 0,3	10,1 ± 0,2	5,13	1,0	-	10

TABELA A.4 - Dados coletados durante a quarta campanha, realizada em dezembro de 1996.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (mMol.L ⁻¹)	Hg _{resíduo} (ng.L ⁻¹)	Hg _{total} (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Tupé superfície	06/12/96	12:07	< 200	0,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	5,38	2,6	1,10	2,0
Lago Tupé 1 metro	06/12/96	12:07	< 200	0,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	5,42	2,4		2,1
Lago Tupé 2 metros	06/12/96	12:07	< 200	< 0,3	5,0 ± 0,1	5,15	2,4		1,9
Lago Tupé 4 metros	06/12/96	12:07	< 200	< 0,3	5,7 ± 0,1	4,77	1,6		2,6
Lago Cristalino superfície	09/12/96	12:17	< 200	0,8 ± 0,2	0,8 ± 0,2	4,56	2,6	2,50	1,3
Lago Cristalino 1 metro	09/12/96	12:17	< 200	0,8 ± 0,2	2,0 ± 0,2	5,07	2,1		1,4
Lago Cristalino 2 metros	09/12/96	12:17	< 200	0,8 ± 0,2	3,0 ± 0,2	5,20	2,6		1,5
Lago Cristalino 4 metros	09/12/96	12:17	< 200	0,7 ± 0,2	7,4 ± 0,2	5,24	2,3		1,4
Lago Calado superfície	12/12/96	12:05	< 200	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	5,60	2,9	0,70	1,4
Lago Calado 1 metro	12/12/96	12:05	< 200	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	5,64	3,0		1,5
Lago Calado 2 metros	12/12/96	12:05	< 200	1,1 ± 0,1	4,3 ± 0,1	5,62	2,5		1,4
Lago Calado 4 metros	12/12/96	12:05	< 200	1,2 ± 0,1	6,6 ± 0,1	5,62	2,5		1,6
Lago Tupé superfície	16/12/96	12:04	< 200	0,8 ± 0,2	2,9 ± 0,2	5,01	3,2	1,80	1,9
Lago Tupé 1 metro	16/12/96	12:04	< 200	0,9 ± 0,2	3,5 ± 0,2	4,92	2,9		2,1
Lago Tupé 2 metros	16/12/96	12:04	< 200	0,8 ± 0,2	5,7 ± 0,2	5,04	2,6		2,1
Lago Tupé 4 metros	16/12/96	12:04	< 200	0,9 ± 0,2	7,5 ± 0,2	4,79	1,7		2,3

TABELA A.5 - Dados coletados durante a quinta campanha, entre fevereiro e março de 1997.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg reativo (ng.L ⁻¹)	Hg total (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Tupé superfície	26/02/97	12:00	< 200	3,7 ± 0,3	8,0 ± 0,4	5,15	3,0	1,10	2,9
Lago Tupé 1 metro	26/02/97	12:00	< 200	2,6 ± 0,3	8,0 ± 0,4	5,08	2,9		3,0
Lago Tupé 2 metros	26/02/97	12:00	< 200	2,5 ± 0,3	8,5 ± 0,4	4,98	2,3		3,0
Lago Tupé 4 metros	26/02/97	12:00	< 200	4,2 ± 0,3	8,3 ± 0,4	4,82	1,6		3,1
Lago Cristalino superfície	28/02/97	13:00	< 200	2,9 ± 0,2	6,5 ± 0,2	4,73	2,1	3,30	6,2
Lago Cristalino 1 metro	28/02/97	13:00	< 200	1,6 ± 0,2	6,7 ± 0,2	4,98	1,9		6,3
Lago Cristalino 2 metros	28/02/97	13:00	< 200	1,4 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,21	1,6		7,0
Lago Cristalino 4 metros	28/02/97	13:00	< 200	1,3 ± 0,2	5,9 ± 0,2	5,32	1,1		5,1
Lago Calado superfície	03/03/97	12:00	< 200	6,7 ± 0,2	12,3 ± 0,2	6,63	1,3	1,05	4,2
Lago Calado 1 metro	03/03/97	12:00	< 200	4,6 ± 0,2	8,4 ± 0,2	6,71	1,1		4,3
Lago Calado 2 metros	03/03/97	12:00	< 200	3,7 ± 0,2	*	6,74	1,3		4,3
Lago Calado 4 metros	03/03/97	12:00	< 200	3,2 ± 0,2	6,4 ± 0,2	6,30	5,9 ± 0,2		4,0

TABELA A.6 - Dados coletados durante a sexta campanha, em maio de 1997.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg _{reativo} (ng.L ⁻¹)	Hg _{total} (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Calado superfície	05/05/97	12:15	< 200	1,1 ± 0,1	*	6,63	2,2	1,25	5,0
Lago Calado 1 metro	05/05/97	12:15	< 200	0,8 ± 0,1	4,6 ± 0,1	6,71	2,1		4,9
Lago Calado 2 metros	05/05/97	12:15	< 200	0,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1	6,74	2,2		4,9
Lago Calado 4 metros	05/05/97	12:15	< 200	1,0 ± 0,1	3,3 ± 0,1	6,30	1,0		5,5
Lago Tupé superfície	09/05/97	12:00	< 200	1,5 ± 0,2	7,5 ± 0,3	5,15	2,3	0,75	8,9
Lago Tupé 1 metro	09/05/97	12:00	< 200	1,8 ± 0,2	6,6 ± 0,3	5,08	1,9		8,7
Lago Tupé 2 metros	09/05/97	12:00	< 200	1,4 ± 0,2	5,1 ± 0,3	4,98	1,9		8,6
Lago Tupé 4 metros	09/05/97	12:00	< 200	1,8 ± 0,2	5,2 ± 0,3	4,82	2,0		8,7
Lago Cristalino superfície	12/05/97	12:30	< 200	2,3 ± 0,1	6,1 ± 0,1	4,73	2,0	0,75	8,7
Lago Cristalino 1 metro	12/05/97	12:30	< 200	1,7 ± 0,1	6,2 ± 0,1	4,98	1,9		8,4
Lago Cristalino 2 metros	12/05/97	12:30	< 200	1,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	5,21	1,5		7,9
Lago Cristalino 4 metros	12/05/97	12:30	< 200	1,5 ± 0,1	6,9 ± 0,1	5,32	0,9		6,2

TABELA A.7 - Dados coletados durante a sétima campanha, em julho de 1997.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg _{reativo} (ng.L ⁻¹)	Hg _{total} (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Cristalino superfície	07/07/97	12:00	< 200	2,7 ± 0,1	5,3 ± 0,1	5,95	2,0	0,90	11,8
Lago Cristalino 1 metro	07/07/97	12:00	< 200	2,2 ± 0,1	5,9 ± 0,1	5,60	1,8		11,6
Lago Cristalino 2 metros	07/07/97	12:00	< 200	1,5 ± 0,1	6,4 ± 0,1	5,34	1,3		11,5
Lago Cristalino 4 metros	07/07/97	12:00	< 200	1,6 ± 0,1	6,8 ± 0,1	5,24	1,4		10,9
Lago Calado superfície	09/07/97	12:00	< 200	0,7 ± 0,1	4,0 ± 0,1	6,80	1,8	1,50	9,2
Lago Calado 1 metro	09/07/97	12:00	< 200	0,8 ± 0,1	4,5 ± 0,1	6,72	1,5		7,0
Lago Calado 2 metros	09/07/97	12:00	< 200	1,0 ± 0,1	5,5 ± 0,1	6,47	0,8		8,6
Lago Calado 4 metros	09/07/97	12:00	< 200	0,8 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6,39	0,8		7,8
Lago Tupé superfície	11/07/97	11:30	< 200	1,8 ± 0,1	7,4 ± 0,3	5,02	2,8	1,45	12,5
Lago Tupé 1 metro	11/07/97	11:30	< 200	1,4 ± 0,1	8,9 ± 0,3	5,00	1,9		13,0
Lago Tupé 2 metros	11/07/97	11:30	< 200	1,6 ± 0,1	14,2 ± 0,3	5,07	1,9		12,8
Lago Tupé 4 metros	11/07/97	11:30	< 200	1,2 ± 0,1	17,1 ± 0,3	4,98	1,3		12,2

TABELA A.8 - Dados coletados durante a oitava campanha, em novembro de 1997.

Amostra	data	horário	H ₂ O ₂ (nMol.L ⁻¹)	Hg _{resíduo} (ng.L ⁻¹)	Hg _{total} (ng.L ⁻¹)	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Secchi (m)	COT (mg.L ⁻¹)
Lago Cristalino superfície	19/11/97	12:00	< 200	0,17 ± 0,05	2,21 ± 0,11	4,83	3,8	0,90	3,5
Lago Cristalino 1 metro	19/11/97	12:00	< 200	0,07 ± 0,05	1,26 ± 0,13	4,93	2,5		3,6
Lago Cristalino 2 metros	19/11/97	12:00	< 200	0,10 ± 0,01	2,44 ± 0,16	5,25	3,0		3,7
Lago Cristalino 4 metros	19/11/97	12:00	< 200	0,26 ± 0,01	3,74 ± 0,42	5,09	2,9		3,6
Lago Tupé superfície	20/11/97	11:30	< 200	0,41 ± 0,16	7,71 ± 0,16	5,51	2,3	1,60	5,2
Lago Tupé 1 metro	20/11/97	11:30	< 200	0,33 ± 0,04	3,08 ± 0,21	5,28	2,3		5,3
Lago Tupé 2 metros	20/11/97	11:30	< 200	0,47 ± 0,05	5,31 ± 0,65	5,16	2,3		4,9
Lago Tupé 4 metros	20/11/97	11:30	< 200	0,64 ± 0,03	8,34 ± 0,57	5,02	2,2		5,0
Lago Calado superfície	21/07/97	11:55	< 200	0,29 ± 0,09	6,76*	5,44	6,3	0,25	3,9

* valor mediano entre 0,89; 6,76 e 11,4

TABELA A.9 Dados obtidos em solos da Bacia do Rio Negro:

Amostra	Tipo e Localização do Solo	Profundidade (cm)	Horizonte Genético	C (%)	H (%)	N (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Hg total (µgKg ⁻¹)	Hgextraído (µgKg ⁻¹) 7 dias	Hgextraído (µgKg ⁻¹) 14 dias
RN 11	(1)	0 - 8	A 11	2,45	0,08	0,21	4,7	10,5	91 ± 4	0,30	0,56
RN 12	(1)	8 - 25	A 12	0,79	0,00	0,12	5,3	13,1	91 ± 8	-	-
RN 13	(1)	25 - 55	B 21	0,68	0,06	0,15	7,8	23,2	225 ± 8	-	-
RN 14	(1)	55 - 95	B 22	0,43	0,27	0,15	12,1	30,3	241 ± 79	< 0,25	< 0,25
RN 21	(2)	0 - 20	C 1	11,64	1,38	0,98	2,0	32,0	231 ± 22	0,46	0,50
RN 22	(2)	20 - 40	C 2	1,65	0,54	0,17	1,9	33,2	200 ± 3	-	-
RN 23	(2)	40 - 80	C 3	0,43	0,26	0,05	2,5	33,0	193 ± 2	< 0,25	< 0,25
RN 31	(3)	0 - 10	A 11	2,06	0,00	0,22	2,3	25,4	204 ± 19	-	-
RN 32	(3)	10 - 45	A/B	0,87	0,00	0,16	2,7	27,7	165 ± 46	-	-
RN 33	(3)	45 - 80	B21pl	0,50	0,36	0,15	4,7	36,3	320 ± 20	-	-
RN 34	(3)	80 - 95 +	B22pl	0,30	0,21	0,12	10,2	33,1	198 ± 7	-	-
RN 41	(4)	0 - 25	A 11	2,90	0,16	0,24	5,1	17,3	132 ± 56	0,72	0,78
RN 42	(4)	25 - 45	A/B	0,46	0,24	0,05	7,0	32,3	147 ± 45	-	-
RN 43	(4)	45 - 85	B21pl	0,45	0,28	0,08	8,5	38,2	304 ± 14	-	-
RN 44	(4)	85 - 160	B22pl	0,39	0,29	0,13	7,6	37,5	234 ± 7	< 0,25	< 0,25
RN 51	(5)	0 - 5	A 11	2,04	0,49	0,29	2,7	24,9	132 ± 5	-	-
RN 52	(5)	5 - 30	A/B	1,38	0,37	0,17	3,8	31,1	134 ± 1	-	-
RN 53	(5)	30 - 75	B21cn	0,92	0,54	0,19	6,7	38,2	163 ± 10	-	-
RN 54	(5)	75 - 95 +	B21cn	0,89	0,72	0,15	9,6	33,6	300 ± 74	-	-
RN 61	(6)	0 - 5	A 11	8,70	0,34	0,55	1,8	16,7	119 ± 8	0,99	1,59
RN 62	(6)	5 - 55	B21	0,67	0,00	0,14	2,6	37,6	113 ± 2	-	-
RN 63	(6)	55 - 100 +	B22	0,44	0,06	0,12	4,0	29,0	106 ± 3	< 0,25	< 0,25
RN 71	(7)	0 - 60	A 11	1,66	0,00	0,19	21,6	18,2	156 ± 63	0,68	0,54
RN 72	(7)	60 - 80	C 1	0,69	0,00	0,15	21	23,7	178 ± 63	-	-
RN 73	(7)	80 - 130	C 2	0,30	0,00	0,16	21,2	23,4	210 ± 50	-	-
RN 74	(7)	130 - 300 +	C 3	0,26	0,00	0,15	26,9	25,6	81 ± 14	< 0,25	< 0,25
(1)	PVA plântico argiloso S 02°01'01" W 61°11'22"										
(2)	Hidr./Alu argiloso S 00°57'29" W 62°54'20"										
(3)	Laterita Hidromórfica argiloso S 01°06'06" W 62°42'58"										
(4)	PVA plântico argiloso										
(5)	Concrecionário Laterítico argiloso S 00°20'51" W 65°02'41"										
(6)	Concrecionário Laterítico argiloso S 00°20'51" W 65°02'41"										
(7)	Areia Quartzosa S 00°22'15" W 65°02'03"										

TABELA A.10 - Hg_{total} em precipitação atmosférica total

data	concentração (ng L ⁻¹)	localização
15/02/97	9,2 ± 0,5	Sta Isabel do R. Negro S 0°25 W 64°30' ⁽⁷⁾
16/02/97	11,2 ± 0,3	Sta Isabel do R. Negro S 0°25 W 64°30' ⁽⁷⁾
16/02/97	8,5 ± 2,0	Sta Isabel do R. Negro S 0°25 W 64°30' ⁽⁷⁾
17/02/97	9,6 ± 0,3	Sta Isabel do R. Negro S 0°25 W 64°30' ⁽⁸⁾
28/02/97	45,5 ± 0,2	Lago Cristalino
26/06/97	10,0 ± 1,8	Rio Jaú S 01°57' W 61°47'

TABELA A.11 Relação dos dados de concentração de Hg⁰ na atmosfera

data	concentração (ng m ⁻³)	localização
08/02/97	5,2 ± 0,8	Barcelos S 1°00' W 63°00'
08/02/97	4,4 ± 0,7	Barcelos S 1°00' W 63°00'
09/02/97	3,8 ± 0,6	Barcelos S 1°00' W 63°00'
10/02/97	4,5 ± 0,7	Barcelos S 1°00' W 63°00'
16/02/97	0,6 ± 0,1	Sta Isabel do R. Negro S 0°25' W 64°30'
17/02/97	2,5 ± 0,4	Sta Isabel do R. Negro S 0°25' W 64°30'
26/02/97	8,3 ± 1,2	Lago Tupé S60°15' W 03°03'
28/02/97	5,0 ± 0,8	Lago Cristalino S60°07' W 03°08'
03/03/97	4,9 ± 0,7	Lago Calado S60°34' W 03°15'
05/05/97	1,9 ± 0,3	Lago Calado S60°07' W 03°08'
09/05/97	2,8 ± 0,4	Lago Tupé S60°15' W 03°03'
12/05/97	0,8 ± 0,1	Lago Cristalino S60°07' W 03°08'
07/07/97	3,8 ± 0,6	Lago Cristalino S60°07' W 03°08'
09/07/97	3,8 ± 0,6	Lago Calado S60°07' W 03°08'
11/07/97	3,5 ± 0,5	Lago Tupé S60°15' W 03°03'
22/07/98	3,4	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
23/07/98	1,0	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
23/07/98	1,7	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
24/07/98	1,6	Lago Grande, S 01° 15' W 61° 48'
25/07/98	0,3	Lago Araça, S 01° 14' W 61° 50'
26/07/98	0,8	Camanaú, S 01° 55' W 61° 13'
26/07/98	0,5	Camanaú, S 01° 55' W 61° 13'
17/01/99	1,3	Lago Nazaré S 00° 58' W 62° 55'
18/01/99	0,6	Lago Nazaré S 00° 58' W 62° 55'
18/01/99	1,3	Lago Nazaré S 00° 58' W 62° 55'
19/01/99	1,2	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
20/01/99	0,5	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
20/01/99	1,1	Lago Iara, S 01° 20' W 62° 03'
21/01/99	1,3	Lago Araça, S 01° 14' W 61° 50'
22/01/99	0,2	Lago Araça, S 01° 14' W 61° 50'
22/01/99	1,0	Vila da Cota, S 01° 14' W 61° 49'
23/01/99	2,0	Vila da Cota, S 01° 14' W 61° 49'
23/01/99	1,0	Lago Araça, S 01° 14' W 61° 50'

A partir de fevereiro de 1998, os trabalhos de campo tiveram como objetivo principal a medição de MDG, visando esclarecer a dinâmica do fluxo do mercúrio na interface ar/água, para águas brancas e negras, na presença e ausência de luz solar. Este estudo exigiu que o equipamento de fluorescência atômica fosse totalmente dedicado a medição de MDG enquanto embarcado, sendo que para as determinações de Hg reativo e total, as amostras foram congeladas e analisadas em Campinas. As Tabelas A.12; A.13 e A.14 apresentam estes valores.

Tabela A.12 – Mercúrio Dissolvido Gasoso: concentrações observadas e em equilíbrio , grau de saturação e fluxos – Fevereiro/98

Local	Data	Hora	Temp (°C)	[MDG] medida (fM)	[MDG] equilíbrio (fM)	Saturação (%)	Fluxo (pmol m ⁻² h ⁻¹)	Hg reat. (ng L ⁻¹)	Hg total (ng L ⁻¹)
L. Iara	14/02/98	16:00	32,4	245	58	422	3,73	-	-
L. Iara	15/02/98	15:30	32,5	274	58	472	4,31	-	-
L. Iara	16/02/98	8:00	25,8	135	66	196	1,32	1,35 ± 0,04	8,35 ± 0,65
L. Panac.*	17/02/98	9:30	26,7	76	68	112	0,17	0,32 ± 0,02	1,78 ± 0,14
L. Panac.	17/02/98	12:30	35,5	68	54	126	0,28	0,36 ± 0,01	2,16 ± 0,19
L. Panac.	17/02/98	15:10	32,0	< 27	59	<46	< - 0,64	-	-
L. Panac.	17/02/98	17:50	31,5	27	60	45	- 0,66	-	-
Maependi	19/02/98	13:40	34,2	292	56	521	4,72	1,51 ± 0,08	9,52 ± 0,22
Maependi	19/02/98	18:00	30,8	247	61	405	3,72	-	-
Maependi	20/02/98	8:15	26,1	219	69	317	3,01	2,07 ± 0,04	7,37 ± 0,28
Maependi	20/02/98	10:00	27,2	193	67	288	2,52	1,43 ± 0,15	6,79 ± 0,09
Maependi	20/02/98	11:50	35,0	145	55	264	1,80	1,70 ± 0,01	6,27 ± 0,31
Maependi	20/02/98	14:15	34,8	136	55	247	1,62	1,34 ± 0,01	6,73 ± 0,10
Maependi	20/02/98	16:30	32,1	< 27	59	<46	< - 0,64	2,33 ± 0,01	6,90 ± 0,56
Maependi	20/02/98	20:30	29,2	62	63	98	- 0,03	2,32 ± 0,32	7,22 ± 0,14
Maependi	21/02/98	5:30	27,0	257	67	384	3,80	7,35 ± 0,19	13,26 ± 0,10

* Lago Panacarica

Tabela 6.13 – Mercúrio Dissolvido Gasoso: concentrações observadas e em equilíbrio, grau de saturação e fluxos. – Julho/98

Local	Data	Hora	Temp (°C)	[MDG] medida (fM)	[MDG] equilíbrio (fM)	Saturação (%)	Fluxo (pmol m ⁻² h ⁻¹)	Hg reat. (ng L ⁻¹)	Hg total (ng L ⁻¹)
L. Iara	22/07/98	13:28	33,5	462	57	811	8,10	-	-
L. Iara	22/07/98	21:00	29,0	1247	64	1948	23,67	1,95 ± 0,47	6,08 ± 0,59
L. Iara	23/07/98	0:00	29,0	200	64	313	2,73	1,61 ± 0,18	6,03 ± 0,34
L. Iara	23/07/98	6:02	29,0	139	64	217	1,51	1,51 ± 0,29	6,17 ± 0,40
L. Iara	23/07/98	13:43	32,0	541	59	917	9,64	1,71 ± 0,16	6,41 ± 0,94
L. Grande	24/07/98	13:02	28,0	314	65	483	4,97	0,88 ± 0,14	6,16 ± 0,61
L. Araça	25/07/98	6:27	27,5	< 27	66	<41	< - 0,78	1,09 ± 0,23	6,57 ± 0,01
L. Araça	25/07/98	13:14	28,5	233	64	364	3,37	1,16 ± 0,25	5,21 ± 0,93
Camanaú	26/07/98	9:20	30,0	81	62	131	0,38	-	-
Camanaú	26/07/98	13:39	34,0	179	56	320	2,46	1,18 ± 0,18	4,33 ± 0,07
Maependi	26/07/98	16:40	32,5	225	58	388	3,33	1,33 ± 0,15	5,63 ± 0,13

Tabela 6.14 – Mercúrio Dissolvido Gasoso: concentrações observadas e em equilíbrio , grau de saturação e fluxos – Fevereiro/98

Local	Data	Hora	Temp (°C)	[MDG] medida (fM)	[MDG] equilíbrio (fM)	Saturação (%)	Fluxo (pmol m ⁻² h ⁻¹)	Hg reel. (ng L ⁻¹)	Hg total (ng L ⁻¹)
L. Nazaré	17/01/99	9:00	29,0	< 45	16	-	< 0,58	2,27 ± 0,08	7,57 ± 0,52
L. Nazaré	17/01/99	14:05	30,0	< 45	16	-	< 0,59	-	-
L. Nazaré	17/01/99	18:15	28,5	< 45	16	-	< 0,58	2,04 ± 0,80	8,62 ± 0,22
L. Nazaré	17/01/99	23:28	28,0	142	17	835	2,49	1,83 ± 0,25	7,88 ± 0,10
L. Nazaré	18/01/99	6:30	25,0	98	18	544	1,61	1,70 ± 0,24	7,08 ± 0,18
L. Iara	19/01/99	8:30	29,0	223	16	1394	4,14	-	-
L. Iara	19/01/99	12:40	33,6	< 45	14	-	< 0,61	0,85 ± 0,18	7,35 ± 0,22
L. Iara	19/01/99	18:30	31,7	< 45	15	-	< 0,60	-	-
L. Iara	19/01/99	23:23	29,6	156	16	975	2,81	1,32 ± 0,15	6,12 ± 0,42
L. Iara	20/01/99	6:30	28,9	151	16	944	2,70	-	-
L. Iara	20/01/99	13:30	31,5	< 45	15	-	< 0,60	3,57 ± 0,08	7,08 ± 0,12
L. Araça	21/01/99	12:10	32,2	67	15	447	1,04	0,43 ± 0,04	4,12 ± 0,26
L. Araça	21/01/99	17:30	29,8	58	16	363	0,85	0,34 ± 0,10	3,81 ± 0,23
L. Araça	21/01/99	23:40	28,4	< 45	16	-	< 0,57	1,51 ± 0,24	4,72 ± 0,26
L. Araça	22/01/99	6:40	27,9	< 45	16	-	< 0,57	1,18 ± 0,19	6,27 ± 0,12
L. Araça	22/01/99	10:30	30,2	492	16	3075	9,53	1,32 ± 0,32	6,62 ± 0,24

Ainda nestas excursões foram coletados sedimentos dos Lagos Nazaré, Iara e Araça, visando a investigação da deposição atmosférica de mercúrio. Estes dados são apresentados nas Tabelas 6.15; 6.16 e 6.17. As amostras foram coletadas pelo Prof. Antônio A. Mozeto e sua equipe do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, do Departamento de Química da UFSCar. Após a coleta, utilizando coletor do tipo "piston core", os sedimentos foram fatiados, embalados, congelados e analisados no LQA/UNICAMP

TABELA 6.15 – Hg total em sedimentos do Lago Iara – AM, coletado em Julho/98

profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
0 – 2	482 $\pm$ 12	26 – 28	295 $\pm$ 9
2 – 4	538 $\pm$ 8	28 – 30	216 $\pm$ 8
4 – 6	372 $\pm$ 13	30 – 32	232 $\pm$ 4
6 – 8	417 $\pm$ 0	32 – 34	253 $\pm$ 6
8 – 10	332 $\pm$ 2	34 – 36	183 $\pm$ 8
10 – 12	304 $\pm$ 14	36 – 38	258 $\pm$ 40
12 – 14	338 $\pm$ 0	38 – 40	194 $\pm$ 1
14 – 16	272 $\pm$ 11	40 – 42	192 $\pm$ 1
16 – 18	284 $\pm$ 10	42 – 44	148 $\pm$ 16
18 – 20	306 $\pm$ 21	44 – 46	196 $\pm$ 4
20 – 22	304 $\pm$ 18	46 – 48	173 $\pm$ 6
22 – 24	245 $\pm$ 11	48 – 50	170 $\pm$ 3
24 – 26	328 $\pm$ 4		

TABELA 6.16 – Hg total em sedimentos do Lago Araça – RR, coletado em julho de 1998.

profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
0 – 2	206 $\pm$ 17	26 – 28	193 $\pm$ 8
2 – 4	200 $\pm$ 28	28 – 30	165 $\pm$ 3
4 – 6	206 $\pm$ 1	30 – 32	152 $\pm$ 2
6 – 8	234 $\pm$ 21	32 – 34	168 $\pm$ 2
8 – 10	205 $\pm$ 18	34 – 36	163 $\pm$ 2
10 – 12	208 $\pm$ 1	36 – 38	153 $\pm$ 1
12 – 14	251 $\pm$ 11	38 – 40	168 $\pm$ 18
14 – 16	182 $\pm$ 4	40 – 42	142 $\pm$ 8
16 – 18	191 $\pm$ 8	42 – 44	138 $\pm$ 21
18 – 20	224 $\pm$ 1	44 – 46	132 $\pm$ 1
20 – 22	170 $\pm$ 1	46 – 48	135 $\pm$ 3
22 – 24	172 $\pm$ 9	48 – 50	138 $\pm$ 3
24 – 26	163 $\pm$ 3	50 – 52	127 $\pm$ 12

TABELA 6.17 – Hg total em sedimentos do Lago Nazaré – AM, coletado em janeiro de 1999.

profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	profundidade (cm)	Hg total ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
0 – 2	536 $\pm$ 80	16 – 18	370 $\pm$ 64
2 – 4	436 $\pm$ 3	18 – 20	345 $\pm$ 64
4 – 6	431 $\pm$ 20	20 – 22	388 $\pm$ 65
6 – 8	349 $\pm$ 57	22 – 24	404 $\pm$ 27
8 – 10	354 $\pm$ 16	24 – 26	482 $\pm$ 62
10 – 12	378 $\pm$ 16	26 – 28	333 $\pm$ 63
12 – 14	395 $\pm$ 63	28 – 30	347 $\pm$ 57
14 – 16	375 $\pm$ 30		