



**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE MERCÚRIO TOTAL E ELEMENTAR E SUAS
INTERAÇÕES COM CARBONO ORGÂNICO, ÁREA SUPERFICIAL E
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA
INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL**

M.G. Almeida*, C.M.M. Souza

Universidade Estadual do Norte Fluminense - Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de
Biotecnologias e Biotecnologia - Av. Alberto Lamego, 2000, Horto
CEP: 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil
E-mail: *marcelogaa@yahoo.com.br

Recebido em 12/07, aceito para publicação em 10/08

ABSTRACT

The identification of total mercury content in bottom sediments is useful to determine levels of environmental contamination and to identify contaminant sources. Meanwhile, the remobilization capacity of Hg is determined by its chemical form or the specific type of association with geochemical supports. The main objectives of the present study was to verify the distribution of total Hg and Hg^o in bottom sediments of the Paraíba do Sul River, and to identify the processes associated to its mobility using geochemistry tools such as grain size distribution, surface area and organic carbon concentration. Past anthropogenic sources of Hg in the lower portion of the Paraíba do Sul river were mainly related to gold mining at the Pomba, Muriaé and Paraíba do Sul rivers, and to the use of organic mercurial fungicides in sugarcane fields. The analyzed parameters presented the following results for the four studied sections: secondary estuary (102 ± 23.5 ng.g⁻¹; 23.4 m².g⁻¹; 1.69% and 26%), flooded areas (95.5 ± 38.2 ng.g⁻¹; 22.7 m².g⁻¹; 1.61% and 41%), main estuary (54.9 ± 102 ng.g⁻¹; 9.12 m².g⁻¹; 0.55 and 55%), and fluvial portion-RPS (49.9 ± 72.4 ng.g⁻¹; 10.0 m².g⁻¹; 0.71% and 62%). Data correlation analysis indicated that total Hg concentration is directly associated to the silt-clay fraction, surface area and organic carbon. The percentage distribution of Hg^o and total Hg in the different sections indicated that three major processes are controlling the immobilization and transport of mercury in the environment. Therefore, the largest Hg^o concentrations occur closer to their main source (since gold mining activities were mostly located in the fluvial portion); the diffuse input of Hg (e.g. runoff), and/or inputs from flooded areas and the secondary estuary, where oxic sediments contributed to a process of change from Hg^o to HgS or methylation.

RESUMO

O conteúdo total de Hg em sedimentos provê valiosas informações não só sobre o nível de contaminação do ambiente, como também indicação de localização de fontes. Entretanto, a capacidade de remobilização do metal é determinada pela sua forma química ou tipo específico de associação com os diferentes suportes geoquímicos. As

principais fontes antrópicas de Hg na bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, no passado, estavam relacionadas à ação do garimpo de ouro nos rios Pomba, Muriaé e área fluvial do Rio Paraíba do Sul e à utilização de fungicidas organomercuriais nas plantações de cana-de-açúcar. O objetivo do presente estudo foi verificar a distribuição espacial e mobilidade do Hg total e do Hg⁰ no sedimento de fundo do Rio Paraíba do Sul, associados às características físicas e químicas dos sedimentos tais como granulometria, área superficial e carbono orgânico. Os parâmetros analisados resultaram nos seguintes agrupamentos, a saber: estuário secundário (102 ± 23,5 ng.g⁻¹; 23,4 m².g⁻¹; 1,69% e 26%), áreas inundáveis (95,5 ± 38,2 ng.g⁻¹; 22,7 m².g⁻¹; 1,61% e 41%), estuário principal (54,9 ± 102 ng.g⁻¹; 9,12 m².g⁻¹; 0,55% e 55%) e porção fluvial (49,9 ± 72,4 ng.g⁻¹; 10,0 m².g⁻¹; 0,71% e 62%). As análises de correlações indicam que a concentração de Hg total está diretamente relacionada ao conteúdo da fração silto-argilosa, área superficial e carbono orgânico. A distribuição percentual do Hg⁰ e da concentração total de Hg nos grupamentos indicam que três processos controlam a imobilização e transporte desse metal no ambiente: as maiores concentrações de Hg⁰ estão mais próximos da sua fonte (garimpo que foi localizado na porção fluvial); aporte difuso de Hg (ex.: escoamento superficial); e/ou o aporte das áreas inundáveis e estuário secundário com sedimentos oxidados, potencializando a mudança de forma do Hg⁰ para HgS ou a metilação.

INTRODUÇÃO

No final da década de 70 e início da década de 80 duas atividades antrópicas se sobrepuseram como fontes de mercúrio na região da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul. A primeira, relacionava-se às atividades agrícolas, onde o plantio da cana-de-açúcar, principal produto agrícola da região, requeria o uso de fungicidas organomercuriais, importantes no combate de pragas. Um estudo realizado com lavradores expostos ocupacionalmente da região Norte do Estado do Rio de Janeiro, revelou níveis sanguíneos de Hg até 25 vezes acima do máximo permissível, resultando na proibição do uso de fungicidas organomercuriais no Brasil em abril de 1980, através da Portaria 006 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (Câmara, 1990).

A atividade extrativista de ouro aluvionar desenvolvida na bacia inferior do Rio Paraíba do Sul teve início no Rio Muriaé, próximo à cidade de Laje do Muriaé e Comendador Venâncio por volta de 1986 (Lima, 1990). Em maio de 1987,

a atividade de garimpo de ouro passou a ser realizada nos rios Pomba, Carangola e Paraíba do Sul nas proximidades das cidades de Itaocara, Cambuci e São Fidelis (Lima, 1990). O secretário de Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro proibiu a atividade de garimpo de ouro no Rio Paraíba do Sul e seus afluentes em 30 de outubro de 1987, diante do potencial risco de contaminação do mesmo por Hg. O aporte de mercúrio metálico para região, através do seu uso indiscriminado na etapa de formação do amálgama com o metal nobre, teve curta duração. No entanto, Lima (1990) verificou que essa atividade provocou um impacto ambiental apreciável, traduzido pelos elevados níveis de mercúrio no sedimento e indícios de contaminação da biota.

A produção anual de ouro atribuída à bacia inferior do Rio Paraíba do Sul neste período foi pequena (20-50 kg), quando comparada aos rios da região Norte do País (Pfeiffer *et al.*, 1993). Lacerda *et al.*, (1993) estimaram que 150-300 kg de Hg foram liberados anualmente para os rios da região nesse período. Ainda neste estudo, foram detectadas

concentrações de Hg no sedimento fluvial até 11 vezes acima das encontradas em áreas consideradas como de controle ($\sim 50 \mu\text{g.kg}^{-1}$) a 70 km da costa. Outras fontes de mercúrio para a região devem ser consideradas como a deposição atmosférica, a queima de combustíveis fósseis e a emissão por disposição de resíduos sólidos.

De uma forma geral, o conteúdo de mercúrio total contido em sedimentos provê uma valiosa informação, não só sobre o nível de contaminação em um sistema aquático, como também sobre a localização de fontes poluidoras (Wallschäger *et al.*, 1995; Martin-Doimeadios *et al.*, 2000). Entretanto, a capacidade de remobilização do metal é determinada pela forma específica de ligação, ou, mais propriamente, por sua taxa de acumulação em cada fase geoquímica do sedimento (Barnett *et al.*, 1995; Lechler *et al.*, 1997; Bloom *et al.*, 2003; Shi *et al.*, 2005; Beldowski & Pempkowiak, 2007). Tendo em vista o aspecto dinâmico do mercúrio no sedimento, alterações físico-químicas eventuais podem promover a liberação seletiva desse metal, determinando uma interdependência entre os processos de remobilização e variáveis como pH, potencial redox (Eh), força iônica e concentração de agentes complexantes (Gambrell *et al.*, 1980; Dmitriw *et al.*, 1995; Shi *et al.*, 2005).

O fracionamento geoquímico é uma forma de especiação química que pode ser definida como o processo de identificação de diferentes espécies, formas ou fases químicas presentes em matrizes geológicas. As espécies podem ser agrupadas das seguintes formas: (i) de acordo com a sua natureza funcional (ex: em relação a espécies disponíveis para plantas); (ii) operacionalmente, de acordo com os reagentes e/ou processos usados em seu isolamento e/ou (iii), como compostos específicos ou relacionados a diferentes estados de oxidação de um determinado elemento,

como o Hg^0 e Hg^{2+} (Davidson *et al.*, 1994; Martin-Doimeadios *et al.*, 2000). Além disso, possibilita uma estimativa do grau de mobilidade do metal tóxico, indicando o potencial ecotoxicológico a que o meio está sujeito (Martin-Doimeadios *et al.*, 2000; Wallschläger *et al.*, 1995; Bloom *et al.*, 2003).

A concentração de mercúrio dissolvido normalmente encontrada em ambientes aquáticos são muito baixas, em razão da sua baixa solubilidade de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Hem, 1970). O material particulado em suspensão passa a ser sua principal forma de migração no ambiente aquático (Roulet *et al.*, 2001; Carrol *et al.*, 2000; Bonotto & Silveira, 2003). Por outro lado, a fração do ciclo do mercúrio relativo ao compartimento atmosférico apresenta uma significância elevada uma vez que o elemento apresenta uma baixa pressão de vapor (Amouroux *et al.*, 1999). O mercúrio oriundo de fontes pontuais e difusas, liberado principalmente na forma metálica, tem na atmosfera seu principal veículo, podendo ser transportado a longas distâncias, sendo distribuído e redistribuído espacialmente (Melamed *et al.*, 1997). Na atmosfera, esse elemento apresenta um tempo de residência relativamente curto (dias a semanas), comparado aos solos (10 – 100 anos) (Lacerda, 1990). As emissões de Hg elementar podem encontrar, nesse compartimento, condições favoráveis à oxidação. Na sua forma oxidada, ou elementar, o mercúrio poderá ser depositado em corpos receptores (solos e corpos d'água), concomitantemente com as chuvas (Melamed *et al.*, 1997). É importante ressaltar que a fração atmosférica do ciclo do Hg é praticamente incomum a outros metais (Fadini & Jardim, 2001). Nos sedimentos de fundo da calha dos rios rico em partículas grosseiras, as concentrações de mercúrio observadas em geral, são relativamente baixas demonstrando a baixa capacidade de acumulação nessa fração do com-

partimento aquático. (Malm, 1998; Pestana & Formoso, 2003). Por outro lado, áreas marginais inundáveis e estuários que são caracterizadas como áreas preferenciais de deposição de partículas finas, geralmente apresentam concentrações de Hg superiores a do ambiente fluvial (Lechler *et al.*, 1997; Pestana & Formoso, 2003). De qualquer forma, a acumulação de Hg em ambientes terrestres e aquáticos está diretamente associada aos aportes das diferentes formas químicas desse elemento e ao conteúdo de metais formadores de óxidos (principalmente Fe, Mn e Al), sulfetos e matéria orgânica que são substratos geoquímicos importantes na acumulação de mercúrio (Lechler *et al.*, 1997; Lechler *et al.*, 2000; Laurier *et al.*, 2003). O mercúrio inorgânico apresenta uma toxicidade relativamente baixa, entretanto no ambiente aquático pode sofrer uma série de reações, levando a sua organificação por bactérias que tem uma grande importância ecotoxicológica, visto que o metil-mercúrio é a forma química que causou a maioria dos acidentes conhecidos (Bakir *et al.*, 1973; Domagalski, 2001; Clarkson, 2002; Malm, 1998).

O objetivo do presente estudo é verificar a distribuição espacial de Hg total e Hg^o no sedimento de fundo do Rio Paraíba do Sul, bem como procurar entender os processos associados a sua mobilidade.

METODOLOGIA

Área de estudo

A bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma área de 58.400 km² e uma extensão de 1.145 km (DNAEE, 1983; Rosso *et al.*, 1991). A bacia está localizada ao longo do eixo Rio-São Paulo, Estados de maior produção industrial e demanda hídrica do País. A descarga máxima

deste rio na sua bacia inferior, mais especificamente na estação da cidade de Campos dos Goytacazes atinge 4.624 m³.s⁻¹ e ocorre no período do verão (dezembro a fevereiro), enquanto a descarga mínima se dá no inverno (junho a agosto) em torno de 115 m³.s⁻¹ (Rezende *et al.*, 2007).

A porção inferior da sua bacia de drenagem está localizada ao norte e noroeste do Estado do Rio de Janeiro e compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a sua desembocadura, próxima à localidade de Atafona. Seus principais afluentes locais são: o Rio Dois Rios, o Rio Muriaé e o Rio Pomba. Além disso, a região caracterizada por uma geomorfologia plana, favorece a integração das contribuições advindas da sua bacia de drenagem.

Estratégia de coleta e preparo de amostras

As medidas de Eh e pH na água fluvial foram realizadas no campo, através de um potenciômetro modelo DM-PV da Digimed com eletrodos específicos. Os equipamentos sempre foram calibrados em solução tampão de pH 7,0 e 4,0, e de 220 mV para Eh.

As amostragens de sedimento superficial foram realizadas durante a estação seca, em setembro de 2000. As amostras foram agrupadas de acordo com as características da região de coleta: Porção Fluvial – F (n= 27); Estuário Principal – EP (n= 6); Estuário Secundário – ES (n= 8); Áreas Inundáveis – S (n= 6); Rio Pomba (n= 3); Rio Dois Rios (n= 3) e Rio Muriaé (n= 4) (Figura 1). As coletas de sedimento integraram os primeiros 10 cm de profundidade com o uso do busca-fundo sendo a retirada das amostras realizadas com o auxílio de pá de plástico. O tratamento das amostras em laboratório para análise química consistiu nas etapas de liofilização; separação da fração

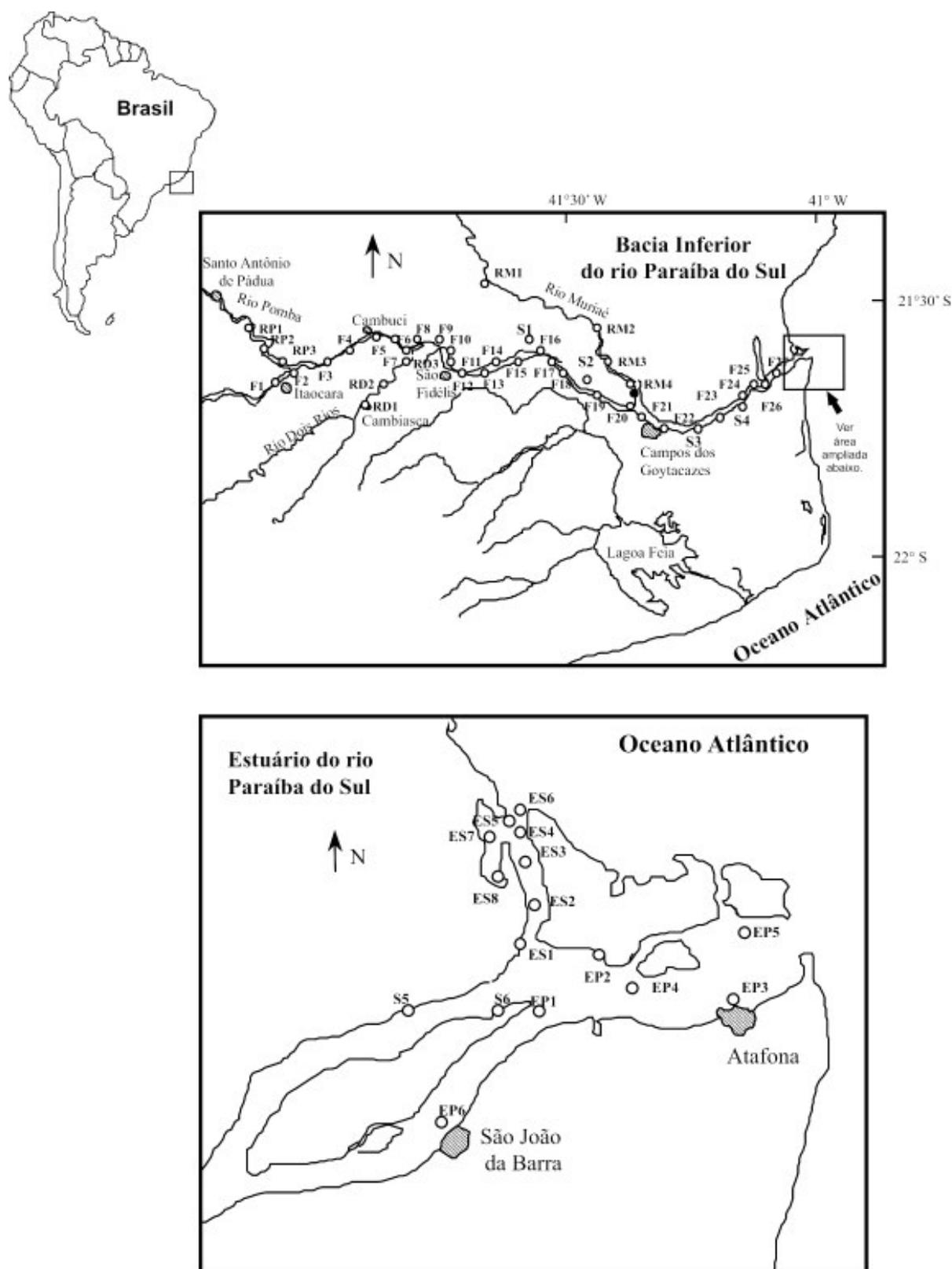


Figura 1: Estações de amostragem de sedimento na bacia inferior e estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ.

menor que 2 mm (a seco), destorroamento, homogeneização, e pulverização em moinho de bolas. As frações granulométricas foram classificadas obedecendo a escala do MIT e a

metodologia da ABNT-NBR 7181, compreendem o conjunto de partículas, cujas dimensões estão classificadas na Tabela 1.

Tabela 1: Diâmetro de partículas quanto à escala granulométrica do MIT utilizada no presente estudo.

Classificação	Diâmetro (mm)
Pedregulho	> 2,0
Areia Grossa	0,6 - 2,0
Areia Média	0,2 - 0,6
Areia Fina	0,06 - 0,2
Silte	0,002 - 0,06
Argila	< 0,002

As medidas de área superficial mineral foram determinadas pelo analisador de área superficial (Nova Quantacrome 1200 A), utilizando-se como gás adsorbato o nitrogênio e o algoritmo usado foi baseado no “*Multipoint Bet Method*” (Brunauer *et. al.*, 1938).

A etapa de preparação de amostra constou de liofilização e posterior remoção da matéria orgânica (480°C, 16 horas em forno mufla). Aproximadamente 1,5 g de sedimento ($d < 2$ mm) foram degaseificadas (200°C por no mínimo 1 hora) e utilizadas na determinação (Serwieka, 2000; Kaiser & Guggenberger, 2000). Para controle da exatidão do método foi utilizada uma amostra certificada padrão de sílica-alumínio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) fornecida pela “*Quantacrome Instruments*” (Tabela 2). Os resultados foram expressos em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e o coeficiente de variação entre as triplicatas foram sempre menores que 5%.

Tabela 2: Resultado da análise da amostra certificada padrão de sílica-alumínio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Padrão SílicaAlumínio ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	
Valor Certificado	$31,82 \pm 2,77$
Valor Obtido	$31,20 \pm 0,20$

As determinações de carbono orgânico nos sedimentos ($d < 2$ mm) foram realizadas através de analisador elementar da Perking Elmer “*Séries II CHNS/O Analyser 2.400*” e seguiu metodologia descrita por Hedges & Stern (1984). O carbono orgânico foi obtido a

partir da exposição de uma fina película de amostra em atmosfera ácida, gerada por HCl concentrado em dessecador através da decomposição e volatilização dos carbonatos pelo ataque ácido. O limite de detecção do método foi de 0,02% e o coeficiente de variação obtido para as réplicas analíticas foi inferior a 5%. Os resultados são expressos em percentagem de carbono por peso seco.

A digestão total para análise de Al foi realizada a partir de 0,5 g de amostra de sedimento seco (fração < 2 mm) com uma mistura ácida (HF 48%, 10 mL + HNO_3 65% 15 mL) em bomba de teflon a 120°C, durante 16 horas. Posteriormente, as amostras foram evaporadas em cadinhos de teflon até próximo da secura e adicionados 5 mL de água régia (HCl 37% 7,5 mL + HNO_3 65% 2,5 mL). Após evaporação as amostras foram retomadas em 20 mL HNO_3 0,5M (Krause *et al.*, 1995). A exatidão do método de extração total adotado, foram analisadas em triplicatas amostras certificadas padrão de sedimento fluvial (*Standard Reference Material 2704, Buffalo River Sediment*) e estuarino (*Standard Reference Material 1646 a, Estuarine Sediment*) fornecidos pelo “*National Institute of Standards & Technology*” (EUA). Os resultados das determinações mostraram um percentual de recuperação superior a 85% para o elemento estudado, com coeficiente de variação entre as triplicatas abaixo de 10% (Almeida, 1998).

A metodologia química para a determinação de mercúrio total utilizada foi a descrita por Bastos *et al.* (1998). À uma alíquota de 1,0 g de amostra adiciona-se 2 mL de água Mili-Q e 5 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO_3), aquece-se em banho-maria a 60°C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se em seqüência 5 mL de água Mili-Q e 10 mL de solução de KMnO_4 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60°C durante 15 minutos. Espera-se

esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina 12%. Após filtração em papel Whatman 40 a amostra é aferida com água mili-Q a um volume final de 25 mL.

As amostras foram analisadas em triplicata, sendo a eficiência de digestão controlada através de padrões certificados e por meio de uma amostra de referência interna de sedimento (APSL-4288), fornecida pelo Laboratório de radioisótopos Eduardo Pena Franca (LREPF) do IBCCF/UFRJ, oriundo de um programa de intercalibração. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos, com uma recuperação média de 98% e um coeficiente de variação menor que 10%.

Tabela 3: Concentração média (ng.g⁻¹) (desvio padrão e coeficiente de variação) e percentagem de recuperação de Hg em amostra de referência interna de sedimento (APSL-4288), fornecida pelo Laboratório de Radioisótopos Eduardo Pena Franca (LREPF) do IBCCF/UFRJ.

Esperado	Calculado	Recuperaçãc
400	392 (21,6) (5,5)	98

O fracionamento geoquímico para o Hg metálico considerou o protocolo descrito por Lechler *et al.* (1997) e o seu emprego limitado às amostras cujas concentrações totais de Hg foram superiores a 50 ng.g⁻¹, para uma maior confiabilidade dos resultados. Aproximadamente 3 g de sedimento liofilizado (fração < 2 mm) foram aquecidos em estufa por 48 horas à 180°C, de forma que o Hg na forma metálica fosse completamente volatilizado e, em uma etapa seguinte, a amostra submetida à digestão total. O Hg residual corresponde ao somatório das formas não metálicas desse elemento, associadas às diferentes matrizes sedimentares: adsorvido a superfície de partículas carregadas, complexado a matéria orgânica e oxi-hidróxidos de Fe e Mn, associado à sulfetos e na forma orgânica.

A estimativa da concentração do Hg metálico na amostra é obtida através da diferença entre o Hg total e a fase acima mencionada.

O limite de detecção da técnica usada foi de 12 ng.g⁻¹ calculado a partir da metodologia descrita por Skoog & Leary (1992). Todas as determinações da concentração de Hg foram realizadas por ICP-AES (*VARIAN*, modelo *Liberty series II*) acoplado a um gerador de vapor a frio (VGA-77). A precisão dos resultados foi monitorada considerando-se os coeficientes de variação abaixo de 15% entre as réplicas.

Os resultados foram tratados inicialmente através da análise de variância não paramétrica de *Kruskal – Wallis* ($p < 0,05$) através do programa *Statistica for Windows* com o objetivo de se verificar quais variáveis eram sensíveis a variação espacial no Rio Paraíba do Sul (Siegel, 1975; Zar, 1996). A correlação não paramétrica de *Spearman* foi utilizada para o auxílio do programa *Statistica for Windows*, Starsoft Inc. (1993), a fim de se verificar as correlações entre as variáveis consideradas de relevância entre os diversos compartimentos (Siegel, 1975; Zar, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do teste de análise de variância não paramétrico *Kruskal-Wallis* com $p < 0,05$ revelou que houve uma variação espacial significativa para as variáveis Hg, área superficial, carbono orgânico, argila, silte e areia. Esse resultado foi satisfatório, uma vez que para as variáveis a serem trabalhadas, os agrupamentos se revelaram distintos estatisticamente denotando características particulares a cada grupo.

A distribuição granulométrica média do Rio Paraíba do Sul mostra uma predominância das frações arenosas

(somatório de areia grossa, areia média e areia fina) tanto na porção fluvial RPS (n= 27, 73%) e estuário principal (n= 6, 77%), quanto nos tributários: 92% no Rio Pomba (n= 3), 71% no Rio Muriaé (n= 4), 88% no Rio Dois Rios (n= 3) (Figura 2). Por outro lado, as amostras situadas tanto na área estuarina mais protegida quanto nas áreas inundáveis, foram caracterizadas preferencialmente pela fração silto-argilosa (d< 63 µm), com percentuais de 66% (n= 8) e 64% (n= 6), respectivamente. Uma vez que as partículas maiores (areia grossa + média + fina - 0,06 mm < d < 2 mm) encontram-se preferencialmente distribuídas entre a porção fluvial e os tributários, enquanto

as partículas de granulometria mais fina (fração silto-argilosa – d < 0,06 mm) são imobilizadas tanto na zona estuarina quanto nas áreas inundáveis, provavelmente sob a influência de processos distintos como floculação, sedimentação causada pela diminuição da capacidade de transporte do rio e/ou efeito de barreira física, causado pelas raízes da vegetação de mangue. Esse padrão de distribuição granulométrico ratifica o modelo clássico de transporte de partículas fluviais citado em Mudrock & Azcue, (1995) e apresenta uma grande similaridade aos resultados obtidos por Molisani *et al.* (1999) que trabalhou na mesma área de estudo.

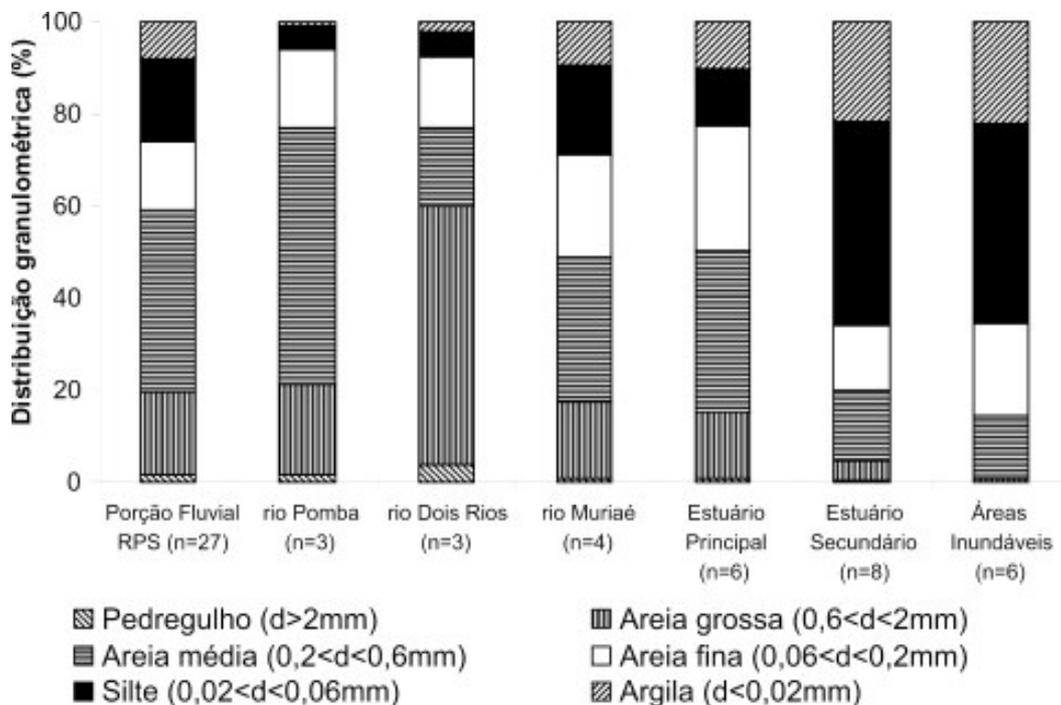


Figura 2: Distribuição granulométrica nos sedimentos da bacia Inferior do Rio Paraíba do Sul.

As áreas superficiais médias obtidas para os grupamentos estudados foram: estuário secundário (23,4 m².g⁻¹) > áreas inundáveis (22,7 m².g⁻¹) > porção fluvial - RPS (10,0 m².g⁻¹) > estuário principal (9,12 m².g⁻¹). Entre os tributários observaram-se valores da mesma ordem ou menores daqueles da porção fluvial: Rio Muriaé (10,6 m².g⁻¹) > Rio Pomba (4,02 m².g⁻¹) > Rio Dois Rios (3,45 m².g⁻¹) (Figura 3a). As concentrações médias

de carbono orgânico mostraram uma distribuição análoga daquelas observadas para a área superficial entre os diferentes grupamentos amostrais: estuário secundário (1,69%) > áreas inundáveis (1,61%) > porção fluvial - RPS (0,71%) > estuário principal (0,55%). Os tributários apresentaram a seguinte distribuição: Rio Muriaé (0,78%) > Rio Dois Rios (0,28%) > Rio Pomba (0,26%) (Figura 3b).

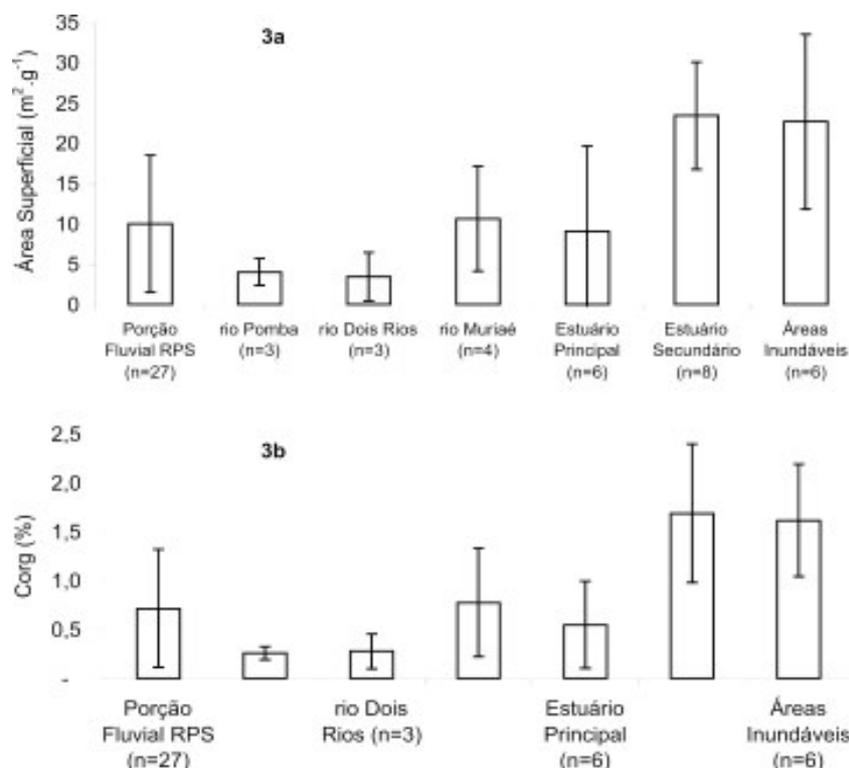


Figura 3: Área superficial média dos grupamentos de sedimentos da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul (a) e concentrações médias de carbono orgânico nos sedimentos da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul (b).

As amostras contendo os maiores valores de área superficial mostraram, paralelamente, os conteúdos de carbono orgânico mais elevados e um enriquecimento das frações granulométricas finas como silte e argila, tendência essa ratificada pelas análises de correlação, observadas entre a área superficial e carbono orgânico ($r_s = 0,917$, $n = 47$, $p < 0,05$), argila ($r_s = 0,921$, $n = 47$, $p < 0,05$), e silte ($r_s = 0,876$, $n = 47$, $p < 0,05$). A fração granulométrica areia apresentou correlação significativa negativa com a área superficial ($r_s = -0,903$, $n = 47$, $p < 0,05$).

Esses resultados reforçam o padrão clássico, onde o maior conteúdo da fração silto-argilosa ($d < 63 \mu\text{m}$ – rica em oxi-hidróxidos e argilo-minerais) no sedimento ($d < 2\text{mm}$) de grupamentos como estuário secundário e áreas inundáveis, pode ser associado a uma maior área superficial e um maior potencial para acúmulo de carbono orgânico. Por outro lado, nos sedimentos da região fluvial, tanto o conteúdo de oxi-hidróxidos de Fe e Mn quanto o de argilo-

minerais são diluídos com a presença de frações minerais grosseiras tais como areia (rica em quartzo), diminuindo sua área superficial e o potencial de adsorção de matéria orgânica (Kaiser & Guggenberger, 2000; Madsen *et al.*, 2000).

As concentrações médias de mercúrio total no sedimento ($d < 2\text{mm}$) apresentaram a seguinte distribuição: estuário secundário ($n = 8$) ($102 \pm 23,5 \text{ ng.g}^{-1}$) > áreas inundáveis ($n = 6$) ($95,5 \pm 38,2 \text{ ng.g}^{-1}$) > estuário principal ($n = 6$) ($54,9 \pm 102 \text{ ng.g}^{-1}$) > porção fluvial - RPS ($n = 27$) ($49,9 \pm 72,4 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 2). Entre os tributários obtiveram-se as seguintes médias: Rio Muriaé ($n = 4$) ($36,9 \pm 55,2 \text{ ng.g}^{-1}$) > Rio Pomba ($n = 3$) ($31,1 \pm 19,7 \text{ ng.g}^{-1}$) > Rio Dois Rios ($n = 3$) ($21,5 \pm 26,5 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 4).

O padrão de distribuição espacial observado para o Hg mostra uma aparente interdependência em relação aos comportamentos descritos para os outros parâmetros determinados do sedimento, uma vez que as áreas de

maior conteúdo da fração silto-argilosa e de valores mais altos de áreas superficiais e carbono orgânico (estuário secundário e áreas inundáveis), apresentaram as maiores concentrações do metal, padrões esses ratificados pelas

correlações positivas significativas entre Hg e argila ($r_s = 0,897$, $n = 47$, $p < 0,05$), Hg e silte ($r_s = 0,815$, $n = 47$, $p < 0,05$), Hg e área superficial ($r_s = 0,874$, $n = 47$, $p < 0,05$) e, Hg e carbono orgânico ($r_s = 0,841$, $n = 47$, $p < 0,05$).

Tabela 4: Média, coeficiente de variação e faixa de variação de Hg total (ng.g^{-1}) e razão Hg/Al no sedimento.

	Estações	Hg (ng.g^{-1})	(Hg/Al) $\times 10^{05}$ *
Rio Paraíba do Sul	Porção Fluvial (n=27)	49,9 \pm 72,4 (12,2 - 169)	1,2 \pm 0,5 (0,4 - 2,5)
	Estuário Principal (n=6)	54,9 \pm 102 (19,3 - 167)	2,0 \pm 2,1 (0,9 - 6,3)
	Estuário Secundário (n=8)	102 \pm 23,5 (53,3 - 124)	3,2 \pm 1,9 (0,9 - 6,9)
	Áreas Inundáveis (n=6)	95,5 \pm 38,2 (50,5 - 137)	2,1 \pm 1,2 (0,9 - 3,6)
Tributários	Rio Pomba (n=3)	31,2 \pm 19,7 (25,2 - 37,4)	0,9 \pm 0,3 (0,6 - 1,2)
	Rio Dois Rios (n=3)	21,5 \pm 26,5 (15,0 - 25,6)	0,6 \pm 0,7 (0,5 - 6,7)
	Rio Muriaé (n=4)	36,9 \pm 55,2 (24,2 - 56,6)	0,9 \pm 0,3 (0,7 - 1,3)

* Valor normalizado a partir da divisão de Hg total ($d < 2\text{mm}$) pela concentração de Al total segundo Mudrock & Azcue (1995).

Em adição, a importância das áreas marginais (incluindo locais de curvatura dos rios) e estuarinas no que diz respeito aos processos de imobilização do Hg, parecem estar associadas à períodos de inundação, quando preferencialmente partículas finas (silte e argila) são depositadas e acumuladas nessas áreas, em detrimento do canal fluvial. Esse processo de transporte tem sido descrito por outros autores (Pestana *et al.*, 2000; Birkett *et al.*, 2002; Förstner & Wittman, 1981; Salomons & Förstner, 1984; Ramos & Pereira Filho, 1996) como um importante mecanismo indireto de acumulação por metais, uma vez que esse substrato físico agrega na sua superfície matrizes geoquímicas importantes (matéria orgânica; óxidos e hidróxidos) que atuam como fontes potencialmente adsorvedoras de metais (Ravichandran *et al.*, 1995; Warren & Zimmerman, 1994). Desta forma, pode-se afirmar que as áreas de deposição agem como sumidouros para

Hg (ao menos temporariamente) nessa bacia de drenagem, e que o enfoque no qual se fez a opção de trabalhar com a fração $d < 2\text{mm}$ tem grande importância ecotoxicológica, retratando as condições a que os organismos estão expostos.

Barrocas & Wasserman (1998), obtiveram resultados semelhantes no Rio São João de Meriti (Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil) com aumento da concentração de Hg da área fluvial para o estuário e correlação positiva significativa ($p < 0,05$) entre mercúrio total e o conteúdo da fração silto-argilosa. Segundo estes autores, esse padrão sugere que para esse sistema, a distribuição do tamanho dos grãos de sedimento controla através do conteúdo da fração silto-argilosa e sua composição geoquímica a acumulação de Hg. E que a principal forma de transporte desse elemento é associada ao material particulado em suspensão, uma vez que a fração fina ($d < 63 \mu\text{m}$) é

a principal carreadora de Hg e que muito pouco desse metal estaria na fração arenosa. Coincidentemente, esse padrão entre as relações de mercúrio e a fração silto-argilosa é consistente em nossa área de estudo, tendo Almeida *et al.* (2007) mensurado que entre 68% e 97% do Hg na coluna d'água estava associado ao material particulado fino ($63 \mu\text{m} < d < 0,1 \mu\text{m}$) e que essa seria a principal forma de migração do Hg na coluna d'água da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul. Entretanto, deve ser ressaltado, que essa relação entre mercúrio e a fração silto-argilosa não é um comportamento único para todos os ambientes, por exemplo: Miller & Lechler (1998) no Rio Carson, Nevada, EUA e Miller *et al.* (2003) nos rios Essequibo e Mazarunida, Guiana, mostraram exemplos onde a fração silto-argilosa não controla a concentração de Hg no sedimento. Segundo Miller & Lechler (1998), neste caso em particular, o Hg nos sedimentos de fundo grosseiros do canal fluvial é primariamente associado com a fração arenosa, pois contém fragmentos de amalgama Au-Ag-Hg produzida pelo processo de amalgamação do garimpo.

As relações entre mercúrio e matéria orgânica são comumente reportadas na literatura (Moore & Ramammorthy, 1984; Melamed *et al.*, 1997). Nesse trabalho foi observado que o carbono orgânico apresentou forte correlação positiva com o Hg e com a fração silto-argilosa, sugerindo que o Hg pode estar formando complexos estáveis principalmente na superfície dos grãos da fração silto-argilosa como observado em outros estudos, com ácidos húmicos (Melamed *et al.*, 1997), aminoácidos (Rashid, 1972) e ácidos carboxílicos (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Em geral para minimizar o efeito de diluição das concentrações atribuída

às variações granulométricas nos sedimentos, busca-se uma normalização (Mudrock & Azcue, 1995). Vários métodos são propostos na literatura para essa normalização matemática e a conseqüente atenuação do efeito da distribuição do tamanho dos grãos em variáveis de interesse geoquímico no sedimento ($d < 2\text{mm}$), tais como: normalização do Hg total pelo conteúdo da fração silto-argilosa (desde que haja uma correlação positiva e significativa entre o elemento de interesse e a fração silto-argilosa) (Horowitz & Elrick, 1988, Miller *et al.*, 1998; Miller & Lechler, 1998, Miller *et al.*, 2003) e a divisão da concentração de Hg total pela concentração de elementos conservativos como Al e Fe (Mudrock & Azcue, 1995, Boszke *et al.*, 2004). A normalização usada nesse trabalho considerou a razão (Hg/Al). O Al total foi escolhido para normalização por ser um elemento conservativo, isto é ocorre naturalmente em abundância nos alumino-silicatos que são um dos principais componentes da fração silto-argilosa do sedimento (Mudrock & Azcue, 1995). A média e desvio padrão por agrupamento das razões Hg/Al apresentaram a seguinte distribuição: estuário secundário ($n=8$) $3,2 \pm 1,9 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06}$ > áreas inundáveis ($n=6$) $(2,1 \pm 1,2 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ > estuário principal ($n=6$) $(2,0 \pm 2,1 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ > porção fluvial - RPS ($n=27$) $(1,2 \pm 0,5 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ (Tabela 4). Entre os tributários obtiveram-se as seguintes médias: Rio Muriaé ($n=4$) $(0,9 \pm 0,3 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ = Rio Pomba ($n=3$) $(0,9 \pm 0,3 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ > Rio Dois Rios ($n=3$) $(0,6 \pm 0,7 \text{ Hg/Al} \times 10^{-06})$ (Tabela 4). O padrão apresentado pelas razões Hg/Al, similar ao obtido para o Hg total no sedimento ($d < 2 \text{ mm}$), infere que se trabalhássemos na fração silto-argilosa ($d < 63 \mu\text{m}$), provavelmente observaríamos um comportamento para o Hg total similar ao observado neste estudo.

Os resultados sugerem que o

aporte de Hg para esse sistema pode ser de fontes difusas, uma vez que o padrão clássico que caracteriza uma fonte pontual, de um gradiente negativo em relação à fonte, não foi observado, ou seja, uma diminuição da concentração de Hg das antigas áreas do garimpo (grupamento fluvial) para os pontos a jusante (Birkett *et al.*, 2002). As fontes difusas incluiriam fungicidas organo-mercuriais usados no passado, queima de combustíveis fósseis, deposição atmosférica e disposição inadequada de resíduos sólidos.

Comparando-se a faixa de

concentração de Hg ($d < 2\text{mm}$) ($12,2 - 167 \text{ ng.g}^{-1}$) obtida neste estudo, com estudos anteriores realizados na mesma porção da bacia de drenagem, observa-se que esta é inferior ao intervalo verificado por Lacerda *et al.* (1993) na área fluvial ($\sim 550 \text{ ng.g}^{-1}$) e do valor citado por Pfeiffer *et al.* (1989) para o RPS - área fluvial ($300 - 550 \text{ ng.g}^{-1}$) e Rio Muriaé ($90 - 650 \text{ ng.g}^{-1}$) e Lima (1990) para o RPS - área fluvial ($300 - 900 \text{ ng.g}^{-1}$). Entretanto, esses autores trabalharam com o sedimento na fração silto-argilosa, o que poderia explicar em parte esses valores mais elevados.

Tabela 5: Comparação entre as concentrações de Hg no sedimento da área estudada neste trabalho e anteriores.

Descrição	Hg total (ng.g^{-1})	Comentários	Referências
Rio Paraíba do Sul - Área Fluvial	12,2 - 169	Bacia Inferior (Itaocara a Atafona), tributários e estuários.	Este estudo
Rio Pombo	25,2 - 37,4		
Rio Dois Rios	15,0 - 25,6		
Rio Muriaé	29,2 - 56,6		
Estuário Principal	19,3 - 167		
Estuário Secundário	53,4 - 124		
Áreas inundáveis	50,5 - 137		
RPS - Porção Fluvial	300 - 900	Bacia Inferior	Lima (1990)
RPS- Porção Fluvial	300 - 550	Entre Itaocara e Campos	Pfeiffer <i>et al.</i> (1989)
Rio Muriaé	90 - 650		
Rio Paraíba do Sul-Área Fluvial	< 550	Área fluvial e Plataforma continental.	Lacerda <i>et al.</i> (1993)
Pluma	110 - 150		
Plataforma continental (64 km fora da costa)	< 50		

De qualquer forma, esses resultados indicam uma tendência de diminuição da concentração de Hg do sistema, indicando que os aportes devem ter sido minimizados e que, além disso, grande parte desse elemento proveniente do garimpo tenha sido exportada para o oceano; sofrido diluição com a mistura de sedimento mais empobrecido nesse metal de origem na erosão e escoamento superficial de solos, levado pelo rio de locais de sua bacia de drenagem à montante; estar imobilizado em camadas inferiores de áreas deposicionais; ou tenha se volatilizado para a atmosfera principalmente a partir

de regiões como áreas inundáveis. Os percentuais médios de Hg^0 em relação ao Hg total apresentaram a seguinte distribuição: Porção Fluvial – RPS ($n = 8$) = 62% > Estuário Principal ($n = 3$) = 55% > áreas inundáveis ($n = 6$) = 41% > estuário secundário ($n = 5$) = 26% (Figura 4).

A distribuição da percentagem de Hg^0 observada entre os grupamentos sugere que três processos coexistam: 1- Integrando-se os resultados dos maiores percentuais de mercúrio metálico obtidos, com os intervalos de Eh e pH mensurados tanto na área fluvial quanto

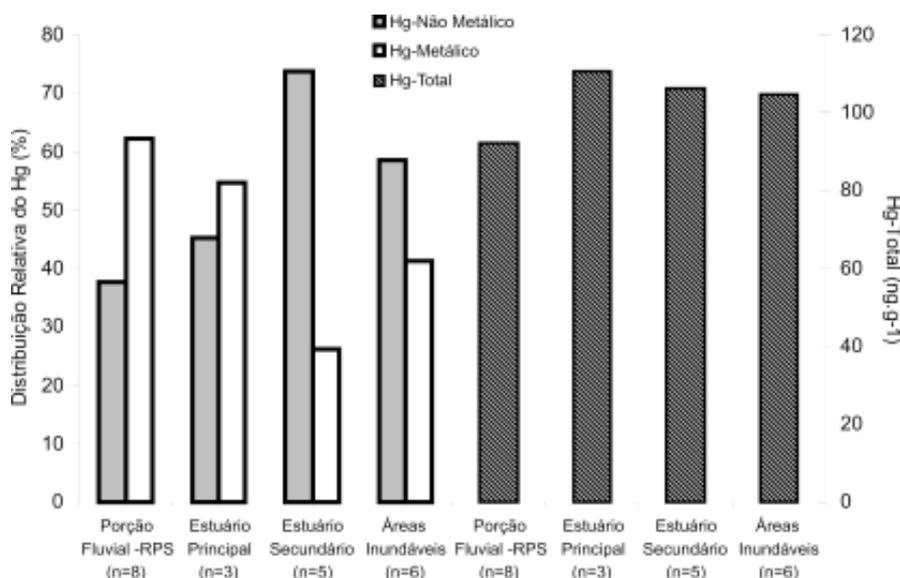


Figura 4: Distribuição relativa e concentração total do Hg em sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro.

no estuário principal (Eh= 265 e 310 mV e pH= 6,90 e 8,03), ratifica-se, através do diagrama termodinâmico de estabilidade das espécies de Hg (Brookins, 1988) uma área de ocorrência em que o Hg⁰ é a espécie química termodinamicamente mais estável e predominante para o Hg, sugerindo, de fato, processos físico-químicos conservativos, no que se refere a remobilização do metal associado ao sedimento de fundo. E que ainda hoje, devido ao quadro termodinâmico observado, apesar de provavelmente em menores concentrações do que na ocasião de funcionamento do garimpo extinto. Essa fonte apresenta uma relativa influência na dinâmica do Hg na bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, justificando os maiores percentuais de Hg⁰ na região mais próxima ao garimpo. Esse comportamento é observado por alguns autores como Pestana *et al.* (2000) nos sedimentos da bacia do Rio Camaquã, Rio Grande do Sul; Lechler *et al.* (1997), no Carson River, Nevada, USA e Farid *et al.* (1991) em Poconé, Mato Grosso. Todas estas áreas, similar ao Rio Paraíba do Sul, desenvolveram atividades de mineração de ouro, tendo o mercúrio metálico como fonte principal de contaminação. **2-** Em adição, não se pode deixar de abordar uma outra

hipótese que corroboraria com o padrão observado para os percentuais de Hg⁰ e as concentrações totais de Hg obtidas, que seria o aporte de outras formas químicas de Hg (principalmente Hg²⁺) originárias de fontes difusas (fungicidas organo-mercuriais das plantações de cana-de-açúcar, queima de combustíveis fósseis, emissão por disposição de resíduos sólidos e a deposição atmosférica) que tenderiam a ter um efeito diluidor no Hg elementar e em contra-partida aumentar a concentração de Hg total, causando como foi verificado uma diluição de Hg⁰ da fonte (antiga área de garimpo – grupamento fluvial) para as áreas a jusante. Outros trabalhos indicam que o Hg pode ficar no solo por décadas, podendo ter potencializada sua remobilização (volatilização) na região durante a prática de queima da cana-de-açúcar antes de sua colheita (Souza, 2000). E posteriormente, retornar para o solo por deposição de partículas ou na forma de vapor combinado a precipitações pluviométricas (Melamed *et al.*, 1997). A volatilização e perda de Hg de solos e sedimentos para a atmosfera somada ao nível de base atmosférico desse elemento e a sua re-deposição, podem ser processos lentos dependentes da velocidade e direção de ventos e temperatura, e deve retro-alimentar o

ciclo do Hg nessa bacia de drenagem.

3- Embora de baixa solubilidade em água ($25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (Hem, 1970), o Hg^0 tem sua dispersão comumente verificada. O mecanismo de liberação do metal estaria associado a uma lenta e seletiva solubilização do Hg a partir do amálgama Hg-Au ou do próprio Hg^0 e subsequentemente adsorção a partículas finas de MPS (argila, matéria orgânica e oxi-hidróxidos) depositadas rio abaixo, onde este apresenta baixa capacidade de transporte, próximas às áreas marginais inundáveis e/ou regiões estuarinas (Lechler *et al.*, 1997; Almeida *et al.*, 2007). Estas regiões de deposição preferencial tendem a ter condições especiais próprias devido entre outros fatores a decomposição de matéria orgânica, como potencial redox redutor, biota própria e disponibilidade de ânions S^{2-} , o que favorece a conversão do Hg em um composto mais estável termodinamicamente e relativamente insolúvel, o HgS ($K_{\text{ps, HgS}} = 10^{-52}$) (Marins *et al.*, 1998; Lechler *et al.*, 1997). Em adição, Aragon *et al.* (1996) que trabalharam em áreas de manguezais no estuário do Rio Paraíba do Sul detectaram concentrações de enxofre total de até 1,2%, indicando uma disponibilidade do ânion sulfeto e ainda uma tendência de formação de pirita. Este mineral autigênico é conhecido como um importante imobilizador de metais através de coprecipitação de outros metais e adsorção na sua superfície. E apesar do fracionamento do Hg utilizado neste estudo não chegou a quantificar o HgS, os agrupamentos de amostras estuário secundário e áreas inundáveis apresentaram as maiores concentrações totais de Hg e os menores percentuais de Hg^0 , sinalizando que esse processo deve ter uma importância significativa para a ciclagem de Hg no ambiente em estudo. Lechler *et al.* (1997) sugerem que esse mecanismo regularia a mobilidade do Hg no Carson River, Nevada, EUA. Há ainda a possibilidade do Hg depositado em bancos de macrófitas, ou

mesmo sobre o sedimento ou solos inundáveis, por ação de microorganismos ser organificado e bioacumulado e biomagnificado através da cadeia trófica, podendo contaminar a população preferencialmente pelo consumo de peixes piscívoros.

CONCLUSÃO

No sedimento ($d < 2 \text{ mm}$), os agrupamentos que apresentaram as maiores concentrações de Hg total foram as áreas inundáveis e o estuário secundário que apresentaram as maiores áreas superficiais minerais, conteúdo de carbono orgânico e percentuais da fração silto-argilosa, ricos em argilo-minerais, oxi-hidróxidos e matéria orgânica. As faixas de pH e Eh da coluna d'água que revelaram através do diagrama termodinâmico de estabilidade das espécies de Hg que em toda faixa dessas variáveis observada no Rio Paraíba do Sul nas estações da porção fluvial e estuário principal, a forma mais estável do Hg seria o Hg^0 . Entretanto, a distribuição da percentagem de Hg^0 e conteúdo de Hg total entre os agrupamentos, dão margem a sugerir que três processos controlem a imobilização e transporte desse metal no ambiente: os maiores conteúdos de Hg^0 estão mais próximos da fonte (uma vez que o garimpo foi localizado na porção fluvial); ao se afastar da mesma vai havendo uma diluição com o aporte de Hg de outras formas; e/ou por outro lado, as áreas inundáveis e estuário secundário que tendem a apresentar sedimentos com caráter redutor, potencializam a mudança de forma do Hg^0 para HgS ou mesmo sua organificação.

Com intuito de complementar as informações produzidas nesse estudo, recomenda-se para futuros trabalhos nesta área de estudo a verificação do nível de associação de Hg a outros substratos geoquímicos reconhecidos como de grande importância em

processos de acumulação e transporte deste elemento, como óxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn e sulfetos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela utilização de sua estrutura logística e analítica necessária para o desenvolvimento desse estudo. O presente trabalho faz parte do Instituto do Milênio Estuários: Transferência de materiais na interface continente – oceano (CNPq

processo n° 420050/2005-1) e da Cooperação Brasil- Alemanha POLCAMAR; O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8). Este trabalho é uma contribuição do Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Os autores também agradecem os revisores deste trabalho, pois contribuíram para o aprimoramento da forma final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M.G. (1998). Geoquímica de metais pesados na Lagoa de Cima, RJ. Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas, Área de Concentração: Ciências Ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Pós-graduação em Biociências e Biotecnologia, UENF, CBB, LCA, 125p.
- ALMEIDA, M.G.; REZENDE, C.E.; SOUZA, C.M.M. (2007). Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasilienses*, **21** (1): 111-129.
- AMOUROUX, D.; WASSERMAN, J.C.; TESSIER, E.; DONARD, O.F.X. (1999). Elemental mercury in the atmosphere of a tropical Amazonian forest (French Guyana). *Environmental Science & Technology*, **33**: 3044-3048.
- ARAGON, G.T.; OVALLE, A.R.C.; MIGUENS, F.C.; REZENDE, C.E.; CARMOUSE, J.P. (1996). Pyrite Formation in mangrove sediments, Brazil. Fourth International Symposium on the Geochemical of the Earth's Surface, Rio de Janeiro.
- BAKIR, F.G.; DAMILUJI, S.F.; AMIN-ZAKI, A.; MURTADHA, M.; KHALIDI, A.; ALRAWI, N. Y.; TIKRITI, S.; DHAHIR, H.I.; CLARKSON, T.W.; SMITH, J.C.; DOHERTY, R.A. (1973). Methylmercury poisoning in Iraq. *Science*, **180**: 230-241.
- BARNETT, M.O.; HARRIS, L.A.; TURNER, R.R.; HENSON, T.J.; MELTON, R.E.; STEVENSON, R.J. (1995). Characterization of mercury species in contaminated floodplain soils. *Water, Air & Soil pollution*, **80**: 1105-1108.
- BASTOS W.R., MALM O., PFEIFFER W.R.; CLEARLY D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e Cultura*. **50**(4): 255-260.
- BARROCAS, R.G. & WASSERMAN, J.C. (1998). Mercury behavior in sediments from a sub-tropical coastal environment in SE Brazil. In: Wasserman, J.C.; Silva-Filho, E.V.; Abrão. J.J. (eds.), *Geochemistry of Tropical Environments*. Springer-Verlag, pp. 211-233.
- BELDOWSKI, J. & PEMPKOWIAK, J. (2007). Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source/sink transport pathway. *Southern Baltic*, **72**: 370-378.

- BIRKETT, J.W.; NORENG, J.M.K.; LESTER, J.N. (2002). Spatial distribution of mercury in the sediments and riparian environment of the River Yare, Norfolk, UK. *Environmental Pollution*, **116**: 65-74.
- BLOOM, N. S.; PREUS, E. KATON, J.; HILTNER, M. (2003). Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, **479**: 233-248.
- BONOTTO, D.M. & SILVEIRA, E.G. (2003). Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira River, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **15**: 911-923.
- BROOKINS, D.G., 1988. E_h – pH Diagrams for Geochemistry. Springer, New York, p. 176.
- BOSZKE, L.; KOWALSKI, A.; SIEPAK, J. (2004). Grain size partitioning of mercury in sediments of Middle Odra River (Germany/Poland). *Water, Air & Soil Pollution*, **159**: 125-138.
- CÂMARA, V.M. (1990). O caso de Campos, RJ: Estudo do quadro de morbidade causado pela exposição pregressa dos trabalhadores aps fungicidas mercuriais. In: Riscos e conseqüências do uso do Mercúrio. Hacon, S.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C.; Carvalho, D. (eds). FINEP/CNPq/MS/IBAMA, Rio de Janeiro, p: 229-246.
- CARROL, R.W.H.; WARWICK, J.J.; HEIM, K.J.; BONZONGO, J.C.; MILLER, J.R.; LYONS, W.B. (2000). Simulation of mercury transport and fate in the Carson River, Nevada. *Ecological Modeling*, **125**: 255-278.
- CLARKSON, T.W. (2002). The three modern faces of mercury. *Environmental Health Perspectives*, **110**, Supl. 1:11-22.
- DAVIDSON, C.M.; THOMAS, R.P.; MCVEY, S.E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. (1994). Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. *Analytica Chimica Acta*, **291**: 277-286.
- DNAEE e DBE/ Departamento nacional de águas e energia elétrica e DB environment (1995). Projeto Paraíba do Sul/ Relatório sintese da fase B Rio de Janeiro. Ministério das Minas e Energia, 60p.
- DMITRIW, R.; MUCCI, A.; LUCOTTE, M.; PICHET, P. (1995). The partitioning of mercury in the solid components of dry and flooded forest soils and sediments from a hidroelectric reservoir, Quebec (Canada). *Water, Air & Soil Pollution*, **80**: 1099-1103.
- DOMAGALSKI, J. (2001). Mercury and methyl mercury in water and sediment of the Sacramento River Basin, California. *Applied Geochemistry*, **16**: 1677-1691.
- FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. (2001). Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *The science of the Total Environment*, **275**: 71-82.
- FARID, L.H.; MACHADO, J.E.B.; SILVA, O.A. (1991). Emission control and mercury recovery from garimpo tailing. In: Veiga, M.M.; Fernandes, F.C.R. (eds.), Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, pp 27-44.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlin, Springer Verlag, 486 pp.
- GAMBRELL, R.P.; KHALID, R.A.; PATRICK JR., W.H. (1980). Chemical availability of mercury, lead, and zinc in mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-reduction conditions. *Environmental Science & Technology*, **14**: 431-436.
- HEDGES, J.I. & STERN, J.H. (1984). Carbon and nitrogen determinations carbonate-containing solids. *Limnology & Oceanography*, **29**(3): 657-663.
- HOROWITZ, A.J. & ELRICK, K.A. (1988). Interpretation of bed sediment trace metal data: methods of dealing with the grain size effect. In: Lichtenberg, J.J.; Winter, J.A.; Weber, C.C.; Fradkin, L. (eds.). *Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils and drilling muds*. American Society for Testing and Materials, pp 114-128.

- KAISER, K. & GUGGENBERGER, G. (2000). The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, **31**: 711-725.
- KRAUSE, P.; ERBSLÖH, B.; NIEDERGESÄB, R.; PEPELNIK, R.; PRANGE, A. (1995). Comparative Study of Different Digestion Procedures using Supplementary Analytical Methods for Multielement-screening of more than 50 elements in Sediments of the River Elbe. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **353**:3-11.
- LACERDA, L.D. (1990). Distribuição e comportamento do mercúrio no ambiente amazônico. In: Hacon, S.; L. D. Lacerda, L.D.; W. C. Pfeiffer, W.C.; Carvalho, D. (eds.). *Riscos e consequências do uso de mercúrio*. Finep, Ibama, Ministério da saúde.
- LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River Continental Shelf, S.E., Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **26**: 220-222.
- LAURIER, F.J.G.; COSSA, D.; GONZALEZ, J.L.; BREVIERE, E.; SARAZIN, G. (2003). Mercury transformations and exchanges in high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**: 3329-3345.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; HSU, L.C.; DESILETS, M.O. (1997). Mercury mobility at the Carson River superfund site, West-Central Nevada, USA: interpretation of mercury speciation data in mill tailings, soils, and sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, **58**: 259-267.
- LIMA, E.C.R. (1990). Riscos e consequências do uso do mercúrio: A situação do Rio de Janeiro In: *Riscos e consequências do uso do mercúrio*. Finep/ CNPQ/MS/ IBAMA, Rio de Janeiro, p. 268-274.
- LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B.; WARWICK, J.J. (2000). Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River Basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *The Science of the Total Environment*, **260**: 87-96.
- MADSEN, L.; LINDHARDT, B.; ROSENBERG, P.; CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. (2000). Pesticide sorption by low organic carbon sediments: a screening for seven herbicides. *Journal of Environmental Quality*, **29**: 1488-1500.
- MALM, O. (1998). Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research, Section A* **77**: 73-78.
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D.; PARAQUETTI, H.H.M.; PAIVA, E.C. (1998). Geochemistry of mercury in sediments of a sub-tropical coastal Lagoon, Sepetiba Bay, Southeastern Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **61**:57-64.
- MARTIN-DOIMEAIOS, R.C.R.; WASSERMAN, J.C.; BERMEJO, L.F.G.; AMOUROUX, D.; NEVADO, J.J.B.; DONARD, O.F.X. (2000). Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, **2**: 360-366.
- MELAMED, R.; VILLAS BÔAS, R.C.; GONÇALVES, G.O.; PAIVA, E.C. (1997). Mechanisms of physical-chemical interaction of mercury with river sediments from a gold mining region in Brazil: relative mobility of mercury species. *Journal of Geochemical Exploration*, **58**: 119-124.
- MILLER, J.R. & LECHLER, J.R. (1998). Mercury partitioning within alluvial sediments of the Carson River Valley, Nevada: Implications for sampling strategies in tropical environments. In: Wasserman, J.C.; Silva-Filho, E.V.; Abrão, J.J. (eds.), *Geochemistry of Tropical Environments*. Springer-Verlag, pp 171-184.
- MILLER, J.R.; LECHLER, P.J.; BRIDGE, G. (2003). Mercury contamination of alluvial sediments within the Essequibo and Mazaruni River Basins, Guyana. *Water, Air &*

- Soil Pollution, **148**: 139-166.
- MILLER, J.R.; LECHLER, P.J.; DESILETS, M. (1998). The role of geomorphic processes in the transport and fate of mercury in the Carson River Basin, West-Central, Nevada. *Environmental Geology*, **33**(4):249-261.
- MOLISANI, M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; OVALLE, A.R.C.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V. (1999). Heavy metals distribution in sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, RJ, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **63**: 682-690.
- MOORE, I.W. & RAMAMOORTHY, S. (1984). *Heavy Metals in Natural Waters*, Berlin, Springer Verlag, 261 pp.
- MUDROCK, A. & AZCUE, J.M. (1995). *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Lewis Publishers - CRC Press. Inc. Chapter 2: Procedures in preparation of sediment sampling program, pp 5-42.
- PESTANA, M.H.D. & FORMOSO, M.L.L. (2003). Mercury Contamination in Lavras do Sul, South Brazil: a legacy from past and recent gold mining. *The Science of Total Environment*, **307**:125-140.
- PESTANA, M.H.D.; LECHLER, M.L.L.; FORMOSO, M.L.L.; MILLER, J. (2000). Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camapuã River Basin, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **13**: 537-547.
- PFEIFFER, W.C.; SOUZA, C.M.M.; MALM, O.; BASTOS, W.R.; TORRES, J.P.M. (1989). Mercury pollution in gold mining areas of State of the Rio de Janeiro, Brazil. *7th Int. Conference of Heavy Metal in the Environment*, Geneva, v. **1**: 222-225.
- PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D.; SALOMONS, W.; MALM, O. (1993). Environmental fate of mercury from gold mining in the Brazilian Amazon. *Environmental Reviews*, **1**: 26-37.
- RADAMBRASIL (1983). *Levantamento de Recursos Naturais*, v. 32, folha SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério das Minas e Energia, Rio de Janeiro, 1983,780p. 6 mapas.
- RAMOS, A.J.L.A. & PEREIRA FILHO, S.R. (1996). Diagnóstico ambiental das áreas submetidas à garimpagem de ouro em Rio Preto-MG. *Tecnologia Ambiental*, CETEM-CNPq, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, v. 11, pp. 1-33.
- RASHID, M.A. (1972). Amino acids associated marine sediments and humic compounds and their role in solubility and complexing of metals. In: *Proceeding of the 24th International Geological Congress*, Montreal. Boyle, R.W. & Shaw, D. W. (eds.), pp.: 346-353.
- RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTACHI, P.H.; BIANCHI, T.S. (1995). History of trace metal pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, T. X. *Environmental Science & Technology*, **29**: 1495-1503.
- REZENDE, C.E.; OVALLE, A.R.C.; CARVALHO, C.E.V.; SOUZA, C.M.M.; SALOMÃO, M.S.M.B.; PEDROSA, P.; ALMEIDA, M.G.; MAZUREC, A.P. (2007). A variação plurianual do fluxo instantâneo de água e material particulado em suspensão, carbono orgânico e mercúrio, no Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro – Brasil. *Anais do XII Congresso Latino – Americano de Ciências do Mar – XII COLACMAR – Florianópolis*.
- ROSSO, T.C.A.; NEVES, C.F.; ROSMAN, P.C.C. (1991). O Estuário do Paraíba do Sul: Perspectivas em um cenário de variação de nível do mar. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos e V Simpósio Luso-Brasileiro de Hidráulica e Recursos Hídricos*, Rio de Janeiro, **3**: 578-586.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; FARELA, N.; DE FREITOS GOCH, Y.G.; PACHECO PELEJA, J.R.; GUIMARÃES, J.R.D.; MERGLER, D.; AMORIM, M.

- (2001). Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnology & Oceanography*, **46**: 1141-1157.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag, Berlin, 297pp.
- SERWICKA, E.M. (2000). Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catalysis Today*, **56**: 335-346.
- SIEGEL, S. (1975). *Estatística não Paramétrica (para as ciências do comportamento)*. Editora McGraw-Hill, Inc. Cap. 9 - Medidas de correlação e suas provas de significância, p. 220-269 e Cap. 8 – O caso de k amostras independentes, p. 197-218.
- SKOOG, D.A. & LEARY, J.L. (1992). *Principles of instrumental analysis*. Fourth Edition. Harcourt Brave College Publishers. Fort Worth, 220p .
- SOUZA, W.P. (2000). *Determinação de mercúrio e carbono orgânico em solos e sedimentos da Região Norte do Estado do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado em Biociências e Biotecnologia, Área de Concentração: Ciências Ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Pós-graduação em Biociências e biotecnologia, UENF, CBB, LCA, 75p.
- WALLSCHÄGER, D.; DESAI, M.V.M.; SPENDER, M.; WIKEN, R.D. (1995). Mercury in contaminated sediments and floodplains of the River Elbe – assessment of major species and mobilization behavior. In: Wilken, R.D.; Förstner, U.; Knöchel, A. (eds.): *international conference of heavy metals in the environment*. v. 2, Hamburg, September, pp 52-56.
- WARREN, L.A. & ZIMMERMAN, A.P. (1994). The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Applied Geochemistry*, **9**: 245-254.
- ZAR, J.H. (1996). *Biostatistical Analysis*. Ed. Prentice Hall, Inc. Third Edition. Cap 10: Multisample hypothesis: the analysis of variance. p. 179-208. Cap 18: Simple linear correlation, p. 371-406.