

Alisson Duarte Diniz

Professor adjunto do Departamento de Geografia e do Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal da Bahia (UFBA)
alissondiniz@yahoo.com.br

Guilherme Taitson Bueno

Professor do Curso de Graduação em Geografia e do Programa de Pós-Graduação em Geografia - Tratamento da Informação Espacial - da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais (PUC-MG)
gtaitson@ig.com.br

Nádia Regina do Nascimento

Professora do Departamento de Planejamento Territorial e Geoprocessamento - DEPLAN - UNESP, Rio Claro e do Programa de Pós-Graduação em Geografia da UNESP, Rio Claro
nascimr@rc.unesp.br

Emmanuel Fritsch

Pesquisador do IRD - Institut de Recherche pour le Développement - Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC)
emmanuel.fritsch@impmc.jussieu.fr

Cláudia Carvalhinho Windmöller

Professora do Departamento de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)
claudiaufmg@hotmail.com

Transformações no solo e concentração de mercúrio em uma sequência de latossolos de platô na bacia do Rio Negro (AM): dinâmica natural ou intervenção antrópica?

Resumo

Um dos problemas ambientais conhecidos na Amazônia é a alta concentração de mercúrio (Hg) em algumas classes de solos, corpos hídricos e peixes. Estes problemas foram, por diversas vezes, atribuídos à mineração do ouro. No entanto, nas duas últimas décadas, quantidades elevadas de Hg também foram encontradas em regiões com mínima intervenção antrópica. Assim, o objetivo deste estudo foi associar o processo de concentração do Hg no solo a uma variação espacial da cobertura pedológica, em uma sequência de Latossolos de Platô que se transforma em direção a uma depressão com solos podzolizados. Objetivou-se, também, analisar a origem dessa concentração de Hg: se natural (pedogenética) ou resultado de atividades humanas. Pesquisas de campo e laboratório forneceram dados morfológicos, químicos,

físicos e mineralógicos dos sítios estudados. O Hg foi quantificado na fração total do solo (HgT) e na fração inferior a $50\mu\text{m}$, além de ser analisado por termodesorção. Os resultados demonstraram que à medida que os Latossolos empobrecem em elementos finos, o mercúrio concentra-se, gradualmente e predominantemente, nas frações inferiores a $50\mu\text{m}$. Os dados de termodesorção eliminaram a possibilidade de contaminação mercúrica por garimpagem. Assim, o uso e o manejo incorreto desses solos poderão causar riscos à saúde das populações ribeirinhas amazônicas.

Palavras-Chave: Pedogênese, Latossolo, Platô, Mercúrio, Amazônia.

Resumé

TRANSFORMATIONS DU SOL ET CONCENTRATION DE MERCURE DANS UNE SÉQUENCE DE LATOSOL DE PLATEAU DANS LE BASSIN DU RIO NEGRO (AM): DYNAMIQUE NATURELLE OU INTERVENTION ANTHROPIQUE?

L'un des problèmes environnementaux le plus connus dans la région amazonienne est la forte concentration de mercure (Hg) dans certaines classes de sols, cours d'eau et poissons. Ces problèmes ont, plusieurs fois, été associés à l'extraction de l'or. Cependant, au cours des deux dernières décennies, des quantités élevées de Hg ont également été trouvées dans des régions connaissant une faible intervention humaine. Ainsi, le but de cette étude était d'associer le processus de concentration de mercure dans le sol à la variation spatiale de la couverture pédologique dans une séquence d'Oxisols de plateau, qui tend à se transformer en une dépression avec sols podzolisés. L'objectif de cet article est également d'analyser l'origine de cette concentration en Hg: si elle est naturelle (pédogénétique) ou si elle est le résultat des activités humaines. Les données morphologiques, chimiques, physiques et minéralogiques des sites étudiés ont été obtenues à partir des missions de terrain et des analyses en laboratoire. Le Hg a été analysé par thermodesorption et quantifié dans la fraction totale du sol (HgT) e dans les fractions inférieures à $50\mu\text{m}$ ($\text{Hg} < 50\mu\text{m}$). Les résultats ont montré, qu'à mesure que les Oxisols s'appauvrissent en argile, le mercure est concentré, progressivement et principalement, dans les fractions inférieures à $50\mu\text{m}$. L'analyse par thermodesorption a éliminé la possibilité d'une contamination par l'orpaillage. Ainsi, l'utilisation e la gestion incorrectes de ces sols peuvent causer des risques pour la santé des communautés amazoniennes.

Mots-clé: Pédogenèse, Latosol, Plateau, Mercure, Amazonie.

1. Introdução

Durante a expedição científica do francês Jacques Cousteau na Amazônia, em 1985, foram encontrados altos teores de mercúrio (Hg) em peixes da bacia do Rio Madeira. Isso repercutiu na mídia e despertou

interesses da comunidade científica para a contaminação mercúrica dos rios amazônicos, pois a acumulação do Hg tóxico na cadeia trófica pode ser a causa de graves consequências para a saúde das populações autóctones. Tais problemas ambientais já eram conhecidos internacionalmente desde a década de 1950, quando circulou a informação do que acontecia com os habitantes da baía de Minamata, no sul do Japão: várias pessoas apresentavam tremores seguidos de morte e muitas crianças nasciam com sequelas no cérebro. A causa dessa doença no Japão, conhecida como mal de Minamata, estava relacionada ao metilmercúrio que a companhia Chisso Fertilizer descartava nas águas da Baía. Esse acontecimento, associado a diversos outros problemas divulgados no mundo inteiro, foi responsável pelo início das várias conferências sobre o meio ambiente e pelo incentivo a um grande número de pesquisas que tinham como foco a relação homem-natureza. No caso do mercúrio, parte dessas pesquisas foi direcionada às áreas de mineração do ouro, conhecidas como garimpos.

Dessa forma, Lacerda (1997, p. 218) e Artaxo et al. (2000, p. 4093) afirmaram que as atividades de mineração foram responsabilizadas por 63% da concentração de mercúrio na bacia do Rio Negro e que elas liberaram, nos últimos 20 anos, entre 2000 e 3000 tons de Hg. Dados divulgados sobre a concentração de mercúrio nos peixes e no sangue e cabelo dos habitantes das comunidades ribeirinhas amazônicas despertaram interesses ainda maiores sobre a origem do mercúrio e, principalmente, da sua espécie mais tóxica para o homem: o metilmercúrio. Dolbec e Fréry (2001, p. 321) afirmaram que o contato da população da Amazônia com metilmercúrio se efetua pelo consumo de peixes contaminados, cujos níveis de Hg ultrapassam em até 50% àqueles estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS). A agência americana de controle de alimentos e medicamentos (FDA) estabeleceu um nível máximo de 1 µg/g para a parte comestível de peixe comercializado e 0,5 µg/g para a pesca recreativa. No Brasil, o limite máximo estabelecido pela Portaria Anvisa 685/1998 foi de 0,5 µg/g para peixes não predadores e de 1,0 µg/g para os predadores.

Os dados publicados sobre os níveis de Hg nos peixes da bacia do Rio Negro são de extrema relevância, pois a comunidade ribeirinha tem a pesca, por um lado, como principal meio de sobrevivência, mas, por outro, como principal veículo de contaminação por mercúrio tóxico. Isso pode ser

comprovado pelos dados apresentados por Dolbec e Fréry (2001, p. 322) que mostraram um consumo médio quotidiano de 250 a 370 g de peixe entre os habitantes de 15 a 45 anos de determinada comunidade e que 95% do mercúrio encontrado nos cabelos e no sangue desses habitantes estavam sob a forma orgânica-tóxica.

Apesar de alguns estudos mostrarem que a alta concentração de mercúrio provém das áreas de mineração, outros demonstraram o contrário. Roulet et al. (1998, p. 19), por exemplo, afirmaram que mais de 97% do mercúrio na bacia do Rio Negro eram de origem natural e apontaram o processo de podzolização como o principal responsável por essa alta concentração. Segundo Oliveira et al. (2001, p. 322), a principal contribuição de Roulet e co-autores foi mostrar que os Latossolos são eficientes em capturar o mercúrio e a transformação desses solos representa um alto risco ambiental.

Se a origem, a concentração e a liberação do mercúrio na bacia do Rio Negro estão relacionadas ao processo natural de transformação dos Latossolos em Espodossolos, torna-se então necessário pesquisar sua dinâmica, não somente a partir das técnicas de especiação e quantificação, mas também associado às transformações espaciais dos solos ao longo de uma sequência de alteração pedológica. Assim, o objetivo desta pesquisa foi associar o processo de concentração do mercúrio às transformações que ocorrem em uma sequência de Latossolos, localizados entre um platô e a borda de uma depressão podzolizada, no noroeste da bacia do Rio Negro (AM). Além disso, objetivou-se mostrar, através das análises de termodessorção, a origem, natural ou antrópica, do Hg nos solos pesquisados.

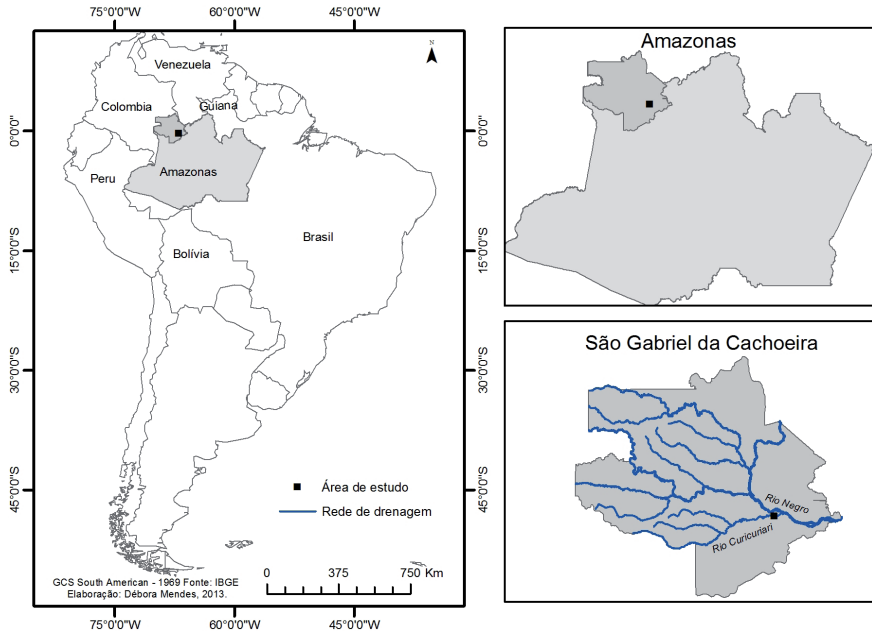
2. Localização e Características do Meio Físico

A sequência de perfis estudada está localizada na parte montante do Rio Negro, numa ampla área podzolizada, no município de São Gabriel da Cachoeira, na bacia do Rio Curicuriari (figura 1). Situa-se em área de terra indígena, onde os impactos decorrentes de ação antrópica são pequenos. A região possui um clima equatorial com temperatura média anual de 26 °C, umidade relativa média anual de 85% e pluviosidade em torno de 3000 mm

anuais (COSTA et al., 1977, p. 198). Está inserida, predominantemente, no Complexo Guianense, constituído de granitos e gnáisses ortoderivados (LIMA; PIRES, 1985). Os depósitos aluviais estão distribuídos ao longo dos principais eixos de drenagem.

Dois grandes eventos sedimentares, separados por um longo período de aplainamento, que elaborou a superfície dos baixos platôs amazônicos (CAMPBELL JR. et al., 2006, p. 168), marcaram a geomorfologia dessa região. Esses autores descrevem esse peneplano como uma superfície que sofreu uma rápida e substancial denudação, que se seguiu a um episódio de fortes dobramentos e falhamentos, associado à orogênese andina, próximo ao fim do Mioceno. Esse evento de aplainamento teria truncado tanto as rochas do Complexo Guianense quanto as rochas sedimentares da Formação Solimões, àquelas sobrejacentes. Posteriormente ambas as unidades geológicas teriam sido parcialmente recobertas pelos sedimentos flúvio-lacustres recentes da Formação Içá. Ao sul de São Gabriel da Cachoeira, ainda próximo da margem direita do Rio Negro, a superfície dos platôs é dominada por Latossolos, mas ao longo dos interflúvios encontram-se zonas ligeiramente deprimidas, hidromórficas, com solos do tipo Espodossolos. Da margem dos afluentes mais importantes em direção aos interflúvios, os Latossolos tendem a se amarelar e a se tornar mais arenosos (BUENO, 2009). Esse amarelecimento é resultado da dissolução dos óxidos de ferro e está ligado ao processo de substituição do Fe pelo Al nas estruturas das goethitas e hematitas, com formação da goethita aluminosa (FRITSCH et al., 2005, p. 585-586). Conforme Bueno (2009), o aumento do teor de areia na direção do interflúvio parece estar associado, inicialmente, a uma dissolução preferencial dos óxidos de Fe em meio progressivamente mais hidratado, conduzindo à dispersão das partículas e ao colapso da estrutura e, posteriormente, ao desenvolvimento de macroporosidade e à transferência de material particulado fino (argila, sobretudo, mas também silte) por fluxos hídricos laterais (BOCQUIER, 1971; BOULET, 1974; FRITSCH et al., 1990a, FRITSCH et al., 1990b; BRAVARD; RIGHI, 1990; LUCAS et al., 1996). Essa sequência de transformações é interpretada como uma fase preliminar da podzolização, que será efetivada mais adiante ao longo dessa sequência, nos interflúvios alagados.

Figura 1
LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



3. Materiais e Métodos

3.1 Descrição e Coleta de Amostras em Campo

Os locais para abertura de trincheiras foram selecionados a partir de imagens de satélites (IKONOS, 2005) e, após isto, em levantamentos de campo. Nestes levantamentos determinou-se a topografia e realizaram-se tradagens com o objetivo de identificar as diferenças da cobertura pedológica. A partir desse procedimento, as trincheiras foram abertas e cinco perfis descritos e amostrados para as análises de laboratório, conforme Manual de Descrição e Coleta de Amostras em Campo (SANTOS et al., 2005). Os cinco perfis amostrados representam as diferenças e alterações morfológicas da cobertura latossólica observadas do platô, incidido pela rede de drenagem, à borda de uma depressão podzolizada (figura 2).

3.2 Granulometria e Análises Químicas e Mineralógicas

Os dados mineralógicos, de química total e de granulometria foram obtidos por Bueno (2009). A química total e o balanço de massa (BRIMHALL et al., 1991; CHADWICK et al., 1990) foram usados para avaliar o relativo ganho ou perda do Hg em relação ao material de origem. Esse cálculo requer a seleção de um elemento químico, considerado como imóvel durante o processo de intemperismo. Na área de estudo, o elemento usado como invariante (sufixo *i*), para avaliar a mobilidade do Hg (sufixo *j*) foi o Zr, conhecido por sua alta resistência ao intemperismo químico. O relativo ganho ou perda em mercúrio (*j*) nos perfis estudados foi determinado pelo fator do balanço de massa ($\tau_{j,w}$) segundo a seguinte equação (CHADWICK et al., 1990):

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w} / C_{i,w}}{C_{j,p} / C_{i,p}} - 1$$

Essa equação corresponde à taxa de concentração do elemento químico que se deseja avaliar (*j*) em relação ao elemento químico invariante (*i*) em um material intemperizado considerado (*w*) comparado ao conteúdo desses mesmos elementos no material de origem (*p*), menos 1. A concentração desses elementos no material de origem (*p*) é uma referência e, então, assimilado a uma constante. O fator do balanço de massa menor que 1 refere-se à perda do elemento químico avaliado (*j*), enquanto o fator de balanço de massa superior a 1 revela ganho desse mesmo elemento.

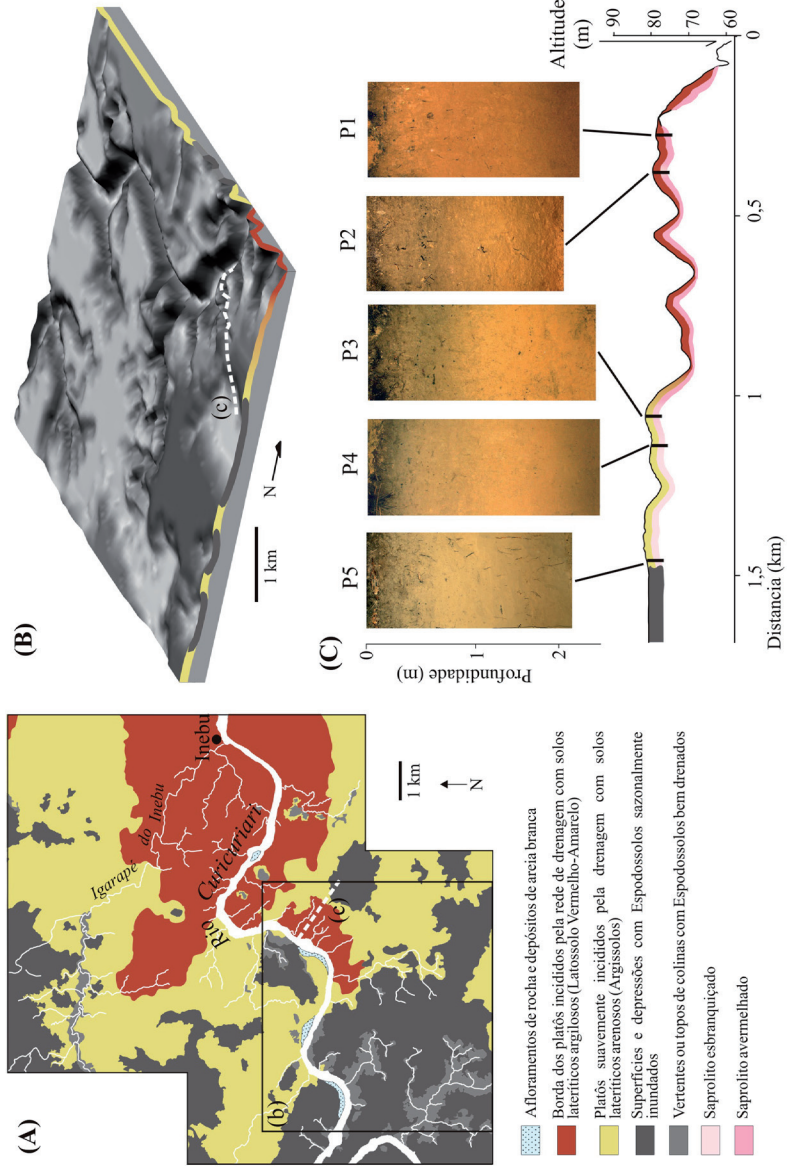
3.3 Quantificação e Termodesorção do Mercúrio

A dosagem do mercúrio na fração total do solo (HgT) foi realizada pelo aparelho AMA 254 (Automatic Mercury Analyser) que se baseia no princípio de absorção atômica. Esse aparelho é utilizado para dosar concentrações fracas de mercúrio de amostras sólidas e líquidas (limite de detecção: 0,01 ng g⁻¹) e não necessita, como em outros tipos de dosagem, de pré-tratamento das amostras.

Assim, para analisar o mercúrio total (HgT) no aparelho AMA 254, as amostras (TFSA- Terra Fina Seca ao Ar) foram moídas ao tamanho inferior a 100 μ m. Em seguida cada amostra foi pesada a aproximadamente 200mg, colocada em um porta-amostra de níquel e introduzida no aparelho. A análise consiste em uma mineralização a seco onde a amostra é levada a 550 °C e todo o produto da decomposição é transportado via um fluxo de oxigênio num tubo catalítico onde o mercúrio é transformado a HgO elementar e amalgamado. O Hg amalgamado é reauecido a 450 °C e então quantificado por espectroscopia de adsorção atômica. A concentração do material referência standard utilizado não passou dos limites definidos estabelecidos pelo fabricante (0,091 μ g g⁻¹ \pm 0,008 μ g g⁻¹).

A análise do mercúrio nas frações menores que 2000 μ m, 200 μ m, 50 μ m e 20 μ m seguiu o mesmo procedimento que do mercúrio total. No entanto, para a medição do mercúrio por frações granulométricas, o solo foi tamisado a seco. Assim, as amostras que passaram pelas peneiras de 2000 μ m foram recuperadas e medidas pelo aparelho AMA 254. O mesmo procedimento foi adotado para as frações inferiores a 200 μ m, 50 μ m e 20 μ m. Neste artigo são apresentados apenas os dados das frações inferiores a 50 μ m.

Figura 2 MAPA REGIONAL DE SOLOS, ASSOCIADOS ÀS SUPERFÍCIES GEOMÓRFICAS DA BACIA DO RIO CURICURIARI, COM IDENTIFICAÇÃO DO TRANSECTO ESTUDADO (LINHA TRACÉJADA BRANCA). B) REPRESENTAÇÃO EM 3D DA ÁREA RETANGULAR DO MAPA ANTERIOR. C) POSIÇÃO NA PAISAGEM DE CADA PERFIL AMOSTRADO, COM FOTOGRAFIA DA PARTE SUPERIOR DE CADA UM



Fonte: Bueno (2009).

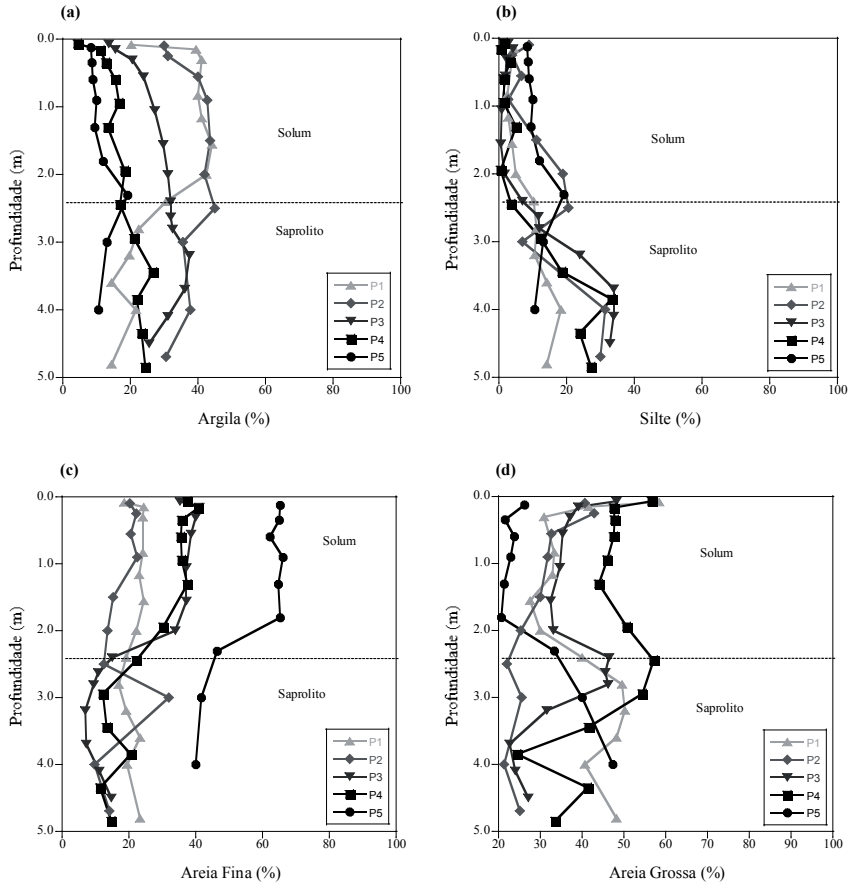
A análise do mercúrio por termodesorção foi realizada nos horizontes B representativos em concentrações de Hg entre os perfis P1 a P5. Esse tipo de análise foi feito no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se de aparato e procedimento estabelecidos por Windmoller et al. (1996, p. 401-404), que consiste na técnica de Termodesorção Acoplada à Absorção Atômica (TDAAS). Cada amostra (aproximadamente 1,5 g) foi submetida ao aquecimento, a uma razão de 33 °C/min até cerca de 550 °C, em um forno constituído de um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr. Durante o aquecimento, um fluxo de nitrogênio passa constantemente pela amostra, funcionando como gás de arraste, levando o Hg para a cela de detecção de um espectrofotômetro de absorção atômica. A partir da temperatura em que o mercúrio é liberado e detectado pelo espectrofotômetro, foi possível obter as curvas de termodesorção.

Os termogramas obtidos a partir da técnica de termodesorção acoplada à absorção atômica são caracterizados pela largura da curva de termodesorção e pelos picos máximos de liberação termal do mercúrio. Esses picos revelam as espécies de Hg que variam de acordo com a temperatura na qual são liberados, enquanto a largura abaixo dos picos é proporcional à quantidade de espécies presentes na amostra (WINDMOLLER et al., 1996, p. 401-404).

4. Resultados

A própria localização da sequência de perfis estudada (Platô – Borda de Depressão), associada aos solos formados (Latosolos argilosos no platô e Espodosolos na Depressão), evidencia uma perda de argila dos dois primeiros perfis (P1 e P2) para o último (P5), próximo da área podzolizada (figuras 2 e 3a). O silte apresenta-se em quantidades maiores na transição solo-saprolito e em maiores profundidades devido à proximidade com a rocha, e, portanto, com um material pedológico menos intemperizado (figura 3b).

Figura 3
GRANULOMETRIA DOS PERFIS ESTUDADOS (P1 A P5)

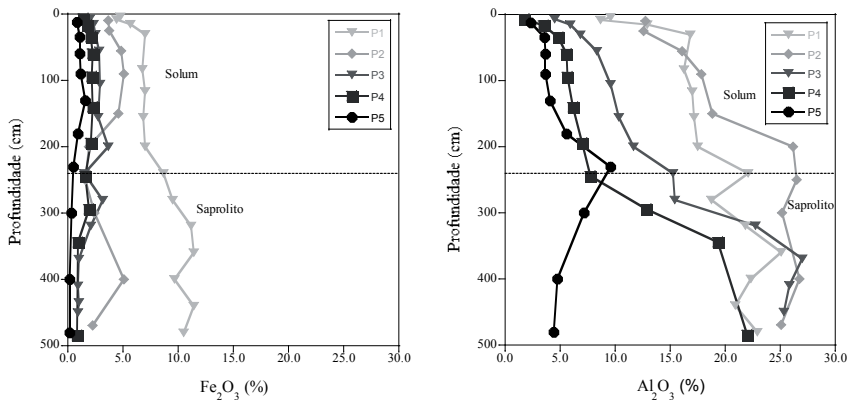


Esse processo de diminuição da fração argila e aumento da percentagem de areia (figuras 3c e 3d), ao longo da sequência P1 - P5, especialmente a partir de P2, é também acompanhado pela alteração da cor dos horizontes. À medida que se afasta dos Latossolos (P1 e P2) e, portanto, das áreas incididas pelo sistema de drenagem, e se aproxima da área podzolizada e deprimida (situada após P5), os solos tornam-se mais úmidos e com cores empalidecidas. O solum do perfil P1 possui cores entre 5YR 4/6 e 10R 4/6; no perfil P2 entre 7,5YR 5/6 e 2,5 YR 6/6; no perfil 3 entre 5YR 7/6

e 10YR 6/6; no perfil 4 entre 7,5 YR 5/6 e 10YR 5/6 e no perfil 5 as cores estão em torno de 2,5Y 7/5

Essas transformações em umidade, cor e granulometria, que ocorrem ao longo da sequência P1 a P5, também têm reflexos nos aspectos químicos e mineralógicos desses solos. De maneira geral, independentemente de ter sofrido o processo de diminuição do conteúdo de argila, os solos dessa sequência são muito pobres em bases e possuem baixa capacidade de troca catiônica (CTC). Em relação aos conteúdos de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , observa-se a diminuição desses compostos em direção às áreas próximas da depressão podzolizada (perfis P4 e P5) (figura 4).

Figura 4
EVOLUÇÃO DO CONTEÚDO DOS ÓXIDOS DE FERRO E ALUMÍNIO ENTRE OS PERFIS P1 A P5

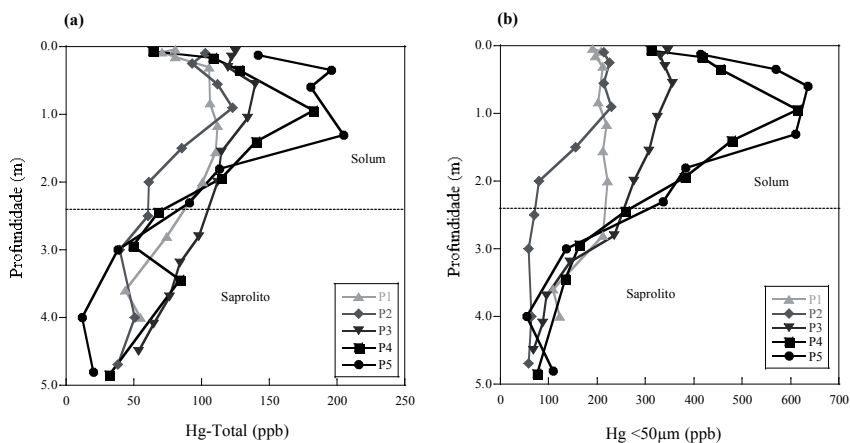


Essas transformações laterais e verticais no conteúdo de ferro podem ser também observadas através dos espectros de DRS (Espectroscopia por Reflectância Difusa) mostrados por Bueno (2009). Nestes espectros foi possível perceber que os solos tornam-se relativamente mais goethíticos, e, portanto, mais amarelados. Dessa forma, a tendência da hematita foi de desaparecimento quase por completo em direção ao perfil 5 e a goethita foi dissolvida mais fortemente somente no perfil 5. Em relação aos minerais de caulinita e gibsita, os dados de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier) apresentados por Bueno (2009) revelaram a

presença marcante do segundo. A significância da gibsitita é maior no perfil 1, porém decresce bastante entre os perfis 2 e 5, que passam a ter predominância da caulinita. Os perfis 2 e 3 possuem muito mais caulinita no solum que o perfil 5, no qual esse mineral é quase que completamente extinto, seguindo, ainda que de forma mais tardia, o comportamento da gibsitita.

A alteração química, física, morfológica e mineralógica observada entre os perfis P1 e P5 também encontra correspondência com o comportamento do mercúrio. Na figura 5(a), observa-se que as concentrações de Hg na fração total do solo (HgT) são maiores no solum e decrescem em profundidade, no saprolito. A quantidade de mercúrio dobra ou triplica nos horizontes superiores dos perfis mais arenosos (P4 e P5) se comparada aos Latossolos mais argilosos (P1 e P2). Isso ocorre principalmente na faixa entre 50 e 150 cm, nos horizontes B, cujos valores passam de 110 ppb de HgT no perfil (P1) para 205 ppb no perfil (P5). Quando essas quantidades são comparadas àquelas das frações de solo inferiores a 50 μm , verifica-se a mesma tendência de aumento na concentração de mercúrio entre os perfis P1 e P5; no entanto, o último (P5) apresenta valores 3 vezes superiores que o primeiro (P1) – figura 5(b). Isto mostra que, ao longo da sequência P1-P5, enquanto há um aumento da fração areia, o Hg se concentra no solum (horizonte B), principalmente nas frações mais finas.

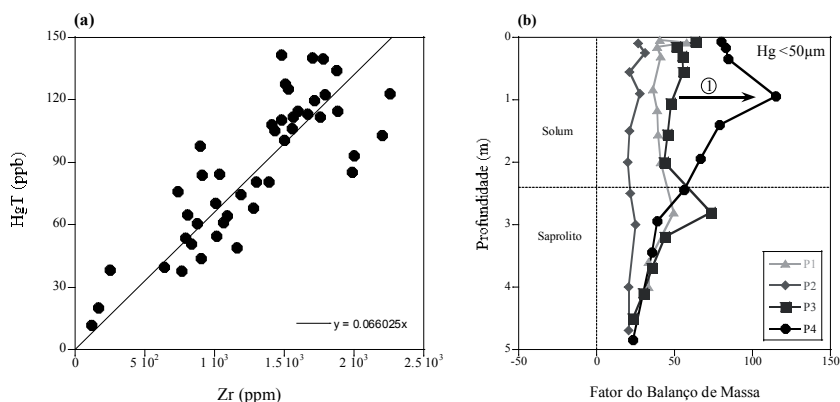
Figura 5
CONCENTRAÇÕES DE HG NA FRAÇÃO TOTAL DO SOLO HGT (A) E NA FRAÇÃO INFERIOR A 50 μm (B) ENTRE OS PERFIS P1 E P5



Tanto no solum como no saprolito há ganho de Hg na fração menor que 50 μm , como revela o gráfico do fator do balanço de massa da Figura 6(b). Tal ganho aumenta, nitidamente, de P2 a P5 no solum. O mesmo não se pode afirmar em relação ao saprolito, entre P1 e P4 (este cálculo não foi realizado para o P5, pois, segundo Bueno (2009), no saprolito, deste perfil, o Zr apresenta mobilidade e, portanto, não pode ser considerado elemento químico invariante). Assim, a análise do fator do balanço de massa do Hg indica que a partir do perfil P2 e, principalmente P3, o solum apresenta um elevado ganho de Hg, em comparação ao saprolito e ao substrato rochoso (os resultados obtidos para as rochas graníticas revelaram valores de Hg entre 1.4 a 1.8 ppb). Dessa forma, a dissolução dos minerais de argila e, principalmente, dos óxidos de ferro está diretamente ligada ao ganho de Hg no solum da sequência de perfis estudada.

Figura 6

A) CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE HG E ZR. B) RESULTADO DO CÁLCULO DO FATOR DO BALANÇO DE MASSA DO HG COM O ZR COMO PRINCIPAL INVARIANTE ENTRE OS PERFIS P1 A P4

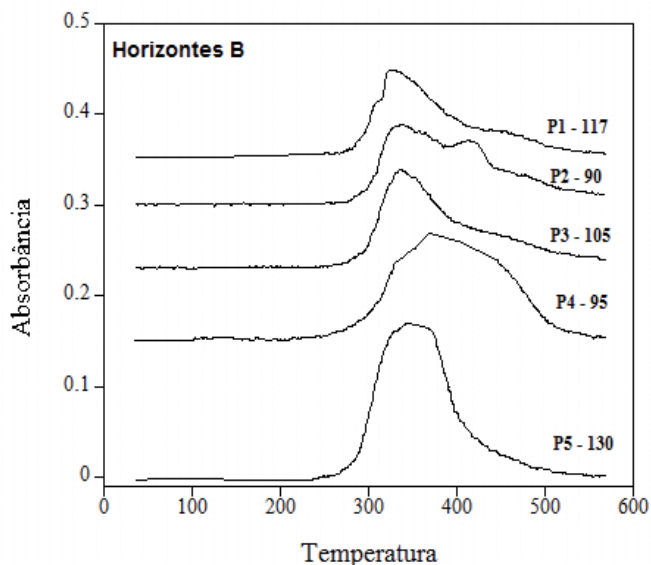


Nos termogramas da figura 7, as curvas de termodesorção apresentam picos que se situam entre 280 e 380 °C. Tais curvas mostram o aumento da largura dos picos de absorvância revelando que o Hg se encontra oxidado, como íon mercúrico, na forma de Hg^{2+} (WINDMOLLER et al., 1996, p. 409). Nas temperaturas abaixo de 250 °C nenhum pico foi observado, referência

à inexistência de Hg^0 e Hg_2^{2+} , indicadores de contaminação mercúrica por atividades antrópicas (DO VALLE et al., 2005, p. 788).

A sequência de perfis estudada é caracterizada pelo aumento da largura das curvas de termodesorção entre P1 e P4, mesmo sentido do empobrecimento em argila + silte. Entretanto, em P5 há o estreitamento e o aumento da intensidade do pico de absorvância, coincidindo com as maiores concentrações dos compostos mal cristalizados de Fe e de Al (DINIZ, 2011, p. 61). Sendo a largura dos picos proporcional à quantidade de espécies presentes nas amostras (WINDMOLLER et al., 1996, p. 403), supõe-se que as interações entre o Hg com a matriz do solo podem ser mais diversificadas nos últimos perfis. Em (P5), o aumento e o estreitamento no pico de absorvância sugerem o início de uma interação ainda maior do Hg com os compostos mal cristalizados, que podem ser de ferro e alumínio.

Figura 7
TERMOGRAMAS DA ANÁLISE DE LIBERAÇÃO TERMAL DO HG DOS HORIZONTES B ENTRE OS PERFIS P1 A P5



5. Discussão

A quantidade de mercúrio nos Latossolos, como a verificada no primeiro perfil (P1), é conhecida e está associada às fases minerais cristalinas do solo (ROULET et al. 1998, p. 14). Assim, durante o processo de latossolização, que levou à lixiviação de bases, perda parcial de sílica e acumulação residual do Al e do Fe, o mercúrio, proveniente do intemperismo da rocha e da deposição atmosférica, se associou aos óxidos bem cristalizados nos Latossolos Vermelho-Amarelos da borda do platô (P1 e P2). Roulet et al. (1998, p.14) também mostraram que os solos lateríticos são eficientes em capturar o mercúrio e sugeriram que a afinidade entre Hg – fração fina dos Latossolos está associada à relação Hg e Ald (Al extraído em solução citrato – ditionito – bicarbonato). Assim, o longo período de gênese dos Latossolos permitiu que o mercúrio se estocasse nessas coberturas pedológicas.

A partir do perfil P2 até o P5, os dados mostram uma nítida concentração de mercúrio no solum tanto na fração total (HgT) como nas frações do solo inferiores a $50\mu\text{m}$ ($\text{Hg} < 50\mu\text{m}$). Todo processo de concentração mercúrica na sequência estudada foi confirmado pelo fator do balanço de massa realizado por Diniz (2011, p. 63) que revelou um alto ganho de Hg nos horizontes B das coberturas latossólicas mais empobrecidas em frações finas. Assim, o elevado ganho de mercúrio no solum entre P2 e P5 demonstra que, além da litologia, outras fontes podem contribuir para a elevada concentração relativa de Hg^{2+} no solo como, por exemplo, a atmosfera e, principalmente, o processo de empobrecimento em argila das coberturas latossólicas. Os dados obtidos por termodesorção eliminaram a possibilidade de contaminação antrópica do mercúrio na área de estudo devido à ausência desse elemento químico nos estados de valência Hg^0 e Hg_2^{2+} , como discutido por Do Valle et al. (2005, p. 788).

A concentração do Hg na sequência P1 a P5 é acompanhada pelo aumento gradativo da acidez, de acordo com dados de pH apresentados por Diniz (2011, p. 57). Schuster (1991, p. 674) pontua que o aumento da acidez pode ser responsável pela remoção e mobilidade do Hg, uma vez que o H^+ passa a remover e a substituir o mercúrio da estrutura dos minerais bem cristalizados, provocando sua mobilidade no interior do perfil. Além do aumento da acidez, outros mecanismos podem responder, entretanto, pela distribuição do Hg na sequência de perfis estudada.

Seguindo em direção à depressão, que é constituída de Espodosolos Hidromórficos, os Latossolos estão em vias de transformação através do mecanismo de hidratação dos minerais, amarelecimento e diminuição de argila + silte (BUENO, 2009). Tal processo inicia-se, principalmente, a partir do perfil P3 e se caracteriza pela dissolução das caulinitas que, por sua vez, está associada à quebra das ligações ferro-argila com consequente empobrecimento do solo em elementos finos e transferência vertical do Al, juntamente com a precipitação da goethita aluminosa (FRITSCH et al., 2002, p. 215-216)

A relação entre diminuição da hematita, predominância da goethita e aumento proporcional do Hg entre os perfis P1 a P5 sugere que parte do mercúrio fica estocado na goethita. À medida que a gibsitita se desestabiliza (a partir do perfil P2), aumenta a formação dos compostos mal cristalizados de Al (Alo)¹, ao mesmo tempo em que as concentrações de Hg aumentam: HgT a partir de P2 e Hg nas frações menores que 50 µm, a partir de P3, significando que parte do Hg continua estocado na goethita e parte é sequestrado pelos compostos mal cristalizados, principalmente por Alo⁽¹⁾. Apenas em P5 é que a goethita começa a ser fortemente dissolvida, sugerindo uma segunda etapa de mobilização do Hg aí estocado. Ao mesmo tempo, as concentrações dos compostos de Fe mal cristalizados – Feo⁽²⁾ – aumentam e uma segunda etapa de imobilização ocorre. Verifica-se, assim, que a mobilidade do mercúrio depende da dissolução dos minerais de argila, da gibsitita e dos óxidos de ferro, entre P1 e P5, e que a concentração de Hg está associada à formação dos compostos mal cristalizados, tanto de Al (Alo), como de Fe (Feo). Essa afirmação acorda-se com a de Guedron et al. (2009, p. 340), que correlacionaram os óxidos e óxidos-hidróxidos de ferro, em particular os mal cristalizados, aos maiores níveis de Hg no solo. A associação entre os compostos mal cristalizados (especialmente Alo) e o mercúrio pode ser explicada pela menor cristalização desses minerais, e, conseqüentemente, maior superfície específica. Como resultado dessa grande superfície, os minerais amorfos possuem uma maior capacidade de adsorção, conforme discutido por Schwertmann e Cornell (2000).

Dessa forma, entre P1 e P5 a fração arenosa do solo aumenta concomitantemente ao aumento gradativo do Hg nas frações finas. Isto significa que a afinidade do mercúrio é com a superfície dos minerais da fração fina.

Por isto as concentrações de mercúrio dobram ou triplicam nas frações menores que 50 μ m, justamente onde se encontram os compostos mal cristalizados de ferro e alumínio de maior superfície específica. Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos por Roulet et al. (1998) para Latossolos e por Do Valle et al. (2005) para Espodossolos. Nos Latossolos estudados pelos primeiros autores, os valores de Hg são bastante inferiores àqueles encontrados nos Espodossolos pesquisados por Do Valle et al. (2005). No entanto, os resultados obtidos na sequência estudada (P1 a P5) revelam que os Latossolos empobrecidos em argila podem ter concentrações em Hg tão elevadas quanto aquelas encontradas em alguns Espodossolos. Isso demonstra a importância que a mineralogia da fração fina tem para a concentração de Hg nos solos.

6. Considerações Finais

A sequência de solos estudada apresentou perfis latossólicos de um platô incidido pela rede de drenagem em processo de transformação química, física e mineralógica em direção a uma depressão podzolizada. Ao longo dessa sequência, estes solos ficam mais úmidos e têm diminuição na percentagem de argila + silte, passando à textura mais arenosa. Concomitantemente ao acréscimo da quantidade de areia, a concentração de mercúrio também aumenta. Este aumento ocorre principalmente nas frações mais finas do solo (inferiores a 50 μ m). Os dados obtidos por termodesorção eliminaram a possibilidade de contaminação antrópica do mercúrio na área de estudo, devido à ausência desse elemento químico nos estados de valência Hg⁰ e Hg₂²⁺. Dessa forma, a concentração de Hg, observada ao longo do Platô – Borda da Depressão (Perfis P1 – P5), está associada a um processo pedogenético.

Assim, este estudo mostrou que concentrações tão elevadas, quanto aquelas encontradas em áreas de garimpo, também podem ser encontradas em solos de regiões com mínima intervenção antrópica, onde coberturas latossólicas estão em processo de transformação em direção às áreas podzolizadas. Isto demonstra que os Latossolos em vias de empobrecimento em elementos finos representam uma importante etapa de pré-concentração

mercúrica, que poderá atingir níveis ainda mais elevados nos Espodosolos. A dissolução dos minerais de argila bem cristalizados e a formação de minerais neoformados, como os óxidos de ferro e alumínio amorfos, são, então, etapas importantes no entendimento da dinâmica ambiental do Hg.

Dessa forma, uma possível degradação da vegetação onde se encontram essas coberturas pedológicas (sistemas de transformação Latossolos – Espodosolos), oferece grande risco ao ambiente e à saúde das populações ribeirinhas, pois pode elevar sobremaneira a carga de sedimentos no sistema de drenagem e, com isso, aumentar o conteúdo de mercúrio nos rios e igarapés da bacia do Rio Negro, devendo-se, portanto, estar atento ao uso e ao manejo desses solos.

Agradecimentos

À Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processos N^{os} 2000/01540-9; 2004/09538-4; 2009/17000-8); INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) através da “Ecosphère Continentale”, projeto “Podzolisation des latérites du haut bassin amazonien: impacts environnementaux sur le milieu physique, biologique et sur les exportations de matières (matières organiques et métaux)” e CAPES/COFECUB N^o483/05/07, pelo financiamento desta pesquisa.

Ao Dr. Noureddine Bousserhine, coordenador do Laboratório de Biologia do Solo e das Águas da Univ. Paris XII-Val de Marne, por ceder todas as dependências e equipamentos do laboratório para as análises do Hg por frações granulométricas.

Notas

⁽¹⁾ Conforme dados de Alumínio extraído em solução Oxalato apresentados por Diniz (2011).

⁽²⁾ Conforme dados de Ferro extraído em solução Oxalato apresentados por Diniz (2011).

Referências

ARTAXO, P.; CAMPOS, R. C.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 4085-4096, 2000.

BOCQUIER G. Genèse et évolution de deux toposéquences de sols tropicaux du Tchad – Interprétation biogéodynamique. **Cah. ORSTOM**, sér. Pédol., 9, 509-515, 1971.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Podzols in Amazonia. **Catena**, v. 17, p. 461-475, 1990.

BRIMHALL, G.; LEWIS, C.; FORD, C.; BRATT, J.; TAYLOR, G.; WARIN, O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. **Geoderma**, v. 51, p. 51-91, 1991.

BOULET R. Toposéquences de sols tropicaux en Haute-Volta : équilibre et déséquilibre pédoclimatique. **Mémoires ORSTOM**, 85, 272 p., 1974.

BUENO, G. **Appauvrissement et podzolisation des latérites du bassin du Rio Negro et genèse des Podzols dans le haut bassin amazonien**. Tese de Doutorado (Geoquímica Fundamental e Aplicada). Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Paris, 2009.

CAMPBELL JR., K. E.; FRAILEY, C. D.; ROMERO-PITTMAN, L. The Pan-Amazonian Ucayali Peneplain, late Neogene sedimentation in Amazonia, and the birth of the modern Amazon River system. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 239, n. 1-2, p. 166-219, 2006.

CHADWICK, O.; BRIMHALL, G.; HENDRICKS, D. From a black to a grey box: a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, p. 369-390, 1990.

COSTA, A.M.R.; WAKE, M.; STRANGE, A.; SOUZA, L.F.P; CARVALHO, A.L. Pedologia. In: **Projeto RADAMBRASIL**. Folha SA. 19 Ica. Rio de Janeiro: MME, 1977. p. 181-296.

DINIZ, A. D. **Origem e dinâmica do mercúrio em sistemas de transformação Latossolo-Espodosolo na bacia do Rio Negro, Amazonas**. Tese de doutorado (Geografia).UNESP, Rio Claro, 2011.

DO VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; AUGUSTI, R.; EGREJA FILHO, F. B.; WINDMÖLLER, C. C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol,

Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, v. 58, n. 6, p. 779-792, 2005.

DOLBEC, J.; FRÉRY, N. Consommation de Poisson et Exposition au Méthylmercure des populations Amazoniennes. In: J. Carmouze; M. Lucotte; B. Alain. **Le Mercure en amazonie: Rôle de L`Homme et de L`Environnement, Risques Sanitaires**. Paris: IRD, 2001 p.321-346.

FRITSCH E.; VALENTIN C.; MOREL P.; LEBLOND P. La couverture pédologique: interactions avec les roches, le modelé et les formes de dégradation superficielles. In : **Structure et fonctionnement hydro-pédologique d'un bassin versant de savane humide**. Booro Borotou. Collection «Etudes et Thèses», ORSTOM, 31-57, 1990a.

FRITSCH E.; CHEVALLIER P.; JANEAU J.L. **Le fonctionnement hydrodynamique du bas de versant**. In : **Structure et fonctionnement hydro-pédologique d'un bassin versant de savane humide**. Booro Borotou. Collection «Etudes et Thèses», ORSTOM, 185-206, 1990b.

FRITSCH, E.; MONTES-LAUAR, C.; BOULET, R.; MELFI, A.J.; BALAN, E.; MAGAT, P. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. **European Journal of Soil Science**, v. 53, n. June, p. 203-217, 2002.

FRITSCH, E.; MORIN, G.; BEDIDI, A.; BONNIN, D.; BALAN, E.; CAQUINEAU, S.; CALAS, G. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 5, p. 575-588, 2005.

GUEDRON, S.; GRANGEON, S.; LANSON, B.; GRIMALDI, M. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. **Geoderma**, v. 153, n. 3-4, p. 331-346, 2009.

LACERDA, L. Global mercury emissions from gold and silver mining. **Water Air Soil Pollut**, v. 97, p. 209-221, 1997

LIMA, M. I.; PIRES, J. L. Geologia da região do Alto Rio Negro – AM. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA. **Anais**. Belém: SBG, 1985. p.140-154.

LUCAS, Y.; NAHON, D.; CORNU, S.; EYROLLE, F. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. **Compte Rendu Académie des Sciences**, 322, 1-16, 1996.

OLIVEIRA, S. M.; MELFI, A.; FOSTIER, A. H.; FORTI, M. C.; FÁVARO, D. I. T.; BOULET, R. Soils as an Important Sink for Mercury in the Amazon. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 26, p. 321-337, 2001.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S; RHEAULT, I; FARELLA, N. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River valley, Para State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 223, p. 1-24, 1998.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. Ed. Viçosa: SBCS, 2005. 92 p.

SCHUSTER, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature. **Water Air Soil Pollut**, v. 56, p. 667-680, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. Weinheim: Wiley-VCH, Weinheim, 2000. 188p.

WINDMÖLLER, C.C., WILKEN, R.D., JARDIM, W.F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. **Water Air Soil Pollution**, v. 89, p. 399-416, 1996.

Recebido em: 30/10/2013

Aceito em: 30/11/2013