

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO DOS RIOS CREPORI E
MARUPÁ - BACIA DO TAPAJÓS-PÁ

Tese Apresentada por
EDILSON DA SILVA BRABO

como requisito parcial à obtenção do grau em
MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de

GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

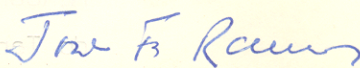
Conferido pelo Curso de Pós-Graduação em

Geociências da

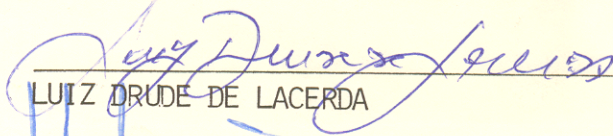
Universidade Federal do Pará

Aprovado: 07.08.92

Comitê de Tese



JOSE FRANCISCO DA FONSECA RAMOS (ORIENTADOR)



LUIZ DRUDE DE LACERDA



WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA



MANOEL QUARESMA DA COSTA

Aos meus pais, irmãos e a
Alessandra

AGRADECIMENTOS

O autor expressa os seus agradecimentos as instituições e pessoas que contribuíram para execução deste trabalho:

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo durante a realização deste estudo;

Ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará pelo apoio concedido no tratamento das amostras através da utilização dos Laboratórios de Análises Químicas, Hidroquímica, Sedimentologia e Absorção Atômica;

A Secretária de Estado de Indústria, Comércio e Mineração (SEICOM) pelo apoio financeiro concedido para a realização da primeira campanha de campo;

Ao Instituto Evandro Chagas-Laboratório de Ecologia Humana e Meio Ambiente pela concessão do direito de uso das fotografias da área de estudo;

Ao professor Dr. José Francisco da F. Ramos pela orientação, discussões e sugestões apresentadas ao longo do trabalho;

RESUMO

A contaminação por mercúrio dos rios Crepori e Marupá na Bacia do Tapajós foi verificada através da análise de água, sedimentos de fundo e em suspensão, além de rejeitos de garimpagem. A área investigada situa-se ao sul da cidade de Itaituba no sudoeste do Estado do Pará.

As amostras de água foram preservadas no campo com uma solução de HNO_3 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. As determinações de Hg total foram realizadas através da técnica proposta pela Agência de Proteção Ambiental (EPA-USA). Os sedimentos e rejeitos sofreram digestão química com HNO_3 , H_2SO_4 e V_2O_5 . A dosagem de mercúrio nos diferentes materiais foi feita por absorção atômica com a técnica do vapor frio.

As concentrações de Hg total nas águas dos rios Crepori e Marupá estão entre $<0,20$ e $3,0 \mu\text{g/l}$, com valores médios de $0,62$ e $0,84 \mu\text{g/l}$, respectivamente. As concentrações de cloreto, carbono orgânico (dissolvido e particulado) e pH das águas foram os parâmetros utilizados nas discussões dos processos de retenção e transporte de mercúrio no ambiente aquático.

O material particulado em suspensão no rio Crepori mostrou uma variação entre $0,21$ e $1,11 \mu\text{gHg/g}$, ao passo que no rio Marupá os valores foram da ordem de $0,49$ a $0,68 \mu\text{gHg/g}$, com médias de $0,49$ e $0,56 \mu\text{gHg/g}$.

BRABO

Ao professor Manoel Quaresma da Costa, que atuou como co-orientador dessa tese, pela atenção dispensada nas atividades de laboratório, sobretudo nas dosagens de mercúrio;

Aos professores Walterloo Napoleão de Lima e Luis Drude de Lacerda, membros da banca examinadora, pelas correções e sugestões ao texto final;

As bibliotecárias Sandra Bordallo Robilota e Rosana do Socorro Gomes do Centro de Geociências pelo empenho na localização de artigos técnicos e pela dedicação na normalização da tese;

Ao técnico José Luis da Silva Bezerra pela confecção dos desenhos deste trabalho.

FIGURAS

Figura 1	- MAPA DE LOCALIZAÇÃO.....	8
Figura 2	- MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA.....	30
Figura 3	- CAIXA CONCENTRADORA DE MINÉRIO CONHECIDA ENTRE OS GARIMPERIROS COMO "COBRA FUMANDO".....	43
Figura 4	- ARRANJO ESQUEMÁTICO DA MONTAGEM UTILIZADA NA GERAÇÃO DO VAPOR DE MERCÚRIO POR ABSOR- ÇÃO ATÔMICA COM TÉCNICA DO VAPOR FRIO.....	51
Figura 5	- DISTRIBUIÇÃO DE Hg NAS ÁGUAS DOS RIOS GREPORI (A) E MARUPÁ (B).....	62
Figura 6	- ESPECIFICAÇÃO DE Hg NAS ÁGUAS DOS RIOS GREPORI E MARUPÁ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍON CLORETO E pH COM BASE NO DIAGRAMA DE LOCKOOD & CHEN (1973).....	67
Figura 7	- DISTRIBUIÇÃO DE Hg NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DOS RIOS GREPORI (A) E MARUPÁ (B).....	74
Figura 8	- DIAGRAMA DE DISPERSÃO Hg TOTAL X MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO GREPORI.	77
Figura 9	- DIAGRAMA DE DISPERSÃO Hg TOTAL X MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO MARUPÁ..	82
Figura 10	- DIAGRAMA DE DISPERSÃO Hg TOTAL X MATÉRIA ORGÂNICA NOS REJEITOS DE GARIMPAGEM DA "ÁREA DO GAÚCHO".....	84

Figura 11 - VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL EM DUAS FRACÇÕES GRANULOMÉTRICAS (< 80 E 250 MESH) E AMOSTRA TOTAL.....	86
Figura 12 - DIFRATOGRAMA REPRESENTATIVO DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (A) E REGISTRO DO INFRAVERMELHO (B).....	93
Figura 13 - DIAGRAMA DE DISPERSÃO Hg TOTAL X SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO NOS RIOS MARUPÁ (A) E CREPORI (B).....	95
Figura 14 - DIAGRAMA DE DISPERSÃO Hg TOTAL X MATÉRIA ORGÂNICA NO MATERIAL EM SUSPENSÃO NOS RIOS CREPORI E MARUPÁ.....	97
 TABELAS	
Tabela 1 - CONCENTRAÇÃO DE Hg NAS ÁGUAS DOS RIOS CREPORI E MARUPÁ E OS PARÂMETROS QUÍMICOS, FÍSICO- QUÍMICOS E ESTATÍSTICOS DETERMINADOS.....	61
Tabela 2 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DO RIO CREPORI.....	72
Tabela 3 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DO RIO MARUPÁ.....	79
Tabela 4 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL E MATÉRIA ORGÂNICA NOS REJEITOS DE GARIMPAGEM NA "ÁREA DO GAÚCHO"...	83
Tabela 5 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL, SÓLIDOS TOTAIS EM SUSPENSÃO (STS) E MATÉRIA ORGÂNICA NO MATERIAL EM SUSPENSÃO DOS RIOS CREPORI E MARUPÁ..	90

QUADROS

p.

Quadro 1 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE Hg TOTAL ENCONTRADOS NAS ÁGUAS DOS RIOS GREPORI E MARUPÁ COM OUTROS ESTUDOS	65
Quadro 2 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE Hg TOTAL ENCONTRADOS NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DOS RIOS GREPORI E MARUPÁ COM OUTROS ESTUDOS.....	72

10 - ANEXOS	p.
10.1 - FOTOGRAFIAS	
10.1.1 - Trecho do rio Crepori onde as rochas aflorantes no seu leito, no período de seca, dificultam a navegação.....	113
10.1.2 - Aspecto da localidade de "Creporizão", sede do garimpo, situada às margens do rio Crepori que mantém uma intensa atividade comercial...	114
10.1.3 - Extração de ouro em um "Baixão" às margens do rio Crepori nas proximidades da "Corruteia" do Creporizão.....	115
10.1.4 - Balsa em operação no rio Crepori.....	116
10.2 - MAPA	
10.2.1 - Mapa de Amostragem.....	117

S U M Á R I O

	p.
DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	6
2 - USOS, FONTES, COMERCIALIZAÇÃO DE MERCÚRIO E POLÍTICA AMBIENTAL NO BRASIL.....	10
2.1 - USOS E FONTES ANTROPOGENICAS.....	10
2.2 - COMERCIALIZAÇÃO.....	12
2.3 - EMPREGO DE MERCÚRIO NOS GARIMPOS DE OURO DA AMAZÔNIA.....	13
2.4 - POLÍTICA AMBIENTAL NO BRASIL.....	14
3 - COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO AMBIENTE.....	17
3.1 - TRANSPORTE.....	17
3.2 - MOBILIDADE EM SEDIMENTOS.....	19
3.2.1 - Considerações Gerais.....	19
3.2.2 - Fatores que Influenciam a Mobilidade.....	19
3.3 - BIOGEOQUÍMICA.....	22
3.3.1 - Generalidades.....	22
3.3.2 - Metilação em Condições Aeróbicas e Anaeróbicas	23
3.3.3 - Mecanismos de Metilação.....	24
3.3.4 - Decomposição de Metil-mercúrio.....	25
3.3.5 - Desmetilação Biológica de Metil-mercúrio.....	26
3.4 - TOXIDEZ DOS COMPOSTOS DE MERCÚRIO.....	26
4 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	29
4.1 - LOCALIZAÇÃO E ACESSO.....	29
4.2 - GEOLOGIA LOCAL.....	29
4.3 - GEOMORFOLOGIA.....	32
4.4 - HIDROGRAFIA.....	35
4.5 - CLIMA E VEGETAÇÃO.....	37
4.6 - ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS.....	37
4.7 - CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS AURÍFEROS DA REGIÃO DO TAPAJÓS.....	39
5 - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE OURO NA REGIÃO DO TAPAJÓS..	42
5.1 - GARIMPAGEM MANUAL.....	42
5.2 - BALSAS.....	42
5.3 - DRAGAS.....	44

	p.
6 - MÉTODOS DE TRABALHO.....	46
6.1 - TÉCNICAS DE CAMPO.....	46
6.2 - TÉCNICAS DE LABORATÓRIO.....	48
6.2.1 - Determinação de Cloreto Dissolvido na Água.....	48
6.2.2 - Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido na Água.....	49
6.2.3 - Dosagem de Mercúrio por Absorção Atômica com a Técnica do Vapor Frio.....	50
6.2.4 - Determinação de Hg Total na Água.....	52
6.2.5 - Dosagem de Hg Total em Sedimentos de Fundo e Rejeito de Garimpagem.....	53
6.2.6 - Determinação de Hg Total no Material em Suspensão.....	55
6.2.7 - Determinação de Carbono Orgânico no Material em Suspensão e Sedimento de Fundo.....	55
6.2.8 - Determinação da Quantidade de Sólidos Totais em Suspensão.....	57
6.2.9 - Caracterização Mineralógica do Material em sus- pensão.....	57
7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	59
7.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	59
7.2 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL E AS ESPÉCIES DISSOLVI- DAS NAS ÁGUAS DOS RIOS CREPORI E MARUPÁ.....	59
7.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE DE SEDIMENTOS NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO.....	69
7.4 - DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DOS RIOS CREPORI E MARUPÁ.....	71
7.5 - ASPECTOS TEXTURAIS E COMPOSICIONAIS DOS SEDIMENTOS E SUAS RELAÇÕES COM A CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO.....	85
7.6 - MERCÚRIO ASSOCIADO AO MATERIAL EM SUSPENSÃO.....	88
8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	98
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
10 - ANEXOS.....	112

ABSTRACT

Mercury contamination in the Crepori and Marupa rivers was investigated analyzing water, bottom sediments and sediments in suspension. Mine wastes were also analyzed and considered. The investigated area is situated in the Tapajos Basin, south of Itaituba city in the south eastern part of Para state.

The waters samples were preserved in the field with HNO_3 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution. Total Mercury was determined using the Environmental Protection Agency Technic (EPA-USA). Sediments and mine waste suffered chemical digestion with HNO_3 , H_2SO_4 and V_2O_5 . The percentage of mercury in different analized materials was determined through cold vapor atomic absorbtion.

Total mercury concentration in Crepori and Marupa rivers varies between $<0,20$ and $3,0$ $\mu\text{g/l}$ respectively. Chlorine concentration, organic carbon (dissolved and particled) and pH of the water were the parameters used in determinig the processes of retention and transportation in aquatic environmental.

In the Crepori river, particled materials in suspension varies between $0,21-1,11$ $\mu\text{gHg/g}$, while in the Marupa river, this value is about $0,49-0,68$ $\mu\text{gHg/g}$ with average values $0,49$ and $0,56$ $\mu\text{gHg/g}$ respectively.

Bottom sediments varies between $0,05-1,54$ $\mu\text{gHg/g}$ with average values of $0,45$ and $0,35$ $\mu\text{gHg/g}$. In the mine wastes, this value varies between $0,19-1,85$ $\mu\text{gHg/g}$ with an average of $0,69$

Os sedimentos de fundo dos rios principais mostraram uma variação entre 0,05 e 1,54 $\mu\text{gHg/g}$, com valores médios de 0,45 e 0,35 $\mu\text{gHg/g}$. Nos rejeitos de garimpagem os valores se estenderam de 0,19 a 1,85 $\mu\text{gHg/g}$, com média de 0,69 $\mu\text{gHg/g}$. Estes cálculos foram efetuados sem considerar os valores anômalos. A matéria orgânica nestes materiais foi quantificada devido a sua afinidade por metais pesados.

Grande parte do mercúrio nas águas dos rios investigados está associada ao material em suspensão, por complexação ou adsorção, visto que a concentração deste metal nas amostras filtradas, na maioria das vezes, encontra-se abaixo do limite de detecção do método. Os valores determinados para pH e Cl^- nestas águas indicam a presença de $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e HgCl_2 como espécies estáveis em solução. A pequena quantidade de matéria orgânica dissolvida nestas águas sugere seu papel limitado na retenção e transporte de mercúrio.

A concentração de Hg total nos sedimentos de fundo dos rios estudados apresenta uma graduação, que está ligada a aspectos texturais e composicionais, além do local e período de amostragem. O efeito da sazonalidade refletiu-se na concentração de mercúrio nos sedimentos. Isto foi observado através de perfis nos trechos investigados, considerando os valores de mercúrio nos sedimentos das estações de amostragem nas duas campanhas. A matéria orgânica nestes materiais não se mostrou eficiente na retenção deste elemento, o que é verificado através de diagramas de dispersão.

Os sedimentos estudados nestes cursos d'água são caracterizados por maiores concentrações de mercúrio no período de estiagem e intensa atividade garimpeira, enquanto no período de chuvas mais intensas ocorre uma dispersão e diluição do metal nestes materiais, fazendo com que as concentrações deste elemento no trecho investigado apresentem valores equiparáveis àqueles de áreas não contaminadas, em torno de 0,1 μ g/g.

ugHg/g. Abnormal values were not considered. Organic material was quantified in analyzed materials because of its affinity to heavy metals.

Most of the mercury in the analyzed water is associated with material in suspension either through complexation or adsorption, because mercury concentration in filtered samples was below detection limits of the method. The determined values for pH and chlorine in the water samples indicates the presence of $\text{Hg}(\text{OH})_2$ and HgCl_2 as stable species in solution. The small quantity of dissolved organic material in samples demonstrates its little or no influence in the transport and retention process of mercury.

Total mercury concentration in bottom sediments is related to sample texture and composition, site and period of sample collection. Seasonal influence on mercury concentration in sediments is observed considering the values of mercury concentration in two different seasons field campaign. Organic compounds in analyzed sediment samples did not demonstrate any efficiency in mercury retention. This was observed through dispersion diagrams.

Analyzed sediments indicate high mercury concentration in dry seasons and during intensive mining activities, while during intensive rainy seasons, mercury concentration is diluted and dispersed, demonstrating values comparable to uncontaminated areas, about 0,1 ugHg/g.

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A contaminação da Bacia do Tapajós por mercúrio metálico, usado no processo de amalgamação do ouro na atividade garimpeira, tornou-se um assunto polêmico nos últimos anos, por ser este elemento reconhecidamente nocivo ao meio ambiente.

A garimpagem de ouro na Bacia do Tapajós teve início em meados de 1958, no rio das Tropas, persistindo até os dias atuais em ciclos alternados de maior e menor intensidade (Martins & Pastana, 1983). Nessa época não havia na sociedade uma consciência ecológica e ambientalista, que só surgiu nos anos 80, em decorrência da quantidade de mercúrio que vinha sendo utilizado nesta região.

Na década de 80, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) desenvolveu um trabalho em conjunto com a Universidade Federal do Pará (UFPA), Sociedade para Preservação dos Recursos Naturais Renováveis da Amazônia (SOPREN) e Divisão de Ecologia da Secretaria de Estado e Saúde Pública (SESPA) para indicar o nível de contaminação mercurial em diferentes materiais coletados (água, sedimento, cabelo, urina de seres humanos e vísceras de animais) em áreas tradicionais de garimpo (Tapajós, Gurupi e Serra Pelada). O resultado das análises revelou que a maioria das amostras estavam com um teor acima dos limites de normalidade estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (Silva et al., 1988). Esse estudo, embora de caráter preliminar, serviu para mostrar a sociedade os perigos potenciais da contaminação por mercúrio.

A contaminação mercurial dos diferentes materiais não deve ser tratada de maneira isolada, visto que outros fatores, sobretudo físicos, contribuem para degradação das áreas de garimpo; dentre estes, destacam-se o assoreamento dos cursos d'água provocado pelo lançamento de grandes quantidades de efluentes sólidos, mudanças na turbidez e transparência das águas, modificações das áreas ribeirinhas, o desmatamento desordenado, as alterações dos cursos d'água, além das questões sócio-econômicas associadas a garimpagem.

O presente estudo foi concebido em virtude da carência de resultados sobre a contaminação mercurial na Amazônia, sobretudo na Bacia do Tapajós, e para mostrar a necessidade da realização de pesquisas mais específicas sobre as questões ligadas a atividade garimpeira. Foi desenvolvido numa área de pequenas proporções dentro do contexto amazônico, e abordou aspectos relacionados com a concentração de Hg total em amostras ambientais (águas, sedimentos e rejeitos de garimpagem), constituindo-se no estágio inicial para o desencadeamento de novos estudos na região.

A sistemática adotada neste estudo foi a mesma aplicada nos trabalhos de prospecção geoquímica; a amostragem foi realizada num segmento de aproximadamente 30 Km dos rios Crepori, Marupá e alguns tributários, situados ao sul da cidade de Itaituba no sudoeste do Estado do Pará (Figura 1).

Os resultados deste estudo são comparados com aqueles verificados em outras áreas afetadas por contaminação mercurial. Os parâmetros químicos e físico-químicos (matéria orgânica, cloreto e pH) determinados nos diferentes materiais foram úteis nas discussões dos processos de transporte e mobilidade deste metal no ambiente aquático. Pretende-se, em próximos estudos, ampliar a amostragem a outras drenagens da Bacia do Tapajós, verificar a concentração de mercúrio em amostras biológicas e direcionar as pesquisas para a quantificação das espécies de mercúrio, sobretudo as orgânicas.

2 - USOS, FONTES, COMERCIALIZAÇÃO DE MERCÚRIO E POLÍTICA AMBIENTAL NO BRASIL

2.1 - USOS E FONTES ANTROPOGENICAS

As fábricas de soda e cloro, as principais consumidoras de mercúrio metálico até 1982, eram responsáveis por 45% das importações deste metal (Bezerra, 1989; Bastos & Galo, 1983). O consumo neste setor caiu drasticamente ao longo dos anos com a implementação de medidas de controle da poluição, passando a representar 5% das importações em 1989 (Ferreira & Appel, 1991).

O uso de mercúrio no setor de tintas sofreu um aumento significativo a partir de 1982, se estabilizando no final da década, correspondendo a 10% das importações deste metal em 1989 (Ferreira & Appel, 1991). A fabricação de tintas emulsináveis (tinta látex) representa um segmento importante no consumo de compostos mercuriais, os quais são integrantes ativos que atuam como fungicida, bactericida e anti-incrustante. Todos os compostos utilizados nas tintas látex são compostos de fenil-mercúrio principalmente dos tipos acetato, proprianato ou oleato, sendo o mais usado o carboxilato-fenil-mercúrio-CFM (Bezerra 1989).

A indústria de materiais plásticos utiliza extensivamente catalizadores contendo mercúrio na sua produção, os quais são empregados na fabricação do monômero cloreto de vinila. O produto utilizado é o cloreto de mercúrio impregnado em carvão ativo, que é considerado insubstituível (Bezerra, 1989).

A indústria de equipamentos e aparelhos elétricos tem aumentado o consumo de mercúrio devido a crescente demanda de lâmpadas e tubos de descarga. A principal fonte de contaminação por mercúrio é através do lixo urbano quando do descarte final das lâmpadas pelo consumidor. A indústria madeireira emprega compostos organo-mercuriais para a preservação da madeira contra fungos. A indústria de papel e celulose utiliza compostos mercuriais no tratamento de esbranqueamento (Ferreira & Appel, 1991).

O mercúrio é utilizado em instrumentos de controle como barômetros, termômetros, manômetros, etc... A indústria farmacêutica emprega este metal na fabricação de sabão, cosméticos, antissépticos, pomadas para pele, etc... Na fabricação de explosivos emprega-se cianeto para fabricação de detonantes de pólvora (Ferreira & Appel, 1991).

Embora o Hg metálico seja usado na atividade garimpeira desde o século XVIII, foi a partir do início da década de 80 que este metal passou a ser empregado de maneira intensiva nos garimpos de ouro brasileiros, sobretudo na região amazônica.

O consumo de mercúrio nos garimpos está relacionado com a produção de ouro. Desta maneira, torna-se difícil avaliar corretamente este consumo devido as discrepâncias existentes entre as diferentes fontes, além do que, a relação entre a quantidade de ouro produzido e mercúrio utilizado depende de características específicas de cada região e das técnicas utilizadas em cada garimpo (Ramos & Costa, 1990).

Ferreira & Appel (1991) realizaram uma comparação entre os números da produção garimpeira provenientes de diferentes fontes. Segundo estes autores a produção oficial de ouro no ano de 1988 foi de 34,1 toneladas. A DURINVEST estimou para o mesmo ano a produção de 78,5 ton., a USAGAL em 120,5 ton., o 5º Distrito do DNPM em Belém (PA) estimou em 158,1 ton.

Pfeiffer et al. (1989) considerando os dados levantados pelo governo do Mato Grosso avaliou a produção em 216 toneladas.

Pfeiffer & Lacerda (1989) baseados em observações de campo no rio Madeira, Rondônia, e principalmente em levantamentos junto ao DNPM e ao órgão ambiental deste Estado, estimaram que para 1 kg de ouro produzido, cerca de 1,3 kg de mercúrio são utilizados e liberados para o ambiente e 55% deste entra na atmosfera na forma de Hg elementar.

2.2 - COMERCIALIZAÇÃO

A Carteira de Comércio Exterior do Banco do Brasil (CACEX) era o principal executor da política de comércio exterior instituída pela Lei Nº2145 de 29-12-53. Com relação a importação de Hg metálico ficou estabelecido pelo Decreto Nº 97.634 de 10-04-89 que o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) é o órgão responsável pelo cadastramento de todas as empresas que operam com esta substância, tanto na produção e comercialização como por ocasião de sua importação (Laborão, 1990).

No setor de revenda, constituída por empresas comerciais e outras não identificadas, Bastos & Caio (1983) verificaram uma evolução acentuada nas importações de Hg metálico. No período de 1978 a 1982 este setor era responsável por 18% das importações, chegando a 78% em 1989, o que corresponde a uma quantidade de 266 toneladas deste metal.

O Hg metálico usado na atividade garimpeira não aparece nas estatísticas oficiais, no entanto, é comercializado livremente nas áreas de garimpo, em farmácias, mercearias e cantinas em frascos de 100 gramas, em embalagem com identificação de uso odontológico (Silva, 1988).

2.3 - EMPREGO DE MERCÚRIO NOS GARIMPOS DE OURO DA AMAZÔNIA

A garimpagem de ouro no norte do Brasil, nos últimos dez anos, tornou-se uma importante fonte de contaminação de mercúrio com maior intensidade verificada nos estados do Pará, Rondônia, Mato Grosso e Roraima. As principais bacias afetadas por esta contaminação na região amazônica são as do Tapajós, Madeira, Jari e Gurupi (Malm et al., 1990).

O mercúrio é usado no processo de amalgamação de ouro de concentrados gravíticos produzidos nos garimpos, sendo que a quantidade usada para amalgamar o ouro depende da técnica empregada (Pfeiffer & Lacerda, 1989). Este metal em contato com o mercúrio metálico é capaz de formar uma série de amálgamas, que são compostos intermetálicos sólidos, sendo os principais o $AuHg_2$, Au_2Hg e Au_3Hg (Veiga & Fernandes, 1990).

As perdas para o ambiente ocorrem através do processo de amalgamação em batélias e em caixas concentradoras em áreas ribeirinhas e embarcações. A recuperação final do ouro é feita essencialmente pela queima em batélias, no próprio local de extração. Em alguns casos o amálgama é conduzido para pequenos armazéns ou cantinas para ser "queimado" ou "re-queimado", quando uma grande quantidade de Hg elementar é liberado para a atmosfera (Malm et al., 1990).

2.4 - POLÍTICA AMBIENTAL NO BRASIL

Este ítem trata de uma abordagem resumida sobre política ambiental e as leis que regulam o uso de mercúrio no país.

Em 1973 o governo brasileiro criou a Secretaria Especial de Meio Ambiente (SEMA) vinculada ao Ministério do Interior, inspirada na Primeira Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente realizada em Estocolmo no ano de 1972. Um dos objetivos da criação desta secretaria era o de coordenar as atividades das agências governamentais em todos os níveis, encorajar a pesquisa e planejamento relativo a conservação do meio ambiente e uso dos recursos naturais (SEMA, 1977).

O segundo Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) para o período de 1975-1979, em seu capítulo sobre Desenvolvimento Urbano, Controle da Poluição e Conservação do Meio Ambiente, deu prioridade ao controle da poluição industrial através da adoção de medidas legais pelos decretos Nº 1413 de 14-08-75 e 76389 de 03-10-75 (SEMA, 1977).

A resolução ministerial GM/Nº0013 de 15-01-76, estabeleceu uma classificação dos recursos de águas doce, onde se encontram as metas básicas para empresas de suprimento de água e as linhas gerais relacionadas ao mercúrio em água para consumo (SEMA, 1981).

Uma nova fase iniciou em 1981, culminando com o decreto de lei para política ambiental e suas normas em junho de 1983. O principal objetivo desta política é a preservação, melhoria e recuperação da qualidade do meio ambiente assim como assegurar condições adequadas para o desenvolvimento sócio-econômico, os interesses da seguridade nacional e a proteção da dignidade da vida humana. Entre as principais inovações desta legislação destacam-se a criação do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), órgão responsável pela formulação da Política Ambiental, que responde diretamente ao Presidente da República, e a criação do SISNAMA (Sistema Nacional do Meio Ambiente). Este órgão congrega as instituições governamentais responsáveis pela proteção e controle da qualidade ambiental a nível federal, estadual e municipal (CONAMA, 1986).

Em 1988 a nova constituição brasileira consolidou os princípios, linhas gerais e meios de implementação da política ambiental nacional, caracterizando as responsabilidades do Estado e Sociedade em relação ao meio ambiente. No mês de janeiro de 1989 a SEMA foi substituída pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Este órgão é responsável pela formulação e coordenação da política ambiental nacional. Em outubro de 1988, um programa para proteção do

ecossistema amazônico (Programa Nossa Natureza) foi estabelecido. Este programa propôs estudos e projetos relacionados aos problemas surgidos pelo uso de mercúrio em áreas de garimpo (Ministério da Saúde, DNEHSA, 1989).

3 - COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO NO AMBIENTE

3.1 - TRANSPORTE

A verificação de altos níveis de mercúrio em áreas distantes das fontes potenciais de poluição, tem levado pesquisadores a descrever possíveis mecanismos de transporte para este metal no ambiente.

Uma vez liberado para o ambiente, o mercúrio em suas várias formas químicas pode ser transportado pelo vento, água, poeira e sedimentos de rios (Korringa & Hagel, 1974, citados por Miller, 1979).

O transporte atmosférico deste elemento, na forma de vapor, parece ser o processo predominante para grandes distâncias. A principal razão para esta sugestão baseia-se na presença deste metal em níveis acima do "background" em áreas remotas, como verificadas nas coberturas de gelo na Groelândia e Antártida (Weiss et al., 1971, citados por Miller, 1979).

A questão do transporte de mercúrio na atmosfera parece estar relacionado aos mecanismos de deposição, re-suspensão ou vaporização, visto que grande quantidade de mercúrio depositado no continente parece re-vaporizar em um ou dois dias, em áreas substancialmente aquecidas pela luz solar (Konthny 1973, citado por Miller, 1979).

Em sistemas de águas naturais o mercúrio, assim como outros metais pesados, pode ligar-se ao material dissolvido, a partículas de granulação fina ou associar-se a sedimentos de fundo. Estabeleceu-se, por conveniência para análises químicas,

que o material que passa através de filtros de 0,45 μm é considerado dissolvido. A identificação e quantificação desta fração constitui-se num aspecto importante na avaliação dos processos ambientais, já que ela constitui-se em sítios potenciais de complexação ou quelacção (Leckie, 1986).

Com relação a associação de metais pesados ao material em suspensão e sedimentos de fundo de um modo geral, o processo de adsorção é responsável pela formação de complexos superficiais através de solutos e grupos funcionais associados a superfície destes materiais (Leckie, 1986). Metais pesados que se encontram imobilizados em sedimentos não permanecem, entretanto, necessariamente nesta condição; é possível que estes sejam liberados como resultado de mudanças químicas no meio aquoso. Uma remobilização de metais pesados é potencialmente perigosa não só para o ecossistema mas também para o suprimento de água para consumo (Gibbs, 1973, citado por Forstner & Wittman, 1983).

A movimentação de mercúrio em águas subterrâneas, exceto em áreas localizadas, não é um processo significativo no transporte, uma vez que grandes quantidades deste metal das precipitações pluviométricas liga-se a partículas do solo, que, eventualmente, pode re-vaporizar, migrar para níveis mais profundos do solo ou ser dispersado no ambiente aquático pela erosão e lixiviação (Andren & Harris, 1975).

3.2 - MOBILIDADE EM SEDIMENTOS

3.2.1 - Considerações Gerais

A mobilidade de metais pesados em sedimentos, e mais especificamente do mercúrio, está relacionada a processos de transporte dos elementos no ambiente aquático.

Gibbs, 1973, citado por Forstner & Wittman, 1983 sugeriu quatro tipos de associação de metais pesados em substâncias sólidas: adsorção, co-precipitação por hidróxidos de Fe e Mn, complexação por moléculas orgânicas e incorporação em minerais.

A compreensão da mobilização de metais pesados em sedimentos é dificultada por não se dispor de uma noção clara das relações existentes entre as fases sólida e líquida que contêm os metais e seus complexos. Leckie (1986) propôs um modelo para explicar as transformações que ocorrem nas interfaces água/sedimento. Segundo este modelo, a formação dos complexos superficiais obedece os conceitos e modelos matemáticos da química de coordenação.

3.2.2 - Fatores que Influenciam a Mobilidade

A remobilização de metais pesados nas águas naturais, em geral, é causada essencialmente por quatro tipos de mudanças: aumento das concentrações de sal, mudanças nas condições redox, abaixamento de pH e aumento da concentração de agentes complexantes naturais e sintéticos. Além desses processos, existem outros que envolvem transformações bioquímicas, por meio

das quais metais pesados são transferidos para os sedimentos por organismos para favorecer o enriquecimento ao longo da cadeia alimentar ou são descarregados diretamente via produto de decomposição na água (Forstner & Wittman, 1983).

Estes fatores serão tratados individualmente a seguir:

a) Aumento das Concentrações de Sal

Este processo é característico de ambiente estuarino, onde cátions alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com íons metálicos adsorvidos em partículas. Os processos que influenciam esta distribuição são adsorção e dessorção, coagulação, floculação e complexação. Existem, entretanto, processos que não envolvem unicamente concentrações elevadas de sal, mas, também, e preferencialmente, aqueles que consideram efeitos de oxidação e redução e reações com matéria orgânica, sempre que os estuários apresentam níveis elevados de atividade biológica (Forstner & Wittman, 1983).

b) Mudanças nas Condições Redox

Geralmente com a diminuição do potencial redox, devido ao avanço da eutrofização, hidróxidos de Fe e Mn são parcial ou completamente dissolvidos. Parte dos metais pesados são adsorvidos aos sedimentos e depois liberados. Estes processos são investigados particularmente, em lagos e represas onde não há uma movimentação constante das águas (Forstner & Wittman, 1983).

Uma rápida propagação de agentes orgânicos, principalmente algas, provoca um aumento de substâncias nutritivas, sobretudo compostos de P e N (Montner, 1971, citado por Forstner & Wittman, 1983).

c) Abaixamento do pH

O aumento da acidez das águas conduz à dissolução de carbonatos e hidróxidos, assim como aumenta a desorção de cátions metálicos em sedimentos, devido à competição com íons H^+ (Forstner & Wittman, 1983).

A acidificação das águas pode causar sérios problemas, dentre os quais, o aumento de metais em solução, que conduzem à toxidez da água para consumo e problemas referentes ao crescimento e reprodução de organismos aquáticos, ao aumento da lixiviação de nutrientes do solo, ao aumento da disponibilidade e toxidez dos metais para as plantas e, finalmente a indesejável aceleração dos efeitos da metilação do mercúrio em sedimentos (Fagestrom & Jernelov, 1972). Outro aspecto que eleva a acidez das águas é a presença de substâncias orgânicas dissolvidas, sobretudo ácidos húmicos (Nissenbaun & Swaine, 1976).

d) Aumento da Concentração de Agentes Complexantes Naturais e Sintéticos

Estas substâncias podem formar complexos metálicos solúveis de alta estabilidade, alterar a distribuição das formas oxidadas e reduzidas dos metais e influenciar a extensão através da qual os metais são adsorvidos por material em suspensão (Singer, 1977, citado por Forstner & Wittmann, 1983).

3.3 - BIOGEOQUÍMICA

3.3.1 - Generalidades

A biogeoquímica do mercúrio não é ainda bem entendida devido a sua complexidade. O ciclo deste metal na natureza, suas interações nos diferentes compartimentos ambientais e suas propriedades físicas e químicas justificam este fato.

Este ítem apresenta uma abordagem sobre o comportamento deste metal no ambiente aquático para mostrar as principais transformações a que os compostos deste elemento são submetidos e seus efeitos para a biota e o ambiente.

O mercúrio pode existir na natureza em três estados de oxidação, Hg^0 , Hg^{2+} e Hg_2^{+2} que podem, eventualmente, ser interconvertidos no ambiente. O Hg^{2+} pode ser convertido a Hg^0 através de reações enzimáticas, sendo que na forma elementar este metal pode ser perdido, parcialmente, para o ambiente aquático devido a sua elevada pressão de vapor (Wood, 1974).

Alberts et al. (1974) demonstraram que o Hg elementar é formado em solução aquosa através da redução química do íon mercúrico na presença de ácidos húmicos. No entanto, existem evidências de que o Hg^0 é rapidamente oxidado para Hg^{2+} *in situ* sob influência de oxigênio dissolvido e matéria orgânica (Colwell & Nelson, 1974, citados por Forstner & Wittmann, 1983).

No que se refere às transformações que ocorrem em ambientes anaeróbicos, a formação de sulfeto de mercúrio (o qual possui uma baixa solubilidade na água) está condicionada por três fatores: precipitação de íons Hg^{2+} e S^{2-} , liberação de S^{2-} de outros sulfetos e interação com compostos mercuriais em equilíbrio (Fagestrom & Jernelov 1972).

Wood (1974) mostrou as várias interconversões de Hg inorgânico no ambiente, as quais são catalizadas ou promovidas por microorganismos.

3.3.2 - Metilação em Condições Aeróbicas e Anaeróbicas

Quando certas substâncias tóxicas são absorvidas por microorganismos, estes possuem capacidade para realizar a desintoxicação, resultando num produto que pode ser mais tóxico para organismos superiores. Isto é particularmente verdadeiro para a produção de metilmercúrio por bactérias, que, através da conversão para uma forma orgânica e subsequente secreção, pode ser considerado como uma forma de resistência das mesmas a sua própria intoxicação (Wood, 1974).

A capacidade para transformar compostos de mercúrio não é restrita a um pequeno número de microorganismos. Bactérias aeróbicas e anaeróbicas assim como fungos possuem capacidade de metilar mercúrio (Vonk & Sijpesteijn, 1973, citados por Forstner & Wittman, 1983).

Bisogni & Lawrence (1975) estabeleceram um modelo para demonstrar as transformações cinéticas do mercúrio sob várias condições ambientais, particularmente em função da concentração e espécies orgânicas e inorgânicas deste metal, pH, atividade de microorganismos e condições redox. De acordo com este modelo, a metilação microbiológica pode ocorrer sob condições aeróbicas e anaeróbicas; as condições de metilação dependem da atividade metabólica dos organismos metilantes, da concentração e disponibilidade de íons de mercúrio; do produto predominante em pH neutro que é o metilmercúrio, sendo o dimetilmercúrio formado em pequenas quantidades. As taxas de metilação mais elevadas ocorrem em condições anaeróbicas para uma dada concentração de Hg inorgânico e taxa de produção de microorganismos; a temperatura afeta somente a atividade dos microorganismos.

3.3.3 - Mecanismos de Metilação

Apesar da existência de métodos analíticos que determinam compostos orgânicos de mercúrio, sobretudo metilmercúrio, em amostras biológicas e ambientais, com relativa facilidade, os mecanismos de metilação na natureza e a participação de microorganismos são ainda parcialmente entendidos.

Wood et al. (1968), investigando um processo de metilação não enzimática, através de extrato de células de bactérias metanogênicas com metilcobalamina (vitamina B12-CH₃) como doadoras de grupos metil, concluíram que microorganismos capazes de sintetizar vitamina B12 são capazes de produzir metilmercúrio. Reações similares tem sido feitas em laboratório com bactérias resistentes ao mercúrio na presença de cisteína e homocisteína (Landner, 1971). Através de uma revisão de vários aspectos das transformações do mercúrio Jernelev, 1975, citado por Jonasson & Boyle, 1979 verificou que é difícil avaliar estas observações, visto que metilcobalamina é instável no ambiente natural, e o processo oposto, a desmetilação, também deve ser considerado.

Splangler et al., 1975, citados por Jonasson & Boyle, 1979 mostraram que bactérias resistentes ao mercúrio metabolizam metilmercúrio a metano e Hg elementar, sendo este processo mais extensivo sob condições anaeróbicas. Miller, 1975, citado por Jonasson & Boyle, 1979 estabeleceram que o processo de metilação pode ocorrer abioticamente, mediado por altas concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos, e é favorecido em ambientes ácidos.

3.3.4 - Decomposição de Metilmercúrio

Em solução aquosa, o íon metilmercúrio tenderá a formar complexos com sulfetos, se estes estiverem presentes, hidróxidos ou cloretos, dependendo do pH e concentração de cloreto (Wasik et al., 1976).

Ahmed & Stoppler (1986) investigaram o tempo de estabilidade e a decomposição de cloreto de metilmercúrio sob várias condições, e observaram que na ausência de luz, na presença de ácidos (HCl, HNO₃, HClO₄ e H₂SO₄) a 25% e 50% e através de aquecimento o cloreto de metilmercúrio não se decompõe para Hg²⁺. No entanto, quando a solução contendo cloreto de metilmercúrio é exposta à luz ultra-violeta a decomposição para Hg²⁺ ocorre imediatamente em função da intensidade desta luz.

3.3.5 - Desmetilação Biológica do Metilmercúrio

Trabalhos recentes indicam que em sedimentos aquáticos os processos de metilação e desmetilação atingem um equilíbrio dinâmico. O resultado disto é que, por uma ampla variação de condições, a fração total em sedimentos, que está na forma metilada, é relativamente constante, da ordem de 0,1% (Andren & Harris, 1973).

3.4 - Toxicidade dos Compostos de Mercúrio

Após o conhecimento de inúmeros casos de envenenamento do homem por mercúrio, procurou-se conhecer a ação tóxica deste elemento e estabelecer os seus níveis de risco e segurança à saúde pública.

Os casos mais conhecidos de contaminação por este metal foram registrados no Japão, nas vilas de Minamata e Niagata, nas décadas de 50 e 60, onde cerca de cem pessoas, na maioria

pescadores, morreram, e centenas adquiriram deficiências físicas permanentes, em decorrência da ingestão de pescados contaminados. A indústria causadora do problema foi a Chisso Corporation, produtora de plásticos, que descarregava continuamente efluentes contendo CH_3HgCl .

No Iraque, em 1972, a contaminação ocorreu através de sementes de trigo tratadas com fungicida mercurial. Os pães produzidos com esta farinha contaminaram cerca de 100.000 pessoas entre adultos e crianças (Bakir et al., 1973).

Os registros relacionados a contaminação por mercúrio no Brasil devem-se a ingestão de mariscos provenientes da enseada dos Tainheiros, na Bahia, contaminados pelo lançamento de efluentes contendo mercúrio por uma indústria de soda e cloro. Outros casos de contaminação por mercúrio, de origem industrial, foram registrados no Canadá e Finlândia (Pfeifer et al., 1990).

Na região Amazônica, existe uma grande preocupação quanto a contaminação provocada pelo garimpo de ouro aluvionar, em decorrência da grande quantidade de Hg metálico empregada na extração de ouro, que alcança leitos ativos e terraços aluvionares.

A acumulação de mercúrio em animais e seres humanos depende, basicamente, de seus hábitos alimentares, visto que grande parte do mercúrio ingerido provém de peixes e crustáceos contaminados. Apesar do alimento ser a fonte mais importante deste metal para o homem, as vias respiratórias possuem a maior capacidade de reter mercúrio. No caso específico de áreas de garimpo, a

intoxicação, de natureza ocupacional, ocorre, através da inalação dos vapores de mercúrio por pessoas ligadas à queima do amálgama.

O vapor de mercúrio, ao ser absorvido por seres humanos, se distribui por todo o organismo através da circulação sanguínea. Quando chega ao cérebro se ioniza, une-se a proteínas e demora a ser liberado, ocasionando danos reversíveis e irreversíveis em diversos órgãos, visto que uma fração deste continua circulando no organismo (Willes, 1979).

Apesar deste elemento ter efeitos prejudiciais sobre o homem e outros animais, tornou-se evidente que os compostos de mercúrio na forma alquil são mais tóxicos. São suficientes pequenas concentrações para se observarem sintomas clínicos após algumas semanas ou meses de exposição (Batalha & Parlatore, 1977).

Os níveis de mercúrio no sangue são considerados um bom indicador de contaminação no organismo. Quando estes alcançam concentrações de 20 a 60 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$, surgem os primeiros sintomas clínicos observáveis. As vias de eliminação dos compostos mercuriais são, principalmente, as fezes e urina (Willes, 1979).

4 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

4.1 - LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A área selecionada para execução deste estudo situa-se ao sul da cidade de Itaituba, no sudoeste do Estado do Pará, pertencente a "Bacia Hidrográfica do Tapajós". Os trabalhos se concentraram, essencialmente, nos rios Crepori e Marupá e alguns pequenos afluentes (Figura 1).

O acesso a cidade de Itaituba é efetuado através de linhas regulares de avião, barco motor e ônibus, que partem de Belém e Santarém, no Estado do Pará, e Alta Floresta e Cuiabá, no Estado do Mato Grosso. O deslocamento de Itaituba até a localidade de Creporizão e outras frentes garimpeiras é feito, quase que exclusivamente, por via aérea, em aviões de pequeno porte, com tempo de voo de aproximadamente uma hora, não havendo nenhum rigor nos horários de partida.

4.2 - GEOLOGIA LOCAL

Este item tem como objetivo mostrar a distribuição dos diferentes tipos litológicos que ocorrem na área em estudo, os quais estão inseridos num contexto regional (Figura 2).

Neste trabalho não se pretende levantar nenhum tipo de discussão acerca do empilhamento estratigráfico ou evolução geológica da área, visto que estes aspectos não fazem parte das

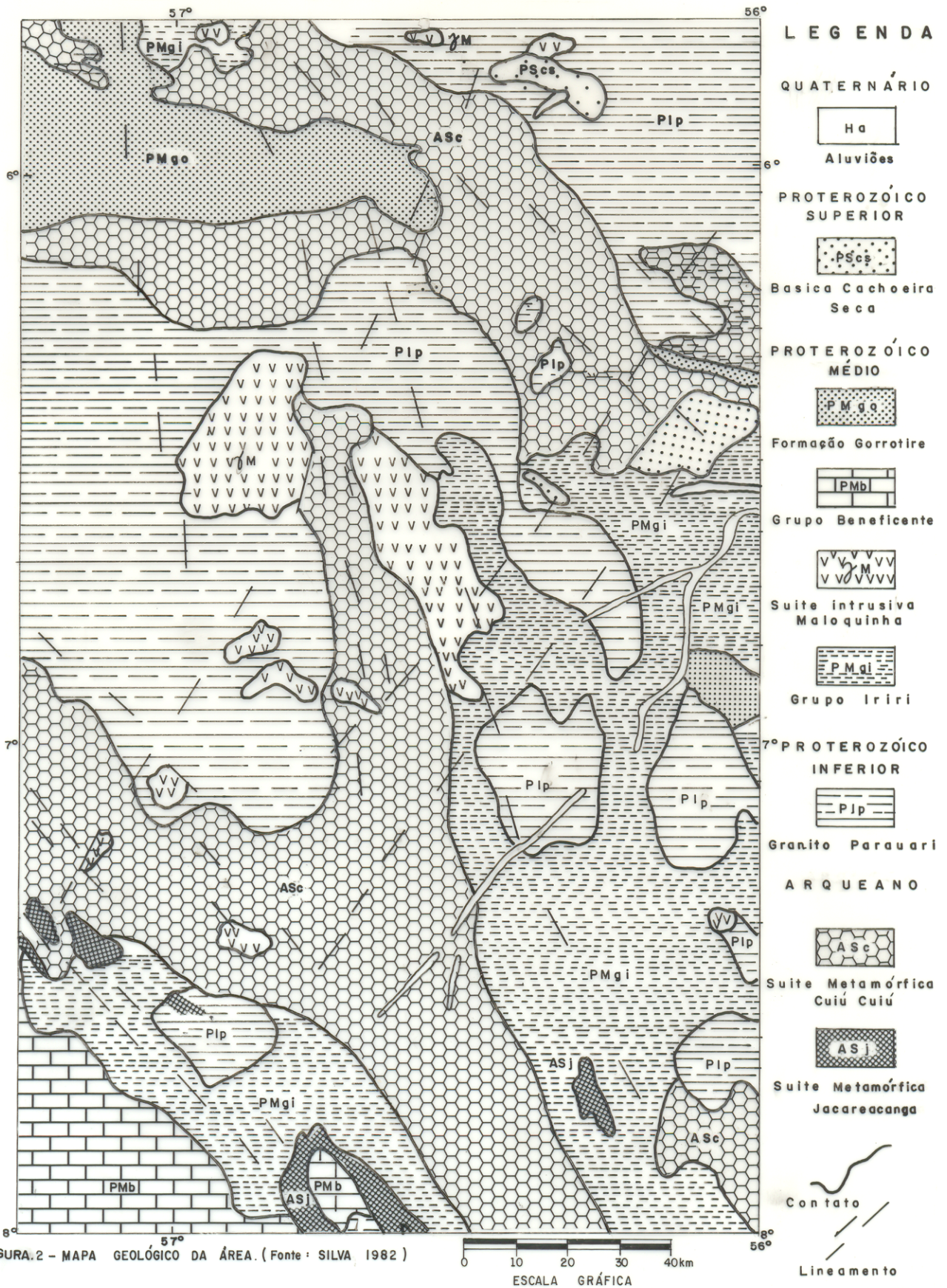


FIGURA.2 - MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA. (Fonte: SILVA 1982)

metas prioritárias deste estudo. Por isso, adotou-se a coluna estratigráfica proposta por Silva (1982) em seu estudo sobre o potencial aurífero da região do Tapajós (Figura 2).

A "Suíte Metamórfica Jacareacanga" foi identificada como a unidade geológica mais antiga, ocupando uma estreita faixa, sendo representada por quartzitos e xistos subordinados.

A "Suíte Metamórfica Cuiú-Cuiú" é representada por uma morfologia arrasada, constituída por gnaisses, migmatitos, granitos e granodioritos sincinemáticos, granitos tardicinemáticos e anfibolitos.

O Granito Parauari apresenta-se de forma maciça, topograficamente elevado, tratando-se de granitóides de coloração cinza de textura porfirítica com fenocristais de ortoclásio, quartzo em forma de grãos e máficos pouco abundantes.

O Grupo Iriri ocorre sem expressão topográfica significativa, sendo representado por um relevo plano levemente ondulado. Os tipos litológicos desta unidade compõem uma sequência vulcânica (riolitos, riodacitos, traquitos, latitos e andesitos) e sedimentos associados (tufos e brechas).

A Suíte Intrusiva Maloquinha mostra-se de forma circular, com variação textural a partir das extrusivas, passando por granito pórfiro e grosseiro, com pequenas porcentagens de máficos, até atingir a composição granodiorítica.

O Grupo Beneficiente é representado na área por arenitos, às vezes quartzíticos, siltitos, argilitos e conglomerados, além de calcários e dolomitos com características de sedimentos marinhos. No que se refere aos aspectos morfológicos, esta unidade apresenta um relevo moderado, raramente com cristas alongadas.

A Formação Gorotire ocorre como faixas ligeiramente alongadas de expressão morfológica moderada, sendo representada por arenitos, arcóseos, siltitos, conglomerados e "cherts".

Sob a denominação "Básicas Cachoeira Seca" Silva (1982) refere-se ao último registro do Proterozóico Superior. São rochas de composição basáltica, com textura que varia desde de fina até grossera (gabro).

Os aluviões completam o quadro estratigráfico da área, sendo constituídos por argilas, siltes, areias e cascalho (aurífero). Resultam da degradação contínua de litologias diversas. Situam-se em dois níveis topográficos distintos: o mais elevado relacionado ao Pleistoceno e o segundo, mais baixo, associado ao Holoceno.

4.3 - GEOMORFOLOGIA

A área em estudo está inserida na "Folha SB.21 Tapajós" que foi mapeada na escala 1:1000.000 pelo Projeto RADAM e apresentou alguns problemas da cartografia geomorfológica desta escala (Ventura et al., 1975).

Neste tópico o objetivo é descrever, de maneira sucinta, as unidades morfo-estruturais identificadas na Folha SB.21 Tapajós, sem a preocupação imediata de traçar um perfil da evolução do relevo da área.

Considerando os critérios de posicionamento altimétrico e similaridade das formas de relevo, a Folha SB.21 Tapajós foi dividida em quatro grandes unidades (Ventura et al., 1975). As quais serão discriminadas a seguir:

a) Depressão Periférica do Sul do Pará

Esta é a unidade de relevo mais significativa do mapeamento. A maior parte desta "Depressão" está confinada a oeste por conjuntos de relevos dissecados que constituem o "Planalto Residual Tapajós".

No sudoeste da Folha SB.21 Tapajós, esta unidade encontra-se interseptada pelas estruturas das "Serras do Cachimbo" e a noroeste por partes pouco elevadas do "Planalto Rebaixado da Amazônia".

O interior da depressão compreende uma superfície baixa e aplainada, modelada extensivamente sobre litologias pré-cambrianas, em altitudes de 125 a 180 metros. Esta superfície se interpenetra aos seus relevos residuais, agrupados ou dispersos em formas de "inselbergs", notadamente cristas orientadas na direção SE-NW, remodeladas por morfogenese úmida.

b) Serras e Chapadas do Cachimbo

Constitui a denominação dada ao prolongamento norte do conjunto de relevos dissimétricos que engloba serras e chapadas.

As chapadas apresentam altitudes que variam de 150 a 400 metros, ultrapassando o rio Tapajós nas corredeiras do Chacarão terminando pouco depois onde se funde ao Planalto Rebaixado da Amazônia.

Uma parte da área de serras está situada a leste do rio Tapajós e entre os rios Juruena e Teles Pires, sendo caracterizada por uma extensa superfície de aplainamento. Este conjunto de relevo foi elaborado, predominantemente, em litologias do pré-cambriano, localmente cortadas por diques de diabásio.

c) Planalto Residual Tapajós

É representado por dois conjuntos de compartimentos dissecados, com altitudes médias de 350 metros, dispostos no nordeste e centro da Folha SB.21 Tapajós. O compartimento central do planalto constitui-se no divisor de águas dos rios Jamanxim e Tapajós.

Estes relevos foram elaborados em rochas pré-cambrianas, e apresentam como característica principal uma intensa dissecação que atingiu o nível regional do aplainamento baixo da Depressão Periférica Sul do Pará, mas já ultrapassou a fase de blocos maciços das Serras e Chapadas do Cachimbo.

O Planalto Residual Tapajós apresenta-se como restos de um compartimento intensamente fragmentado. O rebaixamento deste planalto é pronunciado, resultando formas de dissecção variadas como colinas de topo aplainado, cristas, interflúvios abaulados e tabulares.

d) Planalto Rebaixado da Amazônia

Esta é a segunda maior unidade de relevo da Folha SB.21 Tapajós. Engloba litologias Pré-cambrianas, Paleozóicas e Cenozóicas. A dissecção é generalizada e intensa, resultando formas de relevo como colinas de topo aplainado, interflúvios tabulares, vales encaixados e ravinas.

4.4 - HIDROGRAFIA

Os rios Crepori e Marupá pertencem à Bacia Hidrográfica do Tapajós, sendo este um dos principais afluentes pela margem esquerda do rio Amazonas.

O rio Crepori possui uma extensão de aproximadamente 300 km com nascentes na Serra do Cachimbo, sudoeste do Estado do Pará, que faz divisa com Estado do Mato Grosso.

Dentre as drenagens mais representativas da área em estudo destacam-se os rios Jamanxim, Tocantins, Novo, Tropas, Cururu, Teles Pires e Juruena, dispostos de maneira sub-paralela em relação aos rios Crepori e Marupá (Figura 1).

Alguns dos afluentes de pequeno porte dos rios Crepori e Marupá, identificados na imagem de radar na escala 1:250.000, não foram observados no campo, em função do avançado estágio de degradação das margens dos rios fazendo com que estes tributários tornem-se parte integrante das drenagens maiores, provocando, muitas vezes, mudanças no curso normal destes rios.

O rio Crepori, em cujas margens localiza-se a sede do garimpo chamada Creporizão, tem como afluentes, a 3 km a montante deste ponto, o rio Creporizinho e o rio Marupá. O último, de maior expressão, com uma extensão de 80 km, tem nascentes situadas na Serra do Gachimbo.

A região é caracterizada por um período de seca, que se estende de junho a dezembro, e uma estação de chuvas mais intensas, que abrange os meses de janeiro a junho. Neste período, o nível das águas dos rios Crepori e Marupá chega a alcançar uma altura em torno de 6 a 7 metros, enquanto que na estação seca este nível geralmente não ultrapassa 1 metro em relação ao leito do rio. É comum, neste período, a exposição de grandes lajedos ao longo destes rios, dificultando ou mesmo impossibilitando, a navegação em alguns trechos (Anexo 10.1.1).

Devido a intensa atividade garimpeira desenvolvida durante as últimas décadas ao longo dos afluentes do rio Tapajós, sobretudo por balsas e dragas, não é frequente encontrar áreas onde esta atividade ainda não tenha ocorrido. É comum, a ocorrência, na estação seca, ao longo das drenagens grandes monteiros de rejeitos provenientes da operação de balsas e dragas na remoção dos cascalhos mineralizados do leito dos rios.

4.5 - CLIMA E VEGETAÇÃO

Os estudos climatológicos na Amazônia abordam, essencialmente, aspectos relacionados a fenômenos meteorológicos, tais como temperatura do ar e precipitação pluviométrica, sem considerar a quantidade de água que normalmente falta ou excede a capacidade de retenção das raízes das plantas, carecendo, desta forma, de estudos mais específicos (Vieira & Salgado, 1987).

No que se refere aos tipos climatológicos, a classificação mais utilizada é a de Köppen, pela qual o clima da região estudada é do tipo Am, caracterizado por um regime pluviométrico que define uma estação chuvosa, de janeiro a junho, e outra seca, de julho a dezembro.

A vegetação da área é classificada como floresta equatorial tropical amazônica ou hiéla (Silva, 1982). Um estudo detalhado foi realizado pelo projeto RADAM-BRASIL, Folha SB.21. Tapajós.

4.6 - ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS

A garimpagem de ouro desempenha um importante papel no contexto sócio-econômico da região do Tapajós. Ela gera "riquezas" e envolve mão-de-obra intensiva.

A cidade de Itaituba com uma população de, aproximadamente, 120.000 habitantes, constitui-se no principal pólo de desenvolvimento da região. Dispõe de ensino gratuito de segundo grau, hospital, estação repetidora de televisão, campus avançado da Fundação Projeto Rondon, agências de correios e

telegráfos-ECT, serviços telefônicos urbanos e interurbanos (DDD), agências bancárias, postos de gasolina, hotéis e restaurantes.

A cidade dispõe ainda de um comércio varejista e atacadista capaz de abastecer as inúmeras frentes de garimpagem com mercadorias diversas. Como características marcantes de Itaituba, pode-se destacar a excessiva centralização de renda na própria sede do município, onde se distingue uma categoria social formada por comerciantes ligados direta ou indiretamente à atividade garimpeira.

Com o advento da mecanização do garimpo, efetivada com o objetivo de melhorar o rendimento do trabalho garimpeiro, houve um aumento significativo no comércio de equipamentos de garimpagem como motores, bombas de cascalho, barcos, balsas e outros materiais mais especializados. Entretanto, o comércio de gêneros alimentícios, produtos farmacêuticos e combustíveis representa a maior parte das vendas a varejo na área de garimpo (Anexo 10.1.2).

Frequentemente, ao longo dos rios investigados encontram-se grupos de pessoas (inclusive mulheres e crianças) que vivem em função unicamente da atividade garimpeira, em barracos, de maneira precária, sujeitos a endemias da região, sobretudo malária. É comum, a transferência desses grupos populacionais para outros lugares, quando da mudança dos locais de exploração das balsas.

Nas proximidades das pistas de pouso, onde, comumente formam-se "corrutelas" (concentração de pessoas envolvidas em diferentes atividades comerciais para abastecer as frentes garimpeiras), observa-se uma melhoria nas condições de higiene e saúde, mas os produtos e serviços são comercializados ainda por altos preços.

4.7 - CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS AURÍFEROS DA REGIÃO DO TAPAJÓS

A região do Tapajós ocupa uma posição de destaque no cenário nacional, por ser uma das maiores províncias auríferas do País, e, mais recentemente, por ser fortemente degradada pela atividade garimpeira.

Neste ítem utilizou-se informações obtidas de trabalhos realizados na região, com o objetivo de mostrar as principais características dos depósitos auríferos, e fazer alguns comentários sobre os meios de exploração.

As mineralizações auríferas que ocorrem na região do Tapajós, assim como em outras partes do mundo, são condicionadas por fatores essencialmente estruturais. Silva (1982) assinalou a presença de um grande número de garimpos ao longo dos "lineamentos Abacaxis, Rio das Tropas-Inambé, Inambé-Grepori e Jamanxim".

Os depósitos são, predominantemente, eluvionares e aluvionares, evidenciando um transporte relativamente curto, que é refletido na angulosidade e tamanho dos seixos formadores do cascalho aurífero (Andrade, 1980).

Martins & Pastana (1983) através do "Projeto Estudo dos Garimpos Brasileiros", selecionaram as áreas de Cuiú-Cuiú e Marupá, no Tapajós, para caracterizar as zonas de garimpo, por serem muito representativas, e abrangerem as peculiaridades da maioria dos garimpos da região.

A mineralização aurífera nestas áreas é representada, sobretudo, por depósitos de "placer", associada a um nível de cascalho mineralizado a partir do retrabalhamento de litologias da "Suíte Metamórfica Cuiú-Cuiú".

Nas áreas de "baixões" foi constatado, na maioria das vezes, um solo alóctone, bem caracterizado, constituído por uma camada superficial muito fina, com predominância de matéria orgânica, seguida por um pacote de argila amarelada, com tons variegados e espessura da ordem de 0,6 metros. Abaixo desta sequência ocorre uma camada argilosa de coloração cinza-esverdeada, com boa plasticidade, apresentando uma fração arenosa na base de, aproximadamente, 0,5 metros. Segue-se uma camada de areia média a grossa, esbranquiçada, de aproximadamente 0,6 metros, com manchas de matéria orgânica. Logo abaixo desta sequência ocorre o nível de cascalho mineralizado, com espessura em torno de 0,20 metros, constituído, essencialmente, por fragmentos angulosos de quartzo de veio e, subordinadamente, seixos sub-arredondados de rochas graníticas, granodioríticas e anfibolíticas. Abaixo do nível de

cascalho mineralizado ocorre o produto de alteração do "bed rock", que é conhecido entre os garimpeiros como "lagrese" (Anexo 10.1.3).

5 - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE OURO NA REGIÃO DO TAPAJÓS

5.1 - GARIMPAGEM MANUAL

Constitui-se no método tradicional de garimpagem em praias, ilhas e depósitos marginais, com auxílio de equipamentos rudimentares.

Após a escolha de uma área com dimensões variáveis, o grupo de pessoas envolvidas no trabalho efetua a abertura com ferramentas manuais para remoção total do material estéril até atingir o horizonte mineralizado, que é, por sua vez, retirado e acumulado para lavagem posterior.

A lavagem consiste em jogar o cascalho sobre uma peneira metálica com furos de 1/2", onde a fração mais fina cai em um plano inclinado e, em seguida, sobre um plano mais longo, ambos contendo taliscas transversais, destinadas a reter os minerais pesados. Este equipamento é conhecido como "cobra fumando" (Figura 3). Em seguida há a repassagem do material e, depois, a apuração final do ouro em batélias e através de amalgamação (Martins & Pastana, 1983).

5.2 - BALSAS

Neste tipo de embarcação utiliza-se equipamentos mais apropriados, constituindo-se numa operação semi-mecanizada, em que a extração do cascalho do fundo do rio é feita por meio de bombas (chupadeiras) manuseadas por mergulhadores.

COBRA FUMANDO

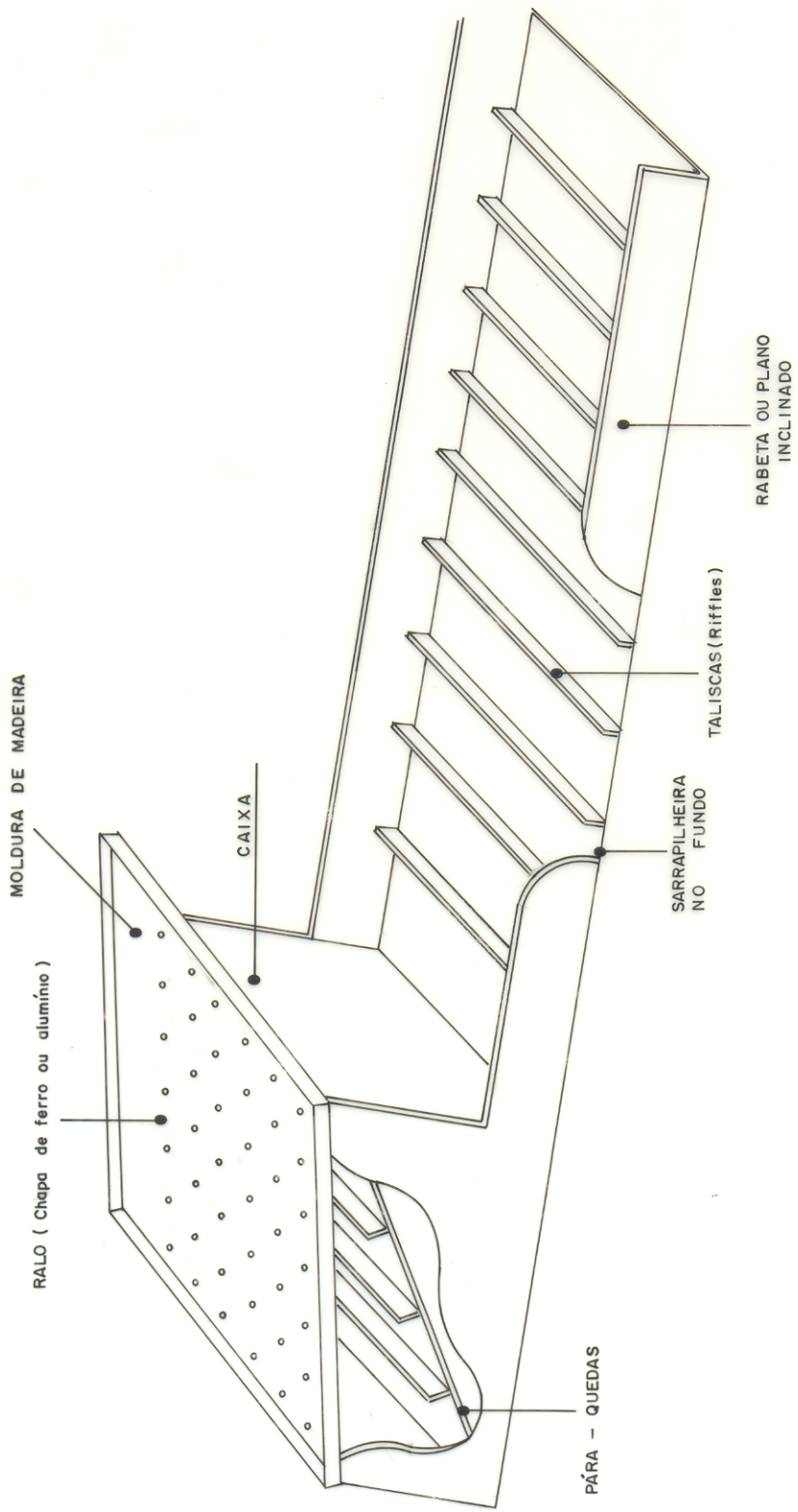


FIGURA.3 - Caixa concentradora de minério, conhecida entre os garimpeiros como " COBRA FUMANDO" (Fonte: Martins e Pastana 1983)

A balsa consta de dois botes de madeira ou dois tubos de ferro ou alumínio, de comprimento variado, unidos por pranchas de madeira, onde ficam os equipamentos. Estes, geralmente, são motores a diesel, de potência variável, acoplados a bombas de sucção.

O material do fundo do rio, com ajuda de um mergulhador, é aspirado e lançado sobre uma chapa perfurada com 1/2" de abertura. O material mais grosseiro, rejeitado, é devolvido ao rio. Em seguida, o cascalho remanescente é lançado sobre três pranchas inclinadas dotadas de taliscas transversais, onde são retidos os materiais pesados. A operação total demanda 10 a 15 horas, após o que o ouro é apurado e dividido entre o proprietário da balsa e os mergulhadores (Anexo 10.1.4).

Nas relações de trabalho, os proprietários de balsas fornecem alimentação para o grupo de mergulhadores (geralmente quatro pessoas por balsa), que auferem 40% da produção. Dependendo do volume de material mineralizado, a jornada de trabalho pode se estender até 24 horas.

5.3 - DRAGAS

Este é um equipamento de grande porte, totalmente mecanizado, que busca a extração do cascalho do fundo do rio através de potentes bombas de sucção, sem auxílio de mergulhadores das balsas. As dragas são constituídas por tubos de

ferro, com cerca de 14 metros de comprimento, unidos por pranchões de madeira, sobre os quais se colocam as bombas de sucção, acionadas por motores a diesel de até 500 HP.

O material do fundo do rio é sugado para a superfície por meio de tubos de 4 a 6 polegadas de diâmetro, e o tratamento do cascalho aurífero é semelhante ao usado nas balsas.

As dragas na extração do ouro apresentam as seguintes vantagens em relação às balsas comuns:

- a) capacidade de trabalhar em maiores profundidades;
- b) remoção mais rápida da cobertura estéril;
- c) período de lavra independente do regime do rio e
- d) emprego de guinchos para a movimentação da tubulação.

Embora o investimento inicial de uma draga seja bem mais elevado do que o de uma balsa comum, o seu custo de manutenção é menor, a equipe de trabalho é mais reduzida e o equipamento pode lavar reservas com teores mais baixos e volumes maiores.

6 - MÉTODOS DE TRABALHO

6.1 - TÉCNICAS DE CAMPO

O trabalho de campo foi executado em duas campanhas, realizadas no início dos meses de novembro de 1990 e agosto de 1991, ambas no período de seca, sendo que, na primeira observou-se uma maior intensidade da atividade garimpeira, dada pelo maior número de balsas em atuação nos rios Crepori e Marupá.

O trabalho consistiu, basicamente, na coleta de água, sedimentos de fundo, rejeito de garimpagem e na determinação do pH das águas, num segmento de, aproximadamente, 30 Km dos rios principais e de alguns pequenos afluentes destes cursos d'água. A amostragem é representativa de uma zona de garimpo intensamente explorada (Anexo 10.2.1).

Dos pontos de amostragem pré-determinados, foram tomadas duas alíquotas de água em frascos de polietileno: uma, de 100 ml, para dosagem de Hg total, que, antes de ser conduzida para o laboratório, foi tornada a 5% v/v em HNO₃ e 0.01 m/v em K₂Cr₂O₇ para sua preservação (Feldman, 1974), a outra, de 500 ml, foi filtrada com auxílio de uma bomba a vácuo e filtros de membrana de 0,45 μm, para determinação de cloreto e carbono orgânico. Uma fração de 100 ml foi separada e tratada com solução preservante para dosagem de Hg total dissolvido.

O material particulado, retido nos poros dos filtros, foi submetido, após secagem, à difratometria de raios-x, espectrometria no infravermelho, quantificação da matéria orgânica e dosagem de Hg total. Este material foi investigado,

detalhadamente, por se tratar de um parâmetro importante nos processos de transporte e mobilidade do mercúrio (Granston & Buckley, 1972).

Os sedimentos de fundo e os rejeitos nas margens dos rios foram coletados manualmente, devido à pequena espessura da lâmina d'água verificada no período de coleta das amostras. Nas estações de amostragem, na maioria das vezes, foram coletadas amostras de diferentes locais: por exemplo, amostras de níveis diferenciados, em intervalos de 20 a 30 cm; amostras superficiais, de diferentes granulometria e quantidades de minerais pesados para verificação da representatividade dos resultados e da concentração de mercúrio em função destas variáveis.

Para uma melhor caracterização dos rejeitos de garimpagem, no que tange à distribuição do Hg total, uma amostragem detalhada através de perfis transversais e longitudinais (em relação ao rio Marupá) foi realizada, numa área de, aproximadamente, 1000 metros de comprimento por 500 metros de largura. Esta área estava em plena atividade garimpeira e localiza-se às margens do rio Marupá (Anexo 10.2.1).

O pH de uma solução, atividade do íon hidrogênio, o parâmetro físico-químico indicativo da sua condição ácida, neutra ou alcalina, foi uma medida realizada diretamente nos locais de amostragem através de um pH-metro marca WTW.

6.2 - TÉCNICAS DE LABORATÓRIO

6.2.1 - Determinação de Cloreto Dissolvido na Água

O íon cloreto é um dos principais ânions das águas naturais e apresenta grande solubilidade. Ele foi determinado, diretamente, numa alíquota da solução amostra, por titulação, através do método argentométrico de Mohr (Standard Methods, 1975).

Na determinação do íon cloreto a amostra foi titulada com uma solução padrão de nitrato de prata 0,0141N até o ponto de equivalência, identificado pela mudança de coloração do indicador (cromato de potássio).

Nos cálculos das concentrações de Cl^- utilizou-se as seguintes relações:

Cálculo do Fator de AgNO_3

$$F_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot C_{\text{NaCl}} \cdot E_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{\text{AgNO}_3}}$$

onde,

F_{AgNO_3} ==> Fator da solução de nitrato de prata

V_{NaCl} ==> Volume da solução de cloreto de sódio, ml

C_{NaCl} ==> Concentração da solução de cloreto de sódio em normalidade

F_{NaCl} ==> Fator da solução de cloreto de sódio

V_{AgNO_3} ==> Volume (ml) da solução utilizada para titulação

C_{AgNO_3} ==> Concentração da solução de nitrato de prata em normalidade

Cálculo da Concentração de Cloreto na Amostra

$$M_{Cl^-} <g> = V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot F_{AgNO_3} \cdot mEqCl^-$$

$$C_{Cl^-} (mg/l) = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot F_{AgNO_3} \cdot mEqCl^- \cdot 10^6}{V. amostra (ml)}$$

$mEqCl^-$ ==> miliequivalente grama do cloreto (0.03545g)

As concentrações de cloreto expressas em mg/l foram posteriormente transformadas em molaridade (M).

6.2.2 - Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido na Água

A determinação de carbono orgânico dissolvido nas águas dos rios Crepori e Marupá foi efetuada através do método absorciométrico utilizado por Lewis & Canfield (1987).

Para avaliar a eficiência desta técnica, alíquotas das mesmas amostras foram enviadas para o professor R.G. Wetzel no Kellogg Biological Station para serem analisadas pelo método tradicional de combustão/cromatografia. A conformidade dos resultados entre os métodos foi determinante para a sua utilização neste trabalho. Esta técnica utiliza a equação $DOC = 5,03 \cdot E_{10CM} + 1,24$, que relaciona a absorbância medida no comprimento de onda de 360 nm. As leituras foram efetuadas em duplicata e os resultados são apresentados na Tabela 1.

6.2.3 - Dosagem de Mercúrio por Absorção Atômica com a Técnica do Vapor Frio

Esta técnica consiste na geração de vapor atômico de mercúrio por adição de cloreto estanhoso à solução-amostra, e o transporte do vapor obtido para uma célula de absorção posicionada no caminho ótico do instrumento de absorção atômica (Perkin-Elmer modelo 400). Nesta determinação foi utilizado o procedimento em que o vapor de mercúrio é separado por aeracção e passa apenas uma vez pela célula de absorção. Um dispositivo para geração de vapor deste metal a frio foi acoplado ao instrumento de absorção atômica (Figura 4). As condições instrumentais utilizadas foram otimizadas por Costa (1988).

Comprimento de Onda	====> 253,7 nm
Corrente da Lâmpada	====> 6 mA
Fluxo de Ar	====> Posição 10 no Rotâmetro (480 ml/min)
Fenda	====> 0.7 nm
Sensibil. do Registro	====> 5 - 20 mv
Velocidade de Corrida	====> 10 mm/min

A determinação das concentrações de Hg total nos diferentes materiais foi efetuada por meio de curva de calibração utilizando o método dos mínimos quadrados.

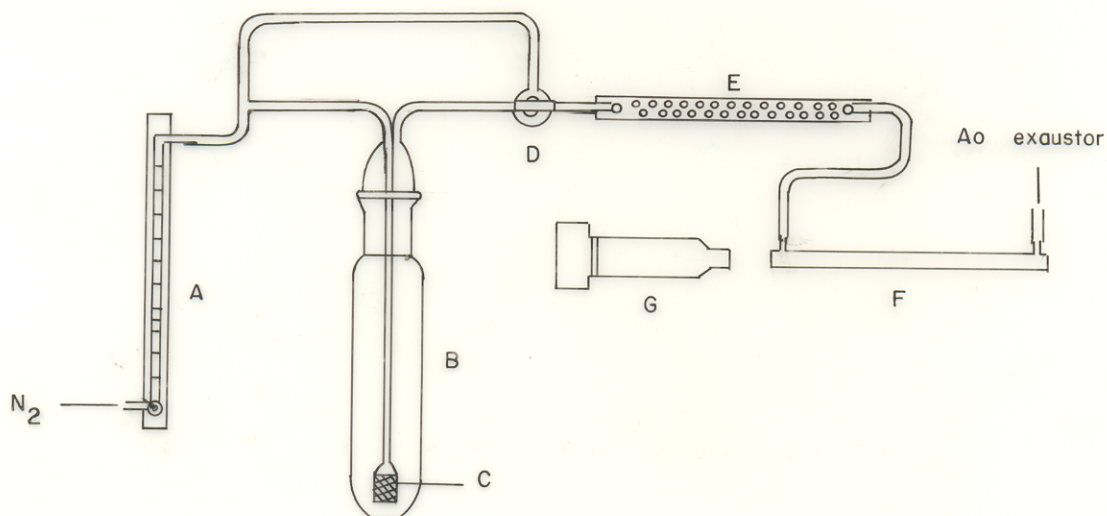
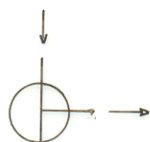


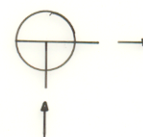
FIGURA. 4 - Arranjo esquemático da montagem utilizada na geração e medida do mercúrio por absorção atômica com a técnica do vapor frio (Fonte: Costa 1988)

- A - Medidor de fluxo (rotâmetro)
- B - Frasco de redução
- C - Borbulhador de vidro sinterizado
- D - Torneira de três vias
- E - Tubo de secagem contendo $Mg(ClO_4)_2$
- F - Células de absorção com janelas de quartzo
- G - Lâmpada de cátodo oco para mercúrio

1. Posição de limpeza da célula.



2. Posição de medida do mercúrio



6.2.4 - Determinação de Hg Total na Água

As amostras de água, previamente tratadas no campo com solução preservante, foram submetidas aos procedimentos descritos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1979) para determinação de Hg total, que serão descritos a seguir:

Inicialmente transferiu-se 10 ml da solução amostra para frascos de redução de 35 ml (em triplicata) onde, em seguida, adicionou-se 0,5 ml de H₂SO₄ e 0,3 ml de HNO₃ concentrados e agitou-se levemente.

Após esta etapa, 1 ml da solução de KMnO₄ a 6% m/v foi adicionado a cada frasco e estes deixados em repouso por 15 minutos. A seguir adicionou-se 0,6 ml de persulfato de potássio a 5% m/v e aqueceu-se os frascos em banho-maria, a 95 °C, por duas horas. Decorrido este tempo os frascos foram esfriados ao ar e aferidos a um volume de 10 ml com água destilada deionizada.

Com o objetivo de reduzir o excesso de permanganato, 0,6 ml da solução de NH₂OH.HCl/NaCl a 12% m/v foi adicionado a cada frasco, e novamente agitado. Logo em seguida, a solução perdeu sua coloração e, então, 0,5 ml de cloreto estanhoso foi adicionado e o frasco de redução conectado ao aparelho de aeração e submetido a medida.

As soluções padrões de 0,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 µgHg/l foram preparadas a partir de uma solução de trabalho de 100 µgHg/l e submetidas aos mesmos procedimentos das amostras. As condições instrumentais utilizadas foram aquelas otimizadas por Costa (1988).

6.2.5 - Dosagem de Hg Total em Sedimentos de Fundo e Rejeitos de Garimpagem

As amostras de sedimentos de fundo e rejeitos foram, inicialmente, submetidas a um tratamento físico que consistiu na secagem ao ar e peneiramento na fração menor que 80 mesh. Este intervalo foi selecionado porque ele fornece uma boa indicação sobre as eventuais anomalias existentes. Frações inferiores a esta, quando analisadas e comparadas entre si, não revelaram variações significativas nas concentrações de Hg total (Ramos & Costa 1990).

O método de digestão para determinação de Hg total utilizado nesta etapa foi o proposto por Knechtel & Fraser (1979), por se tratar de uma técnica simples, precisa, exata e demandar pouco tempo para sua execução (Costa & Coqueiro, 1988).

As etapas sequenciais de preparação das soluções padrões, decomposição e análise das amostras serão descritas em detalhe a seguir: inicialmente foi preparada uma solução estoque contendo 1000 μ gHg/ml e a 5% em HNO₃ e 0,01% em K₂Cr₂O₇. Para a obtenção de soluções com as concentrações adequadas para a utilização do método, tornou-se necessário a preparação de soluções intermediárias de 10 μ gHg/ml e 1 μ gHg/ml.

A primeira solução (10 μ gHg/ml) foi obtida a partir da diluição de 0,5 ml da solução estoque em um balão volumétrico de 50 ml com HNO₃ a 5% e K₂Cr₂O₇ a 0,01%. Através da diluição de 10 ml da solução de 10 μ gHg/ml a 100 ml, obteve-se a solução de 1

$\mu\text{gHg/ml}$. A partir desta solução foram preparados os padrões de 0,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ngHg/ml os quais foram submetidos aos mesmos procedimentos que as amostras.

Em tubos de ensaio contendo 0,1000g de V205, adicionou-se 1,000g de amostra. Em seguida, foi adicionado 10 ml de HNO_3 concentrado e os tubos colocados em cilindros de alumínio mantido na temperatura de 160 °C em uma chapa aquecedora e deixados em aquecimento por um período de 5 minutos. Decorrido este tempo, as amostras foram retiradas dos cilindros e, depois de frias, foram adicionados 15 ml de H_2SO_4 concentrado e novamente levadas a chapa aquecedora por 15 minutos. Em seguida, foram retirados os tubos de ensaio dos cilindros e as soluções amostras transferidas para balões volumétricos de 100 ml que continham cerca de 20 ml de água deionizada gelada. Foi efetivada uma média de três lavagens do resíduo por decantação e o líquido sobrenadante transferido para os respectivos balões volumétricos de 100 ml, que posteriormente foram aferidos ao volume com água deionizada.

Uma alíquota de 10 ml (em duplicata) foi transferida para frascos de redução, onde, imediatamente, adicionou-se 0,5 ml de cloreto estanhoso e o tubo conectado ao aparelho de aeração e submetido a medida.

6.2.6 - Determinação de Hg Total no Material em Suspensão

O material particulado em suspensão retido nos poros dos filtros foi submetido a análise de Hg total pelo método proposto por Knechtel & Fraser (1979). A diferença básica deste procedimento em relação a dosagem de mercúrio em sedimentos de fundo e rejeito está no peso das amostras.

O conjunto (amostra + filtro), depois de seco ao ar, foi pesado em uma balança analítica de precisão e submetido ao processo de digestão, sendo que no final da análise foi feita uma correção considerando o peso líquido das amostras para expressar os resultados em $\mu\text{gHg/g}$.

6.2.7 - Determinação de Carbono Orgânico no Material em Suspensão e Sedimento de Fundo

A quantidade de carbono orgânico no material em suspensão, sedimento de fundo e rejeito de garimpagem foi determinada através do método proposto por Gaudette & Fligt (1974).

O procedimento experimental consistiu, inicialmente, na pesagem de 0,200g de amostra que foram transferidas a um erlenmeyer de 500 ml. Em seguida, 10 ml da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1N foi adicionada ao sedimento onde os componentes foram misturados através de movimentos giratórios.

Posteriormente, foram adicionados 20 ml de H_2SO_4 concentrado à solução, e misturados através de rotação suave por um minuto para assegurar uma mistura completa dos reagentes com o sedimento

e evitar arremessá-lo sobre as paredes do frasco. Após esta etapa, a mistura foi deixada em repouso por 30 minutos. Decorrido este tempo, a solução foi diluída a um volume de 200 ml com água destilada, seguido da adição de 10 ml de H₃PO₄ 85%, 0,200 g de NaF e 15 gotas do indicador difenilamina.

A amostra foi titulada com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N. Foi feito um branco dos reagentes para o conjunto de amostras analisadas. Os resultados foram calculados pela equação (Gaudette & Fligt 1974):

$$\% \text{ CARBONO ORGÂNICO} = 10(1 - T/S) [1,0N(0,0030) (100/W)]$$

onde

T ==> Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em ml

S ==> Volume (ml) da solução ferrosa gasto na sua padronização contra 10 ml de K₂Cr₂O₇ 1,0N

1,0N ==> Normalidade do K₂Cr₂O₇

10 ==> Volume do K₂Cr₂O₇, em ml

W ==> Peso da amostra de sedimento, em gramas

6.2.8 - Determinação da Quantidade de Sólidos Totais em Suspensão (STS)

A quantificação de sólidos totais em suspensão (STS) foi efetuada a partir da filtração de 500 ml de amostra de água através de filtro de membrana de 0,45µm, auxiliado por uma bomba a vácuo. O material particulado retido nos filtros foi secado ao ar e posteriormente pesado em uma balança analítica de precisão.

A determinação dos STS foi feita utilizando-se a equação proposta por Silva (1977).

$$\text{Concentração em mg/l} = \frac{(P2 - P1)1000}{V_a}$$

onde

P2 é o peso do filtro com amostra, P1 é o peso médio do filtro e Va é o volume de amostra filtrado.

6.2.9 - Caracterização Mineralógica do Material em Suspensão

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi o método utilizado para identificação de grupos funcionais no material em suspensão, atuando como complemento da técnica de difração de raios-x na caracterização mineralógica deste material.

A técnica de identificação de grupos funcionais está relacionada às bandas de absorção características destes radicais, que aparecem em regiões bem definidas no espectro infravermelho, onde os valores das frequências de vibração e as formas dessas bandas são conhecidas. A ocorrência de bandas de absorção na região do infravermelho está relacionada a movimentos das espécies químicas ligadas entre si numa combinação, sendo, desta maneira, a absorção de radiação infravermelha dependente do aumento da energia de vibração ou de rotação associada com uma ligação covalente (Lima, 1980).

O procedimento de preparação da amostra consistiu basicamente na secagem em uma estufa por cerca de uma hora a temperatura de 160 °C, seguida da separação de 0,1 mg de amostra misturada com KBr e novamente levada à estufa. Os espectros foram obtidos na faixa de 450 a 4000 cm^{-1} , através de um espectrofotometro IR marca Perkin Elmer, modelo 1760X.

A identificação dos minerais do material suspenso nas águas dos rios investigados foi feita de acordo com a técnica do pó. Os difratogramas foram obtidos através de um equipamento para difração de raios-X, modelo PW1050 da Philips.

7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO

O tratamento estatístico dos dados geoquímicos se limitou à determinação dos parâmetros considerados de maior significado em estudos desta natureza (valores médios, máximos, mínimos, desvio padrão), à determinação do coeficiente de Pearson entre as variáveis, à construção de diagramas de dispersão para aquelas variáveis que mostraram melhor correlação linear (Toledo & Ovalle, 1985).

Os cálculos estatísticos, sobretudo para os valores de Hg total nos sedimentos e rejeitos, foram efetuados sem considerar os valores anômalos tidos como estranhos a uma distribuição aproximadamente normal.

O desvio padrão, por ser uma das medidas de dispersão mais utilizada e estar relacionada com os valores médios, foi determinado no tratamento dos resultados.

Os valores máximos estabelecidos pela legislação e citados em trabalhos especializados para concentração de mercúrio na água e sedimentos serviram de comparação para os resultados obtidos neste estudo.

7.2 - CONCENTRAÇÃO DE Hg TOTAL E AS ESPÉCIES DISSOLVIDAS NAS ÁGUAS DOS RIOS CREPORI E MARUPÁ.

Numa extensão de aproximadamente 30 km dos rios Crepori e Marupá foram coletadas 43 amostras de água e analisadas em

triplicata para as concentrações de Hg total, que revelaram flutuações de várias ordens de magnitude (Tabela 1). Este fato pode ser atribuído, parcialmente, às emissões irregulares de efluentes de garimpagem contendo mercúrio, a quantidade variável de mercúrio liberado diretamente nos cursos d'água ou por precipitação, via atmosfera, quando da queima do amálgama às margens dos rios. A distribuição deste metal nas águas dos rios Crepori e Marupá é um reflexo da intensidade diferenciada da atividade garimpeira nos trechos investigados.

A Figura 5A corresponde às concentrações de Hg total na água em diferentes estações de amostragem no rio Crepori, em direção ao rio Tapajós, nas duas campanhas de campo. A pequena variação observada nos resultados pode ser atribuída ao fato de que em direção ao rio Tapajós as frentes de garimpagem e o número de balsas diminui, sendo também menor a quantidade de mercúrio utilizado.

Ao contrário, o que ocorre no trecho dos rios Crepori-Marupá investigado é uma grande concentração de balsas atuando no leito dos rios e a ocorrência de várias frentes de garimpagem nas suas margens (Figura 5B).

Associado a estes fatores, deve-se considerar também na avaliação deste quadro, o fato dos resultados apresentados nestes diagramas corresponderem a amostras de água total, ou seja, água mais partículas em suspensão, as quais são responsáveis pela retenção e transporte de grandes quantidades de mercúrio em sistemas aquáticos.

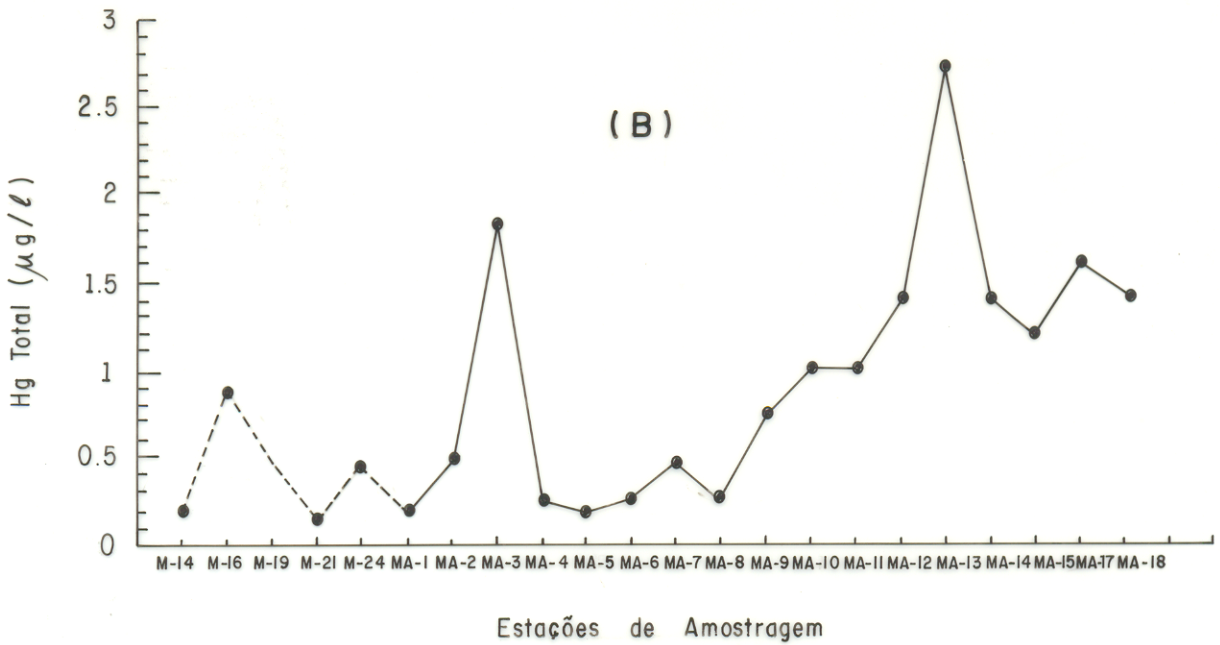
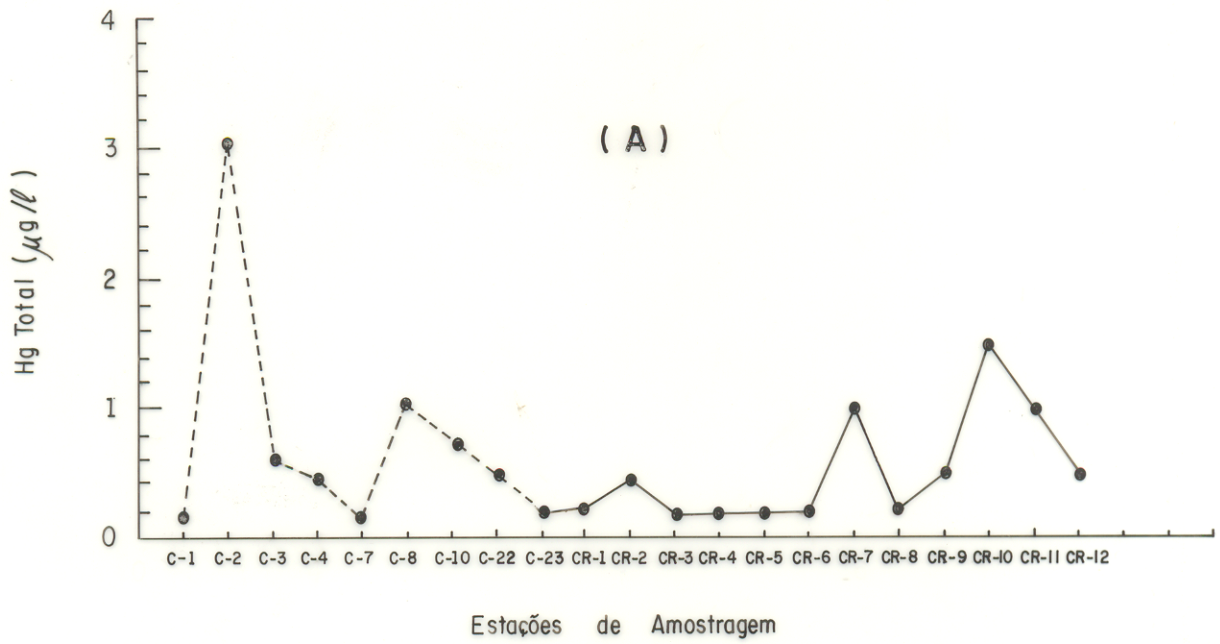


FIGURA. 5 - Distribuição do Hg nas Águas dos Rios Crepori (A) e Marupá (B).

----- 1ª CAMPANHA
 ————— 2ª CAMPANHA

Em relação aos aspectos específicos dos sistemas aquáticos, deve-se levar em consideração na avaliação destas flutuações os processos de troca de íons entre águas intersticiais e águas superficiais, que são influenciados pelas condições de pH, Eh, tipo e quantidade de complexantes, atividade biológica, salinidade e temperatura (Forstner & Wittmann, 1983).

Devido à carência de estudos experimentais sobre os processos de troca de íons e a complexidade dos fatores que compõem o sistema, é difícil se chegar a uma conclusão definitiva sobre estas variações de mercúrio na água. Entretanto, através da determinação de parâmetros como pH, carbono orgânico (dissolvido e particulado) e cloreto, obteve-se informações importantes acerca das espécies presentes e os mecanismos de transporte deste metal no sistema aquático. Um total de 21 amostras de água do rio Crepori foram analisadas e as concentrações de Hg total destas encontram-se no intervalo de <0,20 a 3,0 µg/l, com um valor médio 0,62 µgHg/l. No rio Marupá as concentrações se estendem de <0,20 a 2,70 µgHg/l, num total de 22 amostras. O valor médio estabelecido para esta amostragem foi de 0,84 µgHg/l.

As amostras C-3 (0,58 µgHg/l), C-7 (<0,20 µgHg/l), CR-10 (1,50 µgHg/l), M-16 (0,89 µgHg/l), MA-8 (0,26 µgHg/l), MA-15 (1,20 µgHg/l) e G-2 (<0,20 µgHg/l) foram coletadas de pequenos tributários dos rios Crepori e Marupá, sem indícios de atividade garimpeira. A característica mais marcante destas drenagens, observadas no campo, é a baixa concentração de partículas em

suspensão, o que lhe confere um aspecto límpido. Os valores de Hg total acima do limite de detecção do método verificados em algumas amostras podem ser atribuídos a grande capacidade de dispersão e diluição das águas dos rios Crepori e Marupá durante o período de cheias e as precipitações atmosféricas contendo mercúrio. Deve-se ressaltar que estes resultados são provenientes de análises de água que não foram submetidas à filtração.

Para se verificar a concentração de Hg dissolvido, foram selecionadas amostras, que foram filtradas em membrana de 0,45 μ m. Os resultados mostraram que a concentração de mercúrio em cerca de 80% das mesmas encontra-se abaixo do limite de detecção do método. Somente as amostras CR-10 e CR-11 apresentaram valores de 0,29 e 0,33 μ gHg/l. Este fato constitui-se num forte indicativo de que grande parte do mercúrio nestes cursos d'água está associado ao material particulado em suspensão.

Para efeito de comparação é mostrado um quadro com as concentrações de Hg total na água verificadas em outros estudos (Quadro 1). Neste quadro os valores de mercúrio em lagos serão omitidos por se tratar de um ambiente com características diferentes daquelas observadas nas drenagens estudadas.

O mercúrio em águas naturais pode existir em três estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg^0), estado mercúrico (Hg^{2+}) e estado mercurioso (Hg_2^{2+}), sendo que a natureza das espécies e sua distribuição dependerá essencialmente do pH, potencial redox, origem e concentração dos ânions que formam complexos estáveis

QUADRO 1 - Comparação dos valores de Hg total encontrados nas águas dos

Crepori e Marupá com outros estudos.

LOCAL	CONC. Hg (ug/l)	AUTOR	OBSERVAÇÕES
Rios Crepori e Marupá (PA)	<0,20 a 3,00	BRABO et al. (1991)	drenagens de áreas de garimpo na Bacia do Tapajós
Rio Madeira (RO)	0,04 a 0,46	LACERDA et al. (1987)	drenagem com atividade garimpeira
Rio Mutum - Paraná (RO)	0,20 a 8,60	PFEIFER et al. (1989)	drenagem com atividade garimpeira
Rio Paraíba do Sul (RJ)	0,04 a 0,48	PFEIFER et al. (1989)	-
Rio Jamari (RO)	<0,03	PFEIFER et al. (1989)	-
Rio La Have (Canadá)	0,03 a 0,38	CRANSTON & BUCKLEY (1972)	drenagem afetada por efluentes industriais
Rio Paraibuna (RJ)	0,19	PFEIFER et al. (1989)	-
Rio Parauapebas (PA)	0,04 a 0,74	FERNANDES et al. (1991)	drenagem na área do Projeto Carajás
Tanque dos Padres (MT)	<0,04	LACERDA (1991)	drenagem afetada por rejeitos de garimpagem
Área de Cachoeira e Cumaru (PA)	<0,20	RAMOS & COSTA (1991)	drenagens com atividade garimpeira

com Hg. Em águas bem aeradas ($E_h = 0,5 \text{ V}$) o Hg^{2+} predominará enquanto que em condições redutoras o Hg elementar pode prevalecer (Moore & Ramamoorthy, 1983).

Anfalt et al., 1968, citados por Andren & Harris (1975) estabeleceram o estado químico do mercúrio em águas naturais, utilizando os dados da constante de estabilidade de Sillen & Martell (1964). Eles mostraram que uma combinação de pH e pCl comanda a especiação deste metal em águas naturais aeradas. Segundo estes autores, as espécies mais importantes são HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgOHCl , HgCl_3^- e HgCl_4^{2-} . Além disso, seus cálculos indicaram que HgCl_2 ou $\text{Hg}(\text{OH})_2$ podem predominar em águas doces, enquanto que cerca de 80% de Hg inorgânico em águas salobras pode ocorrer como HgCl_4^{2-} .

Através do diagrama de Lockood & Chen (1973), que relaciona os valores de pH e pCl ($-\log$ da concentração de cloreto em molaridade) foi possível estabelecer as espécies estáveis de mercúrio considerando os valores de pH e íon cloreto apresentados pelas amostras de água dos rios Crepori e Marupá. A distribuição dos pontos plotados no diagrama mostrou uma uniformidade em relação à concentração de cloreto ($\text{pCl} = 4,0$) e uma pequena variação nos valores de pH (4,7 - 6,4), definindo desta maneira um campo de estabilidade que abrange as espécies $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e HgCl_2 , coerentes, portanto, com os resultados de estudo de Anfalt op cit. (Figura 6). A quantificação destas espécies, no entanto esbarra na indisponibilidade de técnicas analíticas com sensibilidade e especificidade suficientes que proporcionariam avanços significativos no entendimento de processos ambientais.

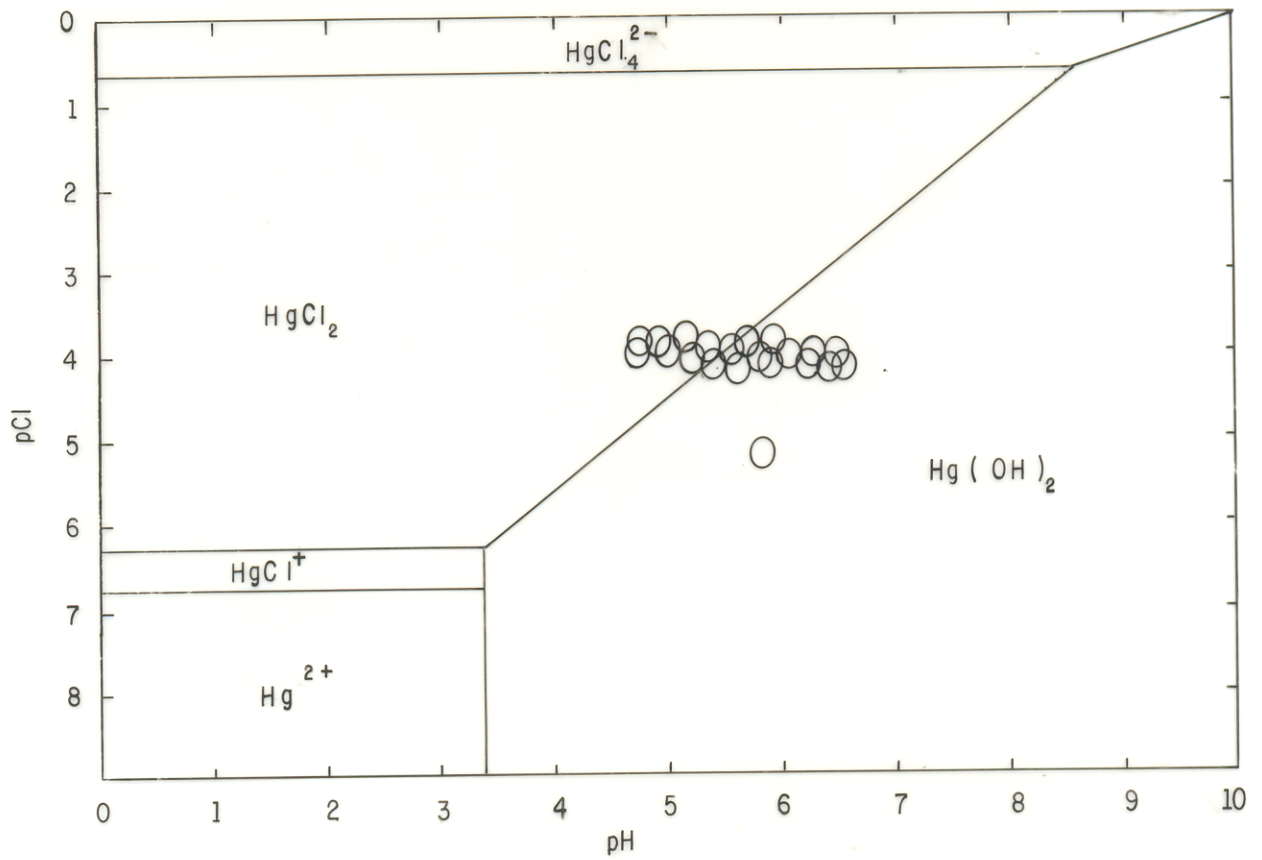


FIGURA.6 - Especiação de Hg nas águas dos rios Crepori e Marupá em função da concentração de ion cloreto e pH, com base no diagrama de Lokwood e Chen (1973)

Desta maneira, o termo "especificação" deste metal na água usado neste estudo, refere-se a sua implicação cinética, ou seja, aos processos de transformação das espécies químicas de mercúrio no ambiente aquático.

Os parâmetros investigados (pH e pCl) e o seu relacionamento com as espécies de mercúrio identificadas não descarta a possibilidade da existência de outras espécies presentes na água, como por exemplo, mercúrio associado a ligantes orgânicos ou com sólidos em suspensão. Na literatura encontram-se, frequentemente, relatos sobre a afinidade de metais pesados, de um modo geral, por substâncias orgânicas (Singer, 1977; Reuter & Perdue, 1979; Forstner & Wittman, 1983, e outros). Neste sentido, a matéria orgânica na água foi quantificada pelo método proposto por Lewis & Canfield (1977), com o objetivo de obter informações sobre a presença de eventuais espécies orgânicas de deste elemento e verificar a magnitude deste parâmetro no processo de transporte e complexação de mercúrio nas águas em estudo.

As concentrações de carbono orgânico dissolvido se estenderam de 1,41 mg/l a 1,86 mg/l, com um valor médio 1,63 mg/l. Existem poucos dados disponíveis na literatura sobre a quantidade de carbono orgânico dissolvido nas águas de rios. Em todos os estudos existentes, grande parte refere-se a sistemas aquáticos que, geralmente, são utilizados como corpos receptores de efluentes industriais, domésticos ou agrícolas; o que não se verifica nos cursos d'água em estudo. Este aspecto, associado a

outras características ambientais específicas da área, requer cuidados especiais na comparação dos resultados obtidos neste trabalho e os apresentados na literatura.

Meybeck (1982) em seu estudo apresentou valores de carbono orgânico dissolvido nas águas de uma grande quantidade de rios. Em zonas temperadas o valor médio é de 3,0 mg/l, em rios tropicais quentes a média é de 6,0 mg/l e valores inferiores a 1,0 mg/l foram verificados em alguns rios de montanha na França e na Nova Zelândia.

7.3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE A ANÁLISE DE SEDIMENTOS NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

A avaliação da contaminação por metais pesados através da análise de água, normalmente dá origem a dificuldades que podem ser atribuídas ao procedimento de amostragem, condições físico-químicas particulares das espécies investigadas, acuracidade e precisão das técnicas analíticas (Forstner & Wittman, 1983).

Desta maneira, o estabelecimento dos níveis de Hg total em sedimentos é um procedimento comum na detecção de fontes de contaminação em sistemas aquáticos. Apesar destes níveis não representarem a extensão da intoxicação, eles podem ser usados como um aspecto importante em estudos comparativos. Além do que, sob condições favoráveis, estas fontes podem ser detectadas muito tempo depois da entrada do contaminante ter ocorrido. Outro

importante aspecto com relação aos dados de sedimento é que se torna possível observar o desenvolvimento da intensidade da contaminação, através de investigações periódicas deste material.

A investigação de metais pesados em sedimentos, de um modo geral, é muito proveitosa, sob o ponto de vista analítico, uma vez que as concentrações destes elementos podem ser de 1000 a 10.000 vezes maiores que a quantidade correspondente associada a fase aquosa (Forstner & Wittman, 1983).

Neste estudo, foram coletadas um total de 115 amostras entre sedimentos de fundo e rejeitos de garimpagem. O sedimento natural, tal como foi observado nos tributários dos rios Crepori e Marupá, apresenta uma coloração escura. É constituído por material de granulacção fina e, frequentemente, contém restos de folhas e galhos de vegetação terrestre, enquanto os sedimentos coletados no leito dos rios principais mostra uma textura grossa, coloração amarelo-esbranquiçada, quantidades variáveis de minerais pesados e pouca matéria orgânica. Os rios principais apresentam assoreamento acentuado, o que traz múltiplas e complexas implicações referentes ao equilíbrio do ecossistema aquático.

Loring (1975), em seu estudo sobre a distribuição de Hg total nos sedimentos do golfo de St. Lawrence, mostrou a afinidade deste metal pela textura do sedimento e estimou que 70 a 80% do Hg total é fixado na matéria orgânica nos sedimentos.

7.4 - DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DOS RIOS GREPORI E MARUPÁ

Os resultados das análises de Hg total dos sedimentos de fundo dos rios Crepori e Marupá são comparados com valores encontrados em outros estudos (Quadro 2).

O critério estabelecido por Prater & Anderson (1977) classifica os ambientes em não poluídos (teores menores que $1,0 \mu\text{gHg/g}$) e altamente poluídos (teores maiores que $1,0 \mu\text{gHg/g}$). Alguns autores, no entanto, atribuem o valor de $0,1 \mu\text{gHg/g}$ como sendo o valor de "background" para sedimentos de fundo de áreas não contaminadas.

No rio Crepori foram coletadas e analisadas, em duplicata, 36 amostras de sedimento de fundo, das quais 36% apresentaram valores superiores a $1,0 \mu\text{gHg/g}$, caracterizando, desta maneira, um ambiente altamente poluído. Deve-se, ressaltar, no entanto, que esses valores foram verificados nas amostras da primeira campanha de campo realizada num período de estiagem (início de novembro de 1990), quando a atividade garimpeira se desenvolve de maneira intensa, tendo como consequência direta uma maior utilização de mercúrio (Tabela 2).

Na segunda campanha, a amostragem foi feita no mesmo trecho, sendo que neste período (início de agosto de 1991) as atividades de garimpagem estavam apenas reiniciando, após o final do período chuvoso. Os valores de Hg total nas amostras de sedimento sofreram uma queda abrupta em relação à primeira campanha (Figura 7A), sendo a maior parte teores de "background",

QUADRO 2 - Comparação dos valores de Hg total encontrados nos sedimentos dos rios Crepori e Marupá com outros estudos.

LOCAL	CONC. Hg (ug/g)	AUTOR	OBSERVAÇÕES
Rios Crepori e Marupá (PA)	0,05 a 1,54	BRADO et al. 1991	drenagens de áreas de garimpo na Bacia do Tapajós
Rio Madeira (RO)	0,05 a 0,28	LACERDA et al. 1987	drenagem de área de garimpo
Rio Mutum-Paraná (RO)	0,21 a 19,8	PFEIFER et al. 1989	drenagem com atividade garimpeira
Rio Paraíba do Sul (RJ)	0,38 a 0,90	PFEIFER et al. 1989	drenagem com atividade garimpeira
Rio La Have (Canadá)	0,09 a 1,06	CRANSTON & BUCKLEY (1972)	drenagem afetada por efluentes industriais
Tanque dos Padres (MT)	0,05 a 0,51	LACERDA (1991)	drenagem afetada por rejeito de garimpagem
Baía de Haifa (Israel)	0,05 a 0,98	HORNUNG et al. 1987	drenagem afetada por efluentes industriais
Rio Paranapebas (PA)	0,20 a 20,00	FERNANDES et al. 1991	drenagem na área do Projeto Carajás
Golfo de St. Lawrence (Canadá)	0,01 a 12,30	LORING (1975)	corpo hídrico afetado por efluentes industriais
Região de Paracatu (MG)	12,00	SILVA et al. 1991	valor médio em drenagens afetadas por garimpagem

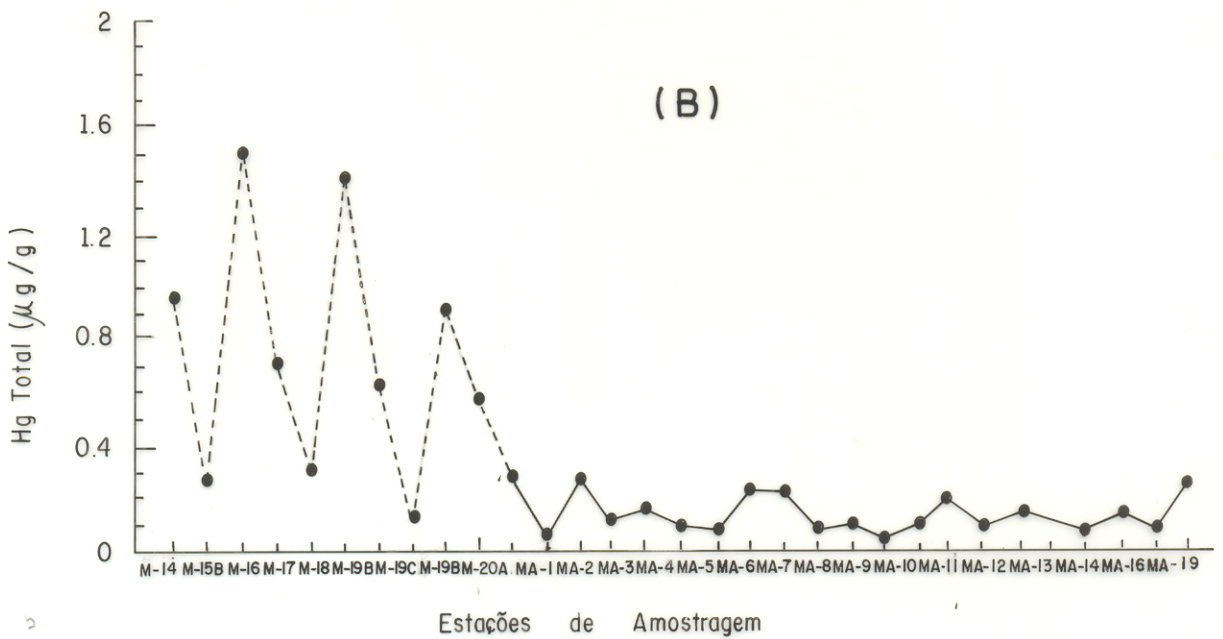
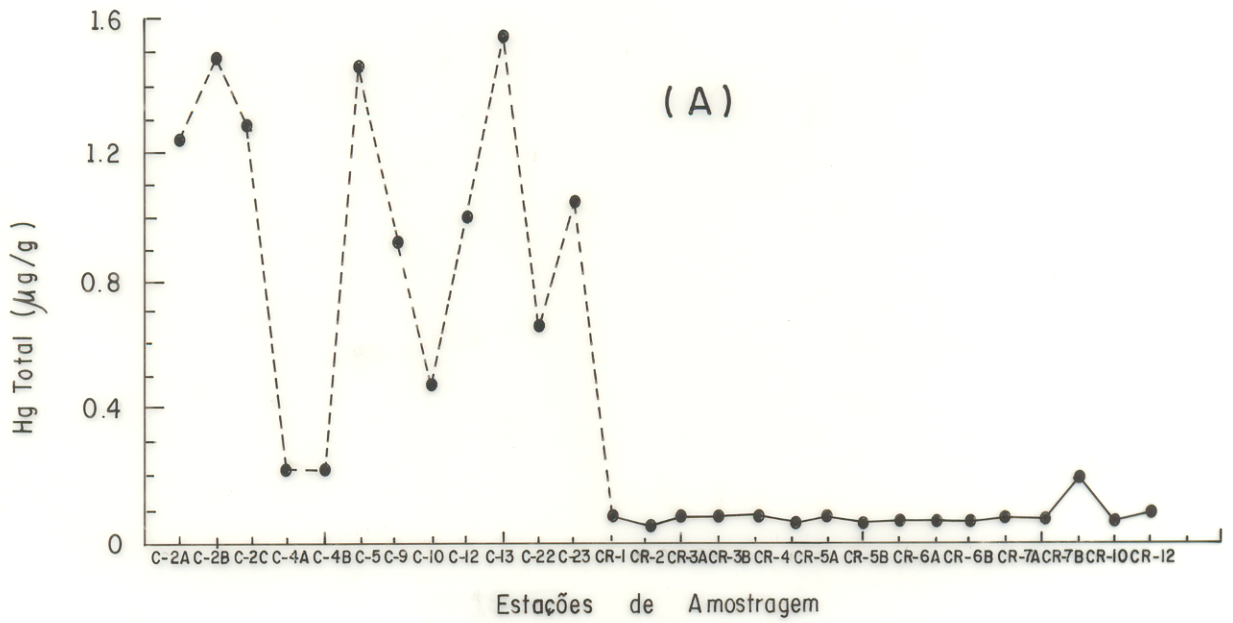


FIGURA. 7 - Distribuição do Hg nos sedimentos de fundo dos rios Crepori (A) e Marupá(B)

--- 1ª CAMPANHA
 — 2ª CAMPANHA

aproximadamente 0,1 $\mu\text{gHg/g}$. Isto sugere, que durante o período de chuvas mais intensas, os sedimentos superficiais contaminados são "lavados", e o mercúrio associado a este material é transportado para outros sítios de sedimentação.

Para o cálculo dos parâmetros estatísticos, 28 amostras do rio Crepori foram utilizadas. Amostras com valores anômalos em mercúrio não foram consideradas, por se situarem fora de um intervalo razoável à curva de distribuição normal, unimodal (Tabela 2).

As concentrações de Hg total nos sedimentos do rio Crepori se encontram entre 0,06 e 1,54 $\mu\text{gHg/g}$, com uma média de 0,45 $\mu\text{gHg/g}$. Os valores anômalos verificados nas concentrações de mercúrio nos sedimentos estão relacionados a certas particularidades dessas amostras que serão discutidas a seguir:

As amostras C-1 (38,11 $\mu\text{gHg/g}$), C-7A (11,62 $\mu\text{gHg/g}$), C-7B (16,78 $\mu\text{gHg/g}$), C-8A (3,00 $\mu\text{gHg/g}$) e C-8B (14,61 $\mu\text{gHg/g}$), correspondem a sedimento de rejeito, tomadas de montoeiros, às margens do rio Crepori, originadas em atividade garimpeira pretérita. Estas amostras correspondem a um volume de 3 litros que sofreu bateamento, para concentração de mercúrio em, aproximadamente, 200 ml. Estes valores elevados podem ser atribuídos a gotículas de Hg metálico que se concentram com minerais pesados durante o processo de bateamento.

As amostras C-11A (6,67 $\mu\text{gHg/g}$) e C-11B (15,38 $\mu\text{gHg/g}$) foram coletadas junto a um lajedo que aflora no leito do rio e funciona como uma barreira física, interceptando o transporte do material carregado em suspensão pelo rio. A granulometria fina (com

predominância da fração silte e argila) deste material pode ser apontada como um dos principais fatores responsáveis pela acumulação de mercúrio neste material.

Numa área de extração de ouro, em plena atividade, às margens do rio Crepori, denominada pelos garimpeiros de "baixão", foram coletadas as amostras C-2A (1,24 $\mu\text{gHg/g}$), C-2B (1,47 $\mu\text{gHg/g}$) e C-2C (1,25 $\mu\text{gHg/g}$), para a avaliação da variabilidade dos resultados em termos de conteúdo de Hg total. Os valores encontrados sugerem que, pelo menos nas porções superiores deste leque de sedimentação, a distribuição de mercúrio é homogênea.

Os sedimentos superficiais em ambientes aquáticos funcionam como "armadilhas" para metais traços que podem ser complexados por substâncias húmicas ou adsorvidas por inorgânicas, tais como oxí-hidróxidos metálicos (Loring, 1975).

Com o objetivo de melhor caracterizar este material, em termos da sua capacidade de retenção de mercúrio, foi quantificada a matéria orgânica nos sedimentos (Tabela 2). Para um total de 28 amostras analisadas do rio Crepori obteve-se um valor médio de 0,18% de matéria orgânica total e uma variação de 0,01 a 1,78%, valores compatíveis considerando um ambiente lótico.

Neste estudo não foi possível separar os diferentes tipos de materiais orgânicos nos sedimentos. Todavia, para a observação do comportamento da concentração de Hg total versus a matéria orgânica, foi construído um diagrama de dispersão (Figura B).

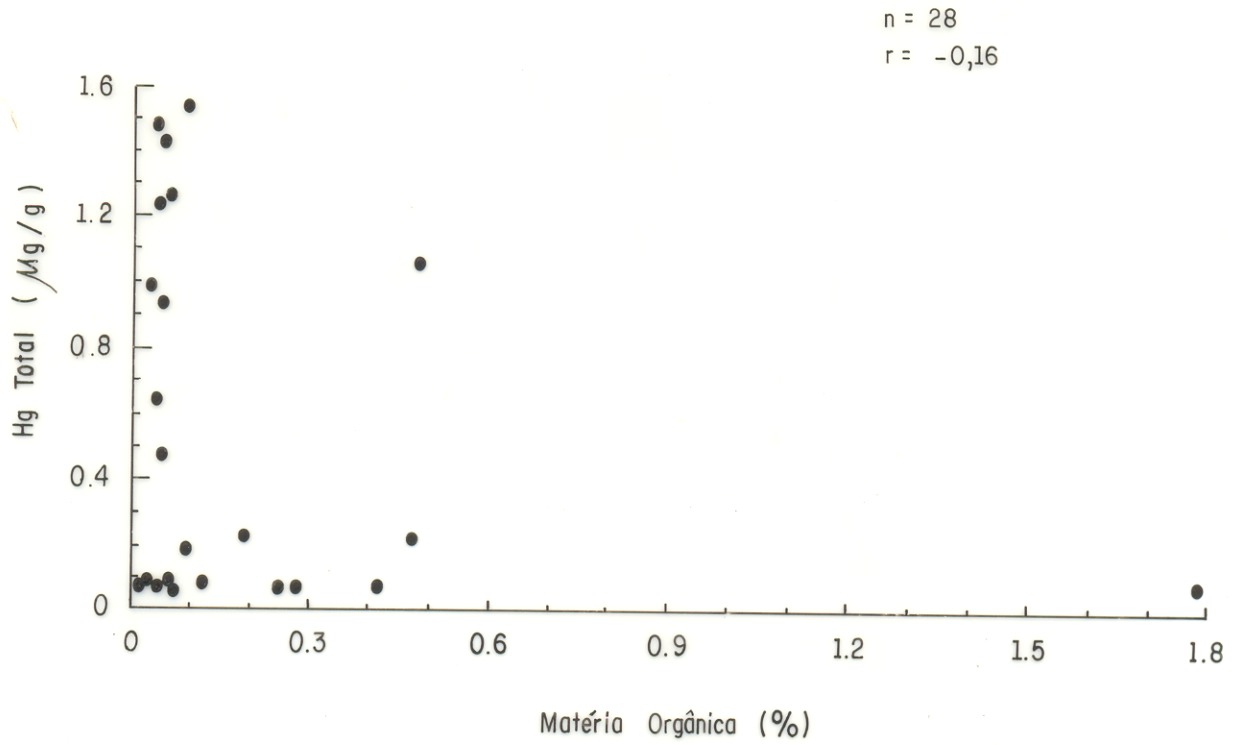


FIGURA. 8 - Diagrama de dispersão Hg total x matéria orgânica nos sedimentos de fundo do rio Crepori.

Através da disposição dos pontos plotados e o valor do coeficiente de correlação de Pearson ($r = -0,16$), podemos afirmar que não há correlação entre as duas variáveis.

Foram analisadas um total de 50 amostras de sedimento de fundo do rio Marupá, em duplicata, das quais, 14% apresentaram valores superiores a $1,0 \mu\text{gHg/g}$, sendo estas, na sua maioria, oriundas da primeira campanha.

A distribuição de Hg total nas amostras das duas campanhas mostrou um comportamento semelhante ao observado no rio Crepori, ou seja, valores mais elevados na primeira fase de campo, seguido, via de regra, por uma diminuição acentuada na concentração de Hg até atingir valores em torno de $0,1 \mu\text{gHg/g}$, que correspondem a concentração de mercúrio em sedimentos de áreas não contaminadas (Figura 7B).

As concentrações de Hg total nos sedimentos do rio Marupá estão no intervalo de $0,05$ a $1,51 \mu\text{gHg/g}$, com uma média de $0,35 \mu\text{gHg/g}$. Comparadas com aquelas verificadas no rio Crepori, não observam-se diferenças significativas (Tabela 3).

A amostra M-15A ($2,29 \mu\text{gHg/g}$) foi tomada de um montoeiro de rejeito numa área de produção ativa às margens do rio Marupá, este valor é relativamente elevado se comparado a duas outras amostras, M-15B ($0,26 \mu\text{gHg/g}$) e M-15C ($0,11 \mu\text{gHg/g}$), coletadas a alguns metros de distância da primeira. Este quadro reflete bem a heterogeneidade da distribuição deste metal nestes materiais, que é influenciada por fatores como a produção de ouro, a quantidade de Hg utilizado, o tempo de exploração da área, etc...

TABELA 3 - Concentração de Hg total e matéria orgânica nos sedimentos do Rio Marupá.

EST. DE AMOSTRAGEM (1ª CAMPANHA)	Hg (ug/g)	Mat. Org. (%)
MA-1A	0,000	0,00
MA-1B	0,000	0,00
MA-1C	0,000	0,00
MA-2A	0,000	0,00
MA-2B	0,000	0,00
MA-2C	0,000	0,00
MA-3A	0,000	0,00
MA-3B	0,000	0,00
MA-3C	0,000	0,00
MA-4A	0,000	0,00
MA-4B	0,000	0,00
MA-4C	0,000	0,00
MA-5A	0,000	0,00
MA-5B	0,000	0,00
MA-5C	0,000	0,00
MA-6A	0,000	0,00
MA-6B	0,000	0,00
MA-6C	0,000	0,00
MA-7A	0,000	0,00
MA-7B	0,000	0,00
MA-7C	0,000	0,00
MA-8A	0,000	0,00
MA-8B	0,000	0,00
MA-8C	0,000	0,00
MA-9A	0,000	0,00
MA-9B	0,000	0,00
MA-9C	0,000	0,00
MA-10A	0,000	0,00
MA-10B	0,000	0,00
MA-10C	0,000	0,00
MA-11A	0,000	0,00
MA-11B	0,000	0,00
MA-11C	0,000	0,00
MA-12A	0,000	0,00
MA-12B	0,000	0,00
MA-12C	0,000	0,00
MA-13A	0,000	0,00
MA-13B	0,000	0,00
MA-13C	0,000	0,00
MA-14A	0,000	0,00
MA-14B	0,000	0,00
MA-14C	0,000	0,00
MA-15A	0,000	0,00
MA-15B	0,000	0,00
MA-15C	0,000	0,00
MA-16A	0,000	0,00
MA-16B	0,000	0,00
MA-16C	0,000	0,00
MA-17A	0,000	0,00
MA-17B	0,000	0,00
MA-17C	0,000	0,00
MA-18A	0,000	0,00
MA-18B	0,000	0,00
MA-18C	0,000	0,00
MA-19	0,000	0,00

EST. DE AMOSTRAGEM (2ª CAMPANHA)	Hg (ug/g)	Mat. Org. (%)
MA-1A	0,000	-
MA-1B	0,000	-
MA-2A	0,000	0,14
MA-2B	0,000	-
MA-2C	0,000	-
MA-3A	0,000	-
MA-3B	0,000	-
MA-3C	0,000	-
MA-4A	0,000	-
MA-4B	0,000	-
MA-4C	0,000	-
MA-5A	0,000	0,36
MA-5B	0,000	-
MA-5C	0,000	-
MA-6A	0,000	0,14
MA-6B	0,000	-
MA-6C	0,000	-
MA-7A	0,000	-
MA-7B	0,000	-
MA-7C	0,000	-
MA-8A	0,000	-
MA-8B	0,000	-
MA-8C	0,000	-
MA-9A	0,000	-
MA-9B	0,000	-
MA-9C	0,000	-
MA-10A	0,000	-
MA-10B	0,000	-
MA-10C	0,000	-
MA-11A	0,000	-
MA-11B	0,000	-
MA-11C	0,000	-
MA-12A	0,000	0,61
MA-12B	0,000	0,19
MA-12C	0,000	0,05
MA-13A	0,000	-
MA-13B	0,000	-
MA-13C	0,000	-
MA-14A	0,000	-
MA-14B	0,000	-
MA-14C	0,000	-
MA-15A	0,000	-
MA-15B	0,000	-
MA-15C	0,000	-
MA-16A	0,000	0,09
MA-16B	0,000	0,09
MA-16C	0,000	-
MA-17A	0,000	-
MA-17B	0,000	-
MA-17C	0,000	-
MA-18A	0,000	0,21
MA-18B	0,000	-
MA-18C	0,000	-
MA-19	0,000	-

Parâmetros Estatísticos	Rio Marupá
Nº de Amostras	45
Valor Médio	0,35
Valor Mínimo	0,05
Valor Máximo	1,51
Desvio Padrão	0,45

OBS: Os valores anômalos não foram considerados

As amostras M-19A (9,92 $\mu\text{gHg/g}$), de granulaco grossa, tomada de um montoeiro de rejeito no leito do rio Marupá, e M-19B (1,42 $\mu\text{gHg/g}$), de granulaco fina, foram coletadas a poucos metros de distância uma da outra. A diferena significativa verificada entre as concentraes de Hg total destas amostras pode ser atribuída ao fato de que o mercúrio utilizado nas caixas concentradoras ("cobras fumando") durante o processo de lavagem do cascalho mineralizado se concentra com o material grosso devido a sua densidade elevada. Os rejeitos grossos são conhecidos entre os garimpeiros como "curim" enquanto os mais finos são denominados de "melechete".

A amostra M-20A (0,90 $\mu\text{gHg/g}$) foi coletada num trecho sinuoso do rio Marupá onde, aparentemente, a atividade garimpeira não se desenvolveu, tratando-se desta maneira, de um material natural. Distante cerca de 15 metros deste local, foi tomada uma amostra, M-20B (4,92 $\mu\text{gHg/g}$), de um montoeiro de rejeito. Estes resultados mostram a variabilidade das concentraes de mercúrio em materiais com características diferentes tomados a uma distância métrica.

As amostras M-21A (3,84 $\mu\text{gHg/g}$), M-21B (7,51 $\mu\text{gHg/g}$) e M-21C (0,85 $\mu\text{gHg/g}$) foram tomadas de um montoeiro de rejeito, às margens do rio Marupá, nas proximidades de uma caixa concentradora abandonada pelos garimpeiros. A heterogeneidade dos valores de mercúrio nestes materiais, que possuem características semelhantes, foram discutidas anteriormente.

A quantidade de matéria orgânica nos sedimentos do rio Marupá se encontra entre 0,04 e 1,15%, com um valor médio de 0,2%. Estes valores são próximos aos verificados no rio Crepori. Um diagrama de dispersão, contendo os dados da concentração de Hg total e matéria orgânica nos sedimentos do rio Marupá, mostra a independência dessas variáveis, o que sugere a ligação de grande parte do mercúrio com clásticos finos em suspensão, e só uma menor parte com a matéria orgânica (Figura 9).

Numa área de extração de ouro ativa, às margens do rio Marupá, conhecida como "Área do Gaúcho" foram coletadas 29 amostras de rejeito de garimpagem e feitas as determinações de Hg total. A amostragem foi executada através de perfis transversais e longitudinais, em relação ao rio Marupá, sendo que, em alguns pontos, foram realizados perfis verticais para verificarmos a zona de maior acúmulo de mercúrio.

Do total de 27 amostras analisadas, 24% apresentaram valores superiores a $1,0 \mu\text{gHg/g}$, sendo que para o conjunto de resultados obtidos não se verificou uma variabilidade significativa nas concentrações de Hg total, o que pode ser atribuído ao fato de se tratar de um material alóctone, que não apresenta diferenças texturais e composicionais marcantes (Tabela 4).

A concentração de mercúrio neste material se encontra no intervalo de 0,19 e $1,85 \mu\text{gHg/g}$, com um valor médio de $0,69 \mu\text{gHg/g}$. É possível que durante os períodos de estiagem e de chuvas mais intensas ocorram variações mais acentuadas nas concentrações de Hg, relacionadas a fatores como a produção de

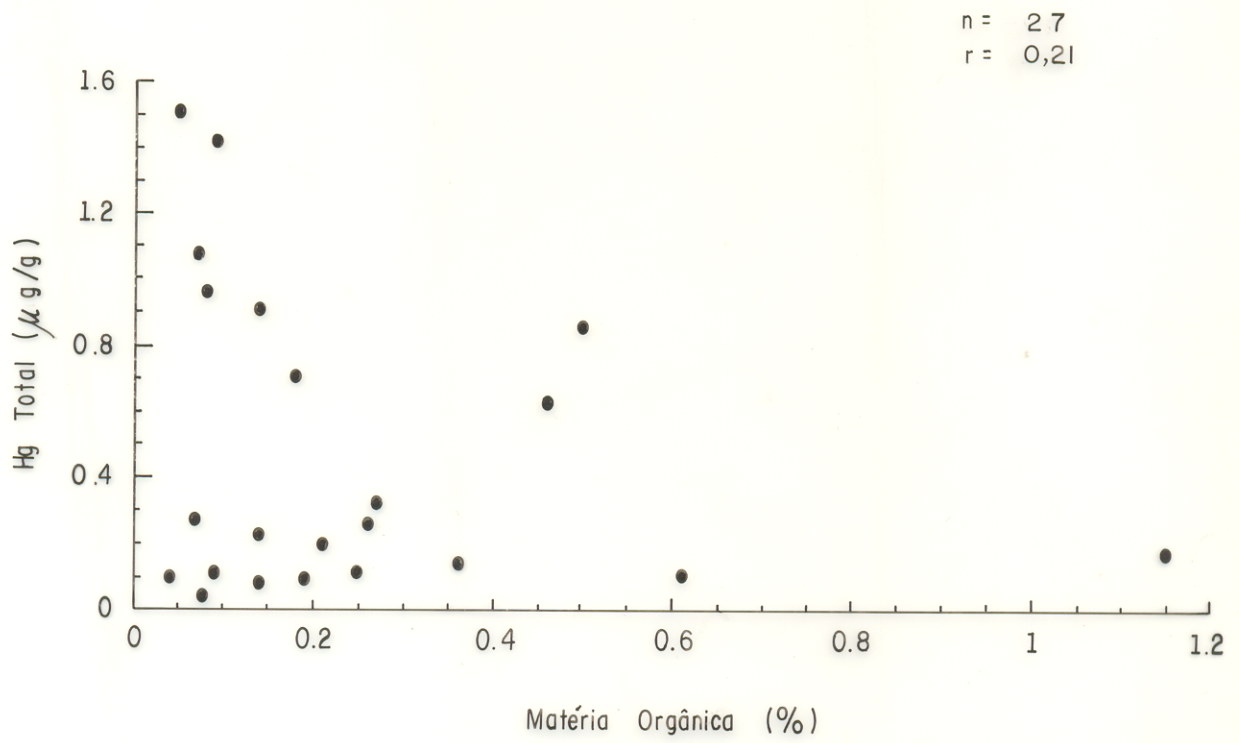


FIGURA.9 - Diagrama de dispersão Hg total x matéria orgânica nos sedimentos de fundo do rio Marupá,

TABELA 4 - Concentração de Hg total e matéria orgânica nos rejeitos de garimpagem na "Área do Gaúcho".

EST. DE AMOSTRAGEM (1ª CAMPANHA)	Hg (ug/g)	Mat. Org. (%)
G-1	0,220	0,03
G-2	0,110	-
G-3	0,110	-
G-4	0,110	0,21
G-5	0,110	-
G-6	0,110	-
G-7	0,110	0,14
G-8	0,110	-
G-9	0,110	-
G-10	0,110	-
G-11	0,110	-
G-12	0,110	-
G-13	0,110	-
G-14	0,110	-
G-15	0,110	-
G-16	0,110	-
G-17	0,110	-
G-18	0,110	-
G-19	0,110	0,30

EST. DE AMOSTRAGEM (2ª CAMPANHA)	Hg (ug/)	Mat. Org. (%)
GA-1	0,220	0,03
GA-2	0,110	-
GA-3	0,110	0,21
GA-4	0,110	-
GA-5	0,110	-
GA-6	0,110	0,14
GA-7	0,110	0,30

PARAMETROS ESTATÍSTICOS	"ÁREA DO GAÚCHO"
Nº de Amostras	27
Valor Médio	0,69
Valor Mínimo	0,19
Valor Máximo	1,85
Desvio Padrão	0,51

OBS: Os valores anômalos não foram considerados

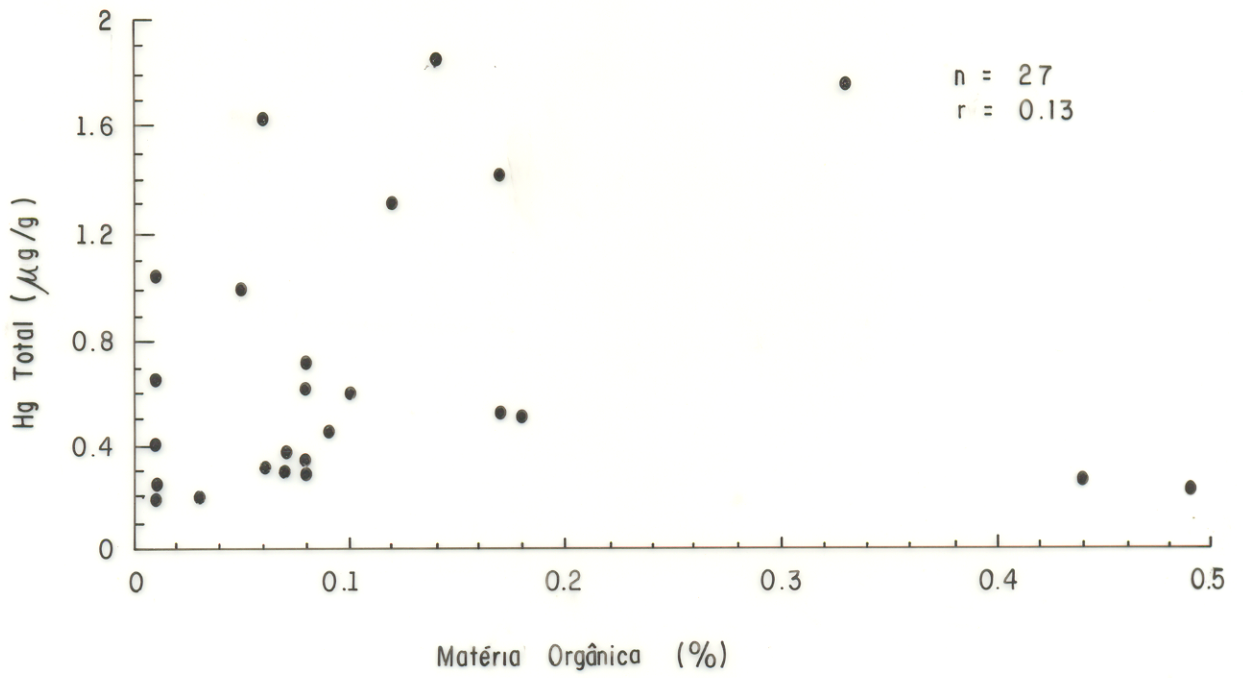


FIGURA.10 - Diagrama de dispersão Hg total x matéria orgânica nos rejeitos de garimpagem da "Área do Gaúcho."

ouro (e conseqüente variaçãõ no consumo de mercúrio) e a aspectos mais específicos como lixiviaçãõ e evaporaçãõ de mercúrio associado aos materiais nas porções mais superficiais.

Os valores de matéria orgânica neste rejeito situam-se entre 0,01 e 0,49%, com média de 0,08%. Visto que a análise desses valores, isoladamente, não fornece informações mais precisas acerca do comportamento do mercúrio, esses parâmetros foram relacionados num diagrama de dispersãõ. A distribuicãõ dos pontos plotados e o coeficiente de Pearson ($r = 0,13$) indicam a ausência de correlaçãõ entre estas variáveis (Figura 10).

7.5 - ASPECTOS TEXTURAIS E COMPOSICIONAIS DOS SEDIMENTOS E SUAS RELAÇÕES COM A CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO

A variaçãõ da concentraçãõ mercúrio nos sedimentos, em funcãõ da textura (essencialmente, a granulometria), da composicãõ e local de amostragem, foi verificada através da análise de Hg total em frações individuais, dosagem de matéria orgânica e concentraçãõ de minerais pesados.

Os intervalos escolhidos para análise foram das partículas com diâmetro inferior a 0,177 mm (<80 mesh), 0,062 mm (<250 mesh) e amostra total (Figura 11).

Observou-se que em grande parte das amostras analisadas a concentraçãõ absoluta de mercúrio de cada fraçãõ aumenta com a diminuicãõ do tamanho das partículas, sendo que as maiores quantidades ocorrem na fraçãõ menor que 0,062 mm.

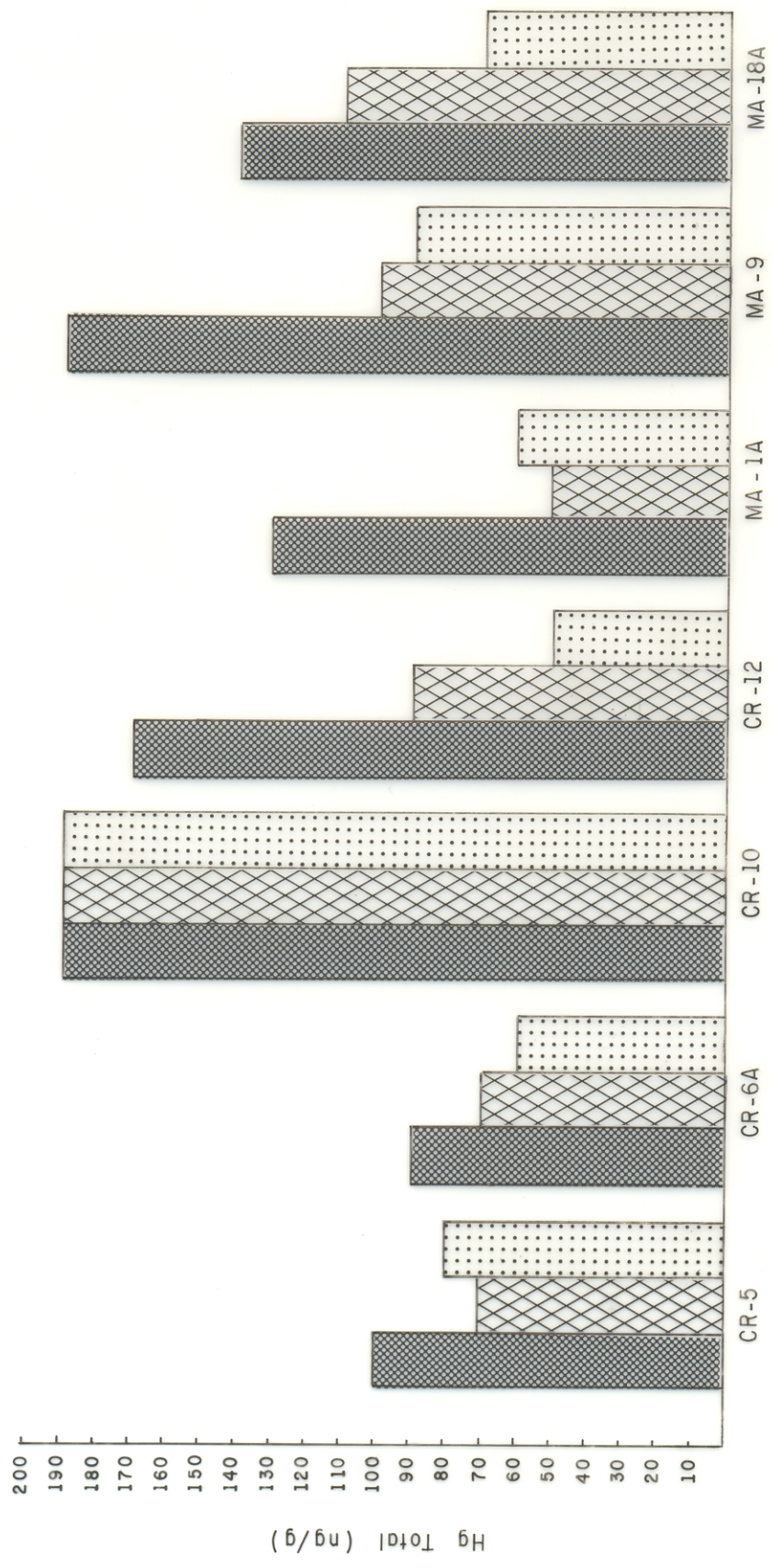


FIGURA. 11 - Variação da concentração de Hg total em duas frações granulométricas (< 80 e 250 mesh) e amostra total

- ▣ Fração < 250 mesh
- ▤ Fração < 80 mesh
- ▥ Amostra Total

A amostra total apresenta mais mercúrio, porque as gotículas de Hg metálico são mais concentradas na fração grossa. A tendência de maiores concentrações nas frações mais finas é uma característica própria de elementos iônicos, hidromórficos e fixados por adsorção.

Existe também uma variação na quantidade de Hg total em amostras de uma mesma granulometria, que pode ser atribuída a mudanças composicionais nos sedimentos, como aumento na concentração de minerais pesados (CR-5, MA-1A e MA-18A) ou da quantidade de matéria orgânica (CR-10).

A amostra CR-10 foi coletada no Igarapé Cocho, um afluente do rio Crepori que ainda mantém as suas características naturais, onde não existe evidência de atividade garimpeira pretérita. A granulometria extremamente fina e a quantidade relativamente alta de matéria orgânica podem ser apontadas como os fatores responsáveis pelo acúmulo de mercúrio nesta amostra.

Existem três possibilidades a ser consideradas para explicar as concentrações de mercúrio verificadas nos sedimentos do Igarapé Cocho: 1) o transporte de sedimentos contaminados, seguido de precipitação, durante o período das cheias; 2) o mercúrio poderia ser desissorvido na coluna d'água, transportado por esta (possivelmente ligado a partículas de granulometria fina ou complexado por substâncias dissolvidas) e depositar-se novamente sobre sedimentos de fundo e 3) o mercúrio está relacionado ao ciclo atmosférico, visto que a liberação deste metal para o ambiente em zonas de garimpo é, principalmente, via atmosfera, e que a dispersão e o tempo de residência do mercúrio

na atmosfera são afetados pela humidade relativa do ar e frequência de chuvas. Portanto, pode-se esperar valores anômalos deste elemento nas águas e sedimentos de drenagens próximas às fontes de emissão.

7.6 - MERCÚRIO TOTAL ASSOCIADO AO MATERIAL EM SUSPENSÃO

As modificações físicas mais notadas nas águas dos rios Crepori e Marupá, provocadas pelo lançamento de efluentes sólidos provenientes da garimpagem, ocorrem na diminuição da transparência e no aumento da turbidez.

Com relação às implicações destes fatores na vida aquática, deve-se destacar o impedimento da penetração dos raios solares e o soterramento de partículas orgânicas e pequenos organismos integrantes da cadeia alimentar pelo material particulado precipitado. Nas águas, que apresentam estas características, tem-se observado um prejuízo no crescimento de algas, mesmo quando outras condições são propícias para o seu desenvolvimento (Margulis, 1990).

A quantidade de material em suspensão constitui-se numa das características mais marcantes dos rios investigados. Por isso, esse parâmetro foi estudado em detalhe através da sua quantificação, da dosagem de Hg total e da matéria orgânica e da análise mineralógica por difração de raios-x e espectroscopia de absorção no infravermelho.

O menor valor de sólidos totais em suspensão verificado nos rios principais foi de 429 mg/l enquanto que o maior foi de 1863 mg/l. Esses valores, extremamente altos, devem-se essencialmente à atividade de desmonte de barrancos nas margens dos rios por jatos d'água, no processo de extração de ouro e, sobretudo, às balsas que atuam nos leitos dos rios, liberando material estéril. Este fato excepcional faz com que ocorra uma ruptura no processo natural de denudação.

A concentração de mercúrio no material em suspensão do rio Crepori mostrou uma variação de 0,21 a 1,11 $\mu\text{gHg/g}$, com um valor médio de 0,49 $\mu\text{gHg/g}$. No rio Marupá, o menor valor verificado foi de 0,49 $\mu\text{gHg/g}$ e o maior de 0,68 $\mu\text{gHg/g}$, com uma média de 0,56 $\mu\text{gHg/g}$ (Tabela 5).

A importância da determinação de mercúrio no material em suspensão reside na avaliação dos aspectos de transporte e mobilidade deste metal no ambiente aquático, pois partículas em suspensão são capazes de adsorver e trocar íons com a solução (Granston & Buckley, 1972).

O mecanismo que resulta na troca de cátions é baseada nas propriedades adsorventes de sítios aniônicos como SiOH^- , AlOH_2^- e grupos AlOH^- em minerais argilosos, grupos FeOH^- em hidróxidos de Fe e grupos OH^- em substâncias orgânicas. O balanço de cargas negativas na estrutura cristalina é um processo seletivo, o que pode explicar a adsorção preferencial de cátions específicos e a liberação de cargas equivalentes associadas a outras espécies (Forstner & Wittman, 1983).

TABELA 5 - Concentração de Hg total, sólidos totais em suspensão (STS) e matéria orgânica no material particulado em suspensão dos rios Crepori e Marupá.

EST. DE AMOSTRAGEM (1ª CAMPANHA)	Hg (ug/g)	STS (mg/l)	
C-1	0,77	471	
C-2	0,22	1825	
C-3	0,32	-	
C-4	1,11	429	
C-8	0,36	1243	
C-10	0,21	1863	
C-22	0,39	1301	
C-23	0,53	559	
M-14	0,51	1436	
M-16	-	-	
M-19	0,49	1756	
M-21	0,57	1492	
M-24	0,68	1464	
EST. DE AMOSTRAGEM (2ª CAMPANHA)	Hg (ug/g)	STS (mg/l)	Mat. Org. (%)
CR-1	0,16	580	-
CR-2	0,15	745	-
CR-5	0,14	558	1,24
CR-6	1,05	673	1,23
CR-7	0,14	666	1,23
CR-11	0,11	751	1,01
CR-12	0,11	721	1,12
MA-1	0,09	970	0,89
MA-5	0,12	1159	0,89
MA-9	0,14	842	0,78
MA-10	0,12	1034	1,46

O fenômeno de adsorção pode ocorrer somente pela atração eletrostática. Para explicar este processo, foi proposto por Parks (1967), citado por Forstner & Wittman 1983 o "modelo de dupla camada elétrica". Grim (1968), citado por Forstner & Wittman, 1983 atribui a capacidade de assimilação de cátions de minerais pesados por minerais argilosos a quebra das ligações em torno das unidades estruturais silício-alumínio. A significância deste parâmetro está relacionada a fatores como a natureza das partículas, concentração de material em suspensão, taxa de floculação e sedimentação (Cranston & Buckley, 1972).

As concentrações mais elevadas de sólidos totais em suspensão e valores maiores de pH favorecem a fixação de metais. Ao contrário, maiores concentrações de íons Cl^- dificultam a adsorção dos metais em partículas em suspensão e sedimentos de fundo (Gibbs, 1973, citado por Forstner & Wittman 1983). A avaliação destes fatores sugere que a grande quantidade de material em suspensão nos rios estudados seja o principal responsável pela retenção e transporte de mercúrio.

Os sólidos totais em suspensão (STS) são constituídos, essencialmente, por matéria orgânica coloidal detritica, bactérias e fungos, sólidos inorgânicos como oxi-hidróxidos metálicos, carbonatos, sulfetos e argilominerais (Leckie, 1986).

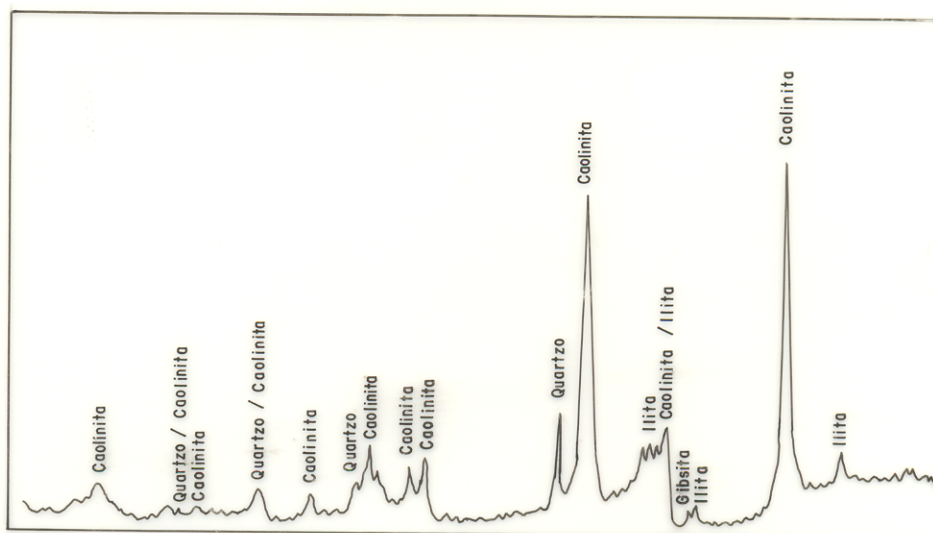
A mineralogia do material em suspensão dos rios principais foi identificada por difração de raios-x; a análise dos difratogramas revelou que caolinita, quartzo, illita e gibbsita são os constituintes mineralógicos desse material. No que se refere à análise por espectroscopia no infravermelho, na região de 3750-

3500 cm^{-1} , aparecem desdobramentos de bandas largas características do grupo OH; uma banda fraca a aproximadamente 1630 cm^{-1} ocorre relacionada ao modo de deformação OH (Nakamoto 1970); na região de 1200-800 cm^{-1} ocorre uma banda intensa de absorção relativa à ligação Si-O, um conjunto de bandas nas proximidades de 800-750, intensas; outras em aproximadamente 540 cm^{-1} são atribuídas à ligação Si-O-Al (Stubican & Roy, 1961) (Figura 12 A e B).

Metais traços dissolvidos nos sistemas aquáticos, de uma maneira geral, ao interagirem com o material particulado em suspensão podem ser adsorvidos, co-precipitados e complexados por moléculas orgânicas e ânions inorgânicos (Gibbs, 1973, citado por Forstner & Wittmann, 1983). Neste sentido, procurou-se verificar a relação existente entre a quantidade de material em suspensão e a concentração de Hg total, através de um diagrama de dispersão, onde foram lançados os pontos correspondentes às concentrações destas variáveis. A disposição dos pontos no diagrama e o coeficiente de Pearson ($r = 0,84$) indicam a presença de correlação positiva e significativa para os valores de Hg total e sólidos totais em suspensão no rio Marupá (Figura 13A).

Em relação ao rio Crepori, a distribuição dos pontos e o coeficiente de Pearson estabelecido ($r = -0,31$) revelaram a ausência de correlação positiva. Neste diagrama observa-se um "trend" incipiente relacionado ao aumento de sólidos totais em suspensão e diminuição de mercúrio, além de uma concentração de pontos no intervalo de 500 - 700 mg/g de STS e em torno de 0,1

(A)



(B)

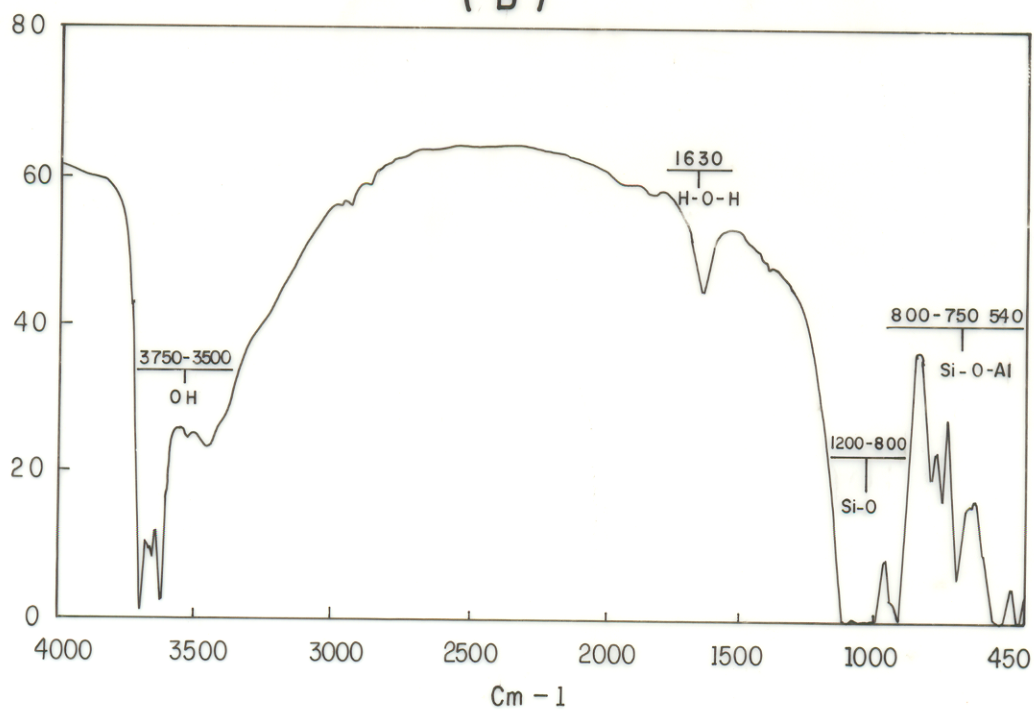


FIGURA.12 - Difratoograma representativo do material particulado em suspensão (A) e registro do infravermelho (B)

µgHg/g refletindo uma uniformidade dos resultados. Esta distribuição dos pontos caracteriza dois grupos populacionais distintos neste diagrama (Figura 13B).

A análise do diagrama confirma a atuação do material em suspensão na retenção e transporte de mercúrio em ambientes aquáticos, sendo que o acima relatado deve-se não só a maior quantidade de material particulado em suspensão no rio Marupá, e como consequência maior acúmulo de mercúrio, mas também a possíveis mudanças composicionais nos materiais suspensos nestes cursos d'água, que podem afetar a capacidade de fixar metais. O que pode também ser considerado na avaliação dessas diferenças é que pode ter ocorrido a predominância do processo de precipitação de mercúrio em relação aos mecanismos de adsorção e complexação nos diferentes trechos investigados dos rios Crepori e Marupá.

A matéria orgânica é um dos principais constituintes de sedimentos e comumente desempenha importante papel nos processos de fixação e transporte de mercúrio nos cursos d'água. Por isso esse parâmetro foi quantificado no material em suspensão.

O valor médio de carbono orgânico particulado encontrado foi de 0,6%, com uma variação de 0,4 a 0,8%. Pela aplicação do fator de conversão Mat. Org. = C.O x 1,8, Fairbridge (1972), obteve-se a concentração de matéria orgânica total, que apresentou um valor médio de 1%.

O comportamento da concentração de mercúrio diante da matéria orgânica, nos sedimentos em suspensão dos rios principais, foi representado num diagrama de dispersão. A distribuição dos valores de matéria orgânica, em torno das concentrações de Hg

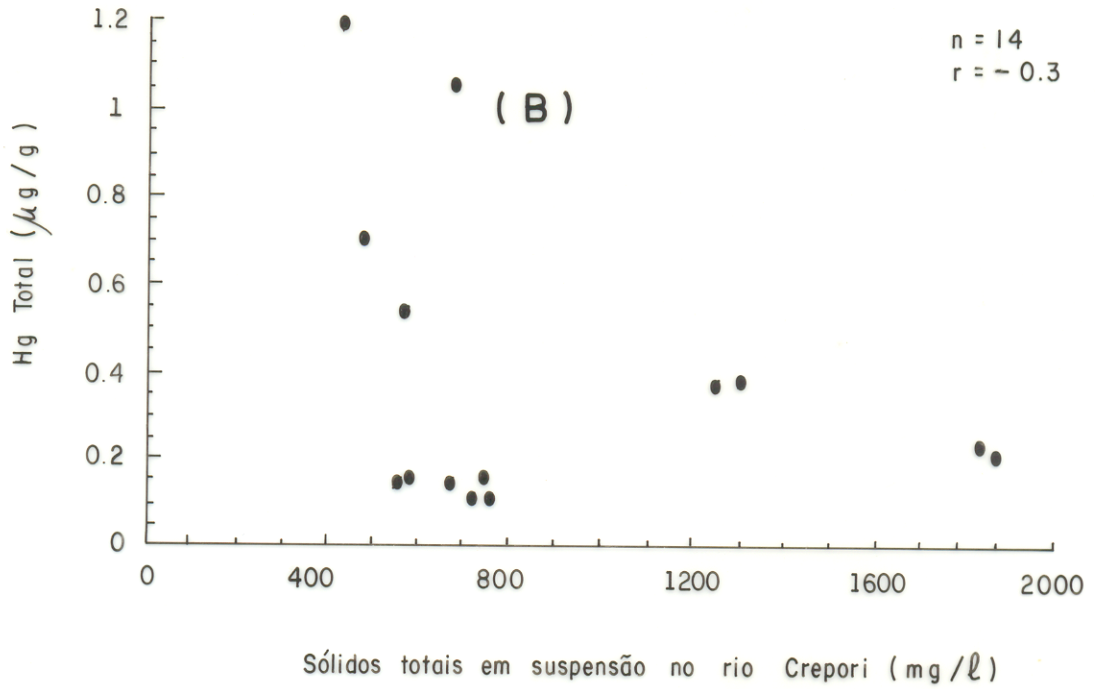
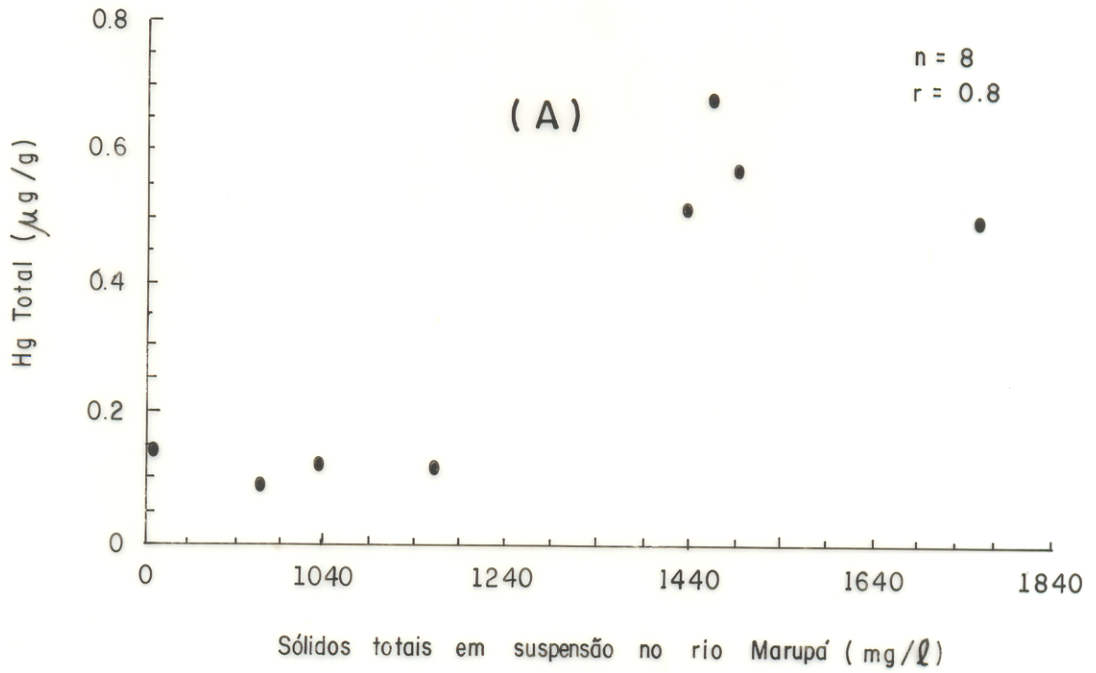


FIGURA.13 - Diagrama de dispersão Hg total x sólidos totais em suspensão nos rios Marupá (A) e Crepori (B)

total relativamente constantes, obedeceu um "trend" preferencial paralelo ao eixo das abcissas que corresponde à matéria orgânica. Esse comportamento associado ao coeficiente de correlação ($r = 0,24$) indica a ausência de correlação entre as duas (Figura 14).

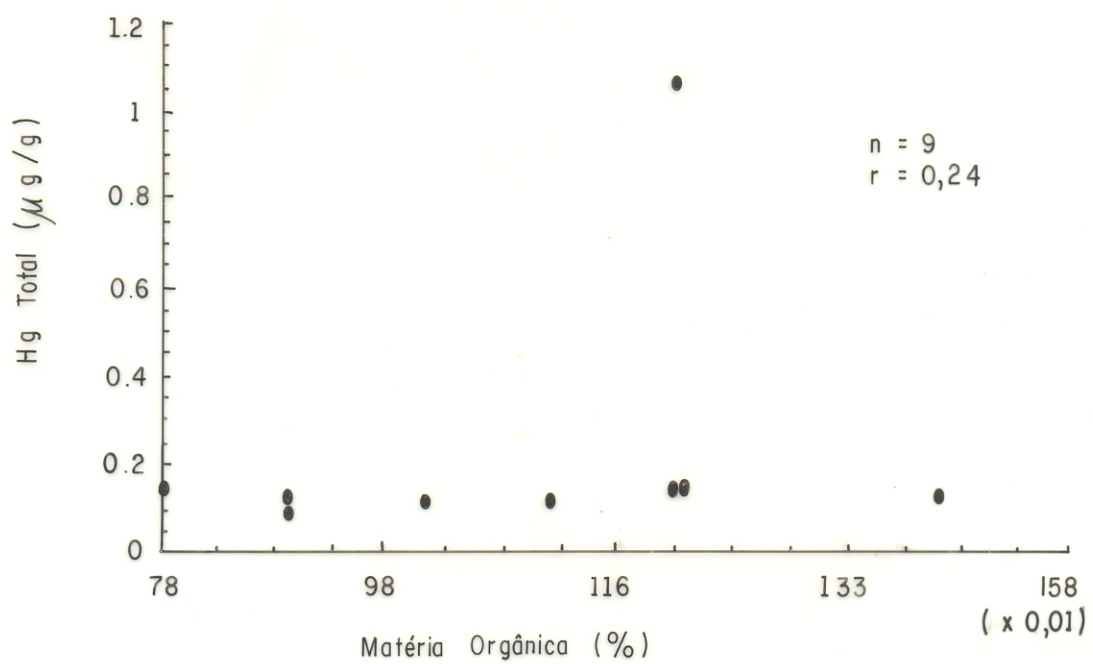


FIGURA.14 - Diagrama de dispersão Hg total x matéria orgânica no material particulado em suspensão nos rios Crepori e Marupá.

8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores médios de Hg total nas águas dos rios Grepori e Marupá, 0,62 e 0,84 µg/l, respectivamente, encontram-se acima do limite estabelecido pelo CONAMA (1986), que é de 0,2 µg/l para águas doces, e próximos aos valores máximos verificados em alguns estudos de áreas contaminadas por mercúrio (Quadro 1). Contudo, deve-se assinalar que as águas dos rios investigados neste trabalho apresentam uma quantidade elevada de material particulado, e estes resultados referem-se a amostras de água total.

A concentração de Hg dissolvido permaneceu abaixo do limite de detecção do método, na maioria das vezes, ressaltando assim a capacidade da carga sólida suspensa de reter e transportar este metal no ambiente aquático.

Os valores de Hg total verificados nos afluentes dos rios principais são atribuídos à capacidade de dispersão e diluição dessas drenagens durante o período de chuvas mais intensas e às precipitações atmosféricas contendo mercúrio, visto que existem várias fontes em potencial deste elemento às margens dos rios e nas embarcações que atuam nestas drenagens.

Os valores de pH e das concentrações de Cl^- nas águas dos rios estudados indicam, apesar das baixas concentrações de Hg dissolvido, as espécies $Hg(OH)_2$ e $HgCl_2$ como estáveis, o que é demonstrado através do diagrama de Lockwood & Chen (1973). A quantificação dessas espécies é prejudicada pela ausência de métodos analíticos adequados. A baixa concentração de carbono

orgânico dissolvido verificada nestas águas indicou a limitação desse parâmetro na complexação e transporte de mercúrio nestes cursos d'água.

O material em suspensão dos rios principais constitui-se no parâmetro responsável pelos processos de retenção e transporte de mercúrio nas drenagens, devido a sua grande concentração e sua composição química. Os valores médios de Hg total verificados neste material foram 0,45 e 0,56 µg/g nos rios Crepri e Marupá, respectivamente. Esses resultados não refletem a maior intensidade da atividade garimpeira verificada no rio Marupá durante os trabalhos de campo. A comparação dos valores de mercúrio neste material é prejudicada pela carência de resultados na literatura. A quantificação do material particulado foi feita através da equação fornecida por Silva (1977) e mostrou uma variação de 429 a 1863 mg/l. Esse parâmetro foi lançado num diagrama de dispersão, juntamente com a concentração de Hg total (Figura 13A). Para o rio Marupá, observou-se uma correlação positiva ($r=0,84$). A mineralogia do material em suspensão consiste em caolinita, quartzo, illita e gibbsita, que, associada a quantidade de matéria orgânica (média de 1%), constitui-se, com exceção do quartzo, em sítios potenciais de complexação de metais pesados. O pH controla a adsorção de metais pesados em minerais argilosos, visto que os íons H^+ competem com os primeiros na ocupação dos sítios no sistema. Os cátions metálicos são liberados completamente somente sob condições extremamente ácidas (Forstner & Wittman 1983). Desta forma, a baixa variação do pH (4,7 a 6,6), verificada nas águas dos rios investigados, indica

que o Hg associado ao material particulado não é desorvido facilmente, o que implica em transporte por grandes distâncias nestes cursos d'água.

Os sedimentos de fundo dos rios principais foram investigados. Eles são caracterizados por uma granulaco grossa, coloraco amarelo-esbranquiada, quantidade variável de minerais pesados e pouca matéria orgânica, enquanto que os sedimentos dos afluentes apresentam coloraco escura, granulaco fina, restos de folhas e galhos da vegetaco terrestre. As concentraes de Hg total nestes sedimentos variam bastante com a localizaco e o período de amostragem.

As análises dos sedimentos de fundo do rio Crepori mostraram um valor médio de 0,45 $\mu\text{gHg/g}$ enquanto que para o rio Marupá o valor médio estabelecido foi de 0,35 $\mu\text{gHg/g}$. As amostras com quantidades altamente anmalas de mercúrio não foram consideradas nos cálculos estatísticos. Estas anomalias foram verificadas, sobretudo, nas amostras coletadas na primeira campanha de campo, realizada no mês de novembro de 1991, num período de estiagem, quando a atividade garimpeira se desenvolve intensamente. A Fig.7(A e B) mostram o comportamento da concentrao de Hg total nos sedimentos de fundo dos rios principais durante as duas campanhas de campo realizadas neste estudo. Estes gráficos evidenciam que na segunda fase de amostragem, realizada no final do período chuvoso, ocorreu uma diminuico considerável nos valores de mercúrio, sendo as concentraes de "background", em torno de 0,1 $\mu\text{gHg/g}$. Isto indica que ocorreu uma "lavagem"

dos sedimentos superficiais poluídos, o que salienta a capacidade de dispersão e diluição das águas em períodos específicos do ano.

Via de regra, os valores anômalos de mercúrio verificados nos sedimentos dos rios Crepori e Marupá estão relacionados a aspectos específicos destes materiais. Amostras do rio Crepori, por exemplo, que foram concentradas por bateamento, chegam a atingir valores da ordem de 38 $\mu\text{gHg/g}$. Outras, que apresentaram uma predominância de clásticos finos (silte e argila) e concentrações de matéria orgânica relativamente elevadas, mostraram valores de até 15 $\mu\text{gHg/g}$. No rio Marupá as anomalias nas concentrações de mercúrio estão relacionadas, sobretudo, a sedimentos de rejeitos tomados no leito e nas margens desta drenagem, que alcançaram, às vezes, valores de até 10 $\mu\text{gHg/g}$.

O valor médio de matéria orgânica total verificado nos sedimentos de fundo dos rios principais da área não ultrapassou 0,2%. Os valores de Hg total e matéria orgânica foram lançados num diagrama de dispersão; a distribuição dos pontos e o coeficiente de Pearson calculado indicaram a ausência de correlação entre estas variáveis.

A análise dos sedimentos de rejeitos coletados na "Área do Gaúcho", às margens do rio Marupá, mostrou um valor médio de 0,69 $\mu\text{gHg/g}$. A concentração de Hg total nesse material mostrou uma baixa variação, e valores considerados anômalos não ocorrem com frequência. A matéria orgânica ocorre em pequena quantidade neste sedimento, não apresenta correlação com as concentrações de Hg total.

9 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, R. & STOPLER, M. 1986. Decomposition and stability studies of methylmercury in water using cold vapour atomic absorption spectrometry. Analyst, 111: 1371-1374.
- ALBERTS, J. ; SCHINDLER, J. E. ; MILLER, R. W. ; NUTTER, D.E. 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. Science, 184: 895-896.
- ANDRADE, A.F. de. 1980. Depósitos de ouro da região do Tapajós - Sucunduri. In: CONGR. BRAS. GEOL., 31, Comboriú, 1980. Anais... Comboriú, SBG. V.3, p. 1323-1334.
- ANDREN, A. W. & HARRIS, R. C. 1973. Methylmercury in estuarine sediments. Nature, 245: 256-257.
- ANDREN, A. W. & HARRIS, R. C. 1975. Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39 (9):1253-1257.
- BAKIR, F. ; DAMLUJI, S. F. ; ZAKI, L. 1973. Methylmercury poisoning on Iraq. Science, 183: 230-241.
- BASTOS, G. R. A. & CAIO, F. A. 1983. Abatimento da poluição por mercúrio. São Paulo, CETESB, 252 p.

- BATALHA, B. L. & PARLATORE, A. G. 1977. Controle de qualidade da Água para consumo humano: bases conceituais e operacionais. São Paulo, CETESB. 230 p.
- BERNHARD, F. E. ; BRINGKMAN, F. E. ; SADLER, P. J. 1986. The importance of chemical "speciation" in environments processes. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. p.
- BEZERRA, F. J. M. 1989. Estimativas de cargas de mercúrio liberadas para o meio ambiente por atividades industriais - caracterização de fontes. In: SEMINÁRIO NACIONAL RISCOS E CONSEQUÊNCIAS DO USO DE MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. Anais...Rio de Janeiro, MS/FINEP, p. 91-109.
- BISOGLI, J. J. & LAWRENCE, A. W. 1975. Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environmental. J. Water Pollut. Control Fed. 47(1):135-152.
- BRABO, E. S. ; COSTA, M. Q. da. ; RAMOS, J. F. F. 1991. Estudo preliminar da ocorrência de mercúrio nos rios Crepori e Marupá, Bacia do Tapajós (Pa). In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 3, Belém, 1991. Anais...Belém, SBG-Núcleo Norte. p.387-394.
- BRASIL. MINISTERIO DO INTERIOR. SEMA. 1977. Legislação Básica. Brasília.

- BRASIL. MINISTERIO DO INTERIOR. SEMA. 1981. Lei da Política Nacional do Meio Ambiente. Lei 6.938. Brasília.
- CONAMA. 1986. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Secretaria Especial do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº20.
- COSTA, M. Q. da. 1988. Otimização de uma montagem simples para determinação de mercúrio por absorção atômica com a técnica do vapor frio. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 6, Manaus, 1988. Anais...Manaus, Mtb/CRQ-6. p.15-20.
- COSTA, M. Q. da. & COQUEIRO, P. E. V. 1988. Avaliação de um método de decomposição química para determinação de mercúrio por absorção atômica sem chama. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 6, Manaus, 1988. Anais...Manaus, Mtb/CRQ-6, p.9-14.
- CRANSTON, R. E. & BUCKLEY, D. E. 1972. Mercury pathways in a river and estuary. Environmental Science and Technology, 6(3) :274-278.
- Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1979. Methods for chemical analysis of water and wastes. Method, 245(1):135-140.

- FAIRBRIDGE, R. W. 1972. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Science. Stroudsburg, Dowden, Hutchinson & Ross. 1320 p.
- FARGESTROM, W. & JERNELOV, A. 1972. Aspects of the quantitative ecology of mercury. Water Res., 6(10):1193-1202.
- FELDMAN, G. 1974. Preservation of dilute mercury solutions. Anal. Chem., 46(1):99-102.
- FERREIRA, R. G. H. & APPEL, L. E. 1991. Fontes e usos de mercúrio no Brasil. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq. 33 p.
- FORSTNER, U. W. & WITTMANN, G. T. W. 1983. Metal pollution in aquatic environment. 2 ed. Berlin, Springer-Verlag, 486 p.
- GAUDETTE, H. E. & FLIGT, W. R. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. Journal of Sedimentary Petrology, 44(1):245-253.
- JONASSON, I. & BOYLE, R. W. 1979. Biogeochemistry of mercury. Ottawa, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.
- KNECHTEL, J. R. & FRASER, J. L. 1979. Wet digestion for the determination of mercury in biological and environmental samples. Anal. Chem., 51(2):315-317.

- LABORÃO, J. 1990. Importação, comercialização e controle de mercúrio no país. In: SEMINÁRIO NACIONAL RISCOS E CONSEQUÊNCIAS DO USO DE MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. Anais...Rio de Janeiro. MS/FINEP, p. 141-144.
- LACERDA, L. D. ; PFEIFER, W. C. ; SILVEIRA, E. G. ; BASTOS, W. R. ; SOUZA, G. M. M. 1987. Contaminação por mercúrio na Amazônia: análise preliminar no rio Madeira, Rondônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1, Porto Alegre, 1987. Anais...Porto Alegre, SBGq. V.2, p. 165-169.
- LANDNER, L. 1971. Biochemical model for biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vitro with *Neurospora crassa*. Nature, 230:452-453.
- LECKIE, J. O. 1986. Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces. In:BERNHARD, F. E. ; BRINCKMAN, F. E. ; SADLER, P. J. 1986. The importance of chemical "speciation" in environments processes. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag. p.
- LEWIS, W. M. J. & CANFIELD, D. E. 1977. Dissolved organic carbon in some dark venezuelan waters and a revised equation for spectrophotometric determination of dissolved organic carbon. Arch. Hydrobiol., 79(4): 441-445.

- LIMA, W. N. 1980. Breves considerações sobre a aplicação da espectroscopia pelo infravermelho no estudo de minerais. In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 1, Belém, 1980. Anais... Belém, Mtb/CRQ-6, p. 51-63.
- LOCKOOD, R. A. & CHEN, K. Y. 1973. Adsorption of Hg(II) by hydrous manganese oxides. Environmental Science and Technology, 7: 1028-1034.
- LORING, D. H. 1975. Mercury in the sediments of gulf of St. Lawrence. Can. J. Earth Sci., 12:1219-1237.
- MALM, O. ; PFEIFFER, W.C. ; SOUZA, C.M.M. ; REUTER, R. 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira river basin, Brazil. AMBIO, 19(1):11-15.
- MARGULIS, S. 1990. Meio Ambiente: aspectos técnicos e econômicos. Rio de Janeiro, IPEA. 240 p.
- MARTINS, R. G. & PASTANA, J. M. N. 1983. Garimpos de ouro da região do rio Tapajós-Pa. In: BRASIL.DNPM. Garimpos do Brasil. Brasília, Divisão de Fomento da Produção Mineral. p. 91-117.
- MEYBECK, M. 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by words rivers. American Journal of Science, 282:401-450.

- MILLER, R. W. 1975. The role of humic acids in the uptake and release of mercury by freshwater sediments. Ottawa, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.
- MILLER, D. R. 1979. Mercury transport in the environment. Ottawa, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. DIVISÃO NACIONAL DE ECOLOGIA HUMANA E SAÚDE AMBIENTAL. 1989. Programa Nossa Natureza. Atenção a Saúde em Áreas de garimpo e Minas de Ouro. Brasília.
- MOORE, J. M. & RAMAMOORTHY, S. 1983. Heavy Metals in Natural Waters Applied Monitoring and Impact Assessment. New York, Springer-Verlag, 268 p.
- NAKAMOTO, K. 1970. Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds. New York, Interscience. 338 p.
- NISSENBAUM, A. & SWAINE, D. J. 1976. Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(7):809-816.

- PFEIFER, W. C. & LACERDA, L. D. 1989. Mercury inputs in the amazon region, Brazil, Environm. Technol. Lett., 9:325-330.
- PFEIFER, W. C. ; LACERDA, L. D. ; MALM, O. ; SOUZA, G. M. M. ; SILVEIRA, E. G. ; BASTOS, W. R. 1989. Mercury concentrations in inland waters of Rondonia, Amazon, Brazil. Sci. Tot. Environmenm. 87(88):233-240.
- PFEIFER, W. C. ; LACERDA, L. D. ; MALM, O. ; SOUZA, G. M. M. ; SILVEIRA, E. G. 1990. A ameaça do mercúrio nos garimpos. Ciência Hoje. 11(6):10-12.
- PRATER, B. L. & ANDERSON, M.A. 1977. A presença de mercúrio nos ecossistemas aquáticos do Estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO NACIONAL RISCOS E CONSEQUENCIAS DO USO DE MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. Anais...Rio de Janeiro. MS/FINEP, p.12-29.
- RAMOS, J. F. F. & COSTA, M. Q. da. 1990. Distribuição de mercúrio em dois garimpos do Estado do Pará. In: SEMINÁRIO NACIONAL RISCOS E CONSEQUENCIAS DO USO DE MERCÚRIO, Rio de Janeiro, 1990. Anais...Rio de Janeiro, MS/FINEP. p. 70-79.
- REUTER, J. H. & PARDUE, E. M. 1979. Importance of heavy metal organic matter interations in natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta. 41(2):325-334.

- SILVA, M.O.S.A. da. 1977. Análises físico-químicas para controle das estações de tratamento de esgotos. São Paulo, CETESB. 225p.
- SILVA, A. R. B. da. 1982. Considerações sobre as mineralizações auríferas da região do Tapajós. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1, Belém, 1982. Anais...Belém, SBG-Núcleo Norte. V.2, p.100-115.
- SILVA, A. R. B. da. 1988. Ouro do Pará: perdas técnicas, degradação ambiental e a marginalização do Estado na expansão industrial brasileira. In: CONGRESSO BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais...Belém, SBG. V.5, p. 2014-2022.
- SILVA, A. R. B. da. ; SOUZA, T. M. C. ; CORTEZ, C. M. B. 1988. Contaminação por mercúrio nos garimpos paraenses. In: CONGRESSO BRAS. GEOL., 35, Belém, 1988. Anais...Belém, SBG. V.5, p. 2023-2034.
- STANDARD METHODS: for the examination of water and wastewater. 1975. 14 ed. New York, American Public Health Association. 1193 p.
- STUBICAN, V. & ROY, R. 1961. Isomorfus substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. Amer. Miner., 46:32-51.

- TOLEDO, G. L. & OVALLE, I. I. 1985. Estatística básica. 2 ed. São Paulo, Atlas, 459 p.
- VEIGA, M. M. & FERNANDES, F. R. C. 1990. Aspectos gerais do Projeto Poconó, Rio de Janeiro. CETEM/GNPq, 50 p.
- VENTURA, L. M. ; ÁVILA, L. M. ; BARBOSA, G. V. 1975. Folha SB. 21 Tapajós-Geomorfologia. In: BRASIL.DNPM. Projeto Radam. FOLHA SB.21 Tapajós. Rio de Janeiro., V.7, p. 119-158.
- VIEIRA, L. S. & SALGADO, P. C. dos. 1987. Amazônia: seus solos e outros recursos naturais. São Paulo, Agronômica Ceres. 416 p.
- WILLES, R. F. 1979. Toxicity of organic mercury to animals. Ottawa, NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.
- WOOD, J. M. ; KENNEDY, F. S.; ROSEN, C. G. 1968. Synthesis of methyl mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. Nature, 220:452-453.
- WOOD, J. M. 1974. Biological cycle for toxic elements in the environment. Science, 183:1049-1052.

10 - ANEXOS

10.1 - FOTOGRAFIAS

10.2 - MAPA



Anexo 10.1.1 - Trecho do rio Grepori onde as rochas aflorantes no seu leito, no período de seca, dificultam a navegação.



Anexo 10.1.2 - Aspecto da localidade de "Creporizão", sede do garimpo, situada às margens do rio Crepori que mantém uma intensa atividade comercial.



Anexo 10.1.3 - Extração de ouro em um "Baixão" às margens do rio Crepori nas proximidades da "Corrutela" do Creporizão.



Anexo 10.1.4 - Balsa em operação no rio Grepori.