UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MERCÚRIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS DE
POCONÉ - MT**

Alexandre Pessoa da Silva

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-graduação em Mineralogia e Petrologia

São Paulo

1996

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MERCÚRIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS DE
POCONÉ - MT**

ALEXANDRE PESSOA DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Raphael Hypolito
Examinadores:	Prof. Dr. Adolpho José Melfi
	Prof. Dr. Marcelo Martins Seckler
	Prof. Dr. Jean Remy Guimarães
	Prof ^a Dr ^a Ana Amélia Peixoto Boischio

SÃO PAULO
1996

Dedico

**Aos meus filhos Fernando, Carmen e André, e a minha
companheira de tudo e de sempre Alice, pedindo-lhes
desculpas pelo tempo que lhes roubei do nosso convívio
para realização deste estudo.**

**Aos meus pais, Terezinha e José Raimundo, que
através da postura simples e digna perante à vida,
ensinaram-me ser perseverante na busca das verdadeiras
conquistas.**

**Ao meu sogro, Antonio Tufik Naseri, homenagem
póstuma, e a minha sogra Isa Rodrigues, que me confiaram
os entes que mais amavam.**

**A meus irmãos, Fred, Célia, Rico, Tuca e Caluca, como
mais uma prova de carinho.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Raphael Hypolito pela paciência que demonstrou e, principalmente, pela orientação e apoio em momentos difíceis sem os quais a realização deste estudo não seria possível.

Agradeço ao Prof. Dr. José Vicente Valarelli que acreditou na minha capacidade, convencendo-me a realizar este estudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto C. Villas Boas que nos confiou a primeira coordenação de estudos ambientais no Pantanal mato-grossense, propiciando a idealização das questões centrais do presente estudo, bem como pelos inúmeros gestos de apoio em momentos da escolha entre os estudos e a sobrevivência.

Agradeço ao CETEM/CNPq e, mais uma vez, em especial ao Prof. Dr. Roberto Villas Boas, que me permitiu utilizar as instalações laboratoriais da instituição para os procedimentos analíticos.

Agradeço ao Prof. Dr. Edinaldo Castro e Silva e ao Químico Lázaro José de Oliveira pela colaboração nos trabalhos analíticos, principalmente os relacionados ao córrego Tanque dos Padres.

Agradeço ao meu amigo, o Químico Luíz Roberto Martins Pedroso pela participação fundamental na operacionalização dos procedimentos analíticos que resultaram no desenvolvimento do kit colorimétrico de campo para mercúrio em sedimentos.

III

Agradeço ao Biólogo Wanderley Bastos (análises) e ao Geólogo Antônio José Lopes de Andrade Ramos (amostragem) a participação no desenvolvimento da nova metodologia de amostragem de material particulado, ferramenta metodológica importante no presente trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Rainer Schultz Güttler pela transcrição do resumo para o idioma inglês.

Agradeço ao companheiro Dr. Marcelo Mariz da Veiga pela troca de idéias e informações muito valiosas na elaboração deste estudo.

Agradeço aos amigos Dr. Volney Câmara e Dr. Luiz Augusto Galvão, médicos epidemiologistas que muito ajudaram na discussão multidisciplinar durante os estudos realizados.

Agradeço aos geólogos Gersino Domingos da Silva e Antônio Andrade Ramos pela ajuda nas campanhas de amostragem.

Agradeço ao companheiro e amigo Jeziel Seluque pelo apoio moral durante todo o período da elaboração destes estudos.

OBJETIVOS

Estudar, utilizando novas metodologias de amostragem e de determinação analítica, o comportamento do mercúrio nos compartimentos abióticos de ambientes aquáticos tropicais, com relevância para aspectos de mecanismos de transporte em águas e sedimentos de áreas do Pantanal mato-grossense no Município de Poconé-MT impactados pelas atividades de garimpagem de ouro.

RESUMO

Buscando dimensionar a participação do transporte aquático na contaminação ambiental foram realizados, no período entre 1989 e 1994, ensaios com sedimentos e determinados os teores de mercúrio total nos compartimentos ambientais água, sedimentos e material particulado em suspensão das drenagens diretamente impactadas pelas atividades garimpeiras, no município de Poconé.

Além do rio Bento Gomes, foram investigados seus principais afluentes que drenam o Município de Poconé, representando ambientes diretamente impactados e vias de transporte do poluente para o Pantanal.

Neste trabalho foi desenvolvido um dispositivo que permitiu detecção e determinação de mercúrio total em solos e sedimentos com teores de 0,1 a 100 ppm.

O processo consiste essencialmente em volatilizá-lo da amostra através de aquecimento, na sua absorção em solução ácida oxidante, seguida de sua extração com solução de ditizona em solventes orgânicos e na determinação de seu teor por comparação colorimétrica dos ditizonatos formados com padrões.

Através desta nova metodologia, foram analisadas amostras de sedimentos do córrego Tanque dos Padres, o que permitiu detectar a existência de focos de contaminação onde a concentração de mercúrio total nos sedimentos chega a 34 ppm.

Ensaio realizados com amostras de sedimentos coletados em áreas sob influência direta das emissões de rejeitos, com baixa concentração de matéria orgânica e enriquecida em óxidos de ferro, e em áreas de domínio do Pantanal, ricas em matéria orgânica, apresentaram adsorção superior a 99% do mercúrio na forma iônica.

Em amostras de água brutas a concentração de mercúrio total apresentou valores entre 120 ng/L no rio Bento Gomes, na estiagem e 1.342 ng/L no córrego Piraputanga, no período das chuvas.

Os teores de mercúrio total nas amostras de material particulado em suspensão oscilaram entre 55 e 1.425 ppb, sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras coletadas no período das chuvas nos córregos Piranema e Piraputanga.

Os teores de Hg total nas amostras de sedimentos analisadas variaram entre 92 e 880 ppb, sendo as maiores concentrações determinadas nas amostras coletadas nos córregos Piraputanga (880 ppb) e Piranema (840 ppb) que apresentaram teores de matéria orgânica de 3,32% e 2,85%, respectivamente. Nos sedimentos o mercúrio se concentra nas frações granulométricas mais finas, menor que 250 μ . Na fração granulométrica até 3 μ o mercúrio total apresenta concentrações superiores em mais de 10 vezes a sua concentração na fração granulométrica entre 250 e 1.000 μ .

Os estudos assinalaram a baixa mobilidade do mercúrio metálico, emitido juntamente com os rejeitos de amalgamação. Por outro lado, principalmente na época das fortes chuvas, o material particulado torna-se uma eficiente via de transporte para o mercúrio iônico depositado nas camadas mais superficiais dos solos.

ABSTRACT

To estimate the participation of water transport on the overall environmental pollution, tests have been performed between 1989 and 1994 on sediments. Furthermore, the concentration of mercury in the waters, the sediments and the suspended matter of rivers directly influenced by gold small miners (garimpos) at the Poconé township in Mato Grosso have been determined. Not only the main river Bento Gomes, but all the sidearms have also been investigated to cover the whole region of direct contamination and all ways of transport of this polluting material on his way to the Pantanal swamps.

A process has been developed to determine total Hg levels of soils and sediments in the range of 0.1 to 100 ppm.

By means of heating, Hg is volatilized from the sample, absorbed by oxidizing acid solutions and extracted with dithizon-solutions in organic solvents. The concentrations of the Hg-salts of dithizon have been determined by classical colorimetric procedures.

By means of this method, sediments of the sideriver "Tanque dos Padres" revealed local high levels of contamination reaching 34 ppm in sediments.

Analyses of sediments collected in regions of direct influence of the polluting small mining activities showed absorption of mercury in ionic form mainly enriched in iron oxide or with high organic matter but influenced by the hydrological Pantanal swamp system.

Water samples collected during the dry season showed about 120 mg/l (Bento Gomes river) and 1343 mg/l during the rainy season (Piraputanga river).

The mercury concentrations of the suspended matter, directly correlated with the content of organic matter, reached 55 to 1425 ppb. The high values have been determined during the rainy season in the rivers Piranema and Piraputanga.

The concentration of Hg in the sediments analysed showed levels of 92 to 880 ppb. The higher values typical for the rivers Piraputanga (880 ppb) and Piranema (840 ppb). These two rivers showed 3.32% and 2.85% of organic material respectively.

VIII

In the sediments, the mercury is concentrated in the sieve fraction smaller than 250μ , whereby one finds up to 10 times higher concentrations at sizes of 3μ composed with the amount in the fraction from 250 to 1000μ .

These studies showed a low mobility of Hg in its elementary form produced and distributed by the process of amalgamation. On the other hand, and especially during the rainy season, the suspended matter in rivers provides an efficient way of transport of Hg in ionic form absorbed in the uppermost levels of soils.

ÍNDICE

I	Introdução	1
I.1.	Garimpos de ouro no Brasil	5
I.2.	Mercúrio: usos e ciclos naturais	8
I.3.	Interação do mercúrio com a biota - contaminação humana	22
I.4.	Contaminação ambiental pelo mercúrio nas áreas de garimpos	24
II.	Área de Estudos	30
II.1.	Descrição dos pontos de amostragem	35
	Procedimentos de amostragem	40
III.1.	Águas e material particulado em suspensão	41
III.2.	Sedimentos	42
III.3.	Perfis de sedimentos	43
III.4.	Banco de rejeitos do Tanque dos Padres	43
IV.	Metodologia Analítica	45
IV.1.	Parâmetros físico-químicos	46
IV.2.	Constituintes químicos em amostras de águas	47
IV.3.	Proposição de novo procedimento analítico de campo para determinação de mercúrio em sedimentos	47
V.	Trabalhos experimentais	61
V.1.	Estudos experimentais utilizando mercúrio na forma iônica	62
VI.	Dados de Campo	71
VI.1.	Parâmetros físico-químicos	76
VI.2.	Focos de concentração de mercúrio no córrego Tanque dos Padres determinados com o kit colorimétrico	76
VI.3.	Mercúrio total nas amostras de águas das drenagens estudadas	79
VI.4.	Mercúrio total e matéria orgânica - Material particulado em suspensão (MPS)	83
VI.5.	Mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de sedimentos	85
VI.6.	Distribuição do mercúrio nas frações granulométricas dos sedimentos das drenagens estudadas	88
VII.	Conclusões	96
VIII.	Bibliografia	104

TABELAS

Tabela	Descrição	pág.
1	Extração de ouro (Kg) nos principais municípios produtores de ouro no Estado de Mato Grosso no período 1990-1994. METAMAT (1995)	4
2	Constantes de equilíbrio de algumas espécies mercuriais. Stumm e Morgan, 1981	15
3	Determinação de Hg total em amostras de sedimentos por espectrofotometria de absorção atômica, técnica de vapor à frio (CVAAS) e pelo kit colorimétrico proposto (teores em ppm)	59
4	Resultados das análises químicas das amostras de sedimentos de superfície nos pontos de amostragem CP-02 e CP-03	63
5	Resultados das análises químicas dos experimentos com amostras de sedimentos dos pontos CP-02 e CP-03 em pH 3,0	64
6	Resultados das análises químicas dos experimentos com amostras de sedimentos dos pontos CP-02 e CP-03 em pH 6,0	65
7	Tabela 7: Sistema Hg/Sedimento/H ₂ O - regime de repouso. pH _{inicial} =7,0. Variação da concentração de Hg na solução	68
8	Resultados analíticos ao final dos ensaios no sistema Hg/Sedimento/H ₂ O - regime de repouso - pH _{inicial} =7,0.	68
9	Resultados dos parâmetros físico-químicos das drenagens estudadas	72
10	Constituintes químicos nas águas das drenagens estudadas	75
11	Resultados das análises químicas de mercúrio total nos focos em amostras de sedimentos de superfície ao longo do córrego Tanque dos Padres	79
12	Mercúrio total em amostras de água bruta e filtrada das drenagens estudadas (períodos de estiagem e chuvas)	80
13	Mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de material particulado em suspensão (MPS) das drenagens estudadas (períodos de estiagem e de chuvas).	83
14	Análise química de mercúrio total e de matéria orgânica nas amostras de sedimentos das drenagens estudadas	86
15	Mercúrio total nas frações granulométricas dos sedimentos das drenagens estudadas	87
16	Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do rio Bento Gomes	89
17	Distribuição de mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Fundo	90
18	Distribuição de mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Piranema	92
19	Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Piraputanga	92
20	Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Tanque dos Padres	94

FIGURAS

Figura	Descrição	pág.
1	Fluxograma de uma usina de concentração de ouro em Poconé (CETEM/CNPq, 1989)	5
2	Distribuição de mercúrio total nos solos superficiais nas proximidades do ponto de queima, Garimpo Piririma, Itaituba-PA. CETEM/CNPq-1995	26
3	Pluviometria média (mm) no Município de Poconé na década de 80. EMPAER-MT, 1994	32
4	Mapa do Município de Poconé com drenagens contempladas neste estudo, seus respectivos pontos de amostragens e os principais garimpos existentes na área de estudos na área de estudos segundo levantamento realizado pela FEMA/METAMAT (1986)	34
5	Seqüência analítica do novo procedimento colorimétrico de campo para determinação de mercúrio total em sedimentos	60
6	Adsorção de mercúrio iônico (%) pelas amostras de sedimentos dos pontos de amostragem CP-02 e CP-03. pH=6,0	65
7	Sistema Hg/Sedimento/H ₂ O - regime em repouso - pH=7,0	67
8	Sistema Hg/Sedimento/H ₂ O - regime em repouso - pH=7,0. Variação de concentração de Hg (ppm) na solução	69
9	Focos de contaminação de mercúrio no córrego Tanque dos Padres detectados pelo kit colorimétrico	77
10	Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do rio Bento Gomes	89
11	Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Fundo	90
12	Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Piranema	92
13	Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Piraputanga	93
14	Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Tanque dos Padres	94

I. INTRODUÇÃO

No Brasil, a forma injusta da distribuição da riqueza produzida é um complicador adicional à compatibilização do crescimento econômico e da carência material de grande parte da população com a preservação ambiental. Esta contradição resulta na proposição de dois modelos excludentes de desenvolvimento. O primeiro, ainda não bem delineado, busca um desenvolvimento sustentado, ecológico, no qual a atividade econômica deve obedecer à taxa de reposição assinalada pela natureza, decorrendo em uma oferta de bens materiais ditada pelo respeito ao ciclo vital. O outro modelo aposta num crescimento ilimitado, continuação de uma prática secular desde os tempos coloniais, no qual os aspectos ambientais somente agora começam a ser incluídos como mais uma das diversas questões técnicas.

Neste contexto, em ecossistemas como a região amazônica e o Pantanal, a avaliação dos impactos ambientais se reveste de contornos polêmicos quando se analisa a atividade da pequena mineração de ouro (garimpos) nestas regiões.

Dentre os impactos ambientais causados pelo garimpo, a poluição química decorrente da utilização do mercúrio tem merecido destaque especial. O temor à poluição pelo mercúrio se justifica pelas diversas tragédias causadas pelo uso indevido deste poluente em Minamata e Niigata, no Japão, e no Iraque, nas décadas de 50, 60 e 70. (Wood 1971; D'Itri & D'Itri 1977).

Também no Brasil várias ocorrências de contaminação por mercúrio têm sido notificadas a partir dos anos 70. Segundo resenha elaborada por Esink et alii (1988), em 1975, a contínua emissão de mercúrio na enseada dos Tainheiros, na Bahia, contaminou peixes e crustáceos da região. A contaminação do rio Botafogo, em Pernambuco, provocada pelos efluentes da Companhia Igarassú contaminou os

compartimentos ambientais daquele rio, bem como o estuário e o canal de Santa Cruz. Em 1976, um derramamento de grande porte de lixívia negra, oriundo da Indústria Champion Papel e Celulose contaminou o rio Mogi-Guaçu, em São Paulo, ocasionando forte contaminação da biota.

Os garimpos de ouro representam atualmente a maior fonte de emissão de mercúrio antropogênico para os ambientes no Brasil. Pfeiffer e Lacerda (1988), assinalaram que essas atividades têm utilizado o mercúrio de forma intensa na extração do ouro, sendo responsável por emissões de mercúrio superiores a 100 toneladas anuais.

Estes dados são concordantes com as projeções de Ferreira & Appel (1991) de consumo de mercúrio pelo garimpo, levantadas a partir das importações e dos usos em outras atividades. Assim, por exemplo, para 1991, esses pesquisadores verificaram que, para um total de 337 toneladas de mercúrio importadas, 168 toneladas foram utilizadas pelo garimpo, parcela esta importada oficialmente e comercializada de modo informal.

O mercúrio se apresenta como um elemento indispensável para a extração do ouro fino. O ouro em contato com o mercúrio metálico é capaz de formar uma série de amálgamas. A amalgamação é geralmente aplicada a concentrados gravíticos provenientes de aluviões ou de minérios primários onde o ouro encontra-se livre. A formação do amálgama está condicionada principalmente à limpeza da superfície do ouro, consistência das gotas de mercúrio e efetividade do contato ouro-mercúrio. Humble (1988) elaborou um detalhado manual para uma amalgamação precisa e segura.

Levando em conta o *fator de emissão* (relação entre mercúrio utilizado e quantidade de ouro produzida, em Kg) de aproximadamente

1:1 (Pfeiffer & Lacerda, 1988; CETEM/CNPq, 1989; CETEM/CNPq, 1992), estima-se que, nos últimos cinco anos, somente no Estado de Mato Grosso, aproximadamente 150 toneladas de mercúrio tenham sido lançadas pelos garimpos nos compartimentos ambientais.

O Estado do Mato Grosso é, juntamente com o Estado do Pará, onde se concentram os garimpos de ouro no Brasil. Segundo dados da METAMAT - Cia. Mato-grossense de Mineração (1995), a produção de ouro no Estado, nos últimos cinco anos, superou 110 toneladas, sendo que mais de 98% desta produção foi realizada pelos garimpos.

Nos três principais municípios produtores, Poconé, Alta Floresta e Peixoto de Azevedo, responsáveis por aproximadamente 70% do total do ouro produzido no Estado, observa-se forte declínio na produção nas regiões onde a produção do metal se fundamenta na exploração de depósitos secundários e certa estabilidade em Poconé, cuja atividade garimpeira explora depósitos primários (Tabela 1).

Tabela 1: Extração de ouro (Kg), nos principais municípios produtores do Estado de Mato Grosso no período 1990-1994. METAMAT (1995)

Municípios (MT)	1990	1991	1992	1993	1994
Várzea Grande	794,4	438,1	289,8	449,6	1.038,5
Pontes e Lacerda	1.160,4	1.670,9	998,9	416,0	541,8
Paranaíta	1.168,2	1.247,3	1.127,4	713,2	572,3
Guarantã do Norte	1.628,1	1.208,8	734,2	623,9	504,9
Cuiabá	1.684,2	1.381,9	741,9	390,0	667,9
Poconé	1.855,0	2.616,0	2.954,2	1.916,9	2.539,6
Alta Floresta	6.301,1	7.246,6	5.865,5	4.624,6	4.390,6
Peixoto de Azevedo	7.266,2	5.708,2	5.857,6	4.754,2	4.540,1
TOTAL	25.230,4	27.455,8	22.616,1	17.356,6	17.304,2

A intensidade e formas dos impactos ambientais causados pelos garimpos dependem de como se processa esta atividade. No Brasil os tipos de garimpo podem ser divididos em dois grupos principais:

- garimpos de depósitos primários
- garimpos de depósitos secundários

1.1. Garimpos de ouro no Brasil

Garimpos de ouro em depósitos primários

Segundo os estudos realizados em Poconé-MT (CETEM/CNPq -1989), os processos de concentração aurífera ocorrem nos sistemas de fraturamento, provavelmente decorrentes da ação de fluidos hidrotermais que remobilizam o ouro contido nas rochas encaixantes.

Figura 1: Fluxograma de uma usina de concentração de ouro em Poconé (CETEM/CNPq, 1989)

Este tipo de garimpo visa a recuperação do ouro contido em rochas e solos, com teor de ouro entre 4 e 20 g por tonelada. Neste

caso são realizadas escavações de grandes quantidades de material rico em ouro, geralmente solos contendo veios de quartzo.

Conforme pode ser observado na figura 1, nos garimpos de depósitos primários o minério aurífero é transportado em caminhões caçamba de capacidade de 6 a 10 t e depositado de modo a formar pequenas rampas, tendo placas metálicas na sua base inclinada. O material é então desmontado com jatos de água (desmonte hidráulico) e transferido sob forma de polpa para um moinho de martelo.

Após a cominuição, a polpa segue para uma centrífuga onde ocorre a retenção do material mais pesado, sendo o restante bombeado para a pilha de rejeitos. A cada 8 horas de funcionamento, a centrífuga é aberta e o concentrado gravítico levado para um tambor de amalgamação. Ao concentrado gravítico proveniente da centrífuga (aproximadamente entre 100 a 120 Kg) são adicionados alguns gramas de soda cáustica (para diminuir a tensão superficial e permitir um melhor contato Hg:Au), mercúrio (aproximadamente 1 Kg) e água. Decorrido 2 horas de contato no tambor rotatório, o concentrado gravítico já amalgamado é levado para um tanque de bateamento. Após a separação do amálgama e do excesso de mercúrio, o rejeito do concentrado gravítico é descartado ou reciclado com o material novo a ser beneficiado, gerando pontos de emissão de mercúrio para as drenagens próximas.

Garimpos de depósitos secundários

Os garimpos, onde os procedimentos de extração do material aurífero ocorrem diretamente nos leitos ativos dos rios ou nos barrancos dos pequenos igarapés, atuando sobre os depósitos de ouro secundários, são classificados em garimpos com balsas e de baixões.

Nos garimpos com balsas, o material que compõe a alimentação são os aluviões ativos dos leitos dos rios. Nas balsas trabalham geralmente 3 a 4 operadores, que se revezam em turnos, de modo que realizam não somente a lavra, como também a concentração e recuperação do ouro.

As calhas concentradoras utilizadas no beneficiamento do minério nos garimpos com balsas e de baixões, são bastante similares. São equipamentos simples, de fácil construção e com baixos custos tanto de investimentos como de manutenção. São fabricados geralmente em madeira, e inclinadas no sentido do seu comprimento, sendo que a polpa do minério é alimentada na sua parte mais alta e desce por gravidade.

O assoalho da calha no qual o ouro se concentra é dotado de carpetes removíveis, presos através de ripas de madeira. Estas ripas de madeira (*taliscas*) servem também como *riffles* de concentração. Em alguns casos estas ripas podem aparecer associadas a telas de polímeros ou metal entrelaçado, dispostos sobre o carpete.

O material proveniente da concentração gravítica, realizada em calhas inclinadas (*cobra fumando* ou *caixa garimpeira*), é coletado em períodos de 1 a 12 dias, constituindo-se no chamado *concentrado* ou *resumo*. O processo de retomada deste material é denominado *despescagem* e consiste na retirada do concentrado retido nos carpetes das calhas.

Nos garimpos de baixão o método de amalgamação é semelhante ao utilizado nas balsas flutuantes, diferindo principalmente por ser totalmente manual. O concentrado retido nos carpetes é misturado com o mercúrio metálico em tambores, onde se procede a

amalgamação. O descarte dos rejeitos contaminados, com teores variando entre 5 a 134 ppm, de mercúrio são lançados diretamente nos rios (CETEM/CNPq, 1989).

A filtragem do mercúrio adicionado em excesso é feita em pedaços de tecido de algodão, e o filtrado pode ser reutilizado nas próximas operações de amalgamação. Os procedimentos de queima são realizados geralmente em frigideiras abertas, sem o uso de retortas.

1.2. Mercúrio: usos e ciclos naturais

O mercúrio utilizado pelo homem é proveniente dos depósitos de cinábrio, minério de mercúrio com composição HgS . Os principais países produtores de mercúrio são a Espanha, com suas minas localizadas em Almaden, Itália, Rússia, China, México e Estados Unidos (Ferreira & Appel, 1991)

Além de ser o único metal a se apresentar no estado líquido a temperatura ambiente, o mercúrio apresenta elevada tensão superficial, alta condutividade térmica e elétrica, expansão uniforme de volume ao longo de ampla faixa de temperatura e elevada densidade ($13,6 \text{ g/cm}^3$) (Mitra, 1986).

Por suas características químicas e físicas, o mercúrio é largamente utilizado como catalisador na indústria química, na formulação de bactericidas e fungicidas, em aparelhos elétricos, termômetros e outros sensores de calor, processos de transferência de calor etc. Os principais segmentos industriais que utilizam mercúrio nos seus processos são cloro/soda, papel e celulose, mineração e metalurgia, tintas e vernizes, instrumentos de medição, consultórios odontológicos e, ultimamente, tem crescido muito o seu emprego na

fabricação de baterias (Firmreite, 1970; Mitra, 1986; Galvão & Corey, 1987).

Para se ter uma idéia da intensidade que atingiu a utilização do mercúrio pela moderna sociedade industrial, em 1967 somente a Suécia, um país de população e dimensões territoriais relativamente pequenas, gerou emissões de mercúrio para o meio ambiente da ordem de 100 toneladas (Björklund et alii., 1984).

Pela sua capacidade de formar amálgamas com outros metais, o mercúrio é usado na mineração em processos de concentração e extração de metais nobres. Em contato com o ouro, por exemplo, o mercúrio metálico é capaz de formar amálgamas, apresentando as principais composições: AuHg_3 , Au_2Hg e Au_3Hg . O amálgama resultante do contato mercúrio-ouro não é uniforme; na prática, o amálgama formado nos processos minero-metalúrgicos contém de 20 a 40% de ouro (Sevryukov et alii, 1950). Por outro lado o ouro é capaz de solubilizar 16,7% do mercúrio, enquanto o mercúrio solubiliza 0,14% de ouro em temperatura ambiente, e 0,65% de ouro a 100°C (Taggart, 1976).

Mercúrio na atmosfera

O mercúrio pode se transformar em diversos compostos em função das características de cada ambiente. Estas interações vão, em última análise, controlar os principais passos dos ciclos ambientais, sejam globais ou regionais. Dois ciclos controlam a distribuição e eventual disponibilidade do mercúrio no meio ambiente: o ciclo atmosférico e o ciclo hidrog geoquímico.

O mercúrio se encontra na atmosfera principalmente na forma de vapor, como compostos orgânicos (principalmente o dimetilmercúrio),

como compostos inorgânicos (em especial os haletos) e ligado a material particulado (Kothny, 1973; Kaiser & Tolg, 1980).

O transporte atmosférico se constitui na principal forma de dispersão do mercúrio para longas distâncias (Miller, 1970). As emissões naturais de mercúrio para o meio ambiente tem como fontes principais as regiões de atividade tectônica da crosta terrestre. Isto inclui as áreas de colisão de placas continentais, vulcões, geysers, fontes térmicas. Estas emissões ocorrem na forma de volatilização e evaporação da crosta terrestre e dos oceanos (Kothny, 1973).

As estimativas sobre as emissões de mercúrio para a atmosfera provenientes da evaporação a partir dos continentes variam entre 800 e 1.700 t/a, enquanto as estimativas de emissão provenientes dos oceanos oscilam entre 1.700 e 21.000 t/a (Andren & Nriagu, 1979).

Emissões vulcânicas de mercúrio respondem por 20 t/a , enquanto que as estimativas anuais de emissões antropogênicas oscilam entre 2.000 e 10.000 t/a (Andren e Nriagu, 1979). Embora existam grandes diferenças nas estimativas sobre as emissões de mercúrio para a atmosfera, alguns autores indicam que as fontes de emissão antropogênicas são responsáveis por valores que oscilam entre 20% a 60% da emissão total (Nriagu, 1990; Wilken & Hintelmann, 1990).

Na atmosfera os dados de "background" indicam teores de mercúrio em torno de 1 ng/m^3 sobre os oceanos (McCarthy et alii, 1970), enquanto sobre os continentes são comuns concentrações de mercúrio da ordem de 2 a 10 ng/m^3 (Jonasson & Boyle, 1979).

A emissão é ainda maior em áreas de mineração, principalmente de minérios sulfetados, ricos em mercúrio, onde o ar

superficial chega a apresentar teores de 20 mg/m^3 passando para $0,1 \text{ mg/m}^3$ a 130 metros de altura (McCarthy et alii, 1970).

Em áreas urbanas os teores de mercúrio na atmosfera alcançam valores máximos entre 30 e 50 ng/m^3 , principalmente devido aos vapores de combustão de veículos, emissões pelas indústrias, etc (Kothny, 1973). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece valores máximos de $15 \mu\text{g/m}^3$ de mercúrio no ar nas áreas urbanas e de até $50 \mu\text{g/m}^3$ como limite máximo nos ambientes de trabalho para 8 horas de exposição diária (Galvão & Corey, 1987).

Poucos dados relativos à especiação do mercúrio atmosférico são disponíveis. Geralmente a forma elementar é a dominante. Na atmosfera, o vapor de água das nuvens e ozônio, em contato com o vapor de mercúrio, pode resultar em sua ionização na forma de Hg^{2+} , dependendo de variáveis como pH, agentes complexantes, concentração de ozônio etc. (Brosset, 1981). As espécies de mercúrio oxidadas formam espécies solúveis que precipitam com as chuvas ou se depositam com o material particulado suspenso (Lindqvist et alii, 1984). Segundo estes autores, a concentração de mercúrio nas precipitações atmosféricas situa-se na faixa entre 1 e $80 \mu\text{g/l}$.

O tempo de residência dos compostos mercuriais na atmosfera é relatado por Kothny (1973) como sendo de 3 meses. No entanto, evidências obtidas na Escandinávia indicam intervalo bem menor, da ordem de dias, sugerindo impactos mais regionais e locais que propriamente globais (Andren & Nriagu 1979; Lodenius, 1987; Brosset, 1987). Os cálculos de tempo de residência do mercúrio atmosférico efetuados por Lindqvist et alii (1984), considerando taxas de oxidação constantes, 25 ppb de O_3 , 1 ng/m^3 de Hg , 1 g/m^3 H_2O (ambiente de nuvens), chegaram a resultados de meia vida para o mercúrio da ordem

de 5 dias (menor para concentrações maiores). Desde que a presença de água acelera o processo de oxidação de Hg, é provável que o mecanismo que envolve o complexo Hg-OH forneça como produto primário de oxidação o $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Mercúrio nos solos

Mercúrio é fortemente adsorvido pelas substâncias húmicas e sesquióxidos componentes dos solos em condições de pH acima de 4 (Blume & Brummer, 1991). Os complexos covalentes mais fortes são formados com ligantes contendo enxofre (como p.e., a cisteína), aminoácidos e ácidos carboxílicos. Complexado com substâncias orgânicas, o mercúrio seria facilmente adsorvido pelo material mais fino, facilmente carregado pelas águas.

As drenagens poderão ser atingidas através da lixiviação do mercúrio dos solos e seu transporte por compostos orgânicos de baixo peso molecular tais como aminoácidos, aminoaçúcares e ácidos húmicos

Por esta razão o arraste de material de superfície pelas águas das chuvas é um importante mecanismo de transporte do mercúrio dos solos para as drenagens, principalmente nos solos com alto teor de substâncias húmicas (Meili, 1991).

Na região amazônica, devido à incidência das chuvas e neblinas de características ácidas da região, o mercúrio precipitado dos ambientes atmosféricos sobre a cobertura vegetal atinge rapidamente os solos (Sioli, 1950).

Mercúrio nos ambientes aquáticos

A contaminação de um ambiente aquático por emissões de metais pesados poderia, em princípio, ser monitorada tanto pelos seus teores nas águas, no material particulado em suspensão, como também nos sedimentos.

Na prática, entretanto, a determinação dos teores de metais nas águas resulta em um diagnóstico de pouca precisão, já que as mudanças nos fluxos, predomínio na emissão em alguns trechos, ou de forma irregular, provocam fortes oscilações nos teores. As concentrações de metais pesados no material particulado em suspensão em um mesmo ponto de amostragem também podem apresentar fortes variações.

A determinação dos teores de mercúrio tanto nas águas como no material particulado em suspensão representa somente uma tomada momentânea da situação, que pode mudar radicalmente em função de emissões limitadas no tempo e no espaço. Desta forma, para que estes dois substratos pudessem ser utilizados de forma representativa na avaliação da contaminação de ambientes aquáticos seria recomendável amostragens de forma contínua em cada ponto (Förster & Müller, 1974).

Segundo estes autores, os sedimentos, e principalmente as suas frações granulométricas mais finas, se constituem em um indicador adequado de contaminação dos ambientes aquáticos por metais pesados.

O mercúrio na natureza participa de grande número de reações de interconversão entre seus diversos compostos. A natureza das espécies e sua distribuição nos compartimentos dos ambientes aquáticos dependem das condições de pH, do potencial de oxi-redução, da

concentração de ânions e da matéria orgânica que formam complexos estáveis com o mercúrio.

A maioria dos elementos metálicos são altamente solúveis em soluções ácidas mas podem precipitar como óxidos ou hidróxidos com o aumento do pH. Normalmente as águas naturais apresentam pH entre 4 (ácido) e 9 (alcalino). Próximo a zonas em processo de oxidação de sulfetos, comum em áreas de mineração, pode ocorrer a formação de ácido sulfúrico, resultando em ambientes ácidos com pH inferiores a 2. Em algumas regiões desérticas e em alguns lagos podem ocorrer ambientes alcalinos com pH superior a 9.

Os metais alcalinos e alcalino terrosos precipitam a pH acima daqueles normalmente encontráveis em águas naturais. Muitos elementos de transição são precipitados no intervalo de pH das águas naturais. Por exemplo, Hg^{2+} pode precipitar como HgO segundo a seguinte equação de hidrólise:

cujas constante de equilíbrio é

$$K_{\text{HgO}} = \frac{a_{\text{H}^{+}}^2}{a_{\text{Hg}^{2+}}} = 10^{-2,49} \quad \text{e} \quad \log a_{\text{Hg}^{2+}} = 2,49 - 2 \text{ pH}$$

A partir desta equação é possível a previsão do teor máximo de mercúrio dissolvido. No ambiente natural, entretanto, esta relação pode ser modificada por outros íons que permitem a formação de complexos de maior solubilidade, ou outros reagentes que formem compostos de menor

Em águas bem aeradas, por exemplo com $Eh > 0,5$ mV, predominam as espécies bivalentes do mercúrio. Em condições redutoras predomina o mercúrio elementar. Em ambientes aquáticos os íons Hg^{2+} podem formar fortes ligações covalentes com ligantes inorgânicos. A espécie iônica de mercúrio de maior solubilidade na água do mar ($pH = 8$; $[Cl^-] = 0,6M$; $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} M$) é o $HgCl_2$, enquanto para as águas doces ($pH = 8$; $[Cl^-] = 10^{-3} M$; $[SO_4^{2-}] = 10^{-3} M$) é o $Hg(OH)_2(aq)$. (Stumm & Morgan, 1981).

Como é possível observar pelas constantes de equilíbrio assinaladas na tabela 2, a espécie Hg°_{aq} predomina sobre qualquer outra forma inorgânica de mercúrio solúvel em águas naturais, tanto na água do mar quanto na água doce (Stumm e Morgan, 1981).

Tabela 2: Constantes de equilíbrio de algumas espécies mercuriais Stumm & Morgan, 1981.

REAÇÃO	Log K
$Hg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Hg^{\circ}_{(aq)}$	22,30
$Hg^{2+} + 2 Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2$	13,20
$Hg^{2+} + SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- \rightleftharpoons HgS_{(s)} + 4 H_2O$	70,00
$Hg^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2$	21,90
$Hg^{\circ}_{(aq)} \rightleftharpoons Hg^{\circ}_{(l)}$	6,89
$Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons HgS_{(s)}$	52,37
$Hg^{\circ}_{(aq)} \rightleftharpoons Hg^{\circ}_{(g)}$	0,93

Segundo Kotny (1973), em águas deaeradas, sob atmosfera inerte de nitrogênio, a solubilidade de mercúrio metálico é de 20 a 30 μ g/L, enquanto que, em água destilada saturada com ar à 27 °C, é de 47 μ g/L. Em ambientes aquáticos bem aerados com altos teores de cloretos, a solubilidade do mercúrio pode aumentar bastante através da formação de complexos neutros do tipo $HgCl_2$, ou de complexos aniônicos como $[HgCl_4]^{2-}$ (Hem, 1970).

Condições moderadamente redutoras, comuns em muitos lagos e nos sedimentos dos rios, podem provocar precipitação do mercúrio na forma de sulfeto, HgS , composto de baixíssima solubilidade. Björnberg et alii (1988) demonstraram que a biodisponibilidade do mercúrio está em relação direta com a atividade de sulfetos e esta, por sua vez, depende das condições de pH nos ambientes aquáticos. Segundo seus estudos, em águas neutras e alcalinas, com maior atividade de sulfetos, o mercúrio tende a ser fixado pela formação de HgS , cuja constante de solubilidade, $K_s = 10^{-52}$ inibe qualquer processo reacional do poluente.

Apesar da importância dos modelos termodinâmicos, os estudos de diagnósticos ambientais necessitam realizar os procedimentos de amostragem e análise em todos os compartimentos de interesse.

A maioria dos estudos sobre o teor de mercúrio nos sedimentos se concentram na determinação do mercúrio total. Os estudos de *especiação química*, ou seja, a determinação das espécies mercuriais nos diversos compartimentos ambientais, são de grande importância para a avaliação do grau de toxicidade de um dado ambiente contaminado por este poluente, principalmente em relação aos compartimentos bióticos e suas conseqüências sobre a cadeia trófica tendo o homem em seu topo.

Neste aspecto os analistas enfrentam certas dificuldades já que, mesmo utilizando os mais precisos procedimentos analíticos, somente podem indicar uma situação momentânea. Nos ambientes aquáticos, mesmo pequenas variações no pH, potencial redox ou concentração de sais podem alterar drasticamente a relação entre as diversas espécies de mercúrio. Por estas razões, Wilken & Hintelmann (1990) propuseram a determinação de grupos de compostos de mercúrio e não de espécies

individuais. Dada a importância dessa moderna metodologia, ela é apresentada resumidamente a seguir.

Compostos inorgânicos de mercúrio - após a digestão das amostras de sedimentos, os compostos inorgânicos de mercúrio podem ser facilmente reduzidos por cloreto de estanho(II), SnCl_2 e determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Mercúrio total - a determinação de mercúrio total em sedimentos é de fácil realização, apesar de ainda apresentar mais dificuldades que a de outros metais. Todos os procedimentos propostos têm como etapa prévia, a digestão úmida da amostra com agentes oxidantes em sistemas abertos ou fechados. A solução digerida é então analisada usando absorção atômica com vapor a frio - CVAAS (Jonasson & Boyle, 1972).

Mercúrio inorgânico total dissolvido - este grupo inclui todo o mercúrio dissolvido na fase aquosa que pode ser determinado por espectrofotometria de absorção atômica, técnica do vapor à frio (CVAAS) após redução com SnCl_2 . Este grupo abrange os compostos Hg^{2+} , Hg_2^{2+} e Hg^0 . A fase aquosa pode ser obtida por extração do sedimento com água destilada ou analisando a concentração de Hg existente na água intersticial. Devido a sua fácil redução, este grupo também é denominado *fração reativa de mercúrio*.

Mercúrio ion-trocável - esta fração pode ser determinada após lixiviação da amostra de sedimento com várias soluções, por exemplo, acetato de amônio ou cloreto de potássio. Este procedimento de extração permite a mobilização (troca) do mercúrio associado com a matéria orgânica no sedimento.

Compostos orgânicos de mercúrio - os compostos orgânicos de mercúrio são mais resistentes e, após os procedimentos de digestão das amostras de sedimentos, somente são reduzidos por SnCl_2 com a ajuda catalítica de metais pesados como Cu e Cd, ou redutores enérgicos como o boridreto de sódio.

Mercúrio orgânico total - Esta fração inclui as espécies arilo e alquilo de mercúrio, bem como o mercúrio ligado às substâncias húmicas naturais dissolvidas na fase aquosa. Para a determinação desta fração, determina-se previamente o "mercúrio inorgânico total dissolvido". Só então a amostra de água é vigorosamente oxidada com, por exemplo, BrCl , de modo a oxidar todas as formas de mercúrio. O mercúrio ligado organicamente, já liberado, é reduzido e analisado por CVAAS. A diferença entre estas determinações fornece a concentração do "mercúrio orgânico total".

Mercúrio nos sedimentos e no material particulado em suspensão

No caso de contaminação nos sistemas aquáticos, a quase totalidade do mercúrio, entre 90-99%, se encontra nos sedimentos de corrente. Peixes, invertebrados e plantas acumulam menos de 1% do mercúrio total que contamina um ambiente aquático (Jernelöv & Lann, 1972).

Os sedimentos apresentam um quadro real da contaminação enquanto que as águas, devido às flutuações das emissões e do fluxo, apresentam um quadro nem sempre definido. Os metais pesados, inclusive o mercúrio, se ligam de forma predominante ao material particulado em suspensão e se acumulam finalmente nos sedimentos

(Förestner & Müller, 1974; Häkason, 1974; Förestner & Patchineelam, 1976; Förestner e Wittman, 1983).

As características biológicas e físico-químicas dos sedimentos provocam, não somente a mineralização e acumulação do mercúrio, processos de trocas químicas na interface água-sedimento, como também podem provocar a remobilização do mercúrio, tornando-o disponível para participar de reações organificantes como a metilação, contaminando a cadeia alimentar (Wood et alii, 1968; Jernelöv e Lann 1973; Jensen e Jernelöv, 1969; Salomons e Förestner, 1984; Padberg e Stöppler, 1988). Os sedimentos podem também representar verdadeiro testemunho da contaminação através da determinação do teor de mercúrio nas suas diversas camadas (Züllig, 1965).

A adsorção do mercúrio iônico em sedimentos ricos em matéria orgânica, segue a isoterma de Langmuir e apresentam perfeita correlação entre os valores da constante de energia de ligação metal-sedimento, o teor de matéria orgânica e a granulometria dos sedimentos (Ramamoorthy & Rust, 1978; Clifton & Vivian 1975). Segundo Loring (1975) a concentração de mercúrio total nos sedimentos aumenta com a redução do tamanho de partícula, sendo mais de 70% adsorvido pela matéria orgânica componente dos sedimentos.

Alguns componentes formadores de sedimentos com alta superfície específica, principalmente os argilominerais, óxidos e hidróxidos de ferro, ácido silícico e matéria orgânica, são capazes de adsorver cátions da solução através da troca iônica. A troca catiônica se baseia nas propriedades adsorventes das posições aniônicas, negativamente carregadas, dos grupos SiOH , AlOH_2 , e AlOH (nos argilominerais), dos grupos FeOOH (nos óxidos hidratados de ferro), grupos sulfidrilas HS ,

grupos OH carboxílicos e fenólicos (na matéria orgânica), em relação aos cátions positivamente carregados.

Jene (1968) propôs que o papel mais significativo dos argilominerais nos processos de adsorção de metais pesados pelos solos e sedimentos é compor o substrato para a precipitação e flocculação de matéria orgânica e minerais secundários, cabendo aos óxidos hidratados de ferro a função principal de reguladores da concentração de metais pesados em solos e sedimentos. O papel regulador destes materiais resulta dos principais fatores que determinam a adsorção e liberação dos metais pesados por estes óxidos, ou seja, o Eh, pH, concentração do metal na solução, concentração dos cátions competidores, concentração de outros íons formadores de complexos inorgânicos e quelantes orgânicos.

A formação de pequenos precipitados de óxidos hidratados de ferro no seio da solução favorece a adsorção de íons em maiores proporções do que quando o precipitado formado apresenta-se aglutinado. O processo de coprecipitação ocorre quando o precipitado está sendo formado e sua superfície está altamente ativada por cargas eletrostáticas. Esse fenômeno já havia sido investigado por Kolthoff & Moskovitz (1937), que constataram maior incorporação de cobre aos precipitados de óxidos hidratados de ferro quando da coprecipitação, embora a adsorção posterior, isto é, o contato da solução cuprífera com os OHF já formados, também apresentasse relevantes resultados na adsorção do metal pesado.

Nos sedimentos, o mercúrio se encontra geralmente em formas relativamente imóveis e não-biodisponíveis. As espécies mercuriais *solúvel em água* e *íon-trocável* praticamente não apresentam teores relevantes de mercúrio em sedimentos, sendo as maiores concentrações

de Hg encontrados na fração residual insolúvel e na fração orgânica dissolvida (Wilken & Hintelmann, 1990).

A fração orgânica dissolvida, composta por substâncias húmicas geralmente presentes em águas ácidas na forma de ácidos húmicos e fúlvicos, pode promover a redução abiótica do mercúrio iônico para metálico. Este processo é favorecido pela luz, tanto em condições aeróbias como anaeróbias e é inibido pela competição de íons cloreto (Allard e Arsenie, 1991).

Uma importante forma de associação do mercúrio nos ambientes aquáticos ocorre com o material particulado em suspensão, determinada por parâmetros como pH, salinidade, potencial redox (Eh) e presença de ligantes orgânicos. Segundo ensaios em laboratório e no campo, o coeficiente de distribuição do mercúrio entre material particulado em suspensão e água foi estimado no intervalo entre $1,34$ e $1,88 \cdot 10^5$ (Ramamoorthy e Moore, 1984).

Wilken e Hintelmann (1991) determinaram o teor de Hg total em sedimentos e no material particulado em suspensão (MPS) no rio Elba, um dos rios mais poluídos do mundo, situado ao norte da Alemanha. A concentração de mercúrio apresentou valores médios de 30 mg Hg/Kg , com valores máximos de até 150 mg Hg/Kg . Baseando-se nos teores médios mundiais de $0,4 \text{ mg Hg/Kg}$ para a fração argila (Turekian & Wendepohl, 1961) e nos teores encontrados no MPS (valor médio = 44 mg Hg/Kg), os autores assinalaram um fator de enriquecimento de 110 para mercúrio e, considerando a vazão média anual do rio ($722 \text{ m}^3/\text{s}$), concluíram que o MPS é responsável pelo transporte anual de $17,3 \text{ t}$ de mercúrio no rio Elba.

Estudando a distribuição regional do mercúrio em 220 lagos na Suécia, Björklund et alii. (1984), constataram que os sedimentos nos lagos das regiões central e sul, situados até 200 Km das fontes de emissão, mesmo não recebendo emissões diretas, apresentam concentrações de mercúrio de até 500 $\mu\text{g/Kg}$. Já nos sedimentos dos lagos situados ao norte, distantes acima de 200 Km das fontes de emissão, as concentrações de mercúrio situam-se sempre abaixo de 100 $\mu\text{g/Kg}$.

Lechler & Miller (1993) constataram a presença de mais de 7.000 toneladas de mercúrio dispersas ao longo do rio Carson, no Estado de Nevada - USA, usadas na extração de ouro e prata por amalgamação na localidade de Virginia City, no início do século XVII. É interessante a constatação dos autores que, após todo este tempo, os depósitos de rejeitos ainda assinalam pontos com até 4.600 ppm de mercúrio, indicado a baixa mobilidade do mercúrio metálico utilizado no ambiente.

1.3. Interação do mercúrio com a biota - contaminação humana

O mercúrio, entre os diversos metais potencialmente danosos aos processos de vida, destaca-se por algumas características ímpares. As propriedades biogeoquímicas do mercúrio resultam em larga dispersão e em elevada exposição ambiental (Lindberg & Harris, 1974).

O mercúrio é um dos metais pesados considerados altamente biotóxicos, persistentes e abundantes no meio ambiente. As formas físicas e químicas do mercúrio determinam o metabolismo de absorção, distribuição e eliminação no homem. Do ponto de vista toxicológico, a ingestão de alimentos contendo organomercuriais, principalmente metilmercúrio e a inalação de vapores de mercúrio metálico, sobretudo em áreas de garimpo, representam os maiores riscos de intoxicação. O vapor

de mercúrio metálico é quase que totalmente absorvido (80%) e se difunde rapidamente através das barreiras hemato-encefálica e placentária (Galvão e Corey, 1987). O mercúrio absorvido se conjuga com grupamentos sulfidrilas de proteínas, podendo causar intoxicação aguda onde predominam os sinais e sintomas respiratórios e intoxicações sub-agudas e crônicas, com efeitos no sistema nervoso, rins e pele (ATSDR, 1989; WHO, 1976 e WHO, 1991).

Outra característica preocupante do mercúrio nos ambientes decorre de sua capacidade de *biomagnificação*, comprovada por Gardner et alii (1978), que representa a elevação de sua concentração de um nível trófico para outro imediatamente superior.

Outro aspecto importante relacionado às emissões de mercúrio para o ambiente deve-se a possibilidade de transformação do metal em compostos metilados, muito mais tóxicos. A atividade microbiana é o principal agente nos processos de metilação. Os ciclos das cheias na região amazônica, por exemplo, podem, via material particulado em suspensão, transportar o mercúrio para lagos de várzea e igapós, onde as condições de acidez, baixo potencial redox, elevada concentração de matéria orgânica, alta atividade bacteriana poderão ser poderosos agentes da metilação.

Após sua formação e entrada na cadeia trófica, o metilmercúrio pode ser ingerido pelos peixes onde é rapidamente absorvido passando então para os tecidos. O metilmercúrio é até 1000 vezes mais solúvel em gorduras que em água e se concentra nos músculos, cérebro e no sistema nervoso central (Malm, 1991-a). A possibilidade de contaminação das populações ribeirinhas nas áreas de garimpo, pela ingestão de peixes com concentrações de mercúrio acima do limite estabelecido pela

Organização Mundial da Saúde - OMS (1976) de 0,5 mg/Kg, tem sido alvo de grande preocupação das autoridades sanitárias.

O metil-mercúrio presente em águas e sedimentos é relativamente estável e só é degradado por processos bioquímicos específicos. Assim como a metilação, a degradação de metil-mercúrio é promovida por bactérias e fungos em águas e sedimentos, resultando na formação de Hg^0 e CH_4 (Ramlal, Rudd e Heck, 1986).

I.4. Contaminação ambiental pelo mercúrio nas áreas de garimpos

A maioria dos estudos realizados nos garimpos no Brasil têm procurado, além de identificar os compartimentos ambientais mais impactados pela contaminação mercurial, determinar os mecanismos de transporte do poluente.

No Rio Madeira, afluente do Rio Amazonas, com vazão média de 23.000 a 49.000m³/s, durante as épocas de seca e de cheia respectivamente, a concentração de mercúrio total no material particulado em suspensão coletado próximo às dragas em operação pode atingir valores de até 2,6µg/g, diminuindo até valores de *background* (<0,2µg/g) poucos quilômetros rio abaixo. A baixa mobilidade apresentada pelo mercúrio seria causada pela forma química de emissão - mercúrio elementar - e baixa reatividade (Pfeifer et alii, 1989).

Entretanto, outros estudos assinalam que o mercúrio metálico dos rejeitos de amalgamação pode também se apresentar pulverizado, sendo facilmente carregado pelo material particulado em suspensão e apresentar maior dispersão. Martinelli et alii (1988) encontraram no

mesmo rio Madeira teores de até 1,04 $\mu\text{g/g}$ Hg em macrófitas em lagos até 100 Km distantes da fonte de emissão mais próxima.

Malm (1990), sugere que o transporte do mercúrio pelo material particulado em suspensão pode ser a causa de contaminação de peixes no Rio Madeira, coletados a aproximadamente 200 km abaixo da área de

mineração em sentido da corrente. Tanto a dragagem como a ressuspensão do sedimento facilitariam este processo.

Convém ressaltar, entretanto, que parte do mercúrio carregado pelo material particulado em suspensão é de origem natural, através da alteração nas rochas (Silva & Veiga, 1992).

Padberg (1990) determinou em poucas amostras a concentração de metilmercúrio nos sedimentos, água e biota de rios amazônicos sob influência da atividade garimpeira. As análises de amostras coletadas na região de Itaituba, médio Tapajós, apresentaram teores de mercúrio total em águas não filtrada entre 3,2 a 5,3 ng/L e de metilmercúrio entre 0,2 a 0,6 ng/L. Nos sedimentos foram encontrados teores de Hg total de 144 $\mu\text{g/Kg}$ e de 0,8 $\mu\text{g/Kg}$ de metilmercúrio, respectivamente. Nota-se que nas águas a participação do metilmercúrio no Hg total chega perto dos 10%, enquanto que nos sedimentos mal chega a 1%.

Em estudos realizados nos garimpos existentes ao longo do igarapé do Rato, no município de Itaituba, Estado do Pará CETEM/CNPq (1996), foram encontrados teores de mercúrio total nos solos, acima dos valores basais, atingindo um raio de até 400 metros a partir dos pontos de queima de amálgama, dependendo da direção dos ventos dominantes (figura 2).

Figura 2: Distribuição de mercúrio total nos solos superficiais nas proximidades do ponto de queima, Garimpo Piririma, Itaituba-Pa. CETEM/CNPq, 1996.

Vários estudos foram realizados sobre os impactos ambientais das atividades garimpeiras no município de Poconé, Estado do Mato Grosso. No início dos anos 80, em decorrência do novo ciclo do ouro, a Secretaria Estadual do Meio Ambiente, além de levantar os garimpos atuantes, realizou estudos que assinalaram o assoreamento de algumas drenagens da região, avaliando uma emissão de aproximadamente 1.100 Kg mercúrio/ano ao meio ambiente (SEMA, 1987).

Entre as formas de emissão, o retorno do rejeito contaminado para reprocessamento causa grande dispersão do mercúrio e arraste para as drenagens através do particulado fino em suspensão. Segundo estudos realizados pelo CETEM/CNPq (1989) na principal bacia de rejeitos do córrego Tanque dos Padres, aproximadamente 20-25% das emissões de mercúrio para o meio ambiente são provenientes da

deposição final dos resíduos de amalgamação, resultando em alguns pontos de altas concentrações de mercúrio.

Oliveira et al. (1990) analisaram os níveis de mercúrio total em peixes e também em cabelos da população da zona ribeirinha dos municípios de Barão de Melgaço e Poconé. Os resultados assinalaram teores de mercúrio total mais elevados para os peixes carnívoros, principalmente a piranha (*Serrasalmus nattereri*), muito apreciados pela população de Poconé. Trinta por cento das amostras de cabelos coletadas apresentaram teores de mercúrio total acima de 6 µg/g, limite de segurança para a saúde humana.

Os estudos têm assinalado que a principal fonte de emissão de mercúrio nos garimpos deve-se à não utilização de retortas durante os procedimentos de queima, sendo responsável por 55 - 75% das emissões totais (Farid et alii. 1991; CETEM, 1989; Lacerda, 1990). Os garimpeiros queimam o amálgama em frigideiras abertas, com tochas de gás butano/propano à uma temperatura entre 400 e 450°C, resultando em mais de 70% da perda do mercúrio utilizado no garimpo e causando graves problemas de poluição ambiental e de agravos à saúde.

A utilização da retorta, apesar de razoavelmente conhecida pelos garimpeiros, tem sofrido grande resistência. Alguns tentam explicar o fenômeno através da força mítica do ouro. Ou seja, os garimpeiros precisam ver o momento de transformação do amálgama e aparecimento do ouro, como se o ato de observar fizesse a quantidade de ouro crescer.

Existem, entretanto, explicações bem mais práticas para a resistência dos garimpeiros. Uma delas seria a perda de ouro por incrustação no material da retorta. Outra, a descoloração do ouro, após a

destilação na retorta, oriunda possivelmente da existência de compostos de ferro e arsênio, causando uma diminuição do valor de venda do ouro assim obtido (Priester e Hentschel, 1992). Hypolito e Andrade (1990), propuseram um tipo de retorta bastante simples e barata que, caso utilizada pelos garimpeiros, eliminaria os problemas assinalados.

Além das emissões realizadas pelos garimpeiros diretamente nos garimpos, seja na deposição final dos rejeitos da amalgamação, ou pela volatilização do mercúrio durante os procedimentos de queima sem a utilização de retortas, as casas de compra de ouro representam uma importante fonte de emissão de mercúrio para o meio ambiente nas cidades das áreas garimpeiras.

Na verdade, durante ou após a queima nos garimpos a esponja de ouro obtida pelos garimpeiros, denominada de *bullion*, ainda apresenta impurezas que são removidas nas casas de compra de ouro. O ouro proveniente da primeira queima ainda contém, conforme determinações efetuadas pelo CETEM/CNPq (1989), entre 3 e 5% de mercúrio. Além da utilização de escorificantes, a remoção de impurezas é realizada a altas temperaturas com chama de acetileno. Por não dispor de instalações adequadas de capelas para a retenção dos vapores, estas casas de compra de ouro representam importantes fontes de emissão de mercúrio (Malm et alii, 1991-b).

Marins et alii (1991) encontrou teores de mercúrio total no ar de até $1,68 \mu\text{g Hg/m}^3$ próximo às lojas compradoras de ouro em Poconé, assinalando que as operações de queima nos centros urbanos devem ser controladas, já que as concentrações medidas ultrapassam o limite máximo de $1,0 \mu\text{g Hg/m}^3$ ar fixado pela OMS para exposição pública (OMS, 1976). Estes pesquisadores também constataram que os funcionários nas lojas de compra de ouro estão expostos à teores

superiores a $70 \mu\text{g Hg/m}^3$, acima dos $50 \mu\text{g Hg/m}^3$ estabelecidos pela OMS (1976) como limite máximo para os ambientes de trabalho para 8 horas de exposição diária.

Tümping et alii (1993) realizaram medições de mercúrio total e organomercuriais no ar, comparando os valores com medições na Serra das Araras. Nas imediações das bacias de rejeitos dos garimpos foram assinalados teores de até 80 ng Hg/m^3 no ar, enquanto que as medições na fazenda Nova Berlim, localizada na serra das Araras, 100 Km distante dos garimpos, assinalaram teores de Hg total no ar abaixo de 5 ng/m^3 .

II. ÁREA DE ESTUDOS

Neste trabalho, o estudo do comportamento do mercúrio nos ambientes aquáticos foi efetuado no Município de Poconé (MT) e imediações.

Na região de Poconé, como unidade geológica, encontra-se o Grupo Cuiabá, caracterizado por metapelitos sericíticos, grafitosos, quartzitos micáceos e ferruginosos e metaconglomerados, de idade pré-cambriana (Almeida, 1965). O Grupo Cuiabá representa as áreas inseridas nos domínios da unidade geomorfológica definida por Almeida (1964) como Baixada Cuiabana.

A região é drenada por rios pertencentes à bacia hidrográfica do rio Paraguai e é considerada uma das áreas fonte de água e sedimento para o Pantanal Mato-grossense. As drenagens menores aqui estudadas, córregos Piranema, dos Padres, Piraputanga e Fundo, correm através de sedimentos antropogênicos oriundos dos diversos ciclos do garimpo de ouro na região. Estes sedimentos são compostos em sua fração arenosa basicamente por quartzo e óxidos hidratados de ferro, e em sua fração argilosa por caulinita e illita. Estas drenagens fluem a partir da unidade geológica denominada "Grupo Cuiabá", rochas compreendendo filitos com facies ferruginosas e carbonáceas, em direção à região pantaneira caracterizada por sedimentos ricos em minerais de argila e matéria orgânica, "Formação Pantanal".

Com oscilações de temperatura variáveis entre 20°C (no período das chuvas) até pouco acima de 40°C (na estiagem), o clima é do tipo tropical úmido e as chuvas são mais freqüentes de novembro a março, época em que ocorre a inundação da planura, região totalmente ocupada por fazendas e criações. Em Poconé ocorrem dois tipos de solos: chapadão, região de terras firmes não sujeitas às alagações periódicas, e que ocupa 30% de sua área; e planície inundável, que é a parcela maior, fazendo parte do pantanal (Rondon,

1987). A pluviosidade média anual é de 1500 mm e sua distribuição na década de 80 pode ser visualizada na figura 5.

Figura 2: Pluviometria média (mm) no Município de Poconé na década de 80. EMPAER-MT, 1994

Os ventos, segundo os dados levantados por Resende et alii (1994) têm a direção norte durante a maior parte do ano. De abril a agosto há uma incidência maior de ventos com as direções sul e sudeste. Os valores médios de velocidade são baixos, no entanto ocorrem ventos fortes, principalmente no início das primeiras chuvas. A direção e frequência dos ventos predominantes é importante na avaliação das emissões de mercúrio provocadas pela queima de amálgama, tanto nos garimpos como nas lojas de comercialização do ouro.

A principal bacia de rejeitos de Poconé, compreende uma área total de 62.400 m² e volume aproximado de 300.000 m³ (CETEM, 1989), encontra-se próximo à nascente do córrego Tanque dos Padres. Antes do recente ciclo do

ouro na região, a elevação do solo no trecho de construção da Rodovia Transpantaneira havia criado uma barragem que, represando as águas do córrego, propiciava as condições para o beneficiamento do minério aurífero. Daí a grande concentração de rejeitos que viria assorear quase que totalmente o leito do córrego.

A partir da construção da rodovia Transpantaneira deu-se o represamento do córrego do Tanque dos Padres que passou a ser utilizado como bacia de captação para o beneficiamento do minério de Poconé. Como a água era abundante, várias unidades, constituídas de moinho de martelo e calhas rifladas, foram sendo instaladas ao redor do lago, sem que houvesse, entretanto, a preocupação em destinar os rejeitos às áreas secas adjacentes, em forma de bacias de decantação, o que ocasionou de forma gradativa o completo assoreamento do espelho d'água.

Os garimpos de Poconé não apresentam grandes variações em sua produção de ouro em função da sazonalidade. Enquanto os depósitos de ouro secundário conhecidos assinalam sinais de esgotamento, a produção de ouro em Poconé permanece estável.

Neste trabalho, as amostragens de sedimentos ao longo do córrego Tanque dos Padres, visando a localização dos pontos de maior concentração de mercúrio, foram realizadas em diversas ocasiões no período entre 1990-1992. As demais amostragens e medições foram realizadas em agosto/setembro de 1993 (época da seca) e fevereiro/março de 1994 (época da cheia).

Figura 3: Mapa do Município de Poconé com drenagens contempladas neste estudo, seus respectivos pontos de amostragens e os principais garimpos existentes na área de estudos segundo levantamento realizado pela FEMA/METAMAT (1986)

A figura 3 assinala a cidade de Poconé com as drenagens contempladas neste estudo, seus respectivos pontos de amostragens e os principais garimpos existentes na área de estudos, segundo levantamento realizado pela FEMA/METAMAT (1986).

II.1. Descrição dos pontos de amostragem

A seguir são apresentadas, além da localização dos pontos, as principais características físicas das amostras coletadas.

Rio Bento Gomes

BG -01

Este ponto se situa a poucos metros de sua confluência com o Córrego Piranema. As águas, na amostragem de outubro/93, apresentavam coloração escura devido à grande quantidade de matéria orgânica. O rio, na ocasião, apresentava pontos secos e água com baixo fluxo.

Nas amostragens de maio/94, tinha-se grande fluxo de águas (ocorriam chuvas intermitentes diariamente), turvas, com grande quantidade de material particulado. Nesta ocasião, notou-se grande quantidade de macrófitas.

A grande quantidade de material particulado em suspensão certamente poderia ser proveniente dos garimpos que se achavam em grande atividade à montante (Salina, Fazenda Chaves e aqueles localizados no Córrego Santana).

BG-02

Este ponto de amostragem situa-se na imediações do Parque de Exposições de Gado da cidade de Poconé, podendo ser considerado como o ponto limite dos impactos diretos pela atividade garimpeira.

BG -03

Localizado próximo à Fazenda Santa Helena, este ponto de amostragem apresentava como peculiaridade o fato de ter a superfície do rio, por quase um quilometro a sua jusante, coberta por vegetação flutuante com profundas e densas raízes (*macrófitas*) que pareciam atuar como um filtro natural, retendo grande quantidade de material particulado suspenso e absorvendo parte dos poluentes inclusive o mercúrio.

Córrego Fundo - CF-01

Este ponto de amostragem situa-se a 300 metros da afluição deste córrego no Córrego Piranema. Nota-se claramente os impactos físicos causados pelos garimpos. A área é bastante assoreada, com grande quantidade de material particulado em suspensão. No leito verifica-se a presença de material de rejeito dos garimpos com aproximadamente um metro de profundidade.

Córrego Piranema**PR-01**

Ponto de amostragem localizado à 500 metros da confluência deste córrego com o córrego Fundo. Sofre influência indireta dos garimpos da localidade de Cangas através dos córregos Corquinhos e Navegantes. No ponto de amostragem apresenta vegetação típica e grande atividade biótica (peixes, *macrófitas*), com águas límpidas e praticamente sem material particulado em suspensão.

PR-02

Este ponto, situado poucos metros após recebimento das águas dos córregos Fundo e Tereza Bota, é o último ponto antes da sua afluência em forma de alagado em no rio Bento Gomes. A água, apesar de baixa turbidez, apresenta forte coloração escura, denotando grandes teores de material húmico.

PR-03

Este ponto de amostragem situa-se a 200 metros a montante deste córrego com o rio Bento Gomes. Na época das chuvas assinalava água límpida, porém de forte coloração escura possivelmente pela presença de substâncias húmicas dissolvidas. Na época da estiagem apresenta vários locais secos, com água parada, sem fluxo, com presença de lodo orgânico no fundo.

Córrego do Padres**CP-01**

Localizado nas margens de uma pequena lagoa formada a poucos metros a jusante da nascente do córrego dos Padres na localidade conhecida como Bugrinho Roque. Apesar de ser um ponto pouco impactado, nota-se alguma atividade garimpeira próxima. Durante a amostragem a água se apresentava bastante límpida, com muitas macrófitas e presença intensa de clorofila. A partir deste ponto, as duas margens do córrego dos Padres assinalam a forte influência dos garimpos.

CP-02

Este ponto acha-se localizado justamente na intersecção com a rodovia Transpantaneira onde o córrego flui sob a rodovia através de

manilhas. É uma área de forte assoreamento e expressiva contaminação mercurial pelas atividades de *despescagem* e *resumo*, bem como de deposição dos rejeitos de amalgamação. Nota-se recuperação da vegetação sobre os montes de rejeitos do garimpo, tanto à montante como à jusante deste ponto de amostragem.

CP-03

Localizado no local conhecido como Olaria, pela existência de uma velha olaria, apresenta água muito cristalina, praticamente sem material particulado em suspensão. A jusante deste ponto nunca se registrou atividade garimpeira. À montante, os garimpos próximos estão paralisados já há alguns anos.

Córrego Piraputanga

PT-01

Este ponto se situa a montante de antigas rampas de beneficiamento de garimpo, aproximadamente a 1 Km em sentido oeste da antena de retransmissão da Radiobrás. A vegetação na área apresenta-se sem sinais de impacto. As águas neste ponto são bastante transparentes e de grande atividade biótica (peixes, macrófitas etc). Pela forte atividade garimpeira no passado existe a possibilidade de pontos de grande contaminação mercurial.

PT-02

Localizado abaixo da confluência com o Córrego Tabelaio, após passar por vários garimpos, este ponto assinalava até há poucos anos grande atividade garimpeira, hoje praticamente paralisada. O córrego do Tabelaio, apesar de apresentar fluxo bem inferior ao do Piraputanga,

aproximadamente somente 1/3 deste, apresenta alta concentração de material particulado em suspensão. Durante coleta de sedimentos de superfície foi detectada a presença de pintas de ouro azougadas. O leito neste ponto de amostragem apresenta calha estreita e grande velocidade de fluxo, sem pontos para a deposição de partículas mais finas.

PT-03

Este ponto situa-se no local de um dos primeiros garimpos da região (garimpo do Dermival). Neste ponto, o Piraputanga percorreu a montante todas as áreas de garimpo existentes por sua drenagem, pouco antes do córrego afluir em forma de alagado no Rio Bento Gomes. Segundo garimpeiros do local, utilizava-se grande quantidade de mercúrio tanto nos procedimentos de concentração gravítica como no resumo. A queima do amálgama era realizada na cuia, sem nenhuma medida de proteção.

Durante as amostragens, as atividades garimpeiras estavam paralisadas. O leito do Córrego se encontrava bastante assoreado e a água se apresentava turva, com grande quantidade de material particulado em suspensão. A vegetação na área denota área de grande impacto, porém em estágio de regeneração.

III. PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

Os procedimentos analíticos, em especial no que se refere ao mercúrio, quando repleto de imperícias e imperfeições, podem apresentar erros de diversas origens.

A não observância de controle de qualidade, a não observação de práticas de descontaminação da vidraria, o grau de pureza dos reagentes utilizados etc podem acarretar erros ponderáveis.

No entanto, nos estudos ambientais, os procedimentos de amostragem podem superar qualquer erro na determinação analítica. Principalmente tratando-se de um substrato analítico como o mercúrio, de alta complexidade química reacional, onde os fatores que proporcionam sua dispersão ou fixação podem variar instantaneamente, local e forma de amostragem podem ser decisivos para a correta avaliação da concentração deste poluente nos compartimentos ambientais.

III.1. Águas e material particulado em suspensão

Para a amostragem de águas buscaram-se, em cada drenagem, pontos de menor velocidade de fluxo (remanso). Para a determinação de Hg total, as amostras de água foram filtradas no campo através de filtros da marca Millipore de abertura de poros de 0,45 micra, conservadas com 2ml/L de solução 3 M de ácido nítrico em recipientes de vidro âmbar, mantidos sob resfriamento até o procedimento analítico. As análises foram realizadas em prazos não superior a dez dias após a amostragem.

O material particulado em suspensão foi amostrado segundo metodologia proposta por Silva et alii (1993). Esta técnica de amostragem

se baseia na floculação do material particulado suspenso com ajuda de sulfato de alumínio como floculante. Operacionalmente, coleta-se em recipiente de polietileno, com tampa rosqueada, 10 litros da água contendo o particulado a ser amostrado. Adiciona-se 12 ml de uma solução de sulfato de alumínio 10% e 10 ml de solução 1 N hidróxido de sódio. Após tampado, o recipiente é vigorosamente agitado por 2-3 minutos. Deixado o recipiente coletor em repouso por uma hora, ocorre a precipitação do floculado carreando o material particulado suspenso contido na água. O sobrenadante é cuidadosamente vertido, de forma a não provocar perda do material precipitado. Após a separação do sobrenadante, o material particulado em suspensão amostrado, em forma de polpa (0,3-0,5% w/v), com volumes finais de 100 a 150 ml, é acondicionado em frascos plásticos ou de vidro, etiquetado e mantido sob refrigeração até os procedimentos analíticos. As soluções reagentes utilizadas são previamente analisadas quanto ao seu teor em mercúrio total. Com este novo procedimento é possível a amostragem de quantidades adequadas de material particulado (0,5 - 3,0 g) para os procedimentos analíticos.

III.2. Sedimentos

Escolheram-se, em cada drenagem, materiais associados a pontos de menor velocidade de fluxo, onde ocorre a precipitação de material particulado em suspensão, composto geralmente por argila e argila-silte, frações granulométricas reconhecidamente concentradoras de metais pesados. Desta forma, buscou-se a caracterização dos pontos possivelmente mais críticos de contaminação. A amostragem de sedimentos nos pontos acima caracterizados se deu manualmente nas margens dos rios e nos leitos dos córregos e grotas. Em cada ponto foram

coletados aproximadamente 2 Kg de material da superfície dos leitos das drenagens, em amostras parciais coletadas num raio de 2 m do ponto demarcado. A profundidade de amostragem sempre foi função da representatividade e uniformidade dos sedimentos.

O material amostrado foi acondicionado em sacos plásticos resistentes, etiquetado, embalado em saco plástico de mesma textura para proteção externa, novamente etiquetado e mantido sob refrigeração até o momento dos procedimentos analíticos.

III.3. Perfis de sedimentos

Na amostragem de perfil de sedimentos foram utilizados tubos plásticos de pvc de 1,5 polegadas de diâmetro interno, previamente segmentados em pedaços de 20 cm com tampões para cada extremidade. Após a amostragem, os tubos tampados em ambas extremidades foram embalados em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração até o momento das análises.

III.4. Banco de rejeitos do Tanque dos Padres

Segundo os dados levantados pelo CETEM, (1989), o corpo de rejeitos formado no leito do córrego Tanque dos Padres atinge 62400 m² de área, com espessuras variáveis de 0,1 a 9,3m. A partir das seções verticais foi possível estimar o volume de rejeitos de 305.640m. Pelo conhecimento das práticas garimpeiras na mineração de ouro, principalmente o reciclo dos rejeitos de amalgamação - prática comum nos primeiros anos do recente ciclo do ouro em Poconé - era de se esperar a presença de teores residuais de mercúrio nos rejeitos.

Além disso, nas proximidades de cada unidade de beneficiamento mineral procedia-se a operação conhecida como *resumo* do concentrado de minério, através de bateamento/amalgamação. Como era executada em circuito aberto, ocorria localmente grande perda de mercúrio metálico para o ambiente.

Com a finalidade de se obterem informações sobre o comportamento do mercúrio no corpo de rejeitos do Tanque dos Padres, foram abertas duas trincheiras, de onde foram coletadas amostras de calha, respeitando as variações na composição dos rejeitos, de modo que sempre que havia uma mudança significativa nos constituintes (por exemplo, camada de argila em meio a pacote arenoso), uma nova amostragem era efetuada. Durante a amostragem foi realizada simultaneamente a descrição macroscópica dos perfis .

IV. METODOLOGIA ANALÍTICA

IV.1. Parâmetros físico-químicos

A determinação do potencial de oxi-redução, Eh, foi realizada com o potenciômetro da firma Digmed, modelo DMPH-PV, diretamente nos pontos de amostragem.

Os valores de pH, condutividade, turbidez e temperatura foram determinados diretamente nos pontos de amostragem com a multi-sonda da firma Horiba, modelo U-10. Os valores medidos de pH e condutividade são automaticamente processados pela sonda para temperatura de 25°C.

Os cátions sódio e potássio foram dosados com fotômetro de chama da Micronal modelo B262. A determinação do teor de ferro total nas amostras de água foi realizada com kit colorimétrico da firma Polilab, modelo Viso-disc Ferro. Os íons cálcio, magnésio, cloreto e sulfato foram dosados através de métodos titulométricos segundo metodologia utilizada pela American Public Health Administration (1976).

O mercúrio total nas amostras de águas foi analisado pelo método proposto por von Tümping (1993) modificado e a determinação de mercúrio total nos sedimentos foi realizada segundo metodologia analítica de Ahmed et alii. (1987) modificada por Rossbach & May (1994).

Utilizou-se espectrofotômetro da marca CG modelo ABC-7000, acoplado a gerador de hidretos tendo solução básica de borohidreto de sódio como redutor.

Neste trabalho as amostras foram analisadas em triplicata e os resultados apresentados correspondem aos valores médios.

IV.2. Constituintes químicos em amostras de águas

Determinação de carbono fixo e matéria orgânica em sedimentos

As determinações da matéria orgânica foram realizadas segundo metodologia proposta por Walkley (1947), modificada e normalizada como procedimento analítico pelo US Department of Agriculture (1947). Segundo esta metodologia, as amostras de sedimentos são digeridas em soluções de dicromato de potássio em meio sulfúrico e tituladas com solução de tiosulfato de sódio.

IV.3. Proposição de novo procedimento analítico de campo para determinação de mercúrio em sedimentos

A efetividade de qualquer metodologia para diagnóstico ambiental depende, sem nenhuma dúvida, da viabilização de procedimentos analíticos adequados.

No início do presente estudo tinha-se conhecimento da grande massa de rejeitos assoreando totalmente o córrego Tanque dos Padres. Principalmente nos primeiros anos do recente ciclo do ouro em Poconé (1981) o mercúrio foi utilizado pelos garimpeiros até mesmo na fase de concentração gravítica, gerando emissões através dos rejeitos de amalgamação lançados diretamente nas drenagens e durante os procedimentos de queima do *botão de ouro*.

Conhecendo a natureza pouco reativa do mercúrio metálico, o que inibiria a formação de halos de dispersão, onde estariam os "pontos quentes" de maior contaminação do poluente na grande bacia de rejeitos em que se transformou o leito assoreado do córrego Tanque dos Padres? A resposta para esta questão parecia inicialmente de difícil solução. Mesmo com a indicação, pelos garimpeiros, da localização dos pontos onde se procedia o *resumo*, nem sempre precisa, havia a necessidade de um número grande de amostras a serem analisadas quanto ao teor de Hg total, de forma rápida e a custos compatíveis.

A análise de mercúrio em sedimentos, pela metodologia usual de espectrofotometria de absorção atômica, apresenta algumas dificuldades operacionais quanto à distância do objeto de amostragem, custos analíticos e rapidez, principalmente quando o número necessário de amostras é muito grande. A distância do campo de estudo (Poconé) em relação à base laboratorial (São Paulo e Rio de Janeiro) determinava uma série de demorados e onerosos procedimentos de embalagem, conservação e transporte que dificultavam a operacionalização analítica de um grande número de amostras.

Para este problema o método analítico necessitaria ser **sensível** o bastante para detectar o mercúrio presente nos sedimentos em concentrações traços; ser **preciso** de modo a impedir a exclusão de anomalias e, ao mesmo tempo, ser **econômico** o bastante para permitir a dosagem de grande número de amostras. Além disso, devia apresentar simplicidade que permitisse sua execução em condições de operação no campo.

Buscou-se, conforme será visto a seguir, o desenvolvimento de um procedimento analítico operacional, de campo, que reunisse as condições assinaladas.

Princípio Analítico - Determinação Colorimétrica

A utilização de comparadores colorimétricos possibilita a análise química de amostras de rochas, sedimentos e de águas. As amostras sólidas podem sofrer ataque ácido ou fusão. A fusão permite a determinação do teor total dos metais, inclusive da parte oclusa nos silicatos. Entretanto, na maioria das vezes, nos estudos de diagnóstico de contaminação dos sedimentos de um ambiente aquático, não é relevante o teor total do metal contido, mas sim suas interações com a superfície destes substratos, seus teores nas formas ativas e biodisponíveis. Geralmente, o ataque ácido, após pulverização, é suficiente para mobilizar os contaminantes adsorvidos, permitindo sua determinação colorimétrica na fase líquida.

Kortum (1962) assinala diferentes maneiras para comparação da coloração desenvolvida pela reação entre o constituinte analisado e reagentes específicos. A mais simples seria a reação simultânea com padrões dos elementos de interesse. O trabalho preparativo e os componentes necessários para sua elaboração e manipulação tornam este procedimento praticamente inviável para trabalhos de campo. Por outro lado, muitas reações de cor não apresentam estabilidade suficiente para servir como padrão de comparação.

Uma segunda possibilidade seria a utilização de ampolas com soluções corantes servindo como padrão de comparação. Esta alternativa se apresenta como solução bastante prática e econômica. Da mesma forma, também podem ser utilizados padrões com plásticos ou resinas coloridas, forma mais usual nos comparadores comerciais.

Por último, e como alternativa mais sofisticada, é possível a utilização de pequenos fotômetros de campo com filtros de absorção e reagentes para diversas reações colorimétricas.

É uma prática usual, nas análises colorimétricas de mercúrio, a utilização da ditizona como reagente colorimétrico e de extração (Koch & Koch, 1974). Em meio ácido, os íons de mercúrio reagem com a ditizona formando ditizonatos, $\text{Hg}(\text{HDz})$, de coloração vermelho alaranjada, solúveis em clorofórmio. O complexo apresenta absorção máxima a 485 nm e extinção molar de $7,1 \times 10^4$.

O ditizonato de mercúrio apresenta grande estabilidade e forma-se rapidamente, mesmo em meio fortemente ácido (5 M H_2SO_4) ou alcalino (2 M NaOH), o que permite separação do excesso de ditizona remanescente no extrato com solução alcalina.

A solução de $\text{Hg}(\text{HDz})$ em clorofórmio é sensível à luz, apresentando alteração de cor. Entretanto, a lavagem do extrato efetuada com solução diluída de ácido acético estabiliza a coloração do complexo colorido.

A ditizona, apesar de sua excelente reatividade com os íons de mercúrio Hg(I) e Hg(II) , não é um reagente seletivo e, dependendo das condições, pode reagir com uma grande variedade de outros cátions.

Fisher (1942) pesquisou a estabilidade dos complexos de ditizona com diversos cátions em função das condições de acidez e alcalinidade do meio de reação. Fletcher (1981) assinalou que a análise colorimétrica de mercúrio total com ditizona, em meio fortemente ácido ($\text{pH} < 1$), elimina todos os interferentes, com exceção da prata. Alguns ânions também interferem nos procedimentos de extração do mercúrio com a ditizona (Litman et alii, 1977).

Os problemas dos interferentes nas análises colorimétricas de mercúrio com a ditizona podem ser evitados através da escolha das condições de reação e extração adequadas, como também pela prévia separação do mercúrio dos possíveis interferentes. Vários procedimentos têm sido sugeridos para a separação e concentração do mercúrio como etapa anterior da determinação analítica. Becknele et alii (1971) utilizaram papel de filtro impregnado com resina de troca iônica como etapa de concentração de mercúrio e a determinação é realizada por ativação neutrônica do mercúrio retido no filtro impregnado.

Anderson et alii (1971) descreveram um método utilizando a combustão do material contendo mercúrio e a sua captura em uma fina película de ouro. O filme de ouro é aquecido à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o mercúrio volatilizado é determinado usando espectrofotometria de absorção atômica. Os autores sugerem outras matrizes cobertas de ouro para a captura dos vapores de mercúrio por amalgamação. Para altos teores, os

autores propõem que o mercúrio volatilizado seja condensado e digerido em uma solução de ácido nítrico, sendo posteriormente determinado por colorimetria com ditizona.

Watting (1978) utilizou procedimentos de destilação de mercúrio contido em amostras biológicas. O material devidamente cominuído é aquecido à 180°C. O oxigênio utilizado como oxidante e gás de arraste conduz os vapores, contendo mercúrio, para serem borbulhados em uma solução sulfúrica de permanganato de potássio. Após a redução da solução de permanganato com cloreto de hidroxilamônio, o mercúrio pode ser determinado por colorimetria ou por absorção atômica.

Para amostras geoquímicas, Kosoy et alii (1967) analisaram os parâmetros críticos do método de vaporização. Um dos aspectos ressaltados no estudo é a necessidade de moagem das amostras para garantir a reprodutibilidade dos resultados. O tamanho dos grãos é de fundamental importância para a liberação do mercúrio. O autor sugere que as amostras geoquímicas devem ser classificadas a granulometrias inferiores à 200 malhas (0,074 mm).

Desenvolvimento da metodologia proposta

Buscando eliminar os problemas analíticos assinalados, desenvolveu-se um procedimento colorimétrico de campo que permite avaliar, com rapidez e baixo custo, os teores de mercúrio em grande número de amostras de sedimentos. Durante os trabalhos de desenvolvimento e otimização foram realizados ensaios envolvendo os seguintes parâmetros:

- gás de arraste;
- tempo de pirólise;
- matriz inerte;
- massa e granulometria;
- composição da solução de digestão;

Os ensaios foram realizados com amostras naturais e sintéticas contendo teores conhecidos de mercúrio.

Gás de arraste

Inicialmente estabeleceu-se que seria utilizado gás de arraste na extração por volatilização. No entanto, para as condições de campo, o acoplamento de dispositivos geradores de gás de arraste traria grandes dificuldades e sofisticação para o procedimento proposto. Optou-se então pela adição de água (20% v/m em relação a amostra seca), que, sob aquecimento, gera vapor facilitando a extração do mercúrio de matrizes mais refratárias.

Baseando-se na estabilidade dos complexos de mercúrio com cloretos e suas propriedades de volatilidade, efetuaram-se grande número de testes com diferentes concentrações de sal. Foram testadas soluções de NaCl, KI (10%) e água destilada como soluções de arraste. A solução de NaCl (10%), adicionada em volume de 4 mL para 10 g de amostra, apresentou os melhores resultados.

Tempo de pirólise

O aquecimento com bico de bunsen foi realizado de forma contínua e também intermitentemente por períodos de 2 a 20 minutos. A extração de mercúrio, tanto para amostras com altos como com baixos teores em mercúrio, foi completa quando o aquecimento foi realizado de forma intermitente com 5 minutos, seguido de 3 minutos de descanso.

Matriz

A granulometria utilizada (-200 mesh) apresentava colmatagem durante a pirólise, impedindo a completa liberação do mercúrio. Para evitar este problema, foram adicionadas matrizes inertes (pérolas de vidro e areia). A areia utilizada como matriz inerte (+ 20 mesh), foi previamente tratada por aquecimento em mufla a 800° C por 6. A relação massa da amostra para massa da matriz inerte também foi objeto de cuidadosos ensaios. Testaram-se as relações 1:1 e 2:1. Os resultados obtidos indicaram que tanto as bolinhas de vidro (diâmetro médio 2-3 mm) quanto a areia apresentam bons resultados na extração pirolítica do mercúrio. A relação de massa 2:1, foi a de melhor desempenho.

Solução de digestão

Os vapores de Hg provenientes da pirólise necessitam ser condensados e ionizados para posterior extração com ditizona. Para isto, foi utilizado solução sulfúrica de permanganato de potássio em diferentes concentrações. Os testes sempre foram acompanhados por brancos.

Para a eliminação de contaminantes metálicos, inclusive mercúrio, adicionam-se à solução de digestão sob agitação 10 g/L de oxalato de sódio - poderoso agente quelante, mantendo a mistura em repouso por 10 horas. Evitando o revolvimento do material precipitado, o sobrenadante é separado por entorno.

Com amostras contendo baixos teores ($\leq 5\mu\text{g/g}$), a solução de digestão composta por 0,1 M KMnO_4 em ácido sulfúrico 1:8, mostrou-se eficiente. Para amostras com teores mais elevados, entretanto, assinalou-se teores menores de Hg devido, possivelmente, à digestão ácida incompleta. Entretanto, a solução de digestão composta por solução 0,3 M KMnO_4 em ácido sulfúrico 1:1, mostrou-se efetiva na digestão tanto de teores baixos (10 ppm), quanto para teores elevados (820 ppm), sem causar interferência na extração e reação colorimétrica.

Após o procedimento de digestão, a solução de digestão é reduzida com algumas gotas de solução 3 M de cloreto de hidroxilamônio até a *viragem* (descoloração da solução de KMnO_4).

Massa e granulometria da amostra

As amostras secas à sombra foram quarteadas e classificadas, utilizando-se a fração -200 mesh. Foram realizados ensaios com diferentes massas de amostras. A melhor eficiência na extração do mercúrio foi obtida com o aquecimento de 10 g de amostra no reator de pirólise com capacidade para 80 mL.

Nova metodologia para determinação de mercúrio em sedimento

A determinação de mercúrio em sedimentos proposta neste trabalho consiste na sua extração por volatilização através de aquecimento, utilizando solução salina (NaCl) como gerador de vapor de arraste.

A pirólise é realizada sob aquecimento com bico de Bunsen (450-500°C) em tubo de vidro borossilicato tipo pyrex (120 mm de altura por 30 mm de diâmetro) com junta esmerilhada fêmea (19 x 24 mm). Os vapores de Hg são conduzidos para a solução de digestão através de tubo de vidro, conectado ao tubo de pirólise por junta esmerilhada macho (19 x 24), que se afunila na parte de imersão no bequer da solução de digestão. Os vapores contendo mercúrio são borbulhados na solução de digestão (KMnO_4 em solução sulfúrica) sob agitação magnética.

Após a redução do excesso de oxidante com solução 4 M de cloreto de hidroxilamônio, extrai-se o mercúrio dissolvido para a fase orgânica (solução de ditizona 0,01% em clorofórmio). Após a agitação (durante 1 minuto), a fase orgânica é lavada com solução alcalina (NaOH 20%), removendo-se o excesso de ditizona. A fase orgânica é então lavada com solução 3 M de ácido acético, permitindo a estabilização cromática do ditizonato de mercúrio formado. O extrato orgânico é então medido através de comparação com padrões (colorimétrica visual) ou por espectrofotometria.

Neste trabalho, o jogo de padrões sintéticos foi elaborado com misturas estáveis de soluções de dicromato de potássio e de cloreto de

cobalto, através da simulação das cores do ditizonato formado com soluções de mercúrio de 0,1; 0,3 ; 0,5 ; 1,0 e 2,0 ppm. O comparador colorimétrico foi elaborado em forma de pequena prateleira composta por duas pequenas taliscas de madeira, sendo a da parte superior perfurada, de modo a permitir a fixação dos padrões sintéticos e introdução da amostra a ser comparada. Amostras que assinalaram teores mais elevados foram analisadas por fotometria (Fotômetro UV- VIS Beckman, modelo Spectronic 20). A seguir tem-se o detalhamento do procedimento analítico:

-10 g de amostra da fração < 200 # são misturados no reator de pirólise com 20 g de matriz inerte (pérolas de vidro $\varnothing$ = 2-3 mm) misturam-se. Adicionam-se 2 mL de solução de cloreto de sódio NaCl, correspondendo à 20% v/m da amostra seca.

- Após a conexão do tubo de exaustão e fixação de reator de pirólise em suporte adequado, o tubo de exaustão é imerso num bequer de 200 mL de capacidade contendo 100 mL da solução de digestão sob contínua agitação. Isto equivale a um fator 10 de diluição, já considerado nos padrões colorimétricos elaborados.

- A seguir, o reator de pirólise é aquecido com bico de bunsen por aproximadamente 5 minutos, após o que, tanto o bico de bunsen, como a solução de digestão, são afastados por 3 minutos. O resfriamento do reator de pirólise provocará a absorção da umidade do reator pela amostra. Novamente, aquece-se o sistema por mais 5 minutos.

- Com a retirada do bico de bunsen, após esse tempo, o resfriamento do reator de pirólise provocará, devido diferença de pressões, sucção da

solução de digestão através do tubo de exaustão. Quando a solução de digestão atingir a parte larga do tubo de exaustão, rebaixa-se o bequer contendo a solução de digestão provocando o escoamento do líquido contido no tubo de exaustão para o bequer. Este procedimento resulta numa lavagem do mercúrio residual no tubo de exaustão.

- A solução ácida é, então, reduzida com algumas gotas de solução 3 M de cloreto de hidroxilamônio até a virada de cor.

- Uma alíquota de 25 mL da solução já reduzida é transferida para funil de separação de 125 mL, adicionando-se, a seguir, ácido sulfúrico 1:1 até completar 50 mL.

- Adicionam-se a seguir 5 mL de uma solução 0,01% de ditizona em clorofórmio e agita-se o funil vigorosamente por 1 minuto

- Após completa separação de fases, transfere-se a fase orgânica para outro funil de separação com 50 mL de solução 1 N NaOH .

- Após a agitação por 1 minuto, transfere-se a fase orgânica, livre do excesso de ditizona, para um terceiro funil de separação contendo 50 mL de ácido acético 3M. A agitação com ácido orgânico por 1 minuto, permite a estabilização da cor do ditizonato de mercúrio formado. Após a separação de fases, toma-se uma alíquota do extrato orgânico para comparação visual com padrões.

A determinação de mercúrio total em sedimentos com a metodologia colorimétrica, desenvolvida, foi aplicada em amostras com

baixos e altos teores procedentes de diversos pontos ao longo do leito assoreado do córrego Tanque dos Padres, nas proximidades dos locais assinalados pelos garimpeiros como locais onde se processava o *resumo*.

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos com a metodologia proposta, algumas amostras foram analisadas simultaneamente por espectrofotometria de absorção atômica com técnica de vapor a frio (tabela 3).

Tabela 3: Determinação de Hg total em amostras de sedimentos por espectrofotometria de absorção atômica, técnica do vapor à frio (AAS-CV) e pelo kit colorimétrico proposto (teores em ppm)

Amostra	AAS-CV (ppm)	Colorimetria (ppm)
STP-01	0,09	$< 0,1$
STP-02	0,08	$< 0,1$
STP-03	1,03	0,5-2,0
STP-04	0,07	$< 0,1$
STP-05	0,18	0,1-0,3
STP-06	0,11	0,1-0,3
STP-07	0,58	0,5-1,0
STP-08	0,07	$< 0,1$
STP-09	1,23	1,0-2,0
STP-10	0,09	$< 0,1$
STP-11	3,83	$\geq 2,0$
STP-12	0,81	0,5-1,0

A figura 5 mostra, de modo esquemático, a seqüência do procedimento do novo procedimento analítico proposto.

Figura 5: Seqüência analítica do novo procedimento colorimétrico de campo para determinação de mercúrio total em sedimentos

V. TRABALHOS EXPERIMENTAIS

V.1. Estudos experimentais utilizando mercúrio na forma iônica

Para se determinar a capacidade de adsorção dos sedimentos nas áreas mais diretamente impactadas pela emissão de finos pelos garimpos, bem como em áreas de pantanal, foram realizados ensaios sob diferentes condições experimentais. As amostras foram estudadas em regimes de turbulência e em repouso. A temperatura foi mantida constante e escolheu-se a faixa de pH entre 3 e 6 para reproduzir as condições de acidez do meio natural.

O principal objetivo destes ensaios foi o de avaliar a capacidade de adsorção de mercúrio iônico pelos sedimentos ricos em óxidos hidratados de ferro e naqueles ricos em matéria orgânica sob condições de aeração e de repouso. O primeiro grupo é constituído por sedimentos antropogênicos oriundos dos diversos ciclos do garimpo de ouro na região, compostos por quartzo e óxidos hidratados de ferro, caulinita e illita, originados nos processos de exploração e beneficiamento do minério (moagem e centrifugação). Utilizaram-se, como material de ensaios, sedimentos de superfície coletados em um ponto do córrego Tanque dos Padres fortemente assoreado por rejeitos (CP-02) e em outro, localmente denominado Capão do Angico, onde os impactos físicos praticamente inexistem (CP-03). Em cada ponto foram amostrados aproximadamente 500 quilos dos sedimentos, secos ao sol sobre manta plástica, peneirados através de malha de 20 mesh, padrão Tyler (0,833 mm) e homogenizados por quarteamento. Os sedimentos foram inicialmente caracterizados química e mineralogicamente.

O material amostrado no ponto CP-02 trata-se de finos de filito ferruginoso mineralizado, localmente denominado de **loléia**. São, na

realidade, rejeitos dos processos gravíticos de concentração de ouro. Trata-se de material argilo-siltoso de cor vermelha, proveniente da porção inferior do córrego Tanque dos Padres, constituído de quartzo, caulinita, illita, goethita, hematita e óxidos hidratados de ferro amorfos.

O material amostrado no Capão do Angico (CP-03), trata-se de material argilo-siltoso de coloração cinzenta com matéria orgânica, típica da Formação Pantanal, motivo da escolha. Mineralogicamente este material é constituído de quartzo, caulinita, illita, vermiculita e argilomineral de camada mista.

Os resultados das análises químicas dos dois materiais encontram-se na Tabela 4:

Tabela 4: Resultados das análises químicas das amostras de sedimentos de superfície nos pontos de amostragem CP-02 e CP-03.

Amostra	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	C (%)	S (%)	Hg (ppb)
CP-02	17,4	69,4	6,49	0,87	0,05	220
CP-03	1,18	84,4	6,27	4,36	0,08	42

Procedimentos experimentais

a) Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime turbulento - pH 3,0

Em béqueres de 1 litro introduziram-se 300 g de cada um dos materiais descritos, classificados à - 48 mesh, padrão Tyler ($\leq 295 \mu$) e adicionou-se mercúrio na forma de solução de Hg(NO₃)₂ de forma a resultar numa concentração final de 10 ppm. O sistema foi mantido sob agitação durante 20 minutos em banhos termostatizados à temperatura de

25 °C. O pH inicial foi ajustado para 3,0. O pH final no experimento com a amostra CP-02 foi de 3,3 e com a amostra CP-03 foi de 3,8. A seguir os béqueres foram mantidos em repouso até que ocorresse sedimentação total do particulado em suspensão. Aliquotas de 20 ml da solução sobrenadante foram filtradas através de filtros da marca Millipore com abertura de poros de 0,45 micra, determinando-se a concentração de mercúrio total da solução por espectrofotometria de absorção atômica. A tabela 5 apresenta os resultados analíticos dos experimentos Hg/sedimento/água em pH 3,0.

Tabela 5: Resultados das análises químicas dos experimentos com amostras de sedimentos dos pontos CP-02 e CP-03 em pH 3,0.

Amostra	Fe₂O₃ (%)	M.Org. (%)	pH inicial	pH final	Hg na solução (ppm)
CP-02	17,4	0,87	3,0	3,3	6,28
CP-03	1,18	4,36	3,0	3,8	5,78

Nestes experimentos constatou-se primeiramente a tendência do sistema entrar em equilíbrio, o que é revelado pela direção do pH à neutralidade.

Os dados analíticos demonstram que os sedimentos ensaiados ricos em ferro (pobres em matéria orgânica) e em matéria orgânica (pobres em ferro) possuem semelhante capacidade de adsorção de mercúrio iônico.

b) Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime turbulento - pH 6,0

Os mesmos experimentos foram também repetidos a pH inicial 6,0. O pH final do experimento com a amostra de sedimento do ponto CP-

02 situou-se em 6,2, enquanto que o pH final com a amostra do ponto CP-03, em 6,5. A tabela 6 apresenta os resultados analíticos dos experimentos Hg/sedimento/água em pH 6,0.

Tabela 6: Resultados das análises químicas dos experimentos com amostras de sedimentos dos pontos CP-02 e CP-03 em pH 6,0.

Amostra	Fe ₂ O ₃ (%)	M.Org. (%)	pH inicial	pH final	Hg na solução (ppm)
CP-02	17,4	0,87	6,0	6,2	145 ± 22
CP-03	1,18	4,36	6,0	6,5	138 ± 18

Em meio menos ácido, a amostra de sedimento CP-02 apresentou comportamento similar à amostra CP-03 no que diz respeito à adsorção do mercúrio iônico adicionado. A diminuição da concentração de mercúrio iônico nas alíquotas da solução sobrenadante, amostradas após decantação completa do particulado e filtragem através de filtros da marca Millipore de abertura de poros de 0,45µm, foi praticamente completa para as duas amostras de sedimentos (>99%). A rápida adsorção observada nos primeiros minutos sugere o predomínio de mecanismos de adsorção não específica, ou reversível.

A amostra de sedimento com maior concentração em matéria orgânica (CP-03) apresentou maior eficiência de adsorção nos primeiros minutos (figura 6).

Figura 6: Adsorção de mercúrio iônico (%) pelas amostras de sedimentos dos pontos de amostragem CP-02 e CP-03. pH = 6,0

C) Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime em repouso - pH 7,0

Testou-se, com os mesmos substratos descritos o fenômeno de adsorção em ambientes sem turbulência, reproduzindo sistema aquático natural com sedimentos de fundo que se apresentam com pouca mobilidade.

Para simular o ambiente contaminado com mercúrio iônico, utilizaram-se quatro caixas de amianto, A, A', B e B', de 500 litros de capacidade, impermeabilizadas com tinta epoxy. Nas caixas A e A' introduziram-se, como material de ensaio, 100 Kg de amostra de sedimento do ponto de amostragem CP-02, e nas caixas B e B' a mesma quantidade de amostra coletada no ponto CP-03. As amostras de sedimentos foram distribuídas no fundo das caixas. As caixas A e B receberam 300 litros de solução de mercúrio na forma de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, resultando numa concentração de 10 ppm de Hg. Procedeu-se ao ajuste

do pH de ensaio com solução 1N de hidróxido de sódio. As caixas A' e B' receberam 300 litros de água desmineralizada.

Em cada caixa, cobertas e mantidas à sombra e em repouso, formou-se uma camada de cerca de 20 cm de sedimento. Durante o ensaio a temperatura ambiente variou entre 24 (noite) e 33°C (dia), enquanto a temperatura na água assinalou uma variação entre 23,3°C e 27,8°C em todos os tanques de ensaio.

Após a introdução do mercúrio iônico e ao longo de 17 dias, com espaçamentos de tempo crescentes, foram coletadas alíquotas de 50ml da solução a aproximadamente 10 cm de profundidade. Estas amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica. A figura 7 apresenta os procedimentos destes ensaios.

Figura 7: Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime em repouso - pH 7,0.

As medições do potencial de oxi-redução nas caixas foram realizadas no início e ao final dos ensaios com sonda da firma Digimed modelo P-05, com suporte para eletrodo ajustável, à 10 cm de profundidade e imediatamente acima da superfície das amostras de sedimento, à aproximadamente 40 cm. A medição do pH foi realizada no início e ao final dos ensaios somente à profundidade de 10 cm.

Os ensaios foram paralisados decorridos 17 dias, quando obtiveram-se teores constantes de Hg total nas alíquotas de água amostradas. O comportamento do mercúrio em solução em contato com os dois tipos de sedimentos estudados, bem como os dados analíticos ao final dos ensaios podem ser verificados através dos dados das tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime de repouso - pH_{inicial}= 7,0. Variação da concentração de Hg na solução.

Tempo (h)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
Ensaio	Hg (ppm)								
A	10	7,33	5,45	4,44	3,82	2,27	1,46	0,64	0,19
B	10	6,86	4,72	3,17	2,12	1,63	0,81	0,35	0,16

Tabela 8: Resultados analíticos ao final dos ensaios no sistema Hg/sedimento/H₂O - regime de repouso - pH_{inicial}= 7,0.

Ensaio	Eh (à 10 cm) (mV)	Eh (à 40 cm) (mV)	pH _{final}	Hg _{final} na solução (ppb)
A	324	175	6,8	196 ± 14
A'	331	215	6,8	nd
B	240	97	6,7	162 ± 13
B'	255	109	6,6	nd

As curvas obtidas pela projeção dos teores de Hg total na solução sobrenadante em função do tempo encontram-se na figura 8.

Figura 8: Sistema Hg/sedimento/H₂O - regime em repouso - pH = 7,0. Variação da concentração de Hg (ppm) na solução .

Ao término dos ensaios as caixas foram esvaziadas por sifonagem, lentamente, evitando-se o revolvimento do material de fundo.

Através dos dados obtidos, observou-se uma acentuada variação no potencial redox no contato água/sedimento em todas as caixas ensaiadas. Os agentes doadores de elétrons no sistema são constituídos essencialmente por Fe^{2+} e matéria orgânica e foram responsáveis pela formação de gotículas de mercúrio metálico na superfície das amostras de sedimentos.

No ensaio B, com amostra de sedimento do ponto de amostragem CP-03, rica em matéria orgânica, as gotículas de mercúrio metálico formadas eram um pouco maiores e menos disseminadas. Isto se deve possivelmente à maior velocidade de sua formação em função do potencial redox mais redutor pela presença da matéria orgânica. Por outro lado, devido à presença de mercúrio, como se sabe de grande toxicidade aos organismos vivos, é possível que, na superfície de contato tenham-se estabelecido condições de assepsia, inibindo a participação de microorganismos em processos reacionais do mercúrio. Esta condição resulta no predomínio de processos químicos de redução.

VI. DADOS DE CAMPO

Ao longo de todo este trabalho foram continuamente efetuadas leituras dos principais parâmetros físico-químicos das drenagens estudadas.

Não se observaram variações significativas a não ser aquelas correspondentes às épocas de estiagem e de chuvaradas, cujos dados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos das drenagens estudadas

Ponto	pH		Eh (mV)		Condutividade elétrica* (μS/cm)		Turbidez (NTU)		Temperatura (°C)	
	Ago 93	fev 94	Ago 93	fev 94	Ago 93	fev 94	Ago 93	fev 94	Ago 93	fev 94
Bento Gomes										
BG-01	7,0	6,8	245	188	97	91	38	21	23,2	29,3
BG-02	7,2	6,9	214	189	80	78	29	17	22,5	29,3
BG-03	7,3	6,9	221	175	92	86	6,6	11	21,7	28,7
BG-04	7,3	7,0	182	160	94	91	3,7	5	22,8	29,4
Córrego Fundo										
CF-01	7,3	6,2	145	256	89	65	52	27	24,5	31,7
Córrego Piranema										
PR-01	7,2	6,2	213	175	84	93	12	7	22	31
PR-02	7,2	6,2	220	183	89	97	56	16	23	31
PR-03	6,9	6,5	218	186	87	102	21	6	22	29
Córrego Tanque dos Padres										
CP-01	6,5	5,8	201	380	27	17	8	12	24,5	28
CP-02	7,0	6,4	189	320	32	24	38	47	26,2	29
CP-03	6,9	6,4	178	340	41	32	7	8	27,1	30
Córrego Piraputanga										
PT-01	6,9	6,6	186	228	43	41	68	19	23,9	28
PT-02	6,9	6,7	191	246	52	49	118	31	24,9	29
PT-03	6,9	6,6	190	230	46	41	169	33	24,8	29

* Valores já processados para temperatura de 25°C.

Pelos dados obtidos verifica-se que, durante o período das chuvas, geralmente nos meses de novembro a março, ocorre leve acidificação das águas de todas as drenagens estudadas. Esta acidez se deve à dissolução do gás carbônico nas águas de precipitação e, principalmente, pela presença de ácidos húmicos comuns nas camadas superficiais dos solos da região.

As drenagens estudadas de menor vazão e profundidade (córrego Fundo e Tanque dos Padres) apresentam maior variação de pH com as chuvas. Em muitos pontos destes dois córregos, ao drenarem parte dos rejeitos que lhes assoreiam os leitos, as águas assinalam maior turbidez, que diminui na medida em que o córrego atinge a área de alagado antes de fluir para o rio Bento Gomes. Isto se deve ao menor fluxo e à grande quantidade de plantas aquáticas fixas e flutuantes que, com suas longas raízes, promovem a deposição do particulado fino suspenso. O assoreamento atinge fortemente quase toda a extensão das duas drenagens, tornando o leito em muitos pontos indefinido e criando uma lâmina d'água de baixa profundidade, o que facilita a aeração das águas, refletida não só no pH mas também nos valores do potencial redox, elevados nos períodos das chuvas. Isto cria condições para a oxidação do mercúrio metálico, solubilizando-o, facilitando os mecanismos de transporte do poluente.

O potencial de oxi-redução em águas depende fundamentalmente da concentração do oxigênio dissolvido e do teor de matéria orgânica. A diminuição no potencial de oxi-redução nas drenagens de maior vazão, principalmente no rio Bento Gomes e córrego Piranema, pode ser resultado do revolvimento de sedimentos de fundo, anóxicos,

com forte participação de matéria orgânica, bem como pela diminuição da eficiência de oxigenação das águas com o aumento da profundidade.

As águas do córrego Piraputanga são escuras, indicando a presença de substâncias húmicas dissolvidas, o que as torna levemente ácidas e com potencial de oxi-redução não superior à 200 mV durante a estiagem, quando apresenta turbidez elevada, possivelmente pela emissão de finos pelos garimpos próximos. O leve aumento do potencial redox nas drenagens menores decorre da participação das águas das chuvas, com maior oxigenação.

A condutividade elétrica permanece praticamente inalterada nas duas estações em todas as drenagens estudadas, com leve redução no período chuvoso devido à diluição dos sais dissolvidos pelas águas das chuvas. No córrego Piranema ocorre aumento da condutividade elétrica com as chuvas, principalmente depois do ponto PR-02, após receber as águas das drenagens que cortam as áreas urbanas de Poconé, córregos Tereza Bota e Fundo, que recebem efluentes dos esgotos domésticos.

A turbidez, provocada pelas partículas coloidais suspensas (Brdicka, 1973) apresenta-se mais elevada durante os meses de estiagem, principalmente nos pontos mais próximos aos garimpos, indicando a impactação das drenagens pela emissão de material particulado fino gerada por esta atividade. No rio Bento Gomes, após o ponto de amostragem BG-02, onde grande concentração de plantas aquáticas com longas raízes cobre a superfície do rio até as proximidades da Fazenda Santa Helena, ocorre sensível redução da turbidez. Aparentemente, estas macrófitas atuam como um filtro natural, retendo grande quantidade de

material particulado suspenso e, possivelmente, absorvendo parte dos poluentes, inclusive o mercúrio. As águas das chuvas provocam uma sensível diminuição da turbidez.

Periodicamente foram efetuadas análises químicas das drenagens e constatou-se constantes e monótonos resultados. Na tabela 10 são apresentadas as concentrações de alguns parâmetros químicos representativos medidos nas amostras de águas coletadas em agosto de 1993 nas drenagens estudadas.

Tabela 10: Constituintes químicos nas águas das drenagens estudadas

Ponto	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Fe _{total} (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
BG-01	6,2	5,1	5,0	7,1	0,15	4,5	13,5
BG-02	6,4	2,9	7,0	4,6	0,05	11,5	15,9
BG-03	10,4	7,0	7,4	2,9	0,15	5,0	20,0
BG-04	10,0	3,4	12,5	18	0,60	2,5	18,0
CF-01	6,3	3,5	5,2	3,8	0,05	13,0	28,0
PR-01	6,6	5,3	5,9	5,8	0,85	3,5	31,0
PR-02	4,4	3,9	6,1	6,7	0,70	8,5	34,0
PR-03	6,6	4,1	6,2	7,7	0,20	7,5	25,0
CP-01	7,3	2,0	0,6	1,7	0,25	2,5	23,7
CP-02	6,8	3,4	1,3	2,9	0,05	3,6	29,4
CP-03	6,7	3,6	2,0	6,0	0,45	7,0	26,3
PT-01	9,3	6,10	1,5	4,2	0,20	7,4	29,0
PT-02	9,6	5,30	1,6	6,3	0,45	2,0	35,0
PT-03	6,4	8,30	1,9	6,4	0,03	2,5	33,0

As condições de clima tropical úmido, caracterizado por altas pluviosidade e temperatura, determinam solos pobres em íons solúveis na área de influência das drenagens. Isto resulta em baixas concentrações de sais dissolvidos nas águas, fato comprovado pelos baixos valores de condutividade elétrica medidos nas águas.

Os teores dos ânions sulfato, de importância para a existência de bactérias sulfato-redutoras, reconhecidas como relevantes em processos de metilação (Compeua e Bartha, 1985), são baixos. Nota-se o aumento do teor de todos os íons analisados nas áreas de alagado, indicando uma maior fixação iônica pela fitomassa naquela área.

VI.2. Focos de concentração de mercúrio no córrego Tanque dos Padres determinados com o kit colorimétrico

Utilizando a metodologia colorimétrica desenvolvida neste trabalho para a determinação de mercúrio total, e partindo-se de informações dos garimpeiros sobre os locais onde geralmente se processavam as operações de resumo, foram analisadas 118 amostras de sedimentos do córrego Tanque dos Padres. Apenas as soluções de digestão das amostras que assinalavam teores acima do intervalo de medição do kit colorimétrico (0 - 2 ppm) foram diluídas e analisadas no fotômetro UV-VIS. Foram considerados, como focos de contaminação mercurial somente aqueles que apresentavam teores de mercúrio acima de 1,0 ppm .

Os lagos, assim como as barragens de rejeitos, conforme pode ser visto na figura 9, estão quase sempre associados aos focos de contaminação, uma vez que são locais utilizados para descartes dos rejeitos dos processos de amalgamação.

Figura 9: Focos de contaminação de mercúrio no córrego Tanque dos Padres detectados pelo kit colorimétrico

A mobilização e transporte do mercúrio metálico a partir dos focos pode ocorrer através do revolvimento e transporte destes sedimentos durante as fortes chuvas, por oxidação e solubilização do metal, complexação com matéria orgânica ou por reações com participação de microorganismos.

O revolvimento e arraste do mercúrio através das partículas mais finas do metal é ocorrência comum principalmente na época das fortes chuvas no período entre outubro e março de cada ano. As fortes chuvas apresentam poder erosivo sobre os bancos de rejeitos em especial os mais recentes, menos consolidados.

A oxigenação das águas, resultando em potencial redox elevado, ocorre na época das chuvas, principalmente em segmentos das drenagens assoreados pelos rejeitos dos garimpos, criando lâminas de água de baixa profundidade e grande turbilhonamento. Sob tais circunstâncias o mercúrio oxidado poderá facilmente se envolver em reações de complexação com a matéria orgânica, principalmente com os ácidos húmicos de baixo peso molecular. Na forma oxidada, o mercúrio também poderá interagir mais facilmente com microorganismos, tanto nos sedimentos como nos corpos d'água.

Todas estas situações resultariam em maior eficiência nos mecanismos de transporte do poluente nos ambientes aquáticos.

Os pontos com concentrações mais elevadas de mercúrio total situam-se precisamente nos locais onde os garimpeiros indicaram a existência de procedimentos de *resumo* e a conseqüente emissão de rejeitos de amalgamação ao longo do córrego Tanque dos Padres.

Dos 118 pontos amostrados apenas oito apresentaram teores de mercúrio total significativos e indicativos de poluição. A tabela 11 assinala valores de mercúrio total determinados ao longo do córrego Tanque dos Padres.

Foram analisados também os teores de mercúrio total em perfis de trincheiras nos bancos de rejeitos associados aos focos - cerca de 10 amostras - e verificou-se teores inferiores a 1 ppm. Os resultados confirmam a baixa mobilidade do mercúrio metálico.

Tabela 11: Resultados das análises químicas de mercúrio total nos focos em amostras de sedimentos de superfície ao longo do córrego Tanque dos Padres.

Ponto	Hg (ppm)	Ponto	Hg (ppm)
I	4	V	7
II	3	VI	4
III	13	VII	12
IV	34	VIII	2

VI.3. Mercúrio total nas amostras de águas das drenagens estudadas

Foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica amostras de água brutas e filtradas ($0,45\ \mu$) coletadas nos períodos de estiagem (agosto de 1993) e de chuvas (fevereiro de 1994) (Tabela 12).

Nas amostras não filtradas tem-se quase a totalidade do mercúrio, evidenciando a significativa adsorção pelo material particulado suspenso. Em todas as drenagens observa-se o aumento das concentrações de mercúrio total nas amostras coletadas durante o período das chuvas, devido ao arraste dos componentes superficiais mais finos e pela lixiviação dos solos.

As drenagens estudadas satisfazem as normas ambientais e de potabilidade exceto nos pontos PR-03, PT-01, PT-02 e PT-03, correspondentes aos córregos Piranema e Piraputanga.

Nos dois períodos pluviométricos a concentração de mercúrio total nas amostras de água brutas do rio Bento Gomes (BG-01 a 03)

aumenta de forma expressiva no ponto BG-02, próximo ao Parque de Exposição, após receber as afluições das drenagens sob impacto dos garimpos na área de Poconé. No ponto de amostragem BG-03 verificou-se uma diminuição sensível dos teores de mercúrio total nas águas, devido o efeito da filtragem através da grande quantidade de macrófitas com longas raízes existente na área, bem como pela perda de velocidade de fluxo com maior deposição do particulado fino suspenso.

Tabela 12: Mercúrio total em amostras de água bruta e filtrada das drenagens estudadas (períodos de estiagem e chuvas)

Agosto de 1993 período de estiagem			Fevereiro de 1994 período das chuvas		
Amostra	Água bruta Hg(ng/L)	Água filtrada Hg (ng/L)	Amostra	Água bruta Hg(ng/L)	Água filtrada Hg (ng/L)
BG-01	120 ± 21	nd	BG-01	148 ± 22	nd
BG-02	290 ± 38	nd	BG-02	347 ± 29	74 ± 3
BG-03	170 ± 27	nd	BG-03	191 ± 26	nd
CF-01	185 ± 16	nd	CF-01	220 ± 37	nd
PR-01	658 ± 43	88 ± 11	PR-01	901 ± 43	94 ± 13
PR-02	560 ± 76	76 ± 13	PR-02	734 ± 45	87 ± 9
PR-03	720 ± 48	98 ± 18	PR-03	1.122 ± 48	99 ± 15
CP-01	145 ± 17	nd	BG-01	238 ± 16	nd
CP-02	378 ± 20	nd	BG-02	560 ± 178	74 ± 9
CP-03	267 ± 19	nd	BG-03	333 ± 21	nd
PT-01	843 ± 55	112 ± 11	PT-01	1.342 ± 29	117 ± 16
PT-02	689 ± 34	88 ± 7	PT-02	1.124 ± 23	91 ± 14
PT-03	769 ± 48	89 ± 16	PT-03	1.265 ± 51	98 ± 11

nd = não detectado

Apesar de fluir dentro da cidade de Poconé, passando por alguns garimpos, o teor de mercúrio nas águas do córrego Fundo (CF-01) é curiosamente baixo. Isto se deve à não emissão de rejeitos de amalgamação dos garimpos próximos nesta drenagem, sendo suas águas

utilizadas para os procedimentos de concentração gravítica, sem participação do mercúrio. O mercúrio lançado nesse córrego nos primeiros anos do recente ciclo de garimpagem em Poconé está imobilizado próximo aos pontos de emissão, coberto pela grande quantidade de rejeitos que assoreia seu leito. De qualquer maneira, a concentração de mercúrio total detectada nas amostras analisadas é superior à concentração de Hg total encontrado em rios não contaminados.

Os elevados teores de mercúrio nas águas do córrego Piranema (PR-01 a 03), mesmo antes de receber as emissões dos garimpos de Poconé através dos córregos Tereza Bota e Fundo, podem ser causados pelas emissões dos garimpos da localidade de Cangas através dos córregos Corguinho e Navegantes que fluem a partir daquela localidade para o córrego Piranema. Uma outra fonte de emissão de mercúrio está relacionada à queima do *botão de ouro* (produto da primeira queima do amálgama ouro-mercúrio nos garimpos) nas lojas de ouro em Poconé.

Estudos anteriores (CETEM, 1989) assinalam que estas emissões totalizam em massa de mercúrio, de 3 a 5% do peso total do botão de ouro (*bullion*) fornecido pelos garimpeiros. Desta forma, pelos dados de produção de ouro do Município de Poconé nos últimos anos, somente através da queima do botão de ouro, mais de 2 toneladas de mercúrio foram emitidas pelas chaminés das lojas de ouro de Poconé, atingindo principalmente suas proximidades localizadas ao norte. Os ventos predominantes na região de Poconé, em sentido norte e nordeste, transportam vapores de mercúrio gerados nas lojas de ouro para as áreas de influência desta drenagem. Os resultados do córrego Piranema também

assinalam mercúrio nas amostras de água filtrada, indicando a presença do poluente dissolvido na forma de sais.

No córrego Tanque dos Padres, apesar de apresentar concentrações de mercúrio total relativamente baixas, as amostras de águas brutas coletadas nos pontos CP-02 e CP-03, após drenar os rejeitos que assoreiam seu leito, indicam teores mais elevados do poluente. No ponto de amostragem CP-02, pelas análises da amostra de água filtrada, detecta-se a presença do mercúrio dissolvido.

As amostras de água do córrego Piraputanga (PT-01 a 03) apresentam os mais altos teores de mercúrio total entre as drenagens estudadas. É bastante significativo que, em alguns pontos próximos à afluência do córrego Tabelaio, constatou-se a presença de *pintas* de mercúrio e *ouro azogado* à olho nu, com simples procedimentos de batéia. Segundo relatos de garimpeiros da região, esta drenagem foi a de utilização mais indiscriminada de mercúrio no início do mais recente ciclo do ouro na região. Neste córrego, em todos os pontos amostrados, nos dois períodos pluviométricos, observou-se a presença do mercúrio dissolvido. Pela forte coloração escura das águas, é possível que o mercúrio dissolvido se apresente na forma de complexos orgânicos, provavelmente humatos.

VI.4. Mercúrio total e matéria orgânica - Material particulado em suspensão (MPS)

O teor de matéria orgânica no material particulado em suspensão aumenta na medida em que as drenagens atingem as áreas

alagadas do pantanal. No período das chuvas, as substâncias húmicas carregadas a partir dos solos significam novo aporte de matéria orgânica para o material particulado (tabela 13).

Tabela 13: Mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de material particulado em suspensão (MPS) das drenagens estudadas (períodos de estiagem e de chuvas).

Período amostragem	Agosto de 1993 período de estiagem		Fevereiro de 1994 período das chuvas	
Amostra	Hgtotal (ppb)	matéria orgânica(%)	Hgtotal (ppb)	matéria orgânica (%)
BG-01	112 ± 14	0,59	140 ± 17	0,77
BG-02	151 ± 28	0,57	193 ± 21	0,72
BG-03	98 ± 11	1,10	125 ± 14	2,29
CF-01	55 ± 8	0,52	78 ± 14	0,87
PR-01	143 ± 20	2,84	191 ± 22	2,89
PR-02	224 ± 14	1,79	231 ± 31	2,10
PR-03	798 ± 31	3,05	993 ± 63	3,20
CP-01	178 ± 15	1,98	234 ± 11	2,43
CP-02	353 ± 26	0,56	873 ± 44	0,87
CP-03	430 ± 39	1,71	712 ± 33	2,10
PT-01	1.312 ± 95	1,31	1.425 ± 96	1,50
PT-02	567 ± 62	1,39	870 ± 71	2,15
PT-03	643 ± 33	1,76	1.334 ± 111	3,30

Os maiores teores de matéria orgânica foram encontrados nas amostras de MPS dos córregos Piranema e Piraputanga, nas quais também encontram-se os maiores teores de mercúrio total. O particulado fino emitidos pelos garimpos, pobres em matéria orgânica - principalmente aqueles provenientes de pontos próximos à emissão de resumo - também apresentam altos teores de mercúrio. Estes resultados vêm confirmar os dados obtidos experimentalmente com os materiais A e B ricos em matéria orgânica e ferro, respectivamente.

Da mesma forma que se observou nos estudos das águas (bruta e filtrada), o teor de mercúrio total nas amostras de MPS do rio Bento Gomes aumenta no ponto de amostragem BG-02 após receber a contribuição das águas das drenagens que cortam Poconé. No ponto BG-03, o teor de matéria orgânica no material particulado em suspensão praticamente duplica de valor (nas chuvas), enquanto que o teor de mercúrio total diminui. Isto é mais um indicativo da absorção do mercúrio pelas plantas aquáticas existentes na área.

No córrego Fundo, em concordância com os dados observados nas águas, os teores de mercúrio e matéria orgânica analisados nas amostras de MPS também são baixos. Grande parte da área compreendida pelo leito e margens desta drenagem nas imediações de Poconé e até o ponto de encontro de suas águas com o córrego Piranema encontra-se coberta por rejeitos de garimpos, com pouca ou nenhuma vegetação. É possível que alguns pontos de enriquecimento do poluente, em antigos locais onde se procedia o *resumo*, estejam imobilizados devido às camadas de material argiloso proveniente dos rejeitos.

No córrego Tanque dos Padres, após a drenagem dos bancos de rejeitos, nota-se a elevação dos teores de mercúrio total no MPS. No início do recente ciclo do ouro em Poconé, primeiros anos da década de 80, era comum a utilização de grandes quantidades de mercúrio já na fase de concentração gravítica. Também procedia-se o *reciclo* do rejeito de amalgamação, material com altos teores de mercúrio, retornando-o às calhas concentradoras. Isto resultou em maior dispersão do mercúrio nos bancos de rejeitos. Na época das chuvas, através do arraste dos finos pelas águas, parte do mercúrio contido nos bancos de rejeitos é carreando para a drenagem, provocando o aumento dos teores do metal no MPS, durante o período das chuvas.

No córrego Piraputanga todas as amostras analisadas de MPS apresentaram altos teores de mercúrio total. No período das chuvas, o teor de mercúrio na amostra de MPS no ponto de amostragem PT-03 supera em mais de duas vezes o teor correspondente ao período de estiagem.

Isto indica o efetivo carreamento do poluente através da lixiviação dos solos na área de abrangência desta drenagem pelas águas das chuvas.

VI.5. Mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de sedimentos.

Conforme os dados assinalados na tabela 14, nos sedimentos das drenagens estudadas não se observa uma correlação entre o teor de mercúrio total e de matéria orgânica, observada em ambientes naturais ou pouco impactados. Esta é mais uma evidência dos impactos sofridos pelas drenagens de Poconé, durante a década de 80, pela emissão de particulado fino gerados nos procedimentos de beneficiamento mineral dos garimpos. Esta constatação é reforçada pelos resultados observados nos sedimentos do rio Bento Gomes e córrego Piranema, onde não ocorre impacto direto pela emissão de finos.

Por outro lado, os córregos Tanque dos Padres e Piraputanga, que sofrem impactos diretos das emissões de particulado fino provenientes dos garimpos, assinalam mais claramente a disparidade entre estes dois parâmetros nas amostras de sedimentos. No córrego Tanque dos Padres, o nível de assoreamento existente, cobrindo o leito natural em alguns pontos com até 3 metros de altura de rejeitos, assinala a deposição de material com grande interferência humana, sem as características dos sedimentos naturais.

Os teores de mercúrio total nas amostras de sedimentos do rio Bento Gomes são comparáveis aos de rios não contaminados, cujo intervalo de concentração é de 50 a 290 $\mu\text{g/g}$ (Pfeiffer et alii, 1989-a). Nota-se também que, após receber influência das drenagens que fluem através das áreas de garimpo, no município de Poconé, ocorre um leve incremento na concentração de mercúrio total nos sedimentos de superfície desta drenagem. Isto tanto pode ser resultado dos aportes de mercúrio carreados pelas drenagens que drenam Poconé; como pela perda de velocidade de vazão deste rio, atingindo as zonas de alagado do

pantanal; como também pelo aumento de componentes fixadores (matéria orgânica) nestes sedimentos.

Tabela 14: Análise química mercúrio total e de matéria orgânica nas amostras de sedimentos das drenagens estudadas

Amostra	Hg-total (ppb)	Matéria orgânica (%)
BG-01	284 ± 34	1,4
BG-02	301 ± 26	2,3
BG-03	258 ± 22	2,8
CF-01	92 ± 16	0,87
PR-01	354 ± 19	2,35
PR-02	735 ± 46	2,76
PR-03	840 ± 81	3,32
CP-01	124 ± 15	2,36
CP-02	236 ± 21	0,79
CP-03	198 ± 13	1,87
PT-01	880 ± 65	2,85
PT-02	567 ± 46	1,67
PT-03	690 ± 44	1,93

No córrego Piraputanga o teor mercúrio total nas amostras de sedimentos de superfície apresenta-se homogeneamente distribuído ao longo do seu curso, com ligeira concentração nos locais próximos a sua nascente. Isto deve-se possivelmente à maior concentração de matéria orgânica, como elemento de fixação do mercúrio, nos seus sedimentos.

Nas demais drenagens estudadas, observa-se uma elevação do teor de mercúrio total nos sedimentos à medida que os pontos de amostragem se aproximam das áreas de pantanal. Nas áreas de alagado as drenagens perdem velocidade de fluxo permitindo maior precipitação do particulado fino, reconhecidamente de maior potencial adsorptivo em relação aos íons metálicos. Isto indica que o mercúrio porventura emitido pelas atividades garimpeiras estaria sendo transportado nas águas pelo material particulado em suspensão e se acumulando nos pontos de menor velocidade de fluxo. As plantas aquáticas, fixas ou flutuantes (geralmente

com longas raízes) devem auxiliar na floculação e deposição do material particulado em suspensão.

VI.6. Distribuição do mercúrio nas frações granulométricas dos sedimentos das drenagens estudadas

A composição granulométrica dos sedimentos depende fundamentalmente das condições hidrogeológicas em cada segmento das drenagens. Em pontos de baixa velocidade de fluxo ocorre deposição do material particulado suspenso, aumentando a participação das frações granulométricas mais finas. Nas amostras de sedimentos analisadas, o mercúrio se concentra nas frações granulométricas mais finas, menores que 250μ (tabela 15).

Tabela 15: Mercúrio total nas frações granulométricas dos sedimentos das drenagens estudadas

Fração	0 - 3 (μ)		3 - 74 (μ)		74 - 250 (μ)		250 - 1000 (μ)	
Amost.	Fração (%)	Hg (ppb)	Fração (%)	Hg (ppb)	Fração (%)	Hg (ppb)	Fração (%)	Hg (ppb)
BG-01	2,35	133 $\pm$ 11	41,76	88 $\pm$ 13	39,02	34 $\pm$ 7	16,87	29 $\pm$ 4
BG-02	4,23	129 $\pm$ 17	63,54	93 $\pm$ 8	24,2	38 $\pm$ 5	8,03	41 $\pm$ 7
BG-03	4,94	107 $\pm$ 12	74,77	108 $\pm$ 16	20,50	64 $\pm$ 7	10,98	42 $\pm$ 2
CF-01	39,85	41 $\pm$ 1	30,26	32 $\pm$ 0	21,9	nd	7,99	nd
PR-01	4,73	182 $\pm$ 20	23,24	106 $\pm$ 13	63,12	38 $\pm$ 1	8,91	28 $\pm$ 4
PR-02	13,26	297 $\pm$ 22	38,14	265 $\pm$ 28	38,58	113 $\pm$ 9	10,02	60 $\pm$ 9
PR-03	14,13	334 $\pm$ 36	43,18	318 $\pm$ 21	34,56	119 $\pm$ 21	8,13	69 $\pm$ 8
CP-01	7,81	47 $\pm$ 2	21,02	39 $\pm$ 9	61,86	29 $\pm$ 4	9,30	nd
CP-02	33,14	87 $\pm$ 8	30,63	63 $\pm$ 4	17,36	49 $\pm$ 6	18,87	37 $\pm$ 3
CP-03	15,56	74 $\pm$ 5	42,43	58 $\pm$ 7	34,34	42 $\pm$ 3	7,65	24 $\pm$ 3
PT-01	27,92	389 $\pm$ 32	26,71	314 $\pm$ 26	41,48	152 $\pm$ 18	3,89	25 $\pm$ 3
PT-02	4,75	244 $\pm$ 21	12,63	195 $\pm$ 22	53,70	78 $\pm$ 11	28,92	50 $\pm$ 6
PT-03	7,65	280 $\pm$ 16	59,94	248 $\pm$ 25	30,06	95 $\pm$ 10	2,35	67 $\pm$ 9

Nas drenagens sem impactação direta pela emissão de finos provenientes dos garimpos (rio Bento Gomes e córrego Piranema), a

participação das frações granulométricas mais finas ($0-74\ \mu$) aumenta na medida em que estas drenagens atingem as áreas alagadas. Assim, no rio Bento Gomes, a participação das frações granulométricas mais finas, entre 0 e $74\ \mu$, aumenta de aproximadamente 44% no ponto de amostragem BG-01, ponto de grande velocidade de fluxo, para 69% nas áreas de alagado. No córrego Piraputanga, diferente do ponto PT-01, próximo a sua nascente, a distribuição granulométrica dos sedimentos no ponto PT-02 apresenta predomínio das frações mais grossas, em decorrência das altas velocidades de fluxo reinantes. Somente quando atinge as áreas de alagado, de domínio do pantanal, onde a velocidade de fluxo diminui, permite a deposição do particulado mais fino.

Por outro lado, observa-se uma maior participação das frações granulométricas mais finas nas drenagens sob a influência direta da emissão de rejeitos pelos garimpos, principalmente nos pontos mais próximos a estas emissões. Como exemplo, no córrego Tanque dos Padres, no ponto de amostragem CP-02, fortemente assoreado pelos rejeitos dos garimpos, a participação das frações mais finas atinge quase 64%. Também o córrego Fundo, fortemente assoreado pelos rejeitos, confirma esta observação. Segundo os resultados, mais de 90% do material de fundo desta drenagem é constituído por finos abaixo de $250\ \mu$.

VI.7. Distribuição de mercúrio total e matéria orgânica nos perfis de sedimentos das drenagens estudadas

A tabela 16 e a figura 10 assinalam os resultados da distribuição de mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de perfil de sedimento coletadas no rio Bento Gomes.

Nos perfis de sedimentos do rio Bento Gomes, observa-se, após a afluência das drenagens provenientes de Poconé, um sensível aumento da concentração de mercúrio total mesmo nas camadas mais profundas dos perfis de sedimentos amostrados.

Tabela 16: Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do rio Bento Gomes

Ponto Amostragem	Profundidade (cm)	Hg (ppb)	Mat.Org. (%)
BG-01	0 - 2	205	1,31
	2 - 4	178	1,01
	4 - 6	156	0,87
	6 - 8	113	0,81
BG-02	0 - 2	240	2,13
	2 - 4	187	1,87
	4 - 6	120	0,98
	6 - 8	95	0,83
BG-03	0 - 2	223	2,63
	2 - 4	217	2,43
	4 - 6	126	1,60
	6 - 8	102	1,05

Figura 10: Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica nos perfis de sedimentos do rio Bento Gomes

A tabela 17 e a figura 11 mostram os resultados da distribuição de mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de perfil de sedimento coletadas no córrego Fundo.

Tabela 17: Distribuição de mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Fundo

Ponto Amostragem	Profundidade (cm)	Hg (ppb)	Mat.Org. (%)
CF-O1	0 - 2	90	0,79
	2 - 4	91	0,76
	4 - 6	83	0,50
	6 - 8	55	0,43

Figura 11: Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica (%) nos perfis de sedimentos do córrego Fundo

A amostra de perfil de sedimento coletada no córrego Fundo assinala baixos teores de matéria orgânica, com pouca variação, em todas as profundidades amostradas. Isto se deve à grande massa de rejeitos dos garimpos que assoreia praticamente todo o leito desta drenagem, indicando um sedimento homogêneo ao longo do seu perfil, resultado da interferência antropogênica representada pelos rejeitos dos garimpos. Os teores de mercúrio total são baixos, próximos aos valores basais da região. É possível que o ponto de amostragem escolhido se localize distante dos locais de emissão dos rejeitos de amalgamação.

Na tabela 18 são apresentados os resultados da distribuição de mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de perfil de sedimento coletadas no córrego Piranema.

Tabela 18: Distribuição de mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Piranema

Ponto Amostragem	Profundidade (cm)	Hg (ppb)	Matéria Orgânica (%)
PR-01	0 - 2	332	2,21
	2 - 4	314	2,11
	4 - 6	268	1,53
	6 - 8	196	1,12
PR-02	0 - 2	690	2,58
	2 - 4	587	2,20
	4 - 6	450	1,89
	6 - 8	213	1,54
PR-03	0 - 2	815	3,01
	2 - 4	630	2,76
	4 - 6	490	1,96
	6 - 8	280	1,43

Como nas demais drenagens estudadas, com exceção do córrego Piraputanga, os teores de matéria orgânica nas amostras de perfis de sedimentos coletadas no córrego Piranema aumentam em todas as camadas dos perfis, à medida que as drenagens atingem as áreas alagadas do Pantanal. Por outro lado, nota-se maior concentração de matéria orgânica nas camadas mais profundas dos perfis de sedimentos nas áreas de abrangência do Pantanal. Isto poderia resultar numa certa mobilidade do mercúrio, na forma de complexos orgânicos dissolvidos, em direção às camadas mais profundas dos perfis. Também os processos de metilação, com participação microbiana, podem atuar na mobilização do poluente que, no entanto, pode ser inibida pela fixação do metal na forma de sulfetos, comuns em ambientes redutores. Como se observa na figura 12, também no córrego Piranema, as concentrações de mercúrio total apresentam correlação mais nítida com a concentração da matéria orgânica nos pontos sob domínio do Pantanal.

Figura 12: Distribuição de Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica nos perfis de sedimentos do córrego Piranema

Na tabela 19 tem-se os resultados da distribuição de mercúrio total e matéria orgânica nas amostras de perfil de sedimento coletadas no córrego Piraputanga.

Tabela 18: Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Piraputanga

Ponto Amostragem	Profundidade (cm)	Hg (ppb)	Matéria Orgânica (%)
PT-O1	0 - 2	830	2,55
	2 - 4	720	2,13
	4 - 6	220	1,45
	6 - 8	167	1,21
PT-02	0 - 2	417	1,50
	2 - 4	380	1,18
	4 - 6	230	1,02
	6 - 8	140	0,87
PT-03	0 - 2	641	1,68
	2 - 4	560	1,81
	4 - 6	238	1,20
	6 - 8	170	1,11

No córrego Piraputanga, no ponto de amostragem PT-02, pela velocidade do fluxo das águas, não ocorre grande deposição de partículas finas. Por isso, apesar das emissões de rejeitos provenientes do córrego Tabelião, não se constata teores mais elevados de mercúrio. Conforme se observa na figura 13, as concentrações de mercúrio total e matéria orgânica aumentam no ponto de amostragem PT-03, onde o leito do córrego torna-se indefinido, formando uma área de alagado de baixa velocidade de fluxo, próximo de sua afluência no rio Bento Gomes.

Figura 13: Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica nos perfis de sedimentos do córrego Piraputanga

Conforme se observa nos resultados apresentados na tabela 19, e através dos gráficos na figura 14, apesar das emissões de rejeitos de amalgamação detectadas nas proximidades do ponto de maior impacto pelos garimpos (CP-02), as amostras de perfis de sedimentos do córrego Tanque dos Padres apresentam teores de mercúrio total relativamente baixos no ponto de amostragem CP-03, onde o leito do córrego toma forma de alagado, antes de sua afluência no rio Bento Gomes. Isto tanto pode indicar que a maior parte do mercúrio ainda se encontra imobilizada sob os bancos de rejeitos próximos aos pontos de emissão, como também

que parte do poluente emitida para pontos de ação mais eficiente dos agentes de transporte, ou seja, o material particulado suspenso ou matéria orgânica complexante nas camadas mais superficiais, já o tenham mobilizado para pontos mais longínquos do ecossistema pantaneiro.

Tabela 19: Mercúrio total (ppb) e matéria orgânica (%) nas amostras de perfis de sedimentos do córrego Tanque dos Padres

Ponto amostragem	Profundidade (cm)	Hg (ppb)	Matéria Orgânica (%)
CP-O1	0 - 2	114	1,74
	2 - 4	101	1,29
	4 - 6	87	0,95
	6 - 8	49	0,92
CP-02	0 - 2	219	0,85
	2 - 4	278	0,86
	4 - 6	195	0,63
	6 - 8	191	0,65
CP-03	0 - 2	176	1,87
	2 - 4	166	1,32
	4 - 6	125	0,76
	6 - 8	86	0,57

Figura 14: Diagrama do mercúrio total (ppb) em função dos teores de matéria orgânica nos perfis de sedimentos do córrego Tanque dos Padres

Em todas as drenagens estudadas os teores de mercúrio total e de matéria orgânica diminuem ao longo dos perfis de sedimentos com o aumento da profundidade. Com exceção da amostra de perfil de sedimento coletada no ponto CP-02 do córrego Tanque dos Padres, o mercúrio total e a matéria orgânica apresentam correlação entre seus teores.

VII. CONCLUSÕES

Neste trabalho constatou-se que a mobilidade do mercúrio emitido nos rejeitos de amalgamação pelos garimpos para as drenagens é fortemente influenciada por seu transporte através do material particulado em suspensão, especialmente os compostos por partículas de granulometria entre as frações argila e silte, facilmente arrastado pelas águas de corrente. Este material se deposita em locais de baixo fluxo, em águas praticamente paradas, em pontos de remanso das drenagens, de fácil reconhecimento pela forte deposição de material de granulometria fina.

Para a realização deste trabalho tornou-se necessário o desenvolvimento de um procedimento analítico de rápida utilização que permitisse a localização de *pontos quentes* de contaminação mercurial na maior bacia de rejeitos de Poconé (MT), o Tanque dos Padres. Trata-se de um processo e dispositivo de campo (colorimetria visual) e de laboratório (espectrofotometria) para detecção e determinação de mercúrio total em solos e sedimentos com teores entre 0,1 e 100 ppm. É necessário evidenciar que, em solos e sedimentos, os teores de mercúrio raramente são inferiores a 0,1 ppm e que acima de 100 ppm já se tem ambiente altamente contaminado com detecção do metal a olho nu. O processo de detecção e de identificação do mercúrio consiste essencialmente em volatilizá-lo da amostra através de aquecimento, na sua absorção em solução ácida oxidante, seguida de sua extração com solução de ditizona em solventes orgânicos e na determinação de seu teor por comparação colorimétrica dos ditizonatos formados com padrões.

A metodologia proposta, com algumas adaptações, pode servir como alternativa para procedimentos de abertura e digestão de outros tipos de amostras em estudos ambientais como, por exemplo, cabelos, penas, ossos, plantas etc. Ela apresenta-se como uma alternativa válida para determinação do teor de mercúrio total em sedimentos de áreas onde o objeto de avaliação se

encontra distante das estruturas laboratoriais, que exige procedimentos caros e demorados de conservação e transporte de um grande número de amostras.

Em ensaios de adsorção do sistema Hg/água/sedimento, constatou-se que os sedimentos de diferentes ambientes de Poconé, ricos em óxidos de ferro e de matéria orgânica, apresentam grande capacidade adsorptiva do mercúrio ionizado, mesmo em condições de pH ácidas (5,5).

Os ensaios efetuados em condições estacionárias, simulando locais de baixo fluxo nas áreas de alagado, com enriquecimento de matéria orgânica, indicaram que condições redutoras resultam na deposição do poluente sob sua forma metálica. Por outro lado, constatou-se que altas concentrações de mercúrio como sal solúvel, devido sua biotoxicidade, inibe a proliferação e participação de microorganismos em processos reacionais do mercúrio como, por exemplo, a metilação. Verificou-se também que a diminuição da concentração do mercúrio iônico na solução é decorrência da sua redução tendo como mecanismo de nucleação a adsorção do Hg pelos sedimentos e sua precipitação na forma de mercúrio metálico.

Os teores de mercúrio total nas amostras de trincheiras abertas nos bancos de rejeitos formados no leito do córrego Tanque dos Padres, permite se afirmar que a distribuição do poluente ocorre de forma aleatória. Essa distribuição é função das condições reinantes sob as quais ocorreram essa deposição como: pluviosidade, velocidade de fluxo das correntes de superfície, constituintes químicos em solução, quantidade e constituição do material particulado etc.

Os dados analíticos assinalam que os teores de mercúrio nas diversas profundidades das trincheiras abertas no banco de rejeitos, após

quase dez anos de deposição, não indicam a migração do metal para posterior concentração em níveis preferenciais.

A remobilização do mercúrio nos bancos de rejeitos pode ocorrer através do seguinte mecanismo: pulverização e oxidação parcial do mercúrio numa primeira etapa, por ocasião de sua deposição; posterior migração na forma iônica, complexado, adsorvido no material particulado em suspensão ou como compostos metilados voláteis ou solúveis, formados com participação microbiana. No entanto, os argilominerais atuam, no caso, como barreira para esse processo de migração. Condições anaeróbias e ausência de matéria orgânica favorecem a permanência do mercúrio na forma metálica, com baixa mobilidade.

A baixa mobilidade do mercúrio nos rejeitos, favorecem a formação de pontos de enriquecimento do poluente, em especial próximo dos locais de emissão dos rejeitos de amalgamação.

O mercúrio total se concentra nas camadas mais superficiais dos sedimentos, associado a componentes fixadores, como matéria orgânica, conforme demonstraram os resultados analíticos. Os compostos orgânicos atuantes nesta fixação são substâncias húmicas, cuja especiação deverá ser objeto de estudos posteriores. Reforçando esta hipótese, nas drenagens com baixo teor de matéria orgânica nos sedimentos, como por exemplo no córrego Fundo, a distribuição de mercúrio ocorre de modo uniforme, com leve aumento nas frações granulométricas mais grosseiras.

A concentração de mercúrio total é maior nas frações granulométricas finas, principalmente nas frações granulométricas até 74 μ , devido a maior superfície específica e concentração de matéria orgânica.

Nas águas o mercúrio, em quase sua totalidade (>85%), encontra-se sob a forma metálica, quer aquosa ou não, adsorvido ao material particulado em suspensão, o restante acha-se na forma coloidal e/ou dissolvida. Em todas as drenagens observa-se o aumento das concentrações de mercúrio total nas amostras de águas coletadas durante o período das chuvas. Isto decorre do arraste dos componentes superficiais mais finos e pela lixiviação dos solos, com o conseqüente arraste do mercúrio nele contido, inclusive das deposições atmosféricas provenientes das queimas de amálgama.

Os estudos assinalam que o teor de material particulado em suspensão nas águas diminui em áreas de alagado, onde ocorre a diminuição da velocidade de fluxo das águas, como também pelo efeito de filtragem promovido por macrófitas aquáticas, de raízes longas, que promovem a aglutinação e precipitação do particulado. Em locais onde grande concentração destas plantas aquáticas cobre a superfície das águas, ocorre uma sensível redução da turbidez. Estas macrófitas atuam como um filtro natural, retraindo grande quantidade de material particulado suspenso e absorvem parte dos poluentes, inclusive o mercúrio. Isto ficou evidenciado pela redução da concentração de mercúrio total nas águas e no material particulado em suspensão. O transporte do mercúrio a partir destes pontos poderia ser mais eficientemente agenciado pela complexação por substâncias orgânicas ou organificação por processos bióticos.

Entre as drenagens estudadas, o córrego Piranema apresenta os maiores indícios de contaminação mercurial nos compartimentos analisados, principalmente no ponto próximo de sua afluição no rio Bento Gomes (PR-03). Neste local o córrego Piranema se converte numa área alagada, de leito não definido e de baixa profundidade, observando-se forte presença de macrófitas e organismos aquáticos. Suas águas, apesar de transparentes, são escuras

denotando a presença de substâncias húmicas dissolvidas. O fluxo é lento o que possibilita a sedimentação de partículas mais finas. As concentrações de mercúrio nas amostras de água bruta (de até 1.122 ng/L), no material particulado em suspensão (de até 0,993 µg/g) e nos sedimentos (de até 0,84 µg/g) determinam ambiente sensivelmente impactado pelas atividades dos garimpos.

Também o córrego Piraputanga, com concentrações de mercúrio total de até 1.342 ng/L nas amostras de água não filtrada, de até 0,88 µg/g nas amostras de sedimentos de superfície e de até 1,42 µg/g nas amostras de material particulado em suspensão, deve ser considerado como impactado pelas emissões de mercúrio proveniente dos garimpos.

Nestas duas drenagens mais impactadas a distribuição do mercúrio total nas frações granulométricas demonstram que o poluente se concentra nas frações mais finas. Pelos resultados observa-se que nos ambientes aquáticos com altos teores de matéria orgânica nos sedimentos, como nos córrego Piranema e Piraputanga, o mercúrio total pode se concentrar em mais de 70% nas frações granulométricas até 74µ, quando comparado às frações granulométricas entre 250 e 1.000 µ.

Afora fatores físicos, como o arraste do particulado fino, a mobilidade do mercúrio nos ambientes aquáticos, na região do Pantanal mato-grossense, depende de condições que favoreçam sua oxidação, como por exemplo nos segmentos das drenagens com baixa profundidade e alta turbulência permitindo alta oxigenação das águas; em locais de remanso e proliferação de matéria orgânica na superfície de sedimentos contaminados; e em locais onde a atividade de bactérias que operacionalizem a metilação. Nestes locais a ionização e a conseqüente solubilização dos compostos

derivados permitirá uma rápida mobilização e transporte do poluente. O mercúrio, em sua forma iônica, pode se ligar a substâncias orgânicas e se estabilizar sob a forma de complexos.

O material particulado fino, com maior superfície específica e forte capacidade adsorptiva, é carregado pelas enxurradas durante as épocas de chuvas, representando um significativo agente de transporte para o mercúrio contido nos rejeitos

Constata-se também que, em locais onde se opera a queima do amálgama a céu aberto, nos garimpos e nas casas compradoras de ouro, o ar atmosférico se constitui no principal veículo de disseminação do poluente. Neste caso, o mercúrio sob a forma gasosa e mesmo de microscópicas gotículas de metal, é arrastado, as vezes por grandes distâncias, depositando-se sobre as plantas, solos etc. Ele pode permanecer na forma metálica, por maior ou menor espaço de tempo dependendo das condições físico-químicas; se oxidar e assim contaminar os aquíferos pela sua infiltração nos solos; ou ser carregado para as drenagens participando de novos ciclos biogeoquímicos.

Como conclusão principal, constatou-se a baixa mobilidade do mercúrio metálico, emitido juntamente com os rejeitos de amalgamação contido nos corpos de rejeitos. Por outro lado, principalmente na época das fortes chuvas, o material particulado torna-se uma eficiente via de transporte para o mercúrio depositado nas camadas mais superficiais dos solos.

Como em outras corridas de ouro no mundo, como as havidas nos EUA e Canadá, a pequena mineração de ouro atuante sobre os depósitos primários tendem a se transformar em empreendimentos empresariais com maior facilidade de ordenamento jurídico e maior acatamento de normas ambientais estabelecidas. Este processo ocorre naturalmente em função das

dificuldades crescentes na exploração dos *filões*, quer pela sua complexidade geológica, quer pelas técnicas de mineração subterrâneas que muitas vezes se impõem.

De qualquer maneira, por situar-se às cabeceiras de um ecossistema da importância do Pantanal mato-grossense, é de fundamental importância que as fontes de emissão de mercúrio sejam de pronto interrompidas e o mercúrio já existente nas diversas drenagens sejam também continuamente monitorados.

O monitoramento dos impactos ambientais causados pelas emissões dos garimpos pode ser realizado à nível local, pelas autoridades municipais através de procedimentos simples, de fácil operacionalização, e principalmente de baixos custos nas regiões pobres onde atuam os garimpos. Para isto podem ser utilizados procedimentos analíticos como o kit colorimétrico desenvolvido durante este trabalho.

VIII. BIBLIOGRAFIA

AHMED, R., STOEPLER, M., REISINGER, K., 1987. **Fresenius J. Anal. Chem.**, n° 326, pp. 510 -516.

ALLARD, B. & ARSENIE, I., 1991. Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic system - an important process for the mercury cycle. **Water, Air, Soil Pollution**, n° 56, p. 457 - 464.

ALMEIDA, F.F.M., 1964. Geologia do Centro-oeste Matogrossense. **Bol.Div. Geol.Miner.** Rio de Janeiro, p. 1 - 133.

ALMEIDA, F.F.M., 1965. Geologia da Serra da Boquena, Mato Grosso. **Bol.Div. Geol. Miner.** Rio de Janeiro, p. 1-96.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. 1976. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 14^a edição, Washington D.C., 1193 pp.

ANDERSON, D.H.; EVANS, J.H.; MURPHY, J. J.; WHITE, W.W., 1971. Determination of mercury by combustion technique using gold as a collector. **Anal. Chem.** v.43, n.11, sept.

ANDREN, A. W. e NRIAGU, J. O. (1979). The global cycle of mercury. **The Biogeochemistry of mercury in the environment**. Amsterdam, Eds Elsevier, p. 1-22.

ATSDR/Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1989. **Toxicological profile for mercury**. Atlanta, G.A. U.S. Public Health Service.

BECKNELE, D.E.; MARSH, R.H.; ALLIE JR., W., 1971. Use of anion exchange resin loaded paper in the determination of trace mercury in water by neutron activation analysis. **Anal. Chem.** v.43, aug , p. 10-16.

BJÖRKLUND, I.; BORG, H.; JOHANSSON, K., 1984. Mercury in swedish lakes - Its regional distribution and causes. **Ambio**, v. 13, n° 2, p. 118 - 121.

BJÖRNBERG, A.; HAKASON, L.; LUNDBERG, K., 1988. A Theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural water. **Environmental Pollution**, v. 49, p. 53-61.

BLUME, H.P. & BRUMMER, G., 1991. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple tests. **Ecotoxicol. Environ. Safety**. n° 22, p. 164 - 174.

BROSSET, C., 1981. The mercury cycle. **Water, Air and Soil Pollution.**, v. 16, p. 253-255.

BROSSET, C., 1987. The behaviour of mercury in the physical environment. **Water, Air and Soil Pollution.**, v. 34, p. 145-166.

CETEM/CNPq ., 1989. **Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental**. Relatório anual. Rio de Janeiro, 210p., RL287.

CETEM/CNPq, 1996. **Projeto Itaituba**. Relatório Técnico RT 34/96. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro. 82 p.

CLIFTON, A., VIVIAN, C.M.G., 1975. Retention of mercury from an industrial source in Swansia Bay sediments. **Nature**. v.253, p. 621 - 622.

COMPEAU, G.C. & BARTHA, R., 1985. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. **Applied And Environmental Microbiology**, vol.50, nº 2, p. 498 - 502.

D'ITRI, P.A & D'ITRI, F.M. , 1977. Mercury contamination: a human tragedy. **New York : John Wiley.**

EMPAER-MT, 1994. **EMPAER Documentos**. Zoneamento Agroecológico do Sudoeste do Estado do Mato Grosso. Cuiabá, nº4, 130 p.

ESYNK, G.G.J.; PÁDUA, H.B.; MARTINS, M.C., 1988. Presença de mercúrio no ambiente. **Ambiente**, vol.2, nº 1. p. 43 - 50.

FARID, L.H., MACHADO, J.E.B., SILVA, A.O. 1991. Controle da emissão e recuperação de mercúrio em rejeitos de garimpo. **Série Tecnologia Ambiental - CETEM/CNPq**, nº 1, p. 27 - 44.

FARID, L.H. 1992.. Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais gerados por garimpos de ouro de Alta Floresta - Estudo de caso. **Desenvolvimento de Tecnologia Ambiental . CETEM/CNPq**. Rio de Janeiro: 190 p.

FEMA/METAMAT. GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO, 1986. Avaliação e Controle ambiental em áreas de extração de ouro no estado do Mato Grosso. Cuiabá. Secretaria do Trabalho e Desenvolvimento Social. Coordenadoria do Meio Ambiente. Relatório Trimestral n.1, 215p.

FERREIRA, R.H ; APPEL, L.E., 1991. Fontes e usos de mercúrio no Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, **Série Estudos e Documentos**, vol. 13.

FIRMREITE, N., 1970. Mercury uses in Canada and their possible harzards and sources of mercury contamination. **Environ. Pollut.**, vol. 1, p 119 - 131.

FISHER, H., 1942. Studien der Reaktionsbereiche organischen Reagenzien in der Metallanalyse. **Microchim. Acta**, v. 30, n°38.

FLETCHER, W.K., 1981. **Analytical methods in geochemistry**. Amsterdam : Elsevier, v.1, 255 p.

FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G., 1974. Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. **Springer-Verlag. New York**.

FÖRSTNER, U. & PATCHINEELAM, S.R., 1976. Bindung und Remobilisierung von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten. **Chemikerzeitung** . n° 100, 49-57 p.

FORSTNER, U. & SALOMONS, W., 1984. Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten. in: **Merian, E. : Metalle in der Umwelt** .Verlag Chemie. Weinheim.171-179 p.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T., 1983. Metal pollution in aquatic environment. **Berlin, Springer-Verlag**.

GALVÃO, L.A.C. ; COREY, G., 1987. Mercurio. Centro Panamericano de Ecologia Humana y Salud. **Serie Vigilancia**, OPS/OMS), n°7.

GARDNER, W.S., KENDALL, D.R., ODOM, R.R., 1978. The distribution of methylmercury in contaminated salt marsh ecosystem. **Environ. Pollut.** v. 15, p. 243 - 251.

HÄKANSON, L., 1974. Mercury in some Swedish lake sediments. **Ambio.** v.3 , n°1, p.37-41.

HEM, J.D., 1970. Chemical Behaviour of mercury in aqueous media. In: Mercury in the environment. Washington. **U.S. Geological Survey Professional Paper**, n° 713, p.19-28.

HUMBLE, J.V., 1988. Modern mercury amalgamation manual. Las Vegas: **Action Mining Services Co.**

HYPOLITO, R.; ANDRADE, S. (1990). Aparelho simples e barato pode reduzir poluição por mercúrio. **Ciência Hoje.** Rio de Janeiro. Vol. 11, n° 63, pp. 10-11.

JENNE, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. American Chemical Society. **Adv. Chem. Ser.**, v. 73, p. 337-387.

JENSEN, S.; JERNELOV, A., 1969. Biological methylation of mercury in aquatic organisms. **Nature.** v. 223, p. 753-754.

JERNELOV, A. ; LANN, H., 1973. Studies in Sweden of feasibility of some methods for restoration of mercury-contaminated bodies of water. **Environmental Science and Technology**, v. 7, n.8, p. 712- 718.

JONASSON, I., BOYLE, R. W., 1972. Geochemistry of mercury and origin of natural contamination of the environment. **Bull. Can. Inst. Min. Metal.** n° 65, p. 32 -39.

JONASSON, I., BOYLE, R. W., 1979. The biogeochemistry of mercury. In: Effects of mercury in the Canadian Environment. **National Research Council of Canada**, publ.no 16739, p. 28-49, 290 p.

KAISER, G., TÖLG, G., 1980. Mercury. In: Antropogenic Compounds. **Berlin, Springer-Verlag**, p.1-58.

KOCH, O.G & DEDIC-KOCH, G.A., 1974. **Handbuch der Spurenanalyse.** Quecksilber. Springer Verlag - Berlin-Heidelberg- New York. p. 757- 779.

KOLTHOFF, I.M. & MOSKOVITZ, B., 1937. Studies on coprecipitation and aging. XI. Adsorption of ammonio cooper ion on coprecipitation with hydrous ferric oxide. Aging of the precipitate. **J. Phys. Chem.** , v. 41, n° 4, p.629-644

KORTUM, G., 1962. **Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie.** III. Visuelle Methoden. Band II. Springer Verlag - Berlin-Göttingen-Heidelberg. p. 200-221.

KOSOY, M. ; BRADSHAW, P.M. D. ; TOOMS, J.S., 1967. Notes on the determination of mercury in geologic samples. **Trans. Inst. Min. Metal.** v. 76, sect. B. , p. 121-124.

KOTHNY, E. L., 1973. The three phase equilibrium of mercury in the nature. In: Trace elements in the environment. **Advances in Chemistry Series**, nº 123, p. 49-80.

LACERDA, L. D., 1990. Ciclo biogeoquímico do mercúrio na Amazônia. in: **Seminário Nacional: Riscos e Consequências do Uso do mercúrio**. FINEP, MIN.SAÚDE, IBAMA, CNPq. pg.202. Brasília.

LACERDA, L.D; SALOMONS, W., 1991. Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio química? **Série Tecnologia Ambiental** . CETEM/CNPq, nº3, 78p.

LECHLER, P.J. E MILLER, J.R., 1993. The dispersion of mercury, gold, and silver from contaminated mill tailings at the Carson river mercury superfund site, West-Central Nevada, USA. In: **Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**, Niterói Proceedings.

LINDBERG, S.E.; HARRIS, R.C., 1974. Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial waters. **Environ. Sci. Technol.** nº8, p.459-462.

LINDQVIST, O; JERNELOV, A.; JOHANSSON, K.; RODHE, H., 1984. Mercury in the swedish environment: global and local sources. **National Swedish Environmental Protection Board**, 105 p.

LITMAN, R., WILLIAMS, E.T., FINSTON, H. L., 1977. Extraction of mercury by dithizone and stability of the extracted complex. **Anal. Chem.** v. 49, nº 7.983.

LODENIUS, M., 1987. Leaching of mercury from peat soil. **Chemosphere.**, v 16, p. 1215- 1220.

LORING, D.H., 1975. Mercury in the sediments of the Gulf of St. Lawrence. **Can. J. Earth Sciences.** Canadá, v. 12, p. 1219-1237.

MALM,O., 1990. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira River watershed, Amazon, Brazil. **Sci. Tot. Environ.** nº 97/98, p.525-530.

MALM, O.; PFEIFER, W.C.; SOUZA, C.M.M.;, 1991-a. Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondonia, Brazil. in: **International Conference: Heavy Metals in the Environment.** Edinburg - Setembro 1991. Volume 1. Editor: J.G. Farmer. p.515 - 518.

MALM, O., 1991-b. Contaminação ambiental e humana por mercúrio na região garimpeira de ouro do rio Madeira, Amazônia. **Tese de doutoramento.** Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - UFRJ, 56 p.

MARTINELLI, L.A.; FERREIRA,J.R.; FORSBERG, B.R., 1988. Mercury contamination in the Amazon: a gold rush consequence. **Ambio.** v.17, p.252-254.

McCARTHY Jr.,J.H; MEUSCHKE,J.L.; FICKLIN, W. H.; LEARNED, R. E., 1970. Mercury in the atmosphere. In: Mercury in the Environment. Washington. **U.S. Geological Survey Professional Paper**, nº 713, p. 37-39, 67p.

MARINS, R. V.; IMBASSAHY, J. A.; PFEIFFER, W. C.; BASTOS, W.R., 1991.

Estudo preliminar da contaminação atmosférica por mercúrio em área produtora de ouro na cidade de Poconé - Mato Grosso - MT. in: Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo. **Tecnologia Ambiental**. CETEM/CNPq. p. 85-93.

MEILI, M., 1991. The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle - towards a mechanistic model for the boreal forest zone. **Water, Air, Soil Pollution**. n° 56, p. 333 - 347.

METAMAT, 1995. Cia Matogrossense de Mineração. **Produção de Ouro no Estado de Mato Grosso**. Departamento de Geologia Econômica. Relatório interno. 22 p.

MILLER, D. R., 1970. Mercury transport in the environment. In: Mercury in the Environment. Washington. **U.S. Geological Survey Professional Paper**, n° 713, p.76-83, 67 p.

MITRA, S., 1986. Mercury in the ecosystem: its dispersion and pollution today. **Trans Tech Publications**.; p. 53-64.

NRIAGU, J.O., 1990. Global metal pollution poisoning the biophere? **Environment**. n° 32, n 7, p.7-33.

OLIVEIRA, E.F.; SILVA, E.C.; OZAKI, S.K; FERREIRA, M.S.; YOKOO, E.M., 1990. Mercúrio via cadeia trófica na Baixada Cuiabana: ensaios preliminares. in: **Seminário Nacional: Riscos e Consequências do Uso do mercúrio**. FINEP, MIN.SAÚDE, IBAMA, CNPq. pg.202. Brasília.

PADBERG, S., 1990. Mercury determinations in samples from Tapajós, Itaituba. **Institut für Angewandte Physikalische Chemie - KFA**, Jülich-Alemanha 13p.

PADBERG, S.; STOPPLER, M., 1988. Quecksilber-Haushalt in natürlichen Ökotoxen im nördlichen Rheinischer Schiefergebirge. **Tübinger Geographische Studien**. n° 100, p.1-46.

PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L. D., 1988. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. **Environmental Technology Letters**. V.9, p 325-30.

PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L. D; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, E.G. & BASTOS, W.R. 1989. Mercury concentrations in inland waters of gold-mining areas in Rondônia, Brazil. **The Science of Total Environment**, 87/88, p. 233-240. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

PRIESTER, M. e HENTSCHEL, T (1992. Small-Scale Gold-Mining. **Deutsches Zentrum für Entwicklungstechnologien -GATE**. p. 56-66.

RAMAMOORTHY, S. e MOORE, J.W., 1984. **Heavy metals in natural waters**. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg-New York.

RAMAMOORTHY, S.; RUST, B.R., 1978. Heavy metal exchange processes in sediment-water systems. **Environmental Geology**, v. 2, n°3, pp.165-172.

RAMLAL, P.S.; RUDD, J.W.W.; HECKY, R.E., 1986. Methods for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their uses in

determining factors controlling net rates of mercury methylation. **Appl. Environ. Microbiol.**, p.110-114.

RESENDE, M.; SANDANIELO, A.; COUTO, E.G., 1994. Zoneamento Agroecológico do Sudoeste do Estado do Mato Grosso. Cuiabá. **EMPAER Documentos**, nº4, 130 p.

RONDON, L., 1987. **Poconé - Sua Terra e Sua Gente**. Prefeitura Municipal de Poconé. 76 p.

ROSSBACH, M. & MAY, K., 1994. Mercury and methyl-mercury determination using a modified CV-AAS system. **Institute of Applied Physical Chemistry - Research Center Jülich (KFA)**. Relatório de Pesquisa. 17p.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, V. 1984. Metals in the Hydrocycle. **Springer Verlag**, Berlin, 249 pp.

SEMA, 1987. - **Secretaria Estadual do Meio Ambiente - MT**. II Relatório do Projeto de Avaliação e Controle Ambiental em áreas de Extração de Ouro do Estado do Mato Grosso . 92 p.

SEVRYUKOV, K.; KUZMIN, B.; CHELISCHEV, Y., 1950. General metallurgy. Moscow: **Peace Publishers.**, 545 p.

SILVA, A.P.; VEIGA, M.M., 1992. Mercúrio no garimpo de Poconé: mais um vilão tecnocrático. in: **Garimpo, MeioAmbiente e Sociedades Indígenas**. CETEM / EDUFF, p.43-48.

SILVA, A.P.; RAMOS, A.J.L.A.; BASTOS, W.R., 1993. Mercury in particulate suspended sediments: a new sampling methodology. In: **Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**. Niteroi. Proceedings, p.449 - 451.

SIOLI, H., 1950. Das Wasser in Amazongebiet. **Forschung Fortschritt**. v.29, p.298-305.

STUMM, W.; MORGAN, J.J., 1981. Aquatic Chemistry. 2 ed. **New york : John Wiley**, 780 p.

US DEPARTMENT OF AGLICULTURE. 1947. Methods of analysis for soil fertility investigations. Standard Methods of Chemical Analysis. **U.S. Dept. Agr. Circular**, nº.757, p. 2.314 - 2.315 .

TAGGART, A.F., 1976. Handbook of mineral dressing, ores and industrial minerals. **New York: John Wiley**.

TÜMPLING JR., W.V.; WILKEN, R.D & EINAX, J., 1993. Pathways and contaminations of mercury in the Pantanal area, Brazil.in: **Perspectives for Environmental Geochemistry in Tropical Countries**, Abrão, J.J., Wasserman, J.C. & Silva-Filho, E.V., eds.) Niterói. Proceedings, p. 403 -406.

TUREKIAN, K.K; WEDEPOL, K. H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Bull. Geol. Soc. Am.**, v. 72, p. 175-192.

WALKLEY, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils - effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, n° 63, p. 251 - 254.

WATTING, R. J., 1978. A simple oxidation procedure for biological material prior to analysis for mercury. **Anal. Chim. Acta.**, v. 99, p. 357 - 360.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1976. **Mercury**. Geneva. Environmental Health Criteria . n°1, 131 p.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1991. **Inorganic Mercury**. Geneva . Environmental Health Criteria 118.

WILKEN, R.D. & HINTELMANN, H., 1990. Analysis of Mercury - Species in Sediments. **Nato Asi Series**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.vol. G 23 p. 339 - 359.

WILKEN, R.D. e HINTELMANN. , 1991. Mercury and methylmercury in sediments and suspended particles from the river Elbe, north Germany. **Water, Air and Soil Pollution**, n° 56, p. 427 - 437

WOOD, J.M.; KENNEDY, S.F.; ROSEN, C.G., 1968. Synthesis of methylmercury compounds by extracts of methanogenic Bacterium. **Nature**. Vol. 220, p 12.

WOOD,J. M., 1971. Environmental pollution by mercury. **Advances Environ. Sci. Technol.** v 2, p. 39-56.

ZÜLLIG, H., 1965. Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers.
Schweiz. Z. Hydrologie. n°11, 143 pp.