

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOLOGIA DE ÁGUA DOCE E PESCA INTERIOR

**O PAPEL DA MATÉRIA ORGÂNICA E DO HIDROMORFISMO NA
DINÂMICA DO MERCÚRIO EM DIFERENTES SOLOS DA AMAZÔNIA
CENTRAL**

Otávio Peleja de Sousa

Manaus, Amazonas

04/2015

Otávio Peleja de Sousa

**O PAPEL DA MATÉRIA ORGÂNICA E DO HIDROMORFISMO NA
DINÂMICA DO MERCÚRIO EM DIFERENTES SOLOS DA AMAZÔNIA
CENTRAL**

Orientador: Dr. Bruce Rider Forsberg

Dissertação apresentada ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas - subárea Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

Manaus, Amazonas

04/2015

S725

Sousa, Otávio Peleja de

O papel da matéria orgânica e do hidromorfismo na dinâmica do mercúrio em diferentes solos da Amazônia Central / Otávio Peleja de Sousa. --- Manaus: [s.n.], 2015.

61 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) --- INPA, Manaus, 2015.

Orientador : Bruce Rider Forsberg .

Área de concentração: Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

1. Organogeoquímica. 2. Pedogênese. 3. Igarapés. 4. Mercúrio.
I. Título.

CDD 574.52632

Sinopse:

Estudou-se a organogeoquímica do mercúrio em duas microbacias drenando solos distintos (podzól hidromófico e latossolo). Foi avaliada influência do tipo de solo, e qualidade da matéria orgânica sobre as concentrações de mercúrio total na água superficial e solo de microbacias de 1º ordem.

Dedicatória

*Dedico este trabalho à minha amada mãe,
Maria Rita Pacheco Peleja pelo incomensurável
amor e confiança dados a mim.*

Agradecimentos

Aproveito este momento para conjecturar que nada na vida se conquista sozinho. A pesquisa é difícil, mas surpreendente e todo esforço vale a pena para saciar a fome de respostas naturais e de conhecimento. O mais importante é a aprendizagem! E como sempre existem coisas a serem aprendidas, serei sempre um eterno aprendiz.

Agradeço à Deus por iluminar meus caminhos e abençoar minhas escolhas, me dando forças para seguir em frente, apesar das dificuldades que surgiram em minha caminhada.

A minha heroína, minha mãe Maria Rita Pacheco Peleja, pelo amor incondicional, pelos ensinamentos e exemplo de vida.

Ao meu irmão Orivaldo Neto, que mesmo distante, sempre esteve na torcida pelo meu sucesso.

Ao “mestre”, mestre no sentido etimológico da palavra, títulos acadêmicos à parte, Bruce Rider Forsberg você é simplesmente genial. Agradeço todos os ensinamentos passados, a paciência pelas muitas vezes que lhe levava as “bombas” para solucionar. Fica aqui registrado minha eterna gratidão!

A minha “sardentinha” Marina Carmona Hernandez, que com sua transparência e bondade conquistou meu coração, meu respeito e minha admiração. Tenha certeza “sardentinha” que sem você este importante passo seria dado com muito mais dificuldades, você simplesmente fez as coisas na minha vida fluírem em harmonia. Obrigado por tudo, amor!

Ao meu tio Assunção do Livramento Pacheco Peleja e sua esposa Neia Lima pelo suporte e acolhimento aqui em Manaus, serei sempre grato.

A família manauara, Derek Campos, Miqueias Ferrão, Dinhoouoooo (Waldir), Suzana e Allana, agradeço por todas as conversas que tivemos, os momentos alegres, as cachaçadas *heavy level*, as conversas científicas norteadas pelo efeito letal do álcool. Vocês realmente se tornaram uma segunda família para mim! Obrigado por terem tornado o caminho menos longo.

Aos colegas do Laboratório de Ecologia Aquática (LEA), Fábio Cunha, Brendson Brito, Moema Vasconcelos, Daniele Kasper e João Henrique Amaral (o anelídeo mais feio do mundo) pelo companheirismo, ajuda e suporte na realização das atividades em laboratório.

À Mirian Souza pela paciência, pelos aprendizados da primeira experiência como orientador, pelo compromisso e ajuda com as inúmeras vidrarias e análises de laboratório.

A aqueles que me acompanham desde a graduação Fábio Cunha e Brendson Brito, na busca incessante por crescimento profissional e pessoal. Mas a grande dúvida... E agora o que virá? Para onde iremos? O que vamos fazer? Iremos juntos novamente? rrsrsrs

Ao Sewbert Jati pelas importantes instruções no início do mestrado, e por estar sempre disponível para uma boa conversa. Valeu parceiro!

À Sabrina Garcia pelos momentos alegres, os conselhos, a amizade e simplicidade.

Ao meu amigo guerreiro Joãoaooooo Rocha, você tem além da minha gratidão, o meu respeito! Obrigado pela ajuda nas coletas de campo, em laboratório e pelas sempre descontraídas conversas. Você Jhon só não é uma pessoa melhor porque torce para o flamengo! Mas isso, o tempo vai lhe mostrar que o Vasco é a melhor escolha! Obrigado amigão!

À querida Gisele, que simplesmente se tornou meu anjo da guarda. Agradeço Gihhh por todo o suporte dado na resolução dos tramites burocráticos que são intermináveis. E mesmo com todas as “travancas” você sempre me acolheu com um sorriso no rosto pronto para ajudar.

Ao Sandro Torres pela ajuda nas cansativas coletas de solo. Duas semanas que pareciam não terminar!

Ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia-INPA, pela oportunidade de cursar o PPG-BADPI.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À equipe do laboratório temático de solos do INPA, em especial a Roberta que simplesmente se prontificou a dar o suporte nas análises de pH.

À equipe do Laboratório de Química Analítica Ambiental do INPA, em especial Marcos Bolson, Henrique Alvel, Nívea Campos, Mauro Melo, Cassio Augusto, Nayandra Pereira, Debora Martins, Mirian Sousa que me acolheram como se eu fosse do laboratório, auxiliando nas rotinas de laboratório, no preparo das soluções, nas conversas intermináveis de estatística.

Ao Prof. Dr Ézio Sargentini Junior por toda a orientação com a caracterização da matéria orgânica, por ceder o espaço do seu laboratório, pelas inúmeras orientações tanto pessoais quanto científicas.

Ao grande Pedro Barbosa, por ter me abrigado em sua casa no Rio de Janeiro, durante as análises de HgT em solo. Valeu Pedrão, obrigado pela força parceiro.

Ao Olaf Malm e Wanderley Bastos por terem cedido as instalações dos Laboratório de Radioisótopos (UFRJ) e Biogeoquímica Ambiental (UNIR) para realização da análises de mercúrio total em solo e água.

Aos integrantes do laboratório de Radioisótopos (UFRJ) pela ajuda nas análises de HgT nas amostras de solo. Em especial ao Ricardinho, que me auxiliou incansavelmente nas análises com o FIMS.

Ao Luizinho Pacheco por me fazer conhecer um pouco mais desta cidade que me acolheu.

À Dona Carmendes do laboratório de Química Ambiental- INPA que nos auxiliou nas análises de COD e COEA.

Ao Cassio Augusto que nos auxiliou nas análises de HgT em Porto Velho- RO.

Agradeço à todos os colegas da turma BADPI 2013, pelos anos de convivência, aprendizados e momentos alegres.

MUITO OBRIGADOOOOOOO!!!!

“O que mais surpreende é o homem, pois, perde a saúde para juntar dinheiro, depois perde o dinheiro para recuperar a saúde. Vive pensando ansiosamente no futuro, de tal forma que acaba por não viver nem o presente, nem o futuro. Vive como se nunca fosse morrer e morre como se nunca tivesse vivido.”

Dalai Lama

Resumo

A dinâmica do mercúrio numa bacia fluvial pode ser influenciada por processos pedológicos e pelas interações com a matéria orgânica presente no solo. Na Amazônia brasileira, os solos apresentam elevadas cargas de mercúrio e desempenham papel importante no ciclo regional do mercúrio. Duas classes de solos, podzól hidromórfico e latossolo, são amplamente ocorrentes na região amazônica, apresentam diferentes cargas de Hg e, interagem de maneira distinta com matéria orgânica. A interação entre o mercúrio e a matéria orgânica ainda é mal compreendida nestes tipos de solos. O objetivo deste estudo foi avaliar os diferentes papéis do hidromorfismo e da matéria orgânica associada a estes dois tipos de solo (podzól hidromórfico e latossolo), na dinâmica do mercúrio em microbacias da Amazônia central, Brasil. Foram coletadas amostras de solo e água de igarapé (filtrada) de duas microbacias com solos distintos, uma composta predominantemente de podzóis hidromórficos (Reserva da Campina, igarapé da campina) e uma de latossolos (Reserva Adolpho Ducke, igarapé barro branco). Dentro de cada microbacia, as amostras de solo foram coletadas em perfis verticais ao longo de uma topossequência, constituída de três compartimentos topográficos (platô, vertente e baixio). Amostras de água do igarapé (filtrada) e de solo (fração fina $<63 \mu\text{m}$ e fração grossa $>63 \mu\text{m}$) foram analisadas para mercúrio total (HgT), utilizando CVAFS (MERX, Brooks Rand[®]) e CVAAS (FIMS 400, Perkin Elmer[®]), respectivamente. As amostras de solo e água foram também analisadas para carbono orgânico extraível em água (COEA), absorbância específica ultravioleta (SUVA₂₅₄) e carbono orgânico dissolvido (COD), respectivamente. Independente do compartimento topográfico e tipo de solo, as concentrações de HgT nos solos foram maiores na fração fina. As concentrações de HgT nos podzóis variaram de 28-531 ng/g na fração fina e de 2-46 ng/g na fração grossa, e nos latossolos variaram de 221-340 ng/g na fração fina e de 25-107 ng/g na fração grossa. As concentrações de HgT aumentaram com o declínio do relevo nos podzóis (platô < vertente < baixio), refletindo o a migração e acúmulo progressivo de partículas finas eluviadas, ricas em HgT, ao longo da topossequência. No podzól, o COEA e SUVA₂₅₄ foram correlacionados positivamente com HgT na fração fina (Spearman; $r=0,81$ e $0,75$, respectivamente) e grossa ($r=0,66$ e $0,86$, respectivamente). A concentração média de HgTF nas águas do igarapé drenando podzóis ($9,6 \pm 3,7$ ng/L) foi significativamente maior ($t= 3,30$; $p=0,0035$) do que no igarapé drenando latossolos ($4,9 \pm 2,8$ ng/L). Foram observadas correlações positivas entre HgTF e SUVA₂₅₄ ($R^2=0,95$; $p<0,001$) e HgTF e COD ($R^2=0,94$; $p<0,001$) nas águas do igarapé drenando podzóis hidromórficos. As mesmas relações não foram observadas no igarapé drenando latossolos. Concluímos que os latossolos são exímios estocadores de HgT e matéria orgânica, e o hidromorfismo aliado a dinâmica da matéria orgânica nos podzóis desempenham papel fundamental na mobilização e exportação de mercúrio para o sistema fluvial Amazônico.

Palavras-chave: Mercúrio, matéria orgânica, podzolização, pedogênese, hidromorfismo, igarapés, organogeoquímica.

Abstract

Mercury dynamics in fluvial basins can be influenced by pedagogical processes and interactions with soil organic matter. In the Brazilian Amazon soils have been shown to contain elevated levels of Mercury and play an importante role in the regional mercury cycle. Two classes of soils, hydromorphic podzols and latosols, both widely distributed in the Amazon Region, differ in their mercury loads and interact in distinct manners with organic matter. The interaction between mercury and organic matter is still poorly understood in these soils. The objective of the present study was to investigate the roles of hydromorphism and organic matter in the dynamics of mercury in first order stream basins draining these distinct soil types (hydromorphic podzol and latosol) in the Central Brazilian Amazon. Samples of soil and filtered stream water were collected from two first order stream basins, one containing predominantly hydromorphic podzols (Campina Reserve, Campina Stream) and one containing primarily latosols (Ducke Reserve, Barro Branco Stream). In each basin, vertical profiles of soil were sampled in three compartments along a topo-sequence (plateau, slope and lowland). Samples of filtered stream water and soils (fine $<63 \mu\text{m}$ and coarse $>63 \mu\text{m}$) were analyzed for total mercury (HgTF and HgT) by CVAFS (MERX, Brooks Rand[®]) and CVAAS (FIMS 400, Perkin Elmer[®]), respectively. Samples of soil and water were also analyzed for water extractable organic carbon (COEA) and dissolved organic carbon, respectively, and specific UV absorption (SUVA₂₅₄). Independent of topographic compartment and soil type, HgT concentrations were always highest in the fine fraction. HgT levels in podzols varied from 28-531 ng/g in the fine fraction and from 2-46 ng/g in the coarse fraction. In latosols, HgT varied from 221-340 ng/g in the fine fraction and from 25-107 ng/g in the coarse fraction. HgT concentrations in the podzol increased with declining elevation (plateau<slope<lowland), reflecting the progressive migration and accumulation of fine eluvial particals, rich in HgT, along the toposequence. The levels of COEA and SUVA₂₅₄ in the podzols were positively correlated with HgT in both the fine fraction (Spearman; $r=0,81$ and $0,75$, respectively) and the coarse fraction ($r=0,66$ e $0,86$, respectively). The average concentration of HgTF in the stream draining podzols ($9,6\pm 3,7$ ng/L) was significantly higher ($t= 3,30$; $p=0,0035$) than that in the stream draining latosols ($4,9\pm 2,8$ ng/L). Postive correlations were observed between HgTF and SUVA₂₅₄ ($R^2=0,95$; $p<0,001$) and between HgTF and COD ($R^2= 0,94$; $p<0,001$) in the stream draining hydromorphic podzols. Similar correlations were not found in the stream draining latosols. These results indicate that latosols are efficient at sequestering HgT and organic matter, while hydromorphism and organic matter dynamics in podzols play a fundamental role in mobilizing and exporting mercury to the Amazon river system.

Keywords: Mercury, organic matter, podzolization, pedogenesis, hidromorphism, stream, organo geochemistry.

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 1

Tabela 1: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. A. Ducke	39
Tabela 2: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. Campina	40
Tabela 3: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre as variáveis geoquímicas aferidas dos latossolos da Reserva A. Ducke.	44
Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre variáveis geoquímicas aferidas dos podzóis Hidromórficos da R. Campina.....	45

FIGURAS

Introdução Geral

Figura 1: Desenho esquemático do Ciclo do mercúrio (Mason <i>et al.</i> , 1994)	16
Figura 2: Distribuição de solos hidromórficos (indicados em amarelo) na bacia do rio Negro. Dados de solo do projeto RADAM/Brasil. Imagem do fundo, radar, banda L do satélite JERS-1.	18

Capítulo 1: O papel da matéria orgânica e do hidromorfismo na dinâmica do mercúrio em diferentes solos da Amazônia central.

Figura 1: Localização das microbacias estudadas (Igarapé barro branco, R. Ducke e Igarapé da Campina R. Campina). Imagem mostrando relevo derivado SRTM- NASA. Fonte: EMBRAPA monitoramento por satélite (http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br/) (Abril, 2014). Arte Cortesia: Brendson C Brito.	26
Figura 2: Distribuição vertical das concentrações de HgT, Ferro e Alumínio lábil (FeL e AIL), Carbono Orgânico Extraível em Água (COEA) e Absorção Específica Ultravioleta (SUVA ₂₅₄) nos latossolos da R. Ducke, com a profundidade, por compartimento topográfico (Platô, Vertente e Baixio) e frações granulométricas (fina <63µm e grossa >63 µm).	35
Figura 3: Distribuição vertical das concentrações de HgT, Ferro e Alumínio lábil (FeL e AIL), Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Absorção Específica Ultravioleta (SUVA ₂₅₄) nos podzóis da R. Campina, com a profundidade, por compartimento topográfico (Platô, Vertente e Baixio) e frações granulométricas (fina <63µm e grossa >63 µm)	36
Figura 4: Concentrações de mercúrio total nos dois tipos de solo (Reserva Ducke-Latossolo e Reserva da Campina- Podzóil) nas duas frações granulométricas (fração fina <63 µm e fração grossa >63µm) independentemente de compartimento topográfico e profundidade.	40
Figura 5: Concentrações de mercúrio total para os solos latossolos da Reserva Ducke nas duas frações granulométricas (fração fina <63 µm e fração grossa >63µm) por compartimento topográfico. Letras diferentes correspondem diferenças estatisticamente significativas (test de Dun, gl=2, N=33 p=0,020).	41
Figura 6: Concentrações de mercúrio total nos solos podzóis da Reserva da Campina nas duas frações granulométricas (fina <63 µm e grossa >63µm) por compartimento	

topográfico. Letras diferentes correspondem diferenças estatisticamente significativas (test de Dun, $gl=2$, $N=27$ $\alpha<0,05$).

..... 42

Figura 7: (A) Correlação linear negativa ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e Absorção específica ultravioleta ($SUVA_{254}$) nas águas filtradas da microbacia R. Ducke; (B1) Correlação linear positiva ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e COD nas águas filtradas da microbacia R. Campina e (B2) Correlação linear positiva ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e Absorção específica ultravioleta ($SUVA_{254}$) em águas filtradas da microbacia R. Campina.

..... 43

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL	16
OBJETIVOS.....	20
OBJETIVO GERAL	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (INTRODUÇÃO GERAL)	21
CAPÍTULO 1: O papel da matéria orgânica e do hidromorfismo na dinâmica do mercúrio em diferentes solos da Amazônia Central.....	27
RESUMO	28
ABSTRACT	29
INTRODUÇÃO.....	30
MATERIAL E MÉTODOS.....	32
Área de estudo	32
Amostragem de solo.....	33
Amostragem de água superficial dos igarapés.....	34
Pré- processamento e fracionamento das amostras de solo	35
Análises de mercúrio total em solo e água.....	35
Determinação de ferro e alumínio lábeis (FeL e ALL) em solo	36
Densidade aparente e pH das amostras de solo	36
Determinação do carbono orgânico dissolvido (COEA/ COD) e absorção específica ultravioleta (SUVA ₂₅₄) nas amostras de solo e água	37
Análises estatísticas	37
RESULTADOS	38
Variação vertical (HgT, FeL, ALL, COEA e SUVA ₂₅₄) e inter-relações geoquímicas nos solos estudados.....	38
Tabela 1: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. Adolpho Ducke.....	39
Tabela 2: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. Campina	40
Tabela 3: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre as variáveis geoquímicas aferidas dos latossolos da Reserva A. Ducke.	44
Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre variáveis geoquímicas aferidas dos podzóis Hidromórficos da R. Campina.....	45
Comportamento do HgT em função das frações granulométricas, do tipo de solo e compartimento topográfico	46
Dinâmica do HgT, COD e SUVA nas águas superficiais das duas microbacias	48
DISCUSSÃO	50
CONCLUSÃO.....	54
AGRADECIMENTOS.....	54
REFERÊNCIAS	55

INTRODUÇÃO GERAL

A Bacia amazônica, localizada na região neotropical, constitui a maior rede hidrográfica do planeta, com mais de 7 milhões de km², devido a grande área de drenagem e a alta pluviosidade na região equatorial. Os grandes rios recebem as águas de uma densa rede de igarapés, resultando em um contato íntimo do ecossistema aquático com o terrestre adjacente que influencia fortemente as características químicas e biológicas desses cursos d'água (Sioli, 1984).

Os igarapés da Amazônia central são afluentes de pequena ordem (1-3) que possuem pulso de inundação multimodal, águas ácidas, correnteza relativamente acentuada, água com temperatura baixa e pouco variável ao longo do ano ($\pm 26^{\circ}\text{C}$), canais encobertos pelo dossel da floresta de terra firme e leito com presença de troncos caídos (Santos & Ferreira, 1999). Devido à cobertura exercida pelo dossel da floresta, que impede a penetração de luz, os igarapés apresentam produção primária baixa e cadeias alimentares que dependem da floresta ripária como principal fonte de energia (Walker, 1990; Santos & Ferreira, 1999; Pazin *et al.*, 2006; Ribeiro & Zuanon, 2006).

Devido esta grande complexidade hidrológica, os processos ocorrentes em nível de microbacia (igarapé), podem influenciar diretamente a dinâmica aquática à jusante, devido a íntima relação hidroquímica destes sistemas aquáticos com os ambientes por onde percolam (Sioli, 1968; Hren *et al.*, 2007). As características peculiares dos igarapés distinguem estes ambientes dos grandes rios da Amazônia. Grande parte dos estudos existentes sobre a biogeoquímica e ecotoxicologia do mercúrio foram realizados em macro escala, em rios e lagos, devido à ampla estrutura laboratorial, logística de acesso, estruturas de campo, equipamentos e apetrechos necessários. Haja vista que, estudos sobre a ecotoxicologia do Hg necessitam de uma ampla gama de equipamentos e apetrechos laboratoriais.

Há mais de três décadas estudos envolvendo a contaminação mercurial na Amazônia vêm sendo realizados em rios, lagos e em diferentes matrizes ambientais. Dentre estes estudos, destacam-se os pioneiros, realizados por Martinelli *et al.*, (1988), Malm *et al.*, (1990), Boischio *et al.*, (1995), Padovani *et al.*, (1995) que realizaram estudos em espécies de peixes predadoras, Porvari, (1995) que investigou reservatórios hidrelétricos e Barbosa *et al.*, (1987), Palheta & Taylor, (1995), Lebel *et al.*, (1997) que

estudaram a contaminação humana a partir de cabelos de caboclos ribeirinhos e de tribos indígenas. Todos esses autores encontraram contaminação mercurial, muitas vezes em níveis elevados, quando comparados com outras regiões.

Para entender as causas destes altos níveis de mercúrio na região amazônica é necessário avaliar e compreender o ciclo biogeoquímico do mercúrio (Figura 1). Ponderando que na região da Amazônia Central não há a ocorrência de reservatórios minerais de Hg, os mecanismos mais prováveis de contaminação são a contaminação antrópica local e a deposição atmosférica. A contaminação antrópica local ocorre em áreas de garimpo de ouro, onde o mercúrio líquido é despejado diretamente nos solos e rios. A deposição de mercúrio na região amazônica é derivada de diversas fontes, que contribuem para o fluxo deste elemento durante diferentes períodos históricos e geológicos. Parte da deposição moderna é derivada de emissões antrópicas, associadas a queima de amalgama nos garimpos de ouro, a queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis, além de outras atividades que veem intensificando as emissões de mercúrio globalmente ao longo do último século (Mason *et al.*, 1994). Outra parte desta deposição é derivada de processos naturais como vulcanismo e emissões marinhas que tem contribuído para o abastecimento de mercúrio na região durante milhares de anos.

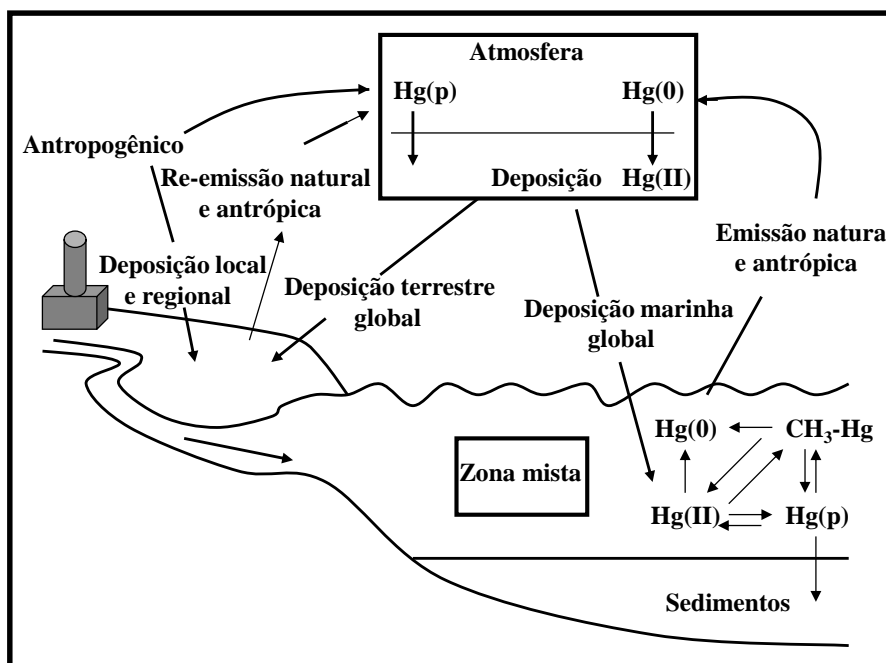


Figura 3: Desenho esquemático do Ciclo do mercúrio (Mason *et al.*, 1994)

Durante muitos anos a contaminação ambiental por mercúrio na região amazônica foi atribuída à atividade de mineração do ouro. Entretanto, hoje é sabido que o mercúrio também pode ocorrer em altas concentrações naturalmente, estando presente nas formas inorgânicas Hg^0 e Hg^{2+} e orgânica $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$ (Azevedo, 1993; Oliveira, 2007; Brabo *et al.*, 2010), em solos e outras matrizes ambientais, distantes de qualquer atividade mineradora (Forsberg *et al.*, 1995; Roulet *et al.*, 1998 a,b, 1999 a, e 2000 a,b; Zeidemann, 1998; Silva-Forsberg *et al.*, 1999; Fadini & Jardim, 2001). Estes e outros resultados apoiam a hipótese de que uma grande parte do Hg encontrado nos ambientes amazônicos é de origem natural. Considerando os altos níveis de mercúrio encontrados, muitos desses autores concluíram que o solo de terra firme é a mais provável fonte de mercúrio para o sistema fluvial.

A distribuição e dinâmica do Hg e outros metais, como ferro e alumínio, nos solos amazônicos parece estar fortemente associada à matéria orgânica (ácidos húmicos e fúlvicos e outras moléculas) (Zeidemann, 1998; Roulet *et al.*, 1998b, 1999a). E segundo Gerbig *et al.*, (2012), a matéria orgânica participa e pode regular o ciclo do mercúrio no ambiente de inúmeras formas: complexando, dissolvendo, servindo como substrato microbiano e através dos processos redox. A forte associação da matéria orgânica com o Hg em águas superficiais e subterrâneas tem sido reconhecida em numerosos estudos organogeoquímicos em córregos e lagos no hemisfério norte (Lindberg e Harriss, 1974; Mierle e Ingram, 1991,). Estes autores sugerem fortes correlações entre as concentrações de Hg dissolvido e carbono orgânico dissolvido (COD), assim como, das concentrações de Hg particulado com carbono orgânico particulado (COP). Uma forte correlação também foi encontrada entre a concentração de Hg e a absorção específica ultravioleta (254nm) (SUVA_{254}) (Shanley *et al.*, 2008 , Dittman *et al.*, 2010;. Riscassi e Scanlon, 2011), indicando que o Hg pode ter uma afinidade específica para componentes fenólicos do DOC e materiais húmicos. Na região amazônica estudos também evidenciaram a forte associação de ferro, alumínio e outros metais com material orgânico e organo-sesquióxidos em solos e rios (Klinge, 1967; McClain e Richey, 1996; McClain *et al.*, 1997; Fadini e Jardim, 2001; Bardy *et al.*, 2007; Bardy *et al.*, 2010).

Aproximadamente 35 % dos solos da bacia do rio Negro são do tipo podzól hidromórficos (Figura 2). Estudos que envolvem a dinâmica da matéria orgânica em solos da Amazônia central têm identificado este tipo de solo, e mais especificamente a

camada B2, como a mais provável fonte de matéria orgânica com elevado $SUVA_{254}$ para no sistema fluvial. Considerando a forte correlação encontrada entre esse componente de material orgânico e mercúrio em águas naturais (Shanley *et al.*, 2008 , Dittman *et al.*, 2010; Riscassi e Scanlon, 2011), é provável que os podzóis hidromórficos também sejam uma fonte importante de mercúrio no sistema fluvial Amazônico. Para testar essa hipótese será necessário comparar a distribuição e dinâmica do mercúrio e da matéria orgânica em solos e águas fluviais em bacias com e sem a presença de solos hidromórficos, de preferência microbacias (igarapés de primeira ordem) onde essas propriedades possam ser caracterizadas com precisão.

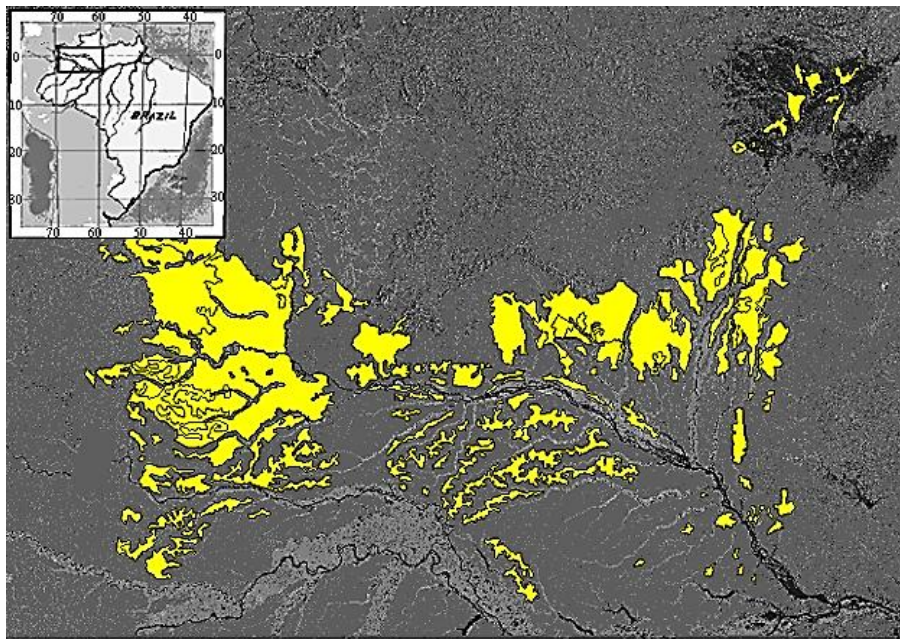


Figura 4: Distribuição de solos hidromórficos (indicados em amarelo) na bacia do rio Negro. Dados de solo do projeto RADAM/Brasil. Imagem do fundo, radar, banda L do satélite JERS-1.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Investigar o papel da matéria orgânica e do hidromorfismo do solo, na dinâmica do mercúrio total em duas microbacias de 1ª ordem (com solos distintos) da Amazônia Central.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Investigar a variação vertical das concentrações de Hg total nos dois tipos solos (podzól e latossolo) das duas microbacias.
- II. Investigar a influência da transformação lateral (podzolização) sobre as concentrações de HgT por compartimento topográfico (platô, vertente e baixio).
- III. Investigar a variação vertical na composição da matéria orgânica (Absorção específica ultravioleta (SUVA₂₅₄) e carbono orgânico extraível em água (COEA)) nos solos das duas microbacias.
- IV. Investigar a influência do local e das diferentes características da matéria orgânica (Absorção específica ultravioleta (SUVA₂₅₄), carbono orgânico extraível em água (COEA) e carbono orgânico dissolvido (COD)), sobre as concentrações de Hg total presente nos diferentes compartimentos ambientais (solo e água superficial).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (INTRODUÇÃO GERAL)

Azevedo, F.A. 1993. Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio. *Tecbahia, R. Baiana Technol*, 1(1): 32 –48.

Barbosa, A.C.; Garcia, A.M.; Souza, J.R. 1987. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiaçás Reserve in the Brazilian Amazon. *Water Air Soil Pollut*, 97: 1-8.

Bardy, M.; Derenne, S.; Allard, T.; Benedetti, F. M.; Fritsch, E. 2010. Podzolisation and exportation of organic matter in black waters of the Rio Negro (upper Amazon basin, Brazil). *Biogeochemistry*, Doi: 10.1007/s10533-010-9564-9.

Bardy, M.; Bonhomme, C.; Fritsch, E.; Maquet, J.; Hajjar, R.; Allard, T.; Derenne, S.; Calas, G. 2007. Al speciation in tropical podzols of the upper Amazon Basin: A solid-state ²⁷Al MAS and MQMAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 3211–3222. Doi:10.1016/J.Gca.2007.04.024

Boischio, A. A.; Henshel, D.; Barbosa, A. C. 1995. Mercury exposure through fishconsumption by the upper Madeira river population Brazil. *Ecosyst. Health*, 1(3): 177-192.

Brabo, E. S. 2010. *Geoquímica do Mercúrio na Bacia do Tapajós: do natural ao Antropogênico*. Organizadores: Iracina Maura de Jesus, Bruno Santana Carneiro, Rômulo Simões Angélica e Elisabeth Conceição de Oliveira Santos. Ananindeua: Instituto Evandro Chagas, 274pp.

Dittman, J.A.; Shanley, J.B.; Driscoll, C.T.; Aiken, G.R.; Chalmers A.T.; Towse J.E.; Selvendiran, P. 2010. Mercury dynamics in relation to dissolved organic carbon concentration and quality during high flow events in three northeastern U.S. streams. *Water Resour Res*, 46:W07522. doi:10.1029/2009 WR00835.

Fadini, P.S.; Jardim, W.F. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury. *The Science of the Environment Total*. 275:71-82.

Forsberg, B.R.; Silva-Forsberg, M.C.; Padovani, C.R.; Sargentini, E. J.; Malm, O. 1995. *High levels of mercury in fish and human hair from de Rio Negro Basin (Brazilian Amazon): Natural background or anthropogenic contamination?* In: Kato, H & Pfeifer W.C. (Eds) Proceedings of the internacional Workshop on Environmental Mercury Pollution and is Health Effects in the Amazon River Basin. Nat. Inst. Minamata Disease/UFRJ.

Gerbig, C.A.; Ryan, J.N; Aiken, G.R. 2012. The effects of dissolved organic matter on mercury biogeochemistry. In: Liu G, Cai Y, O'Driscoll NO (eds) Environmental chemistry and toxicology of mercury. Wiley, New York. 259–292.

Hedges, J.I.; Ertel, J.R.; Quay, P. D.; Grootes, P. M.; Richey, J.E.; Devol, A.H.; Farwell, G.W.; Schmidt, F.W.; Salati E. 1986. Organic Carbon-14 in the Amazon River System. *Science, New Series*, 231 (4742): 1129-1131.

Hren, M. T.; Chamberlain, C. P.; Hilley, G. E.; Blisniuk, P. M.; Bookhagen, B. 2007. Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 2907-2935.

Klinge, H. 1967. Podzol soils: A source of black water in Amazonia. Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica, Rio de Janeiro. *Limnologia*, 3: 117-125.

Lindberg S. E., Harriss, R.C. 1974. Mercury–organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ Sci Technol*, 8: 459–462.

Lebel, J.; Roulet, M.; Mergler, D.; Lucotte, M.; Larribe, F. 1997. Fish diet and mercury exposure in riparian Amazonian population. *Water, Air, Soil Pollut*, 97: 31-44.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M.; Reuther, R. 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio*, 19: 11-15.

- Martinelli, L.A., Ferreira, J.R, Forsberg, B.R; Victoria, R.L. 1988. Mercury contamination in the amazon: a goldrush consequence. *Royal Swedish Academy of Sciences, Ambio*, 17 (4): 252-254
- Mason, R.P.; Fitzgerald W.F.; Morel F.M.M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury - anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta*, 58 :3191-3198
- McClain, M. E. e J. E. Richey. 1996. Regional-scale linkages of terrestrial and lotic ecosystems in the Amazon basin: A conceptual model for organic matter, *Arch. Hydrobiol, suppl*, 113: 111–125.
- McClain, M.E.; Richey, J.E.; Brandes, J.A. 1997. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. *Global biogeochemical cycles*, 11: 295-311.
- Mierle G. e Ingram, R. 1991 The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water Air Soil Pollut*, 56: 349–357
- Oliveira, L. C.; Serudo, R. L.; Botero, W. G.; Mendonça, A.G. R.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Carvalho Neto, F. S. 2007. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Quim. Nova*, 30 (2): 274-280.
- Palheta, D.; Taylor, A. 1995. Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. *The Science of the Total Environment*. 168: 63-69.
- Pazin, V.F.V; Magnusson, W.E; Zuanon, J.; Mendonça, F.P. 2006. Fish assemblages in temporary ponds adjacent to ‘terra-firme’ streams in Central Amazonia. *Freshwater Biology*, 51: 1025-1037.
- Padovani, C.R.; Forsberg, B.R.; Pimentel, T.P. 1995. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: Resultados e recomendações para consumo humano. *Acta amazônica*, 25:127-136.

Porvari, P. 1995. Mercury levels of fish in Tucuruí hydroelectric reservoir and in river Mojú in Amazonia, in the state of Pará, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 175: 109-117.

Riscassi, A. L.; Scanlon, T.M. 2011. Controls on stream water dissolved mercury in three mid-Appalachian forested headwater catchments. *Water Resour Res*, 47:W12512. doi: 10.1029/2011WR010977

Ribeiro, O. M.; Zuanon, J. 2006. Comparação da eficiência de dois métodos de coleta de peixes em igarapés de terra firme da Amazônia Central. *Acta Amazônica*, 36 (3): 389–384.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheault, I.; Tran, S.; Goch, Y.G.D.; Farela, N.; Do Vale, R.S.; Passos, C.J.D.; Da Silva, E.D.; Mergler, D.; Amorim, M. 1998a. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the total environment*, 213: 203-211.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Da Silva, E.D.; Dezencourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S. 1998b. The geochemistry de mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower. *The Science of the total environment*, 223: 1-24.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Passos, C.J.P.; Da Silva, E.D.; De Andrade, P.S.; Mergler, D.; Guimarães, J.R.D.; Amorim, M. 1999a. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 112: 3-4.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. 2000a. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the Central Amazon. *Chemical Geology*, 165: 243-266.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Guimarães, J.R.D.; Rheal, I. 2000b. Methylmercury in water, seston, and epiphyton of an Amazonian river and its floodplain, Tapajós River, Brazil. *The Science of the total environment*. 261: 43-59.

Santos, G.M.; Ferreira, E.J.G. 1999. Peixes da Bacia Amazônica. In: Lowe-McConnell, R.H. Estudos Ecológicos de Comunidades de Peixes Tropicais. Edusp, São Paulo, p. 345–373.

Silva-Forsberg, M.C.; Forsberg, B.R.; Zeideman, V.K. 1999. Mercury Contamination in Humans Linked to River Chemistry in The Amazon basin. *Royal Swedish Academy of Sciences, Ambio* 28: 519-521.

Sioli, H. 1968. Hydrochemistry and Geology in the Brazilian Amazon Region. *Amazoniana*, 3:267-277.

Sioli, H. 1984. *The Amazon and its main affluents: hydrography, morphology of the rivercourses and river types*. In: Sioli, H. (Ed.). The Amazon – limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. Dr. Junk Publishers, Dordrecht, South Holland, p.127- 165.

Shanley, J.B. 2008. Comparison of total mercury and methylmercury cycling at five sites using the small watershed approach. *Environ Pollut*, 154:143–154.

Walker, I. 1990. Ecologia e biologia dos igapós e igarapés. *Ciência Hoje*, 11(64): 44-53.

Zeidemann, V.K. 1998. *A geoquímica do mercúrio em solos da bacia do Rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio*. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas. Manaus, Amazonas. 75p.

CAPÍTULO 1

Otávio P. Sousa, Bruce R. Forsberg, Daniele Kasper, Ézio S. Junior, Marina C. Hernandez, Mirian S. de Oliveira, Brendson C. Brito, Marcos A. Bolson, Fábio A.G. Cunha, Olaf Malm, e Wanderley R. Bastos.
O papel da matéria orgânica e do hidromorfismo na dinâmica do mercúrio em diferentes solos da Amazônia central.
Manuscrito em preparação para *Science of Total Environment*.

CAPÍTULO 1

O papel da matéria orgânica e do hidromorfismo na dinâmica do mercúrio em diferentes solos da Amazônia central.

Otávio P. Sousa^{a *}, Bruce R. Forsberg^a, Daniele Kasper^a, Ézio S. Junior^b, Marina C. Hernandez^a, Mirian S. de Oliveira^b, Brendson C. Brito^a, Marcos A. Bolson^b, Fábio A.G. Cunha^a, Olaf Malm^c e Wanderley R. Bastos^d.

^a Laboratório de Ecossistemas Aquáticos, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Av. Ephigênio Salles, 2239, Manaus, AM, 69060-020, Brazil

^b Laboratório de Química Analítica Ambiental, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Av. Ephigênio Salles, 2239, Manaus, AM, 69060-020, Brazil

^c Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21941-902, Brazil

^d Laboratório de Biogeoquímica Ambiental Wolfgang Christian Pfeiffer, Universidade Federal de Rondônia, BR 364 km 9,6 sentido Acre, Porto Velho, RO, 76815-800, Brazil

* Corresponding author: otaviopoleja@gmail.com; Phone/Fax +55 92 3643 1904

Laboratório de Ecossistemas Aquáticos, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Av. Ephigênio Salles, 2239, Manaus, AM, 69060-020, Brazil

RESUMO

A dinâmica do mercúrio no ambiente pode ser influenciada por processos pedológicos e pelas interações com a matéria orgânica presente no solo. Na Amazônia brasileira, os solos de terra firme, apresentam elevadas cargas de mercúrio e desempenham papel importante no ciclo regional do mercúrio. Duas classes de solos, podzól hidromórfico e latossolo, são amplamente ocorrentes na região amazônica, apresentam diferentes cargas de Hg, e interagem de maneira distinta com matéria orgânica. A interação entre o mercúrio e a matéria orgânica é mal compreendida nestes tipos de solos. O objetivo deste estudo foi avaliar os diferentes papéis do hidromorfismo e da matéria orgânica associada a estes dois tipos de solo (podzól hidromórfico e latossolo), na dinâmica do mercúrio em microbacias da Amazônia central, Brasil. Foram coletadas amostras de solo e água de igarapé (filtrada) de duas microbacias com solos distintos, uma composta predominantemente de podzóis hidromórficos (Reserva da Campina, igarapé da campina) e uma de latossolos (Reserva Ducke, igarapé barro branco). Dentro de cada microbacia, amostras de solo foram coletadas em perfis verticais ao longo de uma topossequência, constituída de três compartimentos topográficos (platô, vertente e baixio). Amostras de água de igarapé (filtrada) e de solo (fração fina <63 µm e fração grossa >63 µm) foram analisadas para mercúrio total (HgT) utilizando CVAFS (MERX, Brooks Rand[®]) e CVAAS (FIMS 400, Perkin Elmer[®]), respectivamente. As amostras de solo e água foram também analisadas para carbono orgânico extraível em água (COEA) e carbono orgânico dissolvido (COD), respectivamente, e absorvância específica ultravioleta (SUVA₂₅₄). Independente de compartimento topográfico e tipo de solo, as concentrações de HgT nos solos foram maiores na fração fina. As concentrações de HgT nos podzóis variaram de 28-531 ng/g (fração fina) e 2-46 ng/g (fração grossa) e nos latossolos 221-340 ng/g (fração fina) e 25-107 ng/g (fração grossa). As concentrações de HgT aumentaram com o declínio do relevo nos podzóis (platô < vertente < baixio), refletindo a migração e acúmulo progressivo de partículas finas eluviadas, ricas em HgT, ao longo da topossequência. No podzól, o COEA e SUVA₂₅₄ foram correlacionados positivamente com HgT na fração fina (Spearman; r=0,81 e 0,75, respectivamente) e grossa (Spearman; r=0,66 e 0,86, respectivamente). A concentração média de HgTF nas águas do igarapé drenando podzóis (9,6±3,7 ng/L) foi significativamente maior (t= 3,30; p=0,0035) do que no igarapé drenando latossolos. Foram observadas correlações positivas entre HgTF e SUVA₂₅₄ (R²=0,95; p<0,001) e HgTF e COD (R²= 0,94; p<0,001) nas águas do igarapé drenando podzóis hidromórficos. As mesmas relações não foram observadas no igarapé drenando latossolos. Concluímos que os latossolos são exímios estocadores de HgT e matéria orgânica, e o hidromorfismo aliado a dinâmica da matéria orgânica nos podzóis desempenham papel fundamental na mobilização e exportação de mercúrio para o sistema fluvial Amazônico.

Palavras-chave: Mercúrio, matéria orgânica, podzolização, pedogênese, hidromorfismo, igarapés, organogeoquímica.

ABSTRACT

Mercury dynamics in fluvial basins can be influenced by pedagogical processes and interactions with soil organic matter. In the Brazilian Amazon soils have been shown to contain elevated levels of Mercury and play an importante role in the regional mercury cycle. Two classes of soils, hydromorphic podzols and latosols, both widely distributed in the Amazon Region, differ in their mercury loads and interact in distinct manners with organic matter. The interaction between mercury and organic matter is still poorly understood in these soils. The objective of the present study was to investigate the roles of hydromorphism and organic matter in the dynamics of mercury in first order stream basins draining these distinct soil types (hydromorphic podzol and latosol) in the Central Brazilian Amazon. Samples of soil and filtered stream water were collected from two first order stream basins, one containing predominantly hydromorphic podzols (Campina Reserve, Campina Stream) and one containing primarily latosols (Ducke Reserve, Barro Branco Stream). In each basin, vertical profiles of soil were sampled in three compartments along a topo-sequence (plateau, slope and lowland). Samples of filtered stream water and soils (fine $<63 \mu\text{m}$ and coarse $>63 \mu\text{m}$) were analyzed for total mercury (HgTF and HgT) by CVAFS (MERX, Brooks Rand[®]) and CVAAS (FIMS 400, Perkin Elmer[®]), respectively. Samples of soil and water were also analyzed for water extractable organic carbon (COEA) and dissolved organic carbon, respectively, and specific UV absorption (SUVA_{254}). Independent of topographic compartment and soil type, HgT concentrations were always highest in the fine fraction. HgT levels in podzols varied from 28-531 ng/g in the fine fraction and from 2-46 ng/g in the coarse fraction. In latosols, HgT varied from 221-340 ng/g in the fine fraction and from 25-107 ng/g in the coarse fraction. HgT concentrations in the podzol increased with declining elevation (plateau<slope<lowland), reflecting the progressive migration and accumulation of fine eluvial particals, rich in HgT, along the toposequence. The levels of COEA and SUVA_{254} in the podzols were positively correlated with HgT in both the fine fraction (Spearman; $r=0,81$ and $0,75$, respectively) and the coarse fraction ($r=0,66$ e $0,86$, respectively). The average concentration of HgTF in the stream draining podzols ($9,6\pm 3,7$ ng/L) was significantly higher ($t= 3,30$; $p=0,0035$) than that in the stream draining latosols ($4,9\pm 2,8$ ng/L). Postive correlations were observed between HgTF and SUVA_{254} ($R^2=0,95$; $p<0,001$) and between HgTF and COD ($R^2= 0,94$; $p<0,001$) in the stream draining hydromorphic podzols. Similar correlations were not found in the stream draining latosols. These results indicate that latosols are efficient at sequestering HgT and organic matter, while hydromorphism and organic matter dynamics in podzols play a fundamental role in mobilizing and exporting mercury to the Amazon river system.

Keywords: Mercury, organic matter, podzolization, pedogenesis, hidromorphism, stream, organo geochemistry.

INTRODUÇÃO

Na Amazônia, há mais de três décadas, estudos envolvendo a contaminação mercurial vêm sendo realizados nos mais diversos ambientes e matrizes ambientais. Dentre os estudos, destacam-se os pioneiros, de Martinelli et al., (1988); Malm et al., (1990), Boischio et al., (1995), Padovani et al., (1995) que realizaram estudos em espécies de peixes predadoras, Porvari, (1995) que investigou reservatórios hidrelétricos e Barbosa et al., (1987), Malm et al., (1997, 1998), Palheta e Taylor, (1995), Lebel et al., (1997) que estudaram a contaminação humana a partir de cabelos de caboclos ribeirinhos e de tribos indígenas. Todos esses autores encontraram contaminação mercurial, muitas vezes em níveis elevados quando comparados com outras regiões, e atribuíram estes achados a atividade do garimpo de ouro.

Conforme apontado pelos autores acima, durante muitos anos a contaminação ambiental por mercúrio na região amazônica foi atribuída à atividade de mineração do ouro. Entretanto, hoje é sabido que o mercúrio também pode ocorrer em altas concentrações naturalmente, estando presente nas formas inorgânicas Hg^0 e Hg^{2+} e orgânica CH_3Hg^{2+} (Azevedo, 1993; Oliveira, 2007; Brabo et al., 2010), em solos e outras matrizes ambientais, distantes de qualquer atividade mineradora (Forsberg et al., 1995; Roulet et al., 1998 a,b, 1999 a, e 2000 a,b; Zeidemann, 1998; Silva-Forsberg et al., 1999; Fadini e Jardim, 2001). Estes e outros resultados apoiam a hipótese de que uma grande parte do Hg encontrado nos ambientes amazônicos é de origem natural. Considerando os altos níveis de mercúrio encontrados, muitos desses autores concluíram que o solo de terra firme é a mais provável fonte de mercúrio para o sistema fluvial, e que a matéria orgânica pode participar desta dinâmica. Porém, não é claro quanto do mercúrio que é exportado do solo é derivado da deposição moderna, com grande contribuição antrópica e, quanto é derivado do mercúrio natural que acumulou nos solos durante o último milênio. Esta questão é de fundamental importância para o entendimento do ciclo regional do mercúrio, e para a formulação de estratégias para mitigar a contaminação mercurial no sistema fluvial.

Segundo Gerbig et al., (2012), a matéria orgânica participa e pode regular o ciclo do mercúrio no ambiente de inúmeras formas: complexando, dissolvendo, servindo

como substrato microbiano e através dos processos redox. A forte associação da matéria orgânica com o Hg em águas superficiais e subterrâneas tem sido reconhecida em numerosos estudos organogeoquímicos em córregos e lagos no hemisfério norte (Lindberg e Harriss, 1974; Mierle e Ingram, 1991, Dittiman et al., 2009, Burns et al., 2012). Estes autores sugerem fortes correlações entre as concentrações de Hg dissolvido e carbono orgânico dissolvido (COD), assim como, das concentrações de Hg particulado com carbono orgânico particulado (COP), e mais recentemente do Hg com a parcela da matéria orgânica mais degradada e hidrofóbica (SUVA₂₅₄). Na região amazônica estudos também evidenciaram a forte associação de ferro, alumínio e outros metais com material orgânico e organo-sesquióxidos em solos e rios (Klinge, 1967; McClain e Richey 1996; McClain et al., 1997; Fadini e Jardim, 2001; Bardy et al., 2007; Bardy et al., 2010), mas poucos estudos abordaram estes processos em escalas menores (igarapés amazônicos), ou em ambientes tropicais.

Recentemente, a absorvância específica ultravioleta (254 nm) do material orgânico (SUVA₂₅₄) foi identificada como indicadora da reatividade da matéria orgânica com compostos inorgânicos que incluem o mercúrio (Weishaar et al., 2003; Dittman et al., 2009; Dittiman et al., 2010; Burns et al., 2012). Embora as concentrações de Hg e COD sejam muitas vezes fortemente correlacionadas em muitas águas superficiais (Grigal, 2002; Shanley, 2008; Dittman et al., 2010; Riscassi e Scanlon, 2011), nem todas as águas mostram essa associação. Em águas naturais, medidas que refletem a aromaticidade relativa da matéria orgânica dissolvida (MOD), tais como a concentração de ácido hidrofóbico (HPOA) ou absorção específica ultravioleta (SUVA₂₅₄), têm muitas vezes apresentado relações mais fortes com o Hg dissolvido do que o próprio COD (Shanley et al., 2008; Dittman et al., 2010; Riscassi e Scanlon, 2011), indicando que o mercúrio presente no sistema pode estar associado a componentes específicos do material orgânico com características fenólicas e hidrofóbicas, e não com a matriz toda.

Estudos que envolvem a dinâmica da matéria orgânica em solos da Amazônia central têm identificado os podzóis hidromórficos e, mais especificamente, a camada B2 neste tipo de solo, como a mais provável fonte de matéria orgânica com elevado SUVA₂₅₄ para no sistema fluvial. Considerando a forte correlação encontrada entre esse componente de material orgânico e mercúrio em águas naturais em ambientes temperados (Shanley et al., 2008; Dittman et al., 2010; Riscassi e Scanlon, 2011), é provável que os podzóis hidromórficos também sejam uma fonte importante de

mercúrio no sistema fluvial amazônico. Para testar essa hipótese, comparamos a distribuição e dinâmica do mercúrio e da matéria orgânica em solos e águas fluviais de duas microbacias (igarapés de primeira ordem) com solos distintos, uma onde predominam podzóis hidromórficos e outra onde predominam latossolos bem drenados.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

As investigações foram realizadas em duas pequenas bacias hidrográficas com características distintas na Amazônia central. As microbacias estão localizadas em duas reservas florestais: Reserva Experimental Adolpho Ducke (igarapé barro branco) e Reserva Biológica da Campina (igarapé da campina) (Figura 1). As microbacias da R. Ducke ($02^{\circ}55'45.6''S$, $59^{\circ}58'14.3''W$) e R. Campina ($02^{\circ}35'17.9''S$, $60^{\circ}01'49.7''W$) estão localizadas a 26 e 44 Km da cidade de Manaus, respectivamente.

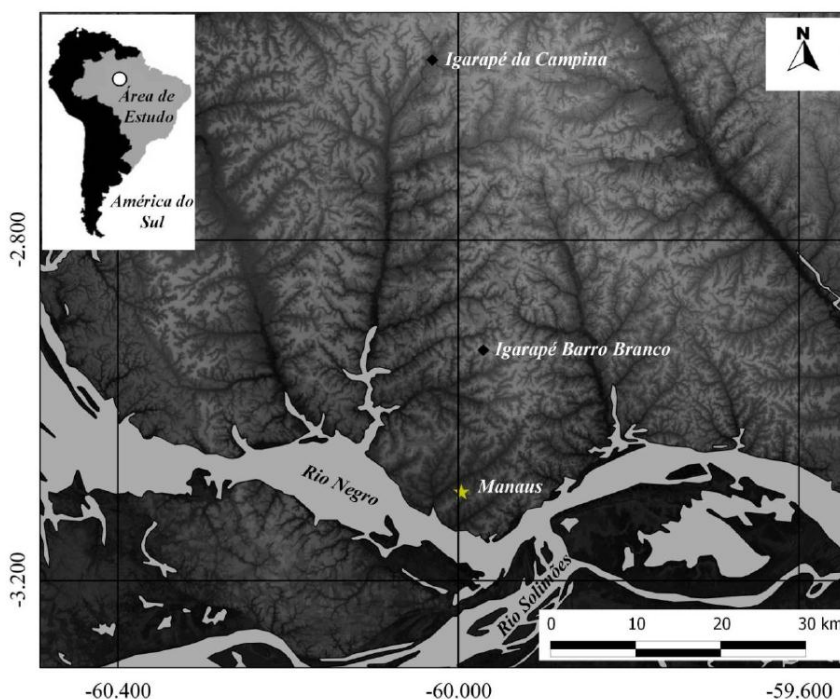


Figura 1: Localização das microbacias estudadas (Igarapé barro branco, R. Ducke e Igarapé da Campina R. Campina). Imagem mostrando relevo derivado SRTM- NASA. **Fonte:** EMBRAPA monitoramento por satélite (<http://www.relevobr.cnpem.embrapa.br/>) (Abril, 2014). Arte Cortesia: Brendson C Brito

A Reserva Experimental Adolpho Ducke tem aproximadamente 10.000 hectares de área. A microbacia da R. Ducke consiste de uma bacia florestada de aproximadamente 1,5 Km², em grande parte intacta, drenada por um igarapé perene, de água clara que nasce dentro da própria reserva. Os solos que compõe a área da microbacia são predominantemente do tipo latossolo argiloso. Este tipo de solo é profundo e envelhecido. É caracterizado por um alto grau de intemperismo e um avançado estado de desenvolvimento pedogenético. Têm uma boa capacidade de acumular matéria orgânica, apresentam densidade relativamente baixa e uma estrutura granular fina (Quesada et al., 2011).

A Reserva Biológica da Campina tem aproximadamente 900 hectares de área. A microbacia da R. Campina, possui uma bacia de drenagem florestada inferior a 1Km² de área. A rede de drenagem é irregular, apresentando inúmeros canais que nascem junto a afloramentos do lençol freático, conferindo característica pantanosa ao sistema. Os solos desta microbacia são predominantemente arenosos (podzóis), apresentam estado avançado de podzolização e coloração que varia de cinza a areias brancas, clareadas pelos ácidos orgânicos. As águas superficiais do igarapé são pretas, com baixo pH e elevadas concentrações de matéria orgânica. Às margens do igarapé nota-se a formação de um complexo sistema de poças marginais, que parecem ser influenciadas pela flutuação do lençol freático e pela pluviosidade local e, ao contrario da microbacia R. Ducke, não desaparecem totalmente na estiagem.

Amostragem de solo

Perfis de solo foram coletas ao longo de uma topossequência em cada microbacia para investigar a influencia de processos pedológicos verticais e laterais. Em cada topossequência amostras foram coletadas em três compartimentos topográficos distintos (platô, vertente e baixio). Em cada compartimento, foi construída uma cova (aproximadamente, 100cm (largura) x 100cm (altura) x 100cm (profundidade)) para facilitar amostragem com a profundidade. As amostras de solo foram coletadas manualmente em triplicata, com auxílio de uma espátula de plástico (para se evitar a contaminação), em intervalos de 10 centímetros até o limite de 100 centímetros. Nos latossolos da microbacia R Ducke, foram coletadas 11 amostras em cada compartimento topográfico, constituindo um total de 33 amostras de solo. Nos podzóis da microbacia da R. Campina, foram coletadas um total de 27 amostras, sendo 11 amostras nos solos

do platô, 8 amostras nos solos da vertente e 8 amostras nos solos do baixio. Após a coleta das amostras, os solos foram armazenados em sacos herméticos, em caixa refrigerada e transportados até o laboratório.

Amostragem de água superficial dos igarapés

Amostras de água superficial foram coletadas em cada igarapé, durante 11 meses nas duas microbacias. As coletas foram realizadas no período de novembro de 2013 a novembro de 2014. As amostragens foram realizadas com auxílio de uma bomba manual tipo peristáltica, e todo seu circuito de mangueiras era constituído por teflon[®], para se minimizar as possibilidades de contaminação. Acoplado a mangueira de saída da amostra, havia um porta filtros contendo filtros de fibra de vidro GF/F 47 mm (pré-queimados a 450 °C por 4 horas) onde as amostras eram filtradas ainda em campo. Antes de cada coleta, o circuito de mangueiras era descontaminado com auxílio de HCl 10%, e em campo lavava-se o sistema novamente com a água da própria microbacia. Assim, um total de 11 amostras de água superficial foram coletadas em cada igarapé para determinação das concentrações de mercúrio total filtrado (HgTF), carbono orgânico dissolvido (COD) e absorção específica ultravioleta (SUVA₂₅₄). As coletas das amostras de água para determinação de HgTF foram realizadas sempre no centro do canal do igarapé, em duplicata, armazenadas em garrafas de vidro cor âmbar, com tampas revertidas com membranas de teflon. Após a coleta as amostras foram preservadas pela a adição de HCl, e armazenadas sob refrigeração. Todos os procedimentos de limpeza, descontaminação dos frascos e fixação das amostras seguiram as técnicas descritas nos métodos EPA 1669 (1996) e EPA 1631 (2001).

As amostras de água coletadas (em duplicata) para determinação de COD e SUVA₂₅₄ foram filtradas em campo e armazenadas em frascos de vidro de cor âmbar de 60 ml, pré- lavados com HCl 10% e calcinados à 450 °C por 4 horas, com tampa revestida em teflon.

Medidas de pH, oxigênio dissolvido, temperatura da água e condutividade elétrica foram realizadas *in situ* nos igarapés durante cada coleta com auxílio de aparelhos portáteis (Orion 3 Star, Thermo[®] (*ph potable e conductivity portable*), 55, YSI[®] (*dissolved oxygen*)).

Pré- processamento e fracionamento das amostras de solo

As amostras de solo coletadas para determinação de HgT, ferro e alumínio lábeis (FeL e AIL), carbono orgânico extraível em água (COEA) e SUVA₂₅₄ foram secas em temperatura ambiente. Após a secagem, foram peneiradas inicialmente em malha de 2 mm para retirada das partículas de solo maiores, gravetos e folhas. O sistema de peneiramento foi constituído por um copo de nylon, onde se acoplou o tecido nytex de 63 µm de diâmetro de poro para separação das frações fina (<63µm, silte e argila) e grossa (>63µm, areia), a cada amostra diferente o sistema era descontaminado com HCl 10%. Os solos foram peneirados após esfacelamento e homogeneização.

Para o cálculo da densidade aparente (g/cm^3), as amostras foram coletadas com o auxílio de um anel de aço inoxidável com bordas cortantes de volume conhecido ($41,8 \text{ cm}^3$) que foi introduzido na parede lateral indeformada da cova, estas amostras foram armazenadas em sacos herméticos separadamente para posterior tratamento em laboratório.

Análises de mercúrio total em solo e água

As análises de mercúrio total nas amostras de solo foram realizadas seguindo metodologia descrita por Bastos et al., (1998), que resumidamente consiste em se adicionar aproximadamente 1,0g de amostra em solução ácida (3 mL) com HCl: HNO₃ (3:1), posteriormente aquece-se em banho-maria a 60°C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se 5 mL de água ultra pura (Mili-Q®) e 10 mL de solução de KMnO₄ à 5%, aquece-se novamente em banho-maria a 60°C durante 15 minutos. Espera-se esfriar novamente e titula-se com solução de cloridrato de hidroxilamina a 12% para retirada do excesso de permanganato da solução até a solução readquirir o aspecto inicial (incolor). Por fim, filtra-se em papel Whatman 40. As concentrações foram quantificadas por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio (*Flow Injection Mercury System- FIMS 400, Perkin- Elmer®*)

Para verificação da exatidão analítica, a cada bateria de análises eram realizados “ brancos analíticos” para monitorar possíveis contaminações no processo de análise, além disso, todas as amostras foram analisadas em duplicatas, sendo que o coeficiente de variação analítico aceito entre as réplicas foi de 10%. A validação da metodologia foi realizada através do uso de certificado de referencia internacional PACS-2: *Marine*

sediment reference materials for trace metals and other constituents (National Reserach Council Canada- NRCC), com uma recuperação de $95\pm 12,1\%$ ($n=21$). O limite de detecção da técnica foi de $0,15$ ng/g.

O mercúrio total nas amostras de água filtrada dos igarapés (HgT F) foi determinado por meio da oxidação de todas as formas de mercúrio presentes na amostra com adição de 100 μ l de cloreto de bromo, e posterior redução com 100 μ l de hidroxilamina e 100 μ l de cloreto estano (EPA-1631, 2002). As detecções e quantificações foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência Atômica à Vapor Frio (MERX, Brooks Rand®). A recuperação das amostras spike foi de $104,31\pm 11,6\%$ ($n = 7$) e o limite de detecção do aparelho foi de $0,132$ ng.L⁻¹.

Determinação de ferro e alumínio lábeis (FeL e AL) em solo

Amostras representativas de aproximadamente $0,5$ g de solo foram transferidas para vasos de digestão de teflon. A digestão foi realizada em digestor de micro-ondas utilizando $9\pm 0,1$ mL de HNO₃ concentrado e $3\pm 0,1$ mL de HCl concentrado. O tempo de reação foi de 10 minutos a $175^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (EPA 3051a). Após a digestão as amostras foram filtradas com papel Whatman 40 em balões volumétricos, e o volume final foi completado com água ultrapura (Milli Q®) até 50 mL. As detecções e quantificações foram realizadas com vista axial, em Espectrômetro de Emissão Atômica Ótica com Plasma de Argônio ICP-OES (Thermo®, modelo iCAP 7000 Series). A qualidade analítica foi testada por meio de brancos analíticos, e uso de material certificado de referencia internacional PACS-2: *Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents (National Reserach Council Canada- NRCC)*. Todas as amostras foram digeridas e analisadas em duplicata, sendo que o coeficiente de variação aceito entre as réplicas foi de 20% . A recuperação do padrão foi de 82% (FeL) e 78% (AL).

Densidade aparente e pH das amostras de solo

As amostras foram pesadas após a coleta (peso fresco), e posteriormente foram secas em estufa a $50^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, onde se monitorou a massa até peso constante. Após a secagem, com o peso seco obteve-se a densidade aparente em g/cm³.

As análises de pH (H₂O) e pH (KCl) foram realizadas, utilizando uma razão solo: líquido de 1:2,5 (H₂O e KCl), com auxílio de um potenciômetro com eletrodo combinado. As medidas de pH foram realizadas no sobrenadante das soluções (EMBRAPA, 1997).

Determinação do carbono orgânico dissolvido (COEA/ COD) e absorção específica ultravioleta (SUVA₂₅₄) nas amostras de solo e água

As análises do COEA e SUVA₂₅₄ na matriz solo foram realizadas conforme metodologia descrita por Bardy *et al.*, (2010). Resumidamente, as amostras de solo foram agitadas por 24 horas em uma relação solo: água de 1:3. Após a agitação as amostras foram centrifugadas a 2.200 rpm durante 20 minutos, retirando-se uma alíquota do sobrenadante para então ser lida em espectrofotômetro UV (Aquamate, Thermo[®]) a 254 nm. Outra alíquota foi destinada a quantificação do COEA, que foi determinado pela combustão em alta temperatura, com detecção do CO₂ em um aparelho analisador de carbono total (TOC 5000, Shimadzu[®]). Para a obtenção dos valores de SUVA₍₂₅₄₎ dividiu-se a absorbância a 254nm pela concentração do COEA (mg/L).

Para determinação do COD e SUVA₂₅₄ na água superficial dos igarapés, utilizaram-se as mesmas metodologias descritas para as análises de solo.

Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no software Statística[®] (7.0). O teste de Man-Whitney foi utilizado para comparar as medianas das concentrações de HgT entre os dois tipos de solo (latossolo e podzóil) e frações granulométricas (fina e grossa). O teste de Wilcoxon (para amostras pareadas) foi usado para comparar as concentrações de HgT nas frações granulométricas (fina e grossa) por tipo de solo. O teste de Kruskal–Wallis foi utilizado para comparar as diferenças espaciais de HgT nas amostras de solo dos compartimento topográfico (Platô, Baixio e vertente). Análise de correlação de Spearman foi utilizada para testar as relações individuais entre as variáveis do solo HgT, pH_(H₂O; KCl), densidade, COEA, SUVA₂₅₄, FeL e AIL. Para testar a normalidade e a homocedasticidade dos dados referentes às amostras de água superficial, foram utilizados, respectivamente, teste de Shapiro-Wilk e de Levene. Após atendidas a

premissas, análise de regressão linear simples foi utilizada para testar as relações entre as concentrações de HgT com o COD e o $SUVA_{254}$ das águas superficiais.

RESULTADOS

Variação vertical (HgT, FeL, AIL, COEA e $SUVA_{254}$) e inter-relações geoquímicas nos solos estudados

A variação dos parâmetros físicos e geoquímicos dos solos com a profundidade e compartimento topográfico nas microbacias das Reservas Adolpho Ducke e Campina é apresentada nas tabelas 1 e 2, respectivamente. Em geral, os latossolos apresentaram as maiores densidades, valores de $pH_{(KCL)}$ mais elevados, e maiores concentrações de HgT, FeL e AIL em relação aos podzóis. As densidades foram sempre mais baixas na superfície dos dois solos. Os valores de $pH_{(H_2O)}$ e $pH_{(KCl)}$ tenderam a aumentar com a profundidade, exceto no baixio nos dois tipos de solo. A variação nos metais HgT, FeL e AIL, dependeu principalmente do tipo de solo e do componente topográfico (Figuras 2 e 3). Na vertente e platô da bacia composta de latossolos, as concentrações de HgT, FeL e AIL foram menores nos primeiros 0-20 cm, a partir disso, FeL e AIL permaneceram relativamente constantes em ambas as frações granulométricas. Os teores de HgT apresentaram uma maior variação vertical na fração grossa, já na fração fina observou-se comportamento homogêneo na distribuição das concentrações de HgT. No baixio as concentrações foram no geral mais baixas para FeL e AIL (fração fina e grossa) e HgT (fração grossa) (Figura 2). Na microbacia composta de podzóis, em todos os componentes topográficos e frações granulométricas, os teores de FeL e AIL foram maiores nos primeiros 30 cm e em seguida diminuíram com a profundidade. As maiores concentrações de HgT deste estudo, foram observadas no baixio, na fração fina dos podzóis (531 ng/g), onde também foram observadas as maiores variações de concentração (Figura 3).

Tabela 1: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. Adolpho Ducke

Prof. cm	C. T**	Microbacia	T. de solo	pH KCl	pH H ₂ O	d* g/cm ³	Fe L (g/kg) <63µm	Fe L (g/kg) >63µm	Al L (g/kg) <63µm	Al L (g/kg) >63µm
0				4	4,6	0,73	11,6	2,8	19,9	4
10				4,1	4,7	1	13,4	3,2	22,3	4
20				4,3	4,7	1,2	14,1	3,5	27,9	5,5
30				4,3	4,6	1,3	14,4	4,6	25,5	7,5
40				4,4	4,7	1,2	14,7	4,3	25,2	7
50	Platô	R. Ducke	L. A***	4,4	4,7	1,3	14,7	4,4	24,5	7,2
60				4,5	4,8	1,3	14,2	4,9	21,2	7,9
70				4,4	4,7	1,2	13,8	5,4	20,2	8,9
80				4,4	4,7	1,3	18,1	5,1	26,1	7,9
90				4,4	4,9	1,2	14,4	4,3	20,6	6,3
100				4,4	4,9	1,2	14,1	5,2	21,3	8,4
Média±SD				4,3±0,15	4,7±0,10	1,2±0,19	14,3±1,5	4,4±0,84	23,1±2,7	6,7±2,7
Máximo				4,5	4,9	1,3	18,1	5,4	27,9	8,9
Mínimo				4	4,6	0,73	11,6	2,8	19,9	4
0				2,3	4,4	0,86	10,3	1,5	17,6	2,9
10				4,3	4,5	1,2	12,1	2,7	23,7	5,5
20				4,3	4,6	1,2	12,4	3,9	23,8	7,2
30				4,4	4,5	1,1	12,4	4,5	24,1	8,9
40				4,4	4,8	1,2	12,7	4,5	24,5	8,3
50	Vertente	R. Ducke	L. A***	4,5	4,8	1,1	14,1	4,4	25,6	7,9
60				4,5	4,7	1	13,3	4,2	24,6	8,1
70				4,4	4,8	1,2	13,1	4,7	25,5	7,9
80				4,3	4,7	1,2	10,7	4,7	21,4	8
90				4,5	4,9	1,3	13,3	4,7	24,5	8,4
100				4,4	4,8	1,1	12,8	5,1	23,2	8,9
Média±SD				4,2±0,6	4,7±0,15	1,1±0,12	12,4±1,1	4,0±1,0	23,5±2,2	7,4±1,7
Máximo				4,5	4,9	1,3	14,1	5,1	25,6	8,9
Mínimo				2,3	4,4	0,86	10,3	1,5	17,6	2,9
0				4	4,5	0,73	1,4	0,19	1,4	1,4
10				4,1	4,9	1	0,843	0,15	1,8	1,9
20				4,2	4,5	1,2	0,573	0,076	12,6	1,3
30				4,2	4,5	1,3	0,468	0,05	11,6	1
40				4,2	4,7	1,2	0,479	0,052	10,4	1
50	Baixio	R. Ducke	L. A***	4,2	4,6	1,3	0,596	0,08	12,9	1,6
60				4,1	4,6	1,3	0,6	0,069	12,3	1,3
70				4,1	4,6	1,2	0,695	0,097	13,3	1,8
80				3,9	4,6	1,3	0,717	0,081	12,8	1,2
90				3,9	4,6	1,2	0,703	0,079	13,1	1,4
100				4	4,4	1,2	0,693	0,078	13,1	1,5
Média±SD				4,1±0,1	4,6±0,1	1,2±0,1	0,706±0,254	0,091±0,042	10,4±4,4	1,4±0,270
Máximo				4,2	4,9	1,3	1,4	0,19	13,3	1,9
Mínimo				3,9	4,4	0,73	0,468	0,05	1,4	1

(*) Densidade; (**) Compartimento topográfico; (***) Tipo de solo.

Tabela 2: Características geoquímicas gerais, por profundidade, fração granulométrica e compartimento topográfico, para os solos da microbacia R. Campina

Prof. cm	C. T**	Microbacia	T.S**	pH KCl	pH H2O	d* g/cm ³	Fe L (g/kg) <63µm	Fe L (g/kg) >63µm	Al L (g/kg) <63µm	Al L (g/kg) >63µm
0				2,2	3,5	0,42	0,5	0,077	0,465	0,0781
10				3,3	4,9	1,1	0,022	0,002	0,035	0,0019
20				3,5	4,9	1,2	0,025	0,002	0,052	0,0035
30				3,8	5	1,1	0,039	0,002	0,039	0,0017
40				3,8	5	1,1	0,017	0,001	0,028	0,0013
50	Platô	R. C	PH**	3,9	5,3	1,1	0,014	0,001	0,025	0,0009
60				4	5,3	1,2	0,022	0,001	0,025	0,0019
70				3,8	5,1	1,2	0,027	0,0006	0,041	0,0004
80				4,3	5,6	1,2	0,009	0,0005	0,016	0,0003
90				4,2	5,4	1	0,014	0,0004	0,025	0,0006
100				4,4	5,4	1,2	0,015	0,0002	0,021	0,0001
Média±SD				3,7±0,6	5,0±0,5	1,1±0,2	0,06±0,15	0,007±0,0 2	0,07±0,13	0,008±0, 02
Máximo				4,4	5,6	1,2	0,5	0,07	0,46	0,079
Mínimo				2,2	3,5	0,42	0,009	0,0002	0,01	0,0001
0				3,9	4,4	0,48	0,332	0,031	0,598	0,054
10				2,5	4	0,59	0,363	0,045	0,506	0,078
20				2,6	4,2	0,57	0,303	0,04	0,513	0,072
30				2,6	4,2	0,82	0,118	0,007	0,298	0,022
40				3,3	4,9	1,2	0,067	0,002	0,136	0,004
50	Vertente	R. C	PH**	3,7	4,8	1	0,083	0,001	0,159	0,004
60				3,7	5,2	1,2	0,031	0,0005	0,096	0,001
70				3,7	4,7	1	0,007	0,002	0,014	0,001
80				--	--	--	--	--	--	--
90				--	--	--	--	--	--	--
100				--	--	--	--	--	--	--
Média±SD				3,2±0,5	4,5±0,4	0,89±0,3	0,163±1,3	0,016±0,0 1	0,290±0,2 2	0,029±0, 03
Máximo				3,9	5,2	1,2	0,363	0,04	0,598	0,598
Mínimo				2,5	4	0,48	0,007	0,0005	0,014	0,014
0				3,2	4,7	0,78	0,215	0,026	3,1	0,488
10				3,3	4,6	0,85	0,188	0,019	3,2	0,39
20				3,2	4,5	0,93	0,178	0,019	3,5	0,423
30				3,2	4,4	1,1	0,144	0,017	3,8	0,453
40				3,2	4,4	1,2	0,144	0,018	3,4	0,448
50	Baixio	R. C	PH**	3,2	4,2	1,3	0,135	0,007	3,4	0,264
60				3,2	4,3	1,1	0,107	0,008	2,9	0,268
70				3,3	4,3	1,3	0,106	0,007	2,6	0,171
80				--	--	--	--	--	--	--
90				--	--	--	--	--	--	--
100				--	--	--	--	--	--	--
Média±SD				3,2±0,03	4,4±0,1	1,1±0,2	0,153±0,0 3	0,016±0,0 07	3,2±0,3	0,363±0, 11
Máximo				3,3	4,7	1,3	0,215	0,027	3,8	0,485
Mínimo				3,2	3,2	0,78	0,106	0,008	2,6	0,171

(*) Densidade; (**) Compartimento topográfico; (***) Tipo de solo; (RC) Reserva Campina (--) Amostras não coletadas em função do afloramento do lençol freático.

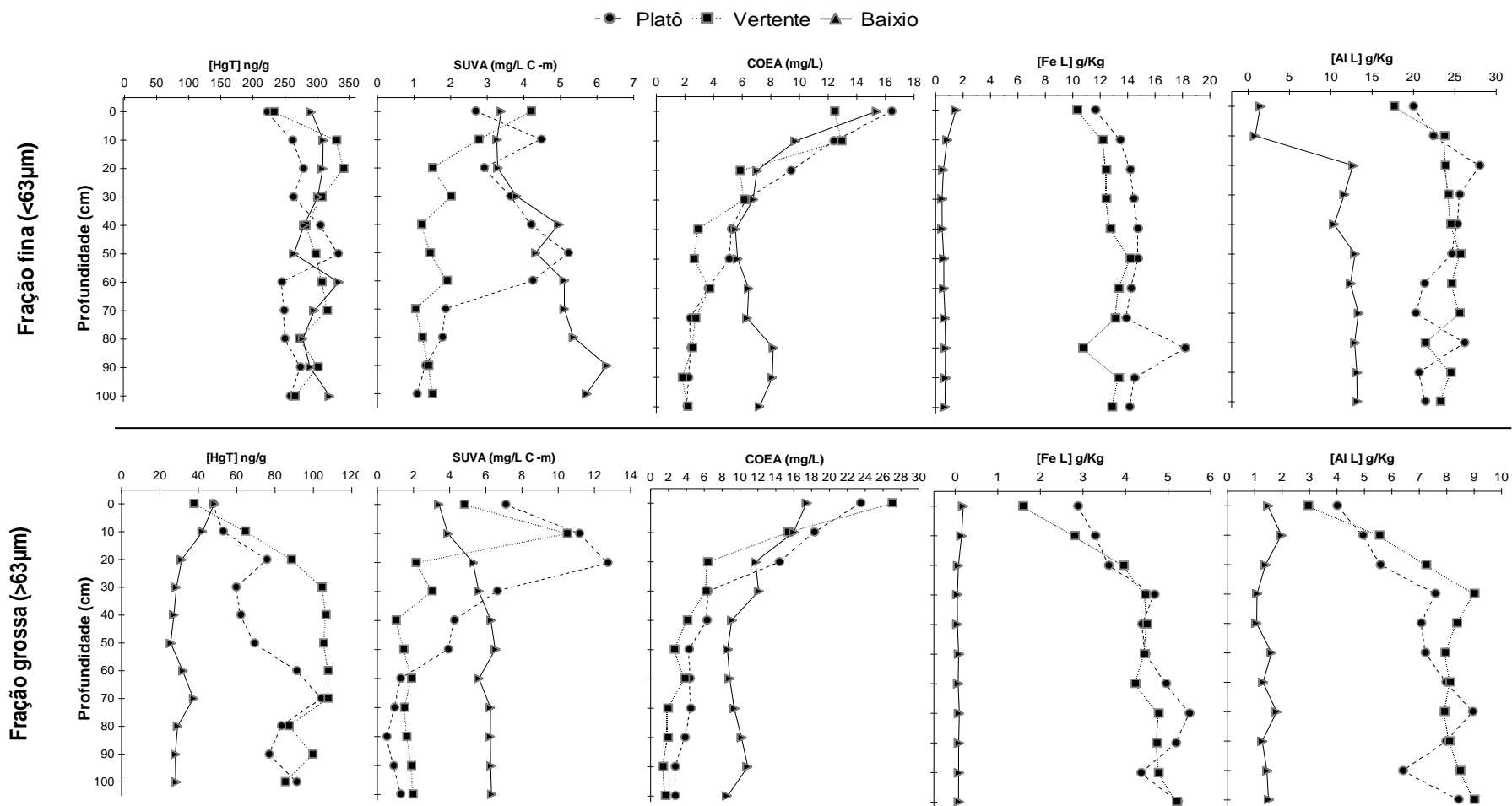


Figura 2: Distribuição vertical das concentrações de HgT, Ferro e Alumínio lábil (FeL e AIL), Carbono Orgânico Extraível em Água (COEA) e Absorção Específica Ultravioleta (SUVA₂₅₄) nos latossolos da R. Duque, com a profundidade, por compartimento topográfico (Platô, Vertente e Baixo) e frações granulométricas (fina <63µm e grossa >63µm)

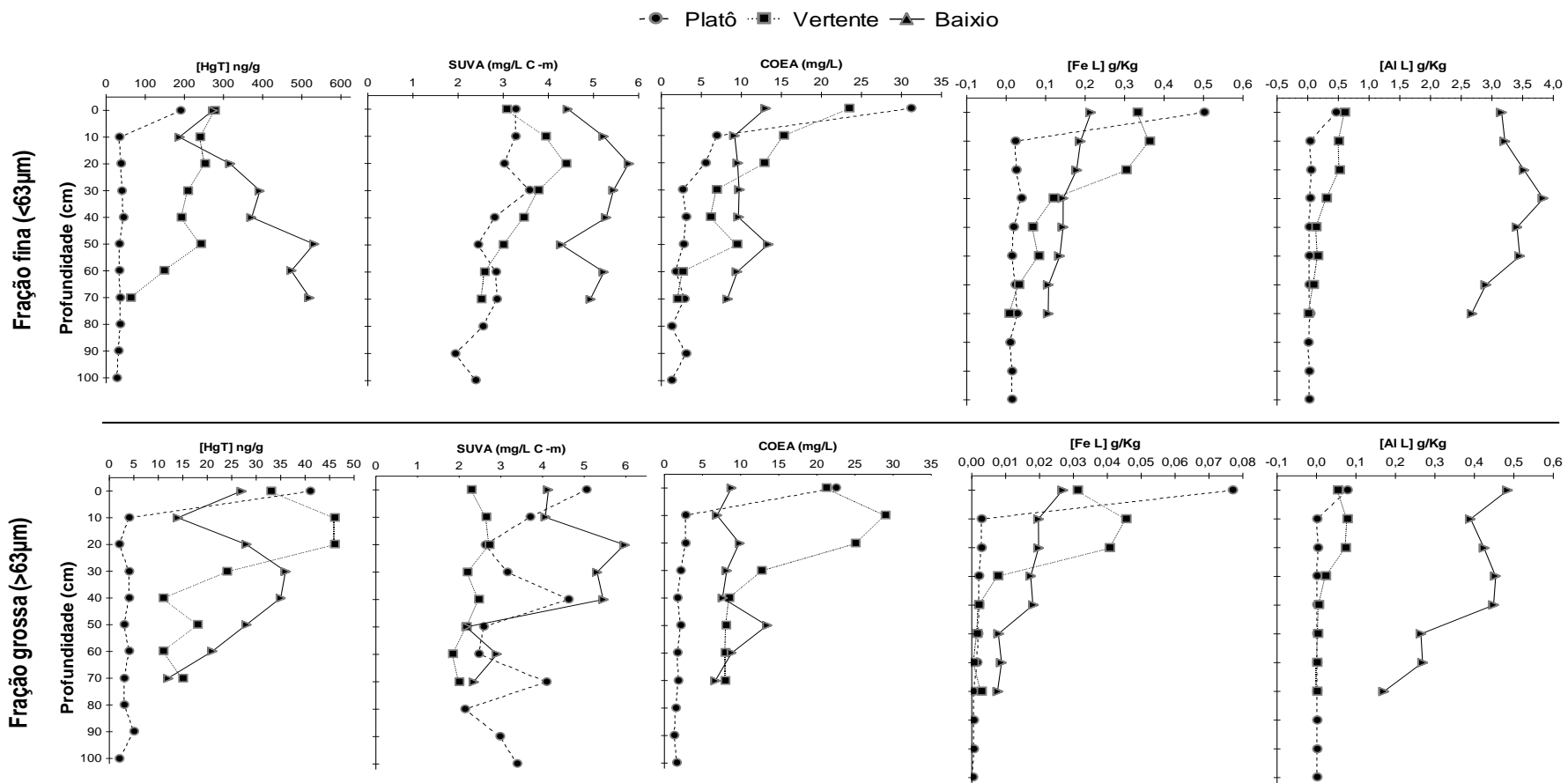


Figura 3: Distribuição vertical das concentrações de HgT, Ferro e Alumínio lábil (FeL e AlL), carbono orgânico extraível em água (COD) e Absorção Específica Ultravioleta (SUVA₂₅₄) nos podzóis da R. Campina, com a profundidade, por compartimento topográfico (Platô, Vertente e Baixo) e frações granulométricas (fina <math><63\mu\text{m}</math> e grossa >math>>63\mu\text{m}</math>).

As correlações encontradas entre os parâmetros geoquímicos nos solos das bacias da Reserva Ducke (latossolo) e Campina (podzóis), independente do componente topográfico são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. No latossolo, o HgT correlacionou-se positivamente com FeL, AIL e $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O e KCl})}$ apenas na fração grossa (Tabela 3). Para os podzóis, foram observadas correlações positivas entre as concentrações de HgT, FeL, AIL e COEA (fração fina e grossa) e entre HgT e $\text{SUVA}_{(254)}$ apenas na fração fina. Correlações negativas foram observadas entre HgT e $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O e KCl})}$ nas duas frações granulométricas. O $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O e KCl})}$ também correlacionou-se negativamente com FeL e AIL nas duas frações granulométricas. As concentrações de FeL e AIL apresentaram correlações positivas com COEA nas duas frações granulométricas, sendo que as concentrações de FeL também se correlacionaram com $\text{SUVA}_{(254)}$ na fração fina. (Tabela 4).

Tabela 3: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre as variáveis geoquímicas aferidas dos latossolos da Reserva A. Ducke.

Variáveis	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgT (F. fina)	HgT (F. grossa)	Densidade (g.cm-3)	SUVA 254 (F. fina)	SUVA 254 (F. grossa)	COEA (F. grossa)	COEA (F. fina)	FeL (F. grossa)	FeL (F. fina)	AIL (F. grossa)	AIL (F. fina)
pH _{H2O}	1,00	0,60*	-0,20	0,42*	0,08	-0,44*	-0,52*	-0,62*	-0,70*	0,50*	0,42*	0,47*	0,26
pH _{KCl}		1,00	0,06	0,83*	0,14	-0,67*	-0,69*	-0,82*	-0,80*	0,73*	0,65*	0,78*	0,67*
HgT (F. fina)			1,00	-0,01	0,07	0,10	0,10	-0,04	0,13	-0,34*	-0,24	-0,20	0,00
HgT (F. grossa)				1,00	-0,14	-0,79*	-0,71*	-0,69*	-0,62*	0,84*	0,67*	0,90*	0,72*
Densidade (g.cm-3)					1,00	0,24	-0,02	-0,21	-0,28	0,02	0,04	-0,08	0,04
SUVA 254 (F. fina)						1,00	0,66*	0,60*	0,59*	-0,68*	-0,42*	-0,72*	-0,49*
SUVA 254 (F. grossa)							1,00	0,74*	0,78*	-0,67*	-0,46*	-0,65*	-0,28
COEA (F. grossa)								1,00	0,94*	-0,71*	-0,50*	-0,73*	-0,54*
COEA (F. fina)									1,00	-0,71*	-0,49*	-0,70*	-0,43*
FeL (F. grossa)										1,00	0,80*	0,93*	0,69*
FeL (F. fina)											1,00	0,69*	0,80*
AIL (F. grossa)												1,00	0,70*
AIL (F. fina)													1,00

(*) Correlações significativas ($p < 0,05$)

Tabela 4: Matriz de correlação de Spearman evidenciando as inter-relações entre variáveis geoquímicas aferidas dos podzóis Hidromórficos da R. Campina.

Variáveis	pH _{H2O}	pH _{KCl}	HgT (F. fina)	HgT (F. grossa)	Densidade (g.cm-3)	SUVA 254 (F. fina)	SUVA 254 (F. grossa)	COEA (F. fina)	COEA (F. grossa)	FeL (F. fina)	FeL (F. grossa)	AIL (F. fina)	AIL (F. grossa)
pH _{H2O}	1,00	0,89*	-0,79*	-0,86*	0,44*	-0,74*	-0,13	-0,85*	-0,87*	-0,82*	-0,87*	-0,74*	-0,77*
pH _{KCl}		1,00	-0,71*	-0,80*	0,38*	-0,76*	-0,25	-0,78*	-0,82*	-0,78*	-0,79*	-0,73*	-0,79*
HgT (F. fina)			1,00	0,78	-0,14	0,81*	0,04	0,75*	0,74*	0,72*	0,69*	0,88*	0,85*
HgT (F. grossa)				1,00	-0,54*	0,66*	0,16	0,86*	0,87*	0,84*	0,83*	0,74*	0,76*
Densidade (g.cm-3)					1,00	-0,16	-0,19	-0,52*	-0,54*	-0,52*	-0,59*	-0,20	-0,26
SUVA 254 (F. fina)						1,00	0,42*	0,69*	0,60*	0,76*	0,75*	0,91*	0,92*
SUVA 254 (F. grossa)							1,00	0,30	-0,03	0,32	0,32	0,34	0,37
COEA (F. fina)								1,00	0,83*	0,91*	0,86*	0,83*	0,81*
COEA (F. grossa)									1,00	0,83*	0,82*	0,68*	0,68*
FeL (F. fina)										1,00	0,87*	0,84*	0,82*
FeL (F. grossa)											1,00	0,74	0,82
AIL (F. fina)												1,00	0,93*
AIL (F. grossa)													1,00

(*) Correlações significativas ($p < 0,05$)

Comportamento do HgT em função das frações granulométricas, do tipo de solo e compartimento topográfico

Os latossolos da reserva Ducke apresentaram maiores concentrações medianas de mercúrio total em seus solos em relação aos podzóis da R campina (Figura 4), tanto na fração fina (Man-Whitney; $U= 225$; $p=0,001$) quanto na fração grossa (Man-Whitney; $U=64$; $p<0,001$) (fração grossa). Neste contexto, os latossolos da R. Ducke apresentam cerca de 65% e 21 % mais mercúrio nas duas frações (fina e grossa), respectivamente, em relação aos podzóis da R. Campina. Também foram observadas diferenças significativas entre as duas frações granulométricas por tipo de solo; latossolo (Wilcoxon; $Z=5,0$; $p< 0,001$) e podzól (Wilcoxon; $Z=4,5$; $p< 0,001$), sendo a fração fina mais concentrada em HgT que a fração grossa em ambos os solos.

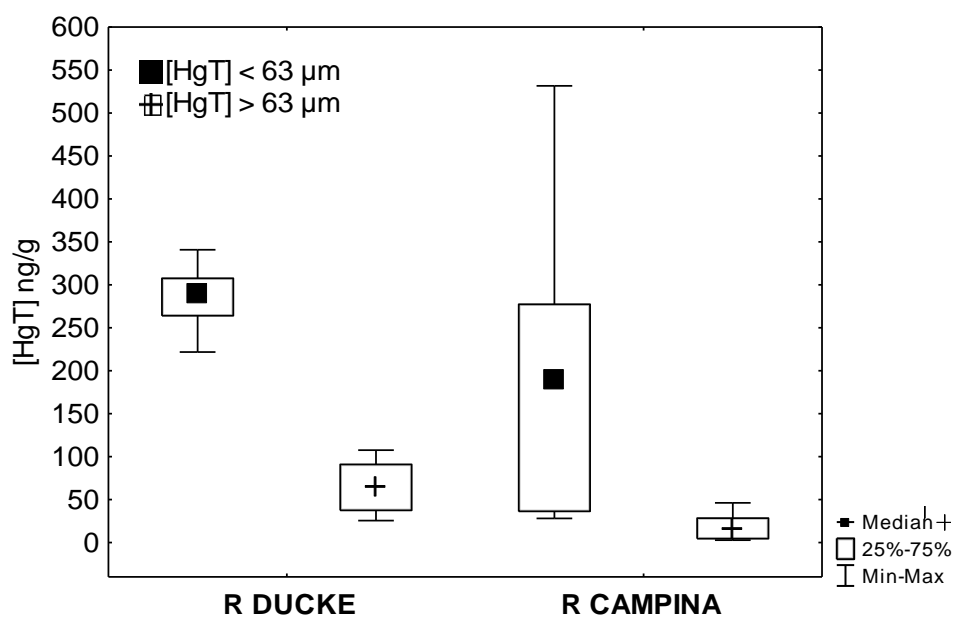


Figura 4: Concentrações de mercúrio total nos dois tipos de solo (Reserva Ducke- Latossolo e Reserva da Campina- Podzól) nas duas frações granulométricas (fração fina $<63 \mu m$ e fração grossa $>63 \mu m$) independentemente de compartimento topográfico e profundidade.

Foram observadas diferenças nas concentrações de mercúrio total dos latossolos da R. Ducke entre os três compartimentos topográficos (Platô, Baixio e Vertente), independente de profundidade, tanto na fração fina (Kruskal-Wallis; $H= 7,7$; $p= 0,020$) quanto na fração grossa (Kruskal-Wallis; $H= 22,2$; $p<0,001$) (Figura 5). Não foram

observados padrões graduais de enriquecimento HgT nos compartimentos topográficos da R. Ducke. No geral, os solos inclinados da vertente, neste tipo de solo, se apresentaram levemente mais concentrados que os dos outros dois compartimentos, com concentrações medianas de 300 ng/g (fração fina) e 99 ng/g (fração grossa) ng/g.

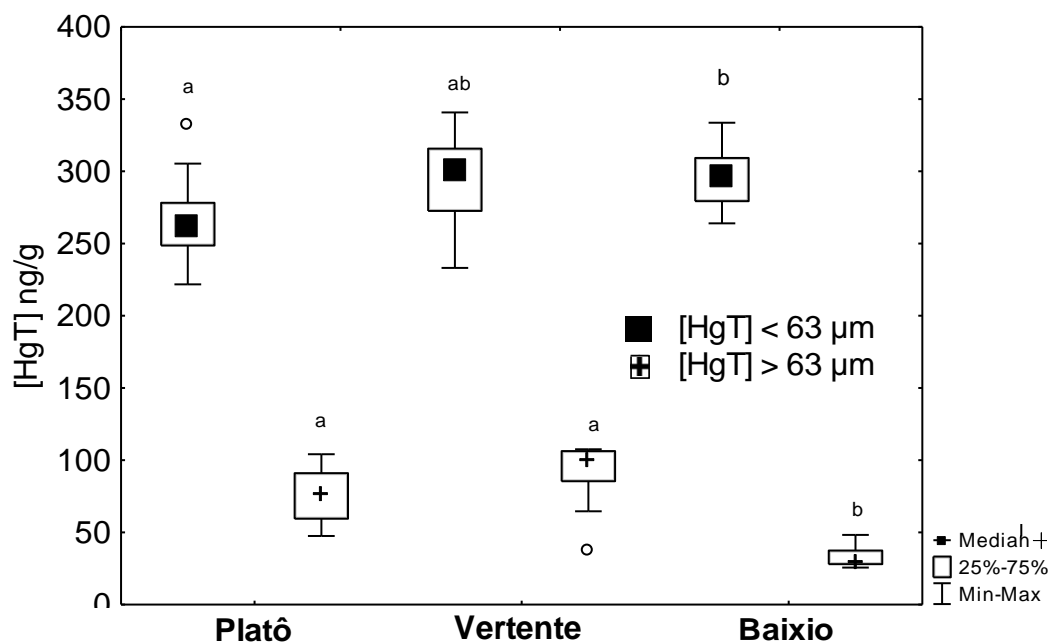


Figura 5: Concentrações de mercúrio total para os solos latossolos da Reserva Ducke nas duas frações granulométricas (fração fina <63 μm e fração grossa >63μm) por compartimento topográfico. Letras diferentes correspondem diferenças estatisticamente significativas (test de Dun, gl=2, N=33 p=0,020).

As concentrações de HgT também diferiram entre os compartimentos topográficos dos podzóis hidromórficos da R. Campina, tanto na fração fina (Kruskal-Wallis; H=20; p<0,001), quanto na grossa (Kruskal-Wallis; H= 13; p=0,001) (Figura 6). Nesta bacia, as concentrações de HgT aumentaram em função do declínio do relevo no sentido Platô (36 ng/g) < Vertente (223 ng/g) < Baixo (383 ng/g) (fração fina). O baixo da R. Campina apresentou, no geral, maiores concentrações medianas de HgT, 382 e 27 ng/g nas frações fina e grossa respectivamente.

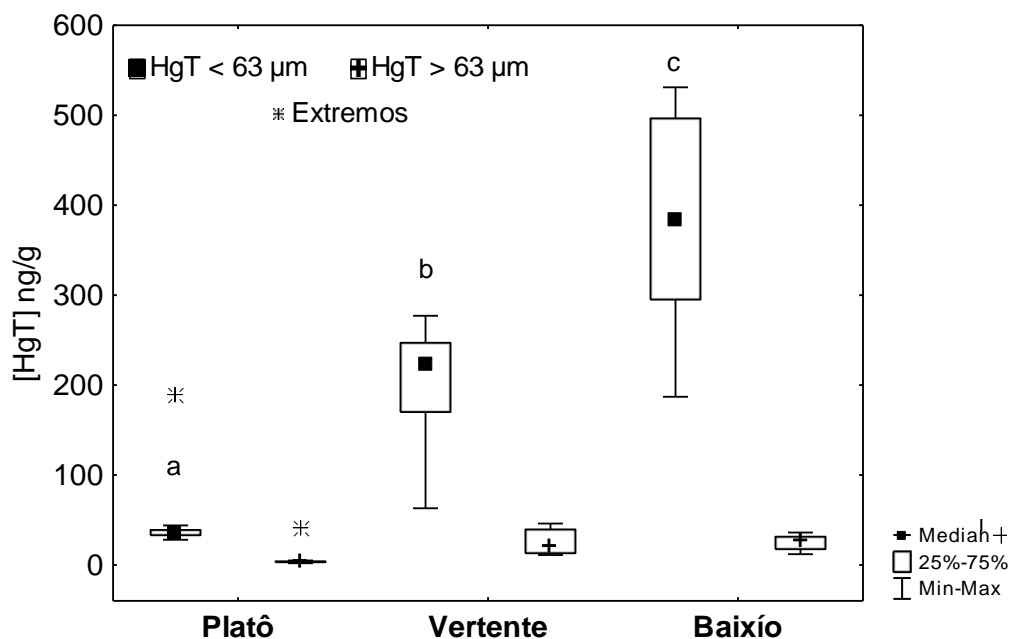


Figura 6: Concentrações de mercúrio total nos solos podzóis da Reserva da Campina nas duas frações granulométricas (fina $< 63 \mu\text{m}$ e grossa $> 63 \mu\text{m}$) por compartimento topográfico. Letras diferentes correspondem diferenças estatisticamente significativas (test de Dun, $gl=2$, $N=27$ $\alpha<0,05$).

Dinâmica do HgT, COD e SUVA nas águas superficiais das duas microbacias

O igarapé que drena predominantemente latossolo (R. Ducke), apresenta águas claras, com valores médios de pH de $4,3 \pm 0,3$ ($n=11$), condutividade elétrica $12,6 \pm 2,2 \mu\text{S}$ ($n=11$) e oxigênio dissolvido $5,8 \pm 1,0 \text{ mg/L}$ ($n=11$). Devido ao sombreamento vegetal, a temperatura variou pouco ao longo do ano, mantendo-se em média de $25 \pm 0,3$ °C. O igarapé drenando podzól hidromórfico (R. Campina) teve águas pretas, ácidas (pH $3,6 \pm 0,1$), baixas concentrações de oxigênio dissolvido ($3,6 \pm 0,9 \text{ mg/L}$), e condutividade elétrica mais elevada ($52 \pm 5 \mu\text{S}$), a temperatura também variou pouco ao longo do ano neste sistema, mantendo-se em média de $25 \pm 0,8$.

As concentrações médias de mercúrio na água filtrada (HgTF) nos igarapés drenando latossolos e podzóis foram de $4,9 \pm 2,8 \text{ ng/L}$ e $9,6 \pm 3,7 \text{ ng/L}$, respectivamente. As maiores concentrações de HgT no igarapé da R. Ducke (latossolo) foram registradas no mês de dezembro de 2013 ($10,6 \text{ ng/L}$) e no igarapé da R. Campina (podzól) ocorreram em abril de 2014 ($14,3 \text{ ng/L}$). As águas pretas do igarapé da R. Campina (podzól) apresentaram maiores concentrações de HgTF dissolvido em relação o igarapé

da R. Ducke (latossolo) ($t=3,30$; $p=0,0035$). Os níveis de HgTF no igarapé da R. Ducke (latossolo) não apresentaram correlação com COD ($r^2=0,30$; $p=0,078$), e se correlacionaram negativamente com $SUVA_{254}$ ($r^2=0,49$; $p=0,016$) (Figura 7A). Em contraste, as concentrações de HgTF no igarapé da R. Campina (podzól) apresentaram fortes correlações com COD ($r^2=0,94$; $p<0,001$) (Figura 7B1) e $SUVA_{254}$ ($r^2=0,95$; $p<0,001$) (Figura 7B2).

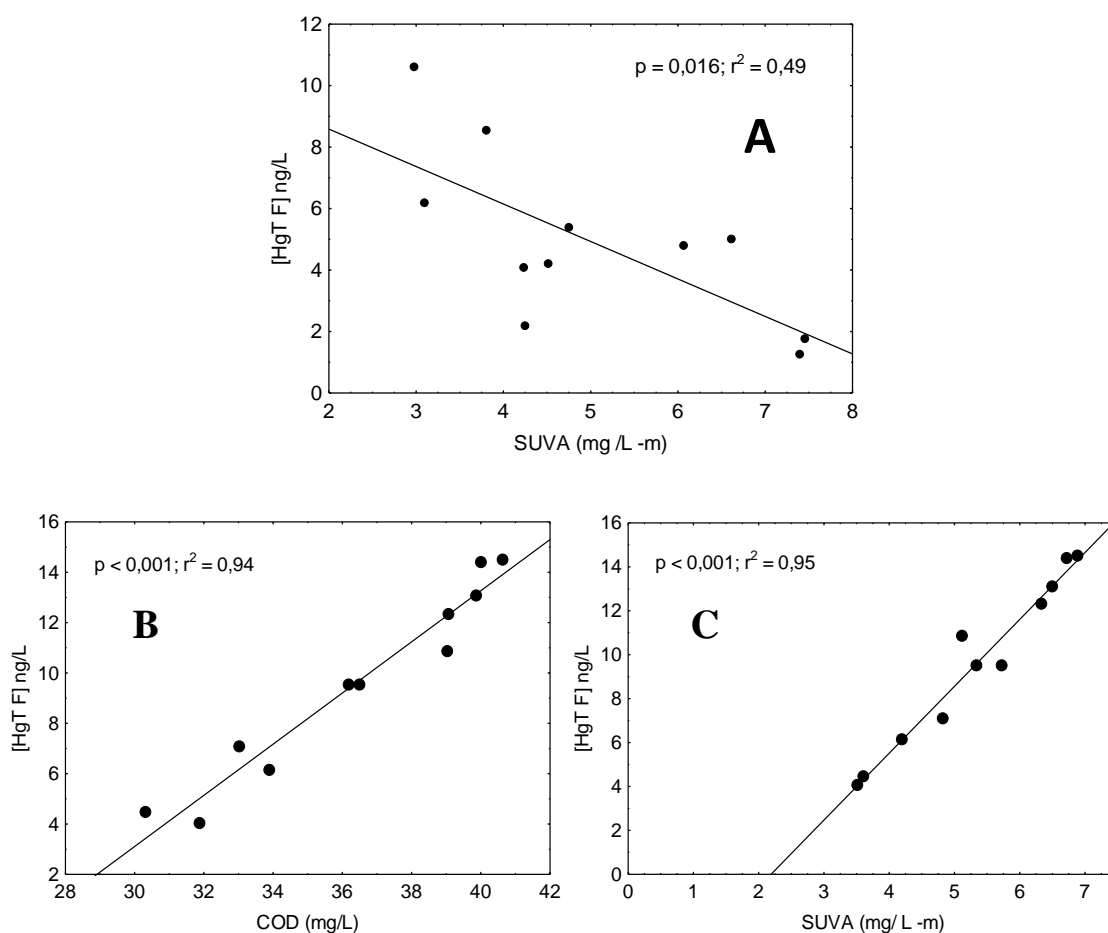


Figura 7: (A) Correlação linear negativa ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e Absorção específica ultravioleta ($SUVA_{254}$) nas águas filtradas da microbacia R. Ducke; (B) Correlação linear positiva ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e COD nas águas filtradas da microbacia R. Campina e (C) Correlação linear positiva ($n=11$) entre os níveis de mercúrio total dissolvido (HgT F) e Absorção específica ultravioleta ($SUVA_{254}$) em águas filtradas da microbacia R. Campina.

DISCUSSÃO

Os dois tipos de solos estudados aqui, com diferentes graus de intemperismo e podzolização, apresentaram características geoquímicas bastante distintas, tanto em termos gerais (comparando medianas) quanto ao longo da topossequência (platô-vertente- baixio). As fortes correlações encontradas entre HgT, FeL, AIL, pH e COEA, nos podzóis da R. Campina sugerem que a dinâmica dos metais Fe, Al e Hg é controlada pelo mesmo processo pedológico, e que o pH e o material orgânico exercem um papel importante neste processo. Segundo Steinnes, (1997), em solos com baixo pH (pH_{KCL}), como os podzóis, há uma tendência para o Hg se complexar com material orgânico. As correlações negativas entre HgT (frações fina e grossa) e pH, e positivas entre HgT (frações fina e grossa) e COEA nestes solos, apoiam esta hipótese. Na fração fina dos latossolos da R. Ducke, onde reside a maior parte do mercúrio, correlações similares entre HgT, FeL, AIL, pH e COEA não foram encontradas e, das correlações existentes para HgT na fração grossa (pH_{KCL} , COEA, FeL e AIL), a relação com pH foi positiva e com COEA negativa, no sentido inverso daquelas encontradas no podzól. Segundo Steinnes, (1997) em solos menos ácidos, como os latossolos (maior pH_{KCL}), ocorre uma inversão no sitio de ligação, onde se observa uma tendência para o Hg ser adsorvido na fase mineral do solo, por óxidos de Fe e Al. A correlação positiva entre pH e HgT na fração grossa dos latossolos é consistente com essa tendência. A correlação negativa entre HgT e COEA também é consistente, já que o MO pode interferir na complexação do Hg com o substrato mineral.

Em estudos sobre a dinâmica do Hg ao longo de topossequências de solo na bacia do rio Tapajós, Roulet et al., (1998) encontraram fortes correlações entre Hg, Al e Fe, mas nenhuma correlação com porcentagem de carbono (%C), e usaram esses resultados para apoiar o argumento que o Hg estaria ligado predominantemente aos óxidos de Fe e Al em vez do material orgânico. Porém, esses autores não mediram COEA, a forma extraível de MO, que foi fortemente correlacionada com Hg em alguns solos aqui estudados. Nossos resultados sugerem, que a relação entre Hg, Fe, Al e o COEA dependem do tipo e das características do solo. Em solos ácidos, como os podzóis hidromorficos, os metais Hg, Fe e Al são complexados com matéria orgânica (COEA e $\text{SUVA}_{(254)}$), e esses complexos organometálicos formados parecem acumular e posteriormente migrar juntos no sistema; sendo o gatilho deste processo a podzolização.

Em solos menos ácidos, como os latossolos, o Hg parece estar predominantemente complexado a óxidos de Fe e Al, onde estes parecem interagir antagonicamente aos compostos orgânicos (COEA e SUVA₍₂₅₄₎).

Processos físico-químicos, associados à variação hidrológica do lençol freático, também podem influenciar na redução e lixiviação de compostos organometálicos como Hg, Fe e Al nos podzóis. Neste tipo de solo, ocorre uma flutuação do lençol freático de forma contínua, que não observamos nos latossolos. Tanto a vertente quanto o baixio dos podzóis da Reserva da Campina apresentaram o lençol freático bastante elevado (70 cm de profundidade; obs. pessoal). Esta flutuação da água subterrânea pode estar promovendo o acúmulo e posterior migração de HgT e matéria orgânica (COEA e SUVA₂₅₄), a partir de 50cm profundidade, onde notamos um pico de HgT e COEA, e posterior aumento do SUVA₂₅₄ nas profundidades subsequentes. Provavelmente, esta também pode ser a causa da maior variação vertical nas concentrações de HgT nestes dois compartimentos topográficos. Em contraponto, nos latossolos, onde não observamos uma flutuação do lençol freático, a distribuição vertical do HgT é mais estável.

A distribuição lateral do mercúrio nos latossolos foi bem mais estável que nos podzóis. As diferenças estatísticas observadas entre as concentrações de HgT do platô e baixio (latossolos), aliado ao fato das frações finas terem apresentado maiores concentrações de HgT, sugerem que grau de podzolização dos solos influencia de forma diferente na dinâmica lateral deste elemento. Segundo Roulet et al., (1998 a,b), a fração fina dos latossolos têm grande capacidade de reter mercúrio, e a liberação do Hg destes solos, para os compartimentos mais baixos do relevo é mais lenta. Neste estudo, assim como encontrado por estes últimos autores, o processo de podzolização mostrou ser o mecanismo principal, que controla a migração do Hg contido na fração fina dos solos, neste tipo de sistema (latossolo-podzól), para as partes mais baixas do relevo (baixio). Nos podzóis da R. Campina foi possível notar mais claramente, o processo de enriquecimento gradual de Hg no sentido: platô < vertente < baixio, para as duas frações granulométricas.

Recentemente Diniz et al., (2013) encontraram em sequência de transição latossolo-podzól na bacia do Rio negro, um enriquecimento de Hg em função do decaimento do relevo, semelhante ao evidenciado por Roulet et al., (1998) e ao

encontrado no presente estudo, e afirmaram que o Hg presente no solo seria controlado apenas pelas alterações geológicas (minerais) e pelas variações nas concentrações de sesquióxidos de Fe e Al. Entretanto, estes autores avaliaram apenas uma topossequência de latossolo. Através das fortes correlações encontradas entre as concentrações de HgT, Fe, Al com os compostos orgânicos COEA e SUVA₂₅₄, é possível afirmar que a matéria orgânica também desempenha um importante papel na formação de complexos organometálicos, dependendo do tipo de solo. Assim, grande parte destes compostos organometálicos que migram tanto verticalmente (eluviação), quanto lateralmente, acabam sendo transportados para as partes mais baixas do relevo, e posteriormente para os sistemas aquáticos (Bravard e Righi, 1989, Lucas et al., 1989, Lucas et al., 2012) através da flutuação dos níveis do lençol freático, percolação ou mesmo por processos de lixiviação. Portanto, esta progressiva substituição de latossolo por podzól parece ser responsável pela gradativa migração de Hg das partes mais altas (platô) para os baixios, e o tipo de solo, grau de intemperismo e dinâmica da MO parecem influenciar juntos na dinâmica do Hg.

Na Amazônia, os processos ocorrentes nos ambientes terrestres podem influenciar diretamente a dinâmica dos ecossistemas aquáticos, devido à alta complexidade hidrológica dessa região. Grande parte do material orgânico presente nos grandes rios amazônicos é de origem terrestre, derivado predominantemente de resíduos orgânicos da floresta (Hedges et al., 1986). Provavelmente, os pequenos igarapés desenvolvem papel crucial na captação e transporte deste material desde as regiões florestadas até o canal dos grandes rios. No entanto, demonstramos que os latossolos parecem ter um papel menos ativo no fornecimento imediato de constituintes químicos e orgânicos para os pequenos igarapés. O seu papel principal está mais relacionado com a estocagem de componentes orgânicos (MO) e minerais (Hg, Fe e Al) (Roulet et al., (1998a; 2000); Fadini e Jardim, 2001; DoValle et al., (2005).

A distribuição e dinâmica de compostos organometálicos presentes nos solos amazônicos está fortemente associada à matéria orgânica, em seus mais diversos estágios de degradação, sendo que a regulação da mobilização e exportação do mercúrio dos solos para os ecossistemas aquáticos é controlada principalmente por processos organogeoquímicos (Zeidemann, 1998; DoValle et al. 2005; Bardy et al., 2007; 2010, Lucas et al., 2012). Corroborando a literatura, no presente estudo foi observada uma forte associação da MO (COEA e SUVA₂₅₄) com o mercúrio presente principalmente

nos podzóis hidromórficos, reforçando a grande capacidade deste tipo de solo, que cobre aproximadamente 35% da bacia do Rio Negro, em mobilizar o mercúrio dos sistemas terrestres para os fluviais.

Apesar dos latossolos terem apresentado maiores concentrações de HgT, as águas claras que drenam este sistema apresentaram duas vezes menos mercúrio dissolvido em relação as águas pretas da microbacia da R campina. Diferenças nas concentrações de HgT entre corpos aquáticos amazônicos vem sido bastante relatadas na literatura (Forsberg et al., (1995); Roulet et al., (1998a,b); Maurice-Bourgoin, (2001); Peleja, (2002) Peleja, (2007)). Todos estes autores atribuíram esta diferença nas concentrações de HgT, a quantidade de matéria orgânica presente no sistema aquático. Assim como observado nestes estudos, nossos dados apontam uma forte relação entre a matéria orgânica e o mercúrio nos podzóis, onde apesar destes solos apresentarem menor estoque de mercúrio, as águas que drenam este sistema carregam concentrações mais elevadas deste elemento (Hg), em relação a outros tipos de água. Provavelmente, este mercúrio que está sendo carregado pelas águas pretas pode está sendo mobilizado pela ação do intemperismo, associado a compostos de Fe e Al e matéria orgânica, vindo dos solos marginais de sistemas aquáticos, como sugeriu Lucas et al., (2012) para compostos de organometálicos de Fe, Al; ou mesmo, entrando associado a compostos coloidais como sugeriu Benedetti et al., (2003). Além destas hipóteses, nossos dados corroboram, por meio das fortes correlações encontradas entre o HgTF, COD e SUVA₂₅₄ nas águas pretas, que drenam podzóis, que a MO desempenha importante papel na complexação de Hg, e que assim como sugerido para córregos de ambientes temperados (Dittiman et al., 2009) alguns indicadores orgânicos como o SUVA₂₅₄ podem fornecer informações à cerca das redes de entrada de mercúrio para os sistemas aquáticos. Em contraste, os latossolos parecem estocar tanto o mercúrio, quanto a matéria orgânica, condicionando a entrada de mercúrio lentamente e em menores quantidades, associado à matéria orgânica mais recente (menos decomposta), o que justifica a relação negativa do HgTF e SUVA₂₅₄ e a ausência de relação com o COD.

Estudos que levam em consideração a “qualidade do carbono” sobre os as concentrações de mercúrio nos ambientes amazônicos são escassos. Neste trabalho o SUVA₂₅₄ mostrou ser uma importante variável para se investigar a dinâmica do mercúrio, tanto em ambientes terrestres, quanto em aquáticos, haja vista que a complexação e exportação do mercúrio está fortemente relacionada com a matéria

orgânica hidrofóbica proveniente do material húmico. Além disso, pela pequena complexidade analítica, e devido às diversas dificuldades logísticas que os trabalhos na Amazônia proporcionam, o $SUVA_{254}$ pode fornecer melhores compreensões e resultados consistentes sobre a biogeoquímica do mercúrio na Amazônia.

CONCLUSÃO

Apesar dos latossolos apresentarem maiores teores de HgT estocados, as águas superficiais que drenam esses sistemas, apresentam menores concentrações dissolvidas deste elemento sendo carregado. Portanto, a ausência de relação positiva encontrada entre as concentrações de HgT e as frações da MO (COD e $SUVA_{254}$) reforçam a característica de exímios estocadores de mercúrio e matéria orgânica dos latossolos, e confirmam a podzolização associada a dinâmica da matéria orgânica, como mecanismos de controle e liberação gradual deste elemento para os ecossistemas aquáticos. As águas pretas, em contraste, apresentaram níveis mais elevados de HgT, e as fortes correlações encontradas neste estudo entre este elemento (HgT) com o COD e $SUVA_{254}$, reforçam o importante papel da MO na mobilização do mercúrio produzido nos pozóis hidromórficos para as águas superficiais dos rios da Amazônia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro do CNPq, FAPEAM e CAPES e pelo fornecimento da bolsa de estudos. Ao Suporte analítico e logístico do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Agradecem a Gisele Viana, João Rocha e Sandro Torres pelo apoio logístico tanto em escritório quanto no trabalho de campo. Agradecemos à equipe do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UNIR) pela ajuda nas análises de mercúrio total em água, agradecemos também à equipe do Laboratório de Radioisótopos da (UFRJ) pelas análises de HgT nas amostras de solo. Ao Laboratório de Química Ambiental (INPA) pelas análises de carbono orgânico dissolvido. Por fim, agradecem Laboratório de Química Analítica Ambiental (INPA) pelas análises de Ferro e Alumínio e por todo o suporte fornecido durante a execução teste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Azevedo, F.A. Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio. Tecbahia, R. Baiana Tecnol, 1993; 1(1): 32 –48.
- Barbosa, A.C; Garcia, A.M.; Souza, J.R. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apicás Reserve in the Brazilian Amazon. Water, Air and Soil Pollut, 1997; 97:1-8.
- Bardy, M.; Bonhomme, C.; Fritsch, E.; Maquet, J.; Hajjar, R.; Allard, T.; Derenne, S.; Calas, G. Al speciation in tropical podzols of the upper Amazon Basin: A solid-state ²⁷Al MAS and MQMAS NMR study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007; 71: 3211–3222. Doi:10.1016/J.Gca.2007.04.024
- Bardy, M.; Derenne, S.; Allard, T.; Benedetti, F. M.; Fritsch, E. Podzolisation and exportation of organic matter in black waters of the Rio Negro (upper Amazon basin, Brazil). Biogeochemistry, 2010; Doi: 10.1007/s10533-010-9564-9.
- Bastos, W.R.; Malm, O.; Pfeiffer, W.R.; Clearly D. Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. Ciência e Cultura, 1998; 50(4): 255-260.
- Benedetti, M.F.; Mounier, S.; Filizola, N.; Benaim, J.; Seyler, P. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon Basin. Hydrological Processes; 2003; 17: 1363-1377
- Boischio, A. A.; Henshel, D.; Barbosa, A. C. Mercury exposure through fishconsumption by the upper Madeira river population Brazil. Ecosyst. Health, 1995; 1(3): 177-192.
- Brabo, E. S. Geoquímica do Mercúrio na Bacia do Tapajós: do natural ao Antropogênico. Ogranizadores: Iracina Maura de Jesus, Bruno Santana Carneiro, Rômulo Simões Angélica e Elisabeth Conceição de Oliveira Santos. Ananindeua: Instituto Evandro Chagas, 2010; 274pp.

Bravard, S. Podzolization em amazonie bresiliene, etude d'une sequence sol ferralitiques-podzol de la region nord de Manaus. Thèse Docteur. L'Université de Poitiers. 1988; 198pp.

Burns, A. D.; Aiken, G.R.; Bradley, P.M.; Journey, C.A.; Schelker, J. Specific ultraviolet absorbance as an indicator of mercury sources in an Adirondack River basin. *Biogeochemistry*, 2012; DOI 10.1007/s10533-012-9773-5.

Diniz, A.; Bueno G.; Nascimento, N.; Fritsch, E.; Windmölle, C. Transformações no solo e concentração de mercúrio em uma sequência de latossolos de platô na bacia do Rio Negro (AM): Dinâmica natural ou intervenção antrópica? *GeoTextos*, 2013; 9 (2). 151-172.

Dittman, J.A.; Shanley, J.B.; Driscoll, C.T.; Aiken, G.R.; Chalmers, A.T.; Towse, J.E. Ultraviolet absorbance as a proxy for total dissolved mercury in streams. *Environmental Pollution*, 2009; 157: 1953–1956. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.01.031.

Dittman, J.A.; Shanley, J.B.; Driscoll, C.T.; Aiken, G.R.; Chalmers, A.T.; Towse, J.E.; Selvendiran, P. Mercury dynamics in relation to dissolved organic carbon concentration and quality during high flow events in three northeastern U.S. streams. *Water Resour Res*, 2010; 46: W07522. DOI:10.1029/2009 WR00835.

Do Valle, C. M.; Santana, G. P.; Augusti, R.; Egreja Filho, F. B.; Windmüller, C. C. Speciation and quantification of mercury in oxisol, ultisol, and Spodosol from amazon (manaus, brazil). *Chemosphere*, 2005; 58 (6): 779-92. Doi: 10.1016/j. Chemosphere. 2004.09.005.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Manual de Métodos de Análises do Solo. Centro Nacional de Pesquisa do Solo, 1997; 2a ed. 212 p.

EPA 1669 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1669). Sampling ambient water for trace metals at EPA water quality criteria levels. Washington; 1996.

EPA1631 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1631). Revision E: Mercury in Water by oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Washington; 2002.

EPA3051 (U.S. Environmental Protection Agency, Method 1631). Microwave Assisted Aci Digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington; 2007.

Fadini, P.S.e Jardim, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury. *The Science of the Environment Total*. 2001; 275:71-82.

Forsberg, B.R.; Silva-Forsberg, M.C.; Padovani, C.R.; Sargentini, E. J.; Malm, O. High levels of mercury in fish and human hair from de Rio Negro Basin (Brazilian Amazon): Natural background or anthropogenic contamination? In: Kato, H & Pfeifer W.C. (Eds) *Proceedings of the internacional Workshop on Environmental Mercury Pollution and is Health Effects in the Amazon River Basin*. Nat. Inst. Minamata Disease/UFRJ. 1995.

Gerbig, C.A.; Ryan, J.N.; Aiken, G.R. The effects of dissolved organic matter on mercury biogeochemistry. In: Liu G, Cai Y, O'Driscoll NO (eds) *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. Wiley, New York, 2012; 259–292.

Grigal, D.F. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environ Rev*, 2002; 10:1–39.

Hedges, J.I.; Ertel, J.R.; Quay, P. D.; Grootes, P. M.; Richey, J.E.; Devol, A.H.; Farwell, G.W.; Schmidt, F.W.; Salati, E. Organic Carbon-14 in the Amazon River System. *Science, New Series*, 1986; 231 (4742): 1129-1131.

Klinge, H. Podzol soils: A source of black water in Amazonia. *Atas do Simpósio sobre a Biota Amazônica, Rio de Janeiro. Limnologia*, 1967; 3: 117-125.

Lebel, J.; Roulet, M.; Mergler, D.; Lucotte, M.; Larribe, F. Fish diet and mercury exposure in riparian Amazonian population. *Water, Air, Soil Pollut*, 1997; 97: 31-44.

Lindberg, S. E. e Harriss, R. C. Mercury–organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ Sci Technol*, 1974; 8: 459–462.

Lucas, Y. *Systèmes pédologiques en Amazonie brésilienne. Equilibres, déséquilibres et transformations*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1989.

Lucas, Y.; Montes, C. R.; Mounier, S.; Loustau Cazalet, M.; Ishida, D.; Achard, R.; Garnier, C.; Coulomb, B.; Melfi, A. J. Biogeochemistry of an Amazonian podzol-ferralsol soil system with white kaolin. *Biogeosciences*, 2012; 9, 3705–3720.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M.; Reuther, R. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio*, 1990; 19: 11-15.

Malm, O.; Guimarães, J.R.D.; Castro, M.B.; Bastos, W.R.; Viana, J.P.; Branches, F.J.P.; Silveira, E.G.; Pfeiffer, W.C. Follow-up of mercury levels in fish hair and urine in the Madeira and Tapajós basins, Amazon, Brasil. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997; 97: 45-51.

Malm, O. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 1998; 77: 73-78.

Martinelli, L.A.; Ferreira, J.R.; Forsberg, B.R.; Victoria, R.L. Mercury contamination in the Amazon: a goldrush consequence. Royal Swedish Academy of Sciences, *Ambio*, 1988; 17 (4): 252-254

Maurice-Bourgoin, L. Le mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien: transference du mercure des sols aux milieux aquatiques, speciation, transport et sédimentation dans les rivières et plaines d'inondation. In: Carmouse, Jean-Pierre.; Lucotte, M.; Boudou, A. (Orgs). *Le Mercure en Amazonie: role de l'home et de l'environnement risques sanitaires*, 2001; Annexe 3. p. 167 – 201.

McClain, M. E., Richey, J. E. Regional-scale linkages of terrestrial and lotic ecosystems in the Amazon basin: A conceptual model for organic matter, *Arch. Hydrobiol, suppl*, 1996; 113: 111–125.

McClain, M.E. e Richey, J.E.; Brandes, J.A. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. *Global biogeochemical cycles*, 1997; 11: 295-311.

Mierle, G. e Ingram, R. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water Air Soil Pollut*, 1991; 56:349–357

Oliveira, L. C.; Serudo, R. L.; Botero, W. G.; Mendonça, A.G. R.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Carvalho Neto, F. S. Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro-AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Quim. Nova*, 2007; 30 (2): 274-280.

Padovani, C.R.; Forsberg, B.R.; Pimentel, T.P. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: Resultados e recomendações para consumo humano. *Acta amazônica*, 1995; 25:127-136.

Palheta, D. e Taylor, A. Mercury in environmental and biological samples from a gold mining area in the Amazon region of Brazil. *The Science of the Total Environment*, 1995; 168: 63-69.

Peleja, J.R.P. Balanço de massas de mercúrio (Hg) total em duas microbacias da Amazônia Central. Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas. 2007; 135pp.

Peleja, J.R.P. Os fatores que influem nos nível de mercúrio (Hg) na água e plankton de lagos associados aos rios Tapajós e Negro. Dissertação de mestrado. Intituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 2002; 73pp.

Porvari, P. Mercury levels of fish in Tucuruí hydreletric resevoir and in river Mojú in Amazonia, in the state of Pará, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 1995; 175: 109-117.

Quesada, C. A.; Lloyd, J.; Anderson, L. O.; Fyllas, N. M.; Schwarz, M.; Czimczik, C. I. Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. 2011. *Biogeosciences*, 8: 1415–1440.

Riscassi, A.L.; Scanlon, T.M. Controls on stream water dissolved mercury in three mid-Appalachian forested headwater catchments. *Water Resour Res*, 2011 47: W12512. DOI: 10.1029/2011WR010977

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Courcelles, M.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the Central Amazon. *Chemical Geology*, 2000a; 165: 243-266.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheualt, I.; Tran, S.; Goch, Y.G.D.; Farela, N.; Do Vale, R.S.; Passos, C.J.D.; Da Silva, E.D.; Mergler, D.; Amorim, M. Distribution and

partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. *The Science of the total environment*, 1998a; 213: 203-211.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; Tran, S.; Rheault, I.; Farella, N.; Da Silva, E.D.; Dezencourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S. The geochemistry de mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-d-Chão formation of the lower. *The Science of the total environment*, 1998b; 223: 1-24.

Shanley, J.B. Comparison of total mercury and methylmercury cycling at five sites using the small watershed approach. *Environ Pollut.* 2008; 154:143–154.

Silva-Forsberg, M.C.; Forsberg, B.R.; Zeideman, V.K. Mercury Contamination in Humans Linked to River Chemistry in The Amazon basin. *Royal Swedish Academy of Sciences, Ambio*, 1999; 28: 519-521.

Steinnes, E., 1997. Mercury. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, pp.245–259.

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 2003; 37, 4702–4708.

Zeidemann, V.K. A geoquímica do mercúrio em solos da bacia do Rio Negro e sua influência no ciclo regional do mercúrio. *Dissertação de Mestrado*, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas. Manaus, Amazonas. 1998; 75p.