

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**

**BALANÇO DE MASSAS DE MERCÚRIO (Hg) TOTAL EM DUAS
MICROBACIAS DA AMAZÔNIA CENTRAL.**

JOSÉ REINALDO PACHECO PELEJA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biologia Tropical e Recursos Naturais do convênio INPA/UFAM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, área de concentração em Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

**MANAUS-AM
Março de 2007**

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA – INPA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**

**BALANÇO DE MASSAS DE MERCÚRIO (Hg) TOTAL EM DUAS
MICROBACIAS DA AMAZÔNIA CENTRAL.**

JOSÉ REINALDO PACHECO PELEJA

ORIENTADOR: BRUCE RIDER FORSBERG

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biologia Tropical e Recursos Naturais do convênio INPA/UFAM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, área de concentração em Biologia de Água Doce e Pesca Interior.

**MANAUS-AM
Março de 2007**

P381 Peleja, José Reinaldo Pacheco

Balanço de massas de mercúrio (Hg) total em duas microbacias da Amazônia Central / José Reinaldo Pacheco Peleja. – Manaus, 2007.

134 f.: il.

Tese (Doutorado) – INPA/UFAM, Manaus, 2007.

Orientador: Forsberg, Bruce Rider

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

1. Mercúrio – Aspectos Ambientais 2. Balanço de Massas 3. Microbacias – Amazônia.

CDD 19. ed. 574.52632

Sinopse: O efeito da podzolização do solo no ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg) foi investigado na Amazônia Central através de um estudo de balanço de massas de mercúrio total em duas microbacias naturais próximas à cidade de Manaus, no Estado do Amazonas, Brasil. Amostras de precipitação aberta, precipitação efetiva, água de subsolo e água superficial de igarapés foram monitoradas quanto aos níveis de Hg total no período de abril de 2005 a março de 2006. O exporte anual no igarapé que drena podzol ($20 \mu\text{g}$ de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$), foi duas vezes mais elevado, do que no igarapé que drena latossolo ($10 \mu\text{g}$ de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$). Duas hipóteses foram levantadas quanto ao papel da pedologia no exporte de mercúrio: 1) a gradual transformação de um latossolo para podzol pode resultar na liberação de Hg antigo associado ao solo através de intemperismo químico e físico, ou 2) simplesmente alterar a capacidade de retenção de Hg, recém depositado, facilitando seu exporte para o sistema fluvial.

Palavras-chave: 1. Mercúrio – Aspectos Ambientais 2. Balanço de Massas 3. Microbacias – Amazônia.

*Aos caboclos e ribeirinhos da Amazônia:
principais vítimas da contaminação
mercurial.*

Dedico

Agradecimentos

- A Deus que na sua infinita bondade, compreende os nossos anseios e nos dá a necessária coragem e condições para atingirmos os nossos objetivos.
- Aos meus pais: Zeuxes da Silva Peleja e em memória da minha mãe: Raimunda Carvalho Pacheco Peleja, que partiu deste mundo no decorrer deste trabalho, a você mamãe, obrigado por tudo.
- A minha amada esposa Ynglea Goch, pelo seu companheirismo, incentivo, paciência e por incansavelmente estar sempre ao meu lado.
- Ao INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – pela infra-estrutura oferecida para as atividades acadêmicas, de campo e de laboratório. Ao CNPq pela bolsa de estudo.
- Ao Dr. Valdemar Guimarães, Superintendente da Agência Nacional de Águas – ANA, pela doação dos Linígrafos medidores de cota dos igarapés.
- Ao Magnífico Reitor da Universidade Federal do Pará, Prof. Dr. Alex Fiúza de Melo, por ter concedido minha licença e incentivar a qualificação dos docentes desta instituição.
- Aos estudantes de Biologia da Universidade Federal do Pará – Campus de Santarém, pela colaboração no trabalho de bancada no Laboratório de Biologia Ambiental; em especial à Alessandra Mendonça, Danieli Bianchi, Sâmea Cibele, Elton Jhon, Diana, Daniela Vidal, Raquel Miranda e Karla Katriny. Um obrigado especial também à Prof^a. Graça Pires, Coordenadora do Colegiado de Biologia, pelo apoio institucional e pelo incentivo.
- Aos meus amigos do Laboratório de Ecossistemas Aquáticos do INPA, em especial ao Biólogo Sandro Torres (Garotão) e o supervisor técnico do laboratório, o João Rocha, pela incomensurável ajuda de campo, aos quais eu devo grande parte do sucesso deste trabalho. E a todos os outros amigos do mesmo laboratório pela convivência e amizade neste período: Rosirene Farias, Bruce Marshall, Mário Thomé, Warley Arruda, Fernando Frikmam, Lauren Belger e Alexandre Kemenes.
- E, finalmente, os meus agradecimentos especiais ao meu orientador, Prof. Dr. Bruce Rider Forsberg, pela competência, humildade e experiência dividida comigo no direcionamento deste trabalho, bem como, por ter contribuído para a formação científica de mais um caboclo na Amazônia.

A todos, muito obrigado!

SUMÁRIO	Pagina
1- INTRODUÇÃO	1
1.1 - Mercúrio no Ambiente	1
1.2 – Ciclo Global do Mercúrio	2
1.3 – Ciclo Regional do Mercúrio	3
1.4 – Mercúrio no Brasil e na Amazônia	3
1.4.1 – O papel do garimpo de ouro	4
1.4.2 – Queima da Biomassa Florestal	4
1.4.3 – Processos Pedogênicos – Podzolização	5
1.4.4 – Mudanças no Uso da Terra e Erosão dos solos	5
1.5 - Processos/fatores chaves na mobilização de mercúrio no ecossistema fluvial.	6
1.6 - Importância da Deposição Atmosférica	7
1.7 - Mercúrio e Ambientes Florestais	8
1.7.1 - Mercúrio em água de subsolo e de igarapés em ambientes Florestais	9
1.8 - Contaminação de Populações distantes de fontes de garimpo de ouro	10
2 - OBJETIVO GERAL	12
2.1 – Objetivos Específicos	12
3 - DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO	13
3.1 – Reserva Florestal Adolpho Ducke	13
3.2 - Reserva Biológica da Campina	14
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 - Delineamento experimental	18

4.2 - Métodos de Campo	19
4.2.1 - Coleta de solos	19
4.2.2 - Coleta de água em precipitação	21
4.2.3 - Coleta de água de subsolo	25
4.2.4 - Coleta de água dos igarapés	27
4.3 - Métodos de Laboratório	28
4.4 - Métodos estatísticos	31
5 – RESULTADOS	32
5.1 - Razão granulométrica dos solos nas duas microbacias	32
5.2 - Concentrações de Hg total (ng/g) nos solos das duas microbacias e sua relação com a razão granulométrica, gradiente topográfico e profundidade	36
5.2.1 - Estoques de Hg total nos solos	40
5.3 - Precipitação e interceptação	44
5.4 - Concentrações volumétricas de Hg total em precipitação aberta e <i>throughfall (leaf drip e stem flow)</i>	49
5.4.1 - Hg total em Precipitação Aberta	49
5.4.2 - Hg total em <i>Leaf drip</i>	53
5.4.3 - Hg total em <i>Stem flow</i>	54
5.5 - Hg total na água de subsolo	57
5.6 - Hidrologia e Limnologia dos Igarapés	62
5.6.1 - Relações entre os níveis de Hg total na água superficial dos Igarapés Barro Branco e da Campina com as variáveis limnológicas	68
5.7 - Panorama dos níveis de Hg total em Precipitação aberta, <i>Stem flow</i> , <i>Leaf drip</i> , Água de Subsolo e Água superficial	73

5.8 - Fluxos e balanço de massa de Mercúrio total	75
6 – DISCUSSÃO	83
6.1 – Solos	83
6.2 - Precipitação aberta, <i>Stem flow e leaf drip</i>	88
6.3 - Água de subsolo, igarapés e fluxos de massa de Hg total	100
6.3.1 - Água de subsolo	100
6.3.2 - Exporte e balanço de Hg total	104
7 – Conclusões	113
8 – Considerações Finais	116
9 – Referências Bibliográficas	117

Lista de Figuras	Página
Figura 1 - Localização geográfica das áreas de estudo. 1) Reserva Biológica de Campina (2 ^o 56' S, 60 ^o 58'W) e 2) Reserva Florestal Adolfo Duck (2 ^o 30' S, 60 ^o 00' W)	16
Figura 2: Delimitação das bacias de drenagens dos igarapés. No alto, igarapé Barro Branco; em baixo, igarapé da Campina (Mosaico de imagem Land Sat /2000)	17
Figura 3: Desenho experimental mostrando os compartimentos ambientais que foram amostrados (X) em cada uma das áreas de estudo, A1: Reserva Ducke e A2: Reserva de Campina	19
Figura 4: Coletor baseado no protótipo IVL (A), o qual foi desenvolvido para a coleta de precipitação aberta e <i>leaf drip</i>	23
Figura 5: Coletor do tipo colarinho desenvolvido especialmente para a coleta de <i>stem flow</i> para análise de Hg total	24
Figura 6: Coletor a vácuo de água em piezômetros, desenvolvido no Laboratório de Ecologia Aquática. Este método tem um alcance de até 15 m de	27
Figura 7: Distribuição granulométrica em função da profundidade para os solos da Reserva Ducke	35
Figura 8: Distribuição granulométrica função da profundidade para os solos da Campina	35
Figura 9: Níveis de Hg total nos solos por reserva, granulometria e compartimento topográfico	37
Figura 10: A) Concentrações de Hg total e B) porcentagem da fração fina de solo em função da profundidade na Reserva Ducke. C) Concentrações de Hg total e D) porcentagem da fração fina de solo em função da profundidade na Reserva da Campina.	39
Figura 11: Perfis relacionando densidade seca e estoques de Hg total (Q Hg mg/m ² /cm) nos solos da Reserva Ducke.	43

Figura 12: Perfis relacionando densidade seca e estoques de Hg total (Q Hg mg/m ² /cm) nos solos da Reserva da Campina.	43
Figura 13: Comparação das variações sazonais da precipitação acumulada para as microbacias da Reserva Ducke e Campina	45
Figura 14: Diferença nas concentrações de Hg total em precipitação aberta para o período de abril de 2005 a março de 2006	52
Figura 15: Variação sazonal nos níveis de Hg total em <i>leaf drip</i> para as duas microbacias.	54
Figura 16: Variação sazonal nos níveis de Hg total em <i>stem flow</i> para as duas microbacias.	56
Figura 17: Variação sazonal nos níveis de Hg total na água de subsolo em baixios e vertentes na microbacia da Reserva Ducke.	59
Figura 18: Variação sazonal nos níveis de Hg total na água de subsolo em baixios e vertentes.	60
Figura 19: Flutuação cíclica dos níveis de Hg total em água de subsolo para os dados agrupados das duas microbacias	61
Figura 20: Tendência observada para os dados agrupados da água de subsolo das duas microbacias, as variações nos baixios parecem estar relacionadas com as variações nas vertentes	62
Figura 21: Hidrograma relacionando cota e vazão do igarapé Barro Branco (Reserva Ducke) para o período de abril de 2005 a março de 2006 (médias mensais)	65
Figura 22: Hidrograma relacionando cota e vazão do igarapé da Campina (Reserva da Campina) para o período de abril de 2005 a março de 2006 (médias mensais)	65
Figura 23: Variação nas concentrações de Hg total na água do igarapé Barro Branco em função de sua vazão em m ³ /s	71
Figura 24: Variações nas concentrações de Hg total em função dos meses para os dois igarapés.	72

Figura 25: Concentrações médias de Hg total, por igarapé e por estação de coleta para o período de abril de 2005 a março de 2006	72
Figura 26: Panorama das concentrações de Hg total nas amostras de água de precipitação aberta, leaf drip, stem flow, água de subsolo e igarapé; por microbacia e mês	74
Figura 27: Panorama das concentrações de Hg total em precipitação aberta, leaf drip, stem flow, água de subsolo e igarapé; por microbacia e estação do ano	74
Figura 28: Variação sazonal na vazão de água e exporte de Hg total nos igarapés do Barro Branco e da Campina	80
Figura 29: Balanço de massa de Hg total em microbacias drenando latossolos (Reserva Ducke) e podzóis (Reserva da Campina)	81
Figura 30: Relação positiva das concentrações volumétricas de Hg total, para área da Reserva Ducke, nos três tipos de precipitação, em função dos números de focos de queimadas no estado do Amazonas entre abril de 2005 a março de 2006 (fonte dos focos de queimadas: site CEPETEC/INPE)	97
Figura 31: Relação positiva das concentrações volumétricas de Hg total, para área da Reserva da Campina, nos três tipos de precipitação, em função dos números de focos de queimadas no estado do Amazonas entre abril de 2005 a março de 2006 (fonte dos focos de queimadas: site CEPETEC/INPE)	97

Lista de Tabelas	Página
Tabela 1: Razão granulométrica e concentrações de Hg total (n=96) nos solos da microbacia da Reserva Ducke, por gradiente topográfico e profundidade	33
Tabela 2: Razão granulométrica e concentrações de Hg total (n=92) nos solos da microbacia da Reserva da Campina, por gradiente topográfico e profundidade	34
Tabela 3: Concentrações médias de Hg total (ng/g, fração < 63 μm) para os intervalos de 0 - 15 cm de profundidade e 19 - 100 cm, por microbacia e gradiente topográfico	39
Tabela 4: Densidade seca (Dens. – g/cm^3), concentrações em ng/g e estoques de Hg total ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{cm}$) e estoques integrados ($\Sigma \text{mg}/\text{m}^2$) para os primeiros 30 centímetros superficiais de solo por bacia e compartimento topográfico	42
Tabela 5: Subdivisão de precipitação aberta, <i>leaf drip</i> e <i>stem flow</i> na microbacia da Reserva Ducke. Dados acumulados para 15 dias	47
Tabela 6: Subdivisão de precipitação aberta, <i>leaf drip</i> e <i>stem flow</i> na microbacia da Reserva da Campina. Dados acumulados para 15 dias	47
Tabela 7: Valores de precipitação (mm) acumulados por microbacia por mês e compartimento	48
Tabela 8: Concentrações de Hg total (ng/L) depositadas por microbacia, mês e compartimento	51
Tabela 9: Níveis de Hg total em água de subsolo não filtrada, por gradiente topográfico e microbacia	58
Tabela 10: Valores médios mensais de pH, temperatura, profundidade, largura, velocidade da corrente (VC), cota e concentrações de Hg total para o igarapé Barro Branco	66
Tabela 11: Valores médios mensais de pH, temperatura, profundidade, largura, velocidade da corrente (VC), cota e concentrações de Hg total para o Igarapé da Campina	67

Tabela 12: Correlações entre as variáveis limnológicas e as concentrações de Hg total para o Igarapé Barro Branco	69
Tabela 13: Correlações entre as variáveis limnológicas e as concentrações de Hg total para o Igarapé da Campina	69
Tabela 14: Fluxo de mercúrio (Hg total) mensal, sazonal e anual em precipitação aberta, <i>leaf drip</i> e <i>stem flow</i> nas duas microbacias - (μg de Hg/m ²)	77
Tabela 15: Exporte de Hg total mensal, sazonal e anual das bacias do Barro Branco e da Campina através dos igarapés (μg de Hg/m ²)	79
Tabela 16: Concentrações (ng/g) e estoques integrados (Σ QHg (mg/m ²)) de mercúrio em solos de florestas naturais da Amazônia e de outros países	87
Tabela 17: Concentrações e fluxos de Hg total em precipitação aberta e precipitação efetiva (<i>Throughfall</i>) no hemisfério norte e no Brasil	94
Tabela 18: Coeficientes de determinação (R^2) das regressões lineares simples entre as concentrações de Hg total nos diferentes tipos de precipitação em função do número de queimadas no Estado do Amazonas, bem como, para a soma dos estados da Amazônia Legal e a soma total de focos de todos os estados do Brasil	98

BALANÇO DE MASSAS DE MERCÚRIO (Hg) TOTAL EM DUAS MICROBACIAS DA AMAZÔNIA CENTRAL

Resumo

O efeito da podzolização do solo no ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg) foi investigado na Amazônia Central através de um estudo de balanço de massas de Hg total em duas microbacias naturais próximas à cidade de Manaus, no Estado do Amazonas, Brasil. A primeira microbacia drena o igarapé de água clara Barro Branco na Reserva Florestal Adolfo Ducke e drena Latossolos amarelos em processo leve de podzolização. A segunda microbacia drena o igarapé da Campina localizado na Reserva Florestal da Campina e drena Podzois em estágio de podzolização intensa. Amostras de água de precipitação aberta, precipitação efetiva, água de subsolo e água superficial dos igarapés foram monitoradas quanto aos níveis de Hg total no período de abril de 2005 a março de 2006. Os estoques de Hg total em declives topográficos às margens dos dois igarapés também foram quantificados ao longo de topossequências (platôs, vertentes e baixios). Em ambas as bacias a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) apresentou maiores concentrações de Hg total que a fração grossa ($>63 \mu\text{m}$). Os estoques integrados de Hg total, para os primeiros 30 centímetros superficiais de solo, foram 1,3 vezes maiores nos latossolos da microbacia da reserva Ducke (23 mg/m^2) do que nos podzóis da microbacia da Campina (18 mg/m^2). O dossel da floresta na microbacia da Campina interceptou o Hg depositado na precipitação aberta de forma mais eficiente do que o dossel da floresta de terra-firme da Reserva Ducke. Os níveis de Hg total na água da precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* aumentaram durante os meses de junho, julho, agosto e setembro, sendo diretamente correlacionados com a ocorrência de focos de queimada nas florestas do Estado do Amazonas. A água de subsolo em ambas as microbacias apresentou concentrações mais elevadas nos baixios próximos aos igarapés. As águas pretas do igarapé da Campina apresentaram concentrações mais elevadas de Hg total (13 ng/L) que as águas claras do igarapé da reserva Ducke (9 ng/L). O exporte anual no igarapé da campina ($20 \mu\text{g de Hg/m}^2/\text{ano}$), foi duas vezes mais elevado, do que no igarapé Barro Branco ($10 \mu\text{g de Hg/m}^2/\text{ano}$), nos dois igarapés o exporte foi maior no período chuvoso. O resultado do balanço de massas evidenciou que na microbacia do igarapé Barro Branco o exporte via vazão do igarapé foi nitidamente inferior ao aporte via deposição atmosférica ($24,4 \mu\text{g de Hg/m}^2/\text{ano}$), enquanto no igarapé da Campina a exportação foi da mesma ordem de magnitude do aporte atmosférico depositado sobre esta ($21,7 \mu\text{g de Hg/m}^2/\text{ano}$). Duas hipóteses foram levantadas quanto ao papel da pedologia no exporte de mercúrio: 1) a gradual transformação de um latossolo para podzol pode resultar na liberação de Hg antigo associado ao solo através de intemperismo químico e físico ou 2) simplesmente alterar a capacidade de retenção de Hg, recém depositado, facilitando seu exporte para o sistema fluvial. Porém, não ficou claro se o Hg exportado em ambos os igarapés é de origem moderna via deposição atmosférica ou de origem antiga acumulado nos solos. A podzolização somada aos processos de lixiviação lateral, favorecida pela drenagem oblíqua, bem como, a presença de áreas úmidas (solos hidromórficos), aparece como um fenômeno importante controlando a dinâmica do mercúrio nos diferentes tipos de solos.

MASS BALANCE OF TOTAL MERCURY (Hg) IN TWO SMALL STREAM CATCHMENTS IN THE CENTRAL AMAZON, BRAZIL

Abstract

The effect of soil podzolisation on the biogeochemical cycle of mercury (Hg) was investigated in the Central Amazon through a mass balance study of total mercury in two small stream catchments located near the city of Manaus, Amazonas State, Brazil. The first catchment basin drains the clear water stream Barro Branco in the Adolpho Ducke Forest Reserve and is composed of oxisols in the process of mild podzolisation. The second catchment drains a Campina stream located in the Campina Forest Reserve and is composed of spodosols, which suffer from intense podzolisation. Samples of open rainwater, throughfall, groundwater and surface stream water were collected and monitored for total mercury levels during the period from April, 2005 to March, 2006. Total mercury stocks along margins of both streams were also evaluated by way of transects traversing topographical gradients (upland, slope and riparian terrain). In both basins the fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$) presented larger concentrations of total Hg than the gross fraction ($>63 \mu\text{m}$). The integrated stocks of total Hg in the top 30 centimeters of soil were 1.3 times greater in the oxisols of the Barro Branco catchment (23 mg/m^2) than in the podzols of the Campina basin (18 mg/m^2). The forest canopy of the Campina intercepted the Hg deposited from the rainwater more efficiently than the canopy of terra-firme forest of the Ducke Reserve. The total mercury levels in the open rainwater, leaf drip and stemflow water samples increased during the months of June, July, August and September, which directly correlated to the annual peak in forest fires observed for the State of Amazonas in 2005. The groundwater samples from riparian areas in both basins presented the largest concentrations of total mercury. The black water of the Campina stream presented greater total Hg concentrations (13 ng/L) than the clear water stream Barro Branco (9 ng/L). The annual export from the Campina stream ($20 \mu\text{g}$ of $\text{Hg/m}^2/\text{year}$) was two times more elevated than the Barro Branco stream ($10 \mu\text{g}$ of $\text{Hg/m}^2/\text{year}$). However, both streams exhibited the highest export flux during the rainy season. The mass balance results demonstrated that the export flux from Barro Branco stream was much less than the atmospheric deposition in its basin ($24.4 \mu\text{g}$ of $\text{Hg/m}^2/\text{year}$). In contrast, the export flux in the Campina stream closely resembled the basin's atmospheric deposition ($21.7 \mu\text{g}$ of $\text{Hg/m}^2/\text{year}$). Two hypotheses were proposed regarding the pedological function of the export of mercury: 1) the gradual transformation of an oxisol to a podzol can result in the liberation of old mercury deposits due to chemical and physical intemperism in the soil, or; 2) the retention capacity of recently deposited Hg is simply altered, facilitating its export to the fluvial system. However, it was not clear whether exported mercury in both streams was of recent origin due to atmospheric deposition or of Hg deposits which had accumulated in the soils over a long period of time. The effect of soil podzolisation, influenced by lateral leaching of spodosols in humid systems which possess oblique drainage patterns, appears to be an important controlling factor for mercury dynamics in different soils of the Central Amazon.

1 – INTRODUÇÃO

O aumento gradual das concentrações de metais pesados no meio ambiente, com sua disseminação no solo, água e atmosfera tem sido motivo de crescente preocupação das comunidades através do mundo (Lacerda & Salomons, 1992; WHO, 1976).

Um dos metais pesados que vem causando preocupação em todo o mundo e no Brasil em particular é o mercúrio (Hg), principalmente pelo seu uso indiscriminado nas últimas décadas nos garimpos de ouro da Amazônia Legal.

Diversos estudos científicos têm posto em destaque a importância dos solos Amazônicos como grandes reservatórios de mercúrio natural (Forsberg et al., 1995; Zeidemann & Forsberg, 1996; Zeidemann, 1998; Roulet et al., 1998b, 1999a; 2000a; Fadini & Jardim, 2001; Lacerda et al. 2004; Berger & Forsberg, 2006), sendo que uma contemporânea ameaça de contaminação dos ecossistemas aquáticos tem sido vislumbrada a partir desta fonte. O peso das contribuições dos processos naturais e antrópicos que influenciam no ciclo natural deste elemento ainda não são bem compreendidos.

1.1 – Mercúrio no Ambiente

O Hg pode existir em diferentes formas com uma ampla variedade de propriedades. Três destas formas são importantes no meio ambiente: a metálica ou mercúrio elementar (Hg^0), a divalente (Hg^{2+}) formada a partir de reações de Hg^0 com O_3 , energia solar e vapor de água (Schroeder et al., 1991), e a metilada formada a partir do processo conhecido como metilação, que é a transformação do Hg^{2+} para CH_3Hg^+ . O metilmercúrio é uma forma bioacumulativa e potencialmente tóxica no meio aquático (Xun et al., 1987; Inza et al, 1998; Watras, 1992; Watras et al., 1998). O Hg é normalmente encontrado em níveis traços na biosfera e o aumento do teor

deste metal no ambiente aquático tem efeito direto sobre os organismos vivos através da bioacumulação e a biomagnificação na cadeia trófica.

No caso da Amazônia, a avaliação da dinâmica do mercúrio e suas conseqüências ecotoxicológicas requerem análises do mercúrio natural e antrópico num contexto local, regional e global.

1.2 – Ciclo Global do Mercúrio

Durante as décadas de 80 e 90, com o advento de metodologias analíticas capazes de determinar os níveis de mercúrio nas diferentes matrizes ambientais, foram realizados inúmeros estudos do ciclo biogeoquímico do mercúrio. A partir destes estudos surgiu uma visão integrada do ciclo global do mesmo, apresentado inicialmente por Mason *et al* (1994). Os principais reservatórios de mercúrio no ciclo global são a atmosfera, onde o mercúrio existe predominantemente na forma metálica gasosa, Hg^0 , o oceano, onde predomina as formas iônica $Hg(II)$ e particulada $Hg(p)$, e o solo terrestre onde predomina a forma particulada. Existem diversos processos naturais e antrópicos que contribuem para os fluxos entre estes reservatórios e influem na transformação de mercúrio entre suas diferentes formas químicas. Antes da revolução industrial, o vulcanismo, intemperismo e emissões oceânicas naturais eram as principais fontes de mercúrio para a atmosfera global. Durante o período industrial moderno as emissões antrópicas de mercúrio aumentaram muito e agora uma parte significativa do mercúrio circulando entre as diferentes matrizes ambientais é de origem antrópica. Estimativas das últimas décadas indicam que das aproximadamente 200.000 toneladas de mercúrio emitidas para a atmosfera desde 1890, cerca de 95% reside nos solos terrestres, 3% nas águas superficiais dos oceanos e 2% na atmosfera. Como conseqüência deste

aumento, a concentração atmosférica de Hg^0 aumentou aproximadamente 300% durante os últimos 100 anos (Expert Panel, 1994).

Esta mistura variada de mercúrio natural e antrópico dificulta a avaliação dos impactos históricos e futuros da poluição mercurial associada às atividades humanas (EPA, 1997).

1.3 – Ciclo Regional do Mercúrio

Além do ciclo global do mercúrio, existem os ciclos local e regional. O ciclo local é um termo relativo usado para descrever a área com que as emissões atmosféricas viajam dentro de um ciclo diurno (geralmente 100 Km a partir da fonte). Nesta escala, fatores climáticos, principalmente a direção dos ventos e a ocorrência de chuva (deposição úmida), exercem grande importância na remoção e na flutuação das concentrações no ar, sendo fácil de observar gradientes de concentração. O ciclo regional descreve a área com que as emissões viajam para além de um ciclo diurno (geralmente 100 a 200 Km a partir da fonte). A escala regional atinge áreas suficientemente remotas ou distantes, as concentrações atmosféricas são geralmente homogêneas e não se observa gradientes de concentração do elemento (EPA, 1997).

1.4 – Mercúrio no Brasil e na Amazônia

No Brasil, o mercúrio (Hg) é usado nos garimpos de ouro espalhados por diversas regiões da Amazônia Legal, principalmente Pará, Mato Grosso, Roraima, Rondônia, Goiás e Amapá. De acordo com estimativas de Pfeiffer & Lacerda (1988), durante a recente corrida do ouro (década de 70 e 80) 90 a 120 toneladas de Hg eram despejadas, anualmente, nessas regiões. Neste período, a atividade garimpeira destacou-se como a principal fonte antrópica de contaminação

por Hg no país, chegando a contribuir com 80% (168 toneladas) das perdas para o meio ambiente, restando 15% (16,8 toneladas) para as indústrias de cloro-soda e 5% para as demais atividades econômicas (Pfeiffer & Lacerda, 1988).

1.4.1 – O papel do garimpo de ouro

Nas últimas duas décadas, as altas concentrações de Hg total encontradas em peixes predadores (Martinelli et al., 1988; Malm et al., 1990; Boischio et al., 1995; Padovani et al., 1995; Roulet et al., 1999b), reservatórios hidrelétricos (Porvari, 1995), cabelos de caboclos ribeirinhos (Malm et al., 1990, 1995, 1997, 1998; Palheta & Taylor, 1995; Lebel et al., 1997; Castilhos et al., 1998) e em cabelos de tribos indígenas (Barbosa et al., 1997) foram atribuídas à atividade dos garimpeiros, os quais utilizam o metal líquido no processo de purificação do ouro nesta região. De fato, a contaminação mercurial existe. Porém, há polêmicas nos meios científicos acerca da verdadeira origem e peso da contribuição via atividade garimpeira no ciclo local e regional na Amazônia para as matrizes ambientais e populações ribeirinhas.

1.4.2 – Queima da Biomassa Florestal

Veiga et al. (1994) estimaram que a queima da biomassa florestal libera 90 toneladas de Hg/ano para a atmosfera e sugeriram que esta emissão representa a maior fonte de Hg atmosférico sobre a região Amazônica, contribuindo significativamente para a contaminação dos ecossistemas aquáticos. Esta estimativa foi disputada por Lacerda (1995) o qual calculou que a biomassa vegetal queimada representa menos que 17 toneladas de Hg/ano. Roulet et al. (1998), por sua vez, calculou um fator de emissão de Hg a partir da combustão da floresta da ordem de 273 g/Km² para uma queima inicial de floresta primária e de 370 g/Km² para um impacto acumulado de três queimadas subsequentes num espaço de 10 anos.

Assim este autor estimou uma emissão atmosférica anual a partir de queima de floresta primária na Amazônia da ordem de 6 a 9 toneladas de Hg/ano.

1.4.3 – Processos Pedogênicos - Podzolização

Forsberg et al. (1995) e Silva-Forsberg et al. (1999) encontraram elevadas concentrações de Hg total em peixes predadores e em cabelos de caboclos do alto rio Negro. Eles identificaram os solos da região como a principal fonte deste metal e a podzolização como o principal mecanismo controlando sua exportação para o sistema fluvial. Eles também atribuíram o alto grau de bioacumulação encontrado, ao baixo pH e a alta concentração de material orgânico dissolvido presentes no rio. A primeira parte desta hipótese tem sido sustentada por Zeidemann (1998) que encontrou elevados níveis de Hg nos horizontes minerais destes solos e evidência de mobilização de mercúrio por podzolização. Mais recentemente, Fadini & Jardim (2000) estudaram amostras de solo e de água de lagos e tributários afluentes do rio Negro, e da mesma forma que Forsberg et al. (1995) e Zeidemann (1998) apontaram o solo como principal reservatório de enriquecimento de mercúrio para esta bacia hidrográfica.

1.4.4 – Mudanças no Uso da Terra e Erosão dos solos

Roulet et al. (1998b, 1999a) também encontraram altos níveis de Hg em solos da bacia do rio Tapajós e concluíram que somente uma pequena parte deste estoque era derivada dos garimpos de ouro. Estimaram que a deposição de Hg proveniente dos garimpos representa até 3% do total de Hg encontrado nos horizontes superficiais destes solos. Também como Zeidemann(1998), estes autores sugeriram que existe um grande reservatório de Hg natural nos solos do rio Tapajós. Porém propuseram um mecanismo diferente para a mobilização deste metal. Sugeriram que o desmatamento da bacia e subsequente erosão dos solos,

associados à colonização humana, está perturbando o ciclo natural deste elemento, aumentando o transporte deste metal associado às finas partículas minerais para os ecossistemas aquáticos (Roulet et al., 1998a)

As hipóteses mencionadas acerca das principais fontes e mecanismos de liberação de Hg para os sistemas aquáticos (garimpo, queima da biomassa florestal, podzolização e erosão dos solos), têm demonstrado que além da poluição antrópica, via atividade garimpeira, processos pedogênicos e hidrológicos naturais (Forsberg et al., 1995; Zeidman, 1998; Silva-Forsberg et al., 1999) em combinação com desmatamento e queima da biomassa vegetal (Veiga et al. 1994; Lacerda, 1995), erosão (Roulet et al., 1998a,b, 1999a,b) e as características químicas da água (Silva-Forsberg et al., 1999; Belger, 2001; Peleja, 2002) desempenham papéis chaves na mobilização, metilação (Guimarães et al., 1999, 2000a ,b) e bioacumulação (Roulet et al., 2000a,b e 2001, Belger, 2001; Peleja, 2002) deste elemento, nas cadeias tróficas aquáticas e conseqüentemente nas populações ribeirinhas.

1.5 - Processos/fatores chaves na mobilização de mercúrio no ecossistema fluvial

Em ecossistemas aquáticos temperados, Watras et al. (1998) registraram correlação positiva entre os níveis de Hg e a quantidade de matéria orgânica e negativa com o pH, onde a metilação e a bioacumulação de Hg pelas bactérias aquáticas foi mais eficiente para baixos teores de pH e altos níveis de matéria orgânica. Na Amazônia o pH e as substâncias húmicas também tem sido relacionados com a dinâmica do mercúrio nos sistemas de águas pretas (Rocha et al., 2000).

Na Amazônia as áreas de inundação com locais de ambientes sub-óxicos como sedimentos de lagos e solos hidromórficos, já foram apontados como potenciais áreas de metilação (Guimarães et al., 2000 e Roulet et al., 2001). Silva-Forsberg et al. (1999) relataram forte correlação entre a concentração média de Hg em cabelos e peixes consumidos pelas populações humanas e os níveis de pH e carbono orgânico dissolvido em tributários do rio Amazonas. O trabalho de Belger & Forsberg (2006) realizado no Rio Negro com espécies de peixes carnívoros, concluiu que o tamanho do peixe, pH e a percentagem da área de inundação foram os fatores que explicaram em pelo menos 85% a variação nos níveis de mercúrio total nesses peixes, e que a área de inundação se perfila como um importante fator do meio ambiente por se tratar de áreas de metilação, influenciando a bioacumulação de mercúrio. A partir destas observações, várias incertezas pairam sobre as prováveis fontes (antrópicas e naturais) e sobre a dinâmica deste elemento poluidor nas águas da região.

1.6 – Importância da Deposição Atmosférica

Malm et al. (1990) relatam que a umidade e as fortes chuvas fazem com que os vapores de Hg emitidos pela queima dos amálgamas nos garimpos da Amazônia podem ser facilmente oxidados e acumulados dentro dos ambientes florestais. Estudo sobre Hg atmosférico e de solos nos arredores de mercados de queima de ouro em Poconé (Marins et al., 1991) e em Porto Velho (Malm et al., 1991; Pfeifer et al., 1991), inferem que a maior parte do vapor de Hg emitido parece estar depositada localmente (Pfeifer et al., 1993) e que as concentrações deste metal decrescem rapidamente com a distância da fonte, tanto no ar (Lacerda et al., 1991; Malm et al., 1991 e 1995) quanto nos sedimentos dos rios (Hg metálico) (Martinelli et al., 1988, Malm et al., 1990). O Hg metálico perdido para os rios é

preferencialmente acumulado no fundo, nos sedimentos, e geralmente apresenta uma fraca mobilidade (Jardim, 1998). Apesar da evidência contra o transporte à longa distância do mercúrio gerado nos garimpos, as contaminações mercuriais encontradas em áreas remotas da Amazônia são ainda frequentemente atribuídas a esta fonte (Forsberg, comunicação pessoal).

1.7 – Mercúrio e Ambientes Florestais

Uma parte significativa do Hg no ecossistema terrestre também reside na vegetação viva e morta (Meili, 1991, Lacerda, 1995; Roulet et al., 1999a,). Porém, a translocação de Hg das raízes para as partes superiores das plantas é ineficaz (Godbold and Huttermann, 1988 in Iverfeldt, 1981) e as altas concentrações nas folhas, às vezes encontradas, são consequência da deposição atmosférica. Lindberg & Harris (1985) observaram que a interceptação de Hg em precipitação parece ser muito eficiente em dosséis de florestas tropicais. Medidas de Hg em folhas vivas e húmus grosseiro podem ser usados para taxar a influência da dispersão de Hg de uma fonte pontual para uma escala local ou regional (Kim and Lindberg, 1995 *in* Watras, 1998).

O Hg^{2+} é solúvel em água e pode chegar ao ecossistema terrestre diretamente através da precipitação úmida em áreas abertas ou indiretamente através da precipitação seca sobre o dossel das florestas (Rea et al. 2000), o qual é então depositado no chão das florestas como *throughfall* (água da chuva que escorre pelas folhas e caules das árvores) a partir do dossel durante subseqüentes eventos de chuva ou queda de liteira (Rea et al., 2001; St. Louis et al., 2001, Hall et al., 2005).

1.7.1 - Mercúrio em água de subsolo e de igarapés em ambientes

Florestais

Estudos de balanço de massa em ecossistemas de clima temperado têm mostrado que a deposição atmosférica (úmida e seca) é a principal fonte de Hg para ecossistemas terrestres e aquáticos (Watras et al., 1996; St. Louis et al., 1994), sendo que neste último a entrada pode dar-se diretamente (precipitação) ou indiretamente por escoamento via bacia de drenagem (escoamento superficial ou via lençol freático) (Aastrup et al., 1991; Meili, 1991; Watras et al.; 1996).

Na Amazônia ainda não existem estudos sobre os níveis de Hg em água de subsolo e/ou subterrânea. No hemisfério norte o mercúrio e outros metais pesados ocorrem em solução nos lençóis freáticos (Bonham-Carter et al., 1995), e podem ser uma importante fonte para corpos d'água (igarapés e lagos). Em países da zona temperada os níveis do metal são relativamente baixos, mas dependem de alguns fatores como o estoque de Hg nos solos, tipo de solo (latossolos ou podzóis) e quantidade de matéria orgânica (Meili, 1991). Solos encharcados às margens de igarapés, onde a concentração de matéria orgânica é mais elevada, também tendem a apresentar maiores níveis de Hg (St. Louis et al., 1994).

Os estudos mais completos do ciclo biogeoquímico do mercúrio em micro-bacias de drenagem foram realizados em ecossistemas de clima temperado. Nestes, tem sido observado que muito da deposição atmosférica de mercúrio tem sido retida nos solos contribuindo para o aumento dos estoques nos solos e na vegetação (Aastrup et al., 1991; Bishop & Lee, 1997). Nas bacias de drenagens de igarapés florestais os solos parecem funcionar como sumidouros de Hg total e a magnitude de retenção desta forma do mercúrio parece ser perfeitamente consistente (St. Louis et al., 1994, 1996; Lee et al., 2000). Porém, enquanto as terras altas das bacias de

drenagens dos igarapés podem funcionar como sumidouros as partes baixas e úmidas são importantes fontes de produção de metilmercúrio (St. Louis et al., 1996).

1.8 – Contaminação de Populações distantes de fontes de garimpo de ouro

Barbosa et al. (1997) demonstraram que índios que viviam a jusante dos garimpos e alimentavam-se basicamente de peixe, bioacumulavam muito mais Hg do que os próprios garimpeiros que estavam em contato direto com este metal. No rio Tapajós, por exemplo, Lebel et al. (1998) encontraram evidências claras de danos neurológicos em ribeirinhos associadas à contaminação por Hg (em média 23 ppm), via ingestão de peixes contaminados, mesmo estes estando situados a 250 Km a jusante da fonte pontual de emissão. Altos níveis de Hg foram encontrados na bacia do alto rio Negro, em solos, cabelos humanos e peixes predadores (Forsberg et al., 1995; Silva-Forsberg et al., 1999), longe de grandes focos de garimpo.

Muitas incertezas pairam sobre o ciclo biogeoquímico do Hg na região amazônica. Poucos estudos tem ido além do simples monitoramento deste elemento nos compartimentos mais cruciais (peixes e humanos), para tentar elucidar os impactos da poluição antrópica e distingui-la das contribuições naturais existentes (Roulet et al., 1998b, 1999a; Zeidmam, 1998). Estes últimos autores têm afirmado que as concentrações encontradas nos solos Amazônicos (bacia do rio Tapajós, Tocantins e Negro) são dez vezes superiores àquelas encontradas em solos do hemisfério norte (Grigal et al., 1994; Aastrup & Johson, 1991). Enquanto nos solos de clima temperado o Hg está preferencialmente ligado aos horizontes orgânicos superficiais (Mitra, 1986; Roulet & Lucotte, 1995) aqui as maiores concentrações aparecem nos horizontes minerais, mais profundos e ricos em oxi-hidróxidos de ferro (Fe) e alumínio (Al) (Zeidmam, 1998; Roulet et al., 1998b, 1999a).

O presente estudo, visa contribuir para o conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio na região Amazônica, investigando o papel da podzolização na dinâmica deste elemento no solo. A influência deste fator foi avaliada quantitativamente numa comparação de fluxos de massa de Hg total em duas micro-bacias, (igarapés de primeira ordem), com solos distintos: Reserva Florestal Adolpho Ducke do INPA, drenando latossolos amarelos (podzolização leve) e Reserva da Campina, também do INPA, drenando podzóis hidromórficos (podzolização intensa).

2- OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito do grau de podzolização (tipo de solo) sobre o balanço anual de mercúrio em microbacias fluviais da Amazônia Central.

2.1- Ojetivos Específicos

- Avaliar e comparar os estoques de Hg total (mg de Hg/m^2) nos horizontes de solo (frações $<63 \mu\text{m}$ e $>63 \mu\text{m}$) entre as duas microbacias ao longo de toposequências (platô, encosta e baixio).
- Avaliar as concentrações e fluxos anuais de Hg total em precipitação úmida total (área aberta, $\mu\text{g de Hg/m}^2$ por mês e por ano) e na “precipitação efetiva” que atravessa a floresta – *throughfall* = *leaf drip* (precipitação que escorre pelas folhas) + *stem flow* (precipitação que escorre pelos troncos).
- Avaliar as concentrações volumétricas de Hg total na água de subsolo ao longo de um gradiente topográfico: encosta e baixio e comparar as duas bacias.
- Avaliar as concentrações volumétricas e exporte anual de mercúrio total nos dois igarapés.
- Investigar a relação de algumas variáveis limnológicas como pH, temperatura, largura e profundidade do canal, velocidade da corrente, vazão e cota com os níveis de Hg total na água dos igarapés.
- Avaliar e comparar os balanços entre a entrada (deposição atmosférica) e saída (fluxo de Hg no igarapé) de Hg total nas duas micro-bacias e avaliar o papel da lixiviação, perdas da floresta (*throughfall*) e da sazonalidade sobre este balanço.

3- DESCRIÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

Este estudo foi realizado em duas micro bacias da Amazônia Central localizadas nas reservas: 1) Reserva Experimental Adolpho Ducke – Igarapé Barro Branco, e 2) Reserva Biológica de Campina – Igarapé da Campina, ambas do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Esses igarapés e suas bacias se caracterizam por terem tipos diferentes de florestas, de solo e de água.

3.1- Reserva Florestal Adolpho Ducke

Esta reserva localiza-se a 26 Km a noroeste da cidade de Manaus ($2^{\circ} 56' S$, $60^{\circ} 58' W$) (Figura-1) (Pimentel, 1999). Caracteriza-se por uma vegetação predominante de floresta primária de terra-firme (95%) (Franken & Leopoldo, 1984). Assim, na reserva ocorrem quatro tipos de floresta de terra-firme, a estrutura e a florística dessas formações são definidas principalmente pelo tipo de solo e relevo (Ribeiro et al., 1999).

Sua região é caracterizada por um terreno de baixo relevo, composto de múltiplas gerações de terraços aluviais abandonados e intensa atividade de área alagada (Klammer, 1984). Na área de estudo, a bacia de drenagem é pouco perturbada (Pimentel, 1999). Ela cobre uma área de aproximadamente 1,3 a 1,5 Km² (Franken & Leopoldo, 1984; Pimentel, 1999) e é drenada por um igarapé perene (igarapé Barro Branco), de água clara, que nasce dentro da própria reserva, e vários igarapés temporários.

Segundo Pimentel (1999), a zona plana que margeia o igarapé se estende até 40 m de largura, onde inicia a inclinação do terreno com 10° a 20° . O platô atinge elevações de 10 a 20 m acima do nível do canal do igarapé e sua largura varia entre 50 e 100 m.

A composição e estrutura da floresta do baixio distinguem-se da floresta da encosta, por possuir um dossel mais baixo (20 - 35 m), e uma maior abundância de palmeiras (Ribeiro et al., 1999). São identificadas apenas 13 espécies de árvores comuns entre baixio e platô (Guillaumet, 1987).

A precipitação anual é de aproximadamente 2200 mm e se concentram durante os meses de dezembro à maio, e a temperatura média anual é de 26 °C (Pimentel, 1999).

Os solos da encosta são latossolos argilosos e os solos do baixio são areno-argilosos (Ribeiro et al., 1999).

O igarapé Barro Branco é um igarapé de água clara, com 5,2 Km de comprimento, em média tem cerca de 1 m de largura e 50 cm de profundidade. Seu fundo é arenoso, e é completamente coberto pelo dossel da floresta (Pimentel, 1999; Franken & Leopoldo, 1984).

3.2 - Reserva Biológica da Campina

Esta reserva está localizada a 60 Km ao norte de Manaus (2° 30' S, 60° 00' W) (Figura-1). É composta por três tipos de vegetação: floresta de campina, floresta de campinarana e floresta de terra-firme.

A floresta de campina é baixa (<10 m) e aberta, e se encontra em linhas separadas por áreas de areia branca parcialmente expostas, tendo uma vegetação adaptada a concentrações baixas de nutrientes (podzóis), temperatura elevada e baixa capacidade de armazenagem de umidade (Lisboa, 1975).

A floresta de campinarana, é caracterizada por possuir um dossel mais alto que a floresta de campina, com árvores que atingem até 21 m de altura (Ferreira, 1997). Devido à sua localização e estrutura, ela pode ser considerada como uma

floresta de transição entre floresta de terra-firme e de campina. No entanto, ela possui apenas três espécies de árvores conhecidas em comum com a floresta de terra-firme e 19 espécies com a floresta de campina (Guillaumet, 1987).

A precipitação anual é de aproximadamente 2600 mm, e a temperatura média varia entre 26^o e 27^oC (Pimentel, 1999).

Os solos são variáveis, indo desde podzóis (areia branca), sem acúmulo de liteira, passando para solos podzolizados, com acúmulo de matéria orgânica (Falesi et al., 1971).

O Igarapé da Campina possui uma bacia de drenagem que cobre uma área inferior a 1 Km². O curso do igarapé da Campina ao longo da parte superior do vale é irregular, com ocasionais braços formando múltiplos canais. O canal do Igarapé tem menos de 30 cm de profundidade, exceto onde são formadas pequenas poças (Pimentel, 1999).

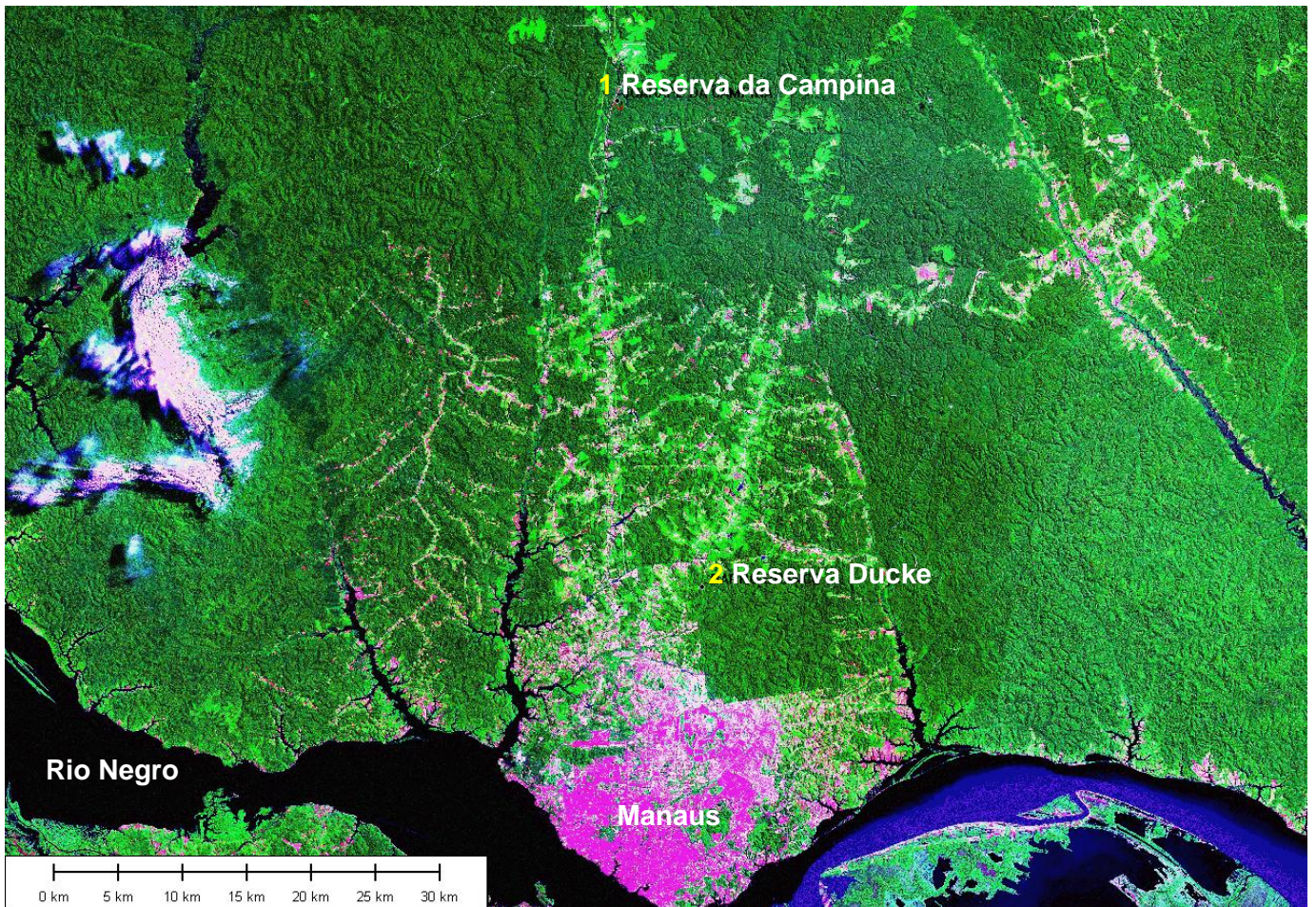


Figura 1 - Localização geográfica das áreas de estudo. **1)** Reserva Biológica de Campina ($2^{\circ} 30' S$, $60^{\circ} 00' W$) e **2)** Reserva Florestal Adolfo Duck ($2^{\circ} 56' S$, $60^{\circ} 58' W$) Mosaico de imagem Land Sat /2000).

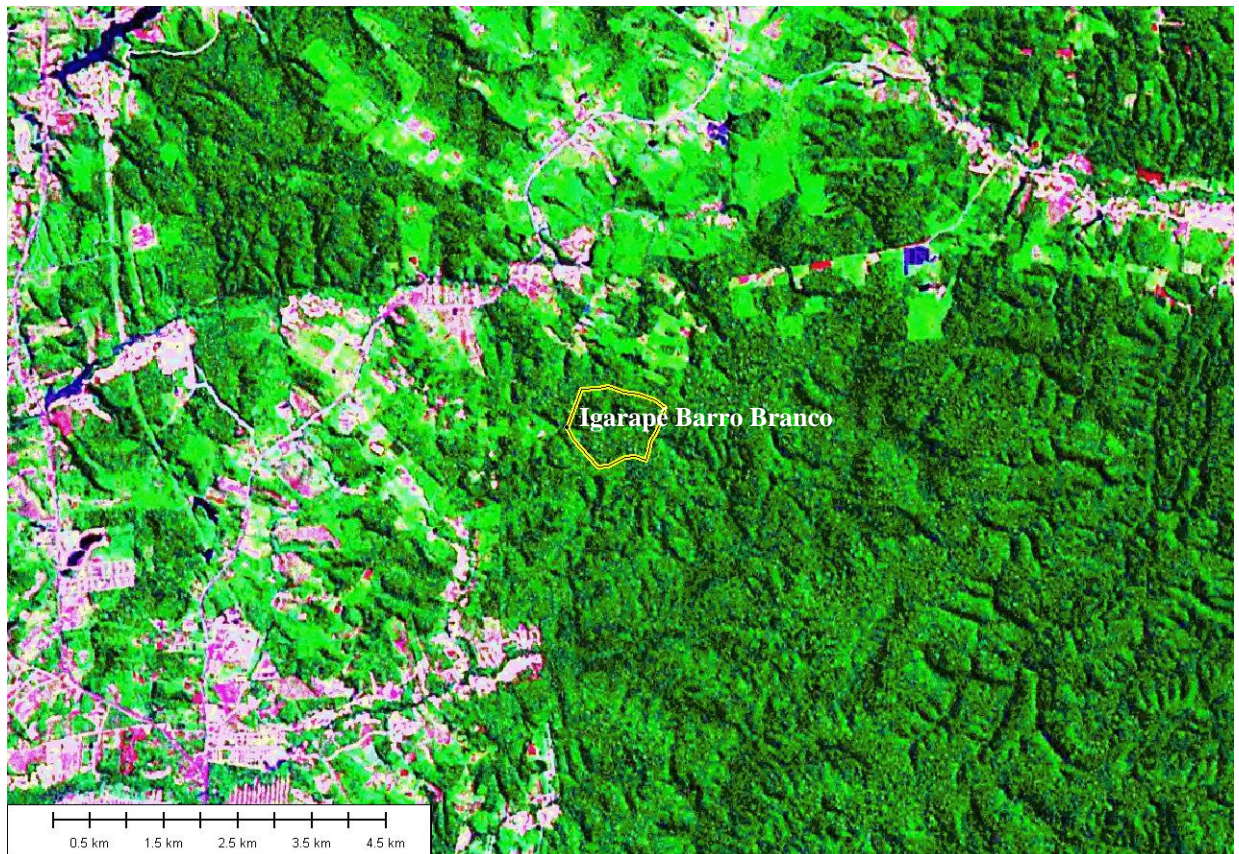


Figura 2: Delimitação das bacias de drenagens dos igarapés. No alto, igarapé Barro Branco; em baixo, igarapé da Campina (Mosaico de imagem Land Sat /2000).

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Delineamento experimental

As amostras para a determinação de Hg total foram analisadas nos seguintes compartimentos ambientais: solo, água de subsolo, água superficial de igarapé, precipitação aberta e precipitação efetiva, as quais funcionaram como variáveis dependentes. As amostras foram coletadas em um ciclo anual (abril de 2005 a março de 2006), nas duas micro-bacias (Figura 3), uma drenando latossolos amarelos com podzolização leve (Reserva Adolpho Ducke, **Área-1**) e a outra drenando podzóis hidromórficos com podzolização intensa (Reserva de Campina, **Área-2**), a primeira com um igarapé de água clara e a segunda com um de água preta, caracterizando sistemas independentes.

As variáveis independentes para as amostras de solo, no sentido de verificar as diferenças espaciais ao longo da toposequência foram: baixio, vertente e platô.

A variação dos níveis de Hg total nos solos teve como variáveis independentes, as diferentes profundidades de solo. As amostras de solo foram divididas em duas frações granulométricas: $< 63 \mu\text{m}$ e $> 63 \mu\text{m}$, as quais funcionaram como variáveis independentes.

No que diz respeito às concentrações de Hg total na precipitação, as variáveis independentes foram: precipitação total e precipitação efetiva.

As diferenças espaciais nos estoques de Hg total na água de subsolo tiveram como variáveis independentes: encosta e baixio (comparação das duas bacias).

Para as amostras de água superficial dos igarapés também funcionaram como variáveis independentes os parâmetros: pH, temperatura, largura e profundidade do canal, velocidade da corrente, vazão, cota e sazonalidade.

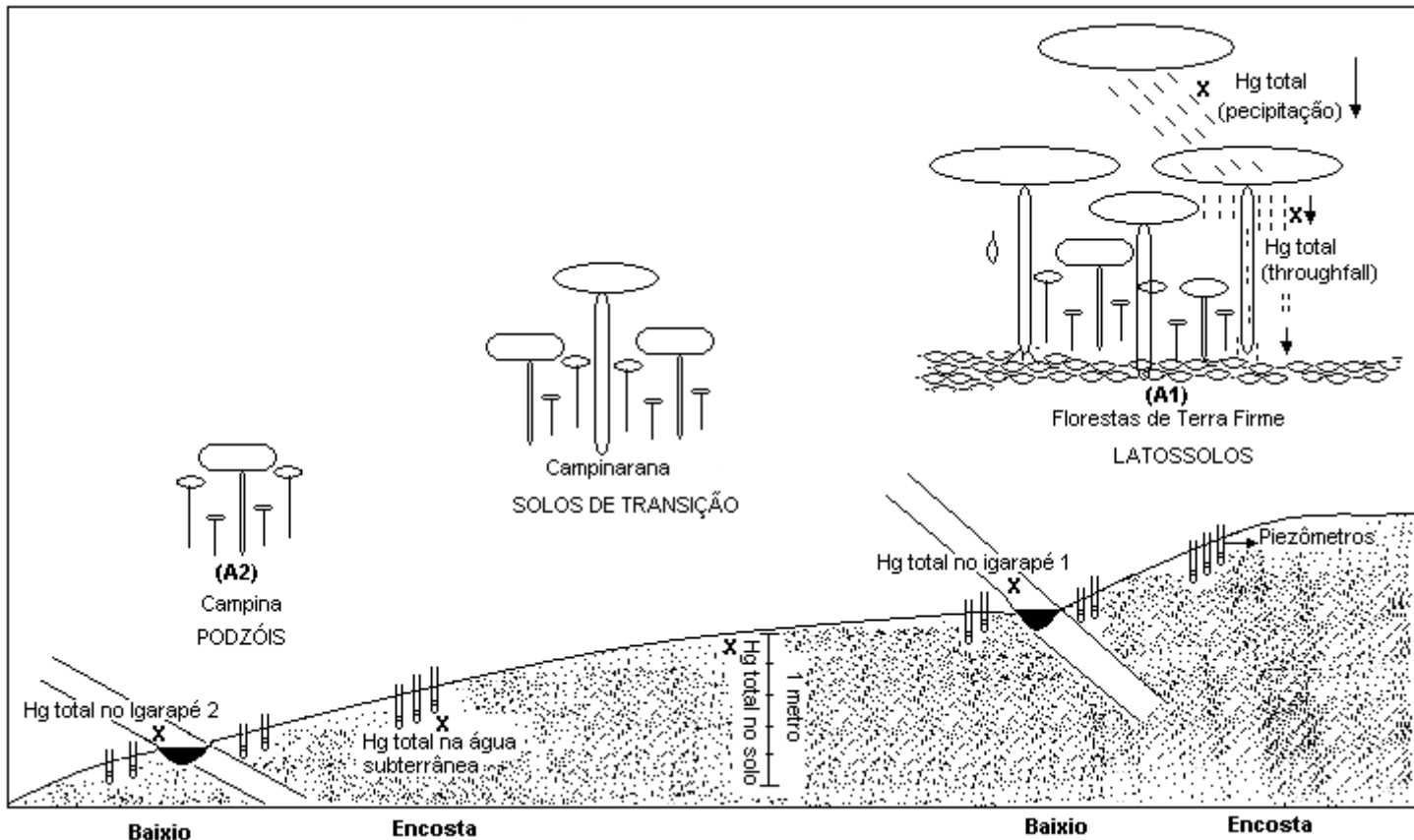


Figura 3 - Desenho experimental mostrando os compartimentos ambientais que foram amostrados (X) em cada uma das áreas de estudo, A1: Reserva Ducke e A2: Reserva de Campina.

4.2 - Métodos de Campo

4.2.1 - Coleta de solos

Duas toposequências foram realizadas no sentido de determinar os estoques de Hg total nos solos da área de influência do experimento, sendo uma em cada bacia de drenagem nas duas reservas estudadas.

Através da coleta de três perfis de solo (sendo um em cada compartimento: platô, vertente e baixo) à até 1m de profundidade, obteve-se um total de 188 amostras de solo, sendo 92 para a reserva da campina e 96 para a reserva Ducke,

englobando os três compartimentos (Platô, Vertente e Baixio) e as duas frações granulométricas (Fração fina < 63 µm e Fração grossa > 63 µm).

Seguiu-se a metodologia descrita por Roulet et al. (1998b), no qual os perfís superficiais de solo foram amostrados inserindo-se um tubo de PVC de diâmetro de 15 cm a uma profundidade máxima de 30 cm. A porção de solo amostrada foi seccionada em fatias de 1 cm e acondicionadas em sacos de polietileno, cada fatia foi pesada para subsequente cálculo da densidade real em cada intervalo. Para os horizontes mais profundos (abaixo de 30 cm) o perfil foi continuado com uma draga, e as amostras foram coletadas manualmente (com uma espátula não metálica) a intervalos de 5 a 10 cm até a profundidade de 1 m.

A densidade seca dos solos foi determinada através da pesagem do peso fresco de cada centímetro de solo, sendo que cada porção de solo foi seca em estufa entre 40 e 60 °C e pesadas diariamente até atingirem peso constante, e convertidas para peso seco após subtração do conteúdo de água presente em cada fatia. As cargas centimétricas de Hg em ng/cm³ foram determinadas para os primeiros 30 cm superficiais de solo. Elas foram calculadas de acordo com a seguinte equação: $\sum Q_{Hg} = \sum [Hg]_x \cdot d_x$, onde Q Hg é a carga centimétrica, [Hg] é a concentração de Hg, d é a densidade seca e x é a profundidade em centímetro (Grondin et al., 1995). Assim, obteve-se a carga centimétrica de Hg total em ng/cm³ de solo, a qual em seguida foi convertida para mg de Hg/m² de solo. Após a determinação da densidade as amostras foram congeladas a -5 °C até o momento da análise.

Para o fracionamento granulométrico das amostras de solo, usou-se uma peneira construída de tecido *Nytex* de 63 µm de diâmetro de poro para separação de uma fração fina < 63 µm (silte e argila) e uma fração mais grossa > 63 µm (areia).

Os solos foram peneirados após esfacelamento e homogeneização com um bastão de vidro (limpo em ácido). Nenhum instrumento metálico foi utilizado durante este processo a fim de minimizar o risco de possível contaminação.

4.2.2 - Coleta de água em precipitação

Deposição de Hg total, em solos florestais, ocorre por dois processos principais: “deposição úmida” (chuva, neblina, granizo e neve) e “deposição seca” (principalmente poeira e queda de liteira) (Watras, 1998). Métodos para quantificar a deposição úmida são relativamente bem estabelecidos (Iverfeldt, 1991; Morrisson et al., 1995; Watras, 1998). Porém, a quantificação direta da deposição seca é mais complexa.

A quantificação e coleta da precipitação total foi realizada com postos localizados em clareiras próximas às duas micro-bacias.

A quantificação da precipitação que atravessa a floresta (*throughfall* = *leaf drip* + *stem flow*) foi medida por coletores especiais colocados abaixo das árvores e distribuídos de tal forma a obter uma representatividade espacial desta variável. Segundo Tucci (1997), é necessário utilizar cerca de dez vezes mais equipamentos para medição de *throughfall* do que para a precipitação total. Isso se deve a grande variabilidade encontrada nos espaços e nas características da vegetação que produzem esta variável.

Para a coleta de precipitação total e *leaf drip* usou-se um coletor baseado no protótipo desenvolvido pelo *Swedish Environmental Research Institute* - IVL (Iverfeldt, 1991). Este coletor consistiu tipicamente de um funil de polietileno (PET) de diâmetro de 26 cm, o qual foi conectado a um recipiente de PET por um tubo capilar de silicone de 0,5 m de comprimento e com furo de diâmetro interno de 4 mm, o qual minimizou as perdas de Hg da amostra por troca gasosa (Figura 4). Na

abertura dos funis coletores foi instalado um filtro confeccionado a partir de uma peneira de polietileno (com diâmetro de poro de 0,5 mm), não para filtrar a água, mas para proteger a amostra de contaminação pela liteira ou insetos (Iverfeldt, 1991; Morrisson et al., 1995; Watras, 1998).

Para a precipitação aberta foi instalado um coletor para cada micro-bacia nas áreas abertas próximas às bases das duas reservas, os recipientes armazenadores das amostras nestas áreas foram envoltos com papel alumínio a fim de evitar fotorredução.

Para *leaf drip* seis coletores foram colocados em duplicatas pareadas perpendicularmente ao igarapé e no sentido do declive topográfico. Sendo dois pares no baixio, dois na vertente e dois no platô. Neste sentido investigou-se as variações nas concentrações de Hg total entre as duas micro-bacias e dentro de cada bacia em função do gradiente topográfico (baixio, vertente e platô) e do período de coleta. As amostras integradas foram recolhidas quinzenalmente. Para preservar as amostras utilizou-se 5 mL de HCl (Merck) concentrado, pré-analisado.

Os resultados de Hg total obtidos em precipitação aberta e *leaf drip* são expressos em concentração volumétrica (ng de Hg total/L de amostra) e o fluxo é expresso em μg de Hg total/ m^2 /mês ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mês}$), obtido a partir da multiplicação da concentração volumétrica em ng/L pelo volume de chuva coletado em metros cúbicos, conforme abaixo:

$$\text{Fluxo de Hg}_{\text{total}}/\text{mês} = \frac{(\text{volume precipitado em m}^3) \cdot [\mu\text{g de Hg}/\text{m}^3]}{\text{Área do coletor (m}^2)}$$

O fluxo anual acumulado ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$) foi obtido a partir da somatória dos fluxos mensais.

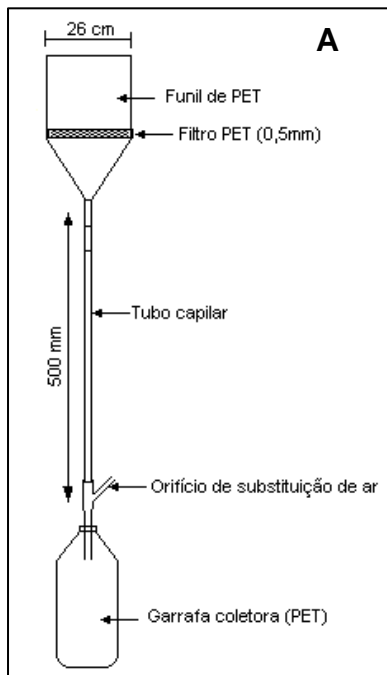


Figura 4 - Coletor baseado no protótipo IVL (A), o qual foi desenvolvido para a coleta de precipitação aberta e *leaf drip*.

Para a coleta de precipitação *stem flow*, em cada micro bacia, foram utilizados 10 coletores do tipo colarinho, similar àqueles descritos por Franken & Leopoldo (1984), mas com diferenças quanto à montagem e material de confecção. Os quais foram montados em 10 árvores em uma área com 300 m². Cada coletor consistiu de uma espiral feita de uma manta de polietileno com espessura de 0,4 mm, que foi enrolada em torno dos troncos das árvores, conduzindo a água escorrida para um funil de polietileno, e deste para uma garrafa PET coletora da amostra, através de um tubo de silicone com diâmetro interno de poro de 4 mm (Figura 5).



Figura 5: Coletor do tipo colarinho desenvolvido especialmente para a coleta de *stem flow* para análise de Hg total.

Após a montagem, os coletores foram limpos e então se aguardou uma semana para a estabilização dos mesmos nas árvores e eliminação de possíveis resíduos contaminantes decorrentes da montagem. Para evitar contaminação por Hg externo todo o material utilizado na confecção dos coletores e que entraram em contato com a amostra foram limpos em um banho ácido de HCl a 10% por um período de no mínimo 24 horas. Os coletores foram limpos através de lavagem com HCl 10% entre uma coleta e outra. Durante todo o período de amostragem foram seguidas as técnicas ultra-limpas descritas por Iverfeldt (1991), incluindo o uso de luvas, triplo empacotamento dos frascos contendo as amostras em sacos de polipropileno, bem como, o uso de reagentes pré-analisados.

Os resultados de Hg obtidos em *stem flow* são expressos em concentração volumétrica (ng de Hg total/L de amostra) e o fluxo é expresso em μg de Hg total/ $\text{m}^2/\text{mês}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{mês}$), obtido a partir do modelo que se segue:

$$\text{Fluxo de Hg}_{\text{total}}/\text{mês} = \left[\frac{(\sum \text{do volume precipitado nos 10 coletores em m}^3) \cdot [\mu\text{g de Hg}/\text{m}^3]}{\sum \text{DAP (m) das 10 árvores amostradas} \cdot \pi (3,14)} \right] \times \frac{\sum \text{DAP (m) de todas as árvores nos 300 m}^2 \cdot \pi (3,14)}{300 \text{ m}^2}$$

O fluxo anual acumulado foi obtido a partir da somatória dos fluxos mensais. Assim, no período de abril de 2005 a março de 2006, um total de 748 amostras, englobando as três categorias de precipitação foi analisado quanto aos níveis de Hg total.

4.2.3 - Coleta de água de subsolo

Nas duas micro-bacias foram instalados seis piezômetros paralelos entre si e perpendicularmente aos igarapés, sendo quatro piezômetros fincados na encosta e três no baixio. A linha de instalação dos piezômetros deu-se paralelamente à toposequência de amostragem dos solos.

No decorrer do experimento, no momento das coletas, só obteve-se água nos piezômetros instalados mais próximos aos igarapés, nos dois do baixio e nos dois da vertente, sendo assim os resultados foram interpretadas somente para estes dois gradientes topográficos.

As concentrações de Hg total em lençóis freáticos geralmente são encontradas em níveis traços (Aastrup & Johson, 1991; Mierle & Ingram, 1991; Lee & Iverfeldt, 1991), em vista disso, os métodos tradicionais de coleta de água subterrânea em

piezômetros, para outros tipos de análise, não se aplicam para este estudo, devido a possíveis contaminações com Hg externo. Neste sentido desenvolveu-se um Kit e um método de coleta “limpo”, no laboratório de Ecologia Aquática do INPA, específico para este tipo de coleta (Figura 6).

Cada piezômetro consistiu em um poço escavado com trado manual no chão das florestas, onde foi instalado um tubo piezométrico industrializado de PVC de 5 cm de diâmetro com ponta de porcelana com porosidade de alta entrada de ar (60 μm) e com diversos furos a 50 cm de altura da parte inferior, para permitir a entrada da água subterrânea.

O coletor consiste em um tubo de teflon conectado a um kitassato de vidro, dentro do qual é criado um vácuo com uma bomba manual, fazendo com que a água do piezômetro suba pelo tubo de teflon por capilaridade (Figura 6). As amostras coletadas (± 100 mL) foram armazenadas em garrafas de Polietileno Tereftalato (PET), as quais foram colocadas dentro de três sacos polipropileno, e congeladas até o momento da análise. Um estudo de comparação de brancos mostrou que garrafas de PET podem ser utilizadas em lugar de garrafas de teflon para análises de níveis ambientais de Hg em amostras de rios e lagos (Fadini & Jardim, 2000). As coletas foram realizadas quinzenalmente durante um ciclo anual (abril de 2005 a março de 2006). Os resultados de Hg total obtidos na água de subsolo são expressos em concentração volumétrica (ng de Hg total/L de amostra). O delineamento experimental não tinha por objetivo a verificação do fluxo de Hg total neste compartimento.

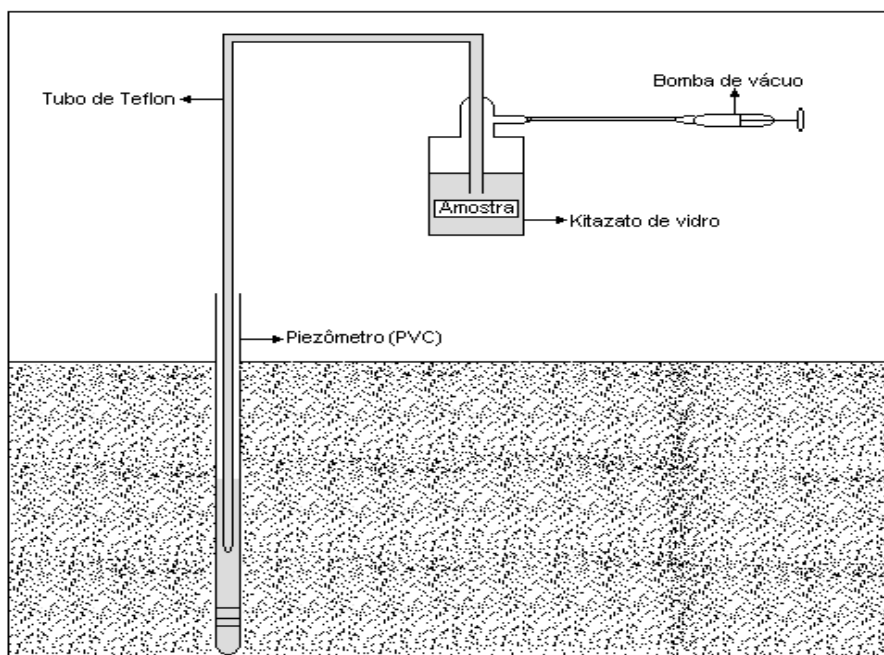


Figura 6 - Coletor a vácuo de água em piezômetros, desenvolvido no Laboratório de Ecologia Aquática. Este método tem um alcance de até 15 m de profundidade.

4.2.4- Coleta de água dos igarapés

Nas duas micro-bacias, as amostras de água não filtradas dos igarapés, foram coletadas quinzenalmente. As amostras foram coletadas no centro dos igarapés respeitando o protocolo descrito por Montgomery et al. (1995) e armazenadas em garrafas de PET envoltas em papel alumínio, com acondicionamento triplo em sacos de polietileno e congeladas até o momento da análise.

No centro dos igarapés foram tomadas medidas de pH e temperatura, com um pHmetro de campo ORION-250 A.

A cota dos igarapés foi monitorada continuamente durante todo o período de estudo, para tal nós utilizamos dois linígrafos de campo com registro automático, doados pela Agência Nacional das Águas - ANA. A velocidade da corrente e a vazão dos igarapés foram monitoradas a cada 7 dias.

Os resultados de Hg total obtidos na água superficial dos igarapés são expressos em concentração volumétrica (ng de Hg total/L de amostra). O valor da

exportação de Hg da bacia através do igarapé foi obtido a partir do produto das concentrações em ng/L, convertidas para μg de Hg/m^3 , pela vazão do igarapé em m^3/s e divididos pela área de drenagem das microbacias (m^2), expresso em μg de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{mês}$, conforme o modelo que se segue:

$$\text{Exporte de Hg}_{\text{total}} (\mu\text{g Hg}/\text{m}^2/\text{mês}) = \frac{(\text{Vazão do igarapé em } \text{m}^3/\text{s}) \cdot [\mu\text{g de Hg}/\text{m}^3]}{\text{Área da bacia de drenagem } (\text{m}^2)}$$

Para a delimitação das áreas de drenagens das microbacias em m^2 , utilizaram-se os recursos técnicos do Sistema de Informações Geográficas (SIG) Global Mapper (LLC) mediante o modelo de elevação digital gerado pelo SRTM (Shuttle Radar Topographic Missão, NASA), com uma precisão de 1m e acurácia global de 4m. O fluxo via remoção fluvial por ano (μg de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$) foi obtido através da somatória dos fluxos mensais, o qual foi confrontado com o fluxo anual depositado pelas chuvas (μg de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$) no sentido de interpretar se o balanço entre a deposição e exportação do Hg em cada bacia é positivo (bacia perdendo Hg) ou negativo (bacia retendo Hg).

4.3- Métodos de Laboratório

Todas as análises de Hg total foram realizadas no Laboratório de Biologia Ambiental da Universidade Federal do Pará – Campus de Santarém. Este laboratório possui metodologias bem estabelecidas para análises de Hg total em diversas matrizes ambientais. O referido laboratório fora montado no ano de 1994, através de um convênio de cooperação científica entre a Universidade Federal do Pará, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e a Universidade do Quebec em Montreal (UQAM) – Canadá. Atualmente o laboratório está credenciado (Gill et al.,

2002) e participa desde 1999 de dois ensaios anuais de intercalibração internacional num dos mais respeitados programas de qualidade analítica internacional de mercúrio – “*The Mercury in Hair Interlaboratory Comparison Program*”, organizado pela Divisão de Pesquisa Ambiental do Canadá tendo como laboratório chefe o *Laboratório da Saúde dos Índios e das Populações do Norte – Canadá*. Para mais detalhes do programa ver Gill et al. (2002).

Para as análises de Hg total as amostras de solo foram secas em estufa à 40° C e pesadas diariamente até atingirem massa constante, o que ocorreu entre o nono e o décimo dia, em seguida foram pesadas de 100 a 200 mg da amostra seca em tubos de ensaios, aos quais foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃, marca Merck) e 1 mL de HCl 6N (Merck). Em seguida os tubos foram aquecidos a 120° C e mantidos simultaneamente sob ventilação em blocos digestores, por um período de 6 horas. Terminada a digestão, o solubilizado foi diluído a um volume final de 30 mL. Alíquota de 200 µL foram injetadas no reator/redutor do Espectrômetro de Fluorescência Atômica a Vapor Frio (CVAFS, da sigla em inglês) contendo uma solução saturada de SnCl₂.2H₂O. No reator as formas de Hg contidas na amostra são reduzidas a Hg⁰ e carregadas através de arraste direto com gás argônio até a fotocélula detectora do elemento, e a resposta é expressa em mV, a qual é utilizada no cálculo da concentração de Hg total na amostra. Para mais detalhes do método analítico ver Pichet et al. (1999). O limite de detecção do CVAFS é de 12,8 picogramas de Hg e o limite de quantificação é de 3 mg (amostra seca).

Como forma de verificar a confiabilidade dos resultados, assim como, a precisão do método analítico, foram realizadas análises de uma amostra de padrão de referência internacional, o MESS 2, fornecido pelo *National Research Council of Canadá*, referente a um material certificado de sedimento marinho para metais

traços e outros constituintes. O valor certificado deste padrão é de $0,092 \pm 0,009$ ppm, e a média do valor obtido no decorrer das baterias de análises das amostras de solos foi de $0,085 \pm 0,004$ ($n = 10$).

A técnica de digestão analítica utilizada para as análises de Hg total em água de subsolo, de igarapé e precipitação, consistiu em adicionar persulfato de potássio a 5% (m/v) à amostra na proporção 1:1000 em tubos de ensaio de quartzo selados com parafilme com conseqüente oxidação através de exposição à luz ultravioleta, em um reator fotoquímico, por um período no mínimo de 20 a 30 minutos, ou até a água ficar totalmente transparente. Isto resultou na decomposição completa dos ácidos húmicos e fúlvicos. Em seguida alíquotas de 5mL foram reduzidas com uma solução saturada de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth) e analisadas através de arraste direto com gás argônio por CVAFS (Pichet, et al., 1999) conforme as amostras de solos.

Antes das baterias de análises de Hg total em amostras de solo e água, foram realizadas curvas de calibração no CVAFS utilizando-se padrões de calibração com concentrações de 2ppb, 5ppb e 10ppb, preparados a partir do sal HgCl_2 (Merck). O coeficiente de regressão aceitável entre estes é de \geq a 90%. As amostras de solo foram analisadas em duplicatas, e o desvio de reprodutibilidade aceitável entre estas é de 10%, sendo que as amostras em que não foram alcançadas tal precisão, as mesmas foram reanalisadas. As amostras de água foram analisadas em triplicata. Para minimizar o erro analítico, toda vidraria utilizada em campo e no laboratório, foi previamente mantida em uma solução de HCl 10% (Merck) por um período de no mínimo 24hs, e depois lavada com água destilada-deionizada e água Milli-Q[®], e então secadas em estufa à temperatura de 300°C, com exceção daquelas com função volumétrica.

4.4- Métodos estatísticos

Foram utilizadas análises de variância (ANOVA) (Zar, 1984) para:

- comparar os estoques de Hg total nos horizontes de solos entre as duas micro bacias;
- verificar as diferenças espaciais de Hg total na água de subsolo da vertente, baixo e igarapé, intra e entre bacias.

Análise de correlação de Pearson foi utilizada para verificar as inter-relações entre as concentrações de Hg total na água superficial dos igarapés com as variáveis limnológicas (Zar, 1984). Análise de regressão foi usada para verificar o grau de influência da vazão dos igarapés sobre os níveis de Hg total na água dos mesmos. Todas as análises estatísticas foram efetuadas com o auxílio do *Software Statistica 6.0*[®].

5- RESULTADOS

5.1 - Razão granulométrica dos solos nas duas microbacias

As duas microbacias estudadas apresentaram diferença significativa quanto a razão granulométrica dos seus solos (ANOVA $F_{1, 176} = 131,75$, $p=0,0000$), ou seja, da superfície até a um metro de profundidade as porcentagens da fração fina, independente de compartimento, para a reserva Ducke e Campina respectivamente foram 8% e 2%, e para a fração grossa de 92% e 98%. Destacando-se assim o solo da Reserva Ducke com um conteúdo 6% mais elevado de matéria fina em relação ao solo da Reserva da Campina.

Independente de profundidade, observou-se diferença significativa quanto às porcentagens granulométricas, com interação entre reserva e compartimento ($F_{2, 176} = 25,182$, $p = 0,0000$), ou seja, nos solos da Reserva Ducke os níveis da fração fina em detrimento à fração grossa diminuem ao longo da topossequência no sentido Plato → Vertente → Baixo, sendo que o inverso ocorre na área da Reserva da Campina (Tabela 1 e 2). Este padrão de gradiente de distribuição granulométrica em latossolos situados em declives é bastante documentado na região (Lucas, 1984; Bravard & Righi, 1989; Dubroeuq & Volkoff, 1998).

Conforme mostram as Figuras 7 e 8, a distribuição granulométrica em relação à profundidade também não é uniforme da superfície dos solos a até a um metro de profundidade entre as duas áreas.

Tabela 1: Razão granulométrica e concentrações de Hg total nos solos da microbacia da Reserva Ducke, por gradiente topográfico e profundidade.

Profundidade (cm)	PLATÔ				VERTENTE				BAIXIO			
	Granulometria		Hg em ng/g		Granulometria		Hg em ng/g		Granulometria		Hg em ng/g	
	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa
0-1	97,7	2,3	169	49	98,5	1,5	288	80	97,4	2,6	228	37
1-2	95,1	4,9	199	32	99,3	0,7	257	76	94,0	6,0	254	35
2-3	94,7	5,3	265	36	99,0	1,0	162	75	93,9	6,1	341	47
3-4	92,1	7,9	277	33	98,6	1,4	191	69	94,8	5,2	293	33
4-5	93,2	6,8	225	37	99,2	0,8	314	60	94,9	5,1	363	86
9-10	92,0	8,1	345	50	98,2	1,8	239	48	93,2	6,8	340	116
14-15	93,5	6,5	380	74	96,5	3,5	446	58	94,3	5,7	369	52
19-20	83,4	16,6	367	133	92,6	7,4	496	69	96,1	3,9	355	42
24-25	86,7	13,3	386	125	88,6	11,4	470	106	97,7	2,3	568	62
39-40	85,9	14,1	286	70	86,5	13,5	466	99	96,7	3,3	408	77
49-50	85,7	14,3	253	85	87,5	12,5	422	59	95,6	4,4	500	91
59-60	83,4	16,6	481	453	87,7	12,3	410	63	93,4	6,6	371	66
69-70	86,5	13,5	235	56	86,4	13,6	359	93	91,1	8,9	415	64
79-80	86,0	14,0	366	129	86,8	13,2	339	96	91,7	8,3	345	45
89-90	86,8	13,2	341	107	88,1	11,9	366	89	91,2	8,8	370	56
99-100	85,2	14,8	341	111	88,5	11,5	375	166	94,8	5,2	356	57
Média	89	11	307	99	93	7	350	82	94	6	367	60

Tabela 2: Razão granulométrica e concentrações de Hg total nos solos da microbacia da Reserva da Campina, por gradiente topográfico e profundidade.

Profundidade (cm)	PLATÔ				VERTENTE				BAIXIO			
	Granulometria		Hg em ng.g ⁻¹		Granulometria		Hg em ng.g ⁻¹		Granulometria		Hg em ng.g ⁻¹	
	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa	% da fração grossa	% da fração fina	Fração fina	Fração grossa
0-1	98,2	1,9	289	169	97,3	2,7	173	122	95,6	4,4	296	91
1-2	97,6	2,4	257	114	97,3	2,7	158	124	94,7	5,3	254	65
2-3	98,7	1,3	372	126	97,8	2,2	195	170	93,4	6,6	308	59
3-4	97,5	2,5	278	81	95,8	4,2	191	74	92,8	7,2	268	52
4-5	97,7	2,3	296	65	95,9	4,1	220	196	94,5	5,5	301	81
9-10	99,3	0,7	317	40	97,6	2,4	199	45	94,3	5,7	268	118
14-15	99,2	0,8	71	51	98,3	1,7	131	23	96,6	3,4	329	76
19-20	99,4	0,6	243	99	97,4	2,6	179	34	97,3	2,7	297	78
24-25	99,3	0,7	28	17	96,9	3,1	110	4	98,1	1,9	410	81
29-30	99,2	0,8	125	107	98,0	2,0	69	30	98,2	1,8	578	81
39-40	99,4	0,6	170	66	97,8	2,2	225	175	97,1	2,9	722	136
49-50	98,9	1,1	88	59	98,7	1,3	90	73	96,5	3,5	691	61
59-60	99,4	0,6	51	89	99,3	0,7	59	48	-	-	-	-
69-70	99,1	0,9	133	112	99,1	0,9	78	35	-	-	-	-
79-80	99,9	0,1	142	112	98,7	1,3	86	43	-	-	-	-
89-90	99,2	0,8	123	42	98,9	1,1	50	3	-	-	-	-
99-100	98,8	1,2	171	81	99,5	0,5	72	54	-	-	-	-
Média	99	1	186	84	98	2	134	74	96	4	394	82

- = ausência de análise devido o perfil ter atingido a água de subsolo

Na reserva Ducke o conteúdo de grãos finos aumenta proporcionalmente em função da profundidade, enquanto na reserva da Campina esta relação é inversa. Nos baixios, próximos aos igarapés, esta relação é menos intensa, não sendo significativa na reserva Ducke e discreta em relação ao platô e a vertente na Campina.

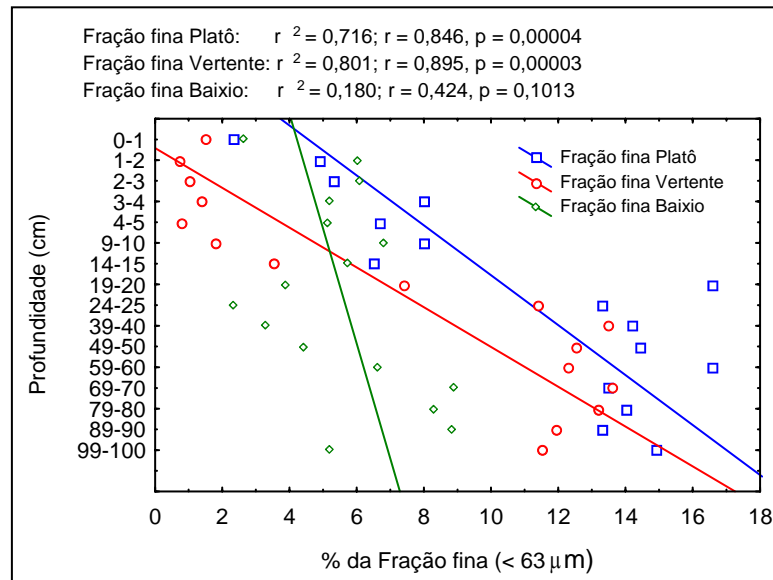


Figura 7: Distribuição granulométrica em função da profundidade para os solos da Reserva Ducke.

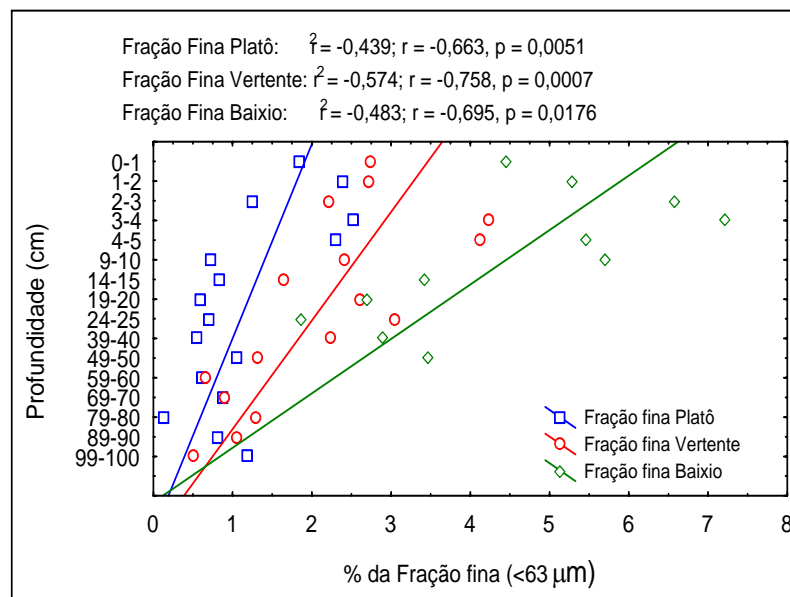


Figura 8: Distribuição granulométrica função da profundidade para os solos da Campina.

5.2 – Concentrações de Hg total (ng/g) nos solos das duas microbacias e sua relação com a razão granulométrica, gradiente topográfico e profundidade.

Quanto aos níveis de mercúrio, obteve-se diferença significativa entre os solos das duas microbacias. Os latossolos da Reserva Ducke são bem mais concentrados em Hg total que os podzóis da Campina.

Independente de compartimento, profundidade e razão granulométrica os latossolos da Ducke apresentaram em média 211 ± 153 ng/g e os podzóis da Campina 156 ± 143 ng/g ($F_{1, 176} = 12,481$, $p=0,00053$). A análise destes resultados, em função da granulometria, independentemente de reserva e compartimento topográfico, evidenciaram que a fração fina de solo é 2,5 vezes significativamente mais concentrada em mercúrio que a fração grossa ($F_{1, 176} = 258,87$, $p=0,0000$), com valores médios respectivamente de 287 ± 144 e 82 ± 57 ng/g.

Separando-se os valores por reserva, a fração fina nitidamente mostrou-se mais elevada nas duas áreas, com destaque para a reserva Ducke, com os seguintes teores da fração fina e grossa respectivamente de 342 ± 91 e 80 ± 63 ng/g, assim como, para a Reserva da Campina, de 230 ± 167 e 83 ± 52 ng/g. Assim a fração fina dos latossolos da Reserva Ducke é 4,3 vezes mais rica em mercúrio que a fração grossa, enquanto que para os podzóis da Campina este fator decai para 2,8 vezes. Neste sentido, através do teste de Tukey identificou-se que a diferença geral, quanto aos níveis de mercúrio, observada entre os solos das duas microbacias é válida somente para a fração fina.

Independente de reserva e granulometria, observou-se diferença significativa, quanto aos níveis de mercúrio no que diz respeito ao gradiente topográfico ($F_{2, 176} = 8,4533$, $p=0,00031$). O compartimento Baixio (224 ± 180 ng/g) apresentou níveis de mercúrio significativamente mais elevado do que a Vertente (158 ± 130 ng/g) e o

Platô (176 ± 136 ng/g). O teste de Tuckey não evidenciou diferença significativa entre a vertente e o platô.

Observou-se interação significativa quanto aos níveis de Hg total entre reserva, granulometria e compartimento topográfico ($F_{2, 176} = 5,3096$, $p = 0,00577$). Conforme mostra a Figura 9, os níveis de mercúrio nas duas reservas geralmente foram mais elevados nos baixios e, nestes, as maiores concentrações encontradas na fração fina ($< 63 \mu\text{m}$).

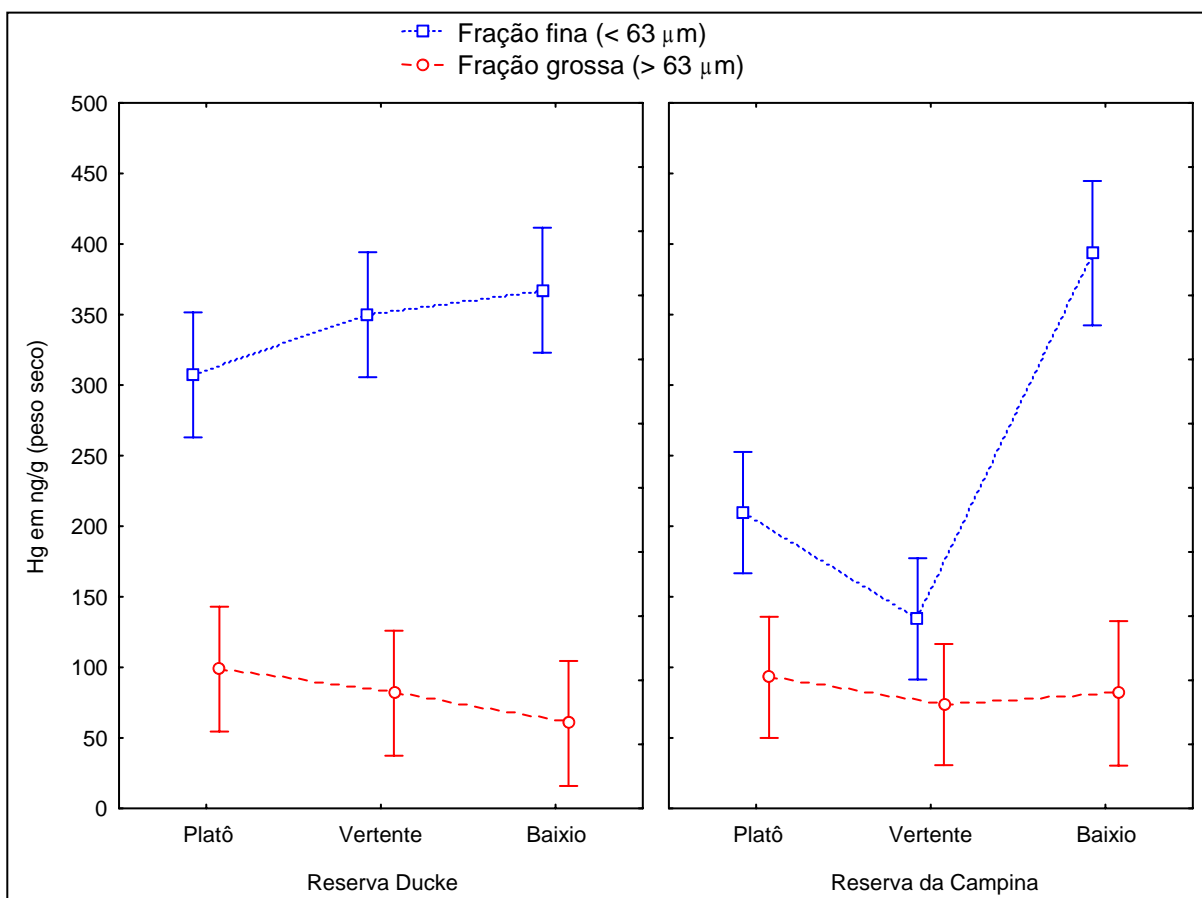


Figura 9: Níveis de Hg total nos solos por reserva, granulometria e compartimento topográfico.

As concentrações de mercúrio também não apresentaram-se de forma homogênea em função da profundidade dos perfis de solo (Figura 10 e Tabela 3). Como a fração fina de solo foi a que apresentou as maiores cargas de mercúrio, esta foi utilizada para analisar-se a distribuição do Hg total da superfície a até 1 metro.

Nos três gradientes topográficos (Platô, Vertente e Baixo) da Reserva Ducke, os horizontes de solo apresentaram um enriquecimento em mercúrio (ng de Hg_{total}/g de solo) evidente a partir do décimo quinto centímetro de profundidade. Este enriquecimento pareceu estar diretamente relacionado com o aumento na proporção da fração fina de solo a partir deste intervalo (Figuras 10 A e B).

Para a Reserva da Campina este padrão se repetiu somente no baixo, sendo que o platô e a vertente apresentaram um padrão inverso com concentrações de mercúrio levemente mais elevadas nos primeiros quinze centímetros de profundidade, também, aparentemente correlacionado com os maiores valores de matéria fina nestas camadas (Figuras 10 C e D).

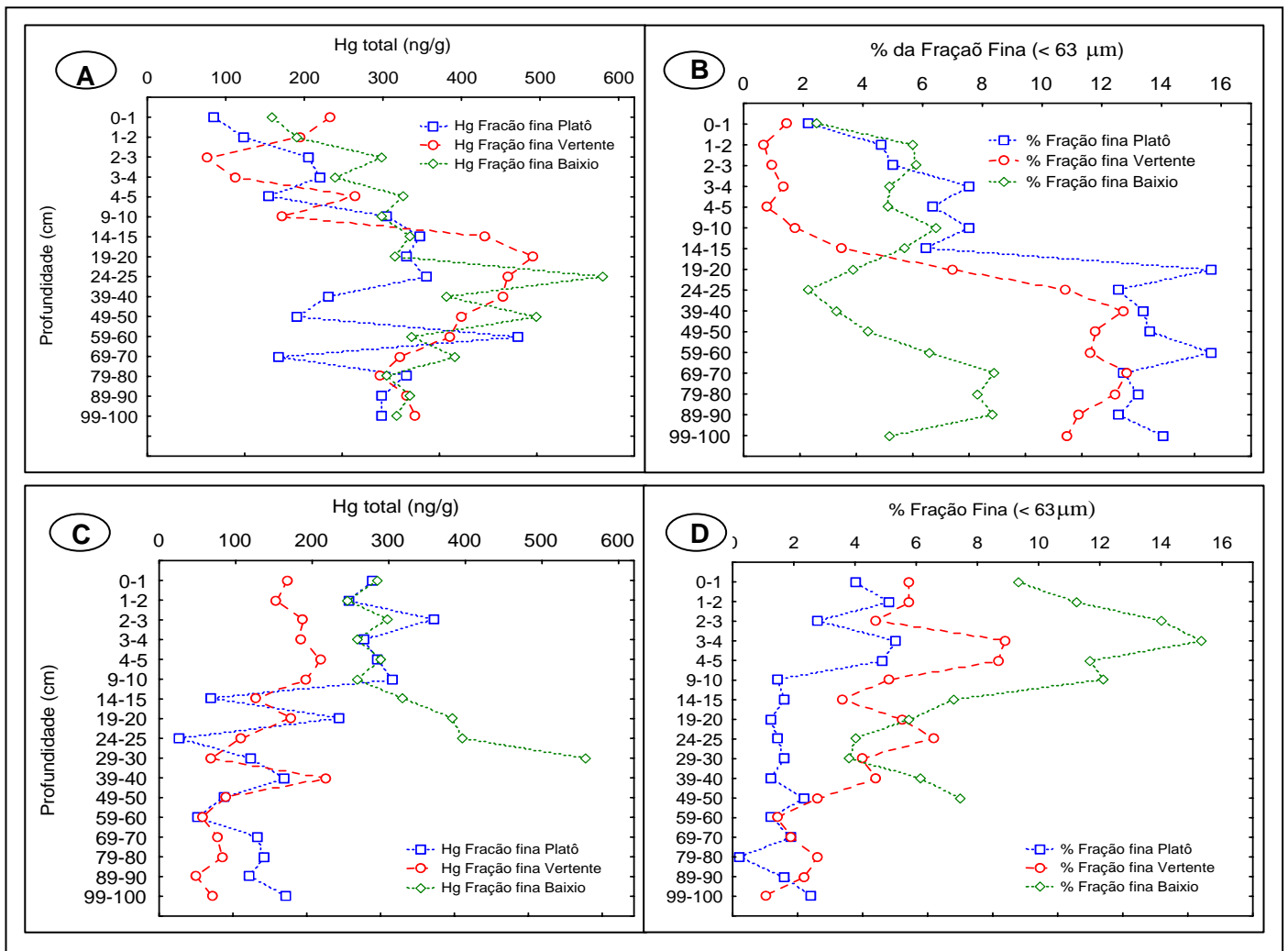


Figura 10: A) Concentrações de Hg total e B) porcentagem da fração fina de solo em função da profundidade na Reserva Ducke. C) Concentrações de Hg total e D) porcentagem da fração fina de solo em função da profundidade na Reserva da Campina.

Tabela 3: Concentrações médias de Hg total (ng/g, fração < 63 μm) para os intervalos de 0 - 15 cm de profundidade e 19 - 100 cm, por microbacia e gradiente topográfico.

Centímetros	RESERVA DUCKE			RESERVA DA CAMPINA		
	Hg total em ng/g			Hg total em ng/g		
	Platô	Vertente	Baixo	Platô	Vertente	Baixo
0 - 15	266 ± 76	271 ± 93	313 ± 55	269 ± 94	181 ± 30	313 ± 27
19 - 100	339 ± 75	411 ± 56	410 ± 76	127 ± 62	102 ± 56	410 ± 152

5.2.1 – Estoques de Hg total nos solos das duas microbacias

Em função de limitação na metodologia de coleta utilizada calcularam-se os estoques de Hg total somente nos primeiros 30 cm superficiais dos solos. As concentrações somadas de mercúrio total das duas frações granulométricas, as cargas centimétricas, os estoques integrados de Hg total em mg/m² e a densidade seca dos solos para cada reserva, por compartimento e intervalo de profundidade são apresentados na Tabela 4. Estes dados foram importantes para interpretar as estimativas de fluxo de Hg total pelos dois igarapés drenando os dois tipos de solos investigados e a contribuição das suas bacias de drenagens para exportação de mercúrio.

No interior de cada microbacia não foram observadas diferenças significativas quanto aos estoques integrados de Hg total entre o platô, a vertente e o baixio (Tabela 4). Porém, os estoques de Hg total integrados para os 30 primeiros centímetros superficiais da vertente da microbacia da Campina (12 mg/m²) foram os mais baixos de todos, diferenciando-se significativamente dos estoques dos três compartimentos espaciais de solo da microbacia da reserva Ducke ($F_{2, 50} = 3,3156$, $p = 0,0444$), mas não dos outros compartimentos de sua própria bacia.

A densidade seca dos solos não se diferenciou significativamente nos espaços internos de cada bacia e nem entre as mesmas. No entanto, como foram observadas variações nas concentrações de Hg total em ng/g (ver seção 5.2) em função da profundidade, principalmente nos três compartimentos da reserva Ducke e no baixio da campina, plotou-se os estoques de Hg total (mg/m²/cm) contra a densidade seca dos solos (g/cm³) em função da profundidade, para cada compartimento de cada microbacia (Figuras 11 e 12). Assim, ficou melhor evidenciada a tendência observada durante a seção 5.2, ou seja, tanto as

concentrações de Hg total tendem a aumentar com a profundidade, positivamente correlacionadas com a densidade do solo quanto esta relação é potencializada nos solos úmidos dos baixios próximos às margens dos igarapés, nas duas microbacias (Figuras 11 e 12).

Comparando os estoques totais de Hg total, independente de compartimento topográfico, para os primeiros 30 centímetros superficiais de solo entre as duas microbacias, notou-se que o estoque nos latossolos da microbacia da reserva Ducke (23 mg/m^2) é 1,3 vezes superior a aquele dos podzóis da microbacia da Campina (18 mg/m^2).

Tabela 4: Resultados de densidade seca (Dens. – g/cm³), concentrações de Hg total em ng/g, estoques de Hg total (mg/m²/cm) e estoques integrados (Σ mg/m²) para os primeiros 30 centímetros superficiais de solo por bacia e compartimento topográfico.

cm	RESERVA DA DUCKE									RESERVA DA CAMPINA								
	Platô			Vertente			Baixio			Platô			Vertente			Baixio		
	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²	Dens. g/cm ³	Hg ng/g	Hg mg/m ²
0-1	0,096	218	1,2	0,020	368	0,4	0,025	265	0,4	0,020	458	0,5	0,020	295	0,3	0,08	387	1,7
1-2	0,124	231	1,6	0,136	333	2,6	0,105	289	1,7	0,078	371	1,7	0,05	282	0,8	0,11	319	2
2-3	0,139	301	2,4	0,156	237	2,1	0,127	288	2,1	0,115	498	3,2	0,045	365	0,9	0,098	367	2
3-4	0,160	309	2,8	0,160	260	2,3	0,121	326	2,2	0,127	359	2,6	0,073	265	1,1	0,121	320	2,2
4-5	0,129	262	1,9	0,142	373	3	0,129	449	3,3	0,139	361	2,8	0,099	416	2,3	0,119	382	2,6
9-10	0,147	395	3,3	0,166	287	2,7	0,135	456	3,5	0,17	357	3,4	0,1	244	1,4	0,113	386	2,5
14-15	0,141	454	3,6	0,158	504	4,5	0,115	421	2,7	0,155	122	1,1	0,155	154	1,4	0,138	405	3,2
19-20	0,123	500	3,5	0,120	565	3,8	0,107	397	2,4	0,129	342	2,5	0,16	213	1,9	0,13	475	3,5
24-25	0,117	510	3,4	0,165	576	5,4	-	-	-	0,152	45	0,4	0,136	114	0,9	0,133	491	3,7
29-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,162	232	2,1	0,164	99	0,9	-	-	-
Média	0,131	353		0,136	389		0,108	391		0,125	315		0,100	245		0,116	392	
Σ QHg (mg/m²)			24			27			18			20			12			23

- ausência de análise, Dens. = densidade

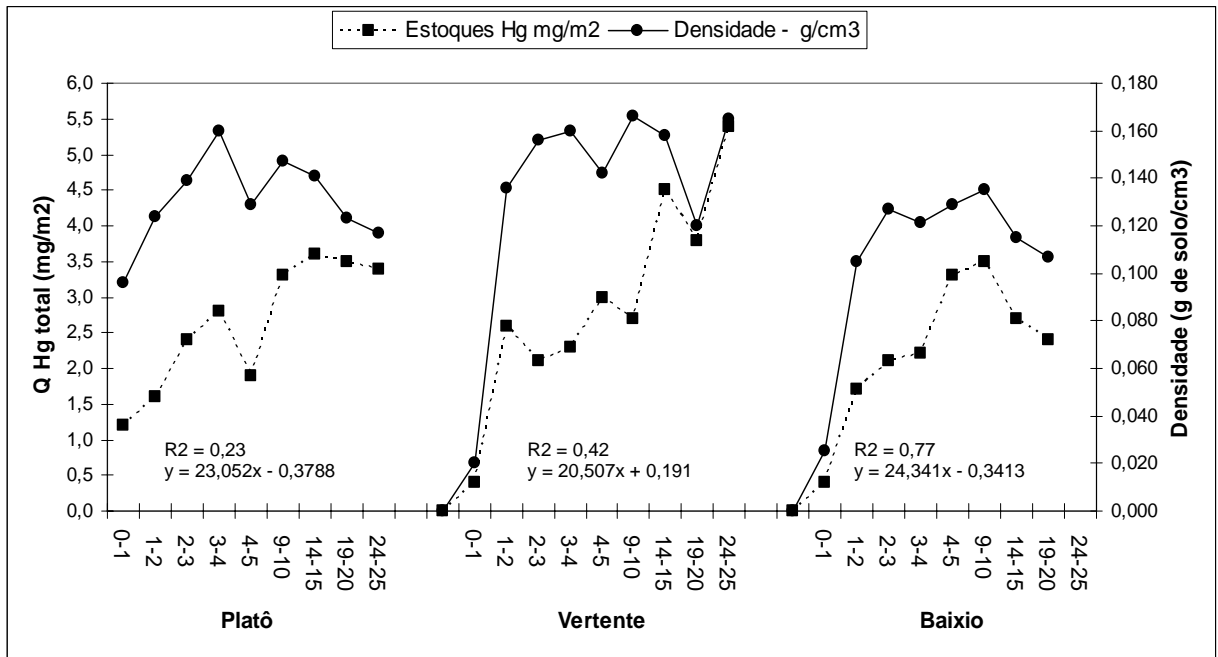


Figura 11: Perfis relacionando densidade seca e estoques de Hg total (Q Hg mg/m²/cm) nos solos da Reserva Ducke.

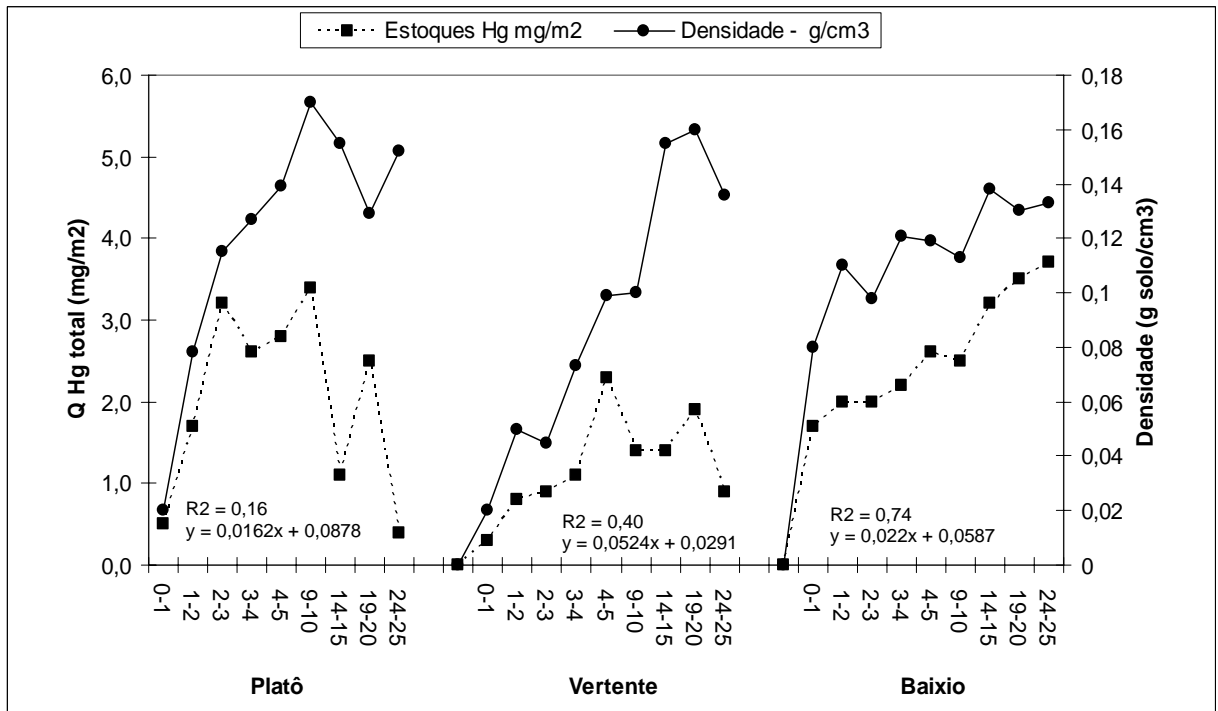


Figura 12: Perfis relacionando densidade seca e estoques de Hg total (Q Hg mg/m²/cm) nos solos da Reserva da Campina.

5.3 - Precipitação e interceptação nas duas microbacias

A precipitação em estudos hidrológicos comparativos que envolvam microbacias experimentais não pareadas, é um dos fatores mais limitantes devido a sua natureza heterogênea no tempo e no espaço. Portanto, é importante caracterizar as diferenças e semelhanças no regime de precipitação das microbacias que estão sendo comparadas com o intuito de tentar minimizar ou compreender a influência do clima, o qual pode afetar todo o restante da análise.

Dessa forma, não houve diferença significativa quanto ao volume total precipitado entre as duas microbacias ao longo do período analisado ($F_{1, 24} = 0,00266$; $p = 0,95930$) (Figura 13). Entretanto, não necessariamente os eventos de chuva coincidiram, uma vez que as bacias distam uma da outra cerca de 39,2 Km.

Os meses que apresentaram os menores volumes de precipitação foram junho, julho, agosto, setembro e outubro de 2005, enquanto que abril, maio, novembro e dezembro de 2005, bem como, janeiro, fevereiro e março de 2006 se destacaram com os eventos de maior intensidade pluviométrica ($F_{11, 24} = 2,6645$, $p = 0,02166$). As maiores diferenças na precipitação entre as duas microbacias foram observadas em março, abril, maio e setembro de 2005 e março de 2006 (Figura 13).

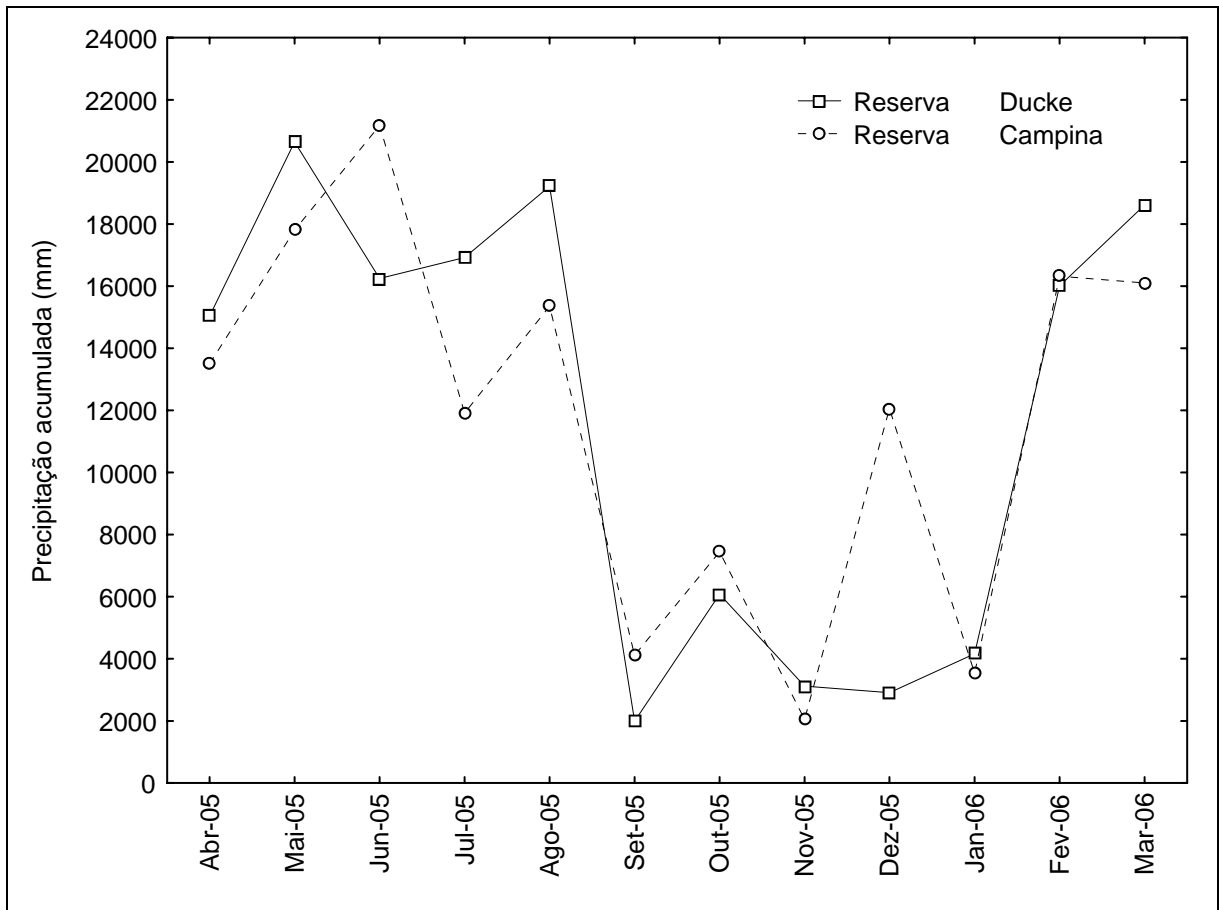


Figura 13: Comparação das variações sazonais da precipitação acumulada para as microbacias da Reserva Ducke e Campina.

A interceptação pluviométrica nas duas microbacias foi determinada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$I = PA - (ET + PI),$$

onde,

I = perda de água interceptada pelo dossel e evaporada para a atmosfera

PA = precipitação aberta acima da floresta

ET = *stem flow*

PI = *leaf drip* ou precipitação interna

A precipitação aberta e a *leaf drip* foram medidas em milímetros (mm). A *stem flow* foi medida somente qualitativamente (volume acumulado em mL/15 dias) para obter-se a concentração de mercúrio neste compartimento.

Assim, para se quantificar a precipitação efetiva, utilizou-se os dados de precipitação aberta e *leaf drip* obtidos neste trabalho nas duas reservas, para o período de abril de 2005 a março de 2006, e para a *stem flow* considerou-se o resultado obtido por Franken et al. (1984) fornecido em seu trabalho sobre a hidrologia da área de drenagem em igarapés de floretas na Amazônia-Central. O referido autor estudou a hidrografia de uma bacia modelo (rio Tarumã-Açú) localizada a aproximadamente 80 km de Manaus e obteve uma porcentagem de interceptação para *stem flow* de 0,3%.

Diferenças significativas não foram observadas quanto à precipitação aberta e *leaf drip* entre as duas reservas ($F_{1, 44} = 0,00033$; $p = 0,98570$) e nem entre os dois compartimentos ($F_{1, 44} = 1,0081$; $p = 0,32086$).

A floresta da Reserva Ducke apresentou cerca de 13% de interceptação e a floresta da Campina 18% (Tabelas 5 e 6).

Tabela 5: Subdivisão de precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* na microbacia da Reserva Ducke. Dados acumulados para 15 dias.

RESERVA DUCKE	(mm)	(%)
Precipitação Aberta	12570	100
<i>Leaf drip</i>	10921	86,9
<i>Stemflow</i>	38	*0,3
Precipitação efetiva	10959	87,2
Interceptação	1611	13

* Franken et al (1981)

Tabela 6: Subdivisão de precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* na microbacia da Reserva da Campina. Dados acumulados para 15 dias.

RESERVA DA CAMPINA	(mm)	(%)
Precipitação Aberta	12970	100
<i>Leaf drip</i>	10593	81,7
<i>Stemflow</i>	38	*0,3
Precipitação efetiva	10631	82
Interceptação	2339	18

* Franken et al (1981)

Os valores de precipitação acumulados por microbacia, mês e compartimento são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de precipitação (mm) acumulados por microbacia por mês e compartimento.

	RESERVA DUCKE			RESERVA DA CAMPINA		
	Precipitação Aberta	<i>Leaf drip</i>	<i>*Stem flow</i>	Precipitação Aberta	<i>Leaf drip</i>	<i>*Stem flow</i>
abr/05	18079	15769	54	13456	10372	40
mai/05	20716	17717	62	13456	17249	40
jun/05	2043	1938	6	4783	3451	14
jul/05	5951	6202	18	7910	6979	24
ago/05	4001	2238	12	2759	1331	8
set/05	3107	2712	9	13305	10819	40
out/05	4368	3955	13	3814	3260	11
nov/05	15969	16056	48	16761	15882	50
dez/05	20169	17054	61	16460	15755	49
jan/06	16666	13402	50	14256	12743	43
fev/06	22316	18974	67	22316	13296	67
mar/06	17457	15033	52	26366	15984	79
Média	12570	10921	38	12970	10593	39

* Obtido a partir dos 0,3% descrito por Franken *et al* (1981) em relação à precipitação aberta.

5.4 - Concentrações volumétricas de Hg total em precipitação aberta e *throughfall* (*leaf drip* e *stemflow*) nas duas microbacias.

A qualidade da precipitação que cai sobre as florestas úmidas da Amazônia é alterada durante uma breve, porém importante interação com a superfície das plantas, resultando em uma transferência adicional de material mineral para o chão da floresta (Forti & Moreira-Nordemann, 1991).

Além de nutrientes a *throughfall* também pode carrear em seu percurso através das plantas até ao solo, poluentes dissolvidos e particulados lavados da poeira atmosférica (Jordam & Heuveloop, 1981; Jordam, 1992).

Assim, no período de abril de 2005 a março de 2006, um total de 748 amostras, englobando as três categorias de precipitação foi analisado quanto aos níveis de Hg total. As concentrações médias acumuladas mensalmente, são apresentadas na tabela 8, por microbacia e categoria de precipitação.

5.4.1 – Hg total em Precipitação Aberta

As concentrações médias de Hg total encontradas na precipitação aberta para as microbacias da reserva Ducke e da Campina foram respectivamente, 24 ng/L e 15 ng/L (Tabela 8). A análise de variância não evidenciou diferença significativa para estes valores entre as duas reservas, evidenciando assim uma distribuição homogênea dos teores de Hg total na precipitação úmida na atmosfera que envolve as duas áreas.

De acordo com os dados de precipitação aberta (mm) para o período (Figura 13), os meses de junho, julho, agosto, setembro e outubro de 2005 foram os que

apresentaram os menores índices de pluviometria e os meses de novembro de 2005 a março de 2006 se destacaram com as maiores intensidades.

Tabela 8: Concentrações de Hg total (ng/L) depositadas por microbacia, mês e compartimento.

	RESERVA DUCKE						RESERVA DA CAMPINA					
	Precipitação Aberta		<i>Leaf drip</i>		<i>Stem flow</i>		Precipitação Aberta		<i>Leaf drip</i>		<i>Stem flow</i>	
	Hg total ng/L		Hg total ng/L		Hg total ng/L		Hg total ng/L		Hg total ng/L		Hg total ng/L	
Abr/05	10,3	n=1	7,7 ± 1	n=6	7,5 ± 2	n=10	10,6	n=1	13,5 ± 4	n=6	10,6 ± 6	n=10
Mai/05	18,3 ± 6	n=2	9,2 ± 2	n=12	8,9 ± 2	n=20	22,5 ± 12	n=2	7,5 ± 3	n=12	9,7 ± 2	n=20
Jun/05	33,7 ± 31	n=2	40,9 ± 20	n=12	53,4 ± 38	n=20	9,5 ± 6	n=2	8,8 ± 8	n=12	21 ± 12	n=20
Jul/05	62 ± 77	n=2	64,7 ± 28	n=12	183 ± 226	n=20	22 ± 7	n=2	6,0 ± 1	n=12	18 ± 16	n=20
Ago/05	78,7 ± 88	n=2	304,1 ± 337	n=12	338,6 ± 401	n=20	41,2 ± 36	n=2	56,3 ± 28	n=12	240 ± 203	n=20
Set/05	14,3 ± 2	n=2	7,30 ± 1	n=12	95,7 ± 219	n=20	10 ± 2	n=2	7,4 ± 2	n=12	9 ± 2	n=20
Out/05	14,6 ± 2	n=2	8,3 ± 2	n=12	11,1 ± 5	n=20	13,3 ± 8	n=2	9,1 ± 1	n=12	18 ± 10	n=20
Nov/05	12,3 ± 6	n=2	11,8 ± 2	n=12	8,8 ± 2	n=20	13,4 ± 6	n=2	9,7 ± 3	n=12	12 ± 3	n=20
Dez/05	9,2 ± 1	n=2	10,1 ± 1	n=12	10,4 ± 2	n=20	5,8 ± 1	n=2	7,1 ± 2	n=12	9 ± 2	n=20
Jan/06	11,3 ± 0,4	n=2	11,5 ± 1	n=12	12,8 ± 4	n=20	9,15 ± 5	n=2	14,9 ± 5	n=12	14 ± 4	n=20
Fev/06	11,6	n=1	10,1 ± 1	n=6	11,9 ± 2	n=10	11,6 ± 4	n=1	11,0 ± 6	n=6	11 ± 5	n=10
Mar/06	11,1 ± 3	n=2	10,1 ± 2	n=12	10,5 ± 2	n=20	17 ± 8	n=2	13,2 ± 4	n=12	20 ± 9	n=20
Média	24	n=22	41	n= 132	63	n=220	15	n=22	14	n= 132	33	n=220

pluviométricas. Sendo assim agrupou-se aquele primeiro grupo de meses categorizando-o como “Período de estiagem” e o segundo grupo como “Período chuvoso”.

Assim, investigaram-se possíveis variações nas concentrações volumétricas de Hg total na precipitação aberta, por mês e por estação, independente de reserva, sendo que não foram observadas diferenças significativas entre os meses individuais, mas sim quando agrupados em estações ($F_{1, 40} = 4,7970$, $p=,03440$), sendo 32 ng/L a concentração média para o período de estiagem e 13 ng/L para o período chuvoso (Figura 14).

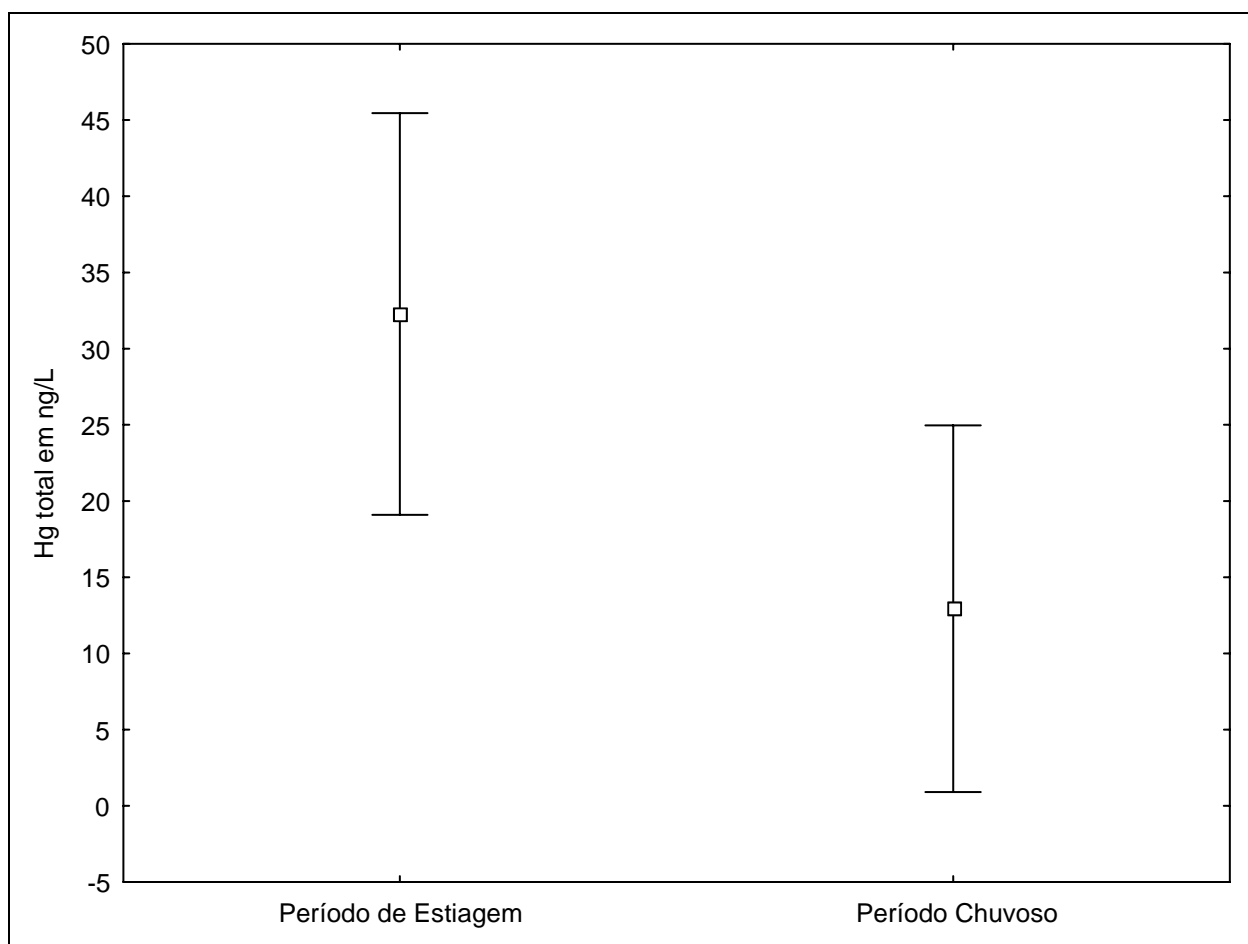


Figura 14: Diferença nas concentrações de Hg total em precipitação aberta para o período de abril de 2005 a março de 2006.

5.4.2– Hg total em *Leaf drip*

É comum a ocorrência de variações nas concentrações de Hg total entre coletores de *throughfall* de áreas florestadas em função da lixiviação de resíduos da precipitação seca. A este respeito, as variações encontradas entre as duplicatas de coletores no decorrer do experimento não ultrapassaram 5%.

Em nenhuma das duas microbacias as concentrações de Hg total apresentaram diferenças significativas em função do gradiente topográfico, ou seja, a água que respinga pelas folhas das árvores do platô não varia em direção às margens dos igarapés.

Enquanto, as concentrações de Hg total não foram significativamente diferentes para a precipitação aberta entre as duas microbacias, as concentrações na *leaf drip* variaram e o foram, sendo 41 ± 121 ng/L para a reserva Ducke e 14 ± 16 ng/L para a Campina (Tabela 8).

Quanto às concentrações em função dos meses, independente de microbacia, os níveis de Hg total aumentaram nas amostras a partir de junho de 2005, mantendo-se esta tendência em julho, culminando no mês de agosto com uma elevada concentração de mercúrio de 180 ng/L, sendo o único mês que se diferenciou significativamente com relação aos demais ($F_{11, 72} = 6,4209$, $p=0,00000$).

Observou-se interação entre as microbacias e os meses, sendo as concentrações ao longo dos meses, geralmente mais elevadas na microbacia da Reserva Ducke e com destaque para o mês de agosto nas duas microbacias ($F_{11, 72} = 3,4846$, $p=0,00062$) (Figura 15).

Agrupando-se os meses por período chuvoso e de estiagem, assim como, o fez-se para a precipitação aberta, os níveis de mercúrio volumétricos em *leaf drip*, também foram mais elevados no período de estiagem nas duas microbacias e com

destaque para a Reserva Ducke ($F_{1, 132} = 5,9535$, $p = 0,01601$). As concentrações médias para a microbacia da Reserva Ducke, respectivamente para os períodos de estiagem e chuvoso foram 85 ± 181 ng/L e 10 ± 2 ng/L e para a Campina de 18 ± 23 ng/L e 11 ± 5 ng/L.

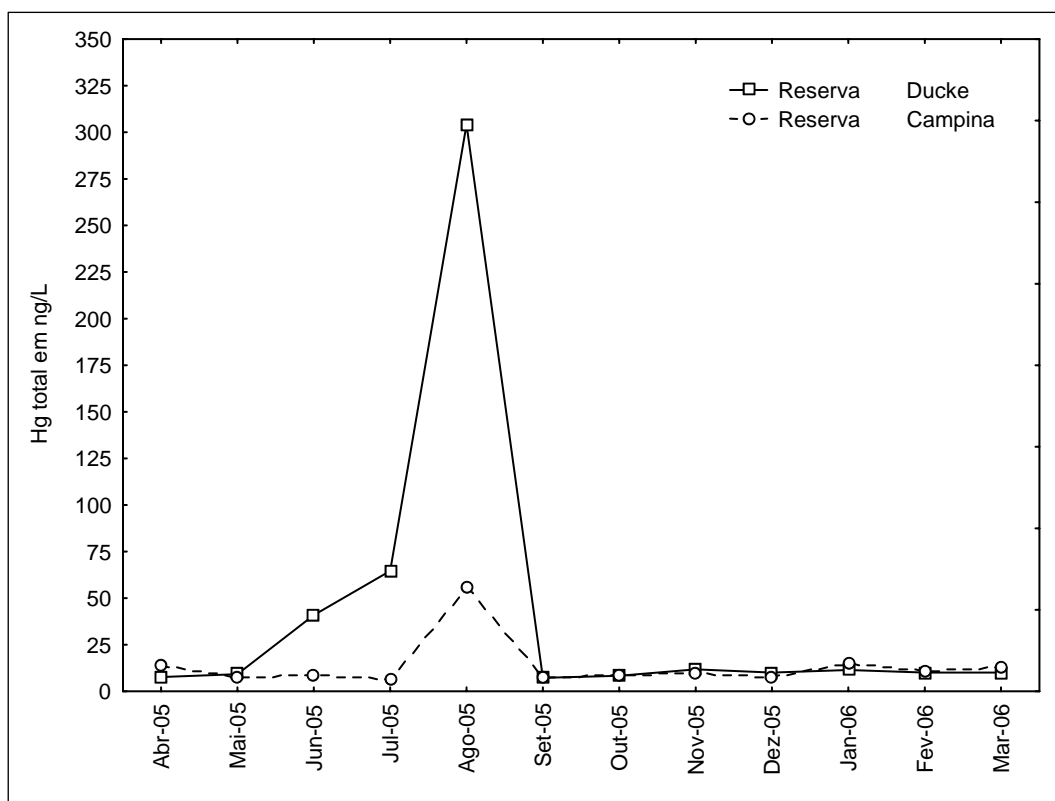


Figura 15: Variação sazonal nos níveis de Hg total em *leaf drip* para as duas microbacias. Note as concentrações mais elevadas na reserva Ducke e no mês de agosto nas duas bacias.

5.4.3 – Hg total em *Stem flow*

A quantidade de água e de elementos presentes nela, envolvidos na *leaf drip* e no escoamento pelo tronco é variável, e dependem de fatores relacionados tanto com a vegetação quanto com as condições climáticas nas quais a floresta está inserida (Leopoldo & Conte, 1985).

Não são muitas as informações sobre a repartição das chuvas e de elementos químicos nos diferentes tipos de vegetação da Amazônia. Fatores experimentais podem influenciar os resultados encontrados nos estudos destes processos (Castro et al., 1983 *in* Arcova et al., 2003).

O diâmetro a altura do peito (DAP) das árvores utilizadas no estudo dos níveis de Hg total na água da chuva proveniente de escoamento pelos troncos (*stem flow*), não influenciou significativamente na magnitude das variações dos teores de Hg total, neste compartimento, em ambas as microbacias.

As concentrações médias de Hg total, para os doze meses de estudo, na *stem flow*, foram significativamente diferentes entre as duas microbacias ($F_{11, 216} = 10,315$, $p=0,00000$), sendo na ordem de 63 ± 171 ng/L para a reserva Ducke e de 33 ± 84 ng/L para a Campina.

Ainda para a *stem flow* a análise em função dos meses, independente de reserva, acompanhou o mesmo padrão observado na *leaf drip*; só que com concentrações ainda mais elevadas; com um aumento dos níveis de Hg total a partir de junho de 2005, mantendo-se esta tendência em julho e atingindo o nível máximo no mês de agosto, média de 289 ng/L. Neste compartimento, agosto também foi o único mês que se diferenciou significativamente em relação aos outros ($F_{11, 72} = 6,4209$, $p=0,00000$). Foi observado que não houve interação entre reserva e meses, ou seja, na Reserva Dukce os níveis de Hg aumentaram acentuadamente a partir de junho, atingindo o máximo em agosto, sendo que na campina este aumento nos meses que antecederam agosto foi discreto (Figura 16) e irregular nos demais.

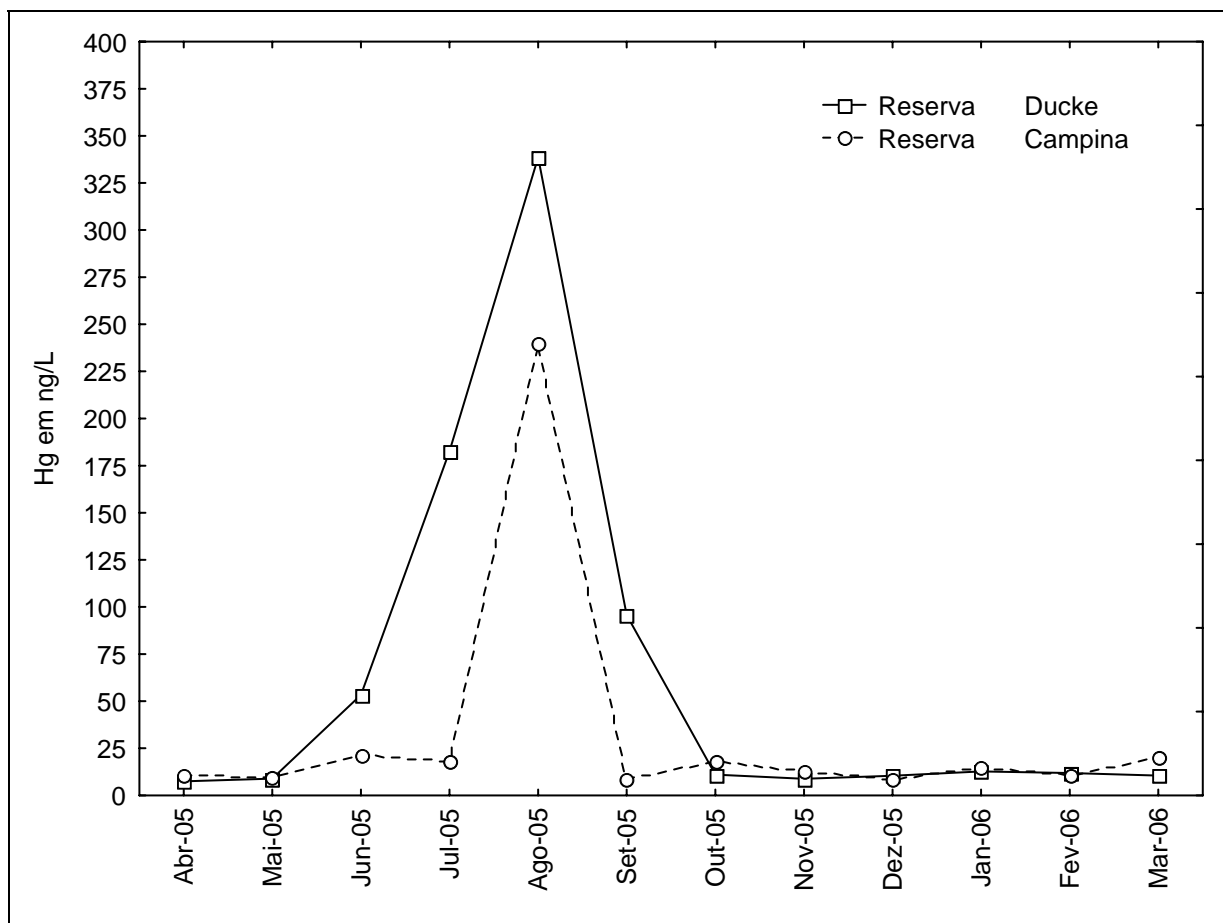


Figura 16: Variação sazonal nos níveis de Hg total em *stem flow* para as duas microbacias.

Agrupando-se os meses por período chuvoso e de estiagem, assim como, o fez-se para a precipitação aberta e *leaf drip*, os níveis de mercúrio volumétricos em *stem flow*, também foram mais elevados no período de estiagem nas duas microbacias e também mais acentuados na Reserva Duce ($F_{1, 236} = 5,3931$, $p=0,02107$). As concentrações médias para a microbacia da Reserva Duce, respectivamente para os períodos de estiagem e chuvosos foram 136 ± 248 ng/L e 10 ± 3 ng/L e para a Campina de 61 ± 126 ng/L e 12 ± 6 ng/L .

5.5- Hg total na água de subsolo das duas microbacias

Na literatura científica, tem sido enfatizada a importância da contribuição de águas subterrâneas na composição de águas superficiais: primeiro porque em muitos rios, na época das águas baixas, o fluxo de base constitui a maior parte da água que flui pelo canal; e, segundo, porque a água que percola através da zona não saturada irá, com o tempo, ser incorporada ao sistema superficial (Hynes, 1983).

No período de abril de 2005 a março de 2006, um total de 172 amostras de água de subsolo, não filtradas, foi coletado e analisado quanto aos níveis de Hg total, nas duas microbacias, sendo 80 amostras para a Reserva Ducke e 92 para a Campina. As concentrações médias mensais constam na tabela 9, por microbacia e gradiente topográfico (vertente e baixo).

Não houve diferença significativa entre os teores de Hg total na água de subsolo entre a microbacia da Reserva Ducke ($9,6 \pm 2,5$ ng/L) e a da Campina ($9,8 \pm 3,7$). Devido à diferença de solo entre as duas microbacias, os níveis de Hg total na água de subsolo ao longo do percurso subsuperficial da vertente até ao baixo próximo aos igarapés, foram inicialmente analisados em separado para cada microbacia.

Para a microbacia da Reserva Ducke, a ANOVA não evidenciou diferença significativa entre os meses individualmente, e nem entre o gradiente topográfico. Porém a interação entre estes dois fatores foi significativa ($F_{11, 21} = 2,4354$, $p=0,03825$), evidenciando que as concentrações de Hg total foram mais elevadas no baixo na maioria dos meses, e nestes, elevando-se ainda mais durante os meses de julho e agosto de 2005 (Figura 17), com concentrações médias de $16 \pm 7,9$ e $14 \pm 3,9$ ng/L, respectivamente.

Tabela 9: Níveis de Hg total em água de subsolo não filtrada, por gradiente topográfico e microbacia.

MESES	GRADIENTE TOPOGRÁFICO	Reserva Ducke (n=80) ng/L	Reserva da Campina (n= 92) ng/L
Abr/05	Vertente	6,7	6,6
	Baixio	9,3	10,7
Mai/05	Vertente	8,9	6,7
	Baixio	11,4	7,9
Jun/05	Vertente	6,0	5,6
	Baixio	8,0	3,5
Jul/05	Vertente	8,9	10,7
	Baixio	16	7,7
Ago/05	Vertente	5,5	10,6
	Baixio	13,8	12,5
Set/05	Vertente	5,7	6,3
	Baixio	7,7	9,2
Out/05	Vertente	11,4	10,6
	Baixio	9,0	12,3
Nov/05	Vertente	10,9	13,8
	Baixio	9,2	8,6
Dez/05	Vertente	12	6,9
	Baixio	10,9	6,6
Jan/06	Vertente	11,5	11,3
	Baixio	9,4	12,4
Fev/06	Vertente	9,8	18,1
	Baixio	9,6	5,5
Mar/06	Vertente	9,0	14,1
	Baixio	10,4	16,7
	Média	9,6 ± 2,5	9,8 ± 3,7

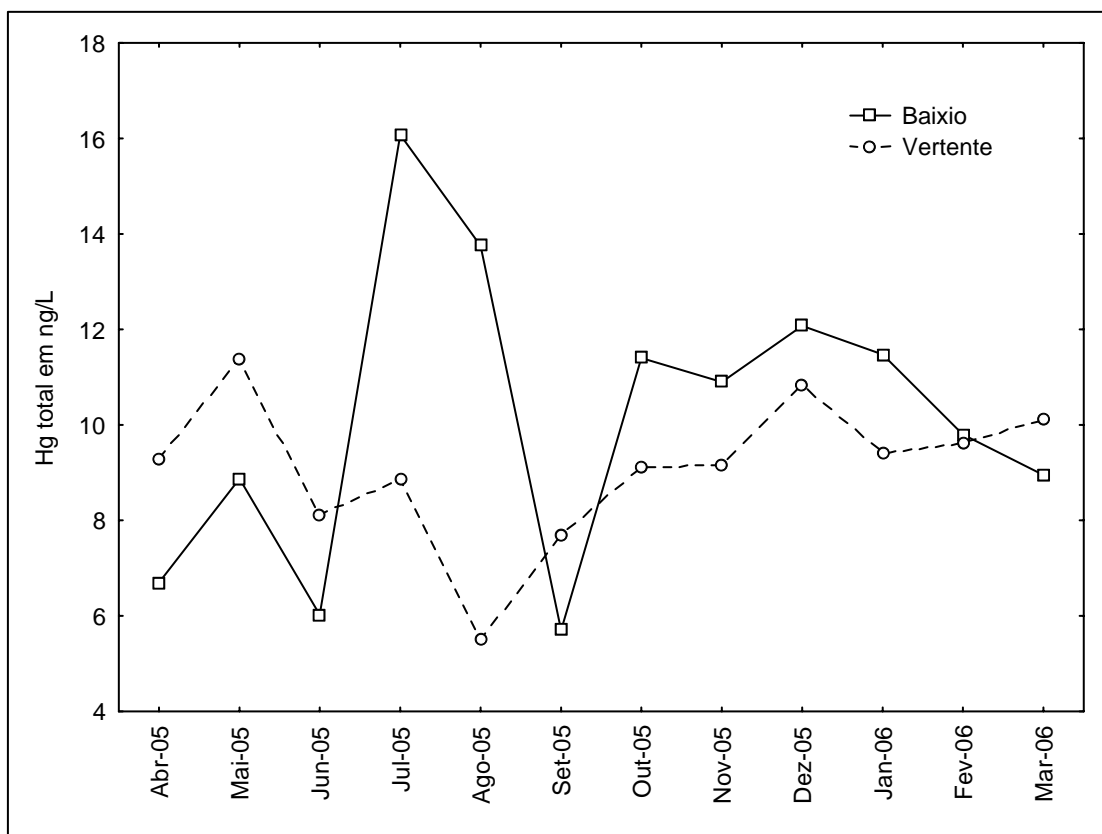


Figura 17: Variação sazonal nos níveis de Hg total na água de subsolo em baixios e vertentes na microbacia da Reserva Ducke.

Para a microbacia da Reserva da Campina, só se evidenciou diferença significativa entre os meses de coleta ($F_{11, 23} = 2,4958$, $p=0,03103$), sendo esta diferença entre o mês de março de 2006 e junho de 2005, com níveis de Hg total de 15 ng/L e 5 ng/L, respectivamente. Ao contrário do observado na microbacia da reserva Ducke, não houve diferença significativa entre a vertente e o baixio e a diferença entre os dois meses ocorreu independentemente de declive topográfico (Figura 18).

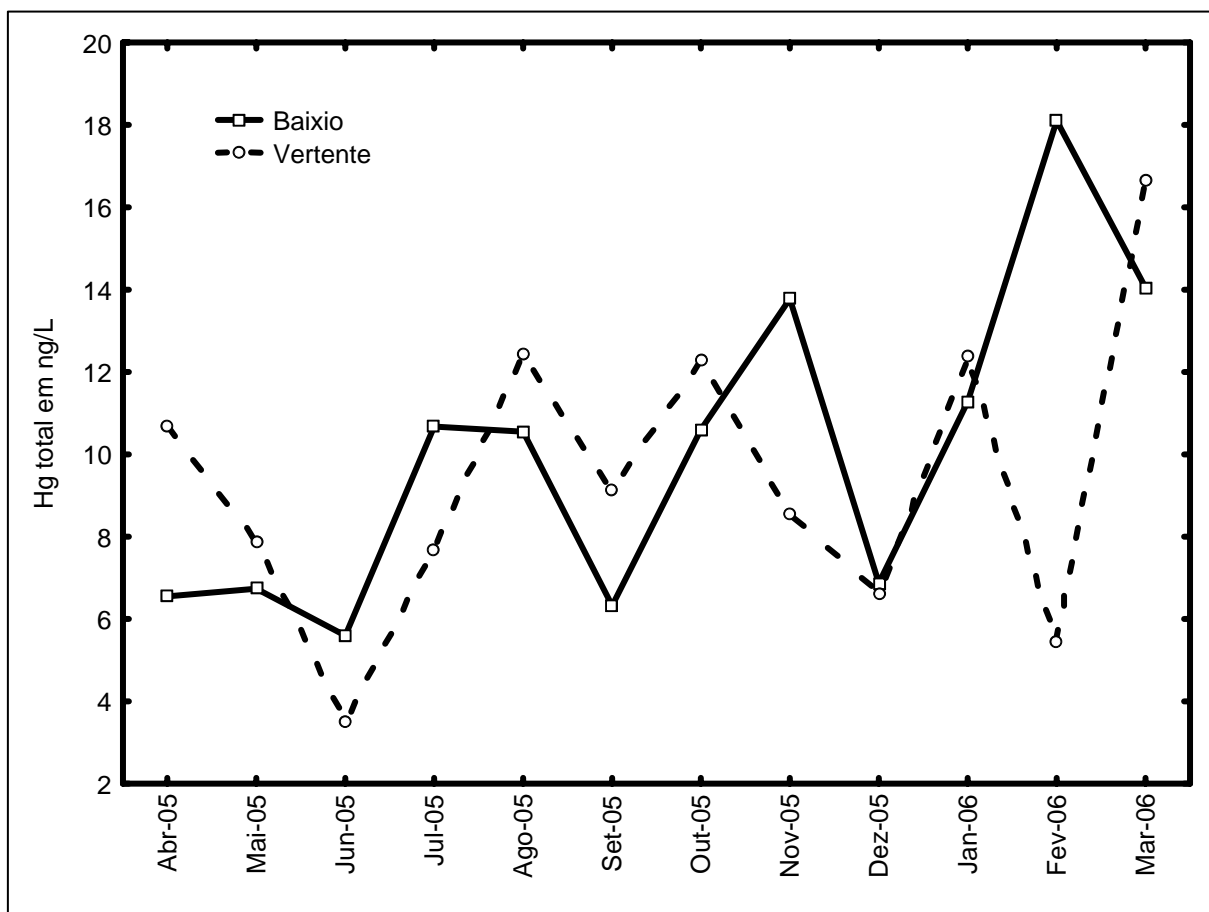


Figura 18: Variação sazonal nos níveis de Hg total na água de subsolo em baixios e vertentes na microbacia da Reserva da Campina.

O agrupamento dos meses em estação não evidenciou diferenças significativas nos níveis de Hg total na água de subsolo nem para a Reserva Ducked e nem para a Reserva da Campina, quando analisadas individualmente.

Ao analisarmos simultânea e comparativamente a água de subsolo das duas microbacias, não se evidenciou diferenças significativas quanto à topografia. Porém, houve diferença significativa entre os meses ($F_{11, 68} = 2,5215$, $p=0,00997$) sendo possível observar que para estes há um aumento cíclico dos níveis de Hg total na água do subsolo a cada um mês, mantendo-se esta elevação de nível por dois meses, seguindo-se de uma baixa no mês subsequente, e um novo acréscimo bimestral ao longo dos doze meses. Esta alternância cíclica é mais pronunciada nos

meses que compreende o período seco, principalmente em julho e agosto e outubro e novembro (Figura 19).

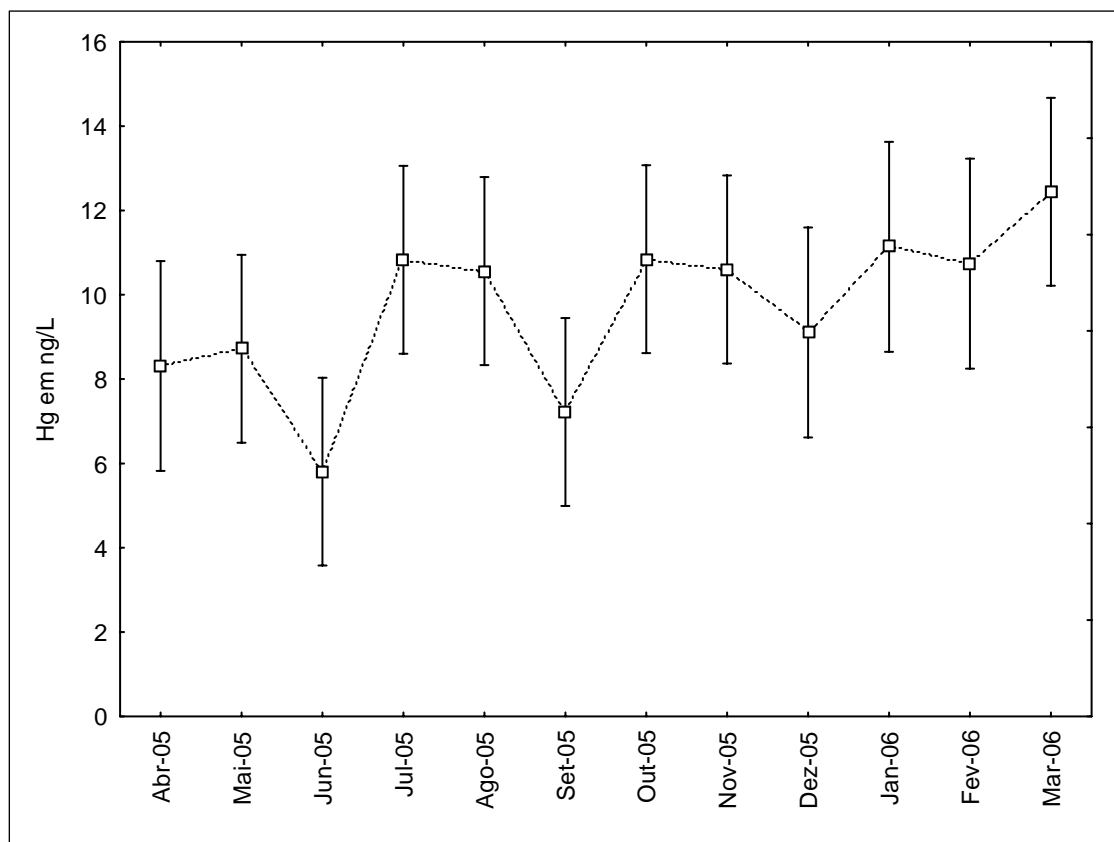


Figura 19: Flutuação cíclica dos níveis de Hg total em água de subsolo para os dados agrupados das duas microbacias.

Independente de microbacia, ficou evidenciado uma tendência de interação entre meses e topografia ($F_{11, 44} = 1,7831$, $p=0,08655$), ou seja, aquela alternância cíclica bimestral observada na análise dos meses individuais é governada pelas concentrações mais elevadas na água de subsolo do baixio, próximo às margens dos igarapés (Figura 20). Isto sugere que a água precipitada nas regiões mais altas do declive (platô e vertente) deva levar um mês, através do escoamento subsuperficial para chegar ao baixio e culminar com uma elevação brusca dos níveis de Hg total neste compartimento, mantendo-se assim por dois meses para então decrescer novamente.

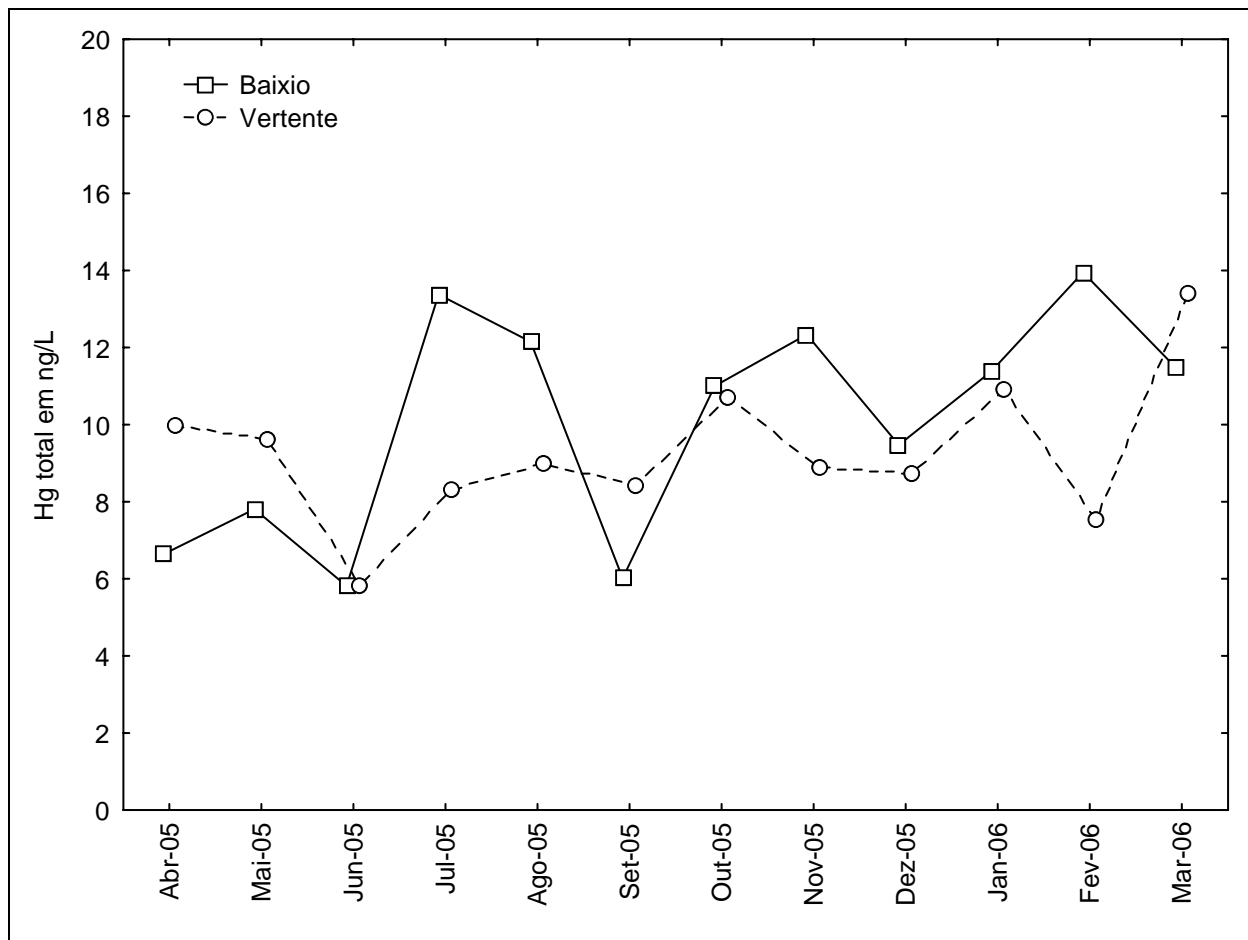


Figura 20: Tendência observada para os dados agrupados da água de subsolo das duas microbacia, as variações nos baixios parecem estar relacionadas com as variações nas vertentes.

5.6 - Hidrologia e Limnologia dos Igarapés nas duas Microbacias

Uma bacia hidrográfica corresponde a uma unidade natural, ou seja, uma determinada área da superfície terrestre, cujos limites são criados pelo próprio escoamento das águas sobre a superfície, ao longo do tempo (Brigante & Espíndola, 2003). Isso significa que a bacia é o resultado da interação da água e de outros recursos naturais como: material de origem, topografia, vegetação e clima.

Um curso d'água, igarapé por exemplo, independentemente de seu tamanho, é sempre o resultado da contribuição de determinada área topográfica, que é a sua

bacia. O curso d'água drena a bacia, a qual recolhe e processa a água que chega até ela por precipitação, conduzindo parte desta para formar o respectivo curso d'água (Leopold, 1971; Branco, 1999 *in* Brigante & Espíndola, 2003).

A degradação da qualidade da água em alguns ambientes tem origem nos efeitos de fontes pontuais e difusas de nutrientes e poluentes, na bacia hidrográfica.

Porém, um aspecto importante não tem recebido atenção maior nas investigações a respeito do ciclo do mercúrio na região amazônica: as interfaces entre os ecossistemas, em especial entre os ambientes terrestres/aquáticos.

O hidrograma é o gráfico que representa a vazão no tempo. A distribuição da vazão no tempo por sua vez, é resultado da interação de todos os componentes do ciclo hidrológico na bacia hidrográfica, desde a ocorrência da precipitação até a descarga na seção de referência da bacia (Tucci, 1993).

A forma do hidrograma depende de uma série de fatores, entre eles: relevo, forma da bacia, cobertura da terra, tipo de solo, distribuição, duração e intensidade da precipitação (Trancoso, 2006).

Os valores mais elevados de cota e vazão para a microbacia do igarapé Barro Branco foram registrados no mês de abril de 2005 e os menores registrados no mês de outubro do mesmo ano (Figura 21). Sendo que a vazão média para este igarapé para o período de estudo foi de $0,04 \text{ m}^3/\text{s}$ e a variação média na cota foi de $0,9 \text{ m}$. O coeficiente de determinação relacionando todos os dados de cota e vazão do igarapé Barro Branco para o período foi de $R^2 = 0,82$.

Para o igarapé da Campina os maiores valores de vazão foram registrados no mês de maio de 2005, sendo que os meses de novembro e dezembro, deste mesmo ano, se destacaram com os menores valores registrados (Figura 22). Sendo que a vazão média para este igarapé para o período foi de $0,01 \text{ m}^3/\text{s}$ e a variação média

na cota foi de 0,3 m. O coeficiente de determinação relacionando todos os dados de cota e vazão do igarapé da Campina para o período foi de $R^2 = 0,70$.

Os valores médios mensais, por microbacia, de pH, temperatura, profundidade, largura, velocidade média da corrente e cota, assim como as concentrações de Hg total são sintetizados nas Tabelas 10 e 11.

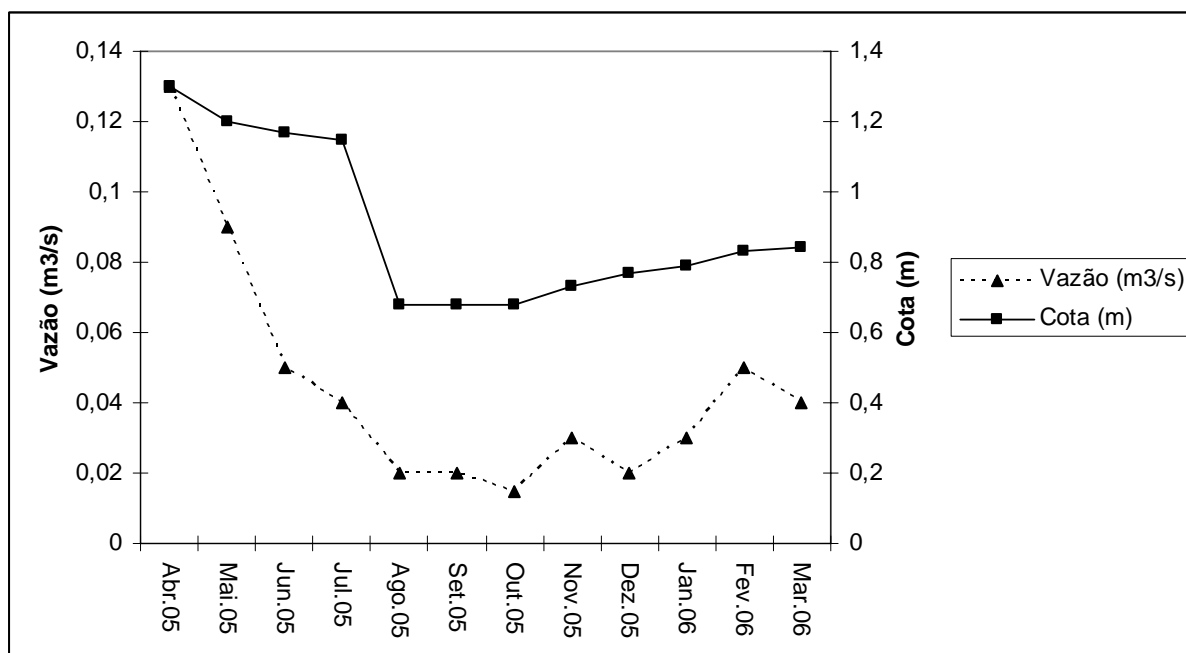


Figura 21: Hidrograma relacionando cota e vazão do igarapé Barro Branco (Reserva Ducke) para o período de abril de 2005 a março de 2006 (médias mensais).

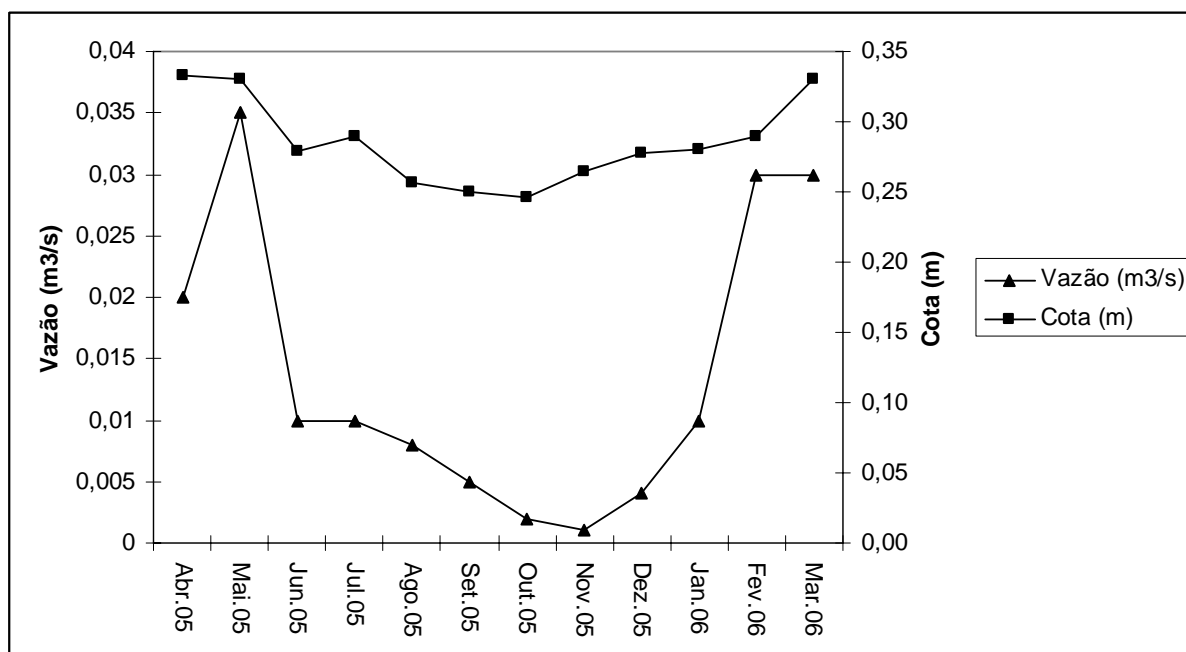


Figura 22: Hidrograma relacionando cota e vazão do igarapé da Campina (Reserva da Campina) para o período de abril de 2005 a março de 2006 (médias mensais).

Tabela 10: Valores médios mensais de pH, temperatura, profundidade, largura, velocidade da corrente (VC), cota e concentrações de Hg total para água superficial do igarapé Barro Branco.

Data	Largura (m)	Prof. (m)	VC (m/s)	Vazão (m ³ /s)	Cota (m)	pH	Temp. °C	Hg total (ng/l)
19/04/2005	1,05	0,35	0,34	0,13	1,50	3,5	25,0	5,7
04/05/2005	1,03	0,35	0,27	0,10	1,30	3,9	28,6	6,2
19/05/2005	1,04	0,34	0,24	0,09	1,27	4,2	25,9	5,5
16/06/2005	1,10	0,30	0,15	0,05	1,18	4,0	26,6	6,3
27/06/2005	1,10	0,30	0,15	0,05	1,15	4,4	25,2	9
13/07/2005	1,17	0,29	0,11	0,04	1,15	4,1	26,0	11
11/08/2005	1,12	0,36	0,09	0,02	0,68	4,1	24,9	5,4
27/08/2005	1,10	0,30	0,09	0,02	0,68	4,6	25,1	4,2
22/09/2005	1,00	0,24	0,09	0,02	0,69	4,1	26,0	8
06/10/2005	1,00	0,23	0,09	0,02	0,66	4,0	26,6	11,4
20/10/2005	1,10	0,24	0,04	0,01	0,68	4,5	25,4	14,8
17/11/2005	1,13	0,29	0,05	0,02	0,70	4,0	25,4	9
30/11/2005	1,15	0,34	0,09	0,04	0,75	3,8	25,7	12
14/12/2005	1,13	0,34	0,05	0,02	0,76	4,4	25,7	11,7
28/12/2005	1,14	0,32	0,07	0,03	0,76	4,3	25,3	8,6
11/01/2006	1,15	0,33	0,05	0,02	0,77	4,0	25,7	13,8
30/01/2006	1,14	0,33	0,11	0,04	0,80	4,0	25,0	10,3
13/02/2006	1,13	0,41	0,12	0,05	0,91	3,5	25,0	10,8
08/03/2006	1,20	0,49	0,07	0,04	0,82	3,4	25,0	7,1
20/03/2006	1,14	0,37	0,08	0,03	0,80	4,7	25,8	5,6
Médias	1,1	0,3	0,12	0,04	0,9	4,1	25,7	9

Tabela 11: Valores médios mensais de pH, temperatura, profundidade, largura, velocidade da corrente (VC), cota e concentrações de Hg total para o Igarapé da Campina.

Data	Largura (m)	Prof. (m)	VC (m/s)	Vazão (m ³ /s)	Cota (m)	pH	Temp. °C	Hg total (ng/l)
20/04/2005	0,5	0,2	0,14	0,02	0,34	3,52	26,5	7,6
05/05/2005	0,6	0,3	0,26	0,04	0,33	3,9	25,9	12,2
20/05/2005	0,7	0,2	0,26	0,03	0,37	3,9	26,7	17,4
17/06/2005	0,8	0,3	0,06	0,01	0,28	4,2	26,6	15,0
28/06/2005	0,8	0,3	0,06	0,01	0,28	4,2	26,6	11,4
12/07/2005	0,8	0,2	0,06	0,012	0,30	4	25,3	10,1
27/07/2005	0,8	0,2	0,06	0,011	0,30	4,1	26,8	18,6
12/08/2005	0,8	0,2	0,05	0,008	0,26	3,9	26,8	14,0
25/08/2005	0,8	0,2	0,05	0,008	0,24	3,7	29,3	16,3
10/09/2005	0,8	0,2	0,05	0,008	0,25	3,4	26,6	11,5
28/09/2005	0,5	0,1	0,04	0,002	0,24	3,6	26	10,3
14/10/2005	0,5	0,1	0,04	0,002	0,24	3,9	27	17,7
21/10/2005	0,5	0,1	0,04	0,002	0,25	3,9	26,9	5,6
18/11/2005	0,4	0,1	0,04	0,001	0,25	4,1	26	12,6
30/11/2005	0,5	0,2	0,04	0,001	0,27	3,9	26,4	20,4
15/12/2005	0,5	0,2	0,04	0,003	0,28	4,1	26,3	18,0
29/12/2005	0,5	0,2	0,07	0,005	0,30	4,2	25,4	9,0
12/01/2006	0,9	0,3	0,04	0,010	0,28	4	25,5	7,8
31/01/2006	0,9	0,3	0,09	0,021	0,28	4,18	26,2	13,7
14/02/2006	0,9	0,3	0,12	0,029	0,29	3,9	26,7	11,1
09/03/2006	0,9	0,3	0,09	0,020	0,29	3,5	26	20,4
22/03/2006	0,9	0,3	0,12	0,027	0,30	4,1	26	6,3
Média	0,7	0,2	0,1	0,01	0,3	3,9	26,4	13

5.6.1 – Relações entre os níveis de Hg total na água superficial dos Igarapés Barro Branco e da Campina com as variáveis limnológicas.

As Tabelas 10 e 11 evidenciam os níveis de Hg total nas 42 amostras de água superficial, não filtradas dos igarapés, que foram analisadas durante os 12 meses, sendo 20 amostras no Igarapé do Barro Branco e 22 no Igarapé da Campina.

Em função das características singulares das bacias de drenagem de cada igarapé em decorrência do estágio de podzolização dos seus solos, o qual é mais acentuado na microbacia da Reserva da Campina, as concentrações de Hg total em cada microbacia foram interpretadas inicialmente em separado. E, em seguida efetuou-se uma análise comparativa da presença e da dinâmica dos níveis de Hg total entre as duas microbacias.

Na microbacia do Igarapé Barro Branco, as análises de variância não evidenciaram flutuações significativas para os valores das variáveis pH (3,4 – 4,7) e temperatura (24,9 – 28,6) ao longo dos 12 meses (Tabela 10). Do mesmo modo para a Reserva da Campina, não houve variação significativa para o pH (3,4 – 4,2) e nem para a temperatura (25,3 – 29,3). Em ambas as microbacias estas variáveis não se correlacionaram com as concentrações de Hg total na superficial dos igarapés.

A análise de correlação proporciona um meio de se verificar o grau de associação entre duas ou mais variáveis, neste sentido utilizou-se a correlação linear de Pearson para calcular os diversos valores de r , para cada igarapé, entre as seguintes variáveis: concentração de Hg total (ng/L), largura, profundidade, velocidade média, vazão, cota, pH e temperatura (Tabelas 12 e 13).

Tabela 12: Correlações entre as variáveis limnológicas e as concentrações de Hg total para o Igarapé Barro Branco.

	Largura (m)	Profundida (m)	VC (m/s)	Vazão (m ³ /s)	Cota (m)	pH	Temp	[Hg] _{total} (ng/L)
Largura (m)	----							
Profundidade (m)	0,53	----						
VM (m/s)	-0,50	0,14	----					
Vazão (m ³ /s)	-0,34	0,35	0,97	----				
Cota (m)	-0,26	0,19	0,91	0,89	----			
pH	-0,06	-0,50	-0,34	-0,43	-0,25	----		
Temp	-0,50	-0,23	0,32	0,22	0,26	0,09	----	
[Hg] _{total} (ng/L)	0,27	-0,34	-0,62	-0,64	-0,59	0,13	-0,23	----

As correlações em destaques foram significativas para $p < 0,05$; VC = velocidade da corrente

Tabela 13: Correlações entre as variáveis limnológicas e as concentrações de Hg total para o Igarapé da Campina.

	Largura (m)	Profundida (m)	VC (m/s)	Vazão (m ³ /s)	Cota (m)	pH	Temp	[Hg] _{total} (ng/L)
Largura (m)	----							
Profundida (m)	0,83	----						
VM (m/s)	0,19	0,53	----					
Vazão (m ³ /s)	0,40	0,68	0,95	----				
Cota (m)	0,06	0,47	0,84	0,75	----			
pH	0,05	0,10	-0,01	0,06	0,12	----		
Temp	0,09	-0,10	-0,16	-0,19	-0,32	-0,24	----	
[Hg] _{total} (ng/L)	0,00	-0,04	-0,04	-0,03	-0,04	-0,04	0,32	----

As correlações em destaques foram significativas para $p < 0,05$; VC = velocidade da corrente

Na microbacia do Igarapé da Campina, só houve correlações clássicas entre algumas variáveis limnológicas, sendo que as concentrações de Hg total não se correlacionaram com nenhuma das variáveis em questão na matriz (Tabela 13).

Por outro lado, a microbacia do Igarapé do Barro Branco, apresentou além de correlações clássicas entre determinadas variáveis limnológicas, correlações negativas das concentrações de Hg total na água superficial na faixa de 60% com as seguintes variáveis independentes: *vazão do igarapé* (-64%), *velocidade média* (-62) e *cota* (-59%) (Tabela 12). Como estas variáveis independentes também apresentaram correlações entre si, e isto vai contra uma das premissas da análise de regressão múltipla, foi selecionada a variável “vazão”, a qual apresentou o maior valor de r , e assim, o valor de tolerância, que corresponde ao inverso da correlação, foi testado para esta variável através do modelo de análise de regressão linear simples (Figura 23), e a magnitude do efeito desta variável, sobre as concentrações de Hg total foi avaliada através do coeficiente da regressão (b). Conforme mostra a Figura 23, constatou-se através do coeficiente de determinação ajustado (R^2), que 40% da variação nas concentrações de Hg total na água do igarapé Barro Branco pode ser explicado pela vazão, devendo outros fatores atuar como preditores do aumento dos níveis de Hg no igarapé.

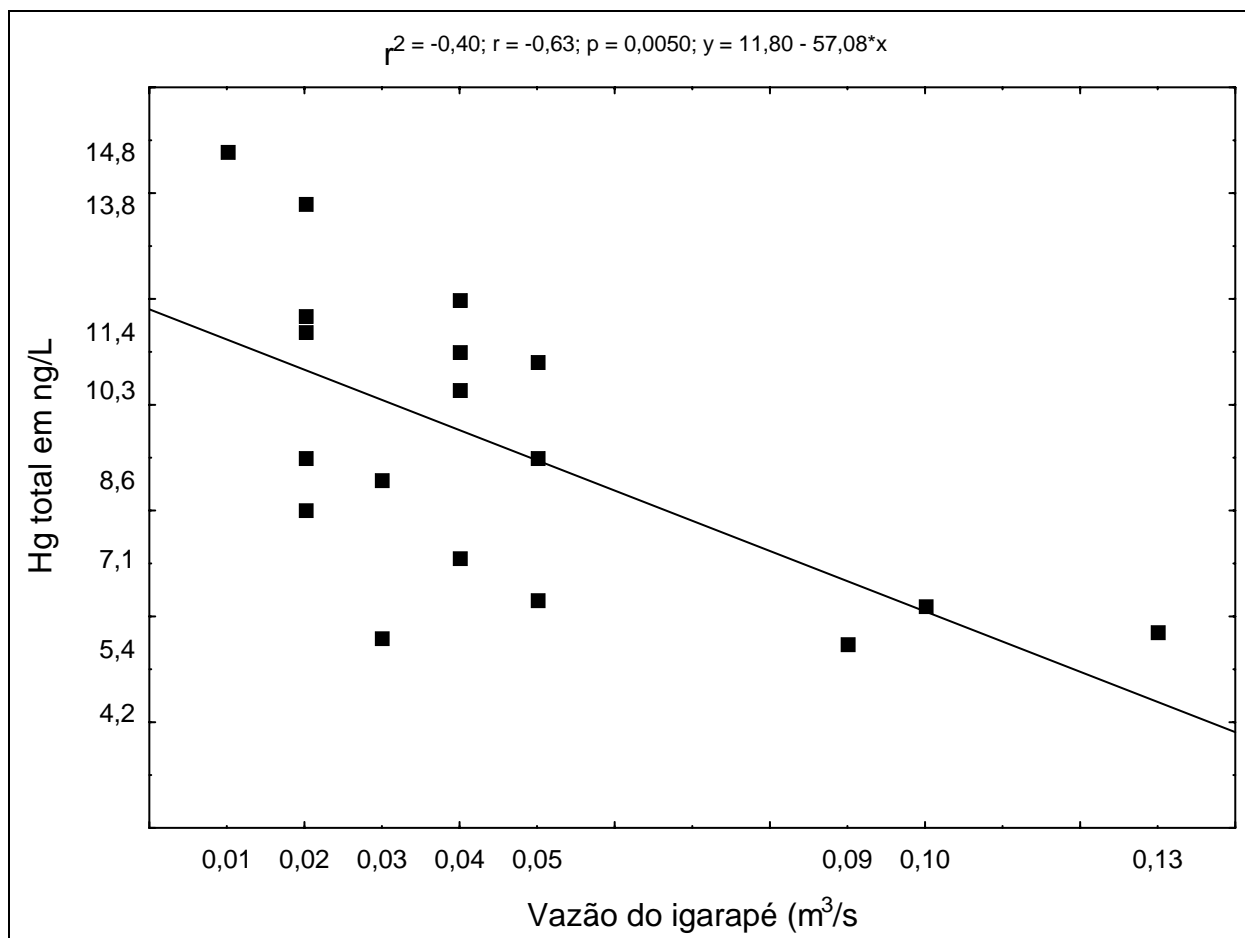


Figura 23: Variação nas concentrações de Hg total na água do igarapé Barro Branco em função de sua vazão em m³/s.

Ao comparar-se as concentrações de Hg total em função dos meses entre os dois igarapés, observou-se que a concentração média de Hg total no Igarapé da Campina foi significativamente mais elevada (13 ng/L \pm 4,5) que a concentração média do Igarapé Barro Branco (9 ng/L \pm 3,1) ($F_{1, 18} = 7,5986$, $p = 0,01299$) (Figuras 24 e 25).

Não houve interação significativa entre reserva e meses, ou seja, as variações ao longo dos meses em cada microbacia não flutuaram na mesma magnitude e nem coincidiram ao longo dos meses, também não houve diferença significativa nas concentrações de Hg total em nenhuma das duas microbacias em função da estação do ano (Figura 25).

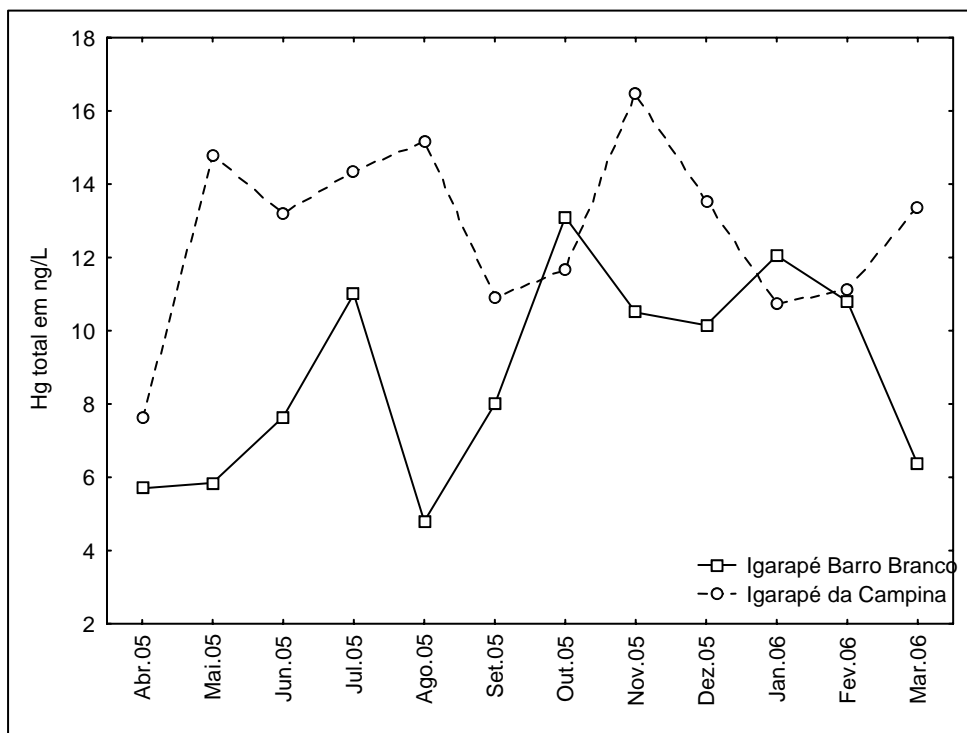


Figura 24: Variações nas concentrações de Hg total em função dos meses para a água superficial dos dois igarapés.

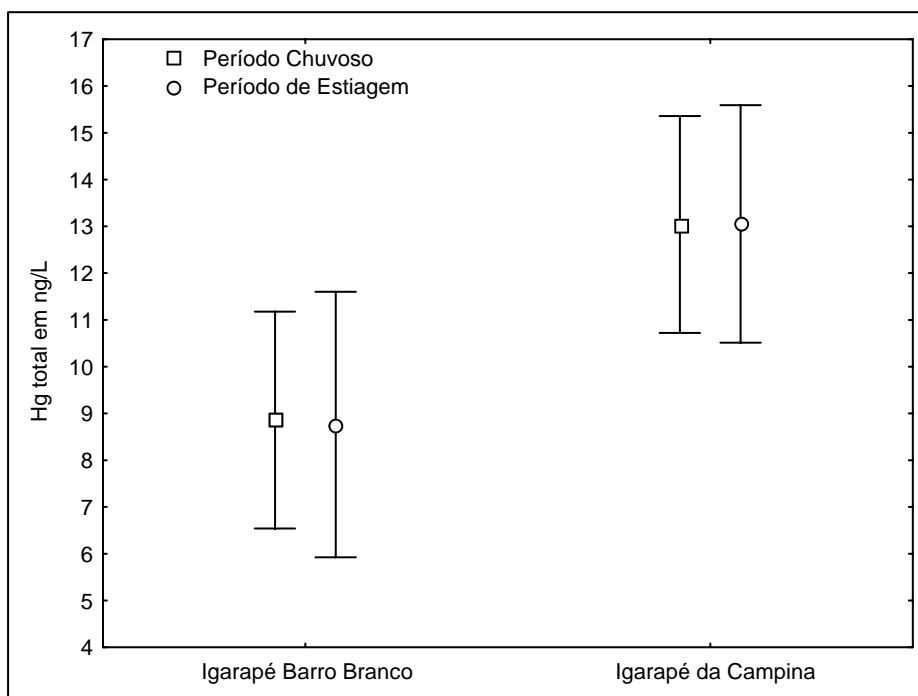


Figura 25: Concentrações médias de Hg total na água superficial, por igarapé e por estação de coleta para o período de abril de 2005 a março de 2006.

5.7 – Panorama dos níveis de Hg total em Precipitação aberta, *Stem flow*, *Leaf drip*, Água de Subsolo e Água superficial nas duas microbacias.

Analisando-se o panorama das concentrações volumétricas de Hg total ao longo dos meses para as duas microbacias, nas amostras de água de precipitação aberta, *leaf drip*, *stem flow*, água de subsolo e igarapé, observou-se a ocorrência de um considerável aumento dos níveis de Hg total na água da precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* durante os meses de junho, julho, agosto e setembro, sendo que o mês de agosto em ambas as microbacias, apresentou o maior pico (Figura 26). Durante estes meses a microbacia da reserva Ducke se destacou com concentrações mais elevadas para os três tipos de precipitação.

O incremento de Hg total da precipitação aberta para a precipitação efetiva que atinge os solos das microbacias também foi analisado. A água da precipitação aberta ao atingir o dossel da floresta e respingar pelas folhas (*leaf drip*) ganhou um incremento de +41% para a Reserva Ducke e decréscimo de -7% para a Campina.

O incremento de Hg na água que escorre pelos caules das árvores (*stem flow*) foi positivo, para ambas as bacias, e mais forte quando comparado com o das folhas. Para a Reserva Ducke este incremento em relação à água da precipitação aberta e à água que respinga pelas folhas foi de 62% e de 35%, respectivamente. Para a Reserva da Campina o incremento foi de 54% em relação à precipitação aberta e de 57% para o escoamento foliar.

Agrupando-se os meses por estação do ano, nas duas microbacias as concentrações foram mais elevadas na estiagem e na água que escorre pelos troncos. Além dos níveis serem mais baixos durante o período chuvoso, o desvio entre os meses também foi menor (Figuras 26 e 27).

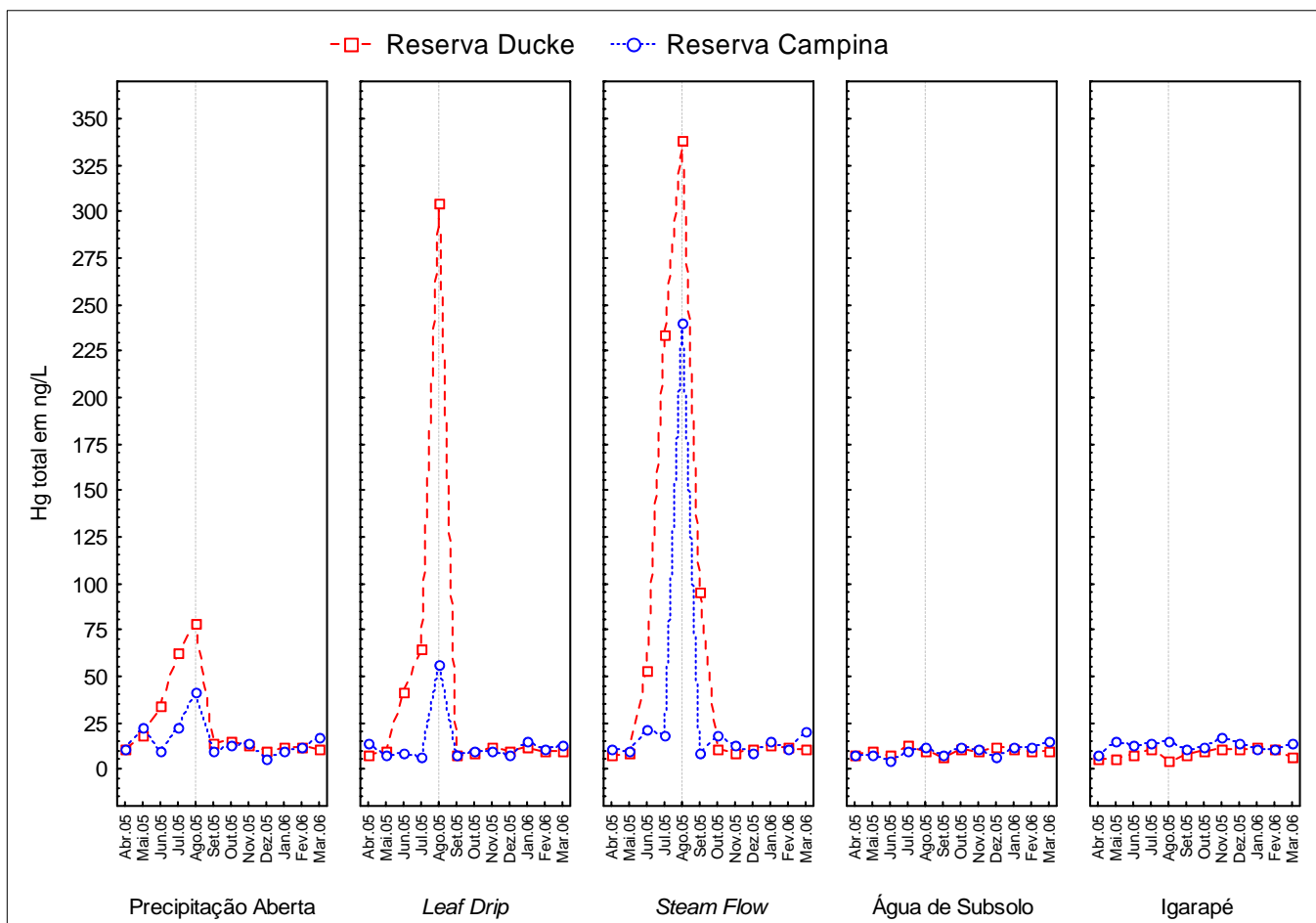


Figura 26: Panorama das concentrações de Hg total nas amostras de água de precipitação aberta, leaf drip, stem flow, água de subsolo e igarapé; por microbacia e mês.

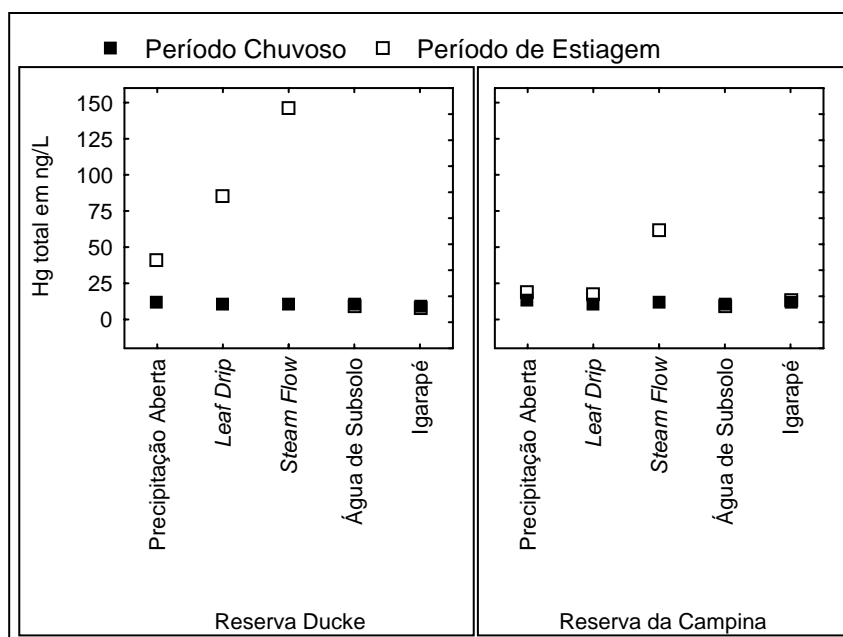


Figura 27: Panorama das concentrações de Hg total em precipitação aberta, leaf drip, stem flow, água de subsolo e igarapé; por microbacia e estação do ano.

Processou-se uma análise de variância comparando a magnitude das variações somente entre a água dos igarapés e a água de subsolo. Neste sentido só houve diferença significativa para a microbacia da reserva da Campina, sendo que a água do igarapé ($12,7 \pm 3,0$) se apresentou levemente mais concentrada que a água do subsolo ($9,7 \pm 2,4$) ($F_{1,22} = 7,4196$, $p=0,01240$).

5.8 – Fluxos e balanço de massa de Mercúrio total nas duas microbacias

Os fluxos de deposição atmosférica, por tipo de precipitação, por mês, estação e ano são sintetizados na Tabela 14. O fluxo de deposição atmosférica para a precipitação aberta não apresentou diferença significativa entre as duas áreas - Reserva Ducke: $24,4 \mu\text{g de Hg/m}^2$ e Reserva da Campina: $21,7 \mu\text{g de Hg/m}^2$. Na Reserva Ducke não houve diferença significativa entre a deposição aberta e a deposição efetiva (*leaf drip + stem flow*), com valores de $24,4$ e $23,6 \mu\text{g de Hg/m}^2$, respectivamente. Porém na Reserva da Campina a deposição aberta foi superior à efetiva, com $21,7$ e $13,7 \mu\text{g de Hg/m}^2$, respectivamente, sugerindo aí uma interceptação do Hg pelo dossel deste tipo de vegetação. O fluxo via escoamento pelo tronco foi insignificante, em ambas as reservas, respondendo por somente 0,05% da deposição acima do dossel da floresta.

Em ambas as microbacias os fluxos de Hg total flutuaram ao longo dos meses sendo que os valores mínimos e máximos na Reserva Ducke foram registrados nos meses de setembro/05 ($0,4 \mu\text{g de Hg/m}^2$) e maio/05 ($3,7 \mu\text{g de Hg/m}^2$) para a precipitação aberta, respectivamente; e nos meses de setembro/05 ($0,2 \mu\text{g de Hg/m}^2$) e agosto/05 ($6,8 \mu\text{g de Hg/m}^2$) para a *leaf drip*, respectivamente. Na Reserva da Campina os valores mínimos e máximos ocorreram nos mesmos meses para os dois tipos de precipitação: $0,5 \mu\text{g de Hg/m}^2$ (outubro/05) e $4,5 \mu\text{g de Hg/m}^2$

(março/06) para precipitação aberta e 0,3 e 2,1 μg de Hg/m^2 para *leaf drip*, respectivamente.

Agrupando-se os meses por período de coleta, independente de reserva, os fluxos de precipitação aberta aparecem nitidamente mais elevados no período chuvoso (2,3 vezes), com um fluxo médio de 16 μg de Hg/m^2 para a estação chuvosa e de 7 μg de Hg/m^2 para o período de estiagem. Quanto à deposição interna, na Reserva Ducke os fluxos foram semelhantes entre os dois períodos, porém na reserva da Campina o fluxo interno no período chuvoso foi 4,5 vezes mais elevado do que no período de estiagem. Na Reserva da Campina, tanto no período chuvoso quanto no período de estiagem os fluxos sempre foram mais elevados acima dossel da floresta, porém na floresta de terra-firme da Reserva Ducke o fluxo é maior acima do dossel no período chuvoso, sendo que este padrão inverte-se no período de estiagem (Tabela 14). Assim, importância deve ser dada quanto à realização de estudos contínuos (ciclo anual) para entendermos a dinâmica deste elemento em diferentes épocas do ano, bem como, nos diferentes tipos de vegetação da Amazônia.

Tabela 14: Fluxos de mercúrio (Hg total) mensal, sazonal e anual em precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* nas duas microbacias - (μg de Hg/m²).

MESES	RESERVA DUCKE			RESERVA DA CAMPINA		
	Precipitação Aberta	<i>Leaf drip</i>	<i>Stem flow</i>	Precipitação Aberta	<i>Leaf drip</i>	<i>Stem flow</i>
Abr/05	1,9	1,2	0,0004	1,1	1,4	0,0004
Mai/05	{3,7}	1,6	0,0006	4,0	1,2	0,0006
Jun/05	0,7	0,8	(0,0002)	(0,5)	(0,3)	(0,0001)
Jul/05	3,7	{4,0}	{0,0036}	1,7	0,4	0,0005
Ago/05	3,1	6,8	0,0016	1,1	0,7	0,0007
Set/05	(0,4)	(0,2)	0,0006	1,3	0,8	0,0002
Out/05	0,6	0,3	(0,0002)	(0,5)	(0,3)	(0,0001)
Nov/05	2,0	1,9	0,0006	2,2	1,6	0,0008
Dez/05	1,9	1,7	0,0007	1,0	1,1	0,0005
Jan/06	1,9	1,5	0,0003	1,3	2,0	0,0007
Fev/06	2,6	1,9	0,0008	2,3	1,7	0,0004
Mar/06	1,9	1,5	0,0004	{4,5}	{2,1}	{0,0013}
Fluxo Médio Mensal	2,0	2,0	0,001	1,8	1,1	0,001
Fluxo Acumulado Anual	24,4	23,6	0,010	21,7	13,7	0,006
Fluxo no período Chuvoso	15,8	11,5	0,004	16,5	11,2	0,004
Fluxo no período de Estiagem	8,6	12,1	0,006	5,2	2,5	0,002

{ } = Valor máximo registrado, () = Valor mínimo registrado

Através do modelo de elevação digital calculou-se com precisão a área de drenagem das microbacias e obteve-se para o Igarapé Barro Branco uma área de 1.082.818 m² e para o Igarapé da Campina uma área de 265.595 m². O fluxo via remoção fluvial das microbacias de drenagens através do expor-te de Hg total pelos dois igarapés, apresentou uma dinâmica bastante interessante (Tabela 15). O fluxo médio mensal para o Igarapé Barro Branco (água clara) foi de 0,8 µg de Hg/m²/mês e de 2 µg de Hg/m²/mês para o igarapé da Campina (água preta). Estes valores médios mensais não foram estatisticamente diferentes ($t_{22} = -1,468$, $p = 0,1562$). Porém os fluxos anuais acumulados, obtidos através da somatória dos fluxos mensais o foram, sendo 2 vezes mais elevado no igarapé da Campina com $20 \pm 1,6$ µg de Hg/m²/ano, apesar de este possuir uma área de drenagem 4 vezes inferior à do igarapé Barro Branco, no qual o expor-te foi somente de $10 \pm 0,4$ µg de Hg/m²/ano. Nas duas microbacias os valores mínimos de fluxo por mês ocorreram durante o período de estiagem quando predomina o fluxo de base nestes igarapés regionais (Trancoso, 2006), sendo que os maiores fluxos ocorreram nos meses do período chuvoso, em ambos os igarapés, isto pode ser explicado pelos maiores índices pluviométricos mensais nestes meses e consequentemente maiores vazões dos igarapés (Trancoso, 2006). Neste sentido, através da análise de regressão, observou-se que os fluxos nos dois igarapés foram diretamente proporcionais ao aumento da vazão dos mesmos, com um coeficiente de determinação $R^2 = 0,93$ para o igarapé da Campina e de $R^2 = 0,80$ para o igarapé Barro Branco (Figura 28). O período chuvoso responde pela maior parte da diferença média anual observada quanto aos fluxos entre os dois tipos de sistemas (Tabela 15), pois no período de estiagem a diferença média entre eles foi muito suave (Tabela 15).

Tabela 15: Exportação de Hg total mensal, sazonal e anual das bacias do Barro Branco e da Campina através dos igarapés (μg de Hg/ m^2).

MESES	Ig. Barro Branco	Ig. da Campina
Abr/05	{1,8}	1
Mai/05	1,2	{5}
Jun/05	0,9	1
Jul/05	1,1	1
Ag/05	(0,3)	1,2
Set/05	0,4	0,5
Out/05	0,5	(0,2)
Nov/05	0,8	(0,2)
Dez/05	0,5	0,5
Jan/06	0,9	1
Fev/06	1,3	3
Mar/06	0,6	4
Fluxo Médio Mensal	0,8	2
Fluxo Acumulado Anual	10	20
Fluxo no período Chuvoso	7	15
Fluxo no período de Estiagem	3	5

{ } = Valor máximo registrado, () = Valor mínimo registrado

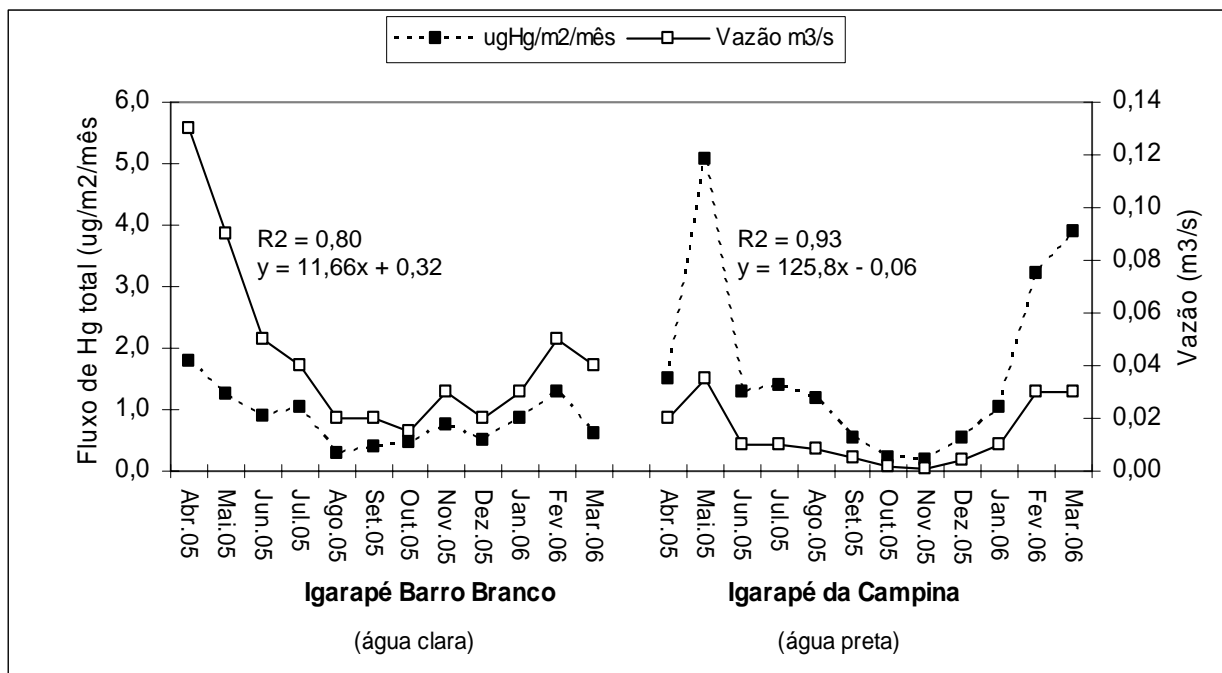


Figura 28: Variação sazonal na vazão de água e exporte de Hg total nos igarapés do Barro Branco e da Campina.

Estudos de balanço de massa de Hg total realizados nos Estados Unidos da América (Watras et al., 1996; Mason et al., 1997; 2000), Canadá (Hall et al., 2005; Bonham-Carter et al., 1995) e na Suécia (Iverfeldt, 1991) indicam que a deposição atmosférica é a principal fonte deste elemento para lagos, rios e pequenos córregos, sendo o Hg derivado direta ou indiretamente através do escoamento via bacia de drenagem, mesmo quando localizados em áreas distantes de fontes pontuais de emissão antrópica. Naqueles países uma considerável fração deste Hg depositado a partir da atmosfera é retido nos solos no interior das bacias, e uma pequena fração é liberada para os corpos d'água, o que é refletido por elevados níveis de Hg total e Metilmercúrio (MeHg) nos organismos aquáticos, principalmente os peixes.

Observou-se a partir do resultado do balanço de massas (Figura 29), que na microbacia do igarapé Barro Branco o exporção da bacia através do igarapé foi nitidamente inferior ao aporte via deposição atmosférica. Já no igarapé

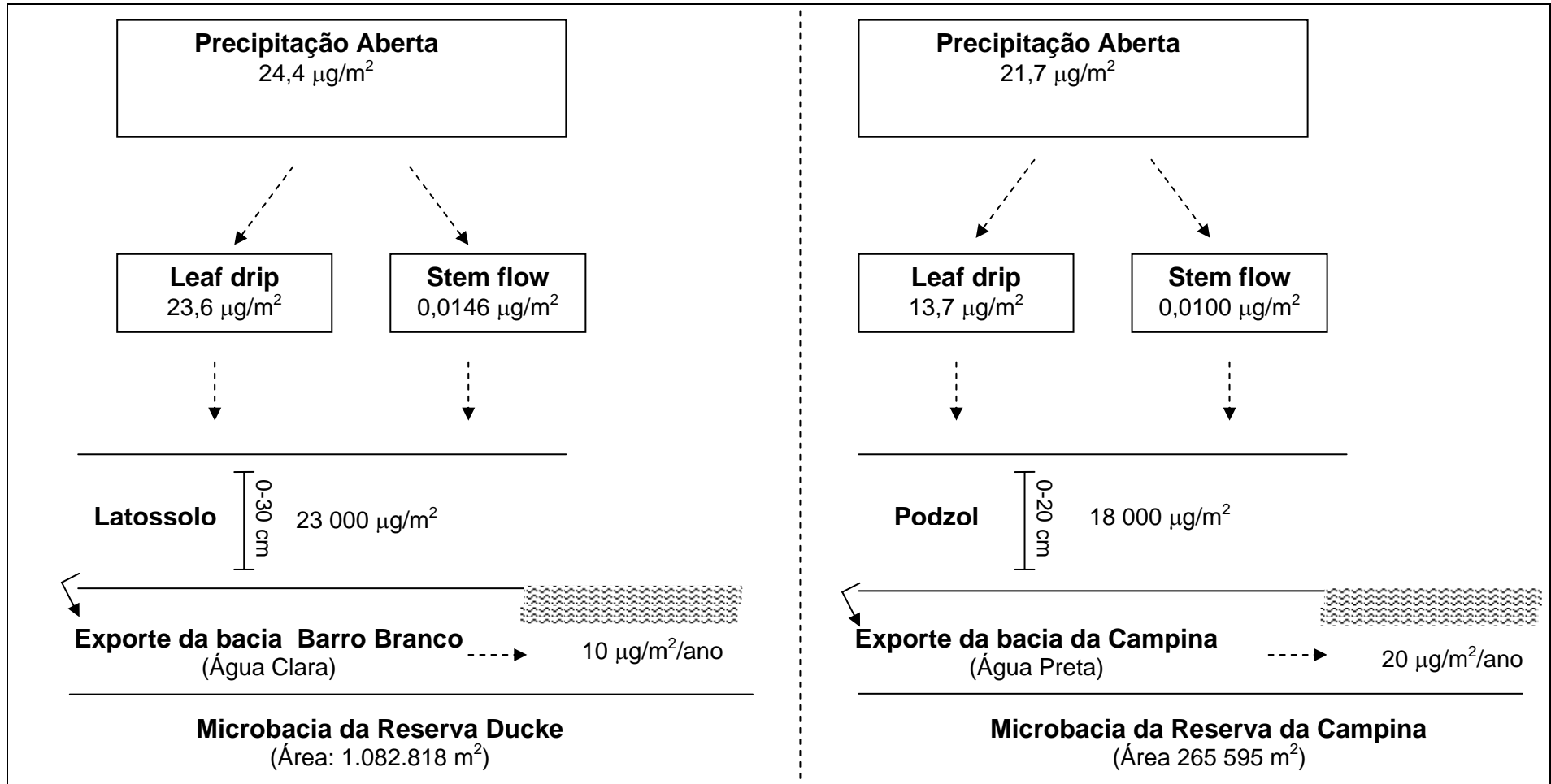


Figura 29: Balanço de massa de Hg total em microbacias drenando latossolos (Reserva Ducke) e podzóis (Reserva da Campina).

da Campina a saída através do igarapé foi aproximadamente igual ao aporte de mercúrio para a bacia via deposição atmosférica. Além do mais, a exportação de Hg da microbacia da Campina, drenando solos do tipo Podzol, foi muito mais elevada do que o da microbacia da Reserva Ducke, que drena solos do tipo Latossolo. Através de análise de regressão, foram correlacionados os dados de exporte mercurial com as taxas de deposição atmosféricas para cada bacia. Verificou-se que a correlação entre a exportação e a deposição para a bacia do Barro Branco foi fraca, cerca de 10%, enquanto para o igarapé da Campina esta correlação foi de 69%. Este cenário evidencia a maior capacidade de retenção, adsorção e complexação de mercúrio e outros elementos nos latossolos, comparado aos pódzois que são mais lixiviados. Se fosse interpretada a dinâmica do elemento somente sob a ótica do resultado desta análise, poderíamos deduzir que dos 100% do mercúrio depositado sobre a microbacia da Reserva Ducke, que drena latossolos, 90% fica retido nestes e 10% flui e chega até ao igarapé; por outro lado no igarapé da microbacia da Campina a capacidade de retenção dos podzóis já está mais saturada, sendo que dos 100% de Hg total depositado sobre esta, somente 31% fica retido no interior das bacias e 69% chega aos igarapés, entrando no ciclo novamente. Porém não podemos deixar de considerar a provável contribuição de mercúrio que pode ser somada a estes fluxos a partir da liberação de Hg estocada nos solos e contribuir para o montante exportado pelos igarapés.

6 - DISCUSSÃO

6.1 - Solos

Ao longo do declive topográfico da Reserva Ducke, observou-se um progressivo empobrecimento da percentagem da fração fina dos latossolos conforme o seguinte gradiente: platô (11%) → Vertente (7%) → Baixio (6%). Em termos pedológicos, a fração fina obtida no presente estudo ($< 63 \mu\text{m}$) representa argila e silte fina e a fração grossa ($>63 \mu\text{m}$) o componente arenoso. Este fenômeno pedológico de empobrecimento de argila em declives topográficos tem sido documentado em estudos sobre a evolução de latossolos Amazônicos (Lucas, 1984; Bravard & Righi, 1989; Dubroeuq & Volkoff, 1998). Os intervalos topográficos investigados neste trabalho, nas duas microbacias, constituem pequenas vertentes abruptamente inclinadas. Segundo Lucas (1984), a intensidade dos fenômenos pedológicos que controlam a transição latossolos-podzóis varia em função da extensão e da inclinação da paisagem existente entre o platô e os vales. As características da vertente da microbacia da Reserva da Campina como o tipo peculiar de vegetação e a dinâmica da ciclagem da matéria orgânica na serrapilheira poderia explicar a inversão quanto ao gradiente espacial da fração fina observado naquela bacia.

Os solos ferralíticos da Bacia Amazônica vêm sendo frequentemente apontados como ricos em Hg, representando um importante reservatório do elemento para os ecossistemas terrestres e aquáticos (Forsberg et al., 1995; Zeidmam, 1998; Roulet et al., 1998; Fostier et al., 1999; Grimaldi et al., 2000; Fadini & Jardim, 2000). Estas informações requerem a necessidade de se interpretar o ciclo do elemento a partir de uma abordagem ecossistêmica.

No ciclo biogeoquímico global do Hg, os solos são considerados tanto um reservatório como uma fonte de Hg (Mason et al 1994). Segundo Queiroz (1995 *in* Azevedo, 2003) a distribuição do Hg no solo tem um perfil característico e sua mobilidade parece ser condicionada por potencial de oxirredução, pH, drenagem e tipo de solo, além de outros fatores. Nos ecossistemas terrestres, a maior parte do Hg se encontra nos solos, complexados com a matéria orgânica ou então adsorvido sob as superfícies minerais, principalmente argila e oxihidróxidos (Anderson, 1979).

O aumento de adsorção dos íons Hg^{2+} com a redução do tamanho das partículas de solo já foi observado em outros países (Anderson, 1979). Na Amazônia, Roulet et al. (1998) estudando solos da bacia do rio Tapajós, identificaram a textura dos grãos como um fator determinante das concentrações de Hg nos latossolos e podzóis da bacia de drenagem daquele rio, lá a fração fina ($<63\mu m$) foi duas a sete vezes mais concentrada em Hg (170 – 360 ng/g) que a fração mais grossa (20 – 120 ng/g). Enriquecimento semelhante de Hg na fração fina foi observado no presente estudo, com um fator de 4,3 vezes mais mercúrio na fração fina dos latossolos da reserva Ducke e de 2,8 vezes para os podzóis da Campina. Os oxihidróxidos cristalinos associados aos minerais argilosos na fração fina são importantes no controle de adsorção de Hg (Roulet et al., 1998).

A ocorrência de níveis de Hg mais elevados nos baixios, observada neste estudo, nas duas microbacias naturais, demonstra que as concentrações e cargas de Hg dependem principalmente da posição topográfica ao longo das vertentes às margens dos igarapés. Estudos de Lucas et al. (1997) sobre a evolução de solos florestados na mesma região, demonstraram ao longo de topossequências, a ocorrência de um sistema de transição nos quais os podzóis situados nos vales surgem às expensas dos latossolos dos platôs. Esta transformação se dá da parte

mais alta do declive para o sopé nos vales. Nestas áreas florestadas o escoamento superficial é fraco e este fenômeno é principalmente controlado geoquimicamente (Lucas et al., 1996). Nestes solos os processos de podzolização começam quando um estágio crítico de empobrecimento é alcançado e a destruição dos minerais argilosos continua com a migração de complexos organo-metálicos em profundidade tornando-se cada vez mais e mais importantes. Boa parte desses complexos é transportada para os igarapés de águas pretas (Bravard & Righi, 1989). Este processo de podzolização está em plena atividade na região e tem sido documentado para as partes baixas das vertentes ou encostas (Righi et al., 1990). A sandificação é outro processo pedológico que também desempenha um papel importante nesta trama, este fenômeno resulta na exportação de constituintes finos argilosos associados com oxihidróxidos, bem como do Hg acumulado nestas superfícies minerais (Roulet et al., 1998). A podzolização ocasiona a exportação de metais em condições ácidas. Esta progressiva substituição de latossolos por solos mais e mais podzolizados pode ser responsável por uma gradativa migração de Hg das partes mais altas (platô) para os baixios no presente estudo, principalmente pelo fato dos solos do baixio da micro-bacia da Campina terem apresentado valores ainda mais elevados (fração fina: 394 ng/g e fração grossa: 82 ng/g) que os da Reserva Ducke (fração fina: 367 ng/g e fração grossa: 60 ng/g), ressalte-se que a podzolização é reconhecidamente mais avançada na microbacia da Campina.

As condições físico-químicas nem sempre são homogêneas entre os diferentes tipos de solo e entre os diferentes horizontes de um mesmo solo. A distribuição de Hg é afetada por estas variações, e padrões de distribuição diferentes são observados entre diferentes tipos de solos e horizontes. Neste estudo os valores de densidade seca dos solos não variaram espacialmente no interior de

cada bacia e nem entre elas. Porém, em ambas as microbacias os valores de densidade seca aumentaram em função da profundidade (< 1 m), e os níveis de Hg acompanharam esta variação, porém com maior intensidade nos baixios. Na maioria dos solos estudados por Roulet et al. (1998), na bacia do rio Tapajós, os níveis de Hg total variaram com a profundidade correlacionados positivamente com o déficit dos perfis de solo. Segundo Roulet & Grimaldi (2001), na superfície dos latossolos e podzóis a fração argilosa é agressiva e controla as condições geoquímicas com ácidos orgânicos e propicia reações de dissolução, assim a matéria orgânica pode fixar o Hg na superfície dos perfis, com uma acentuada acumulação logo abaixo da liteira, no entanto, esta acumulação nem sempre é visível; como observou-se na superfície dos solos da reserva Ducke; e a adsorção depende do desenvolvimento do horizonte orgânico, principalmente com o aparecimento de húmus bruto. Os solos da Amazônia apresentam um horizonte orgânico pouco desenvolvido em profundidade. Os maiores valores de Hg observados nos horizontes minerais e densos das duas microbacias reforçam o efeito da podzolização facilitando a acumulação do Hg sob a superfície dos minerais em profundidade.

Segundo Anderson (1979) as concentrações normais de Hg encontradas nas rochas mães variam de 10 a 50 ng/g e, conforme a EPA (1997) os níveis de mercúrio nos primeiros 20 cm de solos ao redor do mundo geralmente são menores que 200 ng/g, mas valores excedendo este limite são comuns, principalmente em áreas afetadas por atividades antrópicas. No sentido de comparar os níveis de Hg total encontrados neste estudo nos latossolos da Reserva Ducke e podzóis da Campina com outros estudos realizados na Amazônia e em outros países, nós elaboramos a tabela 16.

Tabela 16: Concentrações (ng/g) e estoques integrados (Σ QHg (mg/m²)) de mercúrio em solos de florestas naturais da Amazônia e de outros países.

Região	Tipo de solo	Concentração Hg ng/g	Estoques integrados		Referência
			0-20 cm	0-60 cm	
Hemisfério Norte					
Hudson Bay-Canadá	Brunisol	40 - 150	10,3	---	*Caron (1997)
Minnesota-USA	Soil	36 -143	5,3	1,3	*Grigal et al. (1994)
Suécia	Podzol	250	6	9	*Aastrup et al. (1991)
James Bay- Canadá	Podzol	80 - 330	1 – 1,4	3,2 – 5,3	*Caron (1997)
Amazônia					
Bacia do rio Tocantins - PA	Podzólico	71 - 130	24	76	*Aula et al. (1994)
Bacia do rio Negro – AM	Latossolo lixiviado	106 - 170	---	30 - 77	*Zeidemann & Forsberg (1996)
Bacia do rio Negro – AM	Mediana de sete tipos solos	172			Fadini & Jardim, 2000
Bacia do rio Tapajós - PA	Latossolo amarelo	93 - 209	19 - 34	84 - 181	Roulet et al. (1998)
Bacia do rio Tapajós - PA	Podzol	---	4	17	Roulet et al. (1998)
Guiana Francesa	Solo hidromórfico	60 - 67	13	---	*Roulet and Lucotte (1995)
Reserva Ducke, Manaus - AM	Latossolo lixiviado	211 ± 153	23	---	Neste estudo
Reserva da Campina, Manaus - AM	Podzol	156 ± 143	18	---	Neste estudo

* = extraído de Roulet et al (1998)

6.2 – Precipitação aberta, *Stem flow e leaf drip*

Na América do Norte e na Europa muitos estudos têm focado na importância da atmosfera na deposição de Hg total para lagos e bacias de drenagens (Lindqvist et al., 1991; Nater and Grigal, 1992; Swain et al., 1992; Mason et al., 1997). Da mesma forma, estudos em água aberta dos oceanos têm confirmado a deposição atmosférica como sendo a principal fonte de Hg para estes ecossistemas. O mercúrio metálico por ser altamente volátil acaba sendo facilmente transportado a partir de fontes pontuais de emissões antrópicas para ecossistemas remotos.

Fatores climáticos, principalmente a direção dos ventos, temperatura e a ocorrência de chuvas, exercem grande importância na remoção e na flutuação das concentrações de Hg na atmosfera. Na atmosfera o mercúrio pode estar presente tanto na forma divalente (Hg^{+2}) quanto na forma gasosa (Hg^0), sendo que esta última predomina (80 – 90%). Reações químicas ocorrem na forma aquosa (água das nuvens) que podem tanto oxidar o mercúrio elementar para a forma divalente quanto reduzir esta última para mercúrio elementar (Expert Panel, 1994). O ozônio tem sido identificado como um dos principais oxidantes, enquanto SO_3^{-2} e Cl^- , atuam como agentes redutores. O pH das chuvas desempenha um papel importante nestas reações de oxiredução. Neste sentido as chuvas na região Amazônica têm sido relatadas como levemente ácidas. As diferentes formas de mercúrio podem ser removidas da atmosfera através de dois processos conhecidos como “deposição úmida” e “deposição seca”. A deposição úmida envolve a precipitação do elemento associado às chuvas. A deposição seca ocorre na ausência de chuvas e envolve a precipitação de Hg associado a partículas sólidas de aerossóis, poeira e fuligem.

O fato de neste estudo não ter ocorrido diferença significativa nas concentrações volumétricas de Hg total para a precipitação aberta entre as duas áreas, mesmo elas distando 39,2 Km em linha reta, pode ter sido o reflexo também

da não variação dos índices pluviométricas entre elas. Portanto, este fato reforça os indicativos que as concentrações e reações do Hg na atmosfera de outras áreas do planeta dependem da presença, do tipo, da intensidade e da direção das chuvas, o que parece não ser diferente para Amazônia. Esta distribuição homogênea de Hg total na precipitação úmida na atmosfera que envolve as duas áreas assinala para a predominância de um ciclo regional do elemento. Assim, para a precipitação aberta, independente de reserva, observou-se que os meses com os maiores índices de chuva apresentaram menores valores de concentração volumétrica em ng de Hg/L, mas por outro lado, no conjunto responderam pelas maiores taxas de deposição (μg de Hg/ m^2). Geralmente o inverso ocorreu para os meses onde a estiagem prevalece, mas essa diferença não foi estatisticamente significativa entre os meses individuais, sendo mais bem observada quando os meses foram agrupados por período chuvoso e de estiagem, com 32 ng/L e $7\mu\text{g}/\text{m}^2$ para o período de estiagem (junho a outubro de 2005) e 13 ng/L e $16\mu\text{g}/\text{m}^2$ para o período chuvoso (novembro de 2005 a março de 2006). Isto reflete o efeito do elevado aporte pluviométrico característico da região para este último período.

A deposição seca parece estar bastante atuante na região estudada. As concentrações volumétricas de Hg total na precipitação efetiva (*leaf drip*) foram 2,9 vezes mais elevadas na área da Reserva Ducke. Isto pode ser explicado pelo fato da maior proximidade desta área em relação ao centro urbano de Manaus, ou então pela maior área de superfície foliar e dossel mais fechado deste ambiente, o que poderia potencializar a captura de deposição seca. Mason et al. (2000), estudando a deposição de Hg nos Estados Unidos da América, encontrou valores de $15\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ para as áreas rurais e de $30\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ para áreas próximas de centros urbanos, com um fator variando de 2 a 3 vezes para as áreas próximas aos centros urbanos.

Nas duas microbacias a composição e a estrutura da floresta do baixio distinguem-se da floresta da encosta. Em geral o baixio caracteriza-se por possuir um dossel mais baixo, e uma maior abundância de palmeiras (Ribeiro et al., 1999), na Reserva Ducke, por exemplo, são identificadas apenas 13 espécies de árvores comuns entre baixio e platô (Guillaumet, 1987). A Reserva da Campina é caracterizada por apresentar florestas do tipo Campinarana e do tipo Campina. A floresta do tipo Campina predomina mais na borda da área da Reserva, sendo que no sentido do interior da reserva, mais especificamente na área do presente experimento, predomina a floresta do tipo Campinarana. Este último tipo de vegetação devido à sua localização e estrutura pode ser considerado como uma floresta de transição entre floresta de terra-firme e de campina. No entanto, ela possui apenas três espécies de árvores conhecidas em comum com a floresta de terra-firme e 19 espécies com a floresta de campina (Guillaumet, 1987) e, também apresenta composição e estrutura diferenciada entre o baixio e a encosta. Neste sentido em nenhuma das duas microbacias a composição e a estrutura da floresta influenciou internamente na magnitude das variações dos níveis de Hg total na água da chuva interceptada e que respinga pelas folhas da vegetação das partes mais altas do terreno para as partes mais baixas (platô → vertente → baixio). Porém, as concentrações de Hg total na água da chuva após a lavagem das folhas da vegetação foram mais elevadas na floresta da Reserva Ducke (41 ± 121 ng/L) do que na Campina (14 ± 16 ng/L), ressalte-se que o desvio entre os meses também foi bem maior na Reserva Ducke, apontando para uma possível contribuição oriunda do tipo de vegetação que entra em contato com a água da chuva. Esta diferença dos níveis de Hg total na água da chuva que lixívia a floresta é ainda mais acentuada na parcela de água que escorre pelos troncos das árvores nos dois tipos de florestas, com uma concentração média de 63 ± 171 ng/L na floresta da reserva Ducke e de

33 ± 84 ng/L na vegetação da Campina, e com desvios ainda maiores, principalmente para a reserva Ducke. Assim na Reserva Ducke, a água da precipitação ao atravessar a vegetação aumenta as suas concentrações ao escorrer pelas folhas num fator de +1,7 vezes e pelos caules de +2,6, enquanto na Campina houve um decaimento médio após contato com as folhas de -0,9 vezes, mas quanto ao escoamento pelo caule o enriquecimento foi de +2,2 vezes, na mesma ordem de grandeza que na Ducke, evidenciando assim, a importância das folhas dos diferentes tipos de vegetação na dinâmica do Hg no dossel das florestas. Essas diferenças entre precipitação aberta e precipitação efetiva intra e inter microbacias foram mais evidentes durante o período de estiagem. Forti et al. (1991) realizaram um estudo comparativo entre a química da precipitação aberta e da precipitação efetiva na Reserva Ducke e encontraram valores mais elevados na precipitação efetiva para os seguintes íons: Mg^{2+} e K^+ (90%), Na^+ (70%), Ca^{+2} (60%), Cl^- (25-40%) e SO_4^{-2} (40%), em contraste, o NH_4^+ foi absorvido pela vegetação durante o período de estiagem, durante este período as concentrações dos outros íons aumentaram num fator de 2 a 4 vezes.

Estudos disponíveis na literatura quanto à interação de elementos químicos com o dossel da floresta de Campinarana da Reserva da Campina, são escassos. Porém, Herrera (1985) realizou um estudo no alto rio Negro, na parte da Amazônia Venezuelana, sobre o ciclo de nutrientes entre uma floresta de terra-firme e outra de Campinarana, semelhantes às estudadas no presente trabalho. Este autor relata a característica peculiar do dossel da floresta de Campinarana quanto à eficiência de absorção de nutrientes da atmosfera no sentido de compensar a baixíssima disponibilidade de elementos disponíveis no podzol freático arenoso sob a qual ela se desenvolveu. Assim, de 11,5 kg/ha/ano de nitrogênio presentes na precipitação aberta ao atravessarem o dossel da floresta de terra-firme passam para 25

kg/ha/ano, antes de atingir o chão, enquanto na Campinarana, de um total de 13,6 kg/ha/ano presentes na precipitação aberta ao atravessarem a floresta decaem para 8,8 kg/ha/ano, no caso do cálcio, ambas as florestas o interceptam, sendo que a retenção é bem mais eficiente no dossel da floresta de Campinarana (precipitação aberta, 16; precipitação efetiva, 6,0) do que na floresta de terra-firme (precipitação aberta, 11,6; precipitação efetiva, 4,0 kg/ha/ano). Segundo Herrera (1985), as florestas de Campinarana funcionam com um baixo orçamento de nitrogênio, e todo o nitrogênio interceptado é incorporado pelas folhas. Com essas informações e apesar de não termos analisado os níveis de mercúrio nas folhas dos dois tipos de vegetação, infere-se que o mercúrio interceptado pelo dossel da vegetação da Reserva da Campina, esteja sendo incorporado; apesar de não ser um elemento essencial para as plantas; indiretamente com o nitrogênio presente na chuva. Isto porque quando foi calculado em termos de percentagem o fluxo de nitrogênio interceptado pelo dossel da Campinarana estudada por Herrera, da ordem de 36%, este foi semelhante ao fluxo de Hg total interceptado pelo dossel da floresta de Campinarana estudada neste trabalho, precisamente 35% (ver próximo parágrafo).

Apesar das diferenças quanto às concentrações volumétricas entre a precipitação aberta e a precipitação efetiva, os fluxos deposicionais de Hg total foram iguais para a reserva Ducke (Precipitação aberta: 24,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ e precipitação efetiva: 23,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$), mas na floresta da campina o dossel da mesma parece interceptar a deposição de forma bastante eficiente, com valores de 21,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ para a precipitação aberta e decaindo para 13,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ na precipitação efetiva. Para as duas reservas a deposição de Hg via escoamento pelo caule representou somente 0,05% do total da deposição da precipitação aberta.

O único trabalho realizado no Brasil quanto aos níveis de mercúrio em precipitação aberta e efetiva (mas somente escoamento foliar) foi realizado por

Fostier et al. (2000) no estado do Amapá. Eles estudaram uma floresta de terra firme semelhante à da Reserva Ducke, e assim como observado no presente estudo, eles também encontraram concentrações volumétricas mais elevadas de Hg total na água que escorre pelas folhas (16,5 - 82,7 ng/L) em comparação à da precipitação aberta de 3,5 - 23,4 ng/L.

Os resultados do presente estudo, para as taxas deposicionais entre precipitação aberta e efetiva foram iguais para a reserva Ducke, mas maiores para a precipitação aberta na floresta de Campinarana. Fostier et al. (2000) encontraram taxas deposicionais mais elevadas na precipitação efetiva ($72 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$) do que na precipitação aberta ($18,2 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$) e com uma discreta variação entre período chuvoso e de estiagem. Porém, estes autores só mediram as concentrações ao longo de um ciclo anual para a precipitação aberta, sendo que a precipitação efetiva foi monitorada somente em alguns meses do ano (março a agosto). Ressalte-se que em nosso estudo observou-se que durante o período de estiagem, alguns meses que apresentaram elevadas concentrações volumétricas de Hg total (ng/L) nem sempre apresentaram elevadas taxas de deposição (Hg em $\mu\text{g}/\text{m}^2$) devido a uma baixa intensidade pluviométrica, porém a deposição acumulada por estação do ano foi nitidamente mais elevada no período chuvoso.

Tabela 17: Concentrações e fluxos de Hg total em precipitação aberta e precipitação efetiva (*Throughfall*) no hemisfério norte e no Brasil.

Região	Precipitação Aberta	<i>Throughfall</i>	Unidade	Referência
Hemisfério norte				
Lake Gardsjon, Suécia	30,8 ± 36,2	48,4 ± 30,2	ng/L	Iverfeldt (1991)
	12	16 - 19	µg/m ² /ano	
Great Lakes Region, EUA e Canadá	10 - 60		ng/L	Haal et al. (2005)
Lehstanbach, Alemanha	7 - 111	15 - 315	ng/L	Schwesig & Matzner, (2000)
	~ 350	~390	mg/ha/ano	
Florida Everglades, EUA	~ 5 - 20	~ 10 - 35	ng/L	Guentzel et al. (1998)
	23 - 24	26 - 26	µg/m ² /ano	
Lake Champlain, EUA	6,5 ± 2,8	12,0 ± 8,5	ng/L	Rea et al. (1996)
	1,9	3,1	µg/m ² /ano	
Lake Huron, Michigan EUA	10,5 ± 1	8,7 ± 0,5	µg/m ² /ano	Rea et al (2001)
Experimental Lakes Area, Ontário, Canadá	1,3 – 26	4,2 - 42	ng/L	St. Louis et al (2001)
	71	80	mg/ha/ano	
EUA (áreas rurais)	14 - 15		µg/m ² /ano	Mason et al. (2000)
EUA (área urbana)	30		µg/m ² /ano	Mason et al. (2000)
Amazônia				
Serra do Navio - AP	3,5 – 23,4	16,5 – 82,7	ng/L	
	18,2	72	µg/m ² /ano	Fostier et al. (2000)
Bacia do rio Negro - AM	9,8		ng/L	Fadini & Jardim (2000)
	20,3		µg/m ² /ano	
Reserva Ducke, Manaus – AM	24	41	ng/L	Neste estudo
	24,4	23,6	µg/m ² /ano	
Reserva da Campina, Manaus – AM	15	14	µg/m ² /ano	Neste estudo
	21,7	13,7	ng/L	

A Tabela 17 mostra alguns resultados de trabalhos realizados no exterior e no Brasil com respeito a concentrações volumétricas e de deposição em precipitação aberta e efetiva para efeito de comparação com os resultados deste estudo. Alguns destes trabalhos realizados no hemisfério norte não têm diagnosticado diferenças significativas quanto às concentrações e taxas de deposição (Guentzel et al., 1998)

entre precipitação aberta e precipitação efetiva. Por outro lado, alguns têm observado diferenças da ordem de 50% a mais para a precipitação efetiva no interior das florestas, e atribuem esta diferença à deposição seca do Hg, com valores mais elevados no verão, o que por sua vez, é atribuído, aos elevados índices pluviométricos e de temperatura ambiente nesta estação do ano.

Ao redor do globo as concentrações de mercúrio total em água de precipitação aberta em geral são mais elevadas que aquelas encontradas nos corpos d'água superficiais (EPA, 1997). Isto tem sido atribuído como resultado da eficiente lixiviação de mercúrio divalente pelas gotas das chuvas e oxidação de mercúrio elementar para a forma divalente, enquanto que o mercúrio nas águas superficiais pode ser perdido por redução e revolatilização e também ser seqüestrado nos sedimentos, diminuindo sua disponibilidade na coluna d'água. Concentrações de mercúrio total em precipitação aberta geralmente são menores que 100 ng/L em áreas não influenciadas diretamente por fontes de emissão, incluindo áreas rurais e urbanas (*Expert Panel*, 1994). Níveis maiores que 1000 ng/L tem sido reportados para áreas próximas de fontes pontuais de emissão (NJDEPE 1993 *in* EPA, 1997). Atualmente os níveis médios de mercúrio em precipitação aberta são cerca de 2 a 3 vezes superiores ao do período pré-industrial (Swain et al., 1992; *Expert Panel*, 1994). No hemisfério norte as concentrações de mercúrio em precipitação aberta têm mostrado um padrão sazonal com concentrações médias frequentemente mais elevadas durante o verão do que no inverno, principalmente nas áreas com climas mais quentes (Pollman et al., 1994). No presente trabalho, observou-se uma flutuação das concentrações volumétricas de Hg total, em função da estação do ano, com um considerável aumento dos níveis do elemento na água da precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* durante os meses de junho, julho, agosto e setembro de 2005, sendo que o mês de agosto em ambas as microbacias,

apresentou o maior pico, com valores médios independentes de reserva, de 32 ng/L para a precipitação aberta, 180 ng/L para a *leaf drip* e 289 ng/L para a *stem flow* (Figura 27). Durante estes meses a microbacia da reserva Ducke se destacou com concentrações mais elevadas para os três tipos de precipitação. A saber, estes meses do ano coincidem com o período de práticas de queimadas na Floresta Amazônica (Fearnside, 2005; INPE/CEPETEC, 2006; Artaxo, 2006).

A queima da biomassa da Floresta Amazônica tem sido apontada como uma fonte importante de liberação de mercúrio para a atmosfera da região (Veiga et al., 1994; Lacerda et al., 1995; Roulet et al., 1998; Artaxo et al., 2000; Cordeiro et al., 2002). Mesmo não sendo um objetivo específico deste trabalho, nós procuramos interpretar as elevadas concentrações de mercúrio observadas nos meses de junho a setembro de 2005 sob a ótica dos índices de queimadas e a presença acentuada de mercúrio na água da chuva neste período. O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE/CEPETEC monitora a incidência de queimadas na Amazônia através do Programa de Monitoramento da Floresta Amazônica por Satélite – PRODES, o qual realiza este levantamento, utilizando imagens captadas por satélites da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA, na sigla em inglês) dos Estados Unidos, e os dados de distribuição do número de focos de queimadas para todos os estados brasileiros são disponibilizados em sua *Home page*. As médias das concentrações mensais de Hg total (abril de 2005 a março de 2006) foram correlacionadas através do modelo de regressão linear simples contra o total de focos de queimadas registrados em cada mês para o estado do Amazonas, e neste sentido as relações foram significativas. A Figura 30 mostra os coeficientes de determinação (R^2) das regressões para precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* para a Reserva Ducke, e a Figura 31 para a Reserva da Campina, respectivamente. Notar que para os três tipos de precipitação; nas duas áreas; as relações foram

todas positivas e todas com peso acima de 70%, e em média as relações foram mais fortes na precipitação efetiva, evidenciando assim a importante presença da deposição seca do Hg interceptada pela floresta.

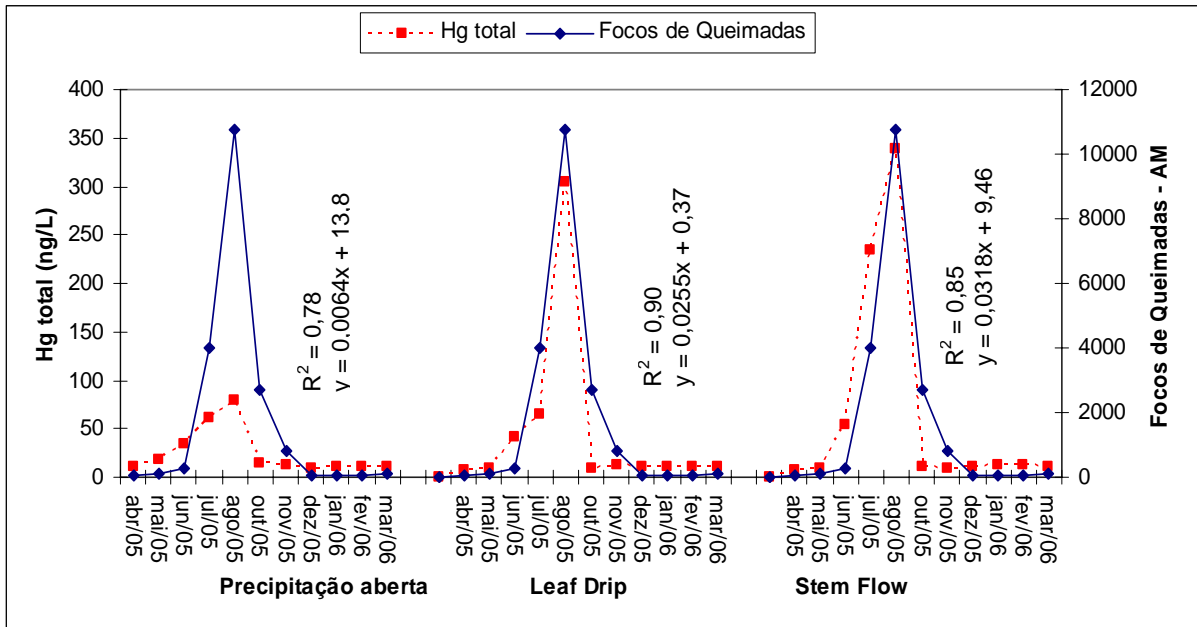


Figura 30: Relação positiva das concentrações volumétricas de Hg total, para área da Reserva Ducke, nos três tipos de precipitação, em função dos números de focos de queimadas no estado do Amazonas entre abril de 2005 a março de 2006 (fonte dos focos de queimadas: site CEPETEC/INPE).

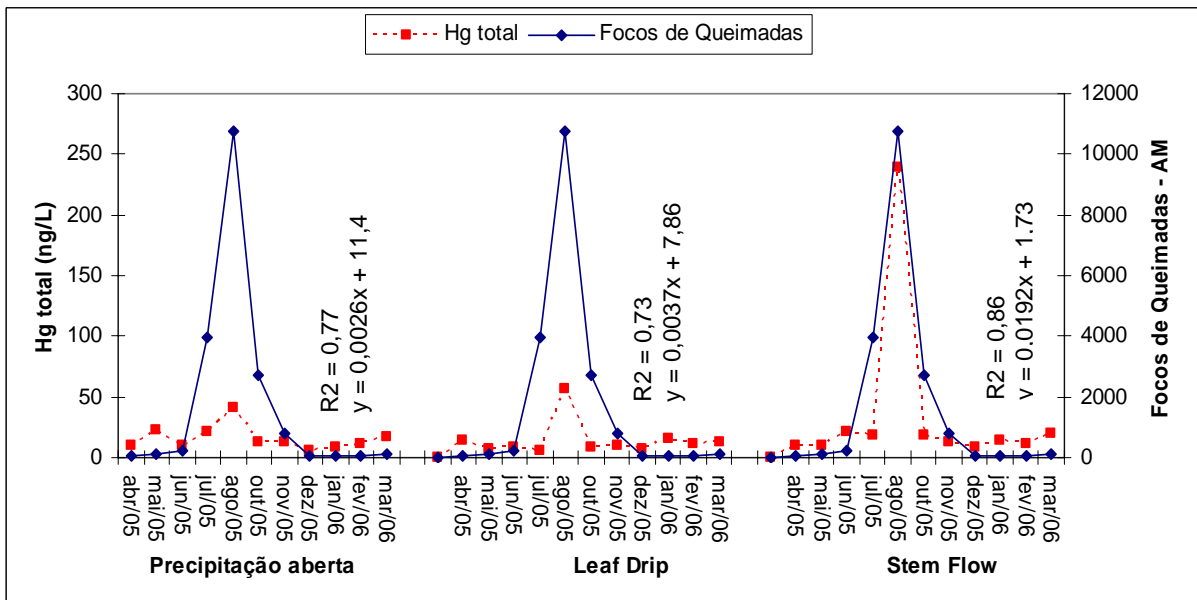


Figura 31: Relação positiva das concentrações volumétricas de Hg total, para área da Reserva da Campina, nos três tipos de precipitação, em função dos números de focos de queimadas no estado do Amazonas entre abril de 2005 a março de 2006 (fonte dos focos de queimadas: site CEPETEC/INPE).

Com este cenário, evidenciou-se que as elevadas concentrações de Hg total observadas no mês de agosto de 2005 coincidiram com o maior número de focos de queimadas registrado no estado do Amazonas, para o mesmo ano, o qual ocorreu justamente no mês de agosto com um total de 10.783 focos (Figuras 30 e 31). Foram correlacionadas também, as concentrações de Hg total dos três tipos de precipitação com o total de focos registrados para toda a Amazônia Legal e para todos os estados do Brasil, sendo que neste sentido as relações enfraqueceram-se com um decaimento da relação entre as duas variáveis em torno de 20% para os focos da Amazônia Legal e de 40% para o país inteiro (Tabela 18). Isto sugere que as emissões através da queima da floresta são responsáveis por uma saturação da atmosfera de acordo com um ciclo local e/ou regional do elemento. A Tabela 18 evidencia que os níveis de Hg total na precipitação que lixívia a floresta de Campinarana (Reserva da Campina) correlaciona-se mais fortemente com os focos de queimadas a longa distância do que a precipitação que lixívia a vegetação da floresta da Reserva Ducke.

Tabela 18: Coeficientes de determinação (R^2) das regressões lineares simples entre as concentrações de Hg total nos diferentes tipos de precipitação em função do número de queimadas no Estado do Amazonas, bem como, para a soma dos focos dos estados da Amazônia Legal e a soma total de focos de todos os estados do Brasil.

	Amazonas	Amazônia Legal	Brasil	
Precipitação Aberta	0,78	0,58	0,36	RESERVA DUCKE
<i>Leaf Drip</i>	0,90	0,73	0,47	
<i>Stem Flow</i>	0,85	0,63	0,39	
	20%		44%	
Precipitação Aberta	0,77	0,62	0,42	RESERVA DA CAMPINA
<i>Leaf Drip</i>	0,73	0,60	0,39	
<i>Stem Flow</i>	0,86	0,73	0,49	
	14%		35%	

(%) = Decaimento médio da relação com o distanciamento da fonte de emissão

Veiga et al. (1994) foram os pioneiros a considerar a queima da biomassa florestal como uma importante fonte de mercúrio para a atmosfera da Amazônia, e estimaram que esta prática pudesse liberar 90 toneladas de Hg/ano para a atmosfera, sugeriram que esta emissão representasse a maior fonte de Hg atmosférico sobre a região Amazônica, contribuindo significativamente para a contaminação dos ecossistemas aquáticos. Esta estimativa foi questionada por Lacerda (1995) o qual calculou que a biomassa vegetal queimada representa menos que 17 toneladas de Hg/ano. Roulet et al. (1998), calcularam um fator de emissão de Hg a partir da combustão da floresta da ordem de 273 g/Km^2 para uma queima inicial de floresta primária e de 370 g/Km^2 para um impacto acumulado de três queimas subseqüentes num espaço de 10 anos. Assim este autor estimou uma emissão atmosférica anual a partir da queima de floresta primária na Amazônia da ordem de 6 a 9 toneladas de Hg/ano.

Mais recentemente, Artaxo et al. (2000) relatou que durante a época de queimadas que vai dos meses de junho a outubro, o ar da Amazônia apresenta concentrações de até 500 microgramas de partículas em um metro cúbico (m^3) de ar, quando o normal para região é de 15 a $20 \mu\text{g/m}^3$. Segundo este autor não são apenas os elevados índices de partículas que comprometem a atmosfera Amazônica, mas também a sua caracterização. Há uma presença muito grande no ar de partículas contendo metais pesados como o chumbo e o mercúrio ($14,8 \text{ ng/m}^3$, enquanto o nível normal é cerca de 0,5 a 2 ng/m^3), além de gases como o monóxido de carbono, e uma concentração de ozônio em altos níveis. Tem sido bastante documentado que o mercúrio elementar na presença de ozônio pode ser facilmente oxidado na atmosfera para mercúrio divalente e ser removido pelas chuvas (Anderson, 1979; Lindqvist, 1985; Fitzgerald et.al., 1991; NJDEPE, 1993; Expert Panel, 1994), o que poderia explicar os elevados valores encontrados na chuva no

presente estudo, para o período. Neste sentido, os resultados de Artaxo et al. (2000) sugerem que somente 63% do mercúrio atmosférico na Amazônia estão associadas com as atividades de garimpos de ouro, e que cerca de 31% estão associados com a queima da biomassa florestal, 4 % com a poeira oriunda do solo e 2,1% associados com NaCl através de uma intervenção marinha. Para Artaxo et al. (2000) a alta associação entre o mercúrio e a biomassa vegetal queimada poderia ser causada por no mínimo três mecanismos: 1) adsorção de Hg gasoso sobre as partículas da biomassa queimada, 2) direta liberação de Hg da vegetação para a atmosfera durante a queima e 3) evaporação do Hg das camadas superficiais do solo durante a queima da vegetação.

6.3 – Água de subsolo, igarapés e fluxos de massa de Hg total nas duas microbacias

6.3.1 - Água de subsolo

Sob certas condições ambientais o Hg do solo pode ser transportado para os meios aquáticos. A intensidade dos processos de erosão física e química, a origem das transferências de matéria e solutos do solo para os rios, depende de vários fatores, a saber: as características litológicas e geomorfológicas da bacia de drenagem, os regimes meteorológicos e hidrológicos, a natureza das coberturas pedológicas e das coberturas vegetais e a riqueza dos solos em moléculas orgânicas e minerais às quais o mercúrio é preferencialmente associado (Kim et al., 1997; Maurice-Bourgoin, 2001).

Segundo Kim et al. (1997), geralmente as concentrações de Hg total nas soluções de solo variam de 1 a 50 ng/L e de 0,5 a 15 ng/L para a água de subsolo. Neste sentido os resultados encontrados neste estudo estão na mesma ordem de

magnitude, 9,6 ng/L para a microbacia da Reserva Ducke e 9,8 para a microbacia da Campina.

Estudos têm reportado elevados níveis de Hg nos solos de regiões remotas da Suécia, e atribuído como causa destes teores o transporte e deposição atmosférica (Aastrup et al., 1991, Iverfeldt, 1991). Naquela região o horizonte orgânico dos solos funciona como um importante sumidouro de Hg, retendo entre 75 a 85% dos fluxos via deposição atmosférica. Um padrão similar ao da Suécia tem sido relatado nos solos da América do Norte (Krabbenhoft et al. 1992), onde cerca de 90% do Hg que penetra a floresta via deposição atmosférica não atinge a água de subsolo, presumidamente devido à interceptação da matéria orgânica da zona do solo não saturada.

MacClain et al. (1997), estudou a relação da matéria orgânica dissolvida entre a água de subsolo e a água de igarapés, justamente nas mesmas microbacias objeto de estudo deste trabalho e, ressaltou-se que boa parte da infra-estrutura de coleta da água de subsolo utilizada por MacClain et al. (1997) também foi utilizada neste estudo afim de possibilitar a interpretação dos dados de Hg total sob a luz do ciclo da matéria orgânica a partir das informações fornecidas por aquele estudo; inclusive utilizou-se a mesma disposição piezométrica.

MacClain et al. (1997) encontraram uma diferença significativa quanto aos níveis de matéria orgânica dissolvida (MOD) na água de subsolo do podzól deficiente em argila da Campina (3.000 μM de carbono, e razão N/C = 60) em relação à água de subsolo do latossolo rico em argila e óxidos da Ducke (120 μM de carbono, e razão N/C = 10). Este contraste nos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) evidenciado por MacClain et al. (1997) não se repetiu com o nossos resultados para o Hg total. Além do mais, aqueles autores não encontraram

diferença significativa nos teores de COD entre a água de subsolo e a água do igarapé para a microbacia da Campina; na reserva Ducke os níveis de COD da água do igarapé e da água de subsolo do baixio foram semelhantes, porém, superiores aos valores da água de subsolo da parte mais elevada do terreno (vertente).

Os valores de Hg total na água do igarapé da Ducke foram semelhantes aos da água de subsolo do baixio e da vertente. Todavia, uma discreta diferença, mas estatisticamente significativa, foi observada quanto aos valores de Hg total entre a água do igarapé (12,7 ng/L) da Campina e a água de subsolo (9,7 ng/L). No presente trabalho, assim como o observado para o COD por MacClain et al. (1997), os valores de Hg total foram mais elevados na água do baixio da Ducke do que na água da vertente, principalmente durante os meses de julho e agosto. Já na Campina não houve diferença nos níveis de Hg na água de subsolo entre baixio e vertente. Assim a MOD parece ter mais tempo para interagir com o Hg na água de subsolo que drena o latossolo da reserva Ducke.

MacClain et al. (1997), observaram que as concentrações de matéria orgânica na água de subsolo das duas microbacias foram levemente mais elevadas no período de estiagem, porém sem uma diferença estatisticamente significativa, do mesmo modo, com exceção dos meses de julho e agosto, no presente, não observou-se flutuação nos níveis de Hg total quando os meses foram categorizados em período chuvoso e de estiagem nas duas microbacias. Na Amazônia, Roulet et al. (1998) não encontraram uma relação clara entre as concentrações de Hg total e os teores de carbono nos solos da bacia do rio Tapajós, da mesma forma, Fadini & Jardim (2000) também não observaram relação entre carbono e Hg total nos solos, nem tão pouco entre carbono orgânico total e Hg total ($R^2 < 0,20$) para corpos d'água associados à bacia do Rio Negro. Por outro lado, Roulet et al. (1998)

estudando a geologia do Hg em sedimentos de lagos associados ao rio Tapajós encontraram um coeficiente de correlação mais forte entre Hg total e nitrogênio ($R^2 = 0,77$) do que entre Hg e carbono ($R^2 = 0,62$).

Segundo MacClain et al (1997) a distribuição das formas orgânicas e inorgânicas de nitrogênio entre as microbacias da reserva Ducke e da Campina foi marcante. Na Campina, a forma dominante é o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) com 89% do nitrogênio total da água de subsolo. Em contraste, na Ducke esta forma responde por apenas 34%. Assim o padrão de NOD na Ducke é reverso ao padrão de COD, com concentrações médias de NOD na água de subsolo mais elevadas que a da água do igarapé, com 18,7 μM na vertente, 20,5 μM no baixio e 13,3 μM na água do igarapé, este padrão de concentração reversa se reflete nas razões médias de N/C da MOD na água de subsolo na microbacia da reserva Ducke com um significativo e progressivo aumento da vertente (N/C = 10) para o baixio (N/C = 15) e para o igarapé (N/C = 25). Em contraste, na microbacia da Campina as médias das razões N/C da MOD na água de subsolo não se diferenciaram entre vertente e baixio (em média N/C = 59) e nem destas para a água do igarapé (N/C = 58). Assim acena-se para a importância de investigações a respeito da relevância do nitrogênio interagindo na dinâmica do mercúrio nas águas das bacias que drenam dos latossolos e podzóis. Detalhes da interessante dinâmica do nitrogênio na microbacia da reserva Ducke são descritos em MacClain et al (1994). St. Louis et al. (1994) demonstraram que o tipo de bacia de drenagem influencia fortemente o transporte de Hg total e do metilmercúrio (MeHg) para águas superficiais, sendo que as terras altas das bacias foram identificadas como sumidouros, para ambos, Hg total e MeHg, enquanto as terras baixas e úmidas foram importantes produtoras de MeHg. O papel da água de subsolo na produção e transporte de espécies de Hg através da zona saturada e não saturada, e subsequente descarga nas águas superficiais, não

tem sido foco de investigações na Amazônia, enquanto no hemisfério norte, este compartimento recentemente tem recebido importância nas investigações (Krabbenhoft & Babiarz, 1992; Krabbenhoft et al., 1998, Stoor et al., 2006). Lá as zonas ripareas (Bishop et al., 1995) e *wetlands* (St. Louis et al., 1994) tem sido implicadas como sendo responsáveis por aumentar as concentrações de mercúrio total e especialmente MeHg no fluxo subsuperficial. Na Suécia, Bishop et al. (1995) sugeriram que a zona ripárea é a região controladora da entrega de MeHg do fluxo subsuperficial para os igarapés. Krabbenhoft et al. (1998), mostraram que a água de subsolo na interface da zona litoral de lagos é uma zona de intensa ciclagem de MeHg. Assim, as concentrações mais elevadas de Hg total, aqui observadas, nos baixios, próximos às margens dos igarapés, tanto no solo quanto na água de subsolo remetem à importância desses ambientes quanto à dinâmica do Hg.

6.3.2 – Exporte e balanço de Hg total nas duas microbacias

Segundo Stoor et al. (2006) as concentrações e espécies de Hg aquoso e MeHg em um igarapé ou rio, refletem um sinal integrativo derivado da combinação de processos hidrológicos e biogeoquímicos, incluindo a sorção e dessorção de solos, erosão, escoamento superficial, fluxo de subsolo e transformações microbiais. Frequentemente, condições geológicas superficiais como degradação de matéria orgânica em áreas úmidas, lixiviado de solos orgânicos, depósitos de argila e erosão são citados como fatores controladores no transporte de metais traços. Porém, assim como já citado, recentes investigações em microbacias florestadas do hemisfério norte identificaram a importância de processos subsuperficiais no transporte e na transformação do Hg, os quais não têm recebido atenção nos estudos acerca do mercúrio na região Amazônica. Ambientes subsuperficiais podem diferir amplamente no aspecto físico (porosidade, condutividade e transmissividade),

químico (quantidade e qualidade de COD, nutrientes e metais) e biológico (abundância e diversidade de população microbiana), todos os quais podem afetar a remoção, o transporte e as transformações do mercúrio.

Assim, deste ponto em diante discutir-se-á a presença e as diferenças de concentrações de Hg total; no igarapé Barro Branco (água clara) drenando latossolos levemente lixiviados e no igarapé da Campina (água preta) drenando podzóis arenosos; bem como, a chegada deste elemento nos igarapés via fluxos oriundos de deposição atmosférica ou via remoção de suas respectivas bacias de drenagens, sob a ótica de alguns dos aspectos citados acima e, finalmente, sob um cenário de balanço de massas de Hg, estas duas microbacias serão confrontadas.

Segundo Meili (1997), em áreas livres de poluição local os níveis de Hg total em águas superficiais, tipicamente variam de 0,5 a 20 ng/L; com 0,5 a 2 ng/L em lagos de água clara; 2 a 10 ng/L em lagos húmicos e 1 a 20 ng/L em rios e igarapés onde a contribuição de Hg particulado é alta. Em nosso estudo a concentração média para o igarapé Barro Branco (água clara) foi de 9 ng/L e no igarapé da Campina (água preta) foi de 13 ng/L, com o que pode-se concluir que ambos os igarapés estão dentro dos limites relatados como típicos para as suas referidas classes limnológicas. Os igarapés, apresentaram diferença significativa, com valores mais elevados no igarapé de água preta.

Diferenças nos níveis de Hg total entre os corpos d' água preta e clara da Amazônia têm sido relatadas recentemente. Peleja (2002) relatou concentrações médias de Hg total (amostras filtradas) para lagos de água preta associados ao médio rio Negro (4,5 ng/L) como sendo duas vezes mais concentradas que aquelas encontradas nos lagos de água clara associados ao médio rio Tapajós (2,8 ng/L). Maurice-Bourgoin et al. (1999) relatou concentrações de Hg total na água do canal

principal do baixo rio Negro entre 11,6 a 18,6, ng/L, estas bem mais elevadas que aquelas citadas por Roulet et al. (1998) para o canal principal do médio rio Tapajós que foram de 1,8 a 7,3 ng/L. Todos estes autores, assim como Forsberg et al. (1995) e Fadini & Jardim (2000) tem relacionado os maiores níveis de Hg presentes nas águas do rio Negro com a elevada quantidade de matéria orgânica, assim como do próprio mercúrio, presentes naturalmente neste sistema, oriundos de sua bacia de drenagem.

Na Amazônia, Sioli (1954) foi o primeiro a notar a relação entre a concentração de MOD em igarapés e o tipo de solo de suas bacias de drenagens. A hipótese inicial de Sioli foi reforçada em seguida por Klinge (1966) e Ziechmann (1976), os quais identificaram o solo do tipo podzol como a fonte de água preta para os rios. Leenheer (1980) clareou estas hipóteses, através do fracionamento da matéria orgânica dessas águas, ele comparou as frações das substâncias húmicas dos podzóis e dos latossolos da região e concluiu que a fraca adsorção e as baixas taxas de decomposição nos podzóis respondem pela alta concentração de MOD das águas pretas, por outro lado a abundante adsorção e relativamente altas taxas de decomposição nos latossolos respondem pela baixa concentração de MOD das águas claras e brancas. Assim o tipo de solo desempenha o controle primário sobre os níveis de MOD via reações de sorção em seus horizontes. Do mesmo modo, acreditamos que os fenômenos pedológicos que ocorrem no podzol sejam a causa das maiores concentrações de Hg total encontradas nas águas pretas do igarapé da Campina.

A vazão de um igarapé é o resultado da interação de todos os componentes do ciclo hidrológico na bacia hidrográfica, desde a ocorrência da precipitação até a descarga na seção de referência da bacia (Tucci, 1993). Neste estudo as concentrações e os fluxos de Hg total foram intimamente relacionados com o regime

hidrológico. O fato de termos observado uma relação clara entre a vazão dos igarapés e as concentrações de Hg total somente para o igarapé do Barro Branco, pode ser devido ao fato do maior porte deste em relação ao igarapé da Campina, que garantiram melhor acurácia nas medidas das variáveis limnológicas. Assim, no período de estiagem, quando predominou o escoamento base nestes igarapés e as menores vazões, as concentrações de Hg total foram mais elevadas do que no período chuvoso, este fato se deve ao fator diluição neste último período. Pois, os fluxos líquidos reais exportados pelos igarapés, em função do aumento da vazão no período chuvoso, foram mais elevados nos dois igarapés e mais acentuados no igarapé da Campina.

O exorte anual de Hg total via remoção fluvial dos solos das bacias de drenagens, foi 2 vezes superior no igarapé da Campina ($20 \mu\text{g}$ de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$) que drena um podzol arenoso, pobre em óxidos e em matéria orgânica estocada, do que o exorte do igarapé Barro Branco ($10 \mu\text{g}$ de $\text{Hg}/\text{m}^2/\text{ano}$), o qual drena um latossolo argiloso, rico em óxidos e em matéria orgânica estocada. A exportação da bacia da Campina também foi semelhante à deposição atmosférica ($21,7 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$) enquanto a da bacia do Barro branco foi significativamente menor (deposição = $24,4 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$). A similaridade entre a exportação e a deposição de Hg na bacia da Campina pode resultar da passagem quase direta do mercúrio, de origem atmosférica, através da bacia. Neste caso, a diferença entre as bacias na proporção da deposição exportada pelos igarapés pode ser atribuída a uma maior capacidade de retenção de Hg nos latassolos do Barro Branco. Os podzois da bacia da Campina, sendo muito mais lixiviados, teriam menor capacidade em adsorver e reter este elemento. A forte correlação encontrada entre a saída e a deposição de mercúrio na bacia da Campina aparentemente apoia esta hipótese. Os solos em ambas as bacias contêm um estoque considerável de mercúrio de origem antiga

(Tabela 4 e Zeidemann 1998) que estão sujeito a perdas através de intemperismo e podem estar contribuindo para o exporle de mercúrio pelos igarapés.

Neste último caso, a interpretação dos balanços de massa seria mais complexa, pois enquanto o mercúrio depositado nas bacias pode ser moderno, o que é exporle pode conter um mistura variável de mercúrio moderno e antigo. Os menores estoques e concentrações de mercúrio encontrados na bacia da Capina (Tabela 4) sugerem que estes solos estão de fato perdendo mais mercúrio do que os solos da bacia do Barro Branco, o que apóia, em parte, esta hipótese. As implicações destes dois cenários para o ciclo biogeoquímico do mercúrio são muito importantes. Se o Hg exporle for de origem moderna, o grande estoque de mercúrio presente no solo teria pouca influencia no ciclo natural do mercúrio, sendo importante somente em ambientes antropizados, onde a erosão favorecerá a mobilização do mercúrio edáfico. Porém, se uma parte significativa do mercúrio exporle for de origem edáfica e antiga, o solo seria um componente muito mais importante e ativo no ciclo regional. Para investigar estas duas hipóteses, será necessário caracterizar os complexos organo-metálicos e minerais de mercúrio sendo exporle destas bacias, para determinar sua idade e estado diagenético.

Estudos de balanço de massas nos Estados Unidos, Canadá e Suécia indicam que a deposição atmosférica é a principal fonte de Hg para muitos lagos, chegando nestes corpos d'água direta ou indiretamente via escoamento terrestre, sendo que os fluxos deposicionais variam entre 3 a 30 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ e o exporle via remoção fluvial varia entre 1 a 6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$, indicando que uma boa parte da deposição atmosférica é retida nos solos das bacias de drenagens (40% a 95%), considerando a evasão terrestre como sendo menor que 10% (Watras et al., 1996).

No estado do Amapá, Fostier et al. (2000) relatou um exporle via remoção fluvial de 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ para uma bacia natural drenando latossolo e de 9,3

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ para uma bacia com o mesmo tipo de solo, porém desmatada; estes autores também relataram de forma conservativa, que do total do fluxo depositado sobre a bacia natural somente 16% foi liberado para o igarapé, enquanto na bacia desmatada o fluxo liberado para o igarapé aumentou para 51%.

Assim, resgata-se a discussão quanto à presença e a dinâmica de elevados estoques naturais de mercúrio presentes nos solos da Bacia Amazônica (Forsberg et al., 1995; Zeidemann, 1998; Roulet et al., 1998; Silva-Forsberg, 1999; Fadini & Jardim, 2005), particularmente na Bacia do Rio Negro (Forsberg et al. 1995; Zeidemann, 1998; Fadini & Jardim, 2001), clareando as hipóteses a respeito do papel do solo no ciclo regional do elemento. Infere-se aqui, que o exporte de Hg dos solos ocorre paralelamente aos processos pedológicos que dirigem o fenômeno de transição latossolos-podzóis vastamente documentados para a paisagem pedológica desta região (Formação Barreiras) (Klinge, 1967; Lucas et al., 1984; Bravard, 1988; Bravard & Righi, 1989; Lucas et al., 1996; Dubroeuq & Volkoff, 1998). Porém as hipóteses diferem quanto ao papel da pedologia neste processo. A gradual transformação de um latossolo para podzol pode resultar na liberação de mercúrio antigo associado ao solo através de interemperismo químico e físico ou simplesmente reduzir a capacidade de retenção de mercúrio, recém depositado, facilitando seu exporte para o sistema fluvial.

Lucas et al. (1996), relataram que a pedogênese dos latossolos ferralíticos que predominam na região Amazônica é fortemente controlada por atividade microbiológica e geoquímica sob a degradação da matéria orgânica.

Na bacia do rio Negro já foram identificadas forte afinidade do Hg nos solos com oxi-hidróxidos de Fe e Al (Zeidemann, 1998; Fadini & Jardim, 2001), assim como nos solos da bacia do rio Tapajós (Roulet et al., 1998).

No hemisfério norte, uma vez que o mercúrio é depositado na água ou no solo, a dinâmica do elemento parece estar associada à da matéria orgânica. As principais formas iônicas do mercúrio, Hg^{2+} e CH_3Hg^+ , são fortemente complexadas por ácidos húmicos e outras moléculas orgânicas e tendem a se mover com este material quando ele passa através do ecossistema (Anderson, 1979, Meili, 1991). Segundo Lucas et al. (1996) a liberação de matéria orgânica e de complexos organo-metálicos dos latossolos e podzóis Amazônicos para os rios ocorre gradativamente através do intemperismo químico e físico. Nos latossolos ferralíticos, durante o pico de atividade biológica que sucede os eventos de chuvas, a microfauna e a atividade microbial no solo superficial promovem a mineralização da liteira e produzem compostos orgânicos complexantes, os quais são agressivos para com os minerais dos solos amazônicos, naturalmente ricos em Fe, Al e Hg. Isto resulta em altas concentrações de Si, Fe, Al e Hg (Tabela 9) e baixo pH na solução do solo. As soluções dos solos se infiltram lentamente e regularmente até às camadas mais profundas, que por drenagem lateral alimentam em seguida os cursos d'água. Os materiais orgânicos complexantes ficam adsorvidos nas superfícies de trocas dos minerais argilosos nas camadas superficiais do perfil sendo condensados ou mineralizados. O resultado é que a maior parte do Fe e Al (Lucas et al., 1996) e Hg (Zeidemann, 1998; Roulet et al. 1998) ficam imobilizados dentro do perfil do solo. Assim, a água das nascentes dos igarapés que brotam destes latossolos é rica em Si, mas pobre em matéria orgânica, Fe, Al (Lucas et al., 1996, McClain et al., 1997), e com relativamente menores concentrações de Hg como observado no igarapé Barro Branco (Figuras 24 e 25). Em contraste, nos Podzóis, os compostos organo-metálicos migram rapidamente através das camadas superficiais do solo devido à alta permeabilidade e a fraca superfície de trocas dos horizontes arenosos. Em solos bem drenados a migração é favorecida pela drenagem lateral nos solos, o que

permite uma exportação precoce de Fe, Al e matéria orgânica para o sistema fluvial, restando uma acumulação de grãos de quartzo residuais (areia). Em consequência, os compostos organo-metálicos formados no perfil superficial são exportados do sistema antes da completa degradação microbiana. Assim, a água das nascentes nos igarapés que brotam destes Podzóis apresentam baixa concentração de Si, mas altas concentrações de matéria orgânica, Fe, Al e outros metais (Lucas et al., 1996, McClain et al., 1997). Em podzóis hidromórficos mal drenados como aqueles que predominam na bacia da Campina (McClain et al., 1997) a migração de complexos organo-metálicos é mais lenta e os ácidos húmicos e fúlvicos que acumulam nestes solos têm mais tempo para interagir com as camadas inferiores onde ainda há maiores quantidades de mercúrio antigo (Tabela 4 e Figura 12), possibilitando a lixiviação e liberação deste mercúrio para o sistema fluvial. Portanto, se os podzóis são fontes primárias de mercúrio antigo ou simples substratos que facilitam a passagem de mercúrio moderno para os sistemas fluviais, isto vai depender do tipo do podzol.

Segundo Lacerda et al. (2004) a deposição atmosférica na região Amazônica tem aumentado significativamente. Através de datação em perfis de sedimento em lagos remotos da Amazônia, estes autores estimaram as deposições *background* de Hg durante o Holoceno variando de 2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ antes do último período glacial para 8,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$, após este, e sugeriram que a causa dessa variação foi um reflexo de mudança na aridez e na cobertura vegetal. A deposição atmosférica de Hg aumentou para 7,0 – 9,0 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ durante os tempos coloniais (Lacerda et al. 1999). Durante os últimos 30 anos as taxas aumentaram para 10 – 16 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ (Lacerda et al. 1999), para 18,2–20,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ (Fadini & Jardim, 2001) e para 21,7 a 24,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ (neste estudo). Este aumento tem sido atribuído às emissões

atmosféricas de Hg dos garimpos modernos de ouro (Lacerda & Salomons, 1992) e à ocupação humana e mudanças no uso da terra na região (Cordeiro et al., 2002).

O fato é que 21,7 a 24,4 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{ano}$ são depositados atualmente nas bacias estudadas aqui, e o exorte do Hg destes solos para os meios aquáticos se apresenta como o produto da evolução natural das coberturas pedológicas governada pelo processo de podzolização. A gradual acidificação e lixiviação do solo, culminando na destruição de material argiloso, podem contribuir diretamente para a exportação de mercúrio pela liberação de complexos organo-mercuriais antigos ou indiretamente pela facilitação do transporte de complexos organo-mercuriais modernos.

Os estoques de Hg total nos horizontes orgânicos superficiais das duas microbacias determinados neste estudo foram de 23 mg/m^2 na reserva Ducke e de 18 mg/m^2 na reserva da Campina. Estes estão na mesma ordem de magnitude daqueles medidos por Zeidemann (1998), os quais variaram de 2 a 15 mg/m^2 (latossolos e podzóis), sendo que esta autora determinou os estoques nos horizontes minerais com valores variando de 33 a 77 mg/m^2 . Juntos, estes resultados sustentam o papel principal desempenhado pelas superfícies minerais na acumulação do mercúrio dentro dos solos e o papel fundamental da podzolização no transporte de mercúrio para o sistema fluvial.

7 – Conclusões

7.1 - Os latossolos da Reserva Ducke são bem mais ricos em Hg total que os podzóis da Campina. Em ambas as bacias a fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) apresentou maiores concentrações de Hg total que a fração grossa ($>63 \mu\text{m}$), sendo que nos latossolos da Reserva Ducke a fração fina foi 4,3 vezes mais rica em mercúrio que a fração grossa, enquanto que para os podzóis da Campina este fator decaiu para 2,8 vezes.

7.2 - Os níveis de mercúrio nos solos das duas microbacias são mais elevados nos horizontes mais profundos, diretamente relacionados com o aumento da matéria fina e com o aumento da densidade do solo.

7.3 - Os estoques integrados de Hg total, para os primeiros 30 centímetros superficiais de solo entre as duas microbacias, foram 1,3 vezes superiores nos latossolos da microbacia da reserva Ducke (23 mg/m^2) do que nos podzóis da microbacia da Campina (18 mg/m^2).

7.4 - A distribuição homogênea de Hg total na precipitação úmida aberta na atmosfera que envolve as duas áreas assinala para a predominância de um ciclo regional do elemento.

7.5 - A interceptação de Hg pelo dossel das florestas parece ser influenciada pelo tipo de vegetação, neste estudo o dossel da floresta de Campinarana interceptou o mercúrio depositado na precipitação úmida de forma mais eficiente do que o dossel da floresta de terra-firme da Reserva Ducke..

7.6 - A ocorrência de um considerável aumento dos níveis de Hg total na água da precipitação aberta, *leaf drip* e *stem flow* durante os meses de junho, julho, agosto e setembro foi fortemente correlacionada com os focos de queimada das florestas do Estado do Amazonas. Assim, a deposição seca parece estar bastante atuante na região estudada.

7.7 - Ao longo do ano, os meses com as maiores alturas de chuva apresentaram as menores concentrações volumétricas de Hg total em ng/L, porém, no conjunto responderam pelas maiores taxas de deposição (μg de Hg/ m^2).

7.8 – As concentrações de Hg total na água de subsolo das duas microbacias não se diferenciaram significativamente, porém em ambas as bacias as concentrações foram mais elevadas nos baixios do que nas partes mais altas do terreno (vertente), evidenciando assim a importância das áreas úmidas às margens dos igarapés sobre a dinâmica do Hg.

7.9 - As águas pretas do igarapé da Campina apresentaram concentrações mais elevadas de Hg total que as águas claras do igarapé da reserva Ducke.

7.10 - Dentre os parâmetros limnológicos, a vazão dos igarapés foi o que melhor se correlacionou com a dinâmica do elemento. Sendo que as maiores concentrações volumétricas de Hg no igarapé foram encontradas durante o regime de fluxo base, mas as maiores taxas de exportação foram proporcionais ao aumento da vazão de água nos igarapés. As concentrações de Hg total neste compartimento não se diferenciaram entre o período chuvoso e de estiagem.

7.11 - Quanto ao exporção anual nos igarapés, este foi duas vezes mais elevado no igarapé da Campina com $20 \mu\text{g}$ de Hg/ m^2 /ano, o qual drena solo do tipo podzol, do que no igarapé Barro Branco ($10 \mu\text{g}$ de Hg/ m^2 /ano), o qual drena solo do tipo latossolo. Em ambos os igarapés o exporção foi maior no período chuvoso.

7.12 – O resultado do balanço de massas evidenciou que na microbacia do igarapé Barro Branco o exporção via vazão do igarapé foi nitidamente inferior ao fluxo via deposição atmosférica, enquanto no igarapé da Campina o exporção foi da mesma ordem de magnitude do fluxo atmosférico depositado sobre esta. Porém, não ficou claro se o Hg exporçado em ambos os igarapés é de origem moderna via deposição atmosférica ou de origem antiga acumulado nos solos.

7.13 – Por fim, na região estudada, a podzolização somada aos processos de lixiviação lateral, favorecida pela drenagem oblíqua (Zeidemann, 1998), bem como, a presença de áreas úmidas (solos hidromórficos), aparece como um fenômeno importante controlando a dinâmica do mercúrio nos diferentes tipos de solos, sendo que a remoção fluvial do Hg dos solos e seu exporção pelos igarapés é mais eficiente naqueles de água preta e que drenam podzóis.

8 – Considerações Finais

Frente aos resultados deste estudo, e como linhas de investigações que devem ser aprofundadas no futuro, sugerem-se:

- Monitoramento de Hg em folhas de mesma espécie vegetal em situações de florestas e posições topográficas diferentes;
- Monitoramento dos níveis de Hg total na mesma espécie vegetal, em áreas próximas, mas com teor de umidade ambiente diferentes;
- Análise de Metilmercúrio nos mesmos compartimentos estudados neste trabalho;
- Avaliação de Hg total e metilmercúrio diuturna em água superficial de igarapés florestais;
- Comparação da composição isotópica de Hg em água de precipitação, subterrânea e água superficial de igarapé.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aastrup M., Johnson, J. Bringmark, E.; Bringmark, I.; Iverfeldt, A. 1991. Occurrence and Transport of mercury within a small catchment area. *Water, Air and Soil Pollut.* 56:155-167.

Amyot, M.; Mierle, G.; David, R.S.; McQueen, D.J. 1994. Sunlight-Induced Formation of Dissolved Gaseous Mercury in Lake Waters. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2366-2371.

Andersonn A. 1979. Mercury in soils. In: Nriagu J, (Ed). *The biogeochemistry of mercury in the environment.* Elsevierr North-Holland: Biomedical Press. p. 79-12.

Arcova, F.C.S. Cicco, V.; Rocha, P.A.B. 2003. Precipitação efetiva e interceptação das chuvas por floresta de Mata Atlântica em uma microbacia experimental em Cunha – São Paulo. *Revista Árvore.* Volume 27.

Artaxo, P.; Calixto de Campos, R.; Fernandez, E.T.; Martins, J.V.; Xiao, Z.; Lindqvist, O.; Fernandez-Jimenez, M.T.; Maenhaut, W. 2000. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment.* 34: 4085 – 4096.

Artaxo, P. 2006. A Amazônia e as mudanças globais. *Ciência Hoje.* 38: 20-25.

Aula I, Braunschweiler H, Laino T, Malin I, Porvari P, Hatanaka T, Lodenius M, Juras A. 1994. Levels of mercury in the Tucuruí Reservoir and its surrounding area in Para, Brazil. In: Watras CJ, Huckabee J. (Eds). *Mercury pollution: toward integration and synthesis.* Lewis Publ. p. 21-40.

Ayres, M.; Ayres, M. J.; Ayres, D. L. & Santos, A. S. 2000. *Bio Estatística 2.0: Aplicações estatísticas nas áreas biológicas e médicas.* Belém: Sociedade Civil Mamirauá; Brasília: CNPq, XII, 272p.

Azevedo, F.A. 2003. *Toxicologia do mercúrio.* São Carlos – Rima. 292pp.

Banzatto, D. A. ; Kronka, S. N., 1989. Experimentação agrícola. Jaboticabal, FUNEP. São Paulo, SP. 247p.

Barbosa, A.C. Garcia, A.M.; Souza, J.R. 1997. Mercury contamination in hair of riverine populations of Apiacás Reserve in the Brazilian Amazon. *Water, Air and Soil Pollut.* 97:1-8.

Belger, L. 2000. Influência de alguns fatores ambientais sobre o nível de mercúrio em *Cichla* spp. e *Hoplias malabaricus* na bacia do Rio Negro. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas. Manaus, Amazonas. 57p.

Belger, L. & Forsberg, B.R. 2006. Factors controlling Hg levels in two predatory fish species in the Negro river basin, Brazilian Amazon. *Science of the Total Environment.* 367: 451–459.

Berman, E. 1980. Toxic metals and their analysis. Heyden & Son Ltda, .394pp.

Bishop, K.; Lee, Y.H.; Pettersson, C.; Allard, B. 1995. Methylmercury in runoff from the svartberget catchment in northern Sweden during a stormflow episode. *Water, Air and Soil Pollut.* 80: 221–224.

Bishop, K.; Lee, Y.H.; 1997. Catchments as a source of mercury and methylmercury in boreal surface waters. In: Sigel, A., Sigel, H. (Eds.) *Mercury and its Effects on Environment and Biology.* Marcel Dekker, New York, pp.113-130.

Bloom, N.; Fitzgerald, W.F. 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-atomic fluorescence detection. *Anal Chim Acta.* 208: 151-161.

Bloom, N. 1989. Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* 46:1131-1140.

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

Bonham-Carter, G.F.; Rasmussen, P.E.; Rencz, A.N.; Sangster, D.F. 1995. Mass-balance model for mercury applied to huntsville lakes. *Proceedings of Canadian Mercury Network Workshop.*

Branco, S.M. 1999. A água meio ambiente e saúde. In: Rebouças, A.C.; Braga, B.; Tundizi, J.G. (Orgs). *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.* São Paulo: Escrituras. Cap. 7. p. 227-247.

Branfireun, B.A. 1999. In situ sulphate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Global biogeochemical cycles.* 13:743-750.

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

Bravard, S.; Righi, D. 1989. Geochemical differences in an Oxisol- Spodosol toposequence of Amazonia Brazil. *Geoderma.* 44:29-42.

Brigante, J. & Espíndola, E.L.G.. 2003. *Limnologia fluvial: um estudo no rio Mogi-Guaçu.* Janete Brigante & Evaldo Luís Gaeta Espíndola. (Orgs). São carlos: Rima. 278pp.

Brosset, C. 1987. The behavior of mercury in the physical environment. *Water Air and Soil Pollut.* 34:145.

Caron, B. 1997. Origine, Ampleur et devenir des depots atmospheriques de mercure et de plomb du moyen-Nord quebecois. M.Sc. Dissertation, Univ. Quebec a Montreal.

Castilho, Z.C.; Bidone, E.D.; Lacerda, L.D. 1998. Increase of the background human exposure to mercury through fish consumption due to gold mining at the Tapajós River Region, Pará State, Amazon. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61:202-209.

Castro, P.S. 1983. Interceptação da chuva por mata natural secundária na região de viçosa, MG. *Revista Árvore*. Volume 7: 76-89.

Cordeiro, R.C.; Turcq, B.; Ribeiro, M.G.; Lacerda, L.D.; Capitaneo, J.; Oliveira, A.S.; Sifeddin, A.; Turcq, P.M. 2002. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT). *The Science of the Total Environment*. 293: 247–256.

Dubroeuq, D. Volkoff, B. 1998. From oxisols to spodosols and histosols: evolution of the soil mantles in the rio Negro basin (Amazônia). *Catena* 32: 245-280.

EPA. 1997. Mercury Study Report to Congress - Fate and Transport of Mercury in the Environment. Volume III. 376p.

Expert Panel on Mercury Atmospheric Processes – Expert Panel. 1994. Mercury Atmospheric Processes: A Synthesis Report. Report No. TR-104214.

Fadini, P.S. 1999. Comportamento biogeoquímico do mercúrio na bacia do Rio Negro (AM). Tese de doutorado – Universidade de Campinas. 106p.

Fadini, P.S. & Jardim, W.F. 2000. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *The Royal Society of Chemistry*. 125: 549-551.

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.

Falesi, L.C.; Souza Cruz, E.; Pereira, F.A. 1971. Solos do distrito agropecuário da SUFRAMA, Manaus. Instituto de Pesquisas de Experimentação Agropecuária da Amazônia Ocidental. *Série Solo*. 1 (1): 1 – 99.

Farid, L. H. 1992. Diagnóstico preliminar dos impactos ambientais gerados por garimpos de ouro em Alta Floresta/MT - Estudo de caso, 190pp.

Fearnside, P. M. 2005. Desmatamento na Amazônia Brasileira: história, índices e conseqüências. *Megadiversidade*. 1: 113 – 124.

Ferreira, C.A.C. 1997. Variação florística e fisionômica da vegetação de transição campina, campinarana e floresta de terra-firme na Amazônia Central, Manaus (AM). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Rural de Pernambuco. 112pp.

Ferreira, R.C.H.; Appel, L.E. 1990. Estudo detalhado de fontes e usos de mercúrio. Relatório Preliminar. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Rio de Janeiro. p. 62.

Fitzgerald, W.F.; Mason, R.P.; Vandal, G.M. 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Water, Air and Soil pollut.*, 56, 745.

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

Forti, M.C.; Moreira-Nordemann, L.M. 1991. Rainwater and throughfall chemistry in a terra firme rain forest: Central Amazonia. *Journal of Geophysical Research*. 96: 7415-7421.

Fostier, A.H.; Forti, M.C.; Guimarães, J.R.D., Melfi, A.J.; Boulet, R.; Espírito Santo C.M.; Krug, F.J. 2000. Mercury fluxes in a natural forested Amazonian (catchment Serra do Navio, Amapá State, Brazil). *The Science of the Total Environment*. 260: 201-211.

Franken, W. and Leopoldo, P.R. 1984. Hydrology of catchment areas of Central-Amazonian forest streams. In: Sioli, H. (Ed). The Amazon. Limnology and Landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. 501-518.

Gill, U.S.; Schwartz, H.M.; Bigras, L. Results of multiyear international interlaboratory comparison program for mercury in human hair. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 43: 466-472.

Godbold, D.L. and Huttermann, A. 1988. Physiol. Plant. 74: 270.

Grigal, D.F.; Nater, E.A.; Homann, P.S. 1994. Spatial distribution patterns of mercury in an East-Central Minnesota landscape. In: Mercury Pollution: toward integration and synthesis. Watras, C.J. and Huckabee, J. Lewis. (Ed.). pp. 305-312.

Grigal, D.F.; Nater, E.A.; Homann, P.S. 1994. Spatial distribution patterns of mercury in an East-Central Minnesota Landscape. In: Watras CJ, Huckabee J. (Eds). Mercury pollution: toward integration and synthesis. Lewis Publ. p. 305-312.

Grondin, A.; Lucotte M.; Mucci, A.; Fortin, B. 1995. Mercury and lead profiles and burdens in soils of Quebec (Canada) before and after flooding. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 52 : 2493-2506.

Guentzel, J.L.; Landing W. M.; Gill G.A.; Pollman, C.D. 1998. Mercury and major ions in rainfall, throughfall, and foliage from the Florida Everglades. The Science of the Total Environment. 213: 43-51.

Guillaumet, J.L. 1987. Some structural and floristic aspects of the forest. Experientia. 43: 241-251.

Guimarães, J.R.D.; Fostier, A.H.; Forti, M.C. 1999. Mercury in human and environmental samples from two lakes in Amapá, Brazilian Amazon. Ambio. 28(4): 296-301.

Guimarães, J.R.D.; Roulet, M.; Mergler, D. 2000a. Mercury methylation along a lake-forest transect in the Tapajós river floodplain, Brazilian Amazon: seasonal and vertical variations. *The Science of the Total Environment*. 261:91-98.

Guimarães, J.R.D.; Meili, M.; Hylander L.D.; Silva, E.D.E.; Roulet, M.; Mauro, J.B.N.; De Lemos, R.A. 2000b. Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *The Science of the Total Environment*. 261:99-107.

Hall, B.D.; Manolopoulos, H.; Hurley, J.P.; Schauer, J.J.; St. Louis, V.L.; Kenski, D.; Graydon J.; Babiarz C.L.; Cleckner L.B.; Keeler, G.J. 2005. Methyl and total mercury in precipitation in the great lakes region. *Atmospheric Environment*. 39: 7557–7569.

Herrera, R. 1985. Nutrient Cycling in Amazonian Forests. In: *Key environments Amazônia*. Prance, G.T. & Lovejoy, T.E. (Eds). Pergamon Press. New York. 95-105pp.

Hynes, H. B.N. 1983. Groundwater and stream ecology. *Hydrobiologia*. 100 : 93-99.

INPE/CPTEC. 2006. Monitoramento de Queimadas. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/queimadas/> . Acesso em: 20 de Set. 2006.

Inza, B.; Ribeyre, F.; Boudou, A. Dynamics of cadmium and mercury compounds (inorganic mercury or methylmercury): uptake and depuration in *Corbicula fluminea*. Effects of temperature and pH. *Aquatic Toxicology*. 43 : 273-285.

Iverfeldt, A. 1991. Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air and Soil Pollut.* 56: 553 – 564.

Jardim, W.F. 1998. Contaminação por mercúrio:fatos e fantasias. *Ciência Hoje*. 41:78-79.

Jordam, C.F.; Heuveldop, J. 1981. The water budget of an Amazonian rainforest. *Acta Amazonica*. 11: 87-92.

Jordam, C.F. 1982. The nutrient balance of an Amazonian rain forest. *Ecology*. 63: 647-654.

Kim, K.H. and Lindberg, S.E. 1995. *Water, Air, Soil Pollut.* 1059 – 1068.

Kim, Ki-Hyun; Hanson, P.J.; Barnett, O.; Lindberg, E. 1997. Biogeochemistry of mercury in the air-soil-plant system. In: *Metal ions in biological systems*. Vol. 34. Mercury and its effects on environment and biology. Astrid Sigel & Helmut Sigel (Eds). Marcel Dekker Inc. p. 185-211.

Klammer, G. 1984. The relief of the extra Andean Amazon basin. In: Sioli, H. (ed). *The Amazon. Limnology and Landscape ecology of a mighty tropical river and its basin*. 47-83.

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

Krabbenhoft, D.P.; Babiarz, C.L. 1992. The role of groundwater transport in aquatic mercury cycling. *Water Resour Res.* 28: 3119–3128.

Krabbenhoft, D.P.; Gilmour, C.C.; Benoit, J.M.; Babiarz, C.L. Andren, A.W.; Hurley, J.P. 1998. Methylmercury dynamics in littoral sediments of a temperate Seepage Lake. *Can J Fish Aquat Sci.* 55:835–44.

Lacerda, L.D.; Pefeifer, W.C.; Malm, O.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R.; Souza, C.M.M. 1990. Mercúrio no meio ambiente: risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil. *Acta Limnol.* 3: 969-977.

Lacerda, L.D.; Salomons. 1992. Mercúrio na Amazônia: uma bomba relógio química? CETEM/CNPq. Rio de Janeiro. 78pp.

Lacerda, L.D. 1995. Amazon mercury emissions. *Nature*. 374: 20-21.

Lacerda, L.D.; Marins, R.V. 1997. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. 1997. *Journal of geochemical exploration*. 58: 223-229.

Lacerda, L.D.; Ribeiro, M.G.; Cordeiro, R.C.; Siffeddine; Turcq, B. 1999. atmospheric mercury deposition over Brazil during the past 30,000 years. *Ciencia e Cultura*. 51: 363-371.

Lacerda, L.D.; Souza, M.; Ribeiro, G.R. 2004. The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*. 129: 247-255.

Lebel, J.; Roulet, M.; Mergler, D.; Lucotte, M; Larribe, F. 1997. Fish Diet and Mercury in a Riparian Amazonian Population. *Water, Air and Soil Pollution*. 97: 31 - 44.

Lebel, J.; Mergler, D.; Branches, F.; Lucotte, M.; Amorim, M.; Larribe, F.; Dolbec, J. 1998. Neurotoxic effects of low-level methylmercury contamination in the Amazonian basin. *Environ. Res*. 79:20-32.

Lee, Y-H. and Iverfeld, A. Measurement of methylmercury and mercury in run-off, lake and rain waters. *Water, air and Soil Pollution*. 56: 309 – 321.

Leenheer, J.A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon basin. *Acta Amazônica*. 10: 513:526.

Leopold, L. 1971. The hidrologic effects of urban land use. In: Detwyler, T.R. *Mans impact on environment*. New York: McGraw-Hill. Cap. 6. p.205-224.

Lindberg, S.E. and Harriss, R.C. 1985. Mercury in Rain and Throughfall in a Tropical Rain Forest. In: Lekkas, T.D. (Ed). *Heavy metals in the environment*. Proc. Int. Conf. Athens. CEP Consultants Ltd. Publishers, Edinburg, U.K. 1: 527 – 529.

Lindqvist, O. 1985. Atmospheric mercury – a review. *Tellus*. 37b: 136 - 159.

Lisboa, P.L. 1975. Estudos sobre a vegetação das campinas Amazônicas III – Observações gerais e revisão bibliográfica sobre as campinas Amazônicas de areia branca. *Acta Amazônica*. 5 (3): 211 – 223.

Lucas Y, Chauvel A, Boulet R, Ranzani G, Scatolini F. 1984. Transição Latossolos-podzóis sobre a formação barreiras na região de Manaus, Amazonia. *R. Brás. Cienc. Solo*. 8:325-335.

Lucas, Y.; Nahon, D.; Cornu, S.; Eyrolle, F. 1996. Gênese et fonctionnement des sols em milieu equatorial. *C.R. Acad. Sci. Paris. Série II a*. 322: 1-16.

Malm, O.; Pfeiffer, W.C.; Souza, C.M.M., Reuther, R. 1990. Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brasil. *Ambio*,: 19(1): 11-15.

Malm, O. 1991. Contaminação ambiental e humana por mercúrio na região garimpeira de ouro do Rio Madeira, Amazônia. Brasil. Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 58 pp.

Malm, O. 1993. Avaliação da Contaminação Ambiental por Mercúrio Através da Análise de Peixes. In: Câmara, V. M. Mercúrio em Áreas de Garimpos de Ouro. Metec, Estado do México, México. p. 86-87.

Malm, O.; Branches, F.J.P.; Akagi, H.; Castro, M.B.; Pfeifer, W.; Harada, M.; Bastos, W.R.; Kato, H. 1995. Mercury and methylmercury in fish and human hair from the Tapajós river basin, Brazil. *Sci. Total. Environ*. 175:127-140.

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. 1997. Follow-up of mercury levels in fish hair and urine in the Madeira and Tapajós basins, Amazon, Brasil. *Water, Air and Soil Pollution*. 97: 45-51.

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

Marins, R.V.; Imbassay, J.A.; Pfeiffer, W.C.; Bastos, W.R. 1991. Contaminação atmosférica em área produtora de ouro no distrito de Poconé, M.T. Proceedings 1st Intern. Sympos. On Environmental Studies Tropical Forest. Biosfera Edition, Rio de Janeiro: 209-213.

Martinelli, L.A., Ferreira, J.R, Forsberg, B.R; Victoria, R.L. 1988. Mercury contamination in the amazon: a goldrush consequence.

Mason, R. P.; Fitzgerald, W. F.; Morel, F. M. M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58:3191-3198.

Mason, R.P.; Lawson; N.M.; Sullivan, K.A. 1997. Atmospheric deposition to the chesapeake bay watershed--regional and local sources. *Atmospheric Environment*. 31: 3531-3540.

Mason, R.P.; Lawson, N.M.; Sheu G.R. 2000. Annual and seasonal trends in mercury deposition in Maryland. *Atmospheric Environment* 34: 1691-1701.

Maurice-Bourgoin, L. 2001. Le mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien: transference du mercure des sols aux milieux aquatiques, speciation, transporte 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*. Annexe 3. p. 167 – 201.

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.

Meili, M. 1991. The coupling of mercury and organic matter in the biogeochemical cycle towards a mechanistic model for the boreal forest zone. *Water, air and Soil Pollution*. 56: 333-347.

Meili, M. 1997. Mercury in lakes and rivers. In: Metal ions in biological systems. Vol. 34. Mercury and its effects on environment and biology. Astrid Sigel & Helmut Sigel. (Eds). Marcel Dekker Inc. p. 21 – 51.

Mierle, G. And Ingram, R. 1991. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water, air and Soil Pollution*. 56: 349 – 357.

Mitra, S. 1986. Mercury in the ecosystem. Switzerland, Transtech public,. 327 pp.

Montgomery, S.; Mucci, A.; Lucotte, M.; Pichet, P. 1995. Total dissolved mercury in the water column of several natural and artificial systems of Northern Quebec Canada. *Can. J. Fish Aquat. Sci.* 52:2483-2492.

Morrison, K.A.; Kuhn, E.S.; Watras, C.J. Comparison of three methods of estimating atmospheric mercury deposition. *Environmental Science & Technology*. 29 (3): 571 – 576.

Nater, E. A.; Grigal, D. F. 1992. Regional trends in mercury distribution across the Great Lakes states, north central USA. *Nature*.358, 139-141.

New Jersey Department of Environmental Protection and Energy - NJDEPE. 1993. Final Report on Municipal Solid Waste Incineration. Volume II: Environmental and Health Issues.

Padovani, C.R.; Forsberg, B.R. e Pimentel, T.P. 1995. Contaminação mercurial em peixes do rio Madeira: resultados e recomendações para consumo humano. *Acta Amazonica*. 25(1/2): 127-136.

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.

Peleja, J.R.P. 2002. Os fatores que influem nos nível de mercúrio (Hg) na água e plankton de lagos associados aos rios Tapajós e Negro. Dissertação de mestrado.

Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas. 73pp.

Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D. 1988. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environ. Technol. Lett.* 9: 325-330.

Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Malm, O.; Sousa, C.M.M.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R. 1991. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. *For. Ecol. Manage.* 38:239-245.

Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Salomons, W.; Malm, O. 1993. Environmental fate of mercury from gold mining in the geological evolution of the Amazon. *Environ. Rev.* 1: 26-37.

Pichet, P.; Morrison, K.; Rheault, I.; Tremblay, A. 1999. Analysis of mercury and methylmercury in environmental samples. In: Lucotte, M.; Schetagne, R.; Thérien, N.; Langlois, C.; Tremblay, A. (eds). *Mercury in the biogeochemical cycle*. Berlin: Springer, p41-52.

Pimentel, T.P. 1999. Dinâmica do fósforo em águas subterrâneas e superficiais em duas Micro-bacias da Amazonia Central. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Fundação Universidade do Amazonas. Manaus, Amazonas. 48p.

Pollman, C. D., G. A. Gill, W. M. Landing, D. A. Bare, J. Guentzel, D. Porcella, E. Zillioux; Atkeson, T. 1994. Overview of the Florida Atmospheric Mercury Study.

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.

Putzer H. (1984) The geological evolution of the Amazon basin and its mineral resources. In: Junk, W. ed. Sioli, H. *The Amazon, Limnology and Landscape ecology of a mighty tropical river and its basin.* . pp. 15-46.

Queiroz, I.R. 1995. Determinação do metilmercúrio em peixes de região de garimpo. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Farmaceuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo. p. 109.

Rea, A.; Keeler, G.J. 1996. The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed: a short-term study. *Atmospheric Environment*. 30: 3257-3263.

Rea; A.W.; Lindberg; S.E.; Keeler; G.J.; 2000. Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environmental Science and Technology* 34: 2418–2425.

Rea, A.W.; Lindberg, S.E.; Keeler, G. J. 2001. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment*. 35: 3453–3462.

Ribeiro, J.E.L.S. et al. 1999. Flora da Reserva Ducke: guia de identificação das plantas vasculares de uma floresta de terra firme na Amazônia Central. Manaus: INPA. 816 p.

Righi D, Bravard S, Chauvel J, Ranger L, Robert M. 1990. In situ study of soil processes in an oxisol-spodosol sequence of Amazônia Brazil . *Soil Sci*. 150:438-445.

Rocha, J.C.; Junior, E.S.; Zara, A.H.R.; Santos, A.; Burba, P. 2000. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – a possible processo f the cycle in Brazil. *Talanta*. 53: 551-559.

Roulet M, Lucotte M. 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. *Water, Air and Soil Pollut*. 80:1079-1088.

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.; Dezenscourt, J.; Passos, C.J.S.; Soares, G.S. 1998b. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-d-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.; 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.; Dolbec, J.; Goch, Y.F.; Peleja, J.R.P.; Silva, D.S.; Lebel, J.; Mergler, D.; Guimarães, J.R.D. 1999b. Mercury Bioaccumulation in Two Fish Communities of the Tapajós River, Brazilian Amazon. *Mercury as a Global Pollutant 5th International Conference*. Rio de Janeiro - RJ - Brasil. p.232.

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.

Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farella, N.; Goch, Y.G.F.; Pacheco Peleja, J.R.; Guimarães, J.R.D.; Mergler, D.; Amorim, M. 2001. Spatio-temporal geochemistry of mercury in Waters of the Tapajós and Amazon rivers Brazil. *Limnol. Oceanogr.* 46 (5): 1141-1157.

Roulet, M. & Grimaldi, C. 2001. Le mercure dans les solos d'Amazonie – origine et comportement du mercure dans les couvertures ferrallitiques du bassin amazonien et

dês Guyanes. In: Carmouze, Jean-Pierre; Lucotte, M.; Boudou, A. Le mercure em Amazonie – Role de l'home et de l'environnement, risques sanitaires.121-159.

Schroeder, W.; Yarwood, G.; Niki, H. 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere – results from a literature survey. *Water Air Soil Pollut.* 56:653-666.

Schwesig, D.; Matzner, E. 2000. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany. *The Science of the Total Environment* .260: 213-223.

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.* 28: 519-521.

Sioli, H. 1954. Gewässerchemie und vorgane in den boden im amazonasgebiet. *Naturwiss.* 41: 456-457.

St. Louis, V.L.; Rudd, J.W.M.; Kelly, C.A.; Beaty, K.G.; Bloom, N.S.; Flett, R.J. 1994. Importance of wetlands as souces of methylmercury to boreal forest ecosystems. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 51: 1065-1076.

St. Louis, V.L.; Rudd, J.W.M.; Kelly, C.A.; Beaty, K.G.; Flett, R.J.; Roulet, N.T.; 1996. Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 30:2719–2729.

St. Louis, V.L.; Rudd, J.w.M.; Kelly, C.A.; Hall, B.D.; Rolfhus, K.R.; Scott, K. J.; Lindberg, S.E.; Dong, W. 2001. Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 35: 3089-3098.

Stoor, R.W.; Hurley, J.P.; Babiarz, C.L.; Armstrong, D.E. 2006. Subsurface sources of methyl mercury to Lake Superior from a wetland–forested watershed. *Science of the Total Environment*. 368:99–110.

Swain, E. B.; Engstrom, D. R.; Brigham, M. E.; Henning, T. A.; Brezonik, P. K. 1992. Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America. *Science*. 257: 784-787.

Trancoso, R. 2006. Mudanças na cobertura da terra e alterações na resposta hidrológica de bacias hidrográficas na Amazônia. Dissertação de Mestrado. INPA/UFAM. Manaus-AM. 132pp.

Tucci, C.E.M. 1997. *Hidrologia: Ciência e aplicação*. 2 ed. Editora da Universidade: ABRH. 943pp.

Veiga, M.M., Meec, J.A., Onate, N. 1994. Mercury Pollution from deforestation. *Nature*. 368:816-817.

Xun, L.; Campbell, N.E.R.; Rudd, J.W.M. 1987. Measurements of specific rate of net methyl mercury production in the water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44:750-757.

Watras, C.J.; Morrison, K.A.; Backj, R.C. 1996. Mass balance studies of mercury and methyl and mercury in small temperate/boreal lakes of the northern hemisphere. In: W. Boyerns et al. (eds). *Global and Regional Mercury cycles: sources, fluxes and mass balances*. pp. 329-358.

Watras, C.J. 1998. In: Meyers, R.A. (Ed.). *Environmental Analysis and Remediation*. 2715 – 2725.

WHO, International Program on Safety. 1976. *Environmental Health Criteria 1: MERCURY*. World Health Organization, Geneva. 131p.

Williams, M.R.; Fisher, T.R.; Melack, J.M. 1997. Solute dynamics in soil water and groundwater in a central Amazon catchment undergoing deforestation. *Biogeochemistry*. 38: 303-335.

Zar, J.H. 1984. *Biostatistical Analysis*. 2ed. Ed. Prentice Hall. 718p.

Zeidemann, V. & Forsberg B. 1996. Solos como fonte de mercúrio na bacia do Rio Jaú. In: VI Congresso Brasileiro de Limnologia. Julho 1996, Sao Carlos, S.P. p. :516.

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. 75pp.

Zhang, L.; Planas, D. 1994. Biotic and abiotic mercury methylation and demethylation in sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52: 691-698.

Ziechmann, W. 1976. huminstoff in Sudamerikanischen flubsystemen. *Amazoniana*. 6: 135-144.