



## **VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE MERCÚRIO EM SOLOS DA RESERVA GARIMPEIRA DO ALTO RIO MADEIRA**

M.D. Almeida<sup>1,2\*</sup>; L.D. Lacerda<sup>1,2</sup>; G.C. Saldanha<sup>3</sup>; W.R. Bastos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, Universidade Federal do Ceará – UFC,  
Av. Abolição, 3207, CEP: 60.165-081, Meireles, Fortaleza, CE, Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense – UFF, CEP: 24.020-007, Niterói, RJ, Brasil

<sup>3</sup> Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR,  
Rodovia BR 364, km 9,5, CEP: 78.900-500, Porto Velho, RO, Brasil

E-mail: \*\*marcelo\_dominguez@hotmail.com

Recebido em 02/07, aceito para publicação em 03/08

### **ABSTRACT**

*Mercury use in the gold mining in the Amazon suffered considerable reduction when compared with the decades of 80 and 90. However, Hg levels in fish, and for consequence, in the local human population, continue to be high. One of the possible mechanisms responsible for these high Hg concentrations in fish and humans is the remobilization of Hg due to land use changes, in particular deforestation. Thus, the objective of this work was to evaluate the mercury concentrations contained in soils in the High Madeira River region verifying the Hg concentrations potentially available for remobilization due to deforestation. For such, soils samples were collected in the region in areas where the forest was converted to other uses (pasture, agriculture, etc) compared to original forested areas. Deforestation results in physical and chemical changes that contribute for the loss of immobilized Hg in forest soils. Deforested soils presented lower Hg concentrations and burden than forest soils. One of the major responsible factors for the Hg loss from converted soils is the reduction of the soil organic matter. Reduction of throughfall and litterfall also contributed to the lower Hg concentrations and content in converted soils.*

### **RESUMO**

O uso de mercúrio nos garimpos na Amazônia sofreu uma diminuição considerável quando comparado com os das décadas de 80 e 90. Contudo, os níveis de Hg em peixes, e por conseqüência, na população ribeirinha, continuam elevados. Um dos possíveis responsáveis pode ser o desmatamento. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de Hg contidas em solos na região do Alto Rio Madeira verificando os efeitos do desmatamento. Para tal, foram coletadas amostras de solo na região do Alto Rio Madeira em áreas antropizadas (pasto, agricultura, etc.) e áreas de floresta. A retirada da cobertura vegetal provoca mudanças físicas e químicas que contribuem para a perda do Hg imobilizado nos solos de floresta. Solos em áreas

desmatadas apresentaram concentrações e conteúdos totais de Hg menores que solos florestados. Um dos principais fatores responsáveis pela perda do mercúrio é a diminuição do teor de matéria orgânica no solo e por conseqüência diminuição do número de sítios ativos para a fixação do Hg. A redução do throughfall e do litterfall também contribui para as baixas concentrações e conteúdos de Hg em solos antropizados.

## INTRODUÇÃO

Segundo dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2006) a estimativa de desmatamento para a Amazônia legal no período de agosto de 2005 a agosto de 2006 foi de 13.100 km<sup>2</sup>. Se o dado for consolidado, o ano de 2006 terá a menor taxa de desmatamento dos últimos 15 anos. Mas não foi sempre assim. No ano de 1995 a taxa alcançou seu maior patamar de área desmatada, 29.059 km<sup>2</sup>. Os anos de 2001 a 2004 também apresentaram elevadas taxas de desmatamento, culminando com a taxa de 27.429 km<sup>2</sup> em 2004, a segunda maior taxa da série estimada desde 1988 pelo “Projeto Monitoramento do Desmatamento na Amazônia Legal” (PRODES). Diversos fatores podem influenciar a taxa de desmatamento na Amazônia Legal, dentre eles se destaca o crescimento da agricultura mecanizada. A área desmatada para plantio e a média anual do preço do grão de soja no ano da derrubada da floresta são diretamente relacionadas, sugerindo que as taxas de desmatamento podem voltar a crescer nos níveis vistos em 2003 e 2004 como resposta a um aumento dos preços da safra de soja no mercado internacional (Morton *et al.*, 2006).

O desmatamento expõe o frágil solo amazônico às condições climáticas e ao intemperismo. A conversão de florestas tropicais em pastagens ou agricultura é considerada a principal causa da aceleração da lixiviação de nutrientes e metais traço acumulados nos solos. Estudos das conseqüências da instalação de pastagens em locais de floresta tropical mostraram que, em geral, ocorre um acréscimo das concentrações de elementos químicos do solo, diminuição do conteúdo de matéria orgânica e aumento do pH (Herpin *et al.*, 2002; Moraes *et al.*, 1996).

A região do Alto Rio Madeira abriga a reserva garimpeira do Rio Madeira que tem 192 km<sup>2</sup> de área e se estende por 180 km, acima de Porto Velho. A reserva foi criada em 1979 e estima-se que até 1990 cerca de 87 toneladas de Hg tenham sido emitidas para o meio ambiente (Lacerda *et al.*, 1989). Nos dias de hoje a atividade garimpeira na região diminuiu significativamente. Contudo, na porção boliviana o Hg liberado da erosão do solo, de praticas recentes de agricultura, queimadas de floresta e extração de ouro ainda representam importantes fontes para a região do Alto Rio Madeira (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2000). Por outro lado, o desmatamento da Amazônia brasileira também contribui para a manutenção dos elevados níveis de Hg no ambiente amazônico. Isso fica muito claro observando perfis das concentrações de Hg em solo de Candeias do Jamari-RO, que apresenta intensa lixiviação na primeira camada de 0 – 20 cm em solo de pastagem quando comparado com solo da floresta do mesmo local, ou seja, o Hg estocado no solo de floresta esta sendo remobilizado (Almeida *et al.*, 2005).

Apesar do uso de Hg nos garimpos na Amazônia ter sofrido uma diminuição considerável quando comparado com os das décadas de 80 e 90, os níveis de Hg em peixes, e por conseqüência, na população ribeirinha, continuam elevados, mostrando

que os processos de ciclagem desse metal no ecossistema amazônico estão sendo acelerados, levando a manutenção dos elevados níveis de Hg nas cadeias alimentares (Bastos *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de Hg contidas em solos na região do Alto Rio Madeira inferindo sobre os potenciais efeitos do desmatamento.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A campanha de amostragem foi realizada em outubro de 2001 na região que se estende desde a fronteira com a Bolívia, até próximo à cidade de Porto Velho, na região da Reserva Garimpeira do Rio Madeira. No trecho compreendido entre as cachoeiras do Paredão (Guajará-Mirim-RO) e Teotônio (Porto Velho-RO). São os pontos garimpeiros conhecidos como: Paredão, Embaúba, Tamborete, Jirau, Caiçara, Araras, Morrinho e Teotônio. Os pontos coletados encontram-se localizados no mapa da Figura 1.

A amostragem foi realizada ao longo da margem do Rio Madeira. Em cada ponto foi coletado uma amostra de solo superficial, na área antropizada (pasto, agricultura, capoeira, etc), e um perfil em solo de floresta. Esses pares de amostras não ultrapassaram 200 m de distância entre si (área antropizada – floresta), desta forma procurou-se minimizar as diferenças relativas à atuação da deposição atmosférica ou diferenças relativas à vegetação nativa e tipo de solo. As amostras de solos superficiais alcançaram uma profundidade máxima de 20 cm, e os perfis foram coletados com um trado em intervalos de aproximadamente 20 cm até a profundidade de 80 cm. Para título de comparação, a camada superficial de cada perfil de área florestada foi comparada com a amostra de solo superficial não florestado.

No laboratório, aproximadamente 10 mL de solo fresco de cada amostra foram usados para a determinação do pH em água na relação de 1:2.5, ou seja 10 mL de solo para 25 mL de água, usando um elétrodo de vidro (Feigl *et al.*, 1995). Sub-amostras secas foram queimadas a 450°C por 24 horas para estimar o teor de matéria orgânica (MO) por gravimetria.

Todas as amostras de solos foram secadas em estufa, com ventilação, a 50°C. Em seguida foram maceradas em grau de porcelana e guardadas em sacos plásticos para posterior análise.

As concentrações de mercúrio foram determinadas em duas sub-amostras para cada ponto de coleta de solo ou camada de perfil, usando-se 2,0 g secas por sub-amostra. As amostras foram digeridas por 1 hora em 20 mL de água régia diluída a 50% em erlenmeyers de 125 mL, utilizando-se um sistema de condensação tipo “dedo-frio” em cada erlenmeyer (Malm, 1991). A concentração de mercúrio foi determinada após a redução do extrato ácido com SnCl<sub>2</sub>, por espectrofotometria de absorção atômica com geração de vapor frio. O limite de quantificação médio obtido foi 6,3 ng.g<sup>-1</sup>.

Para maior segurança e certificação das análises, durante cada batelada de abertura, um padrão de referência (*Buffalo River Sediment 2704, United States Department of Commerce, Bureau of Standards*) com concentração certificada de 1,47 ± 0,07 µg.g<sup>-1</sup>, foi adicionado entre as amostras. A média de 41 amostras do padrão certificado resultou em 1,35 ± 0,09 µg.g<sup>-1</sup>. Um teste t da média obtida contra o valor

constante de  $1,47 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , não apresentou em diferença significativa ( $p < 0,01$ ).

A fração de óxidos hidratados ou óxidos-hidróxido de Fe e Al ( $\text{Fe}_{\text{cdb}}$  e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$ ) foi extraída usando o procedimento adaptado de (Mehra & Jackson, 1960). A detecção final dos teores de Fe e Al foi realizada no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do LABOMAR, Universidade Federal do Ceará, gentilmente cedido pela Dr<sup>a</sup> Rozane V. Marins, coordenadora do laboratório, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica, marca Shimadzu, modelo 6200.

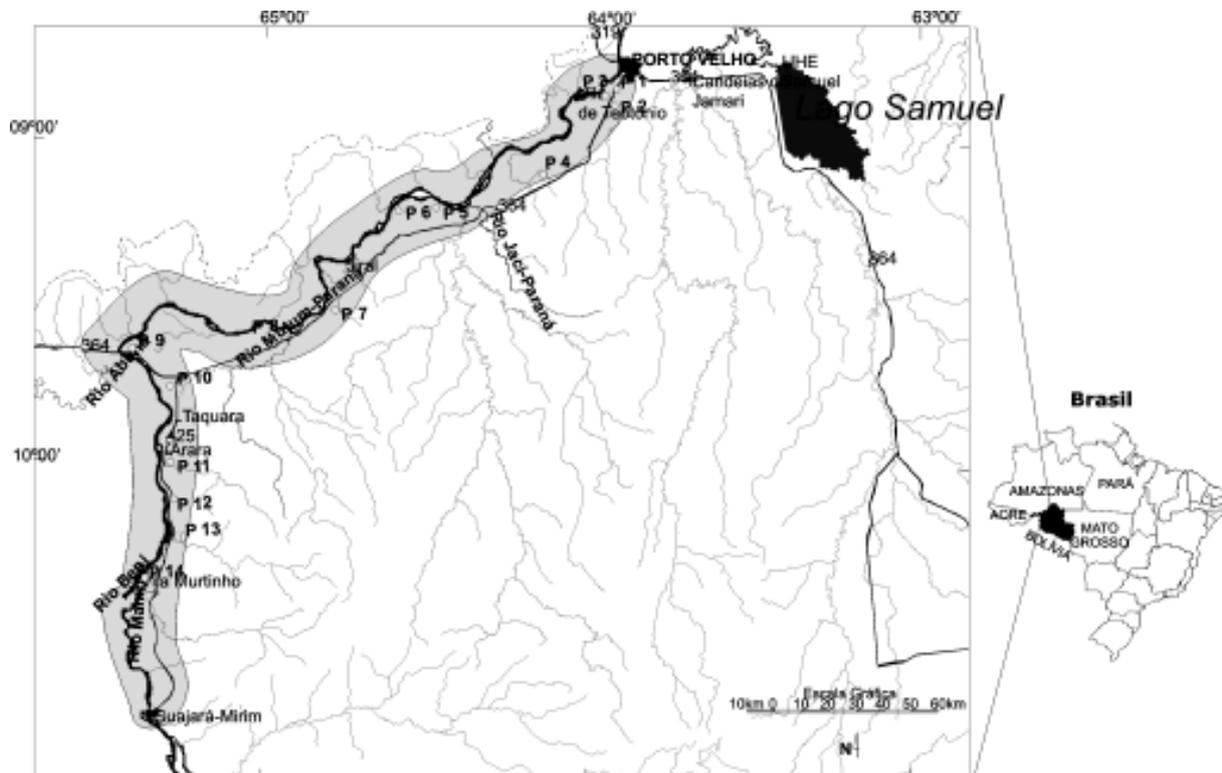


Figura 1: Mapa dos pontos amostrados na Reserva Garimpeira do Rio Madeira.

## RESULTADOS

### *Solos superficiais*

A tabela 1 apresenta os resultados das médias, desvios padrão e medianas do pH, MO, Hg,  $\text{Fe}_{\text{cdb}}$  e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$ , das amostras de solos superficiais, agrupados por classes de vegetação e classes de solo.

A ANOVA Kruskal-Wallis por *ranks* e o teste da mediana são alternativas não paramétricas para análise de variância entre grupos. Assim esses testes foram usados para comparar os grupos de vegetação, ou seja, Área Antropizada, Floresta secundária e Floresta Ombrófila Aberta, segundo as variáveis analisadas. Os grupos de vegetação foram diferenciados ( $p < 0,05$ ) pelas variáveis: pH, MO, Hg e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$ . A comparação das médias dos *ranks* esclareceu as diferenças. O pH nos solos de áreas antropizadas foi maior que o pH nos solos de Floresta Ombrófila aberta, contudo o mesmo não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para o pH em solos de Floresta secundária, que por sua vez, também não se diferenciou do pH de solo de Floresta Ombrófila aberta. Por outro lado, o teor de MO foi menor em solos de áreas antropizadas do que

em solos de Floresta Ombrófila aberta, contudo também não apresentou diferença para o teor de MO de áreas de floresta secundária. O mesmo padrão foi seguido pela concentração de Hg, ou seja, maiores concentrações nas áreas de Floresta Ombrófila aberta e menores nas áreas antropizadas, e concentrações médias nas áreas de floresta secundária, mas apresentando diferença significativa,  $p < 0,05$ , para as concentrações de Hg em áreas de floresta Ombrófila aberta ou áreas antropizadas. O teor de  $Al_{\text{cdb}}$  também foi maior na área florestada, porém a menor concentração foi na área de floresta secundária e a área antropizada não apresentou diferença para os outros grupos.

Tabela 1: Média, desvio padrão e mediana, do pH, MO, Hg,  $Fe_{\text{cdb}}$  e  $Al_{\text{cdb}}$ , nas amostras de solos superficiais, agrupados por classes de vegetação e classes de solo.

VEGETAÇÃO Solo	pH		MO(%)		Hg( $ng\ g^{-1}$ )		$Fe_{\text{cdb}}(\%)$		$Al_{\text{cdb}}(\%)$	
	MD $\pm$ dp	Med	MD $\pm$ dp	Med	MD $\pm$ dp	Med	MD $\pm$ dp	Med	MD $\pm$ dp	Med
<b>ANTROPIZADA</b>	<b>5,5<math>\pm</math>0,7</b>	<b>5,3</b>	<b>10,1<math>\pm</math>9,2</b>	<b>7,2</b>	<b>38,3<math>\pm</math>11,7</b>	<b>39,6</b>	<b>2,3<math>\pm</math>1,8</b>	<b>2,2</b>	<b>0,5<math>\pm</math>0,4</b>	<b>0,5</b>
Latossolos	5,3 $\pm$ 0,5	5,3	8,0 $\pm$ 5,0	7,4	32,5 $\pm$ 9,8	32,1	2,8 $\pm$ 2,1	2,7	0,6 $\pm$ 0,5	0,6
Argissolos	5,7 $\pm$ 1,0	5,4	13,4 $\pm$ 13,8	6,9	47,5 $\pm$ 8,3	47,2	1,7 $\pm$ 1,3	2,0	0,4 $\pm$ 0,2	0,4
<b>FLORESTA SECUNDÁRIA</b>	<b>5,3<math>\pm</math>1,3</b>	<b>4,9</b>	<b>12,0<math>\pm</math>3,1</b>	<b>13,1</b>	<b>52,4<math>\pm</math>10,0</b>	<b>51,8</b>	<b>1,4<math>\pm</math>0,8</b>	<b>1,5</b>	<b>0,2<math>\pm</math>0,1</b>	<b>0,2</b>
Latossolos	4,5 $\pm$ 0,2	4,5	11,6 $\pm$ 2,2	11,6	51,9 $\pm$ 0,2	51,9	1,5 $\pm$ 0,3	1,5	0,2 $\pm$ 0,1	0,2
Argissolos	5,9 $\pm$ 1,5	5,2	12,4 $\pm$ 4,0	13,3	52,7 $\pm$ 14,1	49,1	1,3 $\pm$ 1,2	1,5	0,3 $\pm$ 0,1	0,2
<b>FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA</b>	<b>4,6<math>\pm</math>0,5</b>	<b>4,5</b>	<b>15,4<math>\pm</math>5,9</b>	<b>19,1</b>	<b>97,9<math>\pm</math>36,9</b>	<b>83,4</b>	<b>2,9<math>\pm</math>1,9</b>	<b>2,4</b>	<b>0,9<math>\pm</math>0,6</b>	<b>0,7</b>
Latossolos	4,7 $\pm$ 0,6	4,8	17,6 $\pm$ 5,1	19,1	92,4 $\pm$ 31,3	83,4	3,2 $\pm$ 2,1	3,2	1,0 $\pm$ 0,6	1,0
Argissolos	4,5 $\pm$ 0,2	4,5	8,9 $\pm$ 0,5	8,9	114,5 $\pm$ 62,5	115	1,9 $\pm$ 0,3	1,9	0,5 $\pm$ 0,1	0,5
<b>Total</b>	<b>5,2<math>\pm</math>0,8</b>	<b>5,1</b>	<b>12,1<math>\pm</math>7,6</b>	<b>10,3</b>	<b>59,3<math>\pm</math>34,3</b>	<b>50,5</b>	<b>2,3<math>\pm</math>1,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,6<math>\pm</math>0,5</b>	<b>0,5</b>

MD – média; dp – desvio padrão; Med - mediana.

O aumento do pH nas áreas antropizadas se deve a adição de cinzas da vegetação queimada, ou a lixiviação dos ácidos húmicos e fúlvicos pelas chuvas, que por sua vez podem complexar o Hg carreando-o para camadas inferiores ou mesmo transportando-o para a bacia de drenagem (Roulet *et al.*, 1998). Isso explica a diminuição da concentração de Hg nas áreas antropizadas. Além disso, a retirada da cobertura vegetal expõe o solo à radiação ultravioleta que pode mediar reações de redução transformando o  $Hg^{2+}$  do solo em  $Hg^0$  (Gustin *et al.*, 2002), e também eleva a temperatura do solo aumentando assim a emissão do  $Hg^0$  para atmosfera. Além dos efeitos da exposição do solo, e conseqüentemente, perda do Hg, outro efeito pode ser bastante importante, a diminuição da entrada de Hg nos solos. Sem a floresta, duas importantes entradas de Hg não vão mais atuar, o *throughfall* e o *litterfall*, causando uma deficiência de fontes em relação à situação original com cobertura vegetal. Ambos os mecanismos forma apontados como dominantes no transporte de Hg da atmosfera para solos em florestas tropicais (Silva Filho *et al.*, 2006).

Com o intuito de avaliar uma possível influência dos tipos de solos nas concentrações de Hg apresentadas na tabela 1, utilizou-se o teste U de Mann-Whitney agrupando as amostras por tipo de solo. A maior parte dos solos coletados se resume em duas classes, Latossolos e Argissolos. Apenas uma amostra de cambissolo foi coletada, porém é interessante ressaltar que o Cambissolo apresentou a maior concentração de Hg entre os solos antropizados ( $107,5\ ng.g^{-1}$ ), e também o maior conteúdo de matéria orgânica (21,4%). As concentrações  $Fe_{\text{cdb}}$  e  $Al_{\text{cdb}}$  não foram elevadas nesse solo, sugerindo assim uma possível ligação do Hg à matéria orgânica. Devido à baixa significância numérica da amostragem dessa classe de solo, os valores não foram considerados na análise estatística.

Os testes não revelaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os Latossolos e Argissolos. Apenas três pontos apresentaram concentrações de Hg superiores a  $100 \text{ ng.g}^{-1}$ , P8, P9 e P11 ( $135$ ,  $159$  e  $126 \text{ ng.g}^{-1}$  respectivamente). A maior concentração de mercúrio ( $159 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e também de teor de MO (38%), ocorreu no ponto 9, próximo ao Rio Mutum Paraná, em um argissolo florestado. As duas outras elevadas concentrações de Hg (P8 e P11) ocorreram em latossolos florestados, e também foram acompanhadas de elevados teores de MO (20% e 24%). A menor concentração de Hg ( $18 \text{ ng.g}^{-1}$ ) aconteceu no ponto P12, em área antropizada. Reduzidos teores de MO,  $\text{Fe}_{\text{cdb}}$  e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$  (3,4%; 0,6% e 0,2%, respectivamente) acompanharam a baixa concentração de Hg, apontando o grau de degradação desse solo. Em área florestada, nesse mesmo local, a concentração de Hg foi relativamente baixa ( $52 \text{ ng.g}^{-1}$ ), contudo se trata de uma área de floresta secundária. A localização do ponto próximo ao garimpo de Araras sugere elevada concentração de Hg. Porém, ao que tudo indica se trata de um ponto altamente lixiviado, e concentrações mais elevadas provavelmente estarão localizadas em camadas mais profundas. Essa suposição será abordada no próximo item.

A análise de correlação de Spearman apresentada na tabela 2 mostrou forte correlação ( $p < 0,01$ ) entre  $\text{Fe}_{\text{cdb}}$  e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$ . Essa correlação foi maior em área de Floresta Ombrófila aberta. A correlação entre  $\text{Al}_{\text{cdb}}$  e  $\text{Fe}_{\text{cdb}}$  é resultado da geração de óxido-hidróxido de Al a partir da substituição do Fe no óxido-hidróxido de Fe (Jeanroy *et al.*, 1991). As concentrações de Hg apresentam correlação inversa com as medidas de pH e direta com os teores de matéria orgânica, ou seja, o Hg está principalmente ligado à matéria orgânica, motivado pelo pH mais ácido. Recentes estudos de laboratório com solos amazônicos demonstraram que o  $\text{Hg}^{2+}$  adsorve no solo, proporcionalmente ao teor de matéria orgânica presente (Miretzky *et al.*, 2005). A diminuição do pH favorece a complexação do Hg pela matéria orgânica, porém dificulta a adsorção pelos óxido-hidróxido de Fe e Al (Schluter, 1997). Sendo assim, provavelmente o substrato mais importante para o Hg está relacionado com a matéria orgânica já que as maiores concentrações de Hg ocorreram em pHs ácidos e de maior teor de matéria orgânica.

Tabela 2: Correlação de Spearman para variáveis em solos superficiais (N= 26).

	pH	MO	Hg	$\text{Fe}_{\text{cdb}}$	$\text{Al}_{\text{cdb}}$
pH	1,00				
MO	-0,45*	1,00			
Hg	-0,51*	0,54*	1,00		
$\text{Fe}_{\text{cdb}}$	-0,14	0,25	-0,15	1,00	
$\text{Al}_{\text{cdb}}$	-0,43	0,28	0,15	0,76**	1,00

\* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$

### **Perfis de solo**

Os perfis coletados estão localizados geograficamente no mapa da figura 1. Cada perfil corresponde a uma amostra de solos superficial analisada no subitem anterior. Na tabela 3 estão compilados as médias, desvios padrão e medianas das variáveis analisadas, por camada do perfil, em solo coberto por Floresta Ombrófila Aberta ou Floresta secundária. A cada camada de 20 cm, as médias das concentrações de Hg, assim como das outras variáveis, foram comparadas entre esses dois ambientes através do teste U de Mann-Whitney. Na primeira camada (0 – 20 cm), as concentrações de Hg e  $\text{Al}_{\text{cdb}}$  foram maiores nos solos sob floresta Ombrófila. As outras variáveis não

apresentaram diferença significativa. Na camada de 20 – 40 cm, apenas as concentrações de Hg foram estatisticamente diferentes entre os dois ambientes, sendo superiores na área de floresta Ombrófila. Nenhuma das variáveis apresentou diferença significativa na camada de 40 – 60 cm. Contudo, na última camada (60 – 80 cm), as concentrações de Hg nos solos sob floresta Ombrófila tornaram a superar as concentrações de Hg nos solos sob floresta secundária. Na média as concentrações de Hg foram superiores em praticamente todas as camadas dos perfis sob floresta Ombrófila. Porém, na camada de 20 – 40 cm a diferença foi mais expressiva do que na camada superior, provavelmente devido à recuperação da floresta e enriquecimento da camada superior rica em matéria orgânica.

Tabela 3: Média, desvio padrão e mediana, do pH, MO, Hg, Fe<sub>cdB</sub> e Al<sub>cdB</sub>, a cada camada de 20 cm dos perfis, em Floresta Ombrófila Aberta ou Floresta secundária.

	pH		MO (%)		Hg (ng.g <sup>-1</sup> )		Fe <sub>cdB</sub> (%)		Al <sub>cdB</sub> (%)	
	MD±dp	Med	MD±dp	Med	MD±dp	Med	MD±dp	Med	MD±dp	Med
0 - 20 cm	4,9±0,9	4,7	16,4±8,1	13,3	80,4±36,9	68,2	2,3±1,7	1,9	0,6±0,6	0,5
FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA	4,6±0,5	4,5	19,0±9,1	19,1	97,9±36,9	83,4	2,9±1,9	2,4	0,9±0,6	0,6
FLORESTA SECUNDÁRIA	5,3±1,3	4,8	12,0±3,1	13,1	52,4±10,0	51,8	1,4±0,8	1,5	0,2±0,1	0,2
20 - 40 cm	5,1±0,6	4,9	8,6±3,9	8,1	52,1±25,5	61,0	2,9±1,8	2,9	0,6±0,4	0,6
FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA	4,9±0,2	4,9	10,0±3,9	10,8	69,0±15,9	65,3	3,2±2,0	3,0	0,8±0,3	0,8
FLORESTA SECUNDÁRIA	5,3±1,0	4,9	6,5±3,1	6,7	25,0±4,2	23,4	2,4±1,4	2,5	0,4±0,3	0,3
40 - 60 cm	5,3±0,6	5,1	7,9±3,6	6,3	54,3±20,5	53,0	3,0±2,1	2,7	0,6±0,4	0,6
FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA	5,2±0,3	5,1	9,6±4,1	7,8	52,0±24,4	48,8	3,1±2,5	2,7	0,6±0,4	0,6
FLORESTA SECUNDÁRIA	5,3±0,9	4,9	6,7±2,6	6,3	57,8±13,8	61,3	3,0±1,6	2,4	0,6±0,4	0,5
60 - 80 cm	5,2±0,4	5,1	8,1±3,4	8,7	60,8±32,1	53,1	3,5±2,1	4,2	0,8±0,6	0,7
FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA	5,2±0,4	5,1	8,4±4,0	7,7	75,0±29,5	65,3	2,7±1,9	2,5	0,8±0,7	0,8
FLORESTA SECUNDÁRIA	5,2±0,4	5,0	7,7±2,6	8,7	38,1±22,7	30,4	4,7±1,8	4,7	0,7±0,2	0,7
Totais										
FLORESTA OMBRÓFILA ABERTA	5,0±0,4	5,1	11,5±7,1	10,8	73,5±31,2	65,3	3,0±2,0	2,7	0,8±0,5	0,7
FLORESTA SECUNDÁRIA	5,3±0,9	5,0	8,2±3,5	8,0	43,3±18,6	38,4	2,9±1,8	2,4	0,5±0,3	0,5
Total	5,1±0,6	5,0	10,2±6,1	10,1	61,9±30,7	59,7	3,0±1,9	2,7	0,7±0,5	0,6

Comparando as médias das variáveis de camadas adjacentes em um mesmo perfil (por exemplo: 0 – 20 cm com 20 – 40 cm) pelo teste U de Mann-Whitney, apenas o teor de MO foi diferente na passagem da camada de 0 – 20 cm para 20 – 40 cm, e o pH na passagem de 20 – 40 cm para 40 – 60 cm, em ambiente de floresta Ombrófila.

Em floresta secundária o teor de MO e a concentração de Hg apresentaram diferença na passagem da primeira camada para a segunda. E na passagem da camada 20 – 40 cm para 40 – 60 cm, apenas a concentração de Hg apresentou diferença, porém mostrando um acréscimo na concentração. Concluiu-se então que os perfis sob floresta Ombrófila apresentam pouca estratificação com relação à concentração de Hg nos primeiros 80 cm. Contudo, os perfis sob floresta secundária apresentaram uma diminuição expressiva na concentração de Hg da primeira para segunda camada, seguido de um aumento da segunda para terceira camada. Esse comportamento não uniforme pode ter sido ocasionado pelo diferente grau de impacto de cada ponto, o tempo em que cada área sofreu desmatamento e queimada.

Na tabela 4 são apresentadas as correlações de Spearman entre as variáveis para todas as amostras dos perfis. Examinando as correlações pode-se notar que a matéria orgânica e o pH apresentaram correlações significativas com a profundidade. As concentrações de Hg, assim como nas amostras de solos superficiais, apresentaram boa correlação com a matéria orgânica. E mais uma vez,  $Fe_{cdb}$  e  $Al_{cdb}$  apresentaram a maior correlação, como comentado anteriormente, isto provavelmente ocorre devido à origem do óxido-hidróxido de Al que pressupõe a existência de óxido-hidróxido de Fe (Jeanroy *et al.*, 1991).

Tabela 4: Correlações de Spearman entre as variáveis para todas as amostras dos perfis, independente de perfil.

	Prof.	pH	MO	Hg	$Fe_{cdb}$	$Al_{cdb}$
Prof.	1,00					
pH	0,38*	1,00				
MO	-0,45*	-0,18	1,00			
Hg	-0,17	-0,16	0,36*	1,00		
$Fe_{cdb}$	0,22	-0,06	0,05	-0,08	1,00	
$Al_{cdb}$	0,12	-0,27	0,16	0,17	0,79**	1,00

\* $p < 0,01$ ; \*\* $p < 0,001$ .

O pH na maior parte dos perfis, tende a aumentar com a profundidade ou se manter aproximadamente constante. Uma exceção foi o perfil 14 que apresentou um pH muito elevado na primeira camada (pH= 7,5), e foi decrescendo com a profundidade. Esta anomalia pode ser explicada pela presença de cinzas nas amostras. O perfil 14 foi amostrado em região de floresta secundária, e apresentou vestígios de queimada recente. As cinzas, ricas em potássio, são extremamente básicas.

Na média as concentrações de Hg não apresentaram correlação significativa com a profundidade, contudo, a maior parte dos perfis mostraram clara tendência de diminuição da concentração com a profundidade. Por outro lado, o perfil 12 apresentou tendência de aumento da concentração de Hg com a profundidade. A amostra superficial desse ponto causou estranheza por apresentar concentração de Hg relativamente baixa ( $52 \text{ ng.g}^{-1}$ ) na área do garimpo de Araras. Porém, depois de uma diminuição na segunda camada ( $25 \text{ ng.g}^{-1}$ ), a concentração de Hg elevou-se para  $70 \text{ ng.g}^{-1}$  na camada de 40 – 60 cm, e alcançando  $80 \text{ ng.g}^{-1}$  na última camada. Contudo, grande parte do Hg provavelmente foi exportada do perfil ou ocupa maiores profundidades. O perfil 11, coletado em solo protegido por floresta Ombrófila intacta, apresentou concentração de Hg na superfície de  $126 \text{ ng.g}^{-1}$ , com tendência de queda até  $50 \text{ ng.g}^{-1}$ .

***Estoque de mercúrio nos solos da região do Alto Rio Madeira***

Para as estimativas dos estoques de Hg, utilizou-se a média das densidades ( $1,2 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) de trabalhos na região (Herpin *et al.*, 2002; Moraes *et al.*, 1996). Na tabela 5 são apresentados os estoques de Hg nos solos de floresta Ombrófila aberta, floresta secundária e área antropizadas. Em solos de floresta o maior estoque está localizado na camada superior do solo, rica em matéria orgânica. Em solos de floresta secundária pode-se notar uma diminuição significativa do estoque total em relação ao solo de floresta Ombrófila, e uma distribuição diferenciada com um maior percentual de estoque na camada de 40 – 60 cm. Na área antropizada, analisou-se apenas a camada superficial que apresentou uma carga bem semelhante à primeira camada da floresta secundária. Os solos de florestas secundárias provavelmente estão recuperando a sua capacidade de acumular Hg, embora ainda não tenha sido totalmente restabelecida. A reestruturação do ecossistema florestal irá adicionar entradas de Hg para o solo através da deposição interna (*litterfall* e *throughfall*) (Melieres *et al.*, 2003; Silva Filho *et al.*, 2006), restabelecer sítios de adsorção e também reduzirá as perdas por erosão, lixiviação e provavelmente por evaporação.

Tabela 5: Estoque de mercúrio nos solos de floresta, floresta secundária e antropizados da região do Alto Rio Madeira.

	Camada	Camadas de 20 cm		Acumulado
Floresta ( $\text{mg.m}^{-2}$ )			%	
	0-20	23,5±9,8	33	23,5±9,8
	20-40	16,6±4,8	23	40,1±10,9
	40-60	12,5±6,2	18	52,5±12,5
Secundária ( $\text{mg.m}^{-2}$ )	60-80	18,0±7,7	26	70,5±14,7
	0-20	12,6±3,2	30	12,6±3,2
	20-40	6,0±1,5	14	18,6±3,6
	40-60	13,9±4,1	33	32,4±5,4
Antropizado ( $\text{mg.m}^{-2}$ )	60-80	9,1±5,7	22	41,6±7,9
	0-20	9,2±1,6		

## CONCLUSÃO

A retirada da cobertura vegetal provoca mudanças físicas e químicas que contribuem para a perda do Hg imobilizado nos solos de floresta. Um dos fatores responsáveis pela perda é a diminuição do teor de MO e por consequência diminuição do número de sítios ativos para a fixação do Hg.

Os testes não revelaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os Latossolos e Argissolos segundo as variáveis (pH, Hg, MO,  $\text{Fe}_{\text{cdeb}}$  e  $\text{Al}_{\text{cdeb}}$ ).

O Hg apresentou correlação com a matéria orgânica, indicando sua provável origem (*throughfall* e o *litterfall*), e se relacionou inversamente com o pH, corroborando com a hipótese da ligação do Hg com a matéria orgânica.

A distribuição do Hg nos perfis de áreas florestadas apresentou maior

acumulação na superfície rica em matéria orgânica. Os perfis sob floresta Ombrófila aberta apresentam pouca estratificação com relação à concentração de Hg. Contudo, os perfis sob floresta secundária apresentaram comportamento não uniforme, ocasionado pelo diferente grau de impacto de cada ponto, o tempo em que a área sofreu desmatamento e/ou queimada.

Em solos de floresta o maior estoque está localizado na camada superior do solo, rica em matéria orgânica. Em solos de floresta secundária pode-se notar uma diminuição significativa do estoque total em relação ao solo de floresta Ombrófila aberta. Os solos de florestas secundárias apresentam-se em fase de recuperação da capacidade de estoque de mercúrio.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Biogeoquímica Ambiental e LABOGEOHPA da UNIR pela fundamental ajuda nos trabalhos de campo e confecção do mapa. Ao magnífico reitor Dr. Ene Glória da Silveira por todo apoio logístico em nossa estada em Porto Velho. Ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto. E a Capes pela bolsa de PRODOC.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M.D.; LACERDA, L.D.; BASTOS, W.R.; HERRMANN, J.C. (2005) Mercury loss from soils following conversion from forest to pasture in Rondônia, Western Amazon, Brazil. *Environmental Pollution*, **137**: 179-186.
- BASTOS, W.R.; GOMES, J.P.O.; OLIVEIRA, R.C.; ALMEIDA, R.; NASCIMENTO, E.L.; BERNARDI, J.V.E.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; PFEIFFER, W.C. (2006) Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, **368**: 344-351.
- FEIGL, B.J.; MELILLO, J.C.; CERRI, C. (1995) Changes in the Origin and quality of soil organic matter after pasture introduction in Rondônia (Brazil). *Plant and Soil*, **175**: 21-29.
- GUSTIN, M.S.; BIESTER, H.; KIM, C.S. (2002) Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, **36**: 3241-3254.
- HERPIN, U.; CERRI, C.C.; CARVALHO, M.C.S.; MARKERT, B.; ENZWEILER, J.; FRIESE, K.; BREULMANN, G. (2002) Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondônia, Brazil): a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, **286**: 97-109.
- INPE (2006) INPE divulga estimativa do desmatamento na Amazônia Legal para o período Agosto 2005 – Agosto 2006. Disponível em <[www.inpe.gov.br](http://www.inpe.gov.br)>.
- JEANROY, E.; RAJOT, J.L.; PILLON, P.; HERBILLON, A.J. (1991) Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, **50**: 79-94.
- LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; OTT A.T.; SILVEIRA, E.G. (1989) Mercury contamination in the Madeira River, Amazon – Hg inputs to the environment. *Biotropica*, **21**: 91-93.
- MALM, O. (1991) Estudo da contaminação ambiental e humana por Mercúrio na região

- garimpeira de ouro do Rio Madeira, Amazônia. Tese de Doutorado Instituto de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 134 p.
- MAURICE-BOURGOIN, L.; QUIROGA, I.; CHINCHEROS, J.; COURAU, P. (2000) Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Science of the Total Environment*, **260**: 73-86.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays & Clay Mineralogy*, **7**: 317-327.
- MELIERES, M.A.; POURCHET, M.P.; CHARLES-DOMINIQUE, L.; GAUCHER, P. (2003) Mercury in canopy leaves of French Guiana in remote areas. *The Science of the Total Environment*, **311**: 261-267.
- MIRETZKY, P.; BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. (2005) Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*, **60**: 1583-1589.
- MORAES, J.F.L.; VOLKOFF, B.; CERRI, C.C.; BERNOUX, M. (1996) Soil properties under Amazon forest and changes due to pasture installation in Rondônia, Brazil. *Geoderma*, **70**: 63-81.
- MORTON, D.C.; DEFRIES, R.S.; SHIMABUKURO, Y.E.; ANDERSON, L.O.; ARAI, E.; ESPIRITO-SANTO, F.D.; FREITAS, R.; MORISETTE, J. (2006) Cropland expansion changes deforestation dynamics in the southern Brazilian Amazon. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**: 14637-14641.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S.; RHEAULT, I.; FARELLA, N.; DE JESUS DA SILVA, E.; DEZENCOURT, J.C.; SOUSA PASSOS, J.; SANTOS SOARES, G. (1998) The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajós River Valley, Pará State, Brazil. *The Science of The Total Environment*, **223**: 1-24.
- SCHLUTER, K. (1997) Sorption of inorganic mercury and monomethyl mercury in an iron-humus podzol soil of Southern Norway studied by batch experiments. *Environmental Geology*, **30**: 266-279.
- SILVA-FILHO, E.V.; OLIVEIRA, R.R.; MACHADO, W.; SELLA, S.M.; LACERDA, L.D. (2006) Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande, Southeast Brazil. *Chemosphere*, **65**: 2477-2484.

