

OCORRÊNCIA DE MERCÚRIO EM ROCHAS, SOLO E SEDIMENTO FLUVIAL NA BACIA DO RIO IGUAÇU, ESTADO DO PARANÁ, BRASIL

Rafael André Belotto PLAWIAK¹, Bernardino Ribeiro de FIGUEIREDO¹,
Otavio Augusto Boni LICHT²

(1) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Caixa Postal 6152.

CEP 13083-970. Campinas, SP. Endereços eletrônicos: rafaelbp@geologist.com; berna@ige.unicamp.br.

(2) Minerais do Paraná S.A. (MINEROPAR). Rua Máximo João Kopp, 274 – Bloco 3/M. CEP 82630-900. Curitiba, PR.

Introdução
Área de Estudo
Contexto Geológico
Geoquímica do Mercúrio e Valores de Referência
Materiais e Métodos
 Coleta e Preparação das Amostras
 Análises Químicas e Mineralógicas
 Tratamento dos Dados
Resultados e Discussões
 Composição Mineralógica de Rochas, Solo e Sedimento
 Composição Química de Rochas e Solo
 Balanço de Massa
 Mercúrio em Sedimento
Conclusões
Agradecimentos
Referências Bibliográficas

RESUMO – A anomalia geoquímica de mercúrio em sedimento de corrente da bacia hidrográfica do Rio Iguaçu, Estado do Paraná, foi investigada em detalhe por meio de determinações das concentrações do metal em rochas, solo e sedimento fluvial. O Rio Iguaçu está inserido no contexto geológico da Bacia do Paraná, com exceção de suas nascentes, em Curitiba, com rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino e sedimentos da Bacia de Curitiba. A área de estudo compreende folhelhos negros da Formação Irati, Grupo Passa Dois e rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, Grupo São Bento. Os teores de mercúrio foram determinados por espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica com correção do Efeito Zeeman. Foram obtidos teores de mercúrio em: rochas vulcânicas (0,2 a 0,4 ng/g), folhelhos negros (286 e 430 ng/g), solo (média de 103±57 ng/g, fração <177 µm) e sedimentos fluviais (média de 37±18 ng/g, fração <177 µm). O elevado enriquecimento de mercúrio e dos valores de perda ao fogo em perfis solo-rocha foram avaliados por cálculos de balanço de massa. Os resultados obtidos sugerem que a ocorrência de mercúrio no Vale do Iguaçu tem origem em processos geogênicos, fato confirmado pela não observação de fontes antrópicas do metal na região.

Palavras-chave: Mercúrio, rochas vulcânicas, solo, sedimento de corrente do Rio Iguaçu, Bacia do Paraná.

ABSTRACT – R.A.B. Plawiak, B.R. de Figueiredo, O.A.B. Licht. Mercury occurrence in rocks, soil and stream sediment of the Iguaçu River basin, State of Paraná, Brazil. Mercury contents in rocks, soil and stream sediments were determined to investigate the origin of the geochemical anomaly found in sediments of the Iguaçu River as indicated in previous studies. Except for its headwaters in the Curitiba area with Precambrian basement rocks and Cenozoic sediments of the Curitiba Basin, the Iguaçu River lies across the Paraná Basin comprising Paleozoic to Mesozoic sedimentary and volcanic rocks. In the study area, the geological units include basaltic and dacitic rocks of the Serra Geral Formation (Cretaceous) and black shales of the Irati Formation (Permian-Triassic). Total mercury was measured by thermal decomposition with atomic absorption spectrometry and Zeeman correction in volcanic rocks (0.2 to 0.4 ng/g), black shales (286 and 430 ng/g), soil (average of 103±57 ng/g, grain size <177 µm) and sediment (average of 37±18 ng/g, grain size <177 µm). The elevated mercury and lost on ignition values enrichments in rock-soil profiles was assessed by mass balance calculation. The results point out to a geogenic origin of mercury in the Iguaçu Valley where no human-induced mercury inputs to the environment were observed.

Keywords: Mercury, volcanic rocks, soil, Iguaçu River stream sediment, Paraná Basin.

INTRODUÇÃO

Ocorrências naturais de mercúrio são amplamente conhecidas no mundo, como por exemplo nos depósitos de Almadén, Espanha (Higuera et al., 2003), e de Idria, Eslovênia (Gosar et al., 1997; Kocman et al., 2006). No Brasil, estudos recentes apresentam indícios de fontes naturais de mercúrio (Roulet et al., 1998; Lechler

et al., 2000; Brabo et al., 2003; Telmer et al., 2006a). Apesar disso, o Brasil não produz mercúrio, importando todo o metal que consome (Lacerda, 1997).

Até o final da década passada admitia-se que o mercúrio na Amazônia tinha origem antrópica devido às descargas diretas do metal durante os processos de

amalgamação de ouro em garimpos. Entretanto, os dados geoquímicos de Lechler et al. (2000) no Rio Madeira (Rondônia) sugerem que os níveis mais altos de mercúrio são devidos a fontes naturais e processos biogeoquímicos naturais e que os impactos de mercúrio antropogênico provêm de sítios localizados. Roulet et al. (1998) mostram que o mercúrio no Rio Tapajós (Pará) acumula-se naturalmente em solos provenientes de rocha ricas em mercúrio e, segundo Brabo et al. (2003), a erosão do solo devida aos processos de desflorestamento pode liberar mercúrio em águas subterrâneas e superficiais. Telmer et al. (2006a) afirmam que a liberação de mercúrio no Rio Tapajós deve-se à erosão física causada pela desagregação de materiais geológicos naturalmente ricos em mercúrio durante os processos de garimpo de ouro na Amazônia, e não pela descarga direta durante a amalgamação.

Apesar do histórico de mercúrio na Amazônia, outras regiões do Brasil, como o Estado do Paraná, apresentam histórico de ocorrências naturais do metal. Os resultados de um levantamento de geoquímica regional em sedimentos de corrente, realizado pela

MINEROPAR em 1998 (Licht, 2001a, b) revelaram a ocorrência de teores de mercúrio superiores à média paranaense, configurando uma anomalia positiva na região do médio e baixo vale do Rio Iguaçu. A partir destes resultados, foram realizados estudos de referências históricas a respeito da ocorrência de mercúrio no Paraná (Plawiak et al., 2004a) e, em seguida, verificadas por levantamentos de detalhe, revelando concentrações do metal acima da média em algumas regiões do estado (Plawiak et al., 2004b, 2006).

O mercúrio é um elemento altamente tóxico e está presente em concentrações variadas no ar, em rochas, solos, sedimentos, águas e biota (Nriagu, 1989). O presente estudo contemplou a determinação de mercúrio em rochas, solo e sedimentos fluviais da bacia do Rio Iguaçu, com a intenção de verificar se estes teores são realmente anômalos e se a presença de mercúrio nesses materiais tem origem natural ou antrópica. A análise de mercúrio em água e biota foi deixada para uma fase posterior no caso de ser constatada poluição da bacia pelo metal ou riscos potenciais à saúde humana.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende uma porção da bacia hidrográfica do Rio Iguaçu, Estado do Paraná (Figura 1). A bacia Iguaçu representa o maior complexo hídrico do estado, com uma área de 55.024 km² e extensão de 1.275 km. As nascentes situam-se na frente ocidental-meridional da Serra do Mar, nas

proximidades de Curitiba. A partir do médio vale, suas águas percorrem regiões com baixa densidade demográfica, grande área de vegetação nativa preservada e cinco barragens de usinas hidroelétricas. O uso e ocupação do solo se restringem à agricultura, pecuária e suinoculturas localizadas.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A porção correspondente ao alto vale do Iguaçu, no município de Curitiba e vizinhanças, compreende rochas gnáissico-migmatíticas do embasamento cristalino (Arqueano-Paleoproterozóico) e sedimentos cenozóicos da bacia sedimentar de Curitiba (MINEROPAR, 2005). A partir dos municípios de Lapa e Balsa Nova em direção a jusante, o restante da bacia Iguaçu está inserida dentro do contexto geológico da Bacia do Paraná, englobando rochas sedimentares paleozóicas e vulcano-sedimentares mesozóicas. Dentre as rochas paleozóicas, foi abordado neste estudo somente o Grupo Passa Dois (Permiano-Triássico), com folhelhos negros da Formação Irati (Milani et al., 1994). Dentre as rochas mesozóicas, foram estudados o Grupo São Bento (Jurássico-Cretáceo), com rochas vulcânicas básicas do compartimento sul da Formação Serra Geral (Piccirillo & Melfi, 1988), e seus membros Chapecó e Palmas, com rochas vulcânicas intermediárias a ácidas (Bellieni et al., 1986) (Figura 2).

A Formação Irati foi definida como uma seqüência de argilitos e folhelhos cinza-escuros, siltitos e folhelhos cinza-escuros a pretos, e folhelhos carbonosos, associados a níveis de rochas carbonáticas, com abundantes fósseis de répteis, como o *Mesosaurus brasiliensis* e o *Stereosternum tumidum* (Fúlfaro et al., 1980). As rochas indicam ambientes em que se configuravam golfos e baías de profundidades e salinidades bastante variáveis, com condições de mar restrito, progressivamente mais salino da base para o topo (Milani et al., 1994).

As rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral (basaltos e andesitos) ocorrem na forma de extensos derrames cobrindo grande parte do Estado do Paraná. Já as rochas ácidas da Formação Serra Geral, segundo Nardy et al. (1993), são: riolitos e riolacitos acinzentados, de granulação muito fina e estrutura do tipo sal-e-pimenta do membro Palmas; e riolitos, riolacitos, dacitos e quartzo latitos cinza-esverdeados, porfíricos e bandados do membro Chapecó.

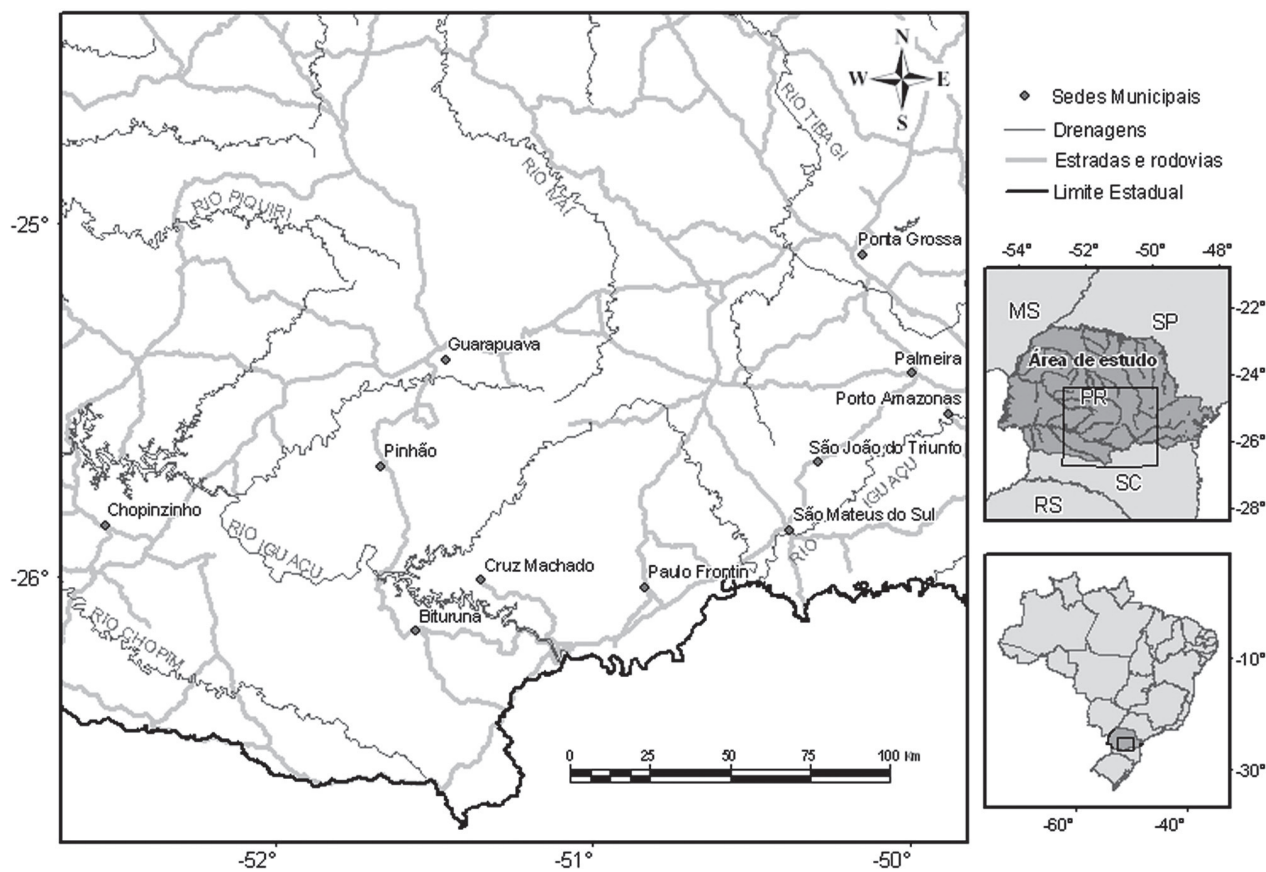


FIGURA 1. Localização da área de estudo, compreendendo o médio vale do Rio Iguazu.

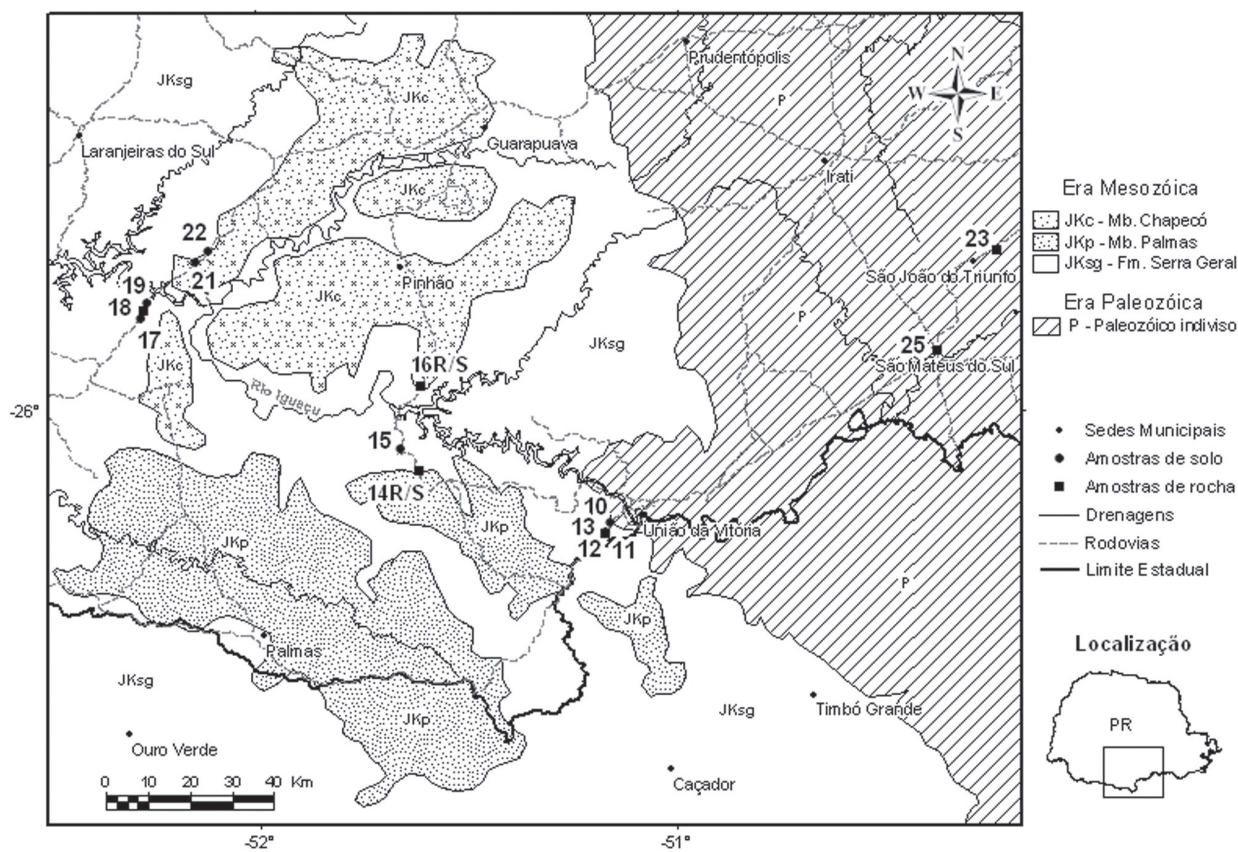


FIGURA 2. Esboço geológico da área de estudo (segundo Nardy et al., 1997), com locais das estações de coleta de rocha e solo.

GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E VALORES DE REFERÊNCIA

O mercúrio é um metal líquido, denso e prateado nas condições normais de temperatura e pressão. Pertence à família IIB da Tabela Periódica, juntamente com cádmio e zinco. As formas comuns solúveis são o íon mercúrico (Hg^{2+}) e a forma $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, além do íon mercurioso (Hg_2^{2+}), menos importante. Na forma elementar apresenta um amplo campo de estabilidade, além de ser altamente volátil e calcófilo (afinidade pelo enxofre). O ciclo global do mercúrio é dominado pelo seu transporte na fase vapor de Hg^0 na atmosfera (Brookins, 1988; Drever, 1997; HSDB, 2000). As fontes naturais mais significativas de mercúrio são: degaseificações da crosta terrestre, emissões vulcânicas e evaporações de corpos aquáticos (WHO, 1991).

A abundância de um elemento na litosfera em unidades massa/massa é chamada Clarke (Fortescue, 1980, 1992). O valor do Clarke global do mercúrio é de 86 ng/g, obtido por Ronov & Yaroshevsky (1972) com base em dados da litosfera superior. Os teores de mercúrio em basaltos são da ordem de 1-10 ng/g (Terashima, 1994; Hall & Pelchat, 1997), e em granitos, em torno de 10 ng/g (Telmer et al., 2006b). Em folhelhos negros, ocorrem normalmente ao redor de 400 ng/g (Turekian & Wedepohl, 1961). Nos solos do Estado do Paraná, horizonte B, a concentração média de mercúrio é de 61 ng/g (Licht & Plawiak, 2005), e nos sedimentos de fundo das bacias hidrográficas paranaenses, é de 33 ng/g (Licht, 2001a, b).

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram coletadas quatro amostras de rochas vulcânicas e oito amostras de solos, que compõem os perfis de intemperismo utilizados nos cálculos de balanço de massa descritos a seguir. Com o objetivo de verificar a possível fonte da anomalia de mercúrio, identificada por Plawiak et al. (2004a, b), foram coletadas duas amostras de folhelhos negros a montante da região anômala.

No laboratório de preparação, as rochas foram inicialmente fragmentadas com martelo e em seguida levadas ao britador para serem cominuídas a pedaços centimétricos. Após a separação de duplicatas, foram homogeneizadas e quarteadas manualmente para moagem no moinho planetário por meia hora e, em seguida, armazenadas em sacos plásticos e numeradas com o código de campo.

As amostras de solo foram coletadas com pás plásticas e armazenadas em sacos plásticos, em cortes de taludes, onde foram retiradas diretamente com as pás, e em locais planos, onde foram coletadas com trado de aço inox a profundidades médias de 25-35 cm. Durante a preparação, foram inicialmente secas ao ar por 20 dias, em bandejas plásticas cobertas com folhas de papel manteiga. Após a separação de duplicatas, foram desagregadas com pistilo de madeira, peneiradas na fração granulométrica $<177 \mu\text{m}$ por meia hora, homogeneizadas, quarteadas manualmente e uma alíquota moída no moinho planetário com bolas de ágata durante 20 minutos para a análise química. Em seguida, foram armazenadas em sacos plásticos e numeradas com o código de campo.

As amostras de sedimentos do Rio Iguaçu e afluentes, recuperadas do arquivo da MINEROPAR, foram coletadas em 1998 nos canais dos rios, nos locais

de maior fluxo d'água, onde os sedimentos e a água sofrem constante homogeneização. Para aumentar a representatividade, as amostras foram compostas por no mínimo cinco tomadas, espaçadas de alguns metros, totalizando dez litros de material (Licht, 2001a). Estas foram secas à temperatura ambiente, desagregadas em almofariz de porcelana e pistilo de borracha, e peneiradas na fração granulométrica $<177 \mu\text{m}$ (Licht, 2001b).

ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

Todos os procedimentos de laboratório, assim como as análises químicas, foram realizados no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP:

- Espectrometria de fluorescência de raios X (WD-XRF – *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*), para determinação das concentrações de 10 óxidos maiores e 21 elementos-traço nas amostras de rocha e solo. Foram realizadas análises em duplicatas e em 2 materiais de referência certificados (MRC): (a) amostra GSS-5, solo, IGGE (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration), China; (b) amostra WS-E, dolerito, SARM-CNRS (Service d'Analyse des Roches et des Mineráux, Centre National de la Recherche Scientifique, França). A precisão foi estimada como sendo melhor que 0,3% para os elementos maiores e melhor que 10% para os traços. Em 84% dos casos, a exatidão está em torno da média ± 1 desvio padrão dos valores recomendados para os MRC. Os resultados dos elementos Cs, Ga, La, Sn e Th não foram utilizados. Também foi determinada a perda ao fogo (PF), na estufa (105°C) e na mufla (1000°C).

- Espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica com correção do Efeito Zeeman (TDZ-AAS – *Thermal Decomposition Zeeman corrected Atomic Absorbtion Spectrometry*), para determinação de mercúrio nas amostras de rocha, solo e sedimento fluvial. Foram feitas análises em duplicatas e em 3 MRC: (a) amostras GSS-5 e GSS-7, solos, IGGE, China; (b) amostra SRM 2709, solos, NIST (National Institute of Standards & Technology, EUA). A precisão sempre foi melhor que 3%. Em 100% dos casos, a exatidão está em torno da média ± 1 desvio padrão dos valores recomendados para os MRC.

As análises mineralógicas foram obtidas por difratometria de raios X (XRD – *X-Ray Diffractometry*) nas amostras de folhelhos (23 e 25), solos (10, 12, 13, 14S, 15, 16S, 17 e 19) e algumas selecionadas de sedimentos (IG-036, IG-070, IG-082, IG-176, IG-180). Estas foram realizadas no Laboratório de Raios X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). Nas rochas vulcânicas foram feitas análises petrográficas em lâminas delgadas polidas (LDP), no laboratório de microscopia do Instituto de Geociências da UNICAMP.

TRATAMENTO DOS DADOS

Para a elaboração das figuras e mapas apresentados, foi utilizada a base cartográfica digital de Bizzi et al. (2001). Para o geoprocessamento, foi utilizado o *software* ArcGIS 9.0 (ESRI, 2001). Todos os resultados analíticos foram tratados com estatística elementar.

Para calcular as perdas ou ganhos relativos de elementos químicos durante o intemperismo, foi efetuado o balanço de massa entre estas rochas e seus respectivos solos (Tabela 1), assumindo-se a concentração de Al constante para elementos maiores (Faure, 1998), e a de Zr constante para elementos-traço, incluindo o mercúrio.

No Estado de São Paulo, valores orientadores para solos são utilizados para avaliar graus de poluição ou riscos potenciais à saúde humana (CETESB, 2005). No caso do mercúrio, estes são definidos como:

- valor de referência de qualidade (concentração no solo que o define como limpo): 50 ng/g;

TABELA 1. Perfis solo-rocha e respectivas amostras selecionadas para cálculos de balanço de massa.

Perfis solo-rocha	Amostras de rocha	Amostras de solo
Perfil 1	11	12
Perfil 2	14R	14S
Perfil 3	16R	16S
Perfil 4	18	17

- valor de prevenção (concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo): 500 ng/g;
- valores de intervenção (concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico). São três cenários: agrícola (12 $\mu\text{g/g}$), residencial (36 $\mu\text{g/g}$) e industrial (70 $\mu\text{g/g}$). Estes valores foram usados para comparar com os resultados obtidos no vale do Iguaçú.

Já para os sedimentos, também no Estado de São Paulo, foram determinados valores orientadores de mercúrio, baseados em concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota (CETESB, 2006). O menor limite – TEL (*Threshold Effect Level*) ou Nível 1 – representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O limite superior – PEL (*Probable Effect Level*) ou Nível 2 – representa a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. Os valores de TEL e PEL para mercúrio em sedimentos são, respectivamente, 170 ng/g e 486 ng/g, que também foram usados na avaliação dos resultados obtidos no vale do Iguaçú.

Para efeito de comparação, foram examinados os teores de mercúrio em sedimentos do Rio Ribeira de Iguape (PR e SP), com teores médios (185 amostras) de 29 ± 14 ng/g (fração $< 180 \mu\text{m}$), determinados pela técnica analítica TDZ-AAS (Telmer et al., 2006b). O Rio Ribeira de Iguape completa seu percurso entre áreas urbanas, agricultura intensiva e histórico de mineração de Pb, Zn e Ag.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE ROCHAS, SOLO E SEDIMENTO

Pelas observações em lâminas delgadas polidas das rochas vulcânicas, foram identificados os minerais apresentados na Tabela 2.

Com as análises por difração de raios X, foram identificados nos solos os seguintes minerais: quartzo, caulinita, hematita, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Todas as amostras de solo apresentam coloração avermelhada. Nas amostras de sedimento fluvial foram

TABELA 2. Minerais, texturas e estruturas observadas em LDP nas rochas vulcânicas. Olig = oligoclásio; Alb = albita; Cpx = clinopiroxênio; Ilm = ilmenita; Mag = magnetita.

Amostras	Minerais %	Textura	Estrutura
11	Olig,40, Cpx,20, Ilm,15, Mag,25	Sub-ofítica	Maciça
14R	Olig,45, Cpx,15, Ilm,15, Mag,25	Sub-ofítica	Maciça
16R	Alb,50, Cpx,10, Ilm,25, Mag,15	Porfírica, matriz ofítica	Bandamento de fluxo
18	Olig,40, Cpx,20, Ilm,20, Mag,20	Ofítica	Maciça

identificados quartzo, caulinita e hematita (Fe_2O_3). Dentre as amostras de sedimento fluvial, as com ausência de hematita apresentam coloração amarelada, e as com presença de hematita, coloração avermelhada. Nos folhelhos negros foram observados quartzo, caulinita e pirita (FeS_2).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ROCHAS E SOLOS

As rochas ígneas foram classificadas de acordo com De La Roche et al. (1980) e Le Maitre (2002) (Tabela 3).

TABELA 3. Nomenclatura e classificação das rochas vulcânicas utilizadas no balanço de massa.

Rochas vulcânicas	De La Roche et al., 1980	Le Maitre, 2002
11	Andesi-basalto	Andesito basáltico
14R	Andesi-basalto	Andesito basáltico
16R	Dacito	Traquito / traquidacito
18	Lati basalto	Basalto / andesito basáltico

O folhelho negro é assim denominado devido ao seu alto teor em matéria orgânica, evidenciado pelos altos valores de perda ao fogo: amostra 23 (50%) e amostra 25 (31,7%) (Tabela 4). Segundo Suguio (2003), os folhelhos negros, ou carbonosos, podem conter entre 3 e 15% de matéria orgânica, além de serem ricos em sulfetos, principalmente a pirita.

As concentrações de elementos maiores e elementos-traço obtidos nas rochas vulcânicas e nos folhelhos negros (Tabela 4) foram comparadas com os teores médios, respectivamente, em basaltos e em folhelhos que constam da literatura. Esta comparação resultou em concentrações esperadas para estes tipos de rochas, com exceção do mercúrio nas rochas vulcânicas, com teores uma ordem de grandeza menor (Terashima, 1994; Hall & Pelchat, 1997) e dos elementos-traço na amostra 23, em que a maioria apresentou teores muito altos em relação aos folhelhos de Turekian & Wedepohl (1961).

TABELA 4. Concentrações de elementos maiores e elementos-traço nas rochas vulcânicas e sedimentares (folhelhos).

Rochas	Vulcânicas				Folhelhos	
	11	14R	16R	18	23	25
SiO_2	53,1	52,9	62,9	51,9	33,1	46,6
TiO_2	1,6	1,5	1,4	3,1	0,6	0,5
Al_2O_3	13,7	13,2	13,1	12,3	10,9	10,6
Fe_2O_3	14,1	14,2	7,6	15,3	1,9	4,9
MnO	0,2	0,21	0,2	0,2	LD	0,0
MgO	4,6	5,2	1,5	3,0	0,4	1,2
CaO	8,1	9,2	3,3	7,0	0,1	0,6
Na_2O	2,7	2,6	3,4	2,8	0,1	1,5
K_2O	1,5	1,0	4,1	2,2	1,7	2,1
P_2O_5	0,2	0,2	0,5	1,0	0,2	0,2
PF	0,4	0,2	1,0	1,0	50,0	31,7
Soma	100,3	100,3	98,94	99,73	98,88	99,83
Ba	390	210	937	608	1931	511
Ce	63	40	200	140	170	41
Cr	16	73	8	5	52	39
Cu	124	138	12	205	16,8	27,3
Nb	21	10	49	35	12,2	11,1
Nd	30	22	96	71	348	28
Ni	45	51	18	33	41	34
Pb	10	6	11	7	257	47
Rb	44	29	107	42	82	107
Sc	33	39	11	19	12	7
Sr	230	189	400	486	390	122
U	3	4	2	3	20	8
V	413	434	62	240	<3	139
Y	42	40	72	61	177	21,6
Zn	100	96	123	141	11	42
Zr	174	122	616	360	1194	141
ng/g Hg	0,4	0,3	0,4	0,2	430	286

LD = Valores menores que o limite de detecção.
PF = Perda ao fogo.

Nas amostras de solo, as concentrações de elementos maiores e elementos-traço (Tabela 5) foram comparadas com os teores médios em solos (Lindsay, 1979), resultando em concentrações esperadas para estes tipos de solos, com exceção dos elementos Ti, Al, Fe, Ni (e Hg), com concentrações relativamente altas, uma ordem de grandeza maiores em relação aos de Lindsay (1979). A concentração média de mercúrio nas oito amostras de solo foi de 103 ± 57 ng/g, com máximo de 219 ng/g na amostra 15 (Tabela 5).

Mesmo assim, os teores de mercúrio encontrados nos solos do vale do Rio Iguaçu podem ser considerados como não contaminados por mercúrio, pois, segundo Horvat (1996), solos não-contaminados apresentam concentrações de mercúrio menores que 200 ng/g. Considerando ainda os valores orientadores para mercúrio em solos, observa-se que 90% das amostras analisadas apresentam teores acima dos valores de referência de qualidade da CETESB (2005). Entretanto,

TABELA 5. Concentrações de elementos maiores e traços nas amostras de solo.

Solo de rochas vulcânicas	10	12	13	14S	15	16S	17	19
SiO₂	38,3	37,6	37,0	33,7	45,8	44,4	29,7	32,2
TiO₂	3,2	4,2	7,1	2,4	2,8	2,6	6,6	6,6
Al₂O₃	22,6	23,2	21,6	25,5	19,3	24,5	21,8	21,6
Fe₂O₃	21,6	19,5	18,7	22,4	16,6	12,5	23,9	25,0
MnO	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
MgO	0,6	0,3	0,4	0,3	0,6	0,4	0,3	0,4
CaO	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Na₂O	0,0	0,03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	LD
K₂O	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1
P₂O₅	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5
PF	12,4	14,4	14,9	15,0	14,5	14,1	16,7	12,8
Soma	99,75	99,79	100,2	99,76	100,2	99,05	99,64	99,70
Ba	463	186	155	106	163	385	131	324
Ce	14	13	52	LD	40	143	LD	17
Cr	70	42	61	52	118	41	18	25
Cu	212	203	221	189	86	44	213	179
Nb	28	26	6	27	31	70	7	29
Nd	74	33	100	11	36	117	69	84
Ni	169	112	129	119	91	69	107	118
Pb	6	20	13	17	15	21	10	8
Rb	14	11	8	20	25	12	5	11
Sc	60	47	16	80	29	32	17	38
Sr	25	23	76	13	28	105	36	34
U	LD	5	2	3	3	LD	3	3
V	423	353	192	324	202	65	335	440
Y	82	9	20	12	24	32	13	66
Zn	136	93	189	76	81	127	125	205
Zr	308	405	475	297	374	882	460	457
ng/g Hg	33	115	71	94	219	181	71	70

LD = Valores menores que o limite de detecção, PF = Perda ao fogo.

estes estão abaixo dos valores de prevenção e intervenção citados, ou seja, não apresentam graus elevados de poluição ou riscos potenciais à saúde humana.

BALANÇO DE MASSA

Pelo balanço de massa calculado a partir das amostras dos perfis solo-rocha da Tabela 1 (normalização para Al e Zr), observou-se que os elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba) foram os mais lixiviados nos perfis, junto à sílica. O Fe também apresentou moderado empobrecimento, embora os teores de ferro nos solos analisados possam ser considerados altos, quando comparados com dados de Lindsay (1979). Os demais elementos, como Mn, P, Ce, Cu, Nb, Nd, U, V, Y e Zn sofreram empobrecimentos relativos moderados a altos (-38 a -91% de perda) (Tabela 6).

Em contrapartida, alguns elementos, como Ti, Cr, Ni, Pb, Sc, Hg e valores de perda ao fogo apresentaram

TABELA 6. Intervalos de taxas de enriquecimento relativo nos perfis solo-rocha.

Elementos	Ganho +, perda (%)
SiO₂	-68 a -58
TiO₂	20 a 55
Al₂O₃	0
Fe₂O₃	-18 a -12
MnO	-85 a -54
MgO	-97 a -87
CaO	-99
Na₂O	-99
K₂O	-98 a -89
P₂O₅	-83 a -33
PF	650 a 3.700
Ba	-83 a -79
Ce	-91 a -50
Cr	13 a 257
Cu	-43 a -18
Nb	-84 a 7
Nd	-79 a -15
Ni	7 a 173
Pb	-17 a 32
Rb	-92 a -71
Sc	-39 a 103
Sr	-97 a -82
U	-38 a -21
V	-69 a -27
Y	-91 a -69
Zn	-67 a -28
Zr	0
Hg	12.300 a 31.500

enriquecimento elevados, com o mercúrio se destacando como o elemento que apresentou o maior enriquecimento (Tabela 6). A perda ao fogo representa fases minerais com água adsorvida, água em estruturas cristalinas e inclusões fluidas, CO₂ de carbonatos, SO₂ de sulfatos e matéria orgânica. Portanto, altos valores de perda ao fogo podem ser esperados em solos de regiões tropicais, assim como baixos valores podem ser esperados nesses tipos de rocha.

Apesar do mercúrio ter apresentado baixas concentrações nas rochas vulcânicas e concentrações um pouco acima do normal em solos, é pouco provável, de acordo com o balanço de massa, que seu enriquecimento nos perfis de intemperismo seja somente residual, não podendo ser descartada a possibilidade de ter havido contribuição de: (a) deposição atmosférica do mercúrio no topo dos perfis de intemperismo (Lindberg, 1987; Schroeder & Munthe, 1998); (b) concentração do mercúrio devido à presença de cobertura vegetal (Magarelli & Fostier, 2005); (c) migração ascendente de mercúrio dos horizontes inferiores de solo em direção à superfície devido ao caráter volátil do metal (Gustin et al., 2006).

MERCÚRIO EM SEDIMENTO

Nas 74 amostras de sedimentos de corrente do Rio Iguçu, o teor médio de mercúrio foi de 37 ± 18 ng/g (fração $<177 \mu\text{m}$) (Tabela 7). Os menores teores encontrados na bacia estudada (Figura 3) se localizam nas regiões mais urbanizadas, pouco industrializadas e com agriculturas mais concentradas, como por exemplo, a sul de Cascavel e próximo às cidades de Francisco Beltrão e Pato Branco. Os maiores teores ocorrem entre as cidades de Laranjeiras do Sul e Chopinzinho e entre Pinhão e Coronel Domingos Soares (Figura 3), regiões não urbanizadas, não industrializadas, com agriculturas localizadas e predomínio de florestas preservadas.

Os teores de mercúrio nos sedimentos de corrente do Rio Iguçu (média de 37 ng/g Hg) podem ser considerados normais, quando comparados à média das bacias hidrográficas paranaenses (33 ng/g, Licht, 2001a, b) e às concentrações do metal no Rio Ribeira de Iguape (que completa seu percurso entre áreas urbanas, agricultura intensiva e histórico de mineração de Pb, Zn e Ag), com teores médios de 29 ng/g Hg (Telmer et al., 2006b).

TABELA 7. Concentrações de mercúrio em sedimento de corrente do Rio Iguçu.

Amostra	Hg (ng/g)	Amostra	Hg (ng/g)	Amostra	Hg (ng/g)	Amostra	Hg (ng/g)
IG-033	4,3	IG-070	55	IG-122	42	IG-178	33
IG-035	23	IG-071	29	IG-123	24	IG-179	38
IG-036	41	IG-072	38	IG-144	86	IG-180	52
IG-039	43	IG-073	31	IG-145	50	IG-182	41
IG-045	34	IG-075	25	IG-147	74	IG-184	36
IG-046	61	IG-076	36	IG-148	36	IG-185	36
IG-047	43	IG-077	42	IG-149	33	IG-186	28
IG-048	30	IG-078	53	IG-151	15	IG-187	32
IG-049	39	IG-079	5,6	IG-153	31	IG-188	32
IG-050	75	IG-080	55	IG-154	26	IG-190	12
IG-051	67	IG-081	53	IG-155	31	IG-191	36
IG-053	61	IG-082	56	IG-156	30	IG-193	29
IG-054	36	IG-083	54	IG-159	33	IG-194	16
IG-055	36	IG-084	52	IG-172	29	IG-197	14
IG-056	33	IG-085	39	IG-173	38	IG-198	10
IG-057	17	IG-086	30	IG-174	37	IG-199	13
IG-059	33	IG-087	44	IG-175	37	IG-200	30
IG-060	47	IG-120	6,1	IG-176	105		
IG-069	27	IG-121	10	IG-177	44		

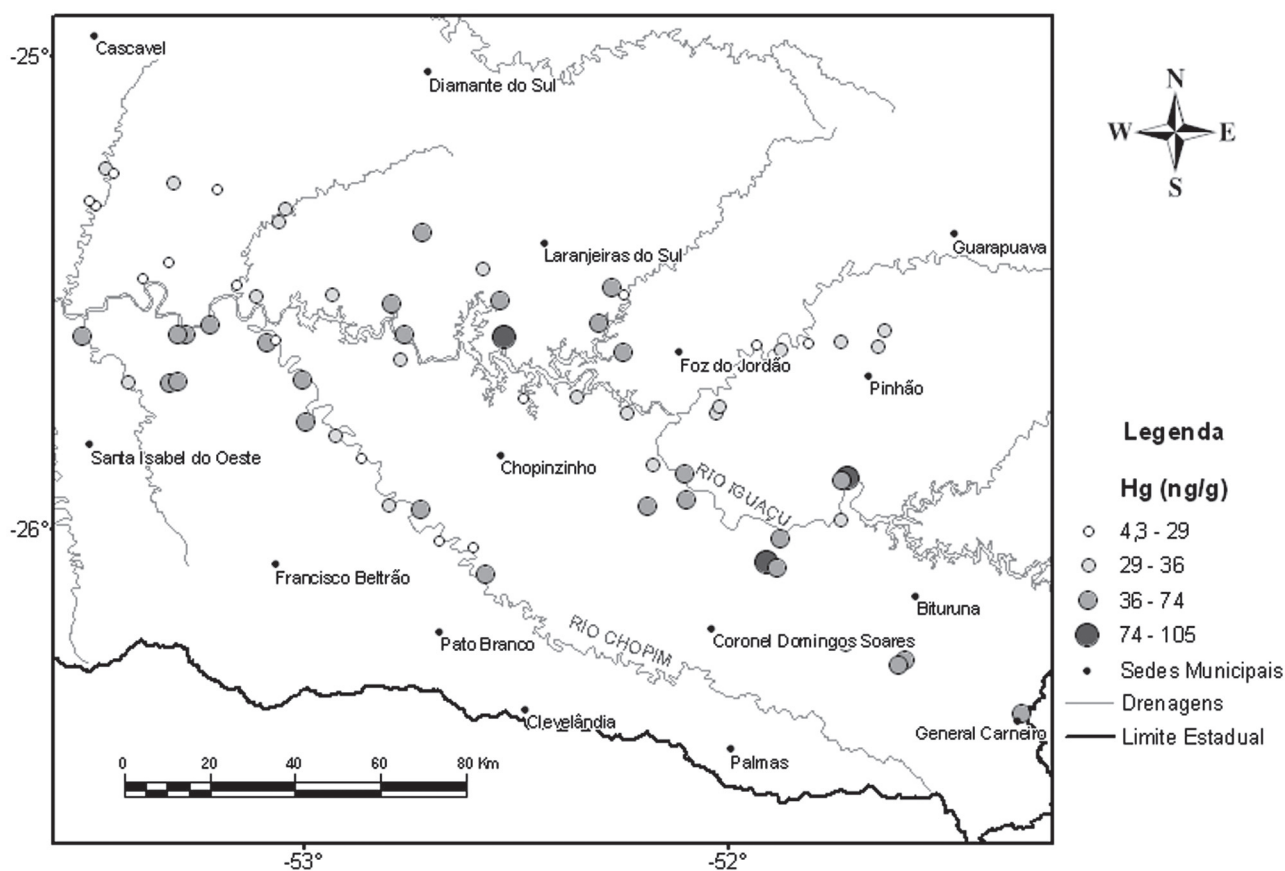


FIGURA 3. Localização das amostras de sedimento recuperadas da MINEROPAR, com intervalos de teores de mercúrio calculados em quantis.

Os sedimentos do Rio Iguaçu também podem ser considerados como não contaminados por mercúrio pois, segundo Horvat (1996), sedimentos não contaminados ocorrem normalmente na faixa de 50-100 ng/g. As concentrações de mercúrio nos sedimentos fluviais estão abaixo dos valores de TEL e PEL recomendados

pela CETESB (2006), ou seja, representam valores nos quais raramente são esperados efeitos adversos sobre organismos. Sendo assim, não foram encontradas justificativas para incluir neste estudo a análise de águas superficiais ou biota.

CONCLUSÕES

Embora o número de amostras de rochas estudadas seja pequeno, aparentemente as variações químicas observadas entre as rochas vulcânicas não influenciaram as concentrações de mercúrio determinadas, visto que tanto as vulcânicas básicas (basalto andesítico) quanto a vulcânica intermediária (dacito) apresentaram teores de mercúrio similares. Apesar das concentrações de mercúrio nos folhelhos serem várias ordens de grandeza maiores que nas vulcânicas, essas concentrações podem ser consideradas normais para esses tipos de rochas sedimentares.

As concentrações de elementos maiores e elemento-traço nas rochas vulcânicas e sedimentares analisadas são comparáveis às obtidas por outros pesquisadores, com exceção do mercúrio nas rochas vulcânicas, tendo teores uma ordem de grandeza menor (Terashima, 1994; Hall & Pelchat, 1997). As amostras de solo apresentaram teores de alguns metais (Ti, Al, Fe, Ni e Hg) uma ordem de grandeza superior aos encontrados na literatura (Lindsay, 1979).

Por meio de cálculos de balanço de massa utilizando amostras de quatro perfis solo-rocha, foi possível concluir que as composições químicas obtidas em rochas e solos representam as variações normais esperadas para estes tipos de perfis de intemperismo em regiões tropicais, com exceção dos valores obtidos para mercúrio e perda ao fogo. Como a perda ao fogo representa água na estrutura interna dos minerais, este enriquecimento elevado pode ser esperado devido à formação de argilo-minerais (p. ex., caulinita) e

hidróxidos a partir de silicatos e óxidos das rochas vulcânicas. Em contrapartida, o mercúrio apresenta uma concentração extraordinária em solo proveniente de rochas vulcânicas deficientes no metal. A cobertura vegetal pode ter favorecido esse processo (Magarelli & Fostier, 2005), visto que os maiores teores de mercúrio observados no vale do Rio Iguaçu, tanto em solos quanto em sedimentos, se concentram na porção do vale com predomínio de floresta atlântica preservada.

Fontes alternativas de origem antrópica de emissão de mercúrio na região não foram reconhecidas, bem como a presença de rochas ricas em mercúrio em horizontes inferiores que poderiam ter atuado como fontes naturais. Apesar disso, não é possível descartar a contribuição de outros processos, como deposição atmosférica (Lindberg, 1987; Schroeder & Munthe, 1998) e difusão de metal em solo (Gustin et al., 2006), pois estes podem reforçar o enriquecimento excepcional de mercúrio em solos superficiais.

Os resultados deste trabalho permitem também concluir que o vale do Rio Iguaçu não apresenta indícios de poluição ou riscos à saúde humana devidos ao mercúrio. As concentrações de mercúrio nos sedimentos do Rio Iguaçu são comparáveis às encontradas em outras bacias hidrográficas brasileiras, consideradas normais e não contaminadas. Além disso, a não identificação de fontes antrópicas do metal na região, até o momento, também reforça a hipótese de origem natural do mercúrio na porção do vale do Rio Iguaçu aqui estudada.

AGRADECIMENTOS

Os autores externam agradecimentos à MINEROPAR, por permitir o uso das amostras de sedimento neste estudo; ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo; à Comissão de Pós-Graduação da UNICAMP, pelos recursos de viagens e trabalhos de campo. Agradecem também ao Prof. Rômulo Angélica (UFPA), pelas análises mineralógicas com XRD, ao Paulo Rodrigo Simões, pelo auxílio no geoprocessamento dos dados, aos Profs. Wanilson Luiz-Silva, Roberto Perez Xavier e Kevin Telmer e Jacinta Enzweiler, pelas discussões e críticas, ao Ricardo Rossin, pelas análises de mercúrio com TDZ-AAS e à Maria Aparecida Vendemiatto, pelas análises com WD-XRF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISEMBERG, A.; STOLFA, D. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, v. 27, n. 4, p. 915-944, 1986.

2. BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; GONÇALVES, J.H.; BAARS, F.J.; DELGADO, I.M.; ABRAMS, M.B.; LEÃO NETO, R.; MATOS, G.M.M.; SANTOS, J.O.S. (Coords.), **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Sistema de Informações Geográficas – SIG**. Rio de Janeiro: CPRM (Programa Levantamento de Recursos Minerais do Brasil), 2001. Em CD-ROM.
3. BRABO, E.S.; ANGÉLICA, R.S.; SILVA, A.P.; FAIAL, K.R.F.; MASCARENHAS, A.F.S.; SANTOS, E.C.O.; JESUS, I.M.; LOUREIRO, E.C.B. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 147, p. 61–77, 2003.
4. BROOKINS, D.G. (Ed.). **Eh-pH diagrams for Geochemistry**. Springer-Verlag, 176 p., 1988.
5. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, Decisão Diretoria 195-05, 4 p., 2005.
6. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo, Série Relatórios, v. 1 e 2, 492 p., 2006. Em CD-ROM.
7. DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, P.; GRANDCLAUDE, P.; MARCHAL, M. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major elements analyses. Its relationships with current nomenclature. **Chemical Geology**, n. 29, p. 183-210, 1980.
8. DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments**. Prentice-Hall, 3d. ed., 388 p., 1997.
9. ESRI – ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE. **Project for Arc GIS 2001, version 9.0. ArcMAP, ArcCATALOG, ArcSCENE, ArcSPHERE, Geographic Information System**, 2001.
10. FAURE, G. **Principles and applications of Geochemistry**. Prentice Hall, 2d. ed., 600 p., 1998.
11. FORTESCUE, J.A.C. **Environmental Geochemistry – a holistic approach**. Springer-Verlag, 347 p., 1980.
12. FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect – 1990. **Applied Geochemistry**, v. 7, p. 1-53, 1992.
13. FÚLFARO, V.J.; GAMA JUNIOR, E. DA; SOARES, P.C. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. São Paulo: Paulipetro, Relatório, 194 p., 1980.
14. GOSAR, M.; PIRC, S.; BIDOVEC, M. Mercury in the Idrjica River sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrjica mercury mine. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 58, p. 125-131, 1997.
15. GUSTIN, M.S.; ENGLE, M.; ERICKSEN, J.; LYMAN, S.; STAMENKOVIC, J.; XIN, M. Mercury exchange between the atmosphere and low mercury containing substrates. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 1913-1923, 2006.
16. HALL, G.E.M. & PELCHAT, P. Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples. **Analyst**, v. 122, n. 9, p. 921-924, 1997.
17. HORVAT, M. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: BAYENS, W.; EBINGHAUS, R.; VASILEV, O. (Eds.), **Global and regional mercury cycles: sources fluxes and mass balance**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series, n. 21, p. 135-159, 1996.
18. HIGUERAS, P.; OYARZUN, R.; BIESTER, H.; LILLO, J.; LORENZO, S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. **Journal of Geochemical Exploration**, n. 80, p. 95-104, 2003.
19. HSDB – HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. **Mercury. Tomes CPS System, Toxicology, occupational medicine, and environmental series**. Englewood: Micromedex, 2000. Em CD-ROM.
20. KOCMAN, D.; BLOOM, N.S.; AKAGI, H.; TELMER, K.H.; HYLANDER, L.; FAJON, V.; JEREB, V.; JAC' IMOVIC, R.; SMODIS, B.; IKINGURA, J.R.; HORVAT, M. Preparation and characterization of a soil reference material from a mercury contaminated site for comparability studies. **Journal of Environmental Management**, n. 81, p. 146-154, 2006.
21. LACERDA, L.D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 196-199, 1997.
22. LECHLER, P.J.; MILLER, J.R.; LACERDA, L.D.; VINSON, D.; BONZONGO, J.C.; LYONS, W.B.; WARWICK, J.J. Elevated mercury concentrations in soils, sediment, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? **The Science of the Total Environment**, n. 260, p. 87-96, 2000.
23. LE MAITRE, R.W. **Igneous rocks – a classification and glossary of terms**. Cambridge University Press, 236 p., 2002.
24. LICHT, O.A.B. **Atlas geoquímico do Estado do Paraná – sedimentos de fundo e águas superficiais**. Curitiba: MINEROPAR, 80 p., 2001. (a).
25. LICHT, O.A.B. **A Geoquímica multielementar na gestão ambiental – identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil**. Curitiba, 2001. 2 v. Tese (Doutorado) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná. (b).
26. LICHT, O.A.B. & PLAWIAK, R.A.B. **Geoquímica de solo do Estado do Paraná – Horizonte B**. Curitiba: MINEROPAR, Relatório Final de Projeto, 2 v., 857 p., 2005.
27. LINDBERG, S.E. Emission and deposition of atmospheric mercury vapor. In: HUTCHINSON, T.C. & MEEMA, K.M. (Eds.), **Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment**. Chichester (Great Britain): ICSU / SCOPE 31 – International Council of Scientific Unions / Scientific Committee on Problems of the Environment, n. 31, p. 89-105, 1987.
28. LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. John Wiley, 449 p., 1979.
29. MAGARELLI, G. & FOSTIER, A.H. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. **Atmospheric Environment**, n. 39, p. 7518-7528, 2005.
30. MILANI, E.J.; FRANÇA, A.B.; SCHNEIDER, R.L. Bacia do Paraná. **Boletim Geociências PETROBRAS**, v. 8, n. 1, p. 69-82, 1994.
31. MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ S.A. **Cartas Geológicas do Estado do Paraná - Escala 1:250.000. Folha Curitiba (SG-22-X-D)**. Curitiba: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Zoneamento Ecológico-Econômico do Paraná, 2005. Em CD-ROM.
32. NARDY, A.J.R.; PICCIRILLO, E.M.; COMINCHIARAMONTI, P.; MELFI, A.J.; BELLINI, G.; OLIVEIRA, M.A.F. DE. Caracterização litoquímica e aspectos petrológicos de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral: região centro-sul do estado do Paraná. **Geociências**, v. 12, n. 2, p. 275-313, 1993.
33. NARDY, A.J.R.; BETANCOURT, R.H.; VERDUGO, D.R.H. **Mapa geológico das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná**, 1997. Em CD-ROM.
34. NRIAGU, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, n. 38, p. 47-49, 1989.

35. PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A.J. (Eds.). **The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects**. São Paulo: Instituto Astronômico e Geofísico/USP, 600 p., 1988.
36. PLAWIAK, R.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G.; LICHT, O.A.B. O mercúrio em unidades litoestratigráficas da Bacia do Paraná: uma abordagem preliminar. In: EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFPR, 12, 2004, Curitiba. **Livro de Resumos...** Curitiba: UFPR, 2004, p. 315. (a).
37. PLAWIAK, R.A.B.; LICHT, O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G. Indícios da ocorrência natural de mercúrio no Estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42, 2004, Araxá. **Anais...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Geologia, 2004, Simpósio 18:69. Em CD-ROM. (b).
38. PLAWIAK, R.A.B.; LICHT, O.A.B.; VASCONCELLOS, E.M.G.; FIGUEIREDO, B.R. Mercúrio: Ocorrências naturais no Estado do Paraná. In: SILVA, C.R.; FIGUEIREDO, B.R.; DECAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G. (Eds.), **Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e no meio ambiente**. Rio de Janeiro: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, p. 130-139, 2006.
39. RONO, A.B. & YAROSHEVSKY, A.A. Earth's crust geochemistry. In: FAIRBRIDGE, F.W. (Ed.), **Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences**. Van Nostrand Reinhold, v. IV A, p. 243-254, 1972.
40. ROULET, M.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; RHEAULT, I.; TRAN, S.; DE FREITOS GOG, Y.G.; FARELLA, N.; SOUZADO VALE, R.; SOUSAPASSOS, C.J.; SILVA, E. DE J. DA; MERGLER, D.; AMORIM, M. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon. **The Science of the Total Environment**, n. 213, p. 203-211, 1998.
41. SCHROEDER, W.H. & MUNTHER, J. Atmospheric mercury – an overview. **Atmospheric Environment**, v. 23, n. 5, p. 809-822, 1998.
42. SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. São Paulo: Edgard Blücher, 400 p., 2003.
43. TELMER, K.H.; COSTA, M.; ANGÉLICA, R.S.; ARAUJO, E.R.; MAURICE, Y. The source and fate of sediment and mercury in the Tapajós River, Pará, Brazilian Amazon: ground- and space-based evidence. **Journal of Environmental Management**, v. 81, p. 101-113, 2006. (a).
44. TELMER, K.H.; FIGUEIREDO, B.R.; LOPES JUNIOR, I.; ROSSIN, R.; ENZWEILER, J.; SOUZA FILHO, C.R. Mercury emissions from weathering and landuse: evidence from the Ribeira River Valley, Brazil. **Applied Geochemistry**, 2006. No prelo. (b).
45. TERASHIMA, S. Determination of mercury in 118 geochemical reference samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Geostandards Newsletter**, v. 18, n. 2, p. 199-202, 1994.
46. TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, p. 175-192, 1961.
47. WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Inorganic mercury**. Geneva: WHO, Environmental Health Criteria, n. 118, 168 p., 1991.

*Manuscrito Recebido em: 24 de agosto de 2006
Revisado e Aceito em: 14 de fevereiro de 2007*