UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ALISSON DUARTE DINIZ

ORIGEM E DINÂMICA DO MERCÚRIO EM SISTEMAS DE TRANSFORMAÇÃO LATOSSOLO-ESPODOSSOLO NA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZONAS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Doutor em Geografia (Área de Concentração: Organização do Espaço).

Orientadora:

Dra. Nádia Regina do Nascimento – UNESP, Rio Claro.

Co-orientador:

Dr. Emmanuel Fritsch - Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés - Universités Paris 6 et 7 – IPGP

Rio Claro, São Paulo

2011

551.9 Diniz, Alisson Duarte
D585o Origem e dinâmica do mercúrio em sistemas de transformação latossolo - espodossolo na bacia do Rio Negro, Amazonas / Alisson Duarte Diniz. - Rio Claro : [s.n.], 2011
132 f. : il., figs., gráfs., tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Nádia Regina do Nascimento
Co-Orientador: Emmanuel Fritsch

1. Geoquímica. 2. Solos lateríticos. 3. Podzolização. 4. Concentração de Hg. 5. Metilmercúrio. 6. Amazônia. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

ALISSON DUARTE DINIZ

ORIGEM E DINÂMICA DO MERCÚRIO EM SISTEMAS DE TRANSFORMAÇÃO LATOSSOLO-ESPODOSSOLO NA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZONAS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Doutor em Geografia (Área de Concentração: Organização do Espaço).

COMISSÃO EXAMINADORA

_____

Profa. Dra. Nádia Regina do Nascimento (Orientadora)

_____

Profa. Dra. Cristiane Valéria de Oliveira

_____

Prof. Dr. Marcelo de Oliveira Lima

_____

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

_____

Profa. Dra. Célia Regina Montes

Rio Claro, SP, 09 de Novembro de 2011.

Resultado: Aprovado

DEDICATÓRIA

A Deus, que me deu vida e saúde até esta data.

Ao meu pai, Geraldo Diniz, que muito me encorajou e que, apesar de ter resistido bravamente à morte para presenciar este momento, não conseguiu vencê-la a tempo.

A minha mãe Miraci, que sempre me incentivou e se orgulhou de mim.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus orientadores, Dra. Nádia Regina do Nascimento, pelo incentivo, grande conhecimento em geociências e amizade em momentos difíceis, e ao Dr. Emmanuel Fritsch, por ter me recebido como um filho em Paris, pela experiência transmitida e por ter sido um dos maiores incentivadores da pesquisa do Hg em sistemas de transformação pedológica.
- Ao Dr. Guilherme Taitson Bueno da PUC-MG, pelas discussões pedológicas, pela amizade e encorajamento e pelo grande auxílio nos trabalhos de campo.
- Ao Dr. Noureddine Bousserrhine, do Laboratório de Biologia do Solo e das Águas da Univ. Paris XII-Val de Marne, por ceder todas as dependências e equipamentos do laboratório para as análises do Hg e também pelas discussões sobre a dinâmica do mercúrio no solo.
- Ao Dr. Jérémie Garnier e a Cécile Quantin por ceder o Laboratório de Geoquímica da Universidade de Paris XI (Paris-Sud), UMR IDES, e pelas orientações e ajuda nas extrações seletivas de Fe e Al.
- A Dra. Cláudia Carvalhinho Windmöller (UFMG), por disponibilizar os equipamentos para a análise do Hg por termodessorção, pelas discussões sobre a dinâmica do Hg no solo e pelos conhecimentos transmitidos.
- Ao Dr. Marcelo de Oliveira Lima, responsável pelo Laboratório de Toxicologia – Setor de Mercúrio - do Instituto Evandro Chagas (IEC), pelas análises de metilmercúrio.
- A Suely, técnica do Laboratório de Análise das Formações Superficiais - LAFS - Deplan – UNESP, pelo ensino das técnicas de laboratório e pela amizade e apoio durante o doutorado.
- À Cristiane, pela grande amizade, discussões pedológicas e auxílio em todas as análises de laboratório na UNESP, além de sempre estar disposta a resolver problemas em Rio Claro quando eu estava na França ou em BH. Ao Rafael, pela elaboração dos mapas de localização.
- Aos colegas franceses do IMPMC, em especial a Estelle, Dik e Fabien, pela amizade e apoio nas dúvidas em química e ao Simon, pelos ensinamentos nas análises de DRS e FTIR.
- Aos colegas do Laboratório de Biologia do Solo e das Águas da Univ. Paris XII-Val de Marne, em especial ao Mohamad e à Vanessa pelos ensinamentos das técnicas de análise do Hg e aos colegas da Unesp Aline, Bruna e Júnior pelo incentivo.
- Ao Sr. Coelho, pela ajuda na organização do campo.
- Aos meus amigos e familiares de Minas, que pacientemente esperaram o meu retorno....
- A Capes/Cofecub e à Fapesp (processo Fapesp 2009/17000-8) pelas bolsas de pesquisa e financiamento do projeto.

EPÍGRAFE

"É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito, nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece a vitória nem a derrota." (T. Roosevelt)

RESUMO

A bacia do Rio Negro é um ecossistema que, independentemente de atividade antrópica, possui regiões com quantidades expressivas de mercúrio (Hg) no solo e na água. Alguns estudos demonstraram que elevadas concentrações desse elemento químico ocorrem principalmente nos solos podzolizados. Assim, esse trabalho teve como objetivo estudar a origem e a dinâmica do Hg em dois diferentes sistemas de alteração e pedogênese - Latossolo-Espodossolo - em regiões isentas de impactos da bacia do Rio Negro, Amazonas. Pesquisas de campo e laboratório forneceram dados morfológicos, químicos, físicos e mineralógicos dos sítios estudados. O Hg foi quantificado por frações granulométricas e na fração total do solo (HgT), além de ser analisado por termodessorção. O metilmercúrio e o Hg potencialmente móvel e tóxico foram determinados em amostras representativas dos perfis estudados. Os resultados mostraram que o processo de hidratação mineral ao longo dos Latossolos, que é seguido por um empobrecimento em elementos finos (minerais de argila e óxidos bem cristalizados), contribuiu para uma importante concentração de HgT nos horizontes B dos perfis lateríticos empobrecidos. Além disso, esses perfis possuem a maior quantidade de Hg potencialmente móvel e tóxico (biodisponível), porém menor quantidade relativa de metilmercúrio. Nos Espodossolos, a tendência observada foi de alta concentração do Hg nos perfis da frente de podzolização (transição entre Latossolos e Espodossolos), nos horizontes Bhs e, principalmente, nos horizontes Bh. Nesses horizontes, o mercúrio se apresenta essencialmente na forma semi-móvel e/ou imóvel e o metilmercúrio sofre significativa diminuição. O cálculo do fator do balanço de massa apresentou valores muito superiores a 1, apontando para um alto ganho relativo de HgT no solum das coberturas lateríticas empobrecidas e nos horizontes Bhs e Bh dos Espodossolos.

Palavras-Chave: Solos Lateríticos. Podzolização. Concentração de Hg. Metilmercúrio. Amazônia

ABSTRACT

The Negro River Basin is an ecosystem that has regions with very expressively quantities of mercury in soil and water, even in natural systems. Some studies showed that high concentrations of chemical element occur mainly in podzolized soils. Therefore, the aim of this work was to study the origin and the dynamics of Hg in two differents Oxisol – Spodosol systems in the Negro River Basin. Field work and laboratory provided chemical, physical and mineralogical data of the studied sites. The total mercury (HgT) in soil was measured and further examined by thermodesorption. The methylmercury and the potentially mobile and toxic mercury were determined in representative samples. The results showed that the hydration process over Oxisols, which is followed by an impoverishment of the fine elements (clay minerals and well crystallised oxides), contributes to an important concentration of HgT in the B horizons of lateritics profiles. In addition, these profiles have the greatest amount of potentially mobile and toxic mercury, but less amount of methylmercury. In Spodosols, the trend is the high concentration of Hg in the profiles of the podzolization front, in the Bhs horizons and, mainly, in the Bh horizons. In these horizons, the mercury is essentially semi-mobile and/or non mobile and the methylmercury has significant decrease. The mass balance factor presents values higher than 1 and point to a high gain of the HgT in the solum of lateritics soils impoverished, as well in Bhs and Bh horizons of the Spodosols.

Keyword: Oxisol. Podzolization. Hg Concentration. Methylmercury. Amazonia

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO 10

2. INTRODUÇÃO 11

3. A DINÂMICA DO MERCÚRIO NO AMBIENTE 15

3.1. Propriedades e Dinâmica Física - Química do Mercúrio 16

3.1.1. Aspectos Físico - Químicos Gerais 16

3.1.2. O Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio no Ambiente 19

3.1.3. Ligações e Espécies de Mercúrio 21

3.1.4. Processo de Metilação 24

3.2. A Dinâmica do Mercúrio no Sistema Latossolo – Espodossolo 27

3.2.1. O Funcionamento do Sistema Latossolo – Espodossolo na Bacia do Rio Negro .. 27

3.2.2. O Mercúrio em Solos Lateríticos e Espodossolos 34

4. LATOSSOLOS EM VIAS DE PODZOLIZAÇÃO: UMA IMPORTANTE ETAPA DE MOBILIZAÇÃO, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E BIODISPONIBILIZAÇÃO DE MERCÚRIO NOS SOLOS DA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZÔNIA 40

4.1. Introdução 41

4.2. Aspectos Ambientais 43

4.3. Materiais e Métodos 46

4.3.1. Descrição e Coleta de Amostras em Campo 46

4.3.2. Mineralogia e Análises Físicas e Químicas 46

4.3.3. Quantificação e Qualificação do Mercúrio 48

4.3.4. Análise por Termodessorção do Hg e Quantificação do Metilmercúrio 50

4.4. Resultados 51

4.4.1. Morfologia do Solo, Granulometria e Concentração de Hg 51

4.4.2. Química seletiva 55

4.4.3. Relações entre Hg, pH e Carbono Orgânico 57

4.4.4. Geoquímica dos Elementos Maiores (Fe e Al) e em Traços (Zr e Hg) e do Hg Potencialmente Móvel e Tóxico – Biodisponível 59

4.4.5. Hg por Termodessorção e Metilmercúrio 61

4.5. Discussão 63

4.6. Conclusão 67

Agradecimentos 68

5. DOS SOLOS LATERÍTICOS AOS ESPODOSSOLOS: ETAPAS DE ELEVADA CONCENTRAÇÃO E EXPORTAÇÃO FINAL DO MERCÚRIO NOS SOLOS DA BACIA DO RIO NEGRO 69

5.1. Introdução 70

5.2. Aspectos Geo-Ambientais 72

5.3. Materiais e Métodos 75

5.3.1. Descrição e Coleta de Amostras em Campo 75

5.3.2. Análises Físicas e Químicas do Solo 78

5.3.3. Quantificação e Qualificação do Mercúrio 79

5.4. Resultados 81

5.4.1. Quantificação do Hg 82

5.4.2. Óxidos Associados ao Hg 84

5. 4.3. Afinidades entre Hg, pH e Carbono Orgânico 87

5.4.4. Balanço de Massa e Mercúrio Potencialmente Móvel e Tóxico 88

5.4.5. Análise do Hg por Termodessorção 91

5.4.6. Metilmercúrio (MetilHg) 92

5.4.7. Espectros RMN 13C da Matéria Orgânica 93

5.5. Discussão 94

5.6. Conclusão 100

Agradecimentos 101

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 102

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104

ANEXOS 112

1. APRESENTAÇÃO

Esta pesquisa fez parte de um projeto maior denominado “Podzolização das lateritas da alta bacia Amazônica: estudos dos mecanismos e dos fatores controladores da dinâmica evolutiva dos podzóis, das exportações de matéria nas cabeceiras da bacia do Rio Negro e dos depósitos de caolins associados” financiado pela Fapesp e pelo convênio de cooperação internacional Capes-Cofecub (Brasil – França). Em vista disso, e devido aos estudos que mostravam elevada concentração de mercúrio em regiões naturais da bacia do Rio Negro, procurou-se entender a dinâmica deste elemento durante o processo de podzolização dos solos lateríticos nesta bacia. Com o objetivo de facilitar a publicação posterior dos dados em revistas científicas, parte deste trabalho está na forma de artigos.

Assim, nos primeiros capítulos procurou-se discutir a dinâmica do mercúrio no ambiente e o processo de podzolização dos solos lateríticos na bacia do Rio Negro. Posteriormente, são apresentados dois capítulos em forma de artigo: o primeiro, intitulado “Latossolos em vias de podzolização: uma importante etapa de mobilização, pré-concentração e biodisponibilização de mercúrio nos solos da bacia do Rio Negro, Amazônia”. O objetivo foi estudar a dinâmica do Hg ao longo de perfis de solos lateríticos que estão em processo de amarelecimento, desbotamento e perda gradual de elementos finos em direção a uma área podzolizada.

No segundo artigo, “Dos Solos Lateríticos aos Espodossolos: etapas de elevada concentração e exportação final do mercúrio nos solos da bacia do Rio Negro” o objetivo foi relacionar o processo de podzolização de solos lateríticos à mobilidade, concentração e especiação do Hg ao longo de sistemas de solos lateríticos - Espodossolos. Esses dois artigos contribuíram para a discussão da dinâmica do mercúrio antes, durante e depois da podzolização, cujo processo é bastante expressivo na bacia do Rio Negro. Nos anexos, os dados químicos e mineralógicos dos solos estão acessíveis para consulta.

.

2. INTRODUÇÃO

Desde o século XIX a sociedade se preocupa com os problemas ambientais e, conseqüentemente, com as condições insalubres proporcionadas pelo desenvolvimento urbano-industrial. No entanto, os debates em torno da questão ambiental se tornaram mais freqüentes somente após a globalização dos meios de comunicação, na segunda metade do século XX. Isso permitiu que a informação sobre os impactos provocados pelo desenvolvimento econômico tivesse alcance mundial e que a sociedade global iniciasse um processo de tomada de consciência ecológica.

A percepção de que o desenvolvimento industrial poderia trazer graves problemas à saúde do homem se iniciou em 1950 com a informação do que estava acontecendo com os habitantes da baia de Minamata, no sul do Japão: várias pessoas começaram a apresentar tremores seguidos de morte e muitas crianças nasceram com cérebro defeituoso, tornando-se, mais tarde, símbolos do movimento ecológico mundial (BERNARDES e FERREIRA, 2003). A causa dessa doença no Japão, conhecida como mal de Minamata, estava relacionada ao metilmercúrio que a companhia Chisso Fertilizer descartava nas águas da Baia. Esse acontecimento, associado a diversos outros problemas divulgados no mundo inteiro, foram responsáveis pelo início das várias conferências sobre o meio ambiente e pelo incentivo a um grande número de pesquisas que tinham como foco a relação homem-natureza. No caso do mercúrio, parte dessas pesquisas foi direcionada às áreas de mineração do ouro, conhecidas como garimpos.

No Brasil, as discussões sobre a contaminação do ambiente pelo mercúrio iniciaram-se na década de 70, quando do início da garimpagem no país. A partir dos anos 80, vários dados revelaram alta concentração de Hg na bacia amazônica. Muitos estudos que se desenvolveram nessa bacia relacionavam a contaminação ambiental do mercúrio às atividades de garimpo. Lacerda (1997) e Artaxo et al. (2000) afirmaram que as atividades de mineração foram responsabilizadas por 63% da concentração de mercúrio na bacia do Rio Negro e que elas liberaram, nos últimos 20 anos, entre 2000-3000 tons de Hg.

Dados divulgados sobre a concentração de mercúrio nos peixes e no sangue e cabelo dos habitantes das comunidades ribeirinhas amazônicas despertaram interesses ainda maiores

sobre a origem do mercúrio e, principalmente, da sua espécie mais tóxica para homem: o metilmercúrio. Dolbec e Fréry (2001) afirmaram que o contato da população da Amazônia com metilmercúrio se efetua pelo consumo de peixes contaminados, cujos níveis de Hg ultrapassam em até 50% àqueles estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS). A agência americana de controle de alimentos e medicamentos (FDA) estabeleceu um nível máximo de 1 μg/g para a parte comestível de peixe comercializado e 0,5 μg/g para a pesca recreativa. No Brasil, o limite máximo estabelecido pela Portaria Anvisa 685/1998 foi de 0,5 μg/g para peixes não predadores e de 1,0 μg/g para os predadores.

Os dados publicados sobre os níveis de Hg nos peixes da bacia do Rio Negro são de extrema relevância, pois a comunidade ribeirinha tem a pesca, por um lado, como principal meio de sobrevivência, mas, por outro, como principal veículo de contaminação por mercúrio tóxico. Isso pode ser comprovado pelos dados apresentados por Dolbec e Fréry (2001) que mostraram um consumo médio quotidiano de 250 a 370 g de peixe entre os habitantes de 15 a 45 anos de determinada comunidade e que 95% do mercúrio encontrado nos cabelos e no sangue desses habitantes estavam sob a forma orgânica-tóxica.

Outras pesquisas também trouxeram informações até então desconhecidas sobre a origem do mercúrio na bacia amazônica: as áreas naturais e, portanto, onde inexistem atividades antrópicas apresentam o mercúrio nos solos, água, peixes e humanos em quantidades iguais ou até mesmo superiores àquelas encontradas em áreas de mineração. A partir daí, vários estudos passaram a se dedicar na busca de respostas para a origem do mercúrio em regiões praticamente intocadas da Amazônia. Entre esses, destacam-se aqueles que associam a dinâmica do mercúrio aos processos pedogenéticos, como é o caso das pesquisas desenvolvidas por Roulet e Lucotte (1995), Roulet et al. (1998a), Rocha et al. (2000), do Valle et al. (2005), do Valle et al. (2006), Grimaldi et al. (2008). Dessa forma, Roulet et al. (1998a) afirmaram que mais de 97% do mercúrio na bacia do Rio Negro eram de origem natural e apontaram o processo de podzolização como o principal responsável por essa alta concentração. Segundo Oliveira et al. (2001), a principal contribuição de Roulet e co-autores foi mostrar que os Latossolos são eficientes em capturar o mercúrio e sua transformação representa um alto risco ambiental.

Nos Latossolos, Roulet et al. (1998a) encontraram elevada afinidade do Hg com a fração mais fina e com os óxidos, principalmente o alumínio bem cristalizado (extraído em solução citrato-ditionito-bicarbonato - Ald). Seguindo um raciocínio parecido, Do Valle et al. (2005) também encontraram diferenças nos valores de Hg quando comparados às diferentes frações granulométricas dos Latossolos e Espodossolos e mostraram que a relação entre Hg, carbono orgânico e granulometria é ainda mais importante nesse último solo. Schuster (1991) salienta que acumulação da matéria orgânica e o transporte de seus componentes, principalmente ácidos fúlvicos e húmicos em Espodossolos, são fundamentais para explicar o comportamento do mercúrio no perfil pedológico, pois reduz o pH, aumenta a taxa de intemperismo e acelera a migração vertical e lateral de complexos organo-metálicos.

Para Rocha et al. (2003), as diferenças na dinâmica dos processos de oxidação e redução, juntamente com a eficiência do processo de retenção de Hg, podem explicar o alto valor de mercúrio encontrado nos sistemas Latossolos – Espodossolos da Amazônia. Do Valle et al. (2005) e Do Valle et al. (2006) afirmaram que um melhor conhecimento das espécies e possíveis reações (redox, complexação e outros) do Hg nos solos ajudaria na compreensão das altas concentrações desse metal em regiões não impactadas por atividades de garimpo.

Se a origem, concentração e liberação do mercúrio na bacia do Rio Negro estão relacionadas ao processo de degradação natural dos solos lateríticos e gênese dos Espodossolos, torna-se então necessário pesquisar sua dinâmica, não somente a partir das técnicas de especiação e quantificação, mas também associado às transformações verticais e laterais dos sistemas de solos lateríticos-Espodossolos nas escalas da vertente e do interflúvio. Dessa forma, o estudo da dinâmica do mercúrio ao longo de solos lateríticos – Espodossolos permite melhor entendimento dos mecanismos de concentração e liberação vertical e lateral desse elemento químico, como também das mudanças nas suas espécies, principalmente entre a forma tóxica – não tóxica, e processos associados.

Assim, esse trabalho teve como objetivo estudar a origem da concentração, mobilidade e dinâmica do mercúrio em dois sistemas de transformação solos lateríticos - Espodossolos: 1) sistema pré-podzolizado com grande hidratação mineral e empobrecimento dos solos lateríticos; 2) sistemas podzolizados: a) Hidromórfico - fracamente incidido pela rede de drenagem e b) Espodossolos desenvolvidos e fortemente incididos pela rede de drenagem.

Especificamente objetivou-se avaliar a relativa perda ou ganho do Hg nos solos lateríticos - Espodossolos; compreender a dinâmica de concentração do Hg antes, durante e depois do processo de podzolização; reconstituir as etapas de alteração do Hg, desde um sistema de solos lateríticos e pré-podzolizados a um sistema inteiramente podzolizado; identificar e analisar as afinidades do Hg nos sistemas de solos lateríticos – Espodossolos; associar a dinâmica do mercúrio e, portanto, seu comportamento, aos horizontes dos solos lateríticos e podzolizados.

3. A DINÂMICA DO MERCÚRIO NO AMBIENTE

Nas últimas décadas, resultados de pesquisas em solos e água da bacia amazônica revelaram grandes quantidades de mercúrio em regiões jamais exploradas pelas atividades antrópicas. Esses dados levantaram várias indagações, pois a elevada concentração de Hg sempre esteve associada à garimpagem. Assim, iniciaram-se os estudos sobre a origem e dinâmica do mercúrio em regiões essencialmente naturais da Amazônia, principalmente nos solos e na água da bacia do Rio Negro (ROULET e LUCOTTE, 1995; ROULET, et al., 1998a,b; ROCHA et al., 2000; FADINI e JARDIM, 2001; DO VALLE et al., 2005, MIRETZKY et al., 2005; DO VALLE et al., 2006; BISINOTI, 2005; SILVA et al., 2009; JARDIM et al., 2010). Essas pesquisas tiveram como objetivo encontrar respostas para a origem, transformação e concentração do mercúrio nos sistemas pedológicos, assim como sua alteração nos sistemas aquáticos.

As coberturas pedológicas da Amazônia estão distantes dos cinturões mercuríferos que possuem rochas com elevado teor em mercúrio, especialmente aquelas com conteúdos de minerais ricos em elementos sulfurosos (JONASSON e BOYLE, 1972; ANDERSON, 1979) e que, portanto, podem gerar solos ricos em Hg. De forma geral, as rochas possuem baixos conteúdos de mercúrio que, segundo Anderson (1979), estão em torno de 10 a 50 ng/g. De acordo com Roulet e Grimaldi (2001), os únicos dados disponíveis sobre o mercúrio em rochas da Amazônia são aqueles das formações ígneas (granitos, sienitos e monzonitos) da bacia do rio Madeira, região das cachoeiras de Teotônio e Santo Antônio, cujos valores estão em torno de 3,3 e 7,2 (média de 4,4 ng/g). Na mesma região, Bonotto e Silveira (2003) e Vergotti et al. (2009) encontraram valores semelhantes.

Dessa forma, para melhor entender as altas concentrações de mercúrio nos solos e na água da bacia amazônica, é necessário compreender as características e dinâmica desse elemento químico, não somente no âmbito geral do sistema Terra-Atmosfera, mas também numa escala mais específica de estudo - nos sistemas hídricos e pedológicos.

3.1. Propriedades e Dinâmica Física - Química do Mercúrio

Devido às suas propriedades físicas e químicas, o mercúrio é bastante dinâmico no ambiente, principalmente no solo e na água, onde pequenas mudanças podem alterar seus estados de valência, suas espécies e mobilidade. Devido a isso, esse sub-capítulo tem por objetivo apresentar e discutir as principais características físicas e químicas desse elemento químico no ambiente natural.

3.1.1. Aspectos Físico - Químicos Gerais

Conhecido por sua alta toxidade, o mercúrio possui propriedades físico-químicas que claramente o diferem das outras formas de metal pesado, como, por exemplo, a característica líquida em temperatura ambiente. Pertencente à mesma família do Zn e Cd (família 12 da tabela periódica), o Hg possui elevado peso (200,59) e número atômico (80). Seu cátion divalente é caracterizado por grande raio iônico e sua configuração eletrônica é $4f^{14}5d^{10}6s^{2}$. Apresenta ponto de fusão de $-38.4^{0}C$ e uma temperatura de ebulição de $357^{0}C$. É caracterizado por uma baixa resistividade elétrica, elevada tensão superficial e condutividade térmica, além de uma uniforme expansão de volume ao longo da gama líquida. A concentração de vapor de Hg depende da temperatura, variando, por exemplo, de 5,5 $mg.m^{-3}$ a 10 ºC a cerca de 72 $mg.m^{-3}$ a 100 ºC, sendo, portanto, bastante volátil com o aumento da temperatura ambiente (JACKSON, 1998).

Se a temperatura é um dos principais fatores na determinação da volatilidade do Hg, o pH é o principal na solubilidade desse elemento químico no solo. Schuster (1991) afirma que em condições normais de Eh e pH, a solubilidade do Hg é principalmente determinada pelo $Hg(OH)_2$, Hg^0 e HgS (Figura 3.1). Ela é quase constante onde o metal é estável, sendo relativamente baixa (aproximadamente 56 ng g^{-1}). Condições ligeiramente redutoras podem levar o Hg a precipitar como um sulfato que possui uma solubilidade extremamente baixa (0.002 ng g^{-1}). No entanto, condições extremamente redutoras podem aumentar, de certa forma, a solubilidade do Hg pela conversão do íon mercúrio a metal livre (SCHUSTER, 1991). Elevada solubilidade do mercúrio ocorre em ambientes oxigenados (Eh= 350-400 mV)

(ANDERSON, 1979; SCHUSTER, 1991), condições essas que são representativas da maioria dos solos. A presença de ácidos orgânicos dissolvidos no solo pode oxidar o Hg^0, aumentando a sua solubilidade acima dos valores previstos para sistemas inorgânicos, por meio do mecanismo dissolução – oxidação, e mobilizar o Hg adsorvido aos sedimentos (MELAMED, R e VILLAS BÔAS, 2002).

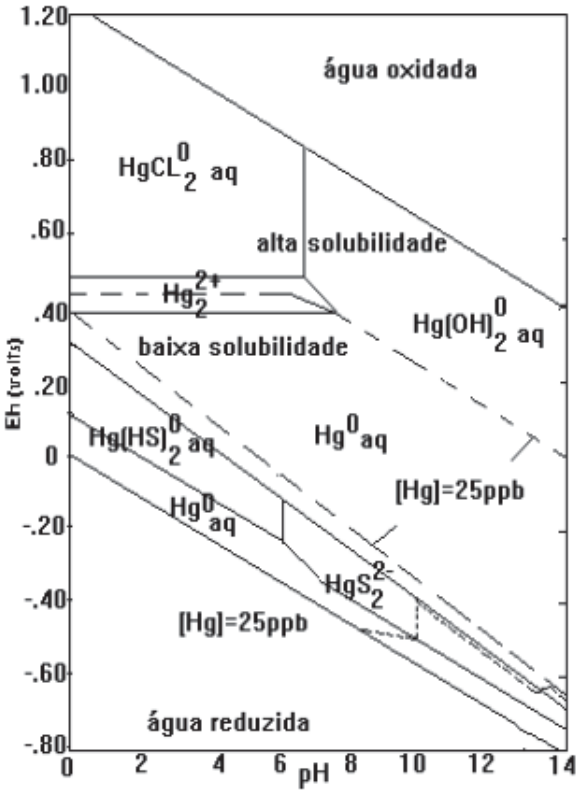


Figura 3.1: Diagrama Eh versus pH para espécies de Hg (Pestana et al., 2000 apud Melamed e Villas Bôas, 2002).

Além de interferir na solubilidade do Hg, o pH também é um importante fator que controla a especiação do mercúrio em solução. Outros fatores também contribuem para diferenciar ou tipificar o mercúrio no ambiente como forças iônicas, potencial redox, concentrações de matéria orgânica dissolvida, oxigênio dissolvido, sulfatos e sólidos suspensos (GABRIEL e WILLIAMSON, 2004). Todos esses parâmetros têm um papel importante na especiação do mercúrio, mas íons dissolvidos, pH e potencial redox são os mais importantes.

Schuster (1991) afirma que as espécies de mercúrio podem estar nas formas: 1) dissolvidas (íons livres ou complexos solúveis), 2) não especificamente adsorvidos (ligado principalmente

devido a forças eletrostáticas), c) especificamente adsorvidos (fortes ligações devido à covalência ou forças coordenativas), d) sob a forma de quelatos (ligado a substâncias orgânicas), e) precipitados (como sulfatos, carbonatos, hidróxidos, fosfatos etc). Baseando-se nessas ligações, as espécies de mercúrio são normalmente agrupadas em duas classes: o mercúrio inorgânico e o mercúrio orgânico.

Dependendo do seu redox, o Hg inorgânico pode estar presente em três estados de valência: Hg^0, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} (ANDERSON, 1979; SCHUSTER, 1991), sendo o primeiro e o último estado normalmente encontrado nos solos (STEINNES, 1997). O mais reduzido é o metal Hg^0, as outras duas formas são iônicas: o íon mercuroso Hg_2^{2+}, cuja valência é normalmente +1, e em condições de oxidação, especialmente em baixo pH, o íon mercúrico Hg^{2+} (SCHUSTER, 1991).

O Hg elementar, metal Hg^0, possui uma pressão de vapor elevada, 18 mg m^{-3} de Hg (24^0C) e, portanto, sua forma mais abundante, em termos ambientais, é a gasosa que pode ser transportada pela atmosfera a grandes distâncias. Sua liberação natural ocorre a partir da crosta terrestre e por meio de vulcanismo. O Hg (I), íon mercuroso, o qual consiste no cátion divalente Hg_2^{2+}, é instável na maioria dos ambientes e oxida rapidamente a Hg^{2+} (complexo) quando ingressa no ciclo biogeoquímico (JACKSON, 1998).

O Hg^{2+} ou Hg (II) é o que possui a maior atividade química/biológica, aparecendo sob a forma de diversos sais. Constitui-se no precursor ambiental das espécies de mercúrio que apresentam maior toxidade: as organometálicas (AZEVEDO, 2003). Devido a sua habilidade para atrair e reter elétrons doadores, o Hg (II) forma uma variedade de complexos muito estáveis, além de compostos orgânicos de ligações extremamente covalentes com S, N, P e C (JACKSON, 1998). Devido a essa alta susceptibilidade em formar compostos e complexos, somente uma pequena parte do Hg^{2+} ocorre em solução. A maior parte está ligada aos minerais do solo ou adsorvida nas superfícies sólidas orgânicas e inorgânicas (STEINNES, 1997).

3.1.2. O Ciclo Biogeoquímico do Mercúrio no Ambiente

O ciclo natural do mercúrio é reflexo de uma complexa interação de processos/reações químicas, catalizadas ou não por microorganismos, que interferem na formação de complexos, na sua especiação e bioacumulação (Figura 3.2). Esse ciclo pode ser alterado pelas atividades antrópicas diretas e por outras que indiretamente provocam a sua mobilização/remobilização no solo e na água.

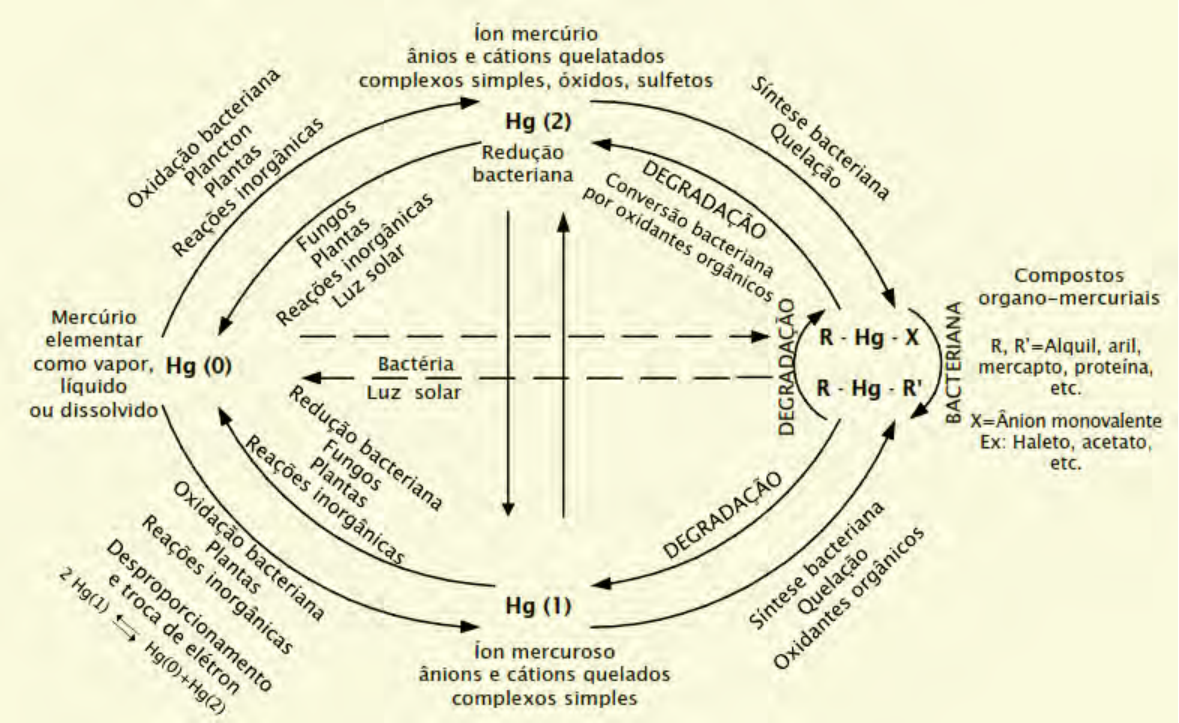


Figura 3.2: Transformações das espécies de Hg no ambiente (JONASSON e BOYLE, 1972).

As erupções vulcânicas constituem a primeira fonte de Hg para o ambiente, assim como a alteração das rochas, principalmente das zonas de contato de placas tectônicas, conhecidas como cinturões mercuríferos (JONASSON e BOYLE, 1972). O Hg emitido naturalmente para a atmosfera se apresenta, principalmente, na forma de vapor de Hg^0 (80%, segundo Roulet, 2001 e 95% de acordo com Morel et al., 1998 – Figura 3.3), podendo também ser encontrado, em menores proporções, como Hg^{2+} em estado gasoso, dimetilmercúrio (DMeHg) e metilmercúrio (MeHg), além de fracamente associado às partículas de ar (aerossóis) (5%) (ROULET, 2001).

Na atmosfera, o Hg^0 é lentamente oxidado ao estado Hg (II) na presença de O_3 (um dos principais agentes de oxidação), $H_2O_2 + H^+$, HClO e HSO_3^-. Ainda, reações de redução ou de re-redução podem ocorrer pela atuação combinada de H_2O_2 e de OH^- ou transformações do Hg em $HgSO_3$ no contato com SO_2, seguido de uma decomposição fotoquímica do produto em Hg (SCHROEDER et al., 1991).

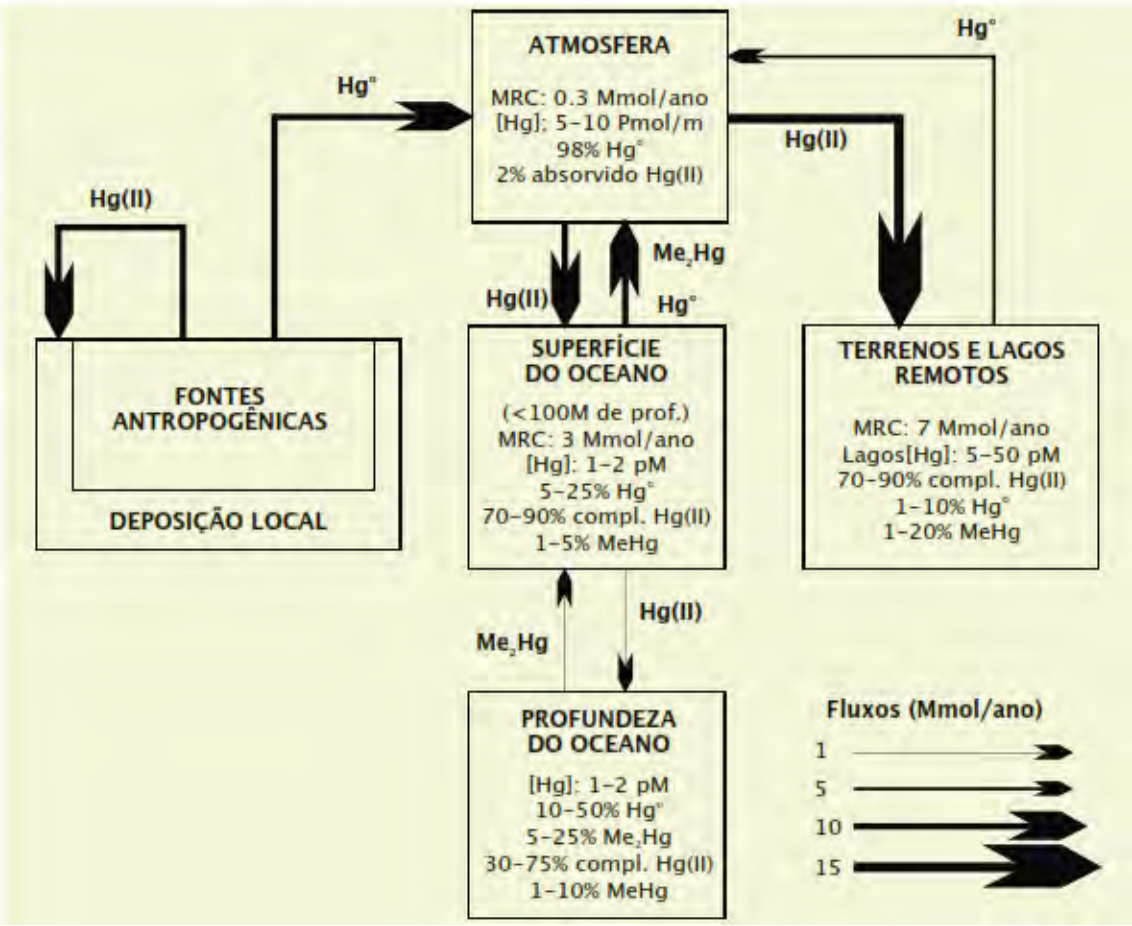


Figura 3.3 – Ciclo do Hg proposto por Morel et al. (1998)

O retorno do mercúrio da atmosfera para a superfície terrestre ocorre, principalmente, pela precipitação seca e úmida do Hg (II) (MOREL et al. 1998 e ROULET, 2001). Devido ao fato do Hg re-oxidar lentamente ao estado Hg (II) mercúrico, seu tempo de residência na atmosfera está na ordem de um ano ou menos. No entanto, segundo conclusões de Morel et al. (1998), este é o tempo suficiente para o mercúrio atmosférico ser distribuído por todo o planeta antes de retornar à terra, lagos, mares e gelo.

Quando oxidado, cerca de 60% do mercúrio atmosférico é depositado na terra e 40% na água, apesar da terra representar apenas 30% da superfície terrestre (MASON et al., 1994). A água é

um meio supersaturado de Hg^0 sendo que essa concentração máxima ocorre durante o verão, quando a fotoredução do Hg(II) atinge seu pico nas superfícies aquáticas (MOREL et al, 1998). Nas águas oceânicas, após passar por complexas transformações químicas e biológicas, a maioria do Hg (II) é reduzido a Hg^0 e retorna à atmosfera, sendo somente uma pequena fração exportada aos sedimentos (MASON et al., 1994). Nas águas de lagos e rios, o mercúrio se encontra em grande parte adsorvido às partículas organo-minerais, em suspensão e ou ao carbono orgânico dissolvido. Freqüentemente, as concentrações de Hg na água são provenientes dos processos naturais e antrópicos que ocorrem nas vertentes da bacia (ROULET, 2001).

Em relação às superfícies terrestres, a maior parte do mercúrio deposita-se na forma seca e chega ao solo através da queda do material lítico proveniente da vegetação. Os depósitos úmidos correspondem às precipitações de chuva e neve sendo mais importantes em regiões com maiores taxas de emissões de Hg (ROULET, 2001). Quando depositado nas superfícies continentais, o Hg é majoritariamente seqüestrado pela superfície dos solos (MASON et al., 1994). O Hg^0 proveniente da atmosfera possui fraca solubilidade na água, no entanto, em condições aeróbias ele é rapidamente oxidado a Hg^{2+} o qual é mais solúvel (SCHROEDER et al., 1991). A dinâmica ou o ciclo do mercúrio no solo será apresentada nos itens “Ligações e Especies de Mercúrio” e “Processo de Metilação”.

No caso dos solos não contaminados, a deposição do Hg é três vezes maior que a emissão. Nos solos contaminados, o Hg apresenta um importante fluxo de emissão (LINDBERG et al., 1995, apud MOREL et al., 1998). A origem antrópica do mercúrio está associada à produção de metal, às indústrias de papel, à garimpagem, ao manejo e tratamento de resíduos, às queimadas entre outros. De acordo com MOREL et al. (1998), estudos baseados em registros de lagos estimam que o input de Hg na atmosfera tenha triplicado nos últimos 150 anos. Isso significa que 2/3 do mercúrio agora na atmosfera e, por conseguinte nas superfícies marítimas, são de origem antropogênica e 1/3 de origem natural.

3.1.3. Ligações e Espécies de Mercúrio

Os compostos mercuriais podem ser divididos em: (a) Voláteis - Hg^0 e $(CH_3)_2Hg$; (b) espécies reativas solúveis em água - Hg^{2+}, HgX_2, HgX_3^-, HgX_4^{2-} (X= OH^-, Cl^- ou Br^-), HgO em

aerossóis e complexos de Hg^{2+} com ácidos orgânicos; (c) espécies não reativas - CH_3Hg^+, CH_3HgCl, CH_3HgOH e outros compostos organomercuriais, $Hg(CN)_2$, HgS e Hg^{2+} ligado ao enxofre em fragmentos de matéria húmica (AZEVEDO, 2003). Han et al. (2003) classifica as espécies de mercúrio nos sedimentos em dois principais grupos: o potencialmente móvel e tóxico (alquil mercúrio e mercúrio inorgânico solúvel) e o mercúrio não extraível (semi-móvel e imóvel – Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Principais espécies de Hg

Frações de Mercúrio Definidas Operacionalmente por Han et al. (2003)		**Espécies de Mercúrio**
Mercúrio Móvel e Tóxico	Alquil-Mercúrio	MeHgCl EtHgCl
	Mercúrio Inorgânico Solúvel	$HgCl_2$ $Hg(OH)_2$ $Hg(NO_3)_2$ $HgSO_4$ HgO Hg^{2+} complexos[a]
Mercúrio Não-Extraível	Mercúrio Semi-Móvel	Hg ou Hg-M[b] Hg^{2+} complexos[a] Hg_2Cl_2 (menor)
	Mercúrio Imóvel	$HgCl_2$ (maior) HgS HgSe

a) Algumas espécies de mercúrio inorgânico podem estar em ambas as frações
b) Representa o metal mercúrio - amálgama

De acordo com Schuster (1991) e Jackson (1998), as principais formas de mercúrio que ocorrem em condições naturais de pH, Eh e Cl^- são $Hg(OH)_2$, $HgCl_2$, HgS (Cinnabar), Hg^0 e $HgOHCl^0$. Algumas dessas formas são complexadas com ligantes orgânicos. O Hg é susceptível a formar complexos com OH^- e Cl^- devido à estabilidade e abundância desses elementos, sendo o $HgCl_2$ e $HgOH_2$ as formas mais abundantes em todas as faixas de pH

(SCHUSTER, 1991; JACKSON, 1998). Após os ligantes de clorita e de hidróxidos, os sulfatos e o carbono orgânico são os que comumente mais se complexam ao mercúrio em ambientes terrestres e aquáticos.

O íon Cl^- comumente interfere na ligação do Hg^{2+} com adsorventes naturais nos solos. Em geral, um aumento na concentração de clorita reduz a capacidade dos materiais orgânicos e inorgânicos adsorverem mercúrio, devido às ligações altamente estáveis entre o mercúrio e os íons cloreto (JACKSON, 1998). No entanto, Xu e Allard (1991) afirmaram que em algumas raras ocasiões, o Cl^- estimulou a adsorção de Hg^{2+} às superfícies minerais carregadas positivamente com óxidos.

Em relação ao complexo mercúrio-sulfato, Gabriel e Williamson (2004) apontaram que o fator dominante para a sua formação é o potencial redox, seguido da concentração de sulfatos e da competição por íons. Como exemplo, estudos de Reddy e Aiken (2000), citados pelos autores, sugerem que as concentrações dos complexos ácido-fúlvico-mercúrio e mercúrio-sulfato são equivalentes a uma baixa concentração de sulfato na superfície da água, mas que os complexos mercúrio-sulfatos dominam quando se aumenta a concentração do último. Componentes sulfatos-mercúrio ocorrem principalmente em ambientes anóxicos. Espécies como HgS_2^{-2}, $Hg(SH)_2$, $HgSH^+$, HgOHSH e HgClSH são principalmente encontrados em ambientes pantanosos, em subsuperfície ou sedimentos lacustres. Muitos desses componentes são altamente estáveis e insolúveis, tais como HgS (HAHNE e KROONTJE, 1973; LECKIE e JAMES 1974; MACNAUGHTON e JAMES 1974 apud GABRIEL e WILLIAMSON, 2004).

A matéria orgânica, quando ocorre em elevadas concentrações, é um dos componentes mais eficientes na adsorção do Hg (SCHUSTER, 1991). Apoiando-se em Brümmer (1996), Schuster (1991) afirmou que isso é devido não somente a sua grande capacidade de adsorção, em comparação aos colóides minerais, mas também devido à característica do material orgânico. Segundo o autor, os materiais ricos em húmus revelaram-se muito mais eficientes em adsorver o Hg que as argilas puras. Gabriel e Williamson (2004) mostraram que a adsorção do mercúrio pela matéria húmica aumenta com o pH baixo e que a razão para isso poderia ser devido a uma grande concorrência de outros elementos competindo com o Hg, o que influenciaria nessa adsorção. Nos horizontes pedológicos com baixa quantidade de matéria orgânica, Schuster (1991) afirmou que a mobilidade do Hg no interior dos perfis

pedológicos aumenta com a diminuição do pH, devido aos íons H^+ removendo e substituindo os íons de metal.

Os compostos organomercúrios são variados, pois existem diversos radicais orgânicos que se combinam com o Hg. A classe desses compostos que possui maior importância é a dos monometilmercúrios, conhecidos apenas como metilmercúrios e simbolizados por MeHg (BISINOTI e JARDIM, 2004). São exemplificados pelos compostos covalentes polares CH_3HgOH e CH_3HgCl, hidróxido e cloreto de metilmercúrio, respectivamente, os quais ocorrem livres em solução aquosa na forma molecular. O metilmercúrio se apresenta também na forma de grupamentos -Hg-CH_3- ligados covalentemente a compostos biológicos tais como proteínas, lipídios, ácidos húmicos e fúlvicos (após a perda da hidroxila e do cloreto). Segundo Bisinoti e Jardim (2004) esta é a forma mais abundante do mercúrio orgânico perfazendo quase que a totalidade dessa espécie no ambiente. Geralmente a concentração do metilmercúrio é menor que 2% do total da concentração de mercúrio no solo (GABRIEL e WILLIAMSON, 2004). Mas, apesar da baixa concentração, tem grande relevância ambiental, pois provoca sérios problemas à saúde do homem.

3.1.4. Processo de Metilação

Entre os metais pesados poluentes, o mercúrio é um dos mais problemáticos para o ambiente, pois é um dos mais propensos à metilação (COMPEAU e BARTHA, 1984), processo que ocorre pela transferência de um ou dois metilcarbânions (CH_3^-) ao Hg, com formação de compostos organomercúrios e tóxicos. Devido a isso, e também aos vários ecossistemas contaminados por esses compostos, essencialmente pelo metilmercúrio (MetilHg), nas últimas décadas aumentou o interesse em estudar a metilação do Hg. O foco desses estudos é, quase sempre, a metilação provocada por fatores bióticos (biometilação). Os processos abióticos têm normalmente uma abordagem secundária nessas pesquisas.

Segundo Bisinoti e Jardim (2004), o mercúrio inorgânico pode ser metilado em condições aeróbias e anaeróbias por dois mecanismos distintos: 1- biológico, mediado por microorganismos e fungos, principalmente pela reação com a metilcobalamina, e 2- químico, ou abiótico, que pode ocorrer por três caminhos principais: (a) via reação de transmetilação, que consiste na transferência de um grupo metil de um composto para o outro; (b) por meio da

radiação ultravioleta, na presença de compostos orgânicos doadores do grupo metila e (c) por reação com os ácidos fúlvicos e húmicos. No entanto, há controvérsia sobre a formação do metilmercúrio em meio aeróbio e anaeróbio. Para alguns autores, é esperada maior metilação em meio aeróbio; no entanto, isso nem sempre é observado. De forma geral, a literatura aponta que o processo de metilação ocorre a partir dos substratos Hg^0 e Hg^{2+}. Bisinoti e Jardim (2004) acrescentam que a temperatura, concentração de bactérias presentes no meio, pH, tipo de solo ou sedimento, concentração de sulfeto, condições de oxiredução do meio, além de variações sazonais são os principais fatores responsáveis pelo processo de metilação do Hg. Destacam, também, que o tempo de residência do mercúrio no solo ou sedimento é de extrema importância nesse processo, pois quanto maior esse tempo, maior será o potencial de formação do metilHg.

Hoffman et al. (2003) consideraram que a metilação do Hg é maior no ambiente aquático do que no terrestre e pode ser considerada a etapa chave para o entendimento do ciclo do Hg. Bisinoti (2005) afirmou que a bacia do Rio Negro oferece ambientes ideais para a metilação e bioacumulação de mercúrio. Segundo a autora, as extensas áreas de solos hidromórficos na parte ocidental da bacia amazônica são habitats ricos em material orgânico, freqüentemente anaeróbios e os prováveis locais de metilação. Roulet et al. (1998b) demonstraram que o processo de metilação ocorre com maior freqüência nos solos inundados, na serrapilheira, e nos sedimentos superficiais da floresta Amazônica, onde o acúmulo de matéria orgânica de origem recente e de natureza lábil é maior. Outros autores também associam o aumento da matéria orgânica ao aumento da metilação do mercúrio como Jackson, 1988 e Tremblay et al., 1998 (Bisinoti, 2005)

A quantidade de mercúrio no ambiente não é o fator mais importante para a metilação biótica - é o que sugere Miranda et al. (2007). Segundo os autores, a intensidade desse processo depende mais da atividade microbiana e da concentração de mercúrio biodisponível do que do total de Hg. Essa disponibilidade de Hg para microrganismos metiladores é determinada pela concentração de íons Hg^{2+} livres. Compeau e Bartha (1984) salientaram que fatores como pH, potencial redox, temperatura, interação química com complexos orgânicos influenciam na biodisponibilidade do mercúrio. Choi et al. (1994) acrescentam que a via biológica para a metilação necessita de uma quantidade significativa de mercúrio que não esteja complexado. Sendo assim, a metilcobalamina intracelular pode catalisar a transferência do grupamento

metil ao mercúrio livre. Hart, 1981 apud Bisinoti (2005) afirma que o Hg é consideravelmente menos tóxico quando complexado do que na sua forma livre.

A dinâmica do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) é de importância primordial para o entendimento da especiação do mercúrio no ambiente natural. Complexos de mercúrio com COD facilitam seu transporte e acúmulo no ecossistema. Gabriel e Williamson (2004) afirmaram que pesquisas sugerem que o COD pode reduzir ou aumentar a biodisponibilidade do mercúrio para a metilação dependendo de como esse elemento químico estiver ligado à matéria orgânica. Para Bisinote e Jardim (2004) a metilação do mercúrio pode ser inibida na presença de elevada concentração de COD, devido ao aumento na complexação do Hg com outros ligantes orgânicos, reduzindo sua disponibilidade para as bactérias, particularmente na faixa de pH de 5,0-7,5. Segundo os autores, a metilação máxima em sedimentos acontece na faixa de Eh de +100 a +200 mV, sendo o metilHg mais estável em condições neutras a ácidas e o dimetilHg em condições básicas. Por outro lado, estudos citados pelos mesmos autores, referentes a Fagerstrom e Jernelov (1972), mostraram maior formação de metilHg em sedimentos entre pH 5 e 7 enquanto que, em grande parte das pesquisas, constata-se que o processo de metilação do Hg diminui com o aumento do pH.

As bactérias sulfato-redutoras são também citadas como os principais agentes metiladores do mercúrio em sedimentos anóxicos, sendo o gênero *Desulfovibrio* o mais importante para os estudos de metilação do mercúrio. Em 2006, Flemming e seus colaboradores publicaram dados que sugerem que as bactérias ferro-redutoras seriam capazes de metilar o Hg com uma eficiência de metilação semelhante às bactérias sulfato-redutoras (MIRANDA et al., 2007).

O sulfeto, além de exercer uma função principal na produção de metilHg, devido a atuação das bactérias sulfato redutoras, pode ser também responsável pela formação do HgS que é pouco solúvel, tornando menor a quantidade de Hg^{2+} disponível para a metilação (MIRANDA et al., 2007). Por outro lado, na presença de elevadas quantidades de sulfeto, o Hg^{2+} pode tornar-se solúvel devido à formação de complexos solúveis de sulfeto no sedimento (BISINOTI e JARDIM, 2004).

Em relação à metilação abiótica do mercúrio, pode-se citar dois fatores responsáveis: o químico e o fotoquímico. Segundo Miranda et al. (2007), essa reação ocorre numa velocidade

muito inferior que pela via enzimática. Outra maneira de ocorrer a metilação abiótica é através da doação de grupos metil provenientes de material húmico (ácidos fúlvico e húmico) ao Hg^{2+}. A desmetilação é outro fator que também explica a concentração de espécies metiladas de mercúrio nos solos da Amazônia. Bisinoti e Jardim (2004) salientam que um grande fator responsável pelo processo de desmetilização é a decomposição do metilmercúrio fotoliticamente. A luz solar, nos comprimentos de onda 290-400 nm, pode ser absorvida por muitos compostos orgânicos encontrados na água, incluindo os ácidos húmicos, fúlvicos e proteínas, transformando o metilmercúrio em Hg^0 e Hg^{2+} ou Hg^{2+} em Hg^0.

3.2. A Dinâmica do Mercúrio no Sistema Latossolo – Espodossolo

Grande parte do sistema – pedológico amazônico é marcado pelo processo de podzolização dos solos lateríticos, um dos maiores responsáveis pela exportação de metais e carbono orgânico para a rede de drenagem do Rio Negro. Em vista disso, torna-se relevante uma discussão sobre o processo de podzolização dos solos lateríticos amazônicos, bem como o comportamento do Hg nesse sistema pedológico.

3.2.1. O Funcionamento do Sistema Latossolo – Espodossolo na Bacia do Rio Negro

Apesar de atualmente serem reconhecidos como Espodossolos, muitos dos solos arenosos da bacia amazônica foram ignorados nas pesquisas relacionadas à podzolização devido a uma forte associação desse processo com as regiões de clima úmido e frio. Os estudos sobre a origem dos Espodossolos nesse tipo climático tiveram início a partir dos anos 1850 com o norueguês Barth (1856) e o dinamarquês Forchhammer (1857), seguidos por Müller (1887) e Glinka (1926). A partir dos anos 1950, vários pesquisas se dedicaram à gênese dos Espodossolos com destaque para Muir, 1961; Ponomareva, 1964; Petersen, 1976; Souchier, 1981; Mokma e Buurman, 1982; Buurman, 1984; Righi and Chauvel, 1987; Courchesne and Hendershot, 1997.

Além de associarem o processo de podzolização às regiões de clima úmido e frio, essas pesquisas também relacionaram os Espodossolos às regiões de floresta ou vegetação arbustiva, nas quais ocorre a formação de uma camada superficial orgânica – mor, seguida de

um horizonte eluvial (E) o qual contém, por um lado, uma quantidade menor de bases, Al e Fe e, por outro, um enriquecimento relativo em sílica. Na seqüência vertical e/ou lateral, e contrastando nitidamente com o horizonte anterior, um horizonte iluvial (B) é formado. Esse último se destaca por ser mais escuro (bruno-avermelhado, bruno escuro ou preto) enriquecido em Al, Fe e/ou matéria orgânica. No entanto, nesses horizontes iluviais o Fe praticamente não aparece onde o lençol freático é alto, pois se encontra na forma reduzida, sendo, portanto, móvel (LUNDSTROM, 2000).

O processo de podzolização começou a ser mais estudado nas regiões tropicais úmidas, especialmente na Amazônia brasileira, a partir da década de 1950. No entanto, os primeiros estudos sobre a origem dos Espodossolos nesse tipo de clima associavam estes solos aos materiais de origem psamíticos tais como o quartzito, arenito ou formações eólicas, coluvionais e aluvionais arenosas. Por exemplo, no caso amazônico, a origem dos Espodossolos nas baixas vertentes foi associada por Klinge (1965) e Sombroek (1984) à deposição de sedimentos nas bordas dos vales. Posteriormente, estudos realizados por Lucas et al. (1984) e Lucas (1989) consideraram que os Espodossolos fazem parte de um estágio final de degradação das coberturas pedológicas tropicais e poderiam ser originados a partir de solos lateríticos independentemente do material de origem. Segundo esses últimos autores, essa transformação se daria a partir dos eixos de drenagem e seguiria em direção ao centro dos platôs.

Assim, a partir dos resultados de Lucas et al. (1984) e Lucas (1989), outras pesquisas se desenvolveram com o objetivo de compreender melhor a degradação natural das coberturas pedológicas lateríticas e a formação dos Espodossolos como as de Bravard e Righi (1989); Bravard e Righi (1990); Dubroeucq et al. (1998); Dubroeucq et al. (1999); Mafra (2000); Nascimento et al. (2004); Fritsch et al. (2005); Montes et al. (2007); Nascimento et al. (2008); Bueno (2009); Fritsch et al. (2009), entre outros

3.2.1.1. Empobrecimento dos Solos Lateríticos em Frações Finas

Os solos lateríticos, juntamente com os Espodossolos e solos hidromórficos, são as principais formações pedológicas da bacia do Rio Negro (Figura 3.4). Os Latossolos são caracterizados

pela predominância de minerais de argila e óxidos de ferro, elevada estabilidade estrutural, alto grau de floculação, boa permeabilidade, baixos teores de silte e menor capacidade de troca catiônica (Ker, 1997). Em determinadas áreas da bacia do Rio Negro, os solos lateríticos estão em processo de empobrecimento em frações finas. Tal processo está associado, segundo Bueno (2009), a um amarelecimento dos solos, num estágio de transformação da cobertura pedológica denominada pelos autores de pré-podzolização.

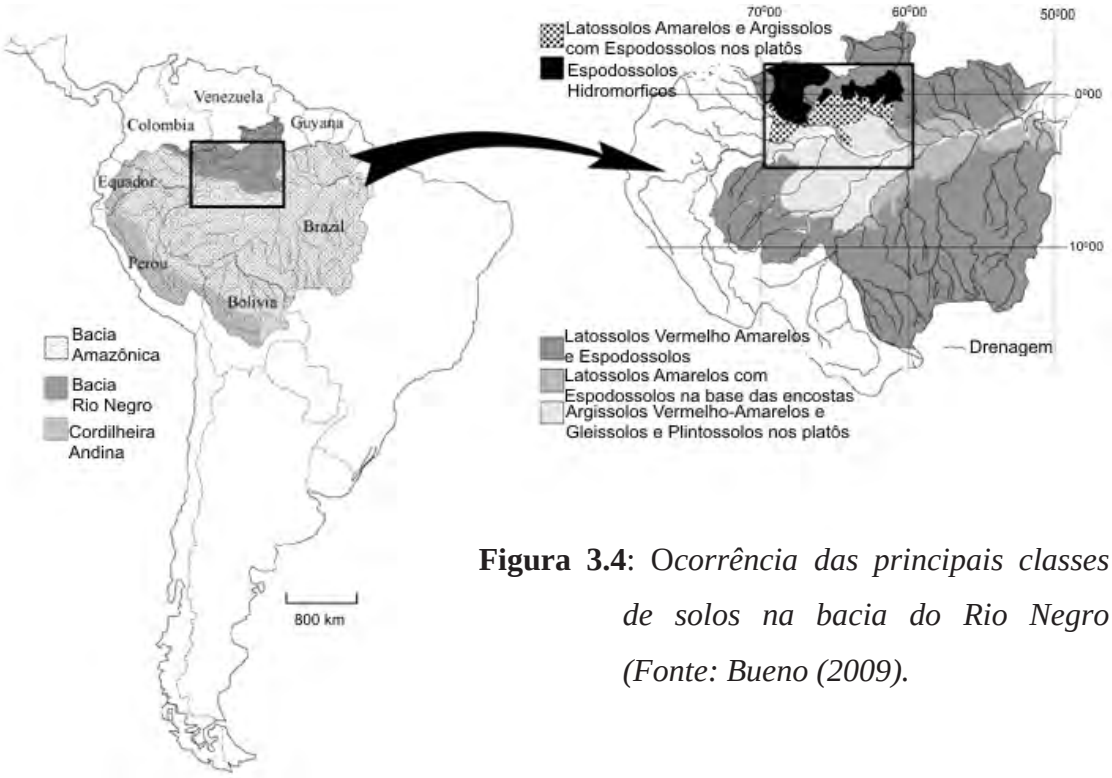


Figura 3.4: O*corrência das principais classes de solos na bacia do Rio Negro (Fonte: Bueno (2009).*

É importante salientar que nesse processo de amarelecimento do solo ocorre a formação da goethita aluminosa, caracterizada por uma substituição mais forte de alumínio, anterior a formação de gibsita. Segundo Bueno (2009), essas transformações testemunham uma fase em que a atividade da água e do alumínio é maior que a da sílica e, portanto, marcam o início da mobilidade do alumínio no perfil de alteração e início da formação dos Acrissolos, denominados por Lucas et al. (1988) de solos intermediários ferralíticos lessivados e por Nascimento et al. (2004) de Latossolos ou lateritas móveis que sofreram um processo inicial de empobrecimento em materiais finos e, então, aumento relativo da textura arenosa. A

substituição do ferro pelo alumínio também é responsável pelo aumento da área específica e reatividade dos minerais no solo (Fritsch et al, 1989).

Fritsch et al. (2005) discutiram a dissolução dos óxidos de Fe segundo a proporção da substutuição do Al, tamanho do cristal e em relação à profundidade do perfil e mudanças laterais de cor no solo ao longo das topossequências. Baseando-se em Fitzpatrick e Schwertmann (1982), Schwertmann (1988) e Petershimitt et al. (1996), os autores afirmaram que nas maiores profundidades, no saprolito, os óxidos de ferro comumente ocorrem como grandes cristais com pequena substituição de Al. Nos horizontes superiores, as partículas dos óxidos de Fe são comumente menores com maior substituição do Al. Assim, os autores chegaram à conclusão de que a substituição do Al é um dos controladores da dissolução dos óxidos de ferro. Ainda segundo Fritsch et al. (2005), a maior mudança de cor dos Latossolos está relacionada à substituição da hematita avermelhada pela goethita amarelada do fundo para o topo do perfil.

Dessa forma, o amarelecimento dos Latossolos é apontado por Fritsch et al. (1989) e Fritsch et al. (2005) como o principal processo de degradação e depleção das argilas e, portanto, quebra da sua estrutura dos solos lateríticos. Fritsch et al. (2002) acrescentaram que essa degradação nos horizontes superiores do solo, associada à neoformação da goethita rica em Al, está ligada à dissolução preferencial da caolinita nestes horizontes (BALAN et al., 2005).

Bueno (2009) afirma que dois processos principais são comumente evocados para explicar a perda de materiais finos desses solos: a lixiviação, associada à dissolução de minerais e ao transporte de íons em solução e a lessivagem, atribuída ao transporte de partículas e colóides em suspensão. Ao discutir as diferenças do processo de lessivagem e lixiviação em uma topossequência de solos lateríticos – podzolizados na alta bacia do Rio Negro, Bueno (2009) ainda afirma que o transporte de partículas depende do tamanho dos poros, propriedades de dispersão-floculação e da existência de gradiente hidráulico. De acordo com o autor, isso sugere que a erosão química e o transporte de íons em solução devem prevalecer na zona de transição entre solos lateríticos - Espodossolos, enquanto o transporte de partículas pode ocorrer nas áreas podzolizadas devido ao grande desenvolvimento de espaços entre os grãos de quartzo. Conforme indicações de Brinkman (1970), a ferrólise pode ser também responsável pela perda dos minerais de argila, nas zonas hidromórficas, pois promove a

substituição dos cátions trocáveis desse mineral pelo Fe^{2+}, que são posteriormente oxidados a Fe^{3+}.

3.2.1.2. Gênese e Dinâmica dos Espodossolos

O processo de podzolização se inicia quando os perfis latossólicos empobrecidos em frações finas começam a se diferenciar em horizontes Eluviais (E) e Iluviais (Bs, Bh), que são, respectivamente, horizontes de perdas e acumulações de materiais, (FRITSCH, et al.,1990a; FRITSCH et al., 1990b; BUENO, 2009). Nascimento et al. (2008) e Bueno (2009) sintetizaram a podzolização dos solos lateríticos empobrecidos em frações finas através de duas grandes etapas: a primeira onde esses solos passam a ser impregnados por matéria orgânica em superfície, e em profundidade, nos horizontes dos perfis da frente lateral de podzolização (transição solos lateríticos – Espodossolos), formando um Bhs. As substâncias orgânicas são, portanto, responsáveis pela alteração dos minerais argilosos e pela transferência vertical de complexos orgânico-metálicos, formando a primeira geração de Espodossolos com horizontes A, do tipo Mor. A segunda etapa é responsável pelo desaparecimento quase completo dos minerais argilosos e gênese dos horizontes AE e E, mais diferenciados, e pela acumulação, em profundidades ainda maiores, de uma segunda geração de complexos orgâno-metálicos, formando os horizontes Bh e Bs. De acordo com os autores supracitados, essa segunda etapa está estreitamente ligada ao desenvolvimento de condições redutoras e ácidas de um lençol suspenso que alimenta, sazonalmente, os canais de drenagem de jusante das depressões onde se encontram esses solos. Lundström et al. (2000) também relacionaram dois grandes grupos de processos vinculados à gênese dos Espodossolos: o intemperismo do silicato seguido pelo transporte do Al e Si como colóides inorgânicos e a formação e transporte de complexos orgânicos contendo Fe e Al.

A capacidade de complexação dos metais pela matéria orgânica foi confirmada por Bardy et al. (2007) que encontrou grande quantidade de alumínio e ferro associado às substâncias orgânicas, sendo o ferro muito menos complexado que o alumínio nos Espodossolos hidromórficos (FRITSCH et al., 2009). Os trabalhos desses autores também demonstraram que os complexos aluminosos acumulam-se mais nos horizontes Bs ou Bhs e os férricos nos Bh e que condições muito ácidas (pH < 3.5) dos compartimentos arenosos destes

Espodossolos são propícias a remobilização de metais, principalmente de alumínio (NASCIMENTO et al., 2008). Dessa forma, estes Espodossolos funcionam como verdadeiros fixadores de metais na frente lateral de podzolização e podem ser uma fonte de metais para o sistema hídrico nos Espodossolos incididos pela rede de drenagem (FRITSCH et al., 2009).

Estudos desenvolvidos por Bardy et al. (2008) trouxeram importante contribuição em relação à caracterização da matéria orgânica nos Espodossolos da bacia do Rio Negro. Segundo os autores, o predomínio de unidades alifáticas é consistente com a abundância de plantas remanescentes nos horizontes A e AE. Substâncias de húmus fino, com domínio de grupos ricos em oxigênio, especialmente ácidos carboxílicos, que possuem grande capacidade de complexação de metais, impregnam os horizontes Bhs dos Espodossolos fracamente desenvolvidos e, em maiores profundidades, o horizonte 2BCs dos Espodossolos bem desenvolvidos. As unidades aromáticas encontram-se nos grânulos grosseiros orgânicos pretos dos horizontes A dos Espodossolos fracamente desenvolvidos. Elas são também abundantes nos horizontes Bh dos Espodossolos bem desenvolvidos.

As frações orgânicas compostas por grupamentos ricos em oxigênio, que impregnam o horizonte menos permeável Bhs e 2BCs e contribuem para a acumulação de Al ligado à matéria orgânica, ocorrem em ambientes fracamente acidificados ($4,3 < pH\ 5,5$). O componente orgânico grosseiro, com unidades aromáticas dominantes, produzidos nas areias e nos horizontes mais ácidos ($3<pH<4,3$), preferencialmente acumula Fe^{III} ligado a matéria orgânica (nos horizontes A13 e Bh). De acordo com Bardy et al. (2008), isto está de acordo com o caráter fúlvico dos componentes orgânicos acumulados com Al nos horizontes Bs (Bhs e 2BCs) e o caráter húmico comumente assinalado nos horizontes Bh com Fe dominante. Dessa forma, os horizontes A dos Espodossolos fracamente desenvolvidos e os horizontes Bh dos Espodossolos bem desenvolvidos são, segundo Fritsch et al. (2009), os maiores exportadores de colóides orgânicos e Fe^{III}-orgânico para os rios.

Segundo Fritsch et al. (2009), o horizonte Bh apresenta-se, também, rico em nano óxidos de Fe, assim como o horizonte A13. No entanto, os autores mostraram que a mais baixa concentração de Fe^{III} ligado à matéria orgânica é observada na base da área podzólica, nos horizontes Bhs e 2BCs. Nascimento et al. (2008) afirmaram que as condições de redução que prevalecem na base da área podzólica inibem a formação de complexos orgânicos de Fe e a

maioria do Fe liberado da dissolução dos óxidos de Fe é exportada para os rios como Fe^{2+}. Nas unidades aromáticas de natureza poli-condensada das camadas orgânicas pretas do horizonte Bh, o Fe^{III} quelatado é protegido da redução na base dos Espodossolos.

Por outro lado, Nascimento et al. (2008) observaram que a mais alta concentração de Fe^{III} ligado à matéria orgânica é observada nos horizontes A dos Espodossolos fracamente desenvolvidos de montante das topossequências. Segundo os autores, eles indicam mudanças anóxicas/óxicas nos horizontes do topo do solo, os quais são menos visitados pelo lençol freático suspenso do que nos Espodossolos bem diferenciados de jusante. A coexistência no horizonte A de goethita residual, nano óxidos de Fe e Fe^{III} ligado à matéria orgânica indica, de acordo com Fritsch et al. (2009), que a dissolução do primeiro pode alimentar o último com íons de Fe^{3+}. Isso leva a considerar o horizonte A como a primeira fonte para a produção de complexos orgânicos de Fe nos Espodossolos hidromórficos.

Outro importante dado apresentado por Bardy et al. (2007) e Fritsch et al. (2009) foi a diferença encontrada entre a concentração de Fe^{III}_{OM} e Al_{OM} na fração argila dos Espodossolos, ambos ligados organicamente. Segundo os autores, a concentração do primeiro é aproximadamente 20 vezes menor que a do segundo, o que coloca o Al como o cátion mais importante na quelação com a matéria orgânica dos Espodossolos.

Em relação à profundidade dos Espodossolos, Nascimento et al. (2004) e Bueno (2009) afirmaram que quando o processo de podzolização encontra um gradiente textural ou estrutural como as alteritas ou a própria rocha, o desenvolvimento vertical desses solos diminui. Essa barreira em profundiade no solo condiciona e permite uma expansão lateral da podzolização que é responsável pelo aumento das depressões, no centro dos platôs, nos quais os Espodossolos se encontram. Nascimento et al. (2008), afirmaram que o lençol suspenso tem importância fundamental para esses processos geoquímicos. Isso foi demonstrado a partir dos dados da dinâmica e composição química desses lençóis. No lençol freático dos solos lateríticos, a mobilização de elementos é essencialmente de ferro e, nas frentes de podzolização, de ferro e alumínio. Segundo os autores, esses lençóis, compostos de matéria orgânica dissolvida e coloidal, são susceptíveis de formar complexos orgânicos que migram e se acumulam quando do rebaixamento deste lençol.

3.2.2. O Mercúrio em Solos Lateríticos e Espodossolos

A concentração de mercúrio nos sistemas de transformação solos lateríticos - Espodossolos amazônicos é evidente quando se compara com outros sedimentos e solos brasileiros. Hylander et al. (2000) demonstraram que sedimentos do alto Pantanal apresentam uma fraca correlação entre o conteúdo de Hg na fração total do solo com oxihidróxidos de Al, Fe ou Mn, diferentemente do que foi revelado por Roulet et al. (1998a) na Amazônia. Segundo os autores, isso demonstra que o ciclo do mercúrio na região estudada do Pantanal é governado por outros parâmetros que aqueles da bacia Amazônica. Bisinoti (2005) afirma que a elevada quantidade de mercúrio encontrada nos rios amazônicos pode ser explicada por elevada densidade de Espodossolos que é responsável pelos altos níveis de carbono orgânico dissolvido e, consequentemente, por alta capacidade de complexar e transportar metais como o mercúrio.

Os estudos realizados por Roulet et al. (1998a), em solos desenvolvidos a partir do mesmo material de origem na bacia do Rio Tapajós, Amazônia, mostraram diferenças importantes na concentração de mercúrio entre solos lateríticos - podzolizados. Esses autores afirmaram que seguindo dos solos argilosos do platô em direção aos solos podzolizados, o conteúdo de Fed (Fe extraído em solução citrato – ditionito – bicarbonato - CDB), Ald (Al extraído em solução citrato – ditionito – bicarbonato - CDB) e Hg diminuem e que associado ao empobrecimento dos óxidos de ferro, há um aumento na proporção de areia no solo ao longo da encosta. No entanto, Roulet et al. (1998a) observaram que a fração fina dos solos podzolizados contém mais Hg, Fed e Ald do que a fração fina dos solos lateríticos. Nos primeiros, o conteúdo de mercúrio na fração fina pode ser de 2 a 7 vezes maior que na fração grosseira, evidenciando, dessa forma, que a textura parece ser um dos principais fatores que governam o conteúdo de Hg no sistema pedológico. Importante observar que os autores não fizeram extração do Fe e Al em solução oxalato e pirofosfato e que a extração em solução CDB extrai compostos bem e mal cristalizados.

Seguindo um raciocínio parecido, Do Valle et al. (2005) também encontraram diferenças nos valores de Hg quando comparados às diferentes frações granulométricas dos Latossolos e Espodossolos e mostraram que a associação entre Hg, carbono orgânico e frações finas é ainda maior no último solo. Os autores apresentaram dados em que os valores de Hg nas

frações menores que 50µm foram até 10 vezes maiores do que aqueles encontrados nas frações menores que 2000µm, principalmente nos solos podzolizados. Assim, levantaram a hipótese de que os grãos de quartzo dos solos arenosos podem ter boa incorporação de matéria orgânica e materiais finos, que por sua vez devem ser constituídos de Fe, Al e complexos metálicos, sugerindo, portanto, uma boa correlação entre Hg e óxidos – hidróxidos de ferro e alumínio.

Estudos sobre a conversão de Hg (0) para Hg (II), realizados por Do Valle et al. (2006), mostraram que a percentagem final de Hg (II) depende do conteúdo de argila e matéria orgânica no solo. Também revelaram que o Hg (II) demora mais tempo para ser convertido em Hg (0) que o Hg (0) para ser convertido em Hg (II). Os autores afirmam que ambos os processos podem ser observados em Latossolos e Espodossolos e, no caso de prevalecer a oxidação, uma grande retenção de metal pode ocorrer, principalmente nas camadas intermediárias dos solos (40-60 cm ou 60-80 cm).

Essa diferenciação na concentração de Hg nos perfis e, portanto, na penetração desse elemento químico no solo é controlada, segundo Schuster (1991) pela afinidade entre Hg e ácidos húmicos e fúlvicos, os quais favorecem o transporte de Hg para camadas onde o fenômeno da adsorção é mais intenso. A acumulação da matéria orgânica e o transporte de componentes, principalmente ácidos fúlvicos e húmicos em Espodossolos, reduz o pH, aumenta a taxa de intemperismo e acelera a migração vertical de complexos organo-metálicos.

Rocha et al. (2000) afirmaram que as substâncias húmicas presentes na matéria orgânica podem exercer um papel antagônico na competição por íons Hg (II). Enquanto grupos tiofenólicos ligam-se fortemente ao Hg (II), grupos semiquinones atuam como redutores de Hg (II). Szilagyi (1971) e Scott et al. (1998) estudaram as propriedades redox de ácidos húmicos padrões e afirmaram ser possível que constituintes inorgânicos nos ácidos húmicos, tais como o ferro, contribuam para a reação redox, ambos em conjunção com radicais semiquinones (STRUYK, Z. e SPOSITO, 2001). Pode ocorrer uma rápida redução do Fe (III) pelos ácidos húmicos, sugerindo que o ferro, fortemente complexado na estrutura dessas substâncias húmicas como Fe (III), poderia ser um potencial recurso de capacidade de oxidação. Assim, baseado nos resultados obtidos, eles levantaram hipóteses de uma

transferência abiótica de elétrons do Hg envolvendo o Fe (III) como um mediador. Fundamentando-se nessa discussão, Do Valle et al. (2006) afirmaram que existe uma correlação entre o conteúdo de matéria orgânica e a percentagem de oxidação de Hg. Isso pode ser explicado pela capacidade de complexação da matéria orgânica, estabilizando o Hg (II) formado, favorecendo a oxidação do Hg (0) para Hg (II). Ao investigar a adsorção de Hg (II) em solos da Amazônia, Miretzky et al. (2005) também mostram a importância do conteúdo de matéria orgânica, na adsorção de Hg (II) nos solos da Amazônia.

De acordo com Rocha et al. (2003) o grau de redução de Hg (II) é significantemente influenciado pela relação de grupos fenólicos/carboxílicos e ligações sulfúricas de substâncias húmicas, revelando uma forte competição entre complexação e redução de Hg (II). Assim, as diferenças na dinâmica dos processos de oxidação e redução, juntamente com a eficiência do processo de retenção de Hg, podem explicar o alto valor de mercúrio encontrado nos sistemas Latossolos – Espodossolos da Amazônia.

Alguns estudos também indicam diferenças de adsorção do mercúrio em relação à variação do pH. Os solos analisados por Do Valle et al. (2005), por exemplo, apresentam duas faixas de pH: uma em que os valores variaram de 4,60 a 6,86 e outra cujos valores ficaram entre 4,0 a 4,66. Os autores afirmaram que na primeira faixa de pH, os óxidos de ferro e argilo minerais participam mais eficientemente na adsorção de Hg^{2+}. Na segunda faixa de pH, mais ácido, a matéria orgânica é a maior responsável pela adsorção de Hg (Steinnes, 1997). Do Valle et al. (2005) também mostraram que a correlação entre carbono orgânico (r=0,50) e mercúrio é maior que a correlação de Hg nas frações <2000 e argila (r=0,37) e silte (r=0,23). Bourg e Schindler (1985) concluíram que metais traços complexados com a matéria orgânica, tais como o Hg (II), podem ser significativamente controlados pela matéria orgânica. Em águas ácidas, esses metais podem ser carregados com a matéria orgânica e imobilizados no horizonte onde essas moléculas precipitam. Isto é consistente com a observação de que os Espodossolos podem conter uma concentração máxima de Hg nos horizontes de acumulação de húmus, como pode ser observado na Figura 3.5 elaborada por Anderson (1979).

Tipping (1981) também sugere que a penetração de Hg nos solos lateríticos é controlada pela mobilidade dos complexos húmicos de Hg e, em particular, pelos complexos ácidos fúlvicos-Hg. Sob certas condições, os ácidos húmicos e fúlvicos possuem uma forte afinidade por

oxihidróxidos metálicos. Complexos húmicos-Hg solúveis, os quais penetram nesses solos, podem, dessa maneira, serem readsorvidos pelo Fe (cdb) o qual pode ser progressivamente abundante em profundidade. Essas observações estão também de acordo com resultados encontrados por Xu e Allard (1991), os quais mostram que os complexos de Hg parecem mais adsorvidos nas superfícies minerais do que na forma de ions livres de Hg^{2+}.

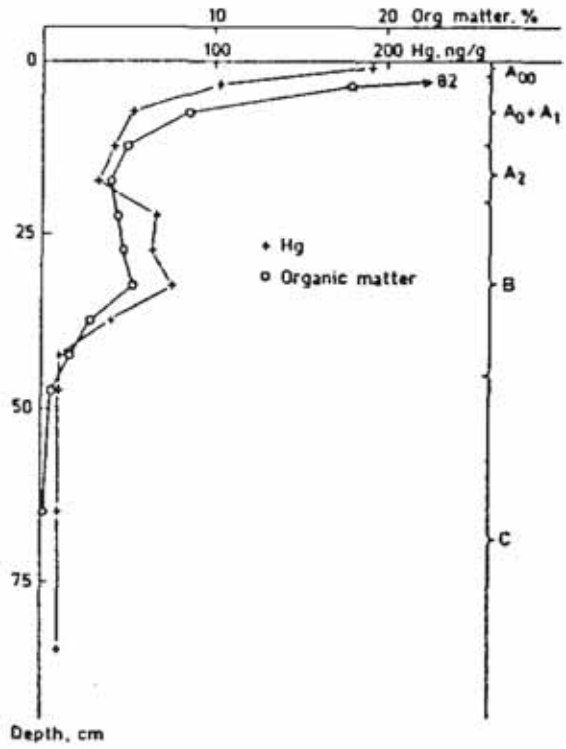


Figura 3.5: Distribuição do Hg e da Matéria Orgânica nos solos podzolizados (Anderson, 1979).

Ao relacionar a matéria orgânica, mercúrio e textura do solo, Roulet et al. (1998a) discutem a relação $C/N_{atomico}$ e granulometria no perfil do solo. Afirmam que a fração arenosa grosseira é a menos enriquecida em carbono, mas tem elevados valores de $C/N_{atomico}$ em um dos perfis estudados. Ao contrário, a fração fina argila/silte é enriquecidada em C e tem relativamente baixos valores de $C/N_{atomico.}$ Segundo esses autores, esses resultados parecem indicar que a matéria orgânica, associada ao silte grosseiro e à areia (>20μm) consiste de fragmentos de plantas mais ou menos humificadas ($C/N_{atomico}$ > 17,5) enquanto a matéria orgânica associada com a argila é uma fração mais amorfa com baixa relação $C/N_{atomico.}$ Desse modo, a comparação entre as proporções Hg/Fe_d atômicos e Hg/Al_d com $C/N_{atômico}$ mostra que a alta relação Hg/óxidos na superfície corresponde a uma pronunciada diminuição em $C/N_{atomico.}$ Em

profundidade, no entanto, a variação nos valores de $C/N_{atomico}$ não se relaciona com a relação Hg/óxidos, permanecendo estável. Essas observações sugerem, segundo Roulet et al. (1998a), que existe um relativo enriquecimento de Hg na superfície do solo com a matéria orgânica recentemente degradada, mas que a qualidade da matéria orgânica não influencia a acumulação de Hg em horizontes minerais profundos. Os autores ainda afirmam que nos solos tropicais a ausência de camadas orgânicas bem desenvolvidas juntamente com a rápida renovação (decomposição) da matéria orgânica parece limitar a concentração de Hg superficial.

Do Valle et al. (2005) mostraram que em uma topossequência, onde existe boa drenagem, o que favorece a perda de carbono e complexos organo-metálicos para o sistema hídrico, o Espodossolo tem baixa capacidade de adsorção orgânica. Segundo os autores, isso explica a tendência do Hg se concentrar em algumas das camadas mais argilosas.

Oliveira et al., (2001), ao citar Roulet et al. (2000) afirmam que a acumulação de mercúrio, em associação com os oxihidróxidos de ferro, nos ecossistemas amazônicos resulta de um processo de destruição das coberturas ferralíticas. Assim, a podzolização desses solos resulta num processo de dissolução dos oxihidróxidos de ferro e a liberação do mercúrio, que estando em solução, se dirige para os sistemas hídricos. Então, segundo os autores, a principal contribuição de Roulet e colaboradores foi a de que os latossolos capturam o mercúrio e a sua transformação, pelo processo de podzolização, pode representar um risco para o ambiente (Oliveira et al., 2001).

Para compreender se o Hg dos solos estudados possue uma origem natural, in situ, ou se são resultados de recursos exteriores, Oliveira et al. (2001) realizaram um cálculo geoquímico em perfis de solos lateríticos na Serra do Navio e Tartarugalzinho, no Amapá. Segundo os autores, o cálculo foi feito levando em consideração o Fe como o elemento de controle, pois não muda significativamente com a pedogênese laterítica. A partir daí, os autores afirmam que o teor de mercúrio é alto em todos os perfis estudados, excedendo 300µg kg-1, mesmo em profundidades superiores a 200 cm, diferentemente de dados encontrados em regiões temperadas em que o Hg decresce em profundidade. Isso aponta, segundo os autores, para uma translocação vertical do mercúrio. Os dados de mercúrio, em profundidade, obtidos por esses autores, estão associados à hematita ou aos nódulos de ferro, sendo a relação maior com

os últimos. Os autores também afirmaram que os dados de mercúrio em profundidade são maiores do que aqueles apresentados por Roulet et al. (1998a).

Nos estudos de Grimaldi et al. (2008), os autores mostraram que o total de mercúrio nos Latossolos é maior em maiores profundidades e diminui gradualmente em direção à superfície. É também menor nas alteritas vermelhas claras hidromorfizadas dos Ultissolos do que nas nas alteritas vermelhas mais intemperizadas de outros Ultissolos estudados. Nos Ultissolos o Fe_{total} é bem correlacionado com o conteúdo ferro extraído em citrato-ditionito-bicarbonato (Fe_{cdb}) o qual conta com 75% do (Fe_{total}). Nos Ferrasolos, a proporção de (Fe_{cdb}) é mais baixa, em torno de 60% e a correlação entre (Fe_{cdb}) e (Fe_{total}) é menos clara. O conteúdo de Hg é muito maior nos Latossolos que nos Ultissolos – de 300 a 800 $\mu g\ kg^{-1}$ e 30 to 300 $\mu g\ kg^{-1}$, respectivamente.

4. LATOSSOLOS EM VIAS DE PODZOLIZAÇÃO: UMA IMPORTANTE ETAPA DE MOBILIZAÇÃO, PRÉ-CONCENTRAÇÃO E BIODISPONIBILIZAÇÃO DE MERCÚRIO NOS SOLOS DA BACIA DO RIO NEGRO, AMAZÔNIA

Resumo

Na bacia do Rio Negro, a expansão dos Espodossolos, a expensas dos Latossolos, tem importante contribuição na exportação do carbono orgânico para os rios, que, por sua vez, está associado ao ferro, alumínio e mercúrio. Nesse sentido, a degradação natural dos solos lateríticos torna-se um processo intermediário e de grande importância para compreender não somente o processo de podzolização, mas também os mecanismos que controlam a mobilidade, concentração e especiação do Hg. Neste artigo apresenta-se o estudo sobre a distribuição e especiação do mercúrio ao longo de perfis lateríticos que estão em processo de amarelecimento, desbotamento e perda gradual de elementos finos em direção a uma área podzolizada. O objetivo é compreender o processo de mobilização, concentração e especiação do Hg durante essa etapa preliminar da podzolização. Para isso, foram utilizados métodos de quantificação e qualificação do mercúrio, aliados aos dados de química, mineralogia, granulometria e morfologia do solo. Os resultados demonstraram que à medida que os Latossolos empobrecem em elementos finos, o mercúrio concentra-se, predominantemente, nas frações inferiores a 50 μm e na forma de íon mercúrico (Hg^{2+}). Além disso, sua biodisponibilidade aumenta (Hg potencialmente móvel e tóxico). Por outro lado, ocorre uma diminuição relativa do metilmercúrio ao longo dos perfis estudados. É conhecido que nos Espodossolos a concentração de mercúrio é ainda maior que a observada nos Latossolos. Assim, essa fase de transformação dos Latossolos é caracterizada por uma pré-concentração mercúrica e por uma perda relativa de metilmercúrio do solo, processos que serão acentuados nos Espodossolos.

Palavras Chave: Concentração do Hg. Metilmercúrio. Solos Lateríticos. Podzolização.

4.1. Introdução

Durante a expedição científica do francês Jacques Cousteau na Amazônia, em 1985, foram encontrados altos teores de mercúrio em peixes da bacia do Rio Madeira. Isso repercutiu na mídia e despertou interesses da comunidade científica para a contaminação mercúrica dos rios amazônicos. Tal contaminação seria responsável pela acumulação do Hg tóxico na cadeia trófica com graves conseqüências para a saúde das populações autóctones.

A contribuição da garimpagem na poluição por mercúrio na bacia amazônica é amplamente admitida e documentada (PFEIFFER et al., 1989, LACERDA E SALOMONS, 1991; HACON et al., 1995; GUIMARÃES et al.,1999; ARTAXO et al., 2000). No entanto, esse tipo de entrada do Hg nos ecossistemas aquáticos é local e representa apenas 3% do balanço global desse elemento químico (ROULET et al. 1998a; FADINI E JARDIM, 2001). Nas áreas de elevada pluviosidade, vários estudos têm destacado a contaminação do mercúrio em humanos, peixes, águas e solos de amplas regiões preservadas das atividades mineradoras (ZEIDEMANN, 1998; SILVA-FORSBERG et al., 1999; DO VALLE et al., 2005). Nessas remotas e não impactadas regiões, os níveis anormais de Hg no sangue e cabelo das populações ribeirinhas, assim como nos peixes, estão associados às águas orgânicas pretas da bacia do Rio Negro (SILVA-FORSBERG et al., 1999).

Pesquisas recentes demonstram que as partes orgânicas dessas águas superficiais são produzidas em grandes quantidades nos Espodossolos Hidromórficos (NASCIMENTO et al., 2008) e principalmente transferidas para os rios como colóides orgânicos (ALLARD et al., 2002; 2004). Na realidade, a progressiva podzolização dos solos lateríticos, a qual é a maior responsável pela exportação do carbono orgânico e metais associados em sistemas de rios pretos (ALLARD et al., 2002; BENEDETTI et al., 2003; BARDY et al., 2007; 2008; FRITSCH et al., 2009), pode também ter um extraordinário efeito na estocagem, concentração e liberação de elementos químicos potencialmente tóxicos, como o organomercúrio, para o sistema de drenagem. Tal exportação é maior na bacia do Rio Negro, onde os Espodossolos cobrem aproximadamente 33% da superfície.

Os solos lateríticos profundos, como os Latossolos, são resultado do longo processo de intemperismo químico pelos quais passaram as coberturas pedológicas amazônicas

(FRITSCH et al., 2002). Desenvolveram-se sob condições de drenagem livre e são caracterizados pela acumulação residual de argila de baixa atividade (principalmente caolinita) e oxidohidróxidos (essencialmente Fe, mas também Al), os quais são finamente divididos e agregados nos materiais pedológicos (BALAN et al., 2005; FRITSCH et al., 2005). São considerados solos que possuem importantes estoques de mercúrio nos trópicos (FADINI E JARDIM, 2001) e seus oxidohidróxidos como principais minerais envolvidos no seqüestro de Hg (SCHUSTER, 1991; BURROW e COX, 1992; ROULET E LUCOTTE, 1995; ROULET et al., 1998a; HYLANDER et al., 2000). A estocagem de mercúrio nos Latossolos pode estar relacionada ao longo processo de intemperismo, sob condições predominantemente oxidantes, que garantiram a permanência dos óxidos ferro (FRITSCH et al., 2005), os quais possuem grande afinidade pelo Hg (ROULET et al., 1998a, GUEDRON et al., 2009).

Por outro lado, mudanças nas condições de intemperismo para ambientes anóxicos e ácidos da bacia amazônica têm conduzido a uma acumulação residual de componentes orgânicos nos solos lateríticos empobrecidos em argila com a consequente formação dos Espodossolos Hidromórficos de platô (NASCIMENTO et al., 2004; DUBROEUCQ e VOLKOF, 1998). Nesses ambientes, o ciclo do carbono é fortemente alterado, ao mesmo tempo em que é acumulado em maiores profundidades nos solos como componente de húmus, e ultimamente exportado ao sistema de drenagem como carbono orgânico dissolvido e colóides orgânicos (BENAÏM e MOUNIER, 1998; FRITSCH et al., 2009; ALLARD et al., 2002). Como a matéria orgânica é conhecida por facilmente formar complexos com o mercúrio (MIERLE e INGRAM, 1991) devido à forte afinidade de quelação dos componentes húmicos por este metal (XU e ALLARD, 1991), supõe-se que mudanças na especiação e mobilidade do Hg na bacia do Rio Negro estejam ligadas ao gradual processo de podzolização dos solos lateríticos. De fato, tal metal pesado, praticamente imóvel e intimamente associado às fases minerais dos Latossolos, poderia se ligar fortemente aos componentes de húmus em ambientes anóxicos e ser exportado como complexo organometálico aos rios, como já demonstrado com o ferro (FRITSCH et al., 2009) e Al (BARDY et al., 2007).

Assim, supõe-se que o processo de podzolização é um dos maiores responsáveis pela concentração, especiação e transporte do mercúrio no sistema solo-água da Amazônia. Dessa forma, a degradação natural dos solos lateríticos, considerada um estágio precedente da

podzolização (BUENO, 2009), pode ser uma etapa “chave” para o entendimento da dinâmica do Hg. Essa degradação ocorre a partir dos mecanismos de amarelecimento, desbotamento e empobrecimento em materiais finos dessa cobertura pedológica (FRITSCH et al, 1989 e FRITSCH et al., 2005) com consequente formação dos Latossolos de textura mais arenosa. É conhecido que a concentração de mercúrio aumenta dos solos argilosos para os solos arenosos, principalmente nas frações inferiores a 50 μm, que correspondem à argila + silte fino (ROULET et al., 1998a e DO VALLE et al., 2005). Isso indica que durante o processo de transformação dos Latossolos argilosos em Latossolos arenosos, as alterações no conteúdo químico-mineralógico das frações finas podem estar fortemente associadas às transformações e movimentações do Hg no sistema pedológico. Assim, os mecanismos envolvidos no progressivo empobrecimento dos Latossolos em argila + silte fino também podem ter significativa importância para a dinâmica do Hg nos solos.

Dessa forma, este artigo trata das mudanças no estoque e na especiação do mercúrio ao longo de uma catena, caracterizada por perfis latossólicos que apresentam gradual amarelecimento, desbotamento e empobrecimento em elementos finos. O objetivo é relacionar este processo de empobrecimento dos solos às transformações nas concentrações, mobilidade e especiação do Hg.

4.2. Aspectos Ambientais

A catena estudada está localizada na parte montante do Rio Negro, numa ampla área podzolizada, próximo à cidade de São Gabriel da Cachoeira, na bacia do Rio Curicuriari (Figura 4.1), em área de terra indígena, onde os impactos decorrentes de ação antrópica são desprezíveis. A região possui um clima equatorial com temperatura média anual de 26ºC, umidade relativa média anual de 85% e pluviosidade que pode ultrapassar os 3000 mm anuais. Está inserida, predominantemente, no Complexo Guianense, constituído de granitos e gnáisses ortoderivados (LIMA E PIRES, 1985) e Formação Içá, composta de arenitos amarelo-avermelhados, finos a conglomeráticos, friáveis, siltitos subordinados e argilitos (CPRM/CIAMA-AM, 2006). Os depósitos aluviais estão distribuídos ao longo dos principais eixos de drenagem.

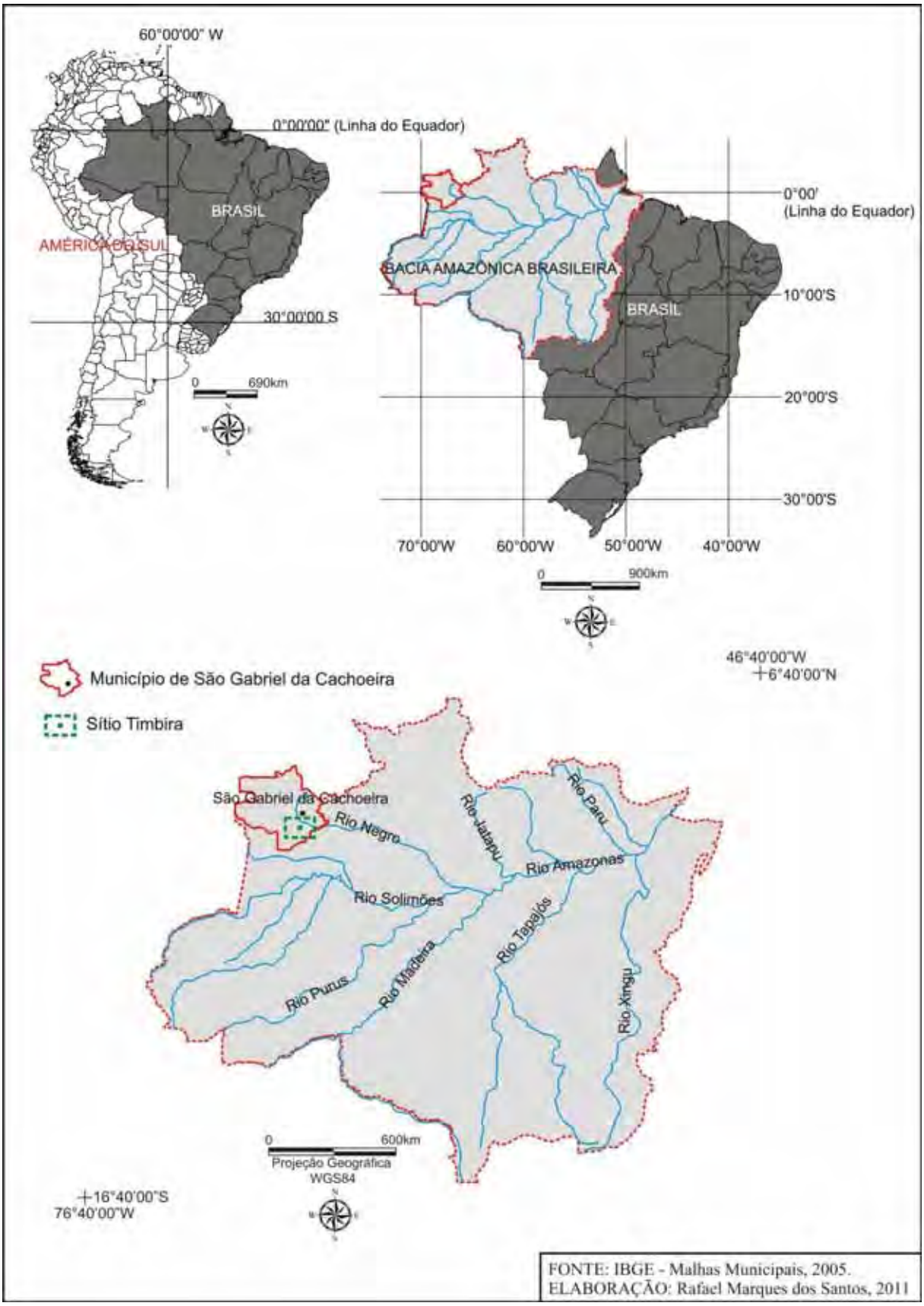


Figura 4.1: *Localização da área de estudo.*

Dois grandes eventos sedimentares, separados por um longo período de aplainamento conhecido como Peneplano de Ucayali, marcaram a geomorfologia dessa região. Campbell Jr. et al. (2006) descrevem esse peneplano como uma superfície que sofreu uma rápida e substancial denudação que se seguiu após um episódio de fortes dobramentos e falhamentos próximo ao fim do Mioceno. Esse episódio produziu a cadeia subandiana de altas colinas e cordilheiras e grandes mudanças no relevo da América do Sul. Depósitos flúvio - lacustres recentes passaram a cobrir, discordantemente, a Formação Solimões e foram considerados por Kummel (1948) como de idade pliocênica a recente, identificados e denominados por Maia et al. (1977) como da Formação Içá (CAMPBELL JR. et al., 2006 e CPRM/CIAMA-AM, 2006) que cobre grande parte da região estudada.

Entre o final do período Plioceno e o Pleistoceno ocorreu a última regressão marinha que marca o início do desenvolvimento do moderno sistema de drenagem do Rio Amazonas e, portanto, a incisão do relevo de terras baixas com a formação dos platôs de baixa elevação da alta Bacia Amazônica. Dessa forma, a região de estudo é caracterizada pelas superfícies de erosão geoquímica e incisão quaternária que comandam a evolução da rede de drenagem e, por conseguinte, têm um importante papel na gênese dos solos (BUENO, 2009).

Baseando-se nessa evolução geológica-geomorfológica, Bueno (2009) sugerem uma distribuição regional para os solos da bacia do Rio Negro. Segundo os autores, os Espodossolos Hidromórficos estão distribuídos em duas principais superfícies: na deposicional da Formação Içá, principalmente na parte baixa e mediana da bacia, e no Peneplano Ucayali, na alta bacia, localizando-se tanto nas áreas ramificadas da rede de drenagem, como nas depressões, e são circundados pelos solos lateríticos de topografia mais elevada. Assim, Bueno (2009) mostraram que os solos lateríticos mais típicos (Latossolos Vermelho-Amarelos, mais argilosos, profundos e bem drenados) ocorrem, principalmente, na periferia da bacia, e estão associados aos solos hidromórficos (Gleis) nos principais eixos de drenagem e planícies aluviais. Segundo os autores, esses Latossolos tendem a se amarelar na parte central da bacia. Esse amarelecimento é resultado da dissolução dos óxidos de ferro e está ligado ao processo de substituição do Fe pelo Al nas estruturas das goethitas e hematitas, do fundo para o topo do perfil, com formação da goethita aluminosa (FRITSCH et al., 2005), e representa uma fase preliminar da podzolização.

4.3. Materiais e Métodos

4.3.1. Descrição e Coleta de Amostras em Campo

Inicialmente escolheu-se uma transecção na qual foram abertas 5 trincheiras. Essa foi selecionada por Bueno (2009) a partir de imagens de satélites (Ikonos, 2005) com base nas diferenças topográficas, geomorfológicas e de vegetação e em levantamentos de campo (Figura 4.2 a). Em tais levantamentos utilizaram-se altímetros, GPS, clinômetros e realizaram-se tradagens com o objetivo de identificar as diferenças da cobertura pedológica laterítica. A partir desses procedimentos, as trincheiras foram abertas e os cinco perfis (P1 a P5) descritos e amostrados por Bueno (2009) (Figura 4.2). De P1 a P5 passa-se de Latossolos Vermelho-Amarelos (P1), na borda de um platô dissecado, a Acrissolos Amarelos – solos lateríticos empobrecidos em materiais finos (P5), na margem de uma depressão, todos sob floresta de terra firme, até ao Espodossolo, na depressão sazonalmente inundada, na qual domina vegetação de campinarana (Figura 4.2 a e b). Nessa sequência de solos foi possível estudar as alterações nas concentrações e nas espécies de Hg ao longo de um sistema de transformação Latossolo argiloso – Acrissolo arenoso (Figura 4.2 c).

4.3.2. Mineralogia e Análises Físicas e Químicas

Os dados mineralógicos, de química total, do complexo sortivo e de granulometria foram obtidos por Bueno (2009). Os dados na faixa do visível (360 – 830 nm) foram utilizados pelo autor para a determinação de cor das amostras. Os programas Couleurs e Chroma Lauriata permitiram o cálculo das cores no sistema CIE e sua conversão para o sistema de Munsell (FRITSCH et al., 2005).

Conteúdos de Fe, dosados por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) e de Al, dosados por e ICP (Plasma Indutivamente Acoplado), foram obtidos por dissolução seletiva com CDB (citrato-ditionito-bicabornato) (Mehra e Jackson, 1960) e com oxalato (Blakemore et al., 1981). O primeiro método permite acessar os compostos de Fe e de Al bem e mal cristalizados enquanto o segundo os compostos de Fe e Al pobremente cristalizados (Alo e Feo). Por diferença acede-se ao Fe e Al bem cristalizados (Ald e Fed). As extrações em CDB e Oxalato foram feitas em todas as amostras.

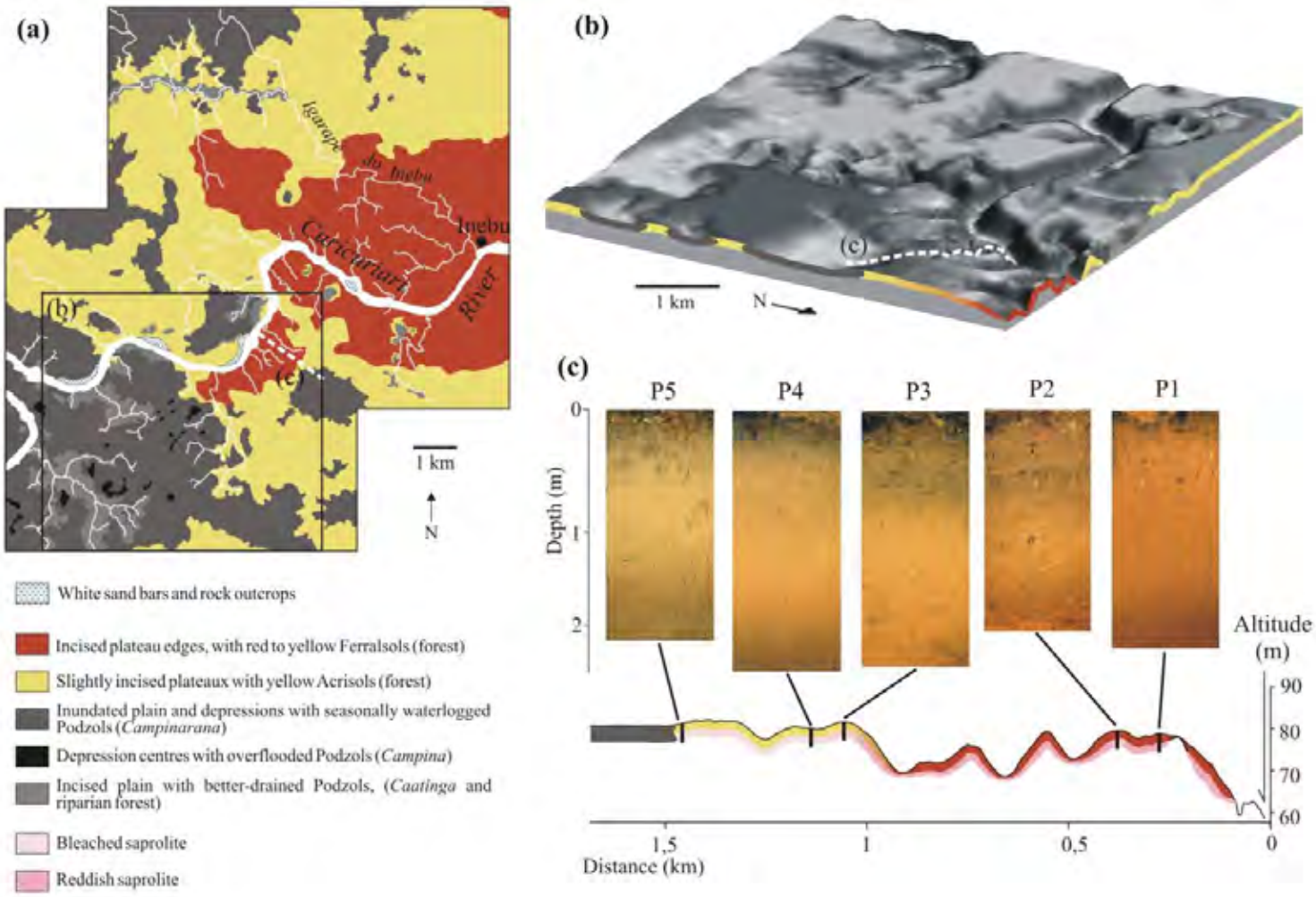


***Figura 4.2**: a) Mapa regional de solos, associados à vegetação e às superfícies geomórficas da bacia do Rio Curicuriari, com identificação do transecto estudado (linha tracejada branca). b) Representação em 3D da área retangular do mapa anterior. c) Posição na paisagem de cada perfil amostrado, com fotografia da parte superior de cada um. Fonte: Bueno (2009).*

A química total e o balanço de massa (BRIMHALL et al., 1991; CHADWICK et al., 1990) foram usados para avaliar o relativo ganho ou perda do Hg em relação ao material de origem. Esse cálculo requer a seleção de um elemento químico, considerado como imóvel durante o processo de intemperismo. Na área de estudo, o elemento usado como invariante (sufixo *i*), para avaliar a mobilidade do Hg (sufixo *j*) foi o Zr, conhecido por sua alta resistência ao intemperismo químico. O relativo ganho ou perda em mercúrio (*j*) nos perfis estudados foi determinado pelo fator do balanço de massa ($\tau_{j,w}$) segundo a seguinte equação (Chadwick et al., 1990):

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w} / C_{i,w}}{C_{j,p} / C_{i,p}} - 1$$

Essa equação corresponde à taxa de concentração do elemento químico que se deseja avaliar (*j*) em relação ao elemento químico invariante (*i*) em um material intemperizado considerado (*w*) comparado ao conteúdo desses mesmos elementos no material de origem (*p*), menos 1. A concentração desses elementos no material de origem (*p*) é uma referência e, então, assimilado a uma constante. O fator do balanço de massa menor que 1 refere-se à perda do elemento químico avaliado (*j*), enquanto o fator de balanço de massa superior a 1 revela ganho desse mesmo elemento.

4.3.3. Quantificação e Qualificação do Mercúrio

A dosagem do mercúrio total foi realizada em todas as amostras pelo aparelho AMA 254 (Automatic Mercury Analyser) que se baseia no princípio de absorção atômica. Esse aparelho é utilizado para dosar concentrações fracas de mercúrio de amostras sólidas e líquidas (limite de detecção: 0,01 ng g^{-1}) e não necessita, como em outros tipos de dosagem, de pré-tratamento das amostras.

Assim, para analisar o mercúrio na fração total do solo (HgT), no aparelho AMA 254, as amostras foram moídas ao tamanho inferior a 100 μm, inclusive amostras de rocha granítica coletadas na área de estudo. Em seguida, cada amostra, com aproximadamente 200 mg, foi

colocada em um porta-amostra de níquel e introduzida no aparelho. A análise consiste em uma mineralização à seco onde a amostra é levada a 550^0C e todo o produto da decomposição é transportado via um fluxo de oxigênio num tudo catalítico onde o mercúrio é transformado a Hg^0 elementar e amalgamado. O Hg amalgamado é reaquecido a 450 ^{0}C e então quantificado por espectroscopia de absorção atômica. A concentração do material de referência certificado utilizado não passou dos limites estabelecidos pelo fabricante (0,091 $\mu g\ g^{-1}$ ± 0,008 $\mu g\ g^{-1}$). Outra alíquota das amostras foi peneirada a seco em malhas de 200 μm, 150 μm, 50 μm e 20 μm. O mesmo procedimento utilizado para obtenção do Hg na fração total foi realizado para obtenção do Hg em cada uma dessas frações.

Para a quantificação do mercúrio potencialmente móvel e tóxico - biodisponível, selecionou-se amostras do solum e do saprolito dos perfis P2, P3 e P5 para as análises, pois são as mais representativas em termos de mudanças na quantidade de Hg na fração total do solo (HgT) e na fração inferior a 50 μm, além de representar os solos de textura argilosa (P2), média (P3) e arenosa (P5). A partir daí utilizou-se o protocolo estabelecido por Han et al. (2003) que propuseram um método de extração dessas espécies de Hg das matrizes de solos e sedimentos utilizando a solução ácida etanol. A extração e quantificação do Hg potencialmente móvel e tóxico é particularmente interessante, pois esta fração é potencialmente mobilizada pela atividade microbiana e altamente susceptível à metilação (HARRIS-HELLAL, 2008).

Assim, tomando-se como base a proposta adotada por Han et al. (2003), os seguintes procedimentos foram feitos para extrair o mercúrio potencialmente móvel e tóxico: inicialmente, uma solução de 2% HCl e 10% de etanol foi preparada em água destilada. Um grama de solo foi pesado em tubo de centrífuga de 10 ml. Em seguida, foram adicionados 2,5ml de solução de extração ao tubo. A amostra e a solução foram bem misturadas durante 2 minutos por um vortex e colocadas em uma incubadora a 60^0C, procedimento que foi repetido por mais uma vez. Após isso, foi sonificada por 7 minutos a 60^0C. Uma centrifugação a 4500 RPM durante 10 minutos foi utilizada para separar o sobrenadante da matriz do solo. O sobrenadante foi então retirado e filtrado (filtro PTFE) e o resíduo misturado e centrifugado com 2,5 ml de solução de extração. Esse procedimento seguiu-se por mais duas vezes: uma, adicionando novamente 2,5 ml de solução de extração no resíduo e a outra, adicionando-se água destilada. Dessa maneira, a solução final totalizou 10 ml e continha o mercúrio

potencialmente móvel e tóxico. Após isto, a solução foi analisada pelo aparelho AMA 254 e o mercúrio potencialmente móvel e tóxico quantificado.

4.3.4. Análise por Termodessorção do Hg e Quantificação do Metilmercúrio

A análise por termodessorção do Hg foi realizada nos horizontes B representativos em concentrações de Hg entre os perfis P1 a P5. Esse tipo de análise foi feito no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Minas Gerais utilizando-se dos aparatos e procedimentos estabelecidos por Windmoller et al. (1996), que consiste na técnica de Termodessorção Acoplada à Absorção Atômica (TDAAS). Cada amostra (aproximadamente 1,5 g) foi submetida ao aquecimento, a uma razão de 33ºC/min até cerca de 550ºC, em um forno constituído de um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr. Durante o aquecimento, um fluxo de nitrogênio passa constantemente pela amostra, funcionando como gás de arraste, levando o Hg para a cela de detecção de um espectrofotômetro de absorção atômica. A partir da temperatura em que o mercúrio é liberado e detectado pelo espectrofotômetro, foi possível obter as curvas de termodessorção.

Os termogramas obtidos a partir da técnica de termodessorção acoplada à absorção atômica são caracterizados pela largura da curva de termodessorção e pelos picos máximos de liberação termal do mercúrio. Esses picos revelam as espécies de Hg que variam de acordo com a temperatura na qual são liberados, enquanto a largura abaixo dos picos é proporcional a quantidade de espécies presentes na amostra (WINDMOLLER et al., 1996).

A quantificação do metilmercúrio foi realizada no Laboratório de Toxicologia – Setor de Mercúrio do Instituto Evandro Chagas (IEC) - Seção de Meio Ambiente (SAMAM). O metilmercúrio foi obtido através da extração com ditizona e análises por CG-ECD - Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons. Os parâmetros de controle de qualidade para o metilmercúrio enviados pelo laboratório foram: material de referência certificada - RTC; tipo de material – metilmercúrio em sedimento; valor médio de referência - 0.010 ug/g; intervalo de confiança - 0,097 a 0,291 ug/g; valor médio encontrado - 0.012 ug/g.

4.4. Resultados

4.4.1. Morfologia do Solo, Granulometria e Concentração de Hg

Estudos prévios realizados por Bueno (2009) identificaram dois conjuntos de horizontes ao longo da catena P1 – P5: o primeiro, da superfície do solo até aproximadamente 2.3 metros de espessura, é representado pelo solum, fortemente intemperizado e relativamente homogêneo, caracterizado por uma gradual mudança de cor, textura e estrutura em direção à depressão podzolizada, e o segundo, abaixo de 2.3 metros da superfície do solo (saprolito), é levemente heterogêneo, menos intemperizado e maciço e também apresenta alterações de cor e textura em direção à depressão (Figura 4.2 c). Esses autores mostraram que a catena P1 – P5 é marcada pelo desbotamento da cor do solum, que passa do vermelho – amarelo (7.5 YR 5/8) nos primeiros perfis, a amarelo-claro (2.5 Y 6/4) nos últimos (P4, P5). A alteração no matiz da cor ocorre concomitantemente à diminuição da percentagem de argila e perda da estrutura granular que é típica dos Latossolos. Essa mudança gradual de cor, textura e estrutura no solum é acompanhada pelas alterações na concentração de Hg na fração total do solo (HgT) e Hg na fração inferior a 50 µm (Figura 4.3).

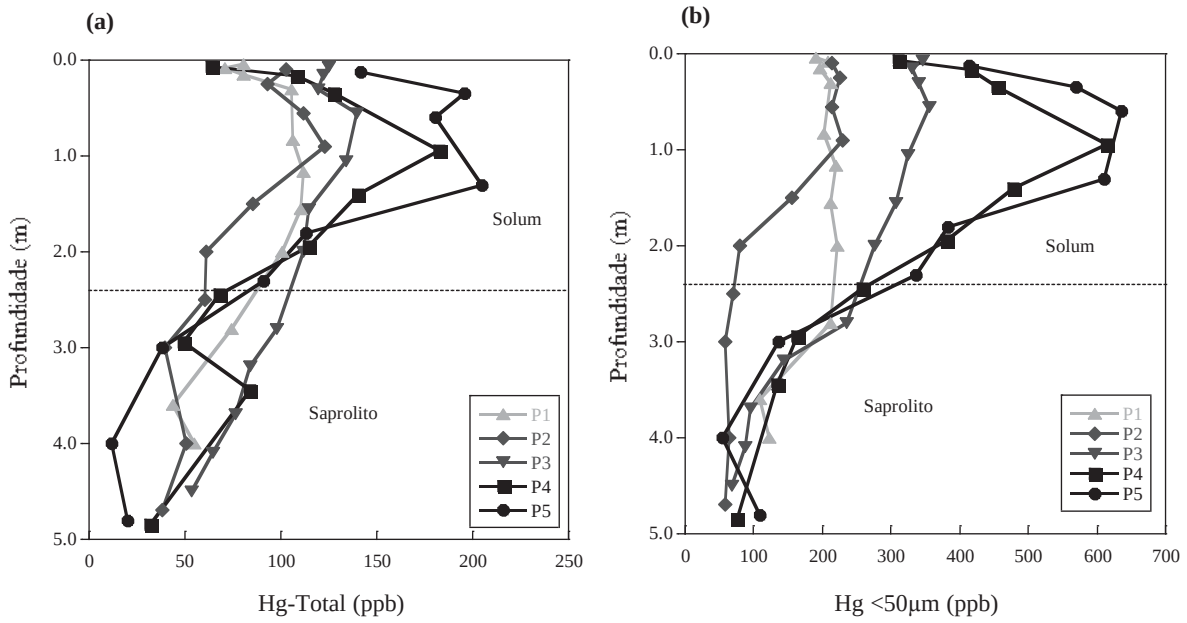


Figura 4.3*: Concentrações de Hg na fração total do solo e na fração inferior a 50µm entre os solos lateríticos de montante (P1e P2) e lateríticos empobrecidos em finos de jusante – Acrissolos (P4 e P5).*

Na Figura 4.3 (a), observa-se que as concentrações de Hg na fração total do solo (HgT) são maiores no solum e decrescem em profundidade, no saprolito. A quantidade de mercúrio dobra ou triplica nos horizontes superiores dos Latossolos mais arenosos (P4 e P5) se comparado aos Latossolos mais argilosos (P1 e P2). Isso ocorre principalmente na faixa entre 50 e 150 cm, nos horizontes B, cujos valores passam de 110 ppb de HgT no perfil (P1) para 205 ppb no perfil (P5). Quando essas quantidades são comparadas àquelas das frações menores que 50 μm, verifica-se a mesma tendência de aumento na concentração de mercúrio entre os perfis P1 e P5; no entanto, o último (P5) apresenta valores 3 vezes superiores que o primeiro (P1) - Figura 4.3 (b).

A associação do mercúrio com as frações mais finas do solum é melhor demonstrada a partir da Figura 4.4. Assim, percebe-se que com a diminuição na quantidade de argila + silte, e a cada fracionamento das partículas do solo, a concentração de Hg aumenta. Autores como Do Valle (2005) e Roulet et al. (1998a) realizaram pesquisas focando-se nas frações menores que 50 μm. No entanto, observa-se que se o fracionamento for ainda inferior a 50 μm a tendência é de uma concentração ainda maior do Hg. Esse foi o caso da fração menor que 20 μm que apresentou valores de mercúrio ainda maiores que os da última fração (figura 4.4).

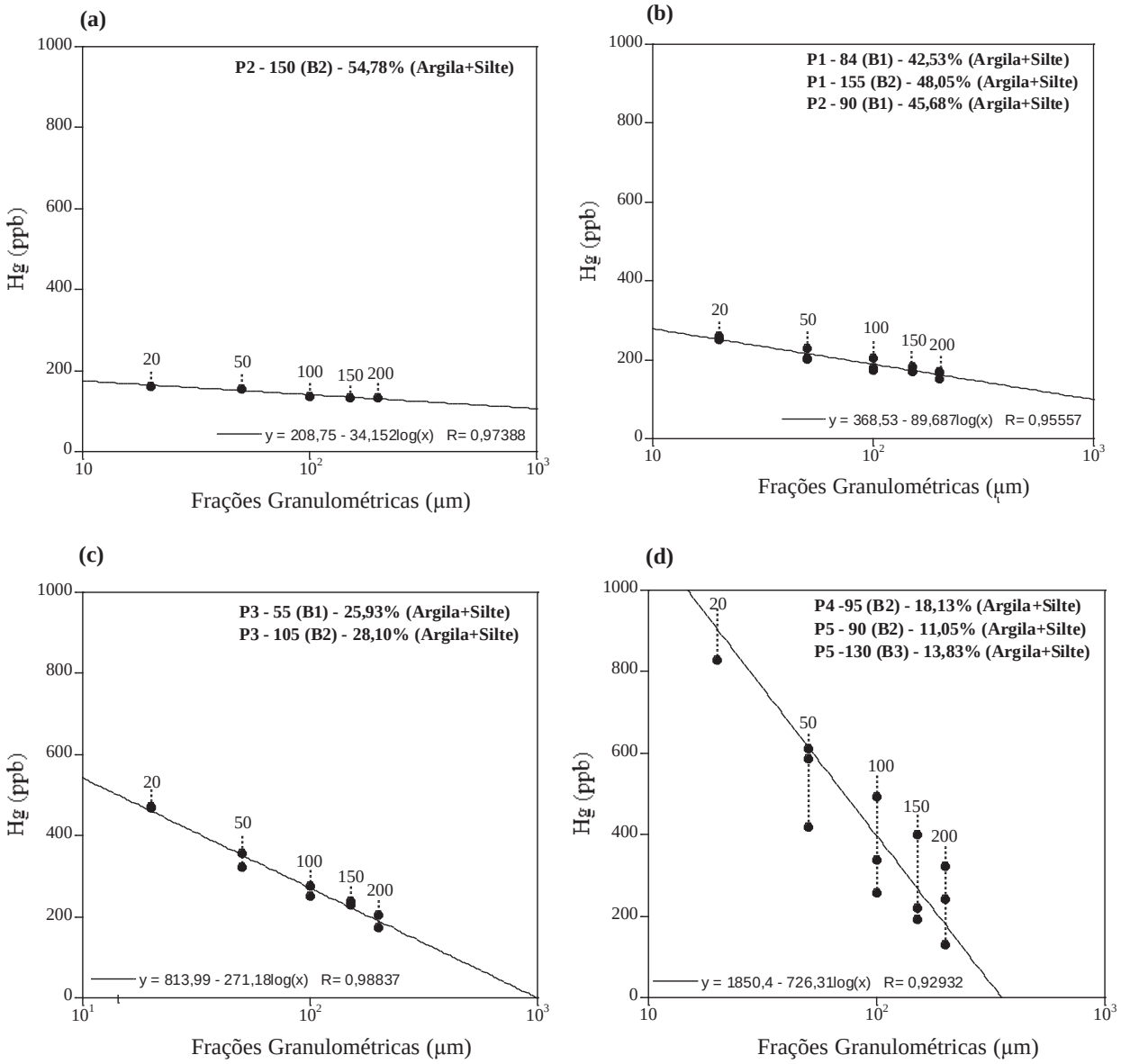


***Figura 4.4**: Concentração de Hg por frações granulométricas (200 µm, 150 µm, 100 µm, 50 µm e 20 µm) baseando-se nos solos de textura argilosa – P1 e P2 (a, b), textura média – P3 (c) e textura arenosa – P5 (d).*

Em todos os perfis estudados observou-se uma alta correlação logarítmica positiva (R=92.9 a 98.8) entre menores diâmetros da fração granulométrica e a concentração de mercúrio. Além disso, quando os solos são argilosos, não existem diferenças quantitativas significativas entre o Hg e as frações granulométricas (Figura 4.4 a), diferentemente do que ocorre quando os solos são arenosos, cujas concentrações de Hg nas frações menores que 20 µm podem ser até quatro vezes maiores que aquelas encontradas nas frações menores que 200 µm (Figura 4.4

d). Isso demonstra a influência que as frações argila + silte fino, com destaque para a primeira, têm na adsorção do Hg.

A associação entre o amarelecimento, desbotamento da cor, depleção da argila e concentração do mercúrio nas frações mais finas do solo pode ser também observada a partir da Figura 4.5. De P1 para P2, no solum, a cor varia de vermelho-amarela a amarela enquanto a textura permanece quase inalterada. Tal amarelecimento é mostrado no diagrama de cor pela diminuição do comprimento de onda dominante (L_d) que alcança um valor médio de 585nm em P2 (seta 1, na Figura 4.5a). A partir de P3 a diminuição de argila começa a ser mais significativa e o desbotamento da cor passa a ser dominante - Figura 4.5 (a), seta dois (BUENO, 2009), e Figura 4.3 (a).

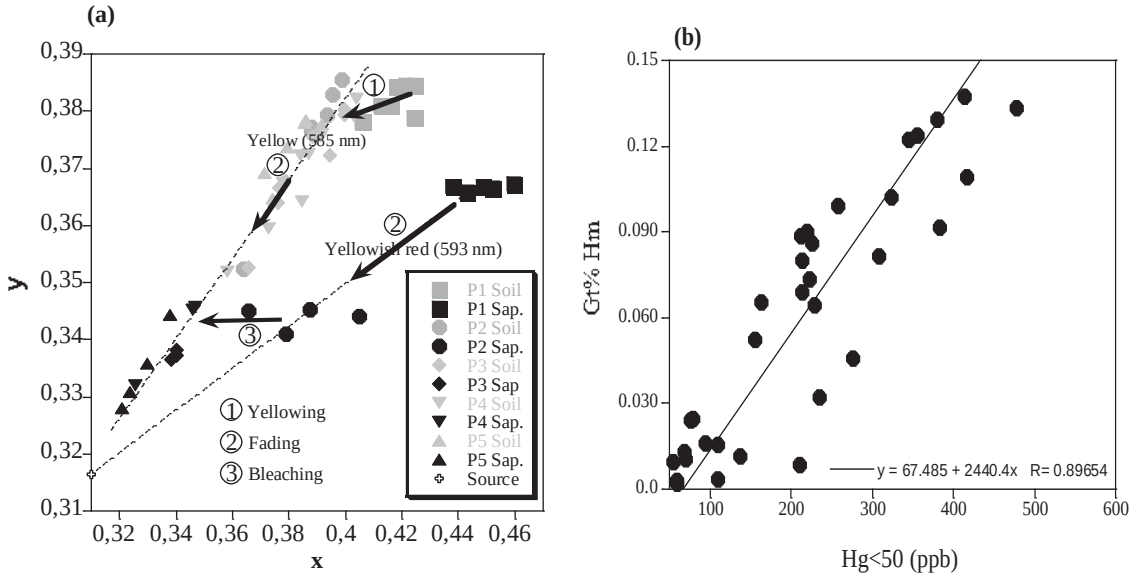


Figura 4.5*: (a) Valores x e y do sistema de cor CIE (1931) para as amostras do solum (símbolos cinzas) e saprolitos (símbolos pretos) dos perfis estudados ao longo da catena (P1 a P5) - Bueno (2009). b) Correlação linear entre Gt/Hm (%) e Hg na fração menor que 50µm das amostras analisadas (P1-P5).*

Concomitantemente ao amarelecimento e desbotamento do solo, há também um aumento na concentração de mercúrio nas frações inferiores a 50 µm, que, por sua vez, possui uma boa correlação positiva com o aumento da razão goethita / hematita (Figura 4.5 b). Experimentos de Kim et al. (2004) com goethita sintética demonstraram que o Hg (II) é fortemente adsorvido pela goethita. A afinidade do Hg por esse mineral pode explicar a correlação positiva mostrada na Figura 4.5 b.

4.4.2. Química seletiva

A Figura 4.6 mostra a evolução na quantidade de óxidos de ferro e alumínio extraídos em solução citrato-ditionito-bicarbonato (CDB). Observa-se que há um trend de diminuição nos conteúdos de Fed, assim como nos de Ald, no solum, ao longo dos perfis P1-P5. Ao mesmo tempo, a proporção de óxidos mal cristalizados e Hg na fração total do solo (HgT) aumenta na mesma direção, o que explica a correlação linear é positiva entre Alo+Feo e HgT (Figura 4.7 a, b, c)

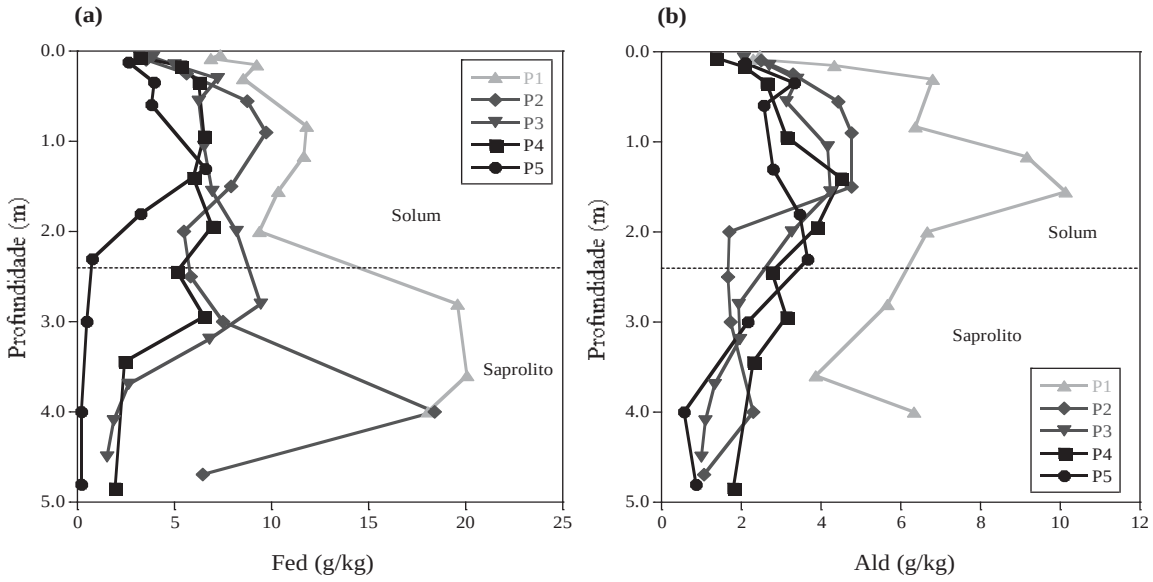


***Figura 4.6**: Evolução do conteúdo de óxidos de ferro (a) e alumínio (b) extraídos em solução citrato-ditionito-bicarbonato na catena P1-P5.*

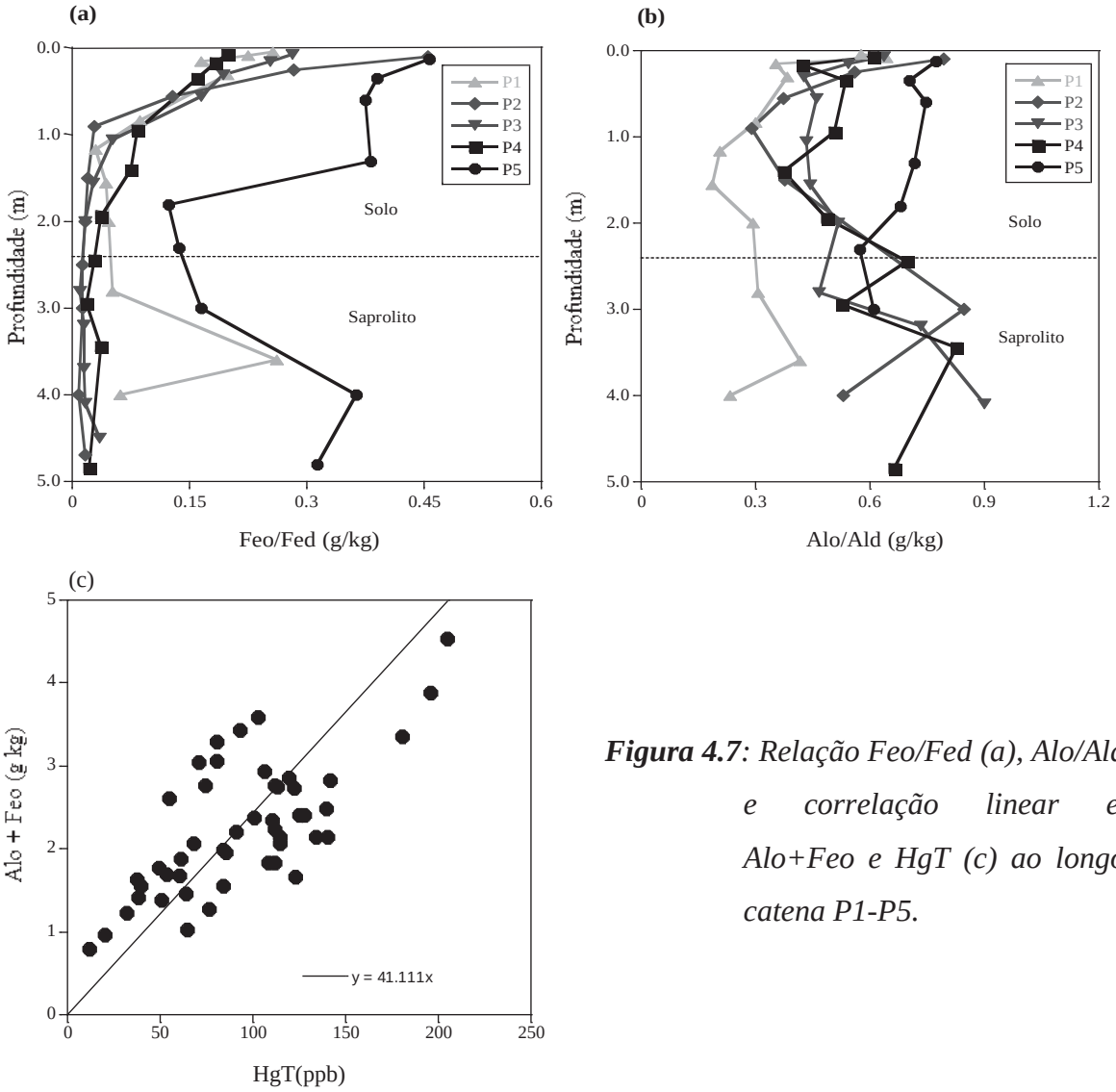


***Figura 4.7**: Relação Feo/Fed (a), Alo/Ald (b) e correlação linear entre Alo+Feo e HgT (c) ao longo da catena P1-P5.*

A correlação linear positiva é especialmente verificada entre a razão Alo/Ald e Hg na fração menor que 50 µm nos horizontes B da catena estudada (Figura 4.8a). O mesmo ocorre entre Hg potencialmente móvel e tóxico (biodisponível) e Alo+Feo (Figura 4.8b). A avaliação dos comportamentos revelados pelos gráficos das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, em associação com a perda de materiais finos e com as concentrações de Hg representadas na Figura 4.3, sugere que na sequência de solos P1 – P5, o Hg está pouco associado ao Fed e Ald, mas tem uma forte associação com os compostos fracamente cristalizados (Feo e Alo). O mesmo pode ser sugerido para o comportamento do Hg na fração menor que 50 µm e para o Hg potencialmente tóxico.

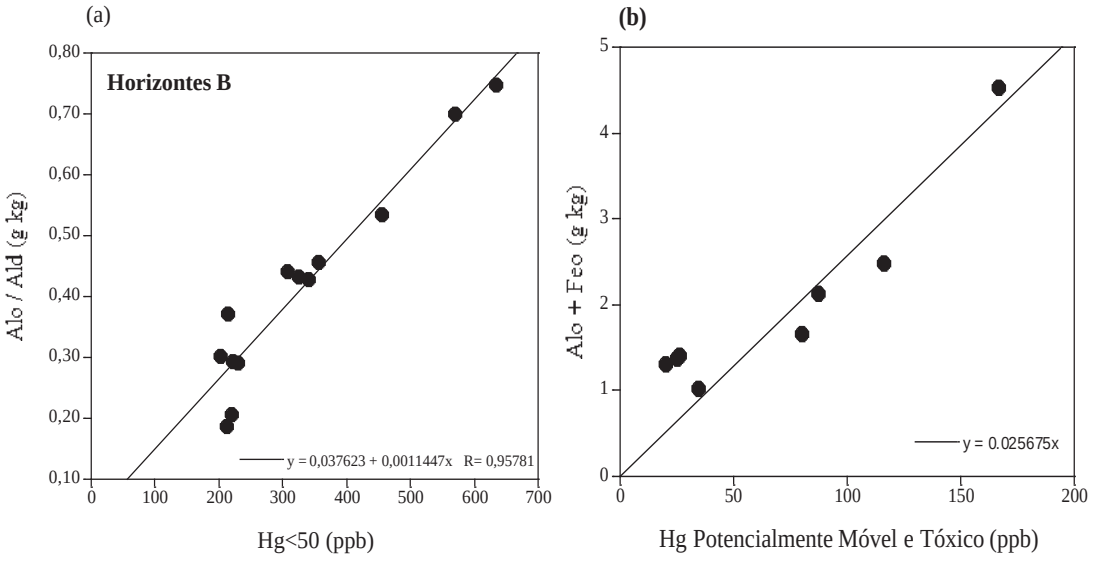


***Figura 4.8**: Correlações lineares entre Alo/Ald x Hg<50µm nos horizontes B (a) e entre Hg Potencialmente Móvel e Tóxico x Alo+Feo (b.)*

4.4.3. Relações entre Hg, pH e Carbono Orgânico

A Figura 4.9(a) apresenta uma correlação linear negativa de (R=0.72) entre pH e HgT entre os perfis P1-P4. Essa correlação é ainda melhor quando realizada para o Hg nas frações menores que 50 µm (R = 0.81). Isso é um indicativo de que condições de diminuição do pH até valores de 4.6 favorecem o aumento da concentração de mercúrio, principalmente nas frações menores que 50 µm no solum dos perfis P1 e P4.

A Figura 4.10 mostra as correlações entre Hg e C orgânico. Observa-se que há uma correlação logarítmica negativa entre Hg e Corgânico em P1 (R= 0.86) e P5 (0,80), e fracamente positiva (R=0.10) nos perfis P2 e P3. Tal comportamento revela que não existe afinidade entre esses dois elementos nos perfis estudados.

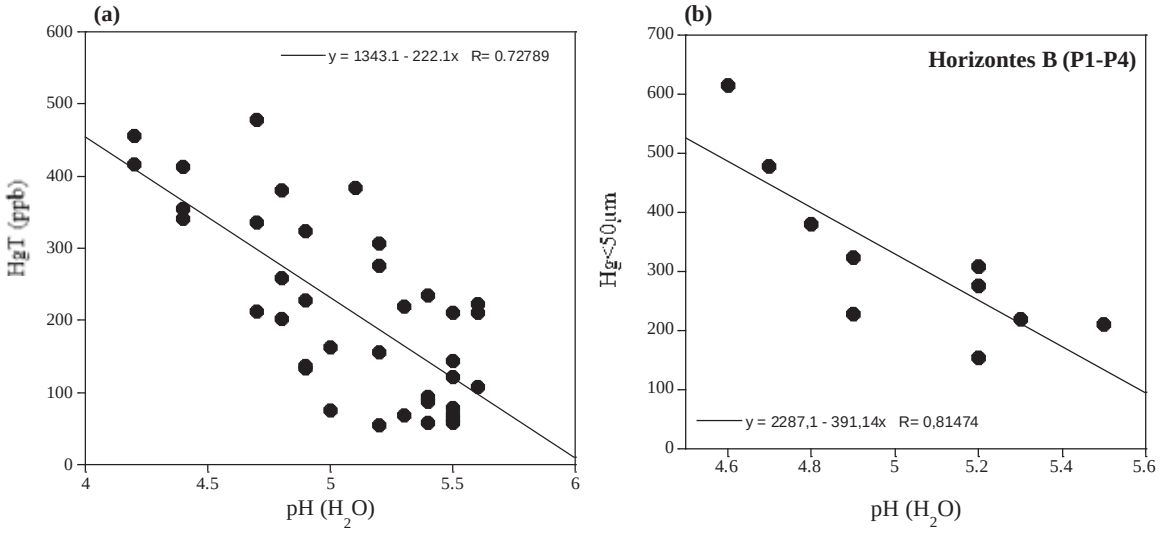


***Figura 4.9**: Correlação linear entre HgT e pH (H_2O) entre os perfis P1-P4 (a) e Hg<50µm e pH (H_2O) calculada para os horizontes B lateríticos dos perfis P1 a P4.*

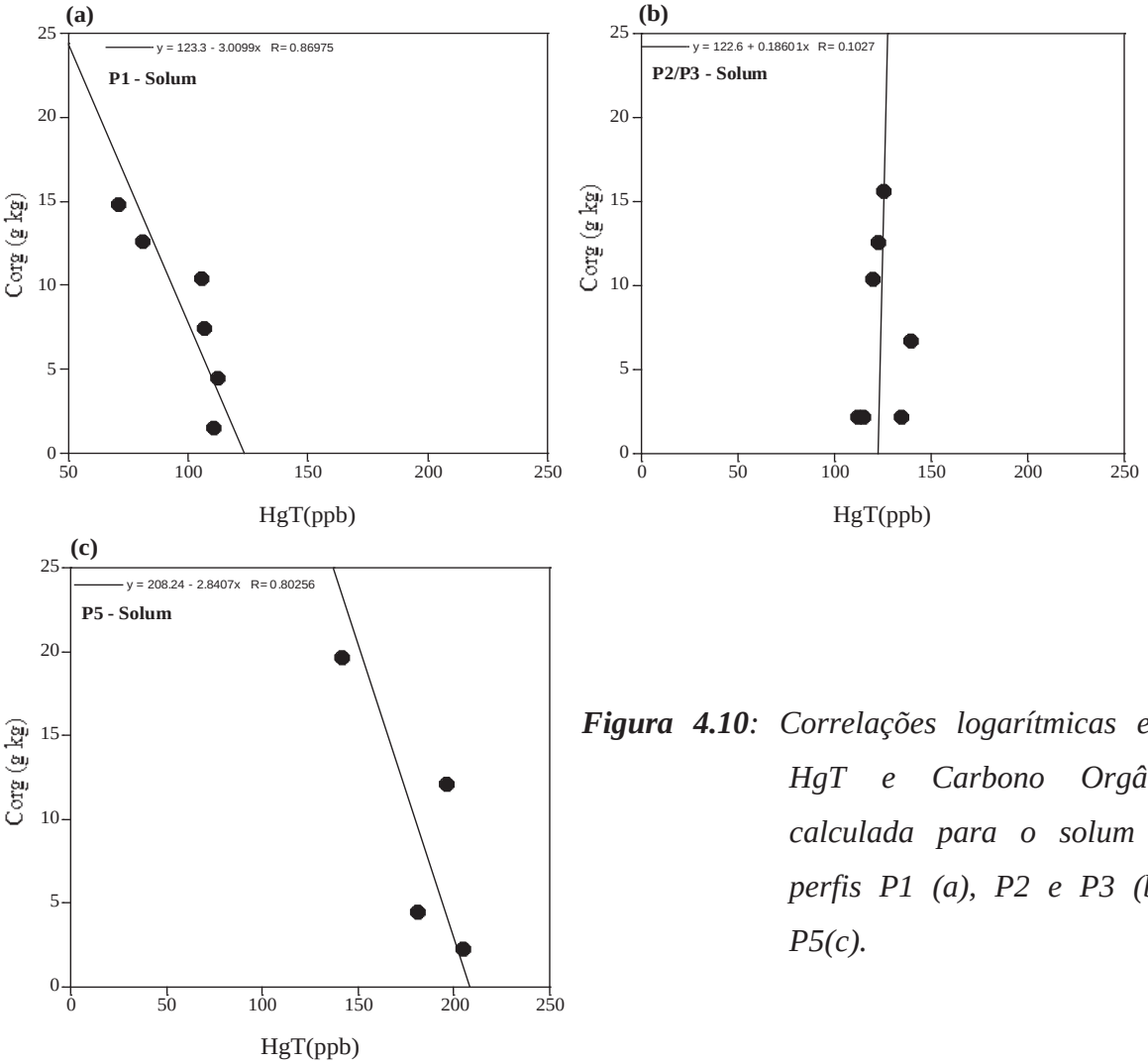


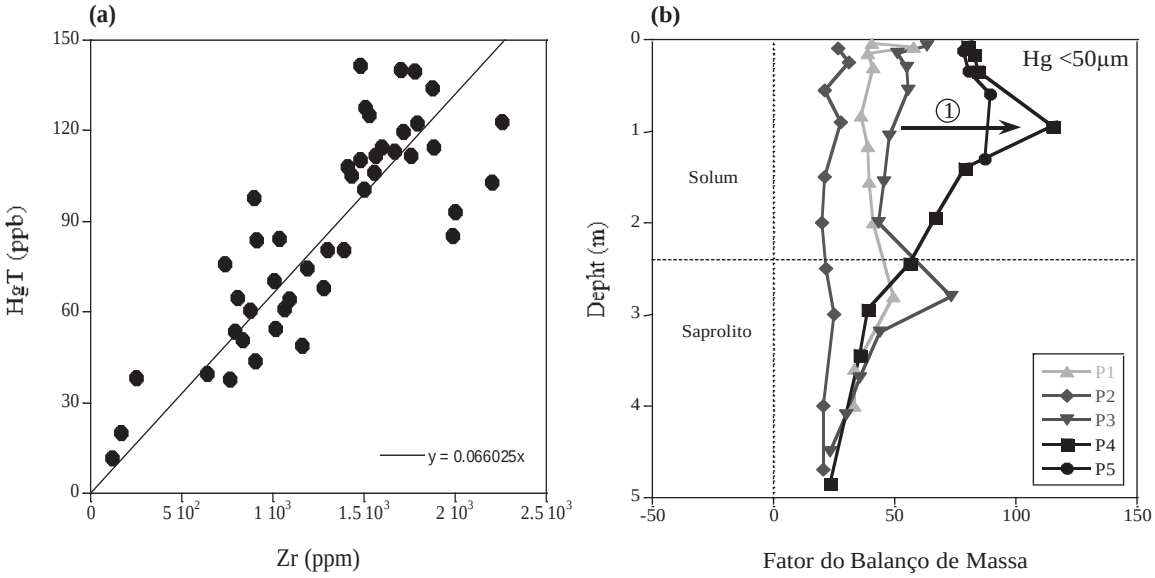
***Figura 4.10**: Correlações logarítmicas entre HgT e Carbono Orgânico calculada para o solum dos perfis P1 (a), P2 e P3 (b) e P5(c).*

4.4.4. Geoquímica dos Elementos Maiores (Fe e Al) e em Traços (Zr e Hg) e do Hg Potencialmente Móvel e Tóxico – Biodisponível

De acordo com Bueno (2009), os solos estudados são perfis lateríticos desenvolvidos sob condições de alta lixiviação, com concentração residual dos óxidos de ferro e alumínio e de elementos traços metálicos como o Zr, cujo trend de concentração segue em direção do topo dos perfis. Os autores mostraram, também, que o total de argila + silte é positivamente correlacionado ao de Al_2O_3 + Fe_2O_3 e negativamente correlacionado ao conteúdo de SiO_2, indicando que a maior parte dos argilo minerais (caolinita) e óxidos de ferro está na fração menor que 50 μm.

Lateralmente, em direção aos perfis menos argilosos (P5), a dissolução dos óxidos de ferro é mais importante que a da caulinita: a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 se eleva levemente do saprolito para o solum, entre P1 e P5, mas quando calculada somente para os perfis P4 e P5, mais empobrecidos, essa razão tem um forte crescimento indicando, assim, uma grande dissolução dos óxidos de ferro nas áreas mais pobres em argila (BUENO, 2009). Cálculos do fator do balanço de massa realizados pelos autores supracitados confirmam a perda de Al e Fe no solum dos perfis da borda do platô laterítico (P1). Essas perdas continuam lateralmente em direção aos perfis mais arenosos da borda da depressão (P5).

Nesse ambiente laterítico, Hg e Zr apresentam correlação linear positiva entre eles (Figura 4.11a), o que revela um comportamento similar entre os dois elementos, tanto nos latossolos argilosos como nos arenosos da catena P1 - P4, no solum e no saprolito. Tanto no solum como no saprolito há ganho de Hg na fração menor que 50 μm como revela o gráfico de balanço de massa da Figura 4.11b. Tal ganho aumenta, nitidamente de P2 a P5 no solum, o mesmo não se pode dizer do comportamento no saprolito, entre P1 e P4 (este cálculo não foi realizado para o saprolito de P5, pois, segundo Bueno, 2009, nesta seção do solo o Zr apresenta mobilidade e, portanto, não pode ser considerado elemento químico invariante). Correlação linear positiva é também observada entre HgT e Hg potencialmente móvel (Figura 4.11c), entretanto, diferença existe no modo de distribuição das concentrações: tanto aumenta HgT como Hg potencialmente móvel de P2 a P5, no solum, enquanto no saprolito tal tendência não foi observada.



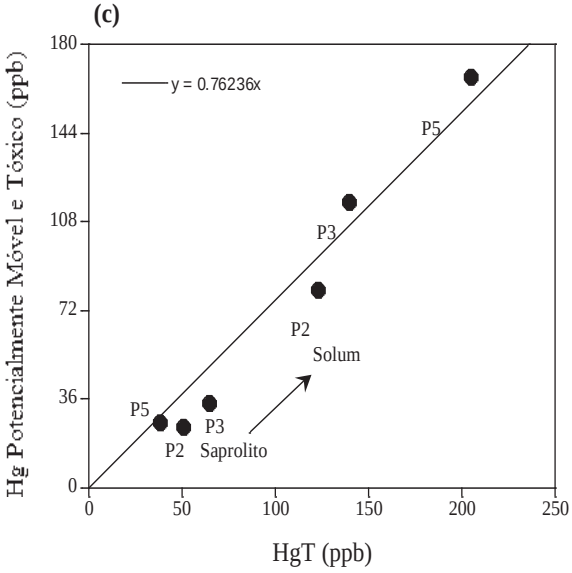


***Figura 4.11**: a)* Correlação linear entre Hg e Zr. b) *Resultado do cálculo do Fator do Balanço de Massa do Hg com o Zr como principal invariante na catena P1 a P5. (c) Correlação Linear entre Hg Potencialmente Móvel e Tóxico x HgT.*

A análise do fator do balanço de massa do Hg (Figura 4.11b) indica que a partir do perfil P2 o solum apresenta um elevado ganho de Hg, em comparação ao saprolito e ao substrato rochoso (as rochas graníticas possuem entre 1.4 a 1.8 ppb de Hg). Dessa forma, a dissolução dos minerais de argila e, principalmente, dos óxidos de ferro está diretamente ligada ao ganho de Hg no regolito superior ao longo da catena P1 – P5.

Concomitantemente ao aumento da concentração de mercúrio total no solum, há, da mesma forma, um aumento do Hg biodisponível (potencialmente móvel e tóxico - Figura 4.11 c). Observa-se, também, que assim como em relação ao mercúrio total, o Hg potencialmente móvel e tóxico apresenta-se em quantidades menores no saprolito. A diferença de

concentração mercúrica solum-saprolito é ainda maior à medida que se aproxima do perfil P5 (figuras 4.11 b e 4.11 c).

4.4.5. Hg por Termodessorção e Metilmercúrio

Nos termogramas da Figura 4.12, as curvas de termodessorção apresentam picos que se situam entre 280 e 380 °C. Tais curvas revelam o aumento da largura dos picos de absorbância revelando que o Hg se encontra oxidado, como íon mercúrico, na forma de Hg^{2+} (WINDMOLLER et al., 1996; BIESTER et al., 2000). Nas temperaturas abaixo de 250 °C nenhum pico foi observado, referência à inexistência de Hg^0 e Hg_2^{2+}, indicadores de contaminação mercúrica por atividades antrópicas (DO VALLE et al., 2005).

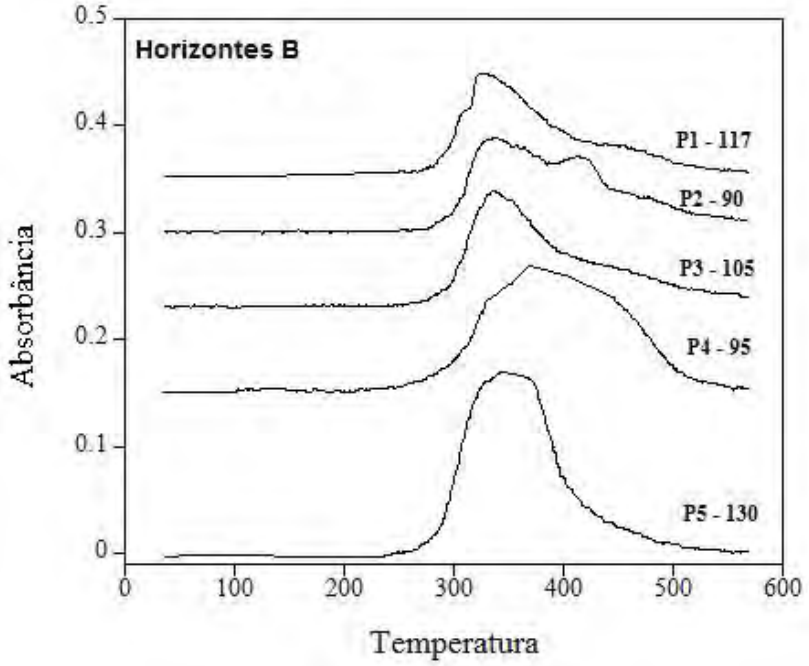


***Figura 4.12**: Termogramas da análise de liberação termal do Hg dos horizontes B lateríticos dos perfis mais argilosos (P1) aos mais arenosos (P5).*

A sequência de perfis lateríticos estudada é caracterizada pelo aumento da largura das curvas de termodessorção entre P1 e P4, mesmo sentido do empobrecimento em argila+silte. Entretanto, em P5 há o estreitamento e o aumento da intensidade do pico de absorbância, coincidindo com as maiores concentrações dos compostos mal cristalizados de Fe e de Al.

Sendo a largura dos picos proporcional a quantidade de espécies presentes nas amostras (WINDMOLLER et al., 1996), supõe-se que as interações entre o Hg com a matriz do solo podem ser mais diversificadas nos últimos perfis. Em (P5), o aumento e o estreitamento no pico de absorvância sugerem o início de uma interação ainda maior do Hg com os compostos mal cristalizados de Fe e de Al.

A Figura 4.13(a) mostra uma correlação linear positiva entre o metilmercúrio (metilHg), medido na fração total do solo, e argila + silte. Os teores deste composto diminuem de P1 a P5, comportamento oposto ao verificado para o HgT e Hg<50µm, que representam o mercúrio na forma Hg^{2+}. O metilHg medido na fração de solo inferior a 50 µm também apresentou diminuição relativa entre os horizontes B de P1 (14,8%) e B de P4 (8,5%). Salienta-se que a percentagem de metilHg foi muito maior na fração total do solo que na fração inferior a 50 µm.

A Figura 4.13 (b) mostra que a percentagem de metilmercúrio acompanha a variação do potencial hidrogeniônico ao longo da catena: quanto mais o pH tende para o polo menos ácido, aumenta-se a concentração de metilHg, o que coloca o pH como um controlador importante dessa espécie de Hg nos solos lateríticos.

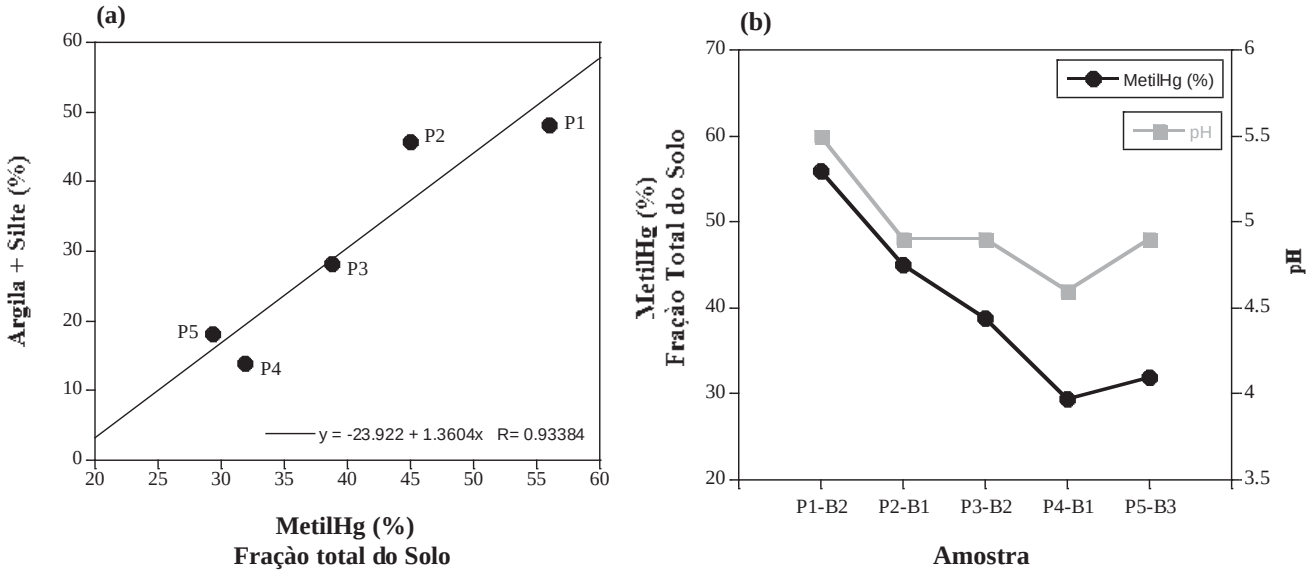


***Figura 4.13**: Percentagem de metilmercúrio nos horizontes B com maior quantidade de Hg na fração tota do solo (a). Evolução da percentagem de metilmercúrio e do pH nos horizontes com maior quantidade de Hg na fração total do solo total (b).*

4.5. Discussão

Três etapas da dinâmica do mercúrio nos solos lateríticos puderam ser identificadas: a primeira marcada pela estocagem do Hg associada a fase cristalina dos Latossolos argilosos da borda dos platôs dissecados (P1 e P2). A segunda de mobilização e de perda relativa de metilmercúrio dos Latossolos argilosos para os Latossolos empobrecidos em materiais finos (P1 a P4) e uma terceira, caracterizada por uma pré-concentração do Hg na forma de íon mercúrico (Hg^{2+}) (P4 a P5) e de metilHg (P5).

Estocagem do Hg nos Latossolos argilosos

Durante o processo de latossolização, que levou à lixiviação de bases, perda parcial de sílica e acumulação residual do Al e Fe, o mercúrio, proveniente do intemperismo da rocha e da deposição atmosférica, se associou às fases minerais cristalinas do solo. Isso explica a boa correlação positiva do Hg com os óxidos bem cristalizados nos Latossolos Vermelho-Amarelos da borda do platô (P1 e P2). Roulet et al. (1998a) também mostraram que os solos lateríticos são eficientes em capturar o mercúrio e sugeriu que a afinidade entre Hg – fração fina dos Latossolos está associada à relação Hg e Ald. Assim, o longo período de gênese dos Latossolos permitiu que o mercúrio se estocasse nessas coberturas pedológicas.

Mobilização e pré concentração do Hg

A análise dos dados revelou que há uma nítida concentração de metilHg nos perfis P1 e P2 e um leve aumento em P5; uma forte concentração de HgT a partir de P2 até P5 e de Hg nas frações inferiores a 50μm a partir de P3. Todo o processo de concentração mercúrica nos solos da catena é confirmado pelo fator do balanço de massa que revela um alto ganho de Hg no solum das coberturas lateríticas empobrecidas. Os dados de 1,4 e 1,8 ppb de Hg, obtidos para as rochas graníticas da região de estudo, estão abaixo daqueles encontrados por Bonotto e Silveira (2003) e Vergotti et al. (2009), cujos valores estão em torno de 4,4 ppb para granitos, sienitos e monzonitos da bacia do Rio Madeira. Assim, o elevado ganho de mercúrio no solum ao longo da catena estudada, mostrado pelo fator do balanço de massa ($\tau_{j,w}$ = superior a 100), demonstra que além da litologia, outras fontes podem contribuir para a

elevada concentração relativa de Hg^{2+} no solo como, por exemplo, a atmosférica e, principalmente, o processo de latossolização e posterior empobrecimento em argila das coberturas pedológicas lateríticas. Os dados obtidos por termodessorção eliminaram a possibilidade de contaminação antrópica do mercúrio na área de estudo devido a ausência desse elemento químico nos estados de valência Hg^0 e Hg_2^{2+} como discutido por Do Valle et al. (2005).

A concentração do Hg na catena é acompanhada pelo aumento gradativo da acidez de P1 a P5. Schuster (1991) pontua que o aumento da acidez pode ser responsável pela remoção e mobilidade do Hg uma vez que o H^+ passa a remover e a substituir o mercúrio da estrutura dos minerais bem cristalizados, provocando a sua mobilidade no interior do perfil. Além do aumento da acidez, outros mecanismos podem responder, entretanto, pela distribuição do Hg na catena estudada.

Seguindo em direção à depressão, que é constituída de Espodossolos Hidromórficos, os Latossolos estão em vias de transformação através do mecanismo de hidratação dos minerais, amarelecimento e depleção de argila+silte (BUENO, 2009). Tal processo inicia-se, principalmente, a partir do perfil P3 e se caracteriza pela dissolução das caulinitas que, por sua vez, está associada à quebra das ligações ferro-argila com conseqüente empobrecimento do solo em elementos finos e transferência vertical do Al, juntamente com a precipitação da goethita aluminosa, e, finalmente, gibsita (FRITSCH et al., 2002) –(Figuras 2, 3 e 4 dos Anexos).

A correlação positiva entre Hg e goethita sugere que parte do mercúrio fica estocada neste mineral, enquanto o alumínio, com a progressão do processo de empobrecimento do solo, se imobiliza em gibsita em P1 e P2. A partir de P3, inicia-se a desestabilização da gibsita, com mobilização de alumínio e liberação de Hg, estocado neste mineral, que passa a ser mobilizado verticalmente e, possivelmente, lateralmente nos perfis lateríticos (BUENO, 2009). À medida que a gibsita se desestabiliza aumenta a formação dos compostos mal cristalizados de Al (Alo), ao mesmo tempo em que as concentrações de Hg aumentam: HgT a partir de P2 e Hg nas frações menores que 50 μm a partir de P3, significando que parte do Hg continua estocado na goethita e parte é seqüestrado pelos compostos mal cristalizados, principalmente por Alo. Apenas em P5 é que a goethita começa a ser fortemente dissolvida,

sugerindo uma segunda etapa de mobilização do Hg aí estocado. Ao mesmo tempo, as concentrações dos compostos de Fe mal cristalizados (Feo), aumentam e uma segunda etapa de imobilização ocorre. Verifica-se, assim, que a mobilidade do Hg depende fortemente da dissolução dos minerais de argila, da gibsita e dos óxidos de ferro, durante o processo de empobrecimento dos solos da catena, e que a pré-concentração se associa, à formação dos compostos mal cristalizados de Fe (Feo) e Al (Alo). Essa afirmação acorda-se com a de Guedron et al. (2009) que correlacionam os óxidos e óxidos-hidróxidos de ferro, em particular os mal cristalizados, aos maiores níveis de Hg no solo.

A correlação positiva entre os compostos mal cristalizados (especialmente Alo) e o mercúrio pode ser explicada pela menor cristalização desses minerais, e conseqüentemente, maior superfície específica. Como resultado dessa grande superfície, os minerais amorfos possuem uma maior capacidade de adsorção, conforme discutido por Schwertmann e Cornell (2000), podendo justificar a maior concentração de Hg nos horizontes que apresentam um aumento na razão Alo/Ald e Feo/Fed.

Durante o processo de empobrecimento do solo o Hg passa a se concentrar nas frações mais finas (menor que 50 μm) a partir do perfil P3, justamente na fase de desestabilização da gibsita e de aumento nas concentrações de compostos mal cristalizados de Al (Alo) com os quais ele possui maior afinidade. Por isso, as concentrações de mercúrio dobram ou triplicam nas frações menores que 50 μm, coerente com resultados obtidos por Roulet et al., (1998) para Latossolos e por Do Valle et al., (2005) para Espodossolos. Nos Latossolos estudados pelos primeiros autores, os valores de Hg são bastante inferiores àqueles encontrados nos Espodossolos pesquisados por Do Valle et al. (2005). No entanto, os resultados obtidos na catena estudada (P1 a P5) revelam que os Latossolos empobrecidos em argila podem ter concentrações em Hg tão elevadas quanto àquelas encontradas em alguns Espodossolos, principalmente nas frações inferiores a 20 μm, que estão relacionadas à argila e ao silte fino. Isso demonstra a grande importância que a mineralogia da fração argila+silte fino tem para a concentração de Hg nos solos.

A partir dos dados do fator do balanço de massa percebe-se que no sistema laterítico pesquisado o mercúrio está numa fase de captura, armazenamento, mobilização e pré-concentração na parte superior do regolito (solum). No entanto, a comparação do fator do

balanço de massa entre solum e saprolito também indica perdas no saprolito. A severa diminuição no ganho de mercúrio, principalmente nos saprolitos de P4 e P5, sugere uma transferência física de Hg a partir das partículas mais finas como silte, devido ao desenvolvimento de macro-poros (proporcionado pelo material mais arenoso) e grande fluxo lateral do lençol freático, assim como reportado para o Zr, conforme descrito por Nascimento et al. (2004) e Bueno (2009). Então, pode-se considerar que no saprolito praticamente todos os metais pesados são perdidos para o sistema de lençol freático, inclusive o Hg, porém em menor intensidade que os outros metais.

Aumento do Hg biodisponível e perda relativa de metilmercúrio (MetilHg)

Ao mesmo tempo em que o Hg se concentra nas frações mais finas do solum, nas superfícies dos compostos mal cristalizados, ele também se torna biodisponível (potencialmente móvel e tóxico). O aumento da biodisponibilidade mostra, por outro lado, que o Hg não passa por um processo de complexação em direção aos perfis P4 e P5. O mercúrio não complexado pode favorecer o processo de metilação (MIRANDA et al., (2007), desde que estivesse num ambiente com alta concentração de matéria orgânica (BISINOTE e JARDIM, 2004). A concentração de matéria orgânica ainda é baixa nos perfis estudados, e o Hg não apresentou correlação positiva com o C orgânico em P1 e P5, embora, em P1 a concentração de metilHg seja mais alta, e em P5 haja um leve aumento da concentração em relação a P4. Não se observou acréscimo na proporção de metilmercúrio de P1 a P4 pelo contrário, houve uma diminuição dessa espécie na direção deste último perfil, o que demonstra não haver formação de metilHg ou que a perda relativa dessa espécie suplanta o processo responsável pela sua formação. Dessa maneira, a metilação do Hg, tanto na sua fase de estoque, nos perfis lateríticos mais argilosos da borda do platô, como na fase de pré-concentração em P5, não pôde ser explicada com os resultados analíticos obtidos até então. Nos Latossolos argilosos da margem dos platôs, a concentração de metilHg perfaz mais da metade do Hg na fração total do solo, no regolito superior, e, portanto, representa uma importante espécie de mercúrio nos sistemas lateríticos argilosos. Concentrações semelhantes foram encontradas por Brabo (2010) nos Latossolos da bacia do Tapajós.

A perda relativa de metilHg dos Latossolos argilosos (P1) para os Latossolos mais arenosos (P5) é uma tendência oposta ao verificado para o Hg na fração total do solo (HgT) e Hg medido nas frações inferiores a 50 μm. Isso indica que durante o processo de empobrecimento dos Latossolos, o Hg se concentra, mais, na forma de íon mercúrico (Hg^{2+}) do que como mercúrio tóxico. Observou-se também que à medida que o pH torna-se mais ácido o metilHg diminui proporcionalmente em relação ao Hg na fração total do solo (HgT), ao mesmo tempo que há a dissolução dos óxidos de ferro e de alumínio (Ald e Fed). A diminuição do pH e, por conseguinte, da competição entre íons, pode ser um fator decisivo para a mobilização do metilHg que ocorre, fortemente, em P4, em valores de pH abaixo de 4. Nessa competição, as espécies de Hg^{2+} se ligam, principalmente, aos compostos mal cristalizados enquanto o metilHg, de carga e cadeia menor, se torna móvel e tende a sair do sistema pedológico.

A transformação das coberturas pedológicas, além de serem responsáveis pela acumulação de Hg na forma mercúrica, é também uma importante fonte de Hg biodisponível e, ao mesmo tempo, de Hg na forma tóxica (metilmercúrio). O mercúrio biodisponível poderá seguir duas direções: ser posteriormente complexado pela matéria orgânica nos Espodossolos, onde ficará indisponível para os organismos metiladores, ou ser transportado para a rede de drenagem, onde o processo de metilação é maior do que no ambiente terrestre, como ressaltado por Hoffman et al. (2003).

4.6. Conclusão

Não obstante o menor ganho de Hg nos saprolitos, a catena estudada representa um sistema pedológico estocador de mercúrio no solum dos Latossolos argilosos e, à medida que essa cobertura pedológica se empobrece em elementos finos, torna-se concentradora de Hg (II). Todo o processo que envolve o empobrecimento desses solos é também responsável pela maior biodisponibilização do Hg para a metilação. Ao mesmo tempo, a diminuição relativa de metilHg ao longo dos perfis estudados sugere uma perda do Hg tóxico para a rede de drenagem ou um processo de desmetilação. Estudos de cinética de transformação das espécies de mercúrio devem ser feitos com o objetivo de identificar os prováveis agentes metiladores ou desmetiladores do Hg nos Latossolos argilosos. Além disso, é importante que se entenda qual é o peso e o papel dos organismos metiladores / desmetiladores e dos processos químicos

na formação e mobilização do metilHg ao longo dessa sequência de solos lateríticos. De qualquer forma, essa pesquisa contribuiu para mostrar que o processo de degradação natural dos Latossolos é uma fase importante para aumentar a concentração de Hg biodisponível e, ao mesmo tempo, reduzir a proporção de metilmercúrio nos solos lateríticos da bacia do Rio Negro.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processos N°s 2000/01540-9; 2004/09538-4; 2009/17000-8); INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) através da "Ecosphère Continentale" projeto "Podzolisation des latérites du haut bassin amazonien: impacts environnementaux sur le milieu physique, biologique et sur les exportations de matières (matières organiques et métaux)" e CAPES/COFECUB Nº483/05/07.

5. DOS SOLOS LATERÍTICOS AOS ESPODOSSOLOS: ETAPAS DE ELEVADA CONCENTRAÇÃO E EXPORTAÇÃO FINAL DO MERCÚRIO NOS SOLOS DA BACIA DO RIO NEGRO

Resumo

Os Espodossolos da bacia amazônica são reconhecidos por apresentarem umas das maiores concentrações de mercúrio das regiões tropicais úmidas. Por isso, é fundamental compreender os mecanismos e processos que contribuem para a alta concentração e exportação: em quais horizontes pedológicos ela é maior e quais formas de mercúrio são predominantemente concentradas e exportadas. Em vista disso, esse estudo teve como objetivo relacionar o processo de podzolização à mobilidade, concentração, especiação e transporte do Hg ao longo de topossequências lateríticas empobrecidas em materiais finos (Acrissolos) – Espodossolos da bacia do Rio Negro. Para isso, foram utilizados métodos de quantificação e qualificação do mercúrio, aliados aos dados de química, física e morfologia do solo. Os resultados mostraram que um aumento significativo de Hg^{2+} ocorre nas frações mais finas do solo (menores que 50 μm) e nos horizontes Bh. A elevada concentração de mercúrio nesse último horizonte foi associada aos complexos organo-Fe, em conjunto com grupamentos aromáticos da matéria orgânica. Nos horizontes Bhs, com concentrações menores de Hg que nos Bh, o mercúrio possui afinidades com os compostos organo-metálicos, principalmente os de alumínio extraídos em solução pirofosfato. Ao mesmo tempo em que o mercúrio se concentra na forma de Hg^{2+}, o metilmercúrio sofre significativa diminuição relativa nos horizontes espódicos, principalmente nos Bh, acompanhando o comportamento do pH ao longo das topossequências. Dessa forma, o potencial hidrogeniônico mostrou-se um importante controlador dessa espécie de mercúrio nos solos estudados.

Palavras Chave: Podzolização. Concentração de Hg. Metilmercúrio. Óxidos. Amazônia.

5.1. Introdução

A bacia do Rio Negro é conhecida pelo seu sistema de águas pretas, orgânicas e ácidas que estão fortemente relacionadas ao alto conteúdo de carbono orgânico e metais associados. Alguns desses metais podem apresentar-se na forma tóxica, como o mercúrio, tornando-se altamente susceptíveis de se bio-acumularem na cadeia trófica e causar danos à saúde da população que depende da pesca para a sua subsistência.

Durante várias décadas, a região amazônica foi explorada pelas atividades de garimpo e, por isso, a contaminação dos rios e igarapés pelo mercúrio sempre esteve ligada à mineração do ouro (ARTAXO et al. 2000). No entanto, nos últimos anos, pesquisas têm demonstrado que a elevada concentração de Hg nos solos e água pode ter origem a partir de processos isentos das atividades antrópicas (ROULET et al., 1998 e DO VALLE et al., 2005). De fato, alguns desses processos, como é o caso da podzolização, têm sido evocados para explicar as alterações e o transporte de metais como o Al e o Fe (ALLARD et al., 2002; BENEDETTI et al., 2003; BARDY et al., 2007; 2008; FRITSCH et al., 2009). Esses processos podem, igualmente, estar fortemente associados à dinâmica do mercúrio no sistema pedológico.

O empobrecimento dos solos lateríticos em materiais finos é considerado um estágio precedente e preparatório para a instalação do processo de podzolização (BUENO, 2009). Tal empobrecimento é acompanhado pelo amarelecimento e desbotamento da cor dos solos, que é viabilizado por mecanismos de dissolução das caolinitas, da gibsita e dos óxidos de ferro (FRITSCH et al., (2005). A partir disso, a podzolização se instala através de duas grandes etapas (NASCIMENTO et al., 2008): na primeira, os Latossolos empobrecidos passam a ser impregnados pela matéria orgânica, que é a responsável pela alteração dos minerais de argila e pela transferência vertical de complexos organometálicos, formando os horizontes A e Bhs mais superficiais e, por conseguinte, os Espodossolos fracamente diferenciados. A segunda etapa é responsável pelo desaparecimento quase completo dos minerais de argila e pela gênese dos horizontes arenosos AE e E, mais diferenciados, e pela acumulação, em profundidades ainda maiores, de uma segunda geração de complexos organometálicos nos horizontes Bh e Bs/Bhs.

A capacidade de complexação dos metais pela matéria orgânica a partir do processo de podzolização foi confirmada por Bardy et al. (2007), que encontrou grande quantidade de alumínio e ferro associado às substâncias orgânicas, sendo o ferro muito menos complexado que o alumínio nos Espodossolos hidromórficos (FRITSCH et al., 2009). Os trabalhos desses autores também demonstraram que os complexos orgâno-aluminosos acumulam-se mais nos horizontes Bs ou Bhs e os férricos nos Bh e que condições muito ácidas (pH < 3.5) dos compartimentos arenosos destes Espodossolos são propícias à remobilização de metais. Dessa forma, Fritsch et al. (2009) afirmaram que os Espodossolos funcionam como verdadeiros fixadores de metais na transição Latossolos-Espodossolos, na frente lateral de podzolização, e como uma fonte de metais para o sistema hídrico nos Espodossolos incididos pela rede de drenagem.

A formação de complexos organo-metálicos parece também interferir no transporte, concentração e especiação do Hg durante o processo de podzolização. Isto é consistente com a observação de que os Espodossolos podem conter uma concentração máxima de Hg nos horizontes de acumulação de húmus (ANDERSON, 1979). Essa diferenciação na concentração de mercúrio no perfil vertical e, portanto, na penetração desse elemento químico no solo, é controlada pela afinidade entre Hg e ácidos orgânicos (SCHUSTER, 1991). Sob certas condições, os metais possuem uma forte afinidade por esses ácidos orgânicos. Complexos húmicos-Hg solúveis, os quais penetram nos solos, podem, dessa maneira, ser readsorvidos por óxidos de ferro, os quais podem ser progressivamente abundantes em profundidade (TIPPING, 1981). Dessa forma, os complexos de Hg parecem ser adsorvidos mais nas superfícies minerais do que na forma de íons livres de Hg^{2+} (XU e ALLARD, 1991).

Essa grande afinidade do mercúrio pela matéria orgânica, e seu transporte no perfil através de complexos orgânicos, podem ter interferência direta na sua especiação. Sabe-se que o Hg inorgânico é encontrado em três estados de valência: Hg^0, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} sendo o primeiro e o último normalmente encontrados nos solos (STEINNES, 1997). O mais reduzido é o metal Hg^0, as outras duas formas são iônicas: o íon mercuroso Hg_2^{2+}, onde a valência é normalmente +1, e em condições de oxidação, especialmente de baixo pH, o íon mercúrico Hg^{2+} (SCHUSTER, 1991). O último é o que possui maior atividade química/biológica, aparecendo sob a forma de diversos sais, e constitui-se no precursor das espécies de mercúrio

que apresentam maior toxidade: as organometálicas, formadas a partir do processo de metilação.

A metilação ocorre com a transferência de um ou dois metilcarbânions (CH_3^-) ao Hg. A intensidade desse processo depende da alta concentração de material orgânico (o que pode ser atribuído ao efeito estimulante de nutrientes orgânicos sobre a atividade microbiana) e elevadas taxas de decomposição, sendo favorecida por águas ácidas e ricas em carbono orgânico dissolvido (BISINOTE e JARDIM, 2004). Por outro lado, para que ocorra a metilação é necessário que o mercúrio esteja biodisponível, na forma de íons Hg^{2+} livres (Choi et al., 1994), pois a via biológica para a metilação necessita de uma quantidade significativa de Hg não complexada (MIRANDA et al., 2007).

O estoque de mercúrio nos Latossolos (ROULET et al., 1998a), associado ao aumento dos complexos orgânicos produzidos durante a podzolização, pode interferir sobremaneira na mobilidade, biodisponibilidade, especiação e concentração do Hg nos Espodossolos. A especiação é de grande relevância, pois o mercúrio na forma orgânica-tóxica, como o metilmercúrio (metilHg), é bastante nocivo ao homem. Assim, esse artigo aborda a dinâmica do mercúrio em sistemas de solos lateríticos empobrecidos em frações finas (Acrissolos) – Espodossolos na bacia do Rio Negro, Amazonas. O objetivo é relacionar o processo de podzolização às transformações na mobilidade, concentração, especiação, biodisponibilidade e exportação de Hg nesses solos.

5.2. Aspectos Geo-Ambientais

A região estudada está inserida na bacia do Rio Negro (Figura 5.1), caracterizada pelos corpos hídricos de coloração preta e fortemente influenciados pela matéria orgânica e metais associados à dinâmica dos Espodossolos. É caracterizada por um clima equatorial com temperatura média anual de 26ºC e umidade relativa do ar de 85%. A amplitude térmica anual é muito baixa e não ultrapassa os 2ºC. A parte noroeste dessa bacia é diferenciada das demais pelas maiores condições de umidade. Assim, em direção à montante do Rio Negro, onde os Espodossolos possuem maior expressão, a pluviosidade pode ultrapassar os 3.000 mm, contrastando-se com a parte mediana e jusante da bacia que apresenta quase um terço a menos de pluviosidade.

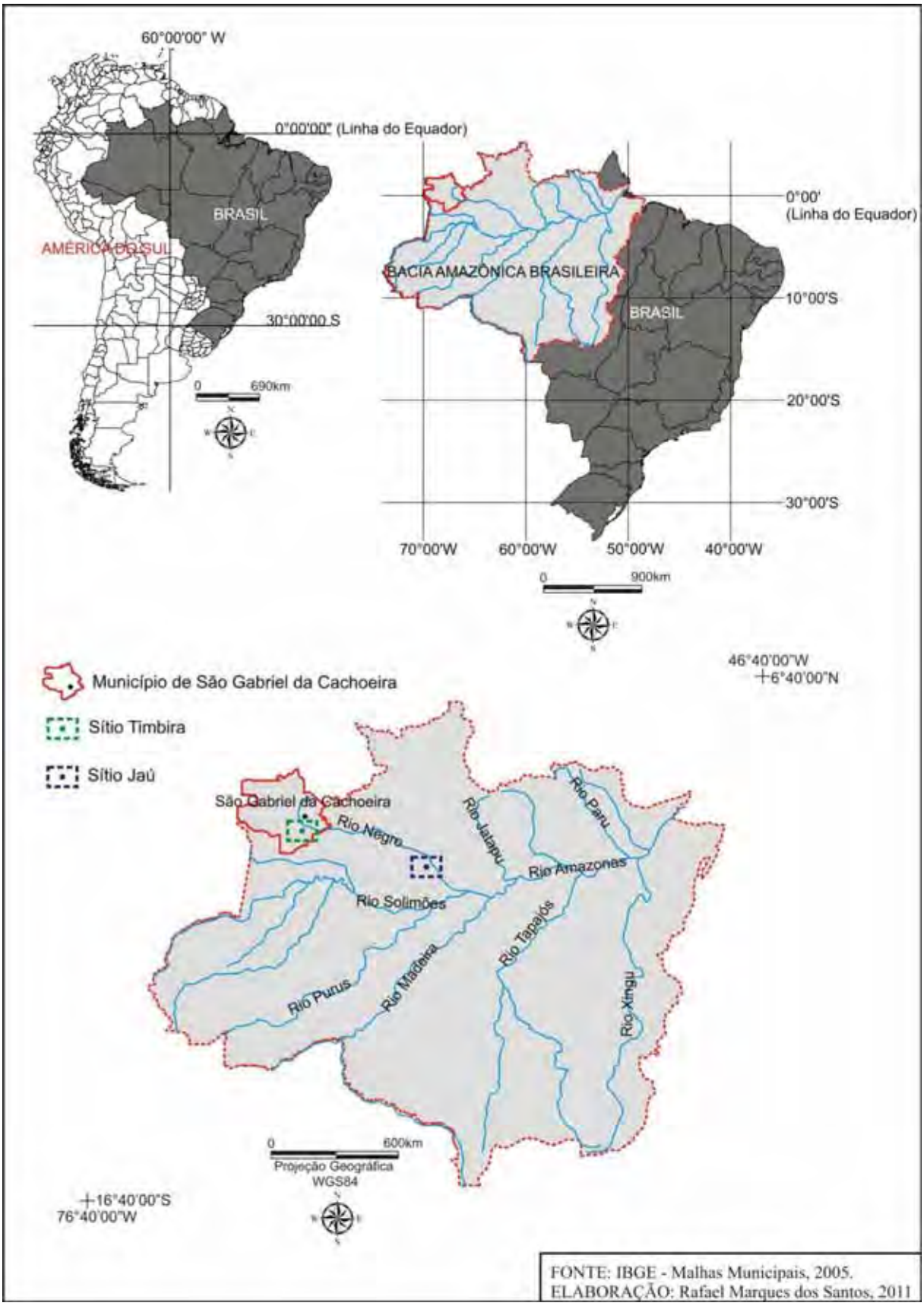


Figura 5.1: Localização da área de estudo.

A primeira área de estudo localiza-se na baixa bacia do Rio Negro, em posições de jusante da bacia do Rio Jaú, a aproximadamente 4 km sul da sua margem direita (01º54'45"S, 61°35'15"W), dentro dos limites do Parque Nacional do Jaú. Os solos desse sítio estão distribuídos ao longo da Formação Prosperança. Os sedimentos paleozóicos dessa Formação são de arenitos finamente granulados e constituídos, predominantemente, de quartzo, mas também de mica, turmalina e zircão (LOURENÇO et al., 1978). A área de estudo foi caracterizada por Fritsch et al. (2002) como um extenso platô de baixa elevação, cujo padrão hidrográfico de caráter ortogonal sugere a interferência de um controle tectônico durante seu processo de formação. Este platô é, por um lado, fortemente incidido na sua borda e, por outro, na medida em que se avança para a parte central, apresenta uma drenagem mais difusa e dispersa, resultado de uma superfície menos incidida (BUENO, 2009). Devido a isso, a borda dos platôs possui um aspecto de drenagem dendrítica, comandada pelos igarapés, e o centro é caracterizado por depressões de diversos tamanhos e formas. Os solos do platô são de drenagem livre, caracterizados pela cobertura laterítica e pela vegetação de Floresta de Terra Firme. Os da parte central, nas depressões, são periodicamente inundados, onde predominam os Espodossolos Hidromórficos e vegetação de campinas e campinaranas.

A segunda área de estudo (Timbira) localiza-se na parte montante do Rio Negro, próximo a cidade de São Gabriel da Cachoeira, na bacia do Rio Curicuriari, no Peneplano de Ucayali. Está inserida, predominantemente, na região do Complexo Guianense, constituídos de granitos e gnáisses ortoderivados, e na Formação Içá, com arenitos amarelo-avermelhados, finos a conglomeráticos (CPRM/CIAMA-AM, 2006). Os depósitos aluviais estão distribuídos ao longo dos principais eixos de drenagem. Nesse sítio os Espodossolos ocupam uma ampla área de planícies inundadas ou depressões e estão, diferentemente daqueles observados no sítio Jaú, diretamente conectados aos principais eixos de drenagem. Os solos lateríticos permanecem restritos à borda dos platôs dissecados.

Na bacia do Jaú, os Espodossolos ocupam apenas 5% da superfície e, portanto, ainda apresentam fraco desenvolvimento pedogenético, enquanto na do Curicuriari, alto Rio Negro, eles praticamente dominam e perfazem, segundo Bueno (2009), uma área superior a 90%. Isso mostra que em direção à montante dessa bacia o processo de podzolização está mais avançado, sendo representado, principalmente, pelos Espodossolos gigantes (BUENO, 2009).

A fraca formação e expansão lateral dos Espodossolos no médio e baixo Rio Negro estão associadas ao processo geoquímico menos intenso das superfícies confinadas da Formação Içá. Contrariamente, os Espodossolos do alto Rio Negro formaram-se em superfícies geológicas mais propensas à podzolização (material profundamente intemperizado do Peneplano de Ucayali, além da baixa capacidade de armazenamento de água no solo, associado à alta pluviosidade e, portanto, grande lixiviação e lessivagem) – (BUENO, 2009). A instalação da drenagem nas amplas planícies inundadas no alto Rio Negro permite, consequentemente, que os Espodossolos se tornem mais intensamente drenados do que aqueles da média e baixa bacia.

5.3. Materiais e Métodos

5.3.1. Descrição e Coleta de Amostras em Campo

A escolha da área de pesquisa foi feita por Bueno (2001), Bueno (2009) e Nascimento et al. (2004) que estudaram o processo de podzolização dos solos lateríticos na bacia do Rio Negro. Através das imagens de satélites Landsat e Ikonos, os primeiros autores selecionaram a bacia do Rio Curicuriari como uma área representativa dos Espodossolos Hidromórficos bem desenvolvidos do alto Rio Negro (sítio Timbira). Para representar os Espodossolos fracamente desenvolvidos e menos incididos pela rede de drenagem, Nascimento et al. (2004) escolheram a bacia do Rio Jaú, a jusante do Rio Negro (sítio Jaú). O levantamento pedológico para reconhecimento da diferenciação vertical e lateral dos solos foi realizado pelos autores segundo o método de Boulet et al. (1982, 1984), conhecido como “Análise Estrutural da Cobertura Pedológica”. Tal método permite identificar não apenas as sucessões verticais observadas nos perfis, como também as organizações laterais das coberturas de solos. Dessa forma, levantamentos topográficos foram feitos com auxílio de clinômetros, balizas, altímetros seguidos de tradagens nas principais rupturas de declividade, que tiveram como objetivo encontrar as transições entre os solos. A partir disso, esboçaram-se topossequências, trincheiras foram abertas, perfis descritos e amostras coletadas para análises laboratoriais. Assim, as mesmas topossequências e amostras estudadas por Bueno (2009) e Nascimento et al. (2004) foram também utilizadas para estudar a dinâmica do mercúrio na bacia do Rio Negro (Figuras 5.2 e 5.3).

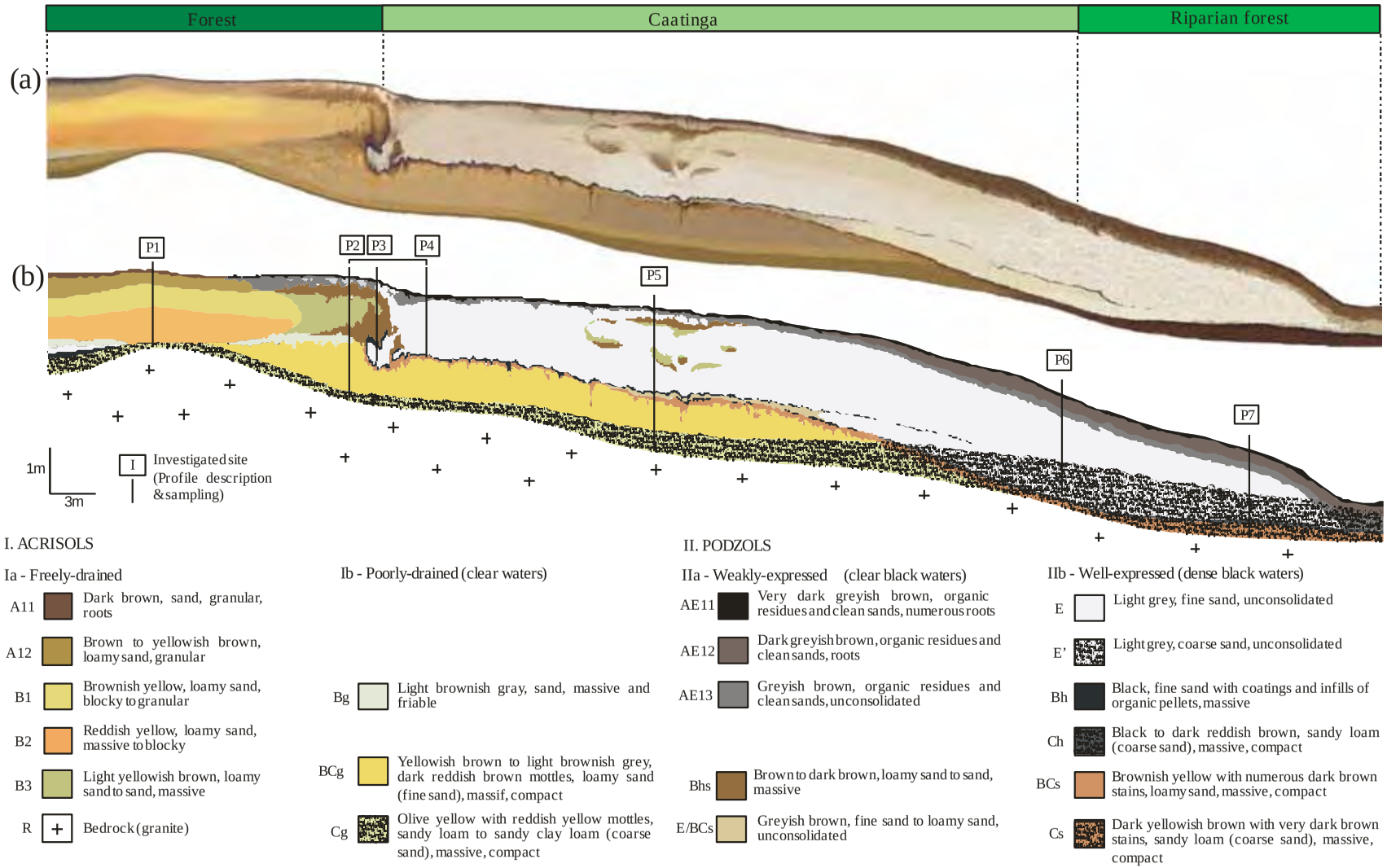


***Figura 5.2**: Seqüência de solos estudados na bacia do Rio Curicuriari, alto Rio Negro. Sítio denominado Timbira, com representação dos perfis descritos e amostrados (BUENO, 2009).*

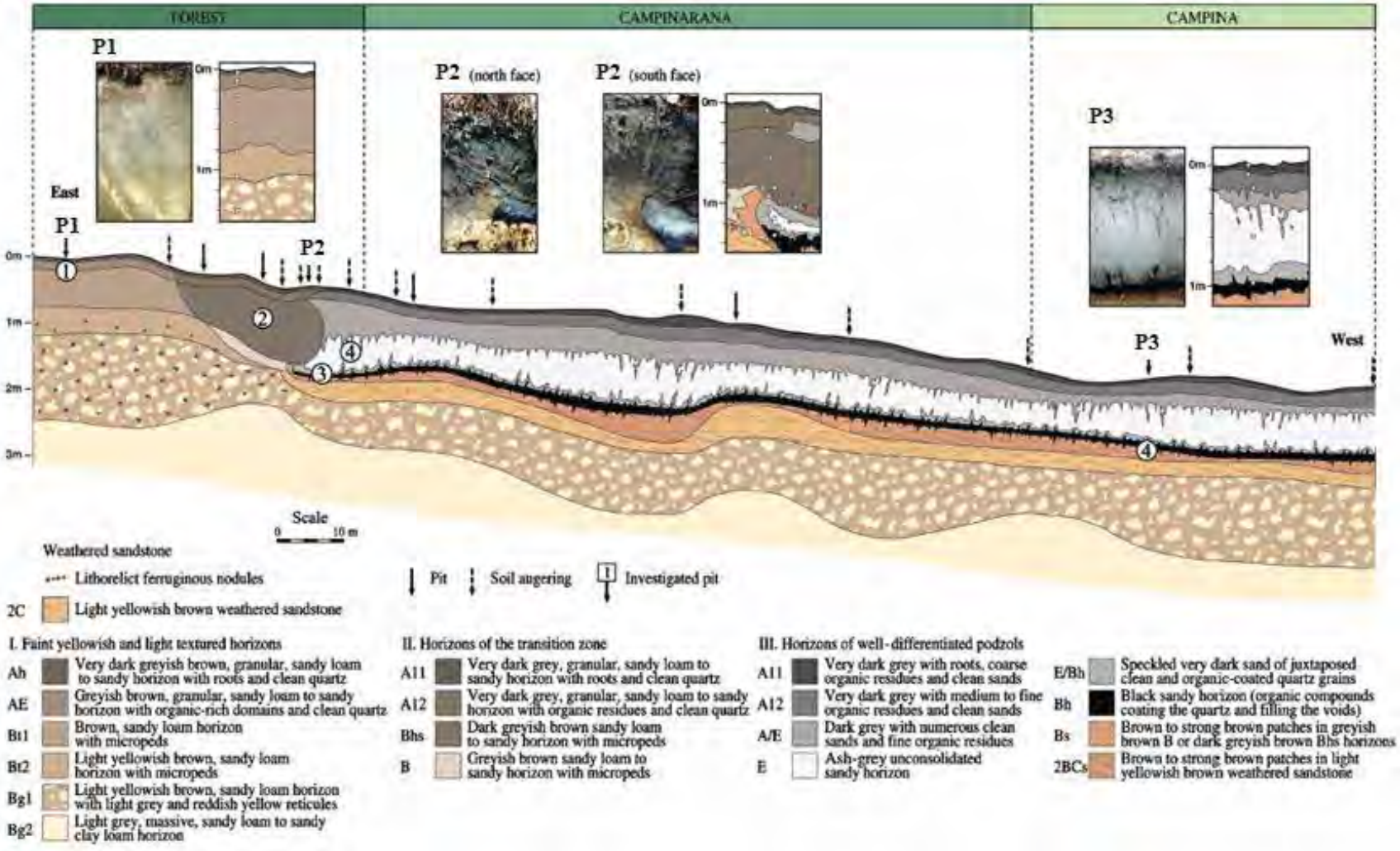


Figura 5.3*: Seqüência de solos estudados na região do Jaú, com representação das tradagens e dos perfis descritos e amostrados (NASCIMENTO et al., 2004).*

5.3.2. Análises Físicas e Químicas do Solo

Os dados de química total (Zr), granulometria, pH e carbono orgânico foram obtidos por Bueno (2009) e Nascimento et al. (2004). As amostras foram secas ao ar e tamisadas a 2 mm. A granulometria foi determinada pelo método da pipeta. O pH foi medido em água. O carbono orgânico foi determinado pelo "Carmograph LECO CHN analyser". A quantificação do Zr foi realizada no Actlabs Ltd (Canadá) em amostras moídas e tamisadas a 150-mesh (106 μm). A qualidade da matéria orgânica foi obtida por espectroscopia de *RMN*-13C por Bardy et al. (2008) e foi feita somente para o perfil 2 (P2) da topossequência Jaú, pois representa a frente de podzolização.

As análises químicas por dissolução seletiva foram feitas de acordo com os métodos de Mehra e Jackson (1960) para CDB (citrato-ditionito-bicabornato) - determinação do conteúdo de óxidos de Fe bem cristalizados (Ald e Fed). O conteúdo de Fe e Al pobremente cristalizado foi estimado pelo método oxalato (Alo e Feo) e o de Fe e Al orgânicos pelo método de pirofosfato (Alp e Fep) (BLAKEMORE et al., 1981). As extrações em CDB e Oxalato foram feitas em todas as amostras. As extrações de pirofosfato foram realizadas somente nos horizontes orgânicos e ou espódico (A, Bh, Bs, Bhs). Os extratos foram separados dos resíduos por centrifugação e analisados para o Fe através da espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) e para o alumínio pelo ICP (Plasma Indutivamente Acoplado).

A química total e o balanço de massa (BRIMHALL et al., 1991; CHADWICK et al., 1990) foram usados para avaliar o relativo ganho ou perda do Hg em relação ao material de origem. Esse cálculo requer a seleção de um elemento químico, considerado como imóvel durante o processo de intemperismo. Na área de estudo, o elemento usado como invariante (sufixo *i*), para avaliar a mobilidade do Hg (sufixo *j*) foi o Zr, conhecido por sua alta resistência ao intemperismo químico. O relativo ganho ou perda em mercúrio (*j*) nos perfis estudados foi determinado pelo fator do balanço de massa segundo a seguinte equação (Chadwick et al., 1990):

$$\tau_{j,w} = \frac{C_{j,w} / C_{i,w}}{C_{j,p} / C_{i,p}} - 1$$

Essa equação corresponde à taxa de concentração do elemento químico que se deseja avaliar (*j*) em relação ao elemento químico invariante (*i*) em um material intemperizado considerado (*w*) comparado ao conteúdo desses mesmos elementos no material de origem (*p*), menos 1. A concentração desses elementos no material de origem (*p*) é uma referência e, então, assimilado a uma constante. O fator do balanço de massa menor que 1 refere-se à perda do elemento químico avaliado (*j*), enquanto o fator de balanço de massa superior a 1 revela ganho desse mesmo elemento.

5.3.3. Quantificação e Qualificação do Mercúrio

5.3.3.1. Mercúrio na Fração Total do Solo (HgT)

A dosagem do mercúrio total foi realizada pelo aparelho AMA 254 (Automatic Mercury Analyser) que se baseia no princípio de absorção atômica. Esse aparelho é utilizado para dosar concentrações fracas de mercúrio de amostras sólidas e líquidas (limite de detecção: 0,01 ng g^{-1}) e não necessita, como em outros tipos de dosagem, de pré-tratamento das amostras.

Assim, para analisar o mercúrio na fração total do solo (HgT) no aparelho AMA 254, as amostras foram moídas ao tamanho inferior a 100 μm, inclusive as amostras de granito coletadas na área de pesquisa. Em seguida cada amostra foi pesada a aproximadamente 200 mg, colocada em um porta-amostra de níquel e introduzida no aparelho. A análise consiste em uma mineralização a seco onde a amostra é levada a 550^0C e todo o produto da decomposição é transportado via um fluxo de oxigênio num tudo catalítico onde o mercúrio é transformado a Hg^0 elementar e amalgamado. O Hg amalgamado é reaquecido a 450^0C e então quantificado por espectroscopia de absorção atômica. A concentração do material referência standard utilizado não passou dos limites estabelecidos pelo fabricante (0,091 μg g^{-1} ± 0,008 μg g^{-1}).

Além da quantificação do mercúrio na fração total do solo (HgT), optou-se também por quantificá-lo nas frações mais finas, inferiores a 50 μm (Hg < 50 μm), pois resultados de autores como Roulet et al. (1998a) e Do Valle et al. (2005) mostraram concentrações muito maiores de Hg nessas últimas frações do que nas primeiras. Dessa forma, para analisar o mercúrio nas frações inferiores a 50 μm, seguiu-se o mesmo procedimento que o da

quantificação do mercúrio na fração total, porém, procedeu-se a tamisação do solo a seco na peneira de malha 50 μm. Assim, o solo que passou por essa malha foi recuperado e o Hg medido através do aparelho AMA 254.

5.3.3.2. Mercúrio Potencialmente Móvel e Tóxico (Biodisponível)

Para a quantificação do mercúrio potencialmente móvel e tóxico, selecionou-se amostras de maior representatividade quantitativa de Hg do sítio Timbira. Para o sítio Jaú, esse tipo de análise foi realizado em todas as amostras. A partir dai utilizou-se o protocolo estabelecido por Han et al. (2003) que propuseram um método de extração dessas espécies de Hg das matrizes de solos e sedimentos utilizando a solução ácida etanol. A extração e quantificação dessas espécies são particularmente interessantes, pois esta fração de mercúrio é potencialmente mobilizada pela atividade microbiana e susceptível de ser metilada, tornando-se tóxica no ambiente (HARRIS-HELLAL, 2008).

Assim, tomando-se como base a proposta adotada por Han et al. (2003), os seguintes procedimentos foram feitos para extrair o mercúrio potencialmente móvel e tóxico: inicialmente, uma solução de 2% HCl e 10% de etanol foi preparada em água destilada. Um grama de solo foi pesado em tubo de centrífuga de 10 ml. Em seguida, foram adicionados 2,5ml de solução de extração ao tubo. A amostra e a solução foram bem misturadas durante 2 minutos por um vortex e colocadas em uma incubadora a 60 ^{0}C, procedimento que foi repetido por mais uma vez. Após isso, foi sonificada por 7 minutos a 60 ^{0}C. Uma centrifugação a 4500 RPM durante 10 minutos foi utilizada para separar o sobrenadante da matriz do solo. O sobrenadante foi então retirado e filtrado (filtro PTFE) e o resíduo vortexado e centrifugado com 2,5 ml de solução de extração. Esse procedimento seguiu-se por mais duas vezes: uma, adicionando novamente 2,5 ml de solução de extração no resíduo e a outra, adicionando-se água destilada. Dessa maneira, a solução final totalizou 10 ml e continha o mercúrio potencialmente móvel e tóxico. Após isto, a solução foi analisada pelo aparelho AMA 254 e o mercúrio potencialmente móvel e tóxico quantificado.

5.3.3.3. Análise por Termodessorção e Quantificação do Metilmercúrio (MetilHg)

A análise do Hg por termodessorção foi realizada no Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se do aparato estabelecido por Windmoller et al. (1996), que consiste na técnica de termodessorção acoplada à absorção atômica (TDAAS). Através desse aparato, amostras representativas de HgT dos horizontes B de cada perfil do sítio Timbira foram pesadas, conforme o tipo de horizonte e quantidade de HgT, e submetidas ao aquecimento, a uma razão de 33ºC/min até cerca de 550ºC, em um forno constituído de um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr. Durante o aquecimento, um fluxo de nitrogênio passa constantemente pela amostra, funcionando como gás de arraste, levando o Hg para a cela de detecção de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica. A partir da temperatura em que o mercúrio é liberado e detectado pelo espectrofotômetro, foi possível obter as curvas de termodessorção. Essas curvas representam diferentes espécies e estados de valência do Hg (DO VALLE et al, 2005).

A quantificação do metilmercúrio foi realizada no Laboratório de Toxicologia – Setor de Mercúrio do Instituto Evandro Chagas (IEC - SAMAM). O metilmercúrio foi obtido através da extração com ditizona e análises por CG-ECD - Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons. A análise foi realizada tendo como material de referência certificada o metilmercúrio em sedimentos (RTC), com valor médio de referência de 0,010 ug/g, intervalo de confiança de 0,097 a 0,291 ug/g, valor médio encontrado de 0.012 ug/g.

5.4. Resultados

Dois grupos de horizontes se diferenciam e estão diretamente associados à dinâmica do Hg ao longo das duas topossequências: o saprolito denso e compacto (horizontes C, CB e BC), e o solum (horizontes A, AE, B e E) com menos de 2 metros de espessura. De acordo como Bueno (2009) esses horizontes podem ser caracterizados e agrupados em: (1) os de drenagem livre, que correspondem aos A e B lateríticos. São areno-argilosos e apresentam cores que variam entre 7.5YR6/8 a 10YR6/6; (2) aqueles marcados pela hidromorfia - Bg, BCg e Cg -

no topo e no meio das topossequências, de textura franco arenosa a areno-argilosa e cor predominante 2.5Y6/6, e (3) horizontes eluviais AE e E, assim como os iluviais Bs, Bhs, Bh, BCh e BCs dos Espodossolos da meia e baixa posição das topossequências (Figuras 5.2 e 5.3).

Os Espodossolos desenvolveram-se, então, a expensas dos horizontes A, B e Bg dos solos lateríticos areno – argilosos de montante (Acrissolos), originando os horizontes AE, E, Bh, Bhs e Bs da parte jusante. A transição entre esses solos é denominada "frente de podzolização", que ocorre no perfil 2 (P2) do sítio Jaú e perfis 3 e 4 (P3 e P4) do sítio Timbira.

5.4.1. Quantificação do Hg

Importantes diferenças foram observadas em relação à concentração do mercúrio na fração total do solo (HgT) entre os dois sítios estudados (Figuras 5.4 e 5.5). Na seqüência Jaú, nos Espodossolos Hidromórficos menos desenvolvidos, o HgT não ultrapassou os 430 ppb (Figura 5.5), concentração duas vezes menor que na Timbira, cujos valores nos Espodossolos mais desenvolvidos ultrapassaram 800 ppb de HgT (Figura 5.4).

No sítio Jaú ocorre uma concentração máxima de HgT no perfil da frente de podzolização (P2), principalmente nos horizontes Bhs e Bh, com destaque para o último (Figura 5.5 b), e depois uma perda relativa no perfil podzolizado subsequente (Figura 5.5 c), mas ainda com uma concentração relativamente alta de HgT no horizonte espódico Bh. Da mesma forma que na sequência Jaú, a Timbira possui uma elevada concentração de HgT na frente de podzolização (P3 e P4) – Figura 5.4, c, d. No entanto, nessa topossequência observa-se a remoção de praticamente todo o mercúrio do sistema laterítico – podzolizado (figura 5.4 f). Salienta-se que no último perfil amostrado (P7, Figura 5.4 g), novamente há uma grande concentração de mercúrio no horizonte BCh, com aproximadamente 400 ppb de HgT. Esse último perfil está localizado próximo ao canal de drenagem.

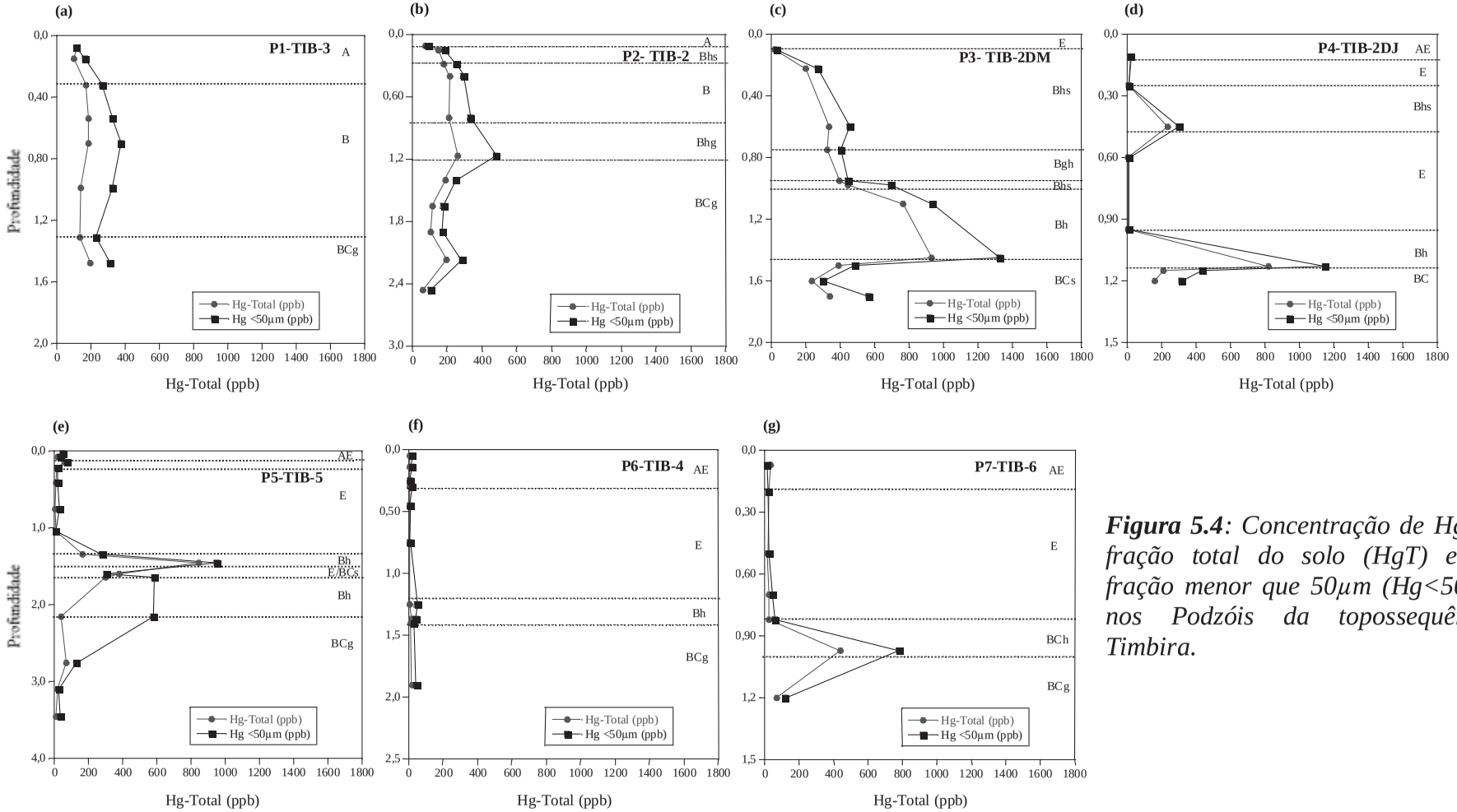


***Figura 5.4**: Concentração de Hg na fração total do solo (HgT) e na fração menor que 50µm (Hg<50µm nos Podzóis da topossequência Timbira.*

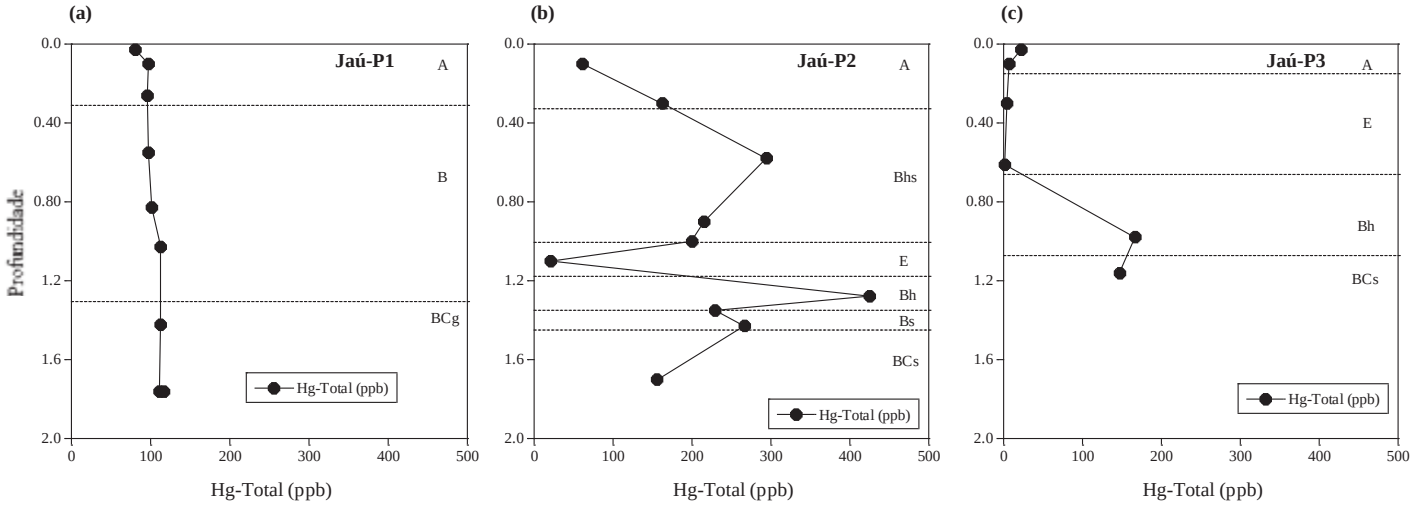


***Figura 5.5**: Concentração de mercúrio na fração total do solo (HgT) na topossequência Jaú.*

A concentração de Hg nas frações mais finas do solo (Hg < 50μm), além de ser maior que na fração total (HgT), chega a ser três vezes superior nos horizontes espódicos quando comparada aos horizontes B lateríticos de montante. Através da Figura 5.4 (c) observa-se que os horizontes Bh dos Espodossolos podem alcançar 1300 ppb de Hg nas frações inferiores a 50 μm, enquanto o horizonte B laterítico apresentado na Figura 5.4 (a) possui em torno de 300 ppb de Hg nessa mesma fração.

5.4.2. Óxidos Associados ao Hg

Os dados de alumínio e ferro extraídos em solução oxalato (Alo + Feo) apresentaram elevada correlação linear positiva com o mercúrio na fração total do solo (HgT), conforme mostrado na Figura 5.6. Nessa figura, observa-se que a concentração de HgT aumenta dos horizontes A e B lateríticos para os horizontes Bhs dos Espodossolos, cuja concentração de óxidos amorfos também aumenta, sugerindo maior afinidade do mercúrio com as superfícies mais reativas dos óxidos mal cristalizados.

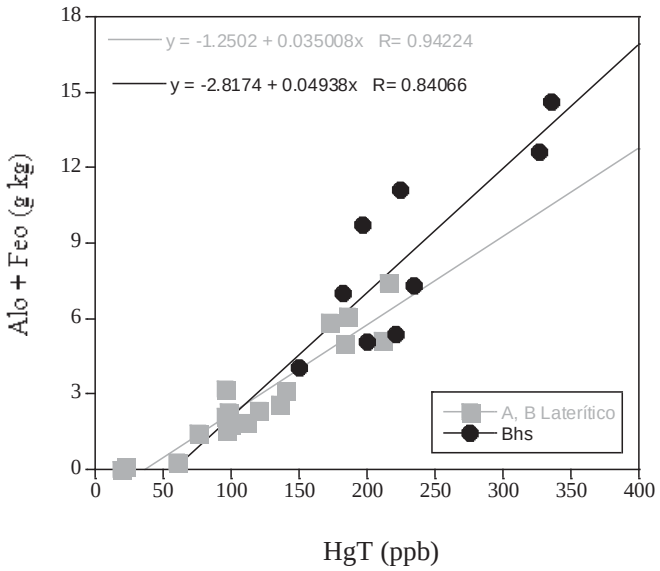


***Figura 5.6**: Correlação linear entre alumínio oxalato (Alo) e mercúrio na fração total do solo (HgT) em relação aos horizontes A e B lateríticos e Bhs dos sítios estudados.*

No sítio Timbira, o alumínio ligado à fração orgânica (Al extraído em solução pirofosfato de sódio - Alp) também possui elevada afinidade com o Hg < 50 µm nos horizontes Bhs (Figura 5.7 a), o que reforça a associação estabelecida entre o Hg com as superfícies mais reativas dos óxidos de alumínio amorfos desses horizontes. No entanto, nos horizontes Bh foi o ferro complexado à matéria orgânica (Fep) que apresentou melhor correlação positiva com o Hg < 50 µm, porém com concentrações muito menores que as do Alp dos horizontes Bhs, conforme mostrado nas Figuras 5.7 a e b. Importante salientar que observou-se uma alta correlação linear negativa (R= 0.97 - gráfico não apresentado) entre Alp e HgT nos horizontes Bh, o que reforça a afinidade do Fep e não do Alp com o Hg nesse horizonte.

Na topossequência Jaú há uma correlação logarítmica positiva entre Alp e HgT (Figura 5.8 a). Em contrapartida, a correlação entre Fep e HgT é negativa (Figura 5.8 b). Além disso, a quantidade de Alp é muito superior que a do Fep (Figura 5.8 a e b). Isso aponta para um aumento na quantidade dos óxidos de alumínio ligados à matéria orgânia na direção do perfil com maiores quantidades de mercúrio na fração total, que corresponde àquele localizado na transição solos lateríticos – Espodossolos (frente de podzolização – P2). Salienta-se que enquanto o Alp aumenta aproximadamente de 1.0 g/kg dos horizontes B lateríticos para 5.0 - 11.2 g/kg nos horizontes Bhs da frente de podzolização, a quantidade de Fep sofre diminuição

de 0.8 g/kg para até 0.4 – 0.2 g/kg entre esses horizontes. Nos horizontes Bh, o Fep diminui de aproximadamente 0.7 g/kg para 0.1 e o Alp tem um pequeno aumento de 1.0 g/kg para 1.4 g/kg em direção ao perfil da frente de podzolização (P2). No perfil de jusante (P3) os valores de Fep são nulos e os de Alp têm decréscimo de 1.4 g/kg para 0.3 g/kg no horizonte Bh, indicando não apenas perdas de óxidos de ferro ligados à matéria orgânica e associados ao Hg, mas também de alúmino, embora com menor intensidade.

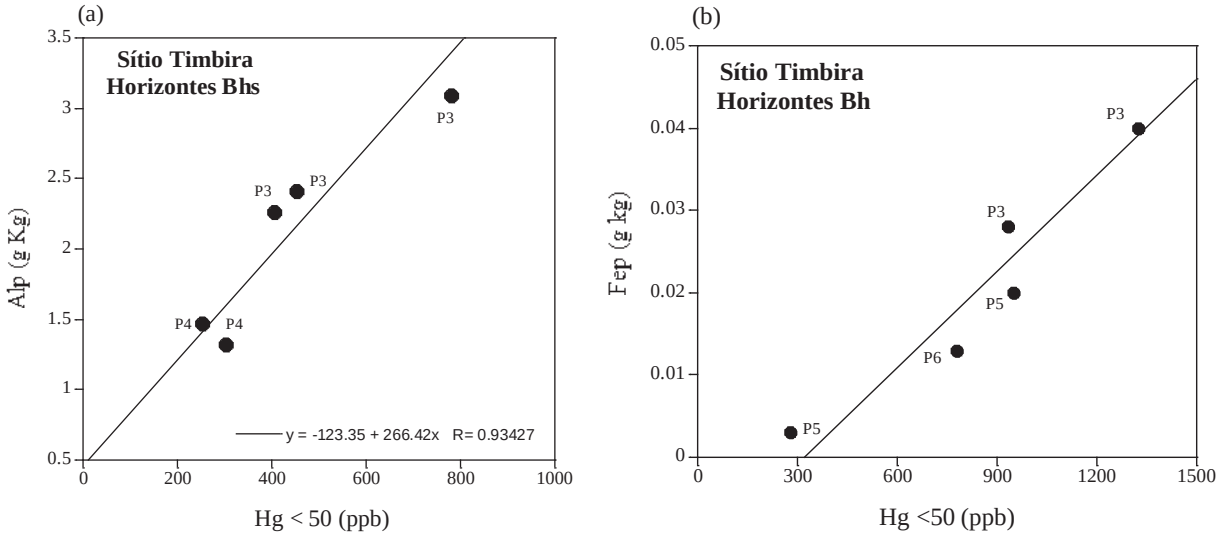


***Figura 5.7**: Correlações lineares entre Fep e HgT para os horizontes Bhs (a) e Fep x Hg para os horizontes Bh (b), na topossequência Timbira.*

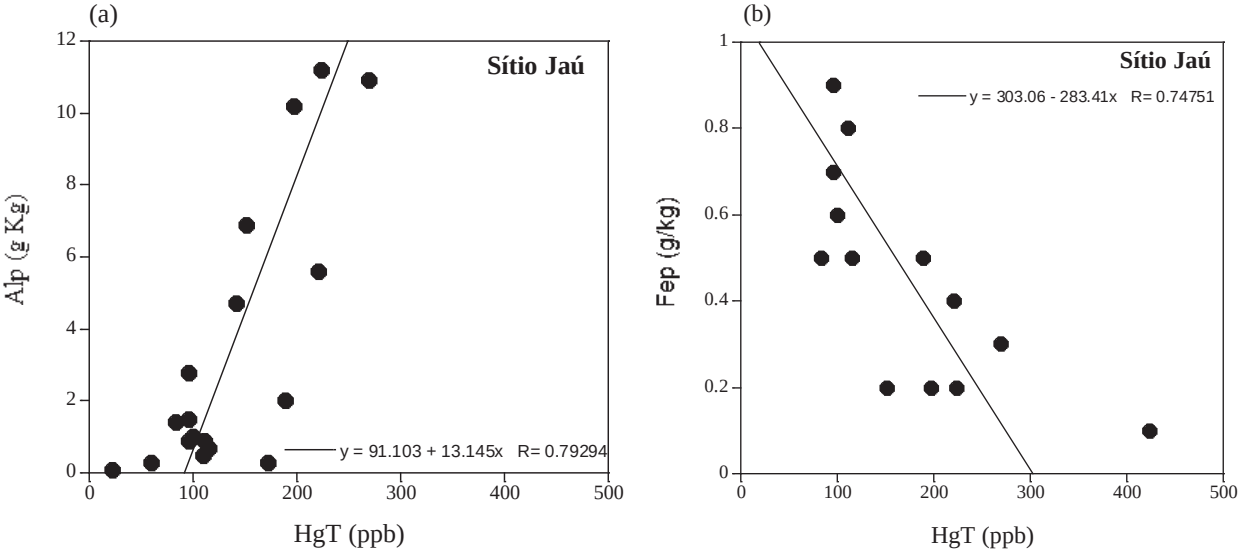


***Figura 5.8**: Correlações logarítmicas entre Alp (a), Fep (b) e HgT no sítio Jaú.*

5. 4.3. Afinidades entre Hg, pH e Carbono Orgânico

Nos horizontes espódicos, há uma tendência de maior concentração de mercúrio com a diminuição do pH até valores 3.9 (Figura 5.9). Através dessa figura, observa-se que a concentração de HgT e Hg<50 µm aumenta na direção dos horizontes Bhs e Bh, principalmente nos últimos, que possuem os menores valores de pH. No entanto, nesses horizontes, quando o pH diminui muito, nos perfis de jusante das topossequências, há também uma diminuição significativa do mercúrio que chega a 165 ppb de HgT no horizonte Bh do perfil 5 da topossequência Timbira (pH 3.6) e a 160 ppb de HgT no horizonte Bh do perfil 3 da topossequência Jaú (pH 3.8) (dados não inseridos nos gráficos), indicando, assim, que condições muito baixas de pH podem provocar dessorção do mercúrio nos Espodossolos. Em relação ao carbono orgânico, parece haver maior afinidade desse componente com Hg nos horizontes Bhs (Figura 5.10), pois não foram observadas correlações entre o C-orgânico e mercúrio nos horizontes Bh.

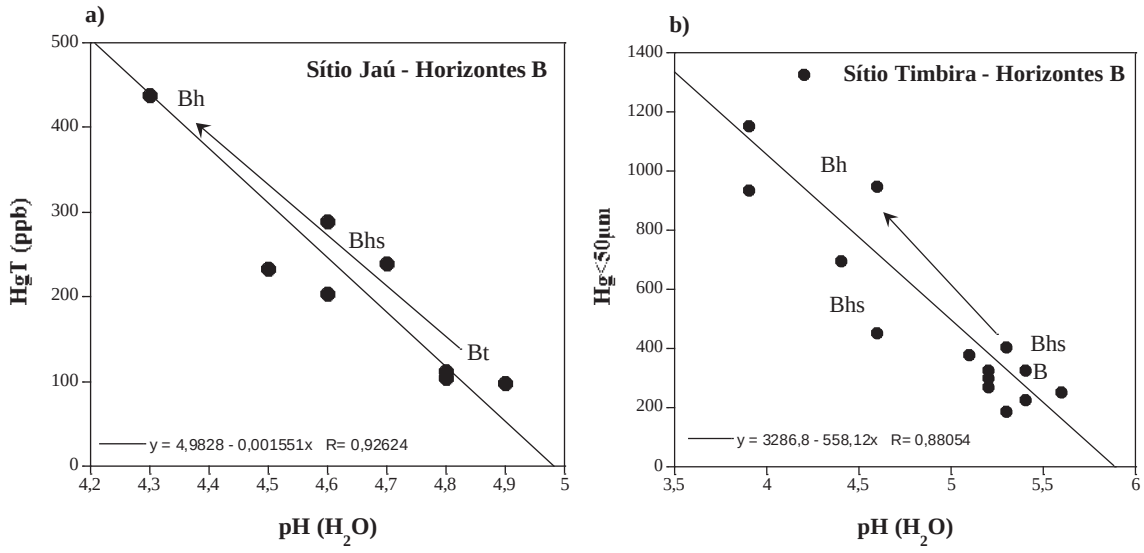


***Figura 5.9**: Correlação linear entre Hg e pH (H_2O) em relação aos horizontes B das topossequências Jaú (a) e Timbira (b) - exceção dos horizontes Bh do Perfil 3 (P3) do Jaú e Perfil 5 (P5) do Timbira.*

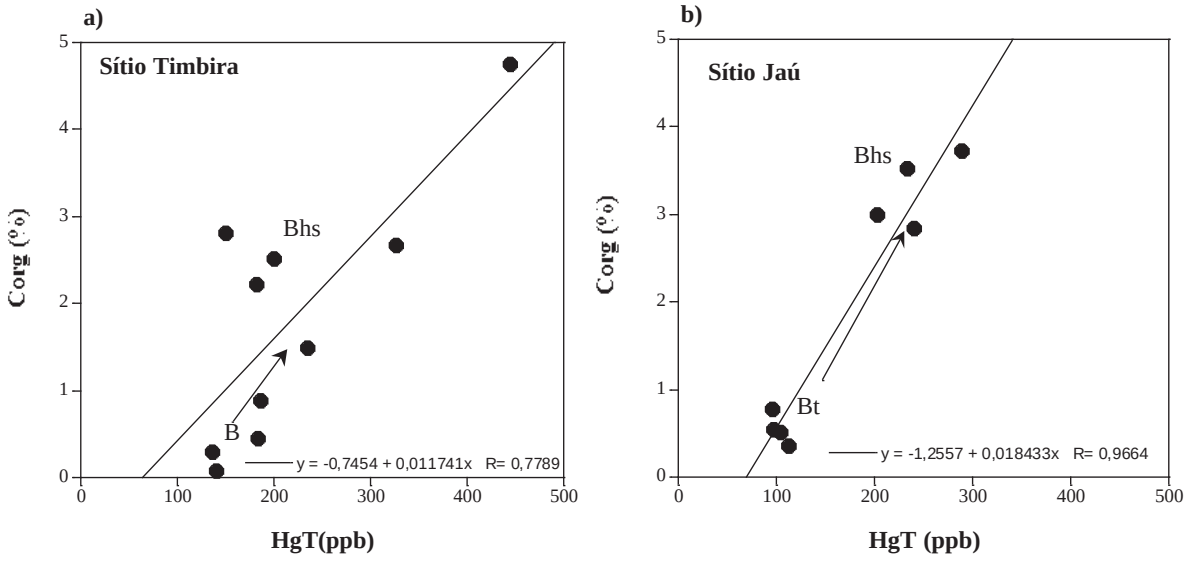


Figura 5.10*: Correlação linear entre carbono orgânico (Corg.) e mercúrio na fração total do solo (HgT) nas topossequências Timbira (a) e Jaú (b).*

5.4.4. Balanço de Massa e Mercúrio Potencialmente Móvel e Tóxico

O HgT mensurado nas amostras da rocha granítica do sítio Timbira apresentou valores muito baixos (2,44 a 10,02 ppb de Hg). Essa quantidade não explica as altas concentrações de Hg que se observaram ao longo da topossequência estudada, cujos valores alcançaram até 1400 ppb nas frações mais finas dos horizontes espódicos. Dessa forma, resultados do fator do balanço de massa, calculado para os perfis do sítio Timbira, mostram um elevado ganho de mercúrio, nos horizontes espódicos, essencialmente nos Bh, que podem, assim, estar fortemente associados ao processo de concentração provocado pela podzolização dos solos lateríticos dessa topossequência (Figura 5.11).

Através da Figura 5.11, observa-se que os solos lateríticos de montante (Figura 5.11 a e b) e os Espodossolos mais de jusante (f) do sítio Timbira são os que possuem os menores ganhos em Hg e também a menor variação quantitativa vertical do mercúrio, enquanto os perfis da frente de podzolização e os que estão imediatamente após essa transição laterítica - podzolizada (Figura 5.11 c, d, e) são os que têm maior ganho. Percebe-se, através dessas figuras, que os horizontes Bh possuem ganhos muito superiores de Hg que os Bhs.

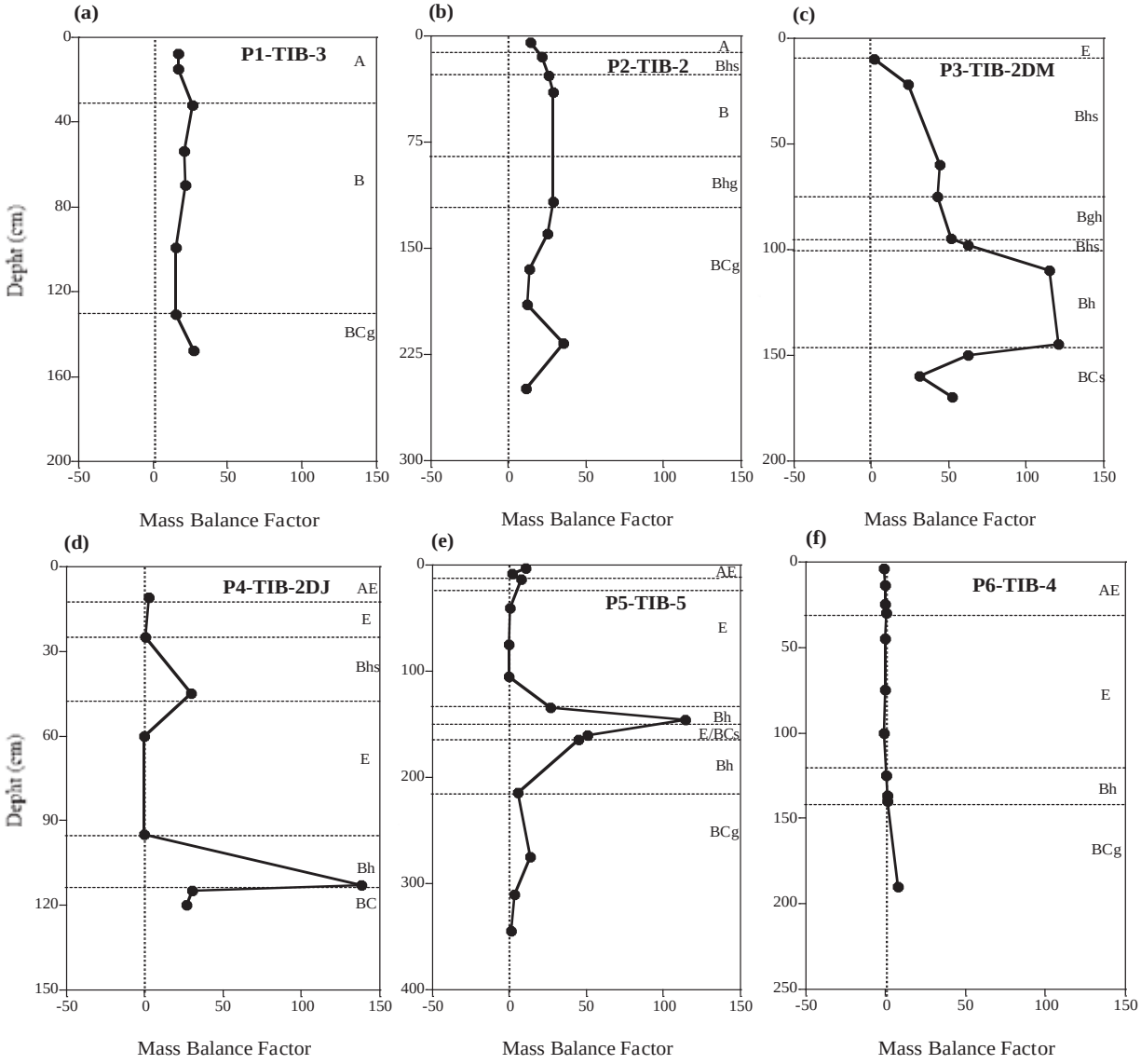


Figura 5.11: Resultados do cálculo do fator do balanço de massa para o Hg com o Zr como principal invariante na topossequência Timbira.

Ao mesmo tempo, apesar de terem menores ganhos de mercúrio, os solos lateríticos de montante são os que apresentam a maior percentagem de mercúrio potencialmente móvel e tóxico (biodisponível), conforme pode ser observado na Figura 5.12 (horizontes B e BC de P1). Seguindo em direção à frente de podzolização (P3 e P4), essa tendência se reverte: o Hg potencialmente móvel e tóxico diminui nos horizontes B espódicos, podendo ser reduzido drasticamente a 2% do mercúrio total nos horizontes Bh, justamente aqueles que possuem os maiores ganhos de HgT (Figura 5.12). Dessa forma, o processo que levou à concentração de mercúrio nos horizontes Bh foi também o responsável pela significativa diminuição de Hg

biodisponível nos perfis de transição solos lateríticos – Espodossolos (frente de podzolização).

Nos perfis da frente de podzolização (P3 e P4), o mercúrio potencialmente móvel e tóxico aumenta em direção aos horizontes do solum-alterita (BCs). Porém, essa tendência não é a mesma em relação ao perfil pós frente de podzolização (P5), cuja biodisponibilidade permanece maior no horizonte saprolítico - hidromórfico, mas também aumenta nos horizontes Bh (Figura 5.12). A topossequência Jaú também apresenta uma tendência parecida com a da Timbira, ou seja, os horizontes do perfil laterítico possuem o mercúrio potencialmente móvel e tóxico em quantidades maiores que os horizontes espódicos da frente de podzolização (Figura 5.13). No entanto nos horizontes Bh dos Espodossolos de jusante, o Hg potencialmente móvel e tóxico ainda permanece em pequenas quantidades, predominando o semi-móvel e imóvel.

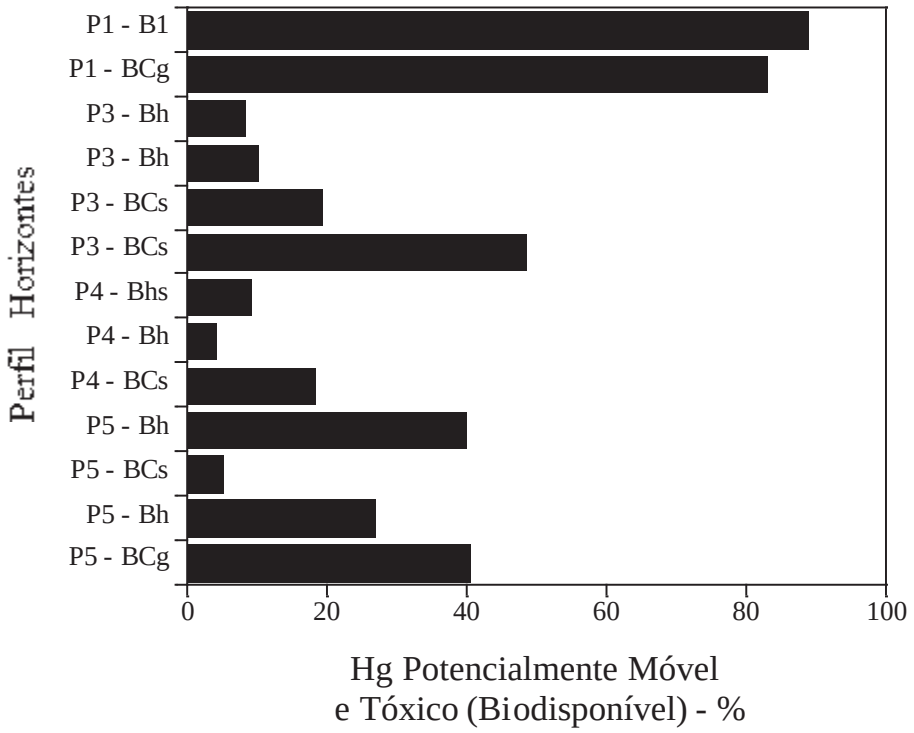
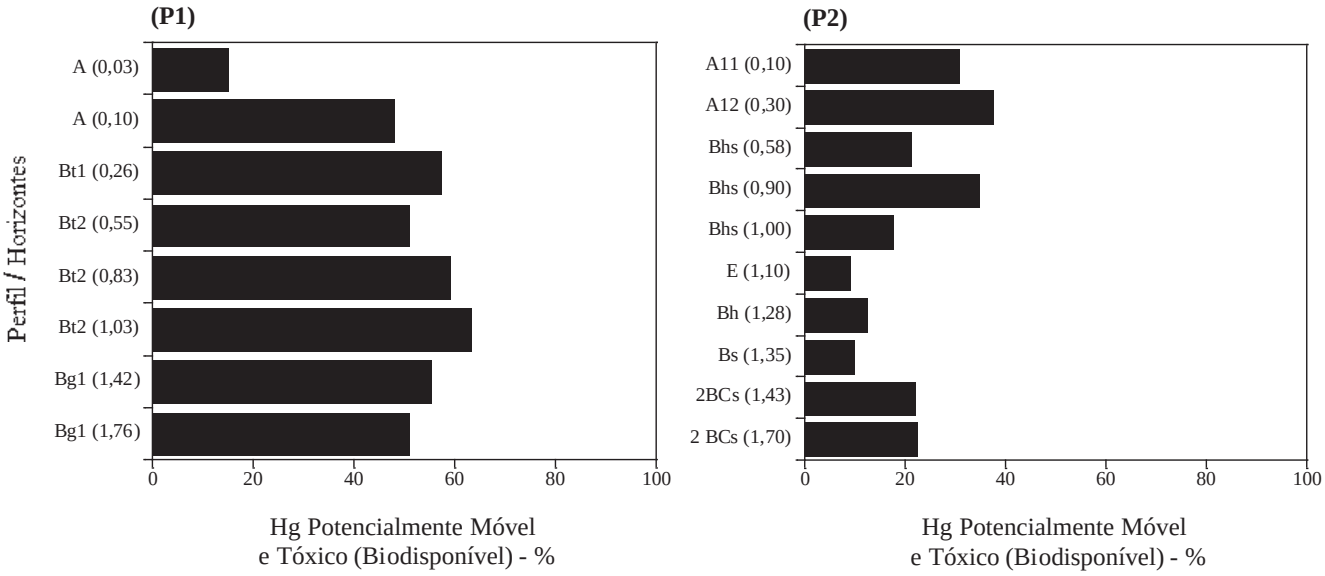


Figura 5.12*: Percentagem de mercúrio potencialmente móvel e tóxico nos principais horizontes da sequência Timbira.*



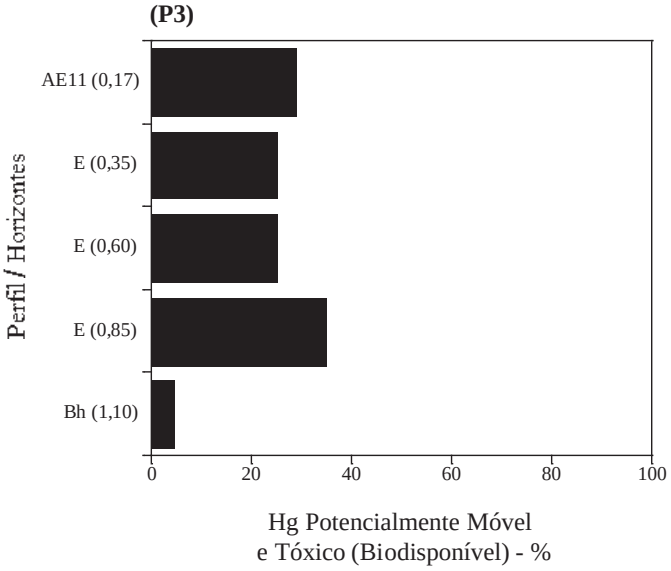


***Figura 5.13**: Hg Potencialmente Móvel e Tóxico (Biodisponível) dos perfis da topossequência Jaú: a) perfis lateríticos de montante (P1); b) perfis da Frente de Podzolização – transição solos lateríticos – Espodossolos (P2) e c) Espodossolos de Jusante (P3).*

5.4.5. Análise do Hg por Termodessorção

Os termogramas obtidos pela análise de termodessorção do Hg mostram que as curvas de absorvância situam-se entre 290 e 380 °C (Figura 5.14). Isso indica que o Hg se encontra oxidado, como íon mercúrico, na forma Hg^{2+} (WINDMOLLER et al., 1996; BIESTER et al., 2000). Os outros dois estados de valência, Hg^0 e Hg_2^{2+}, não foram detectados nessas amostras, sugerindo que todo o mercúrio analisado é de origem natural (DO VALLE et al. 2005). Diferentemente do que ocorre nos Latossolos, nos horizontes espódicos dos Espodossolos as curvas de termodessorção possuem picos de absorvância maiores e são mais estreitas.

Salienta-se que o Hg do horizonte Bh do perfil 5 (P5) foi liberado numa temperatura inferior ao do horizonte Bh do Espodossolo da frente de podzolização (P3). Isso é um indicativo de que a força de ligação do Hg com os constituintes do solo no horizonte espódico de P5 é menor do que aquela da frente de podzolização, o que pode provocar maior liberação do mercúrio. Essa constatação é condizente com os dados de Hg potencialmente móvel e tóxico, cuja quantidade foi maior nos horizontes Bh dos perfis de jusante, indicando maior mobilidade ou biodisponibilidade do mercúrio e, assim, menor força de ligação do Hg com os constituintes pedológicos nesses perfis do que nos da frente de podzolização.

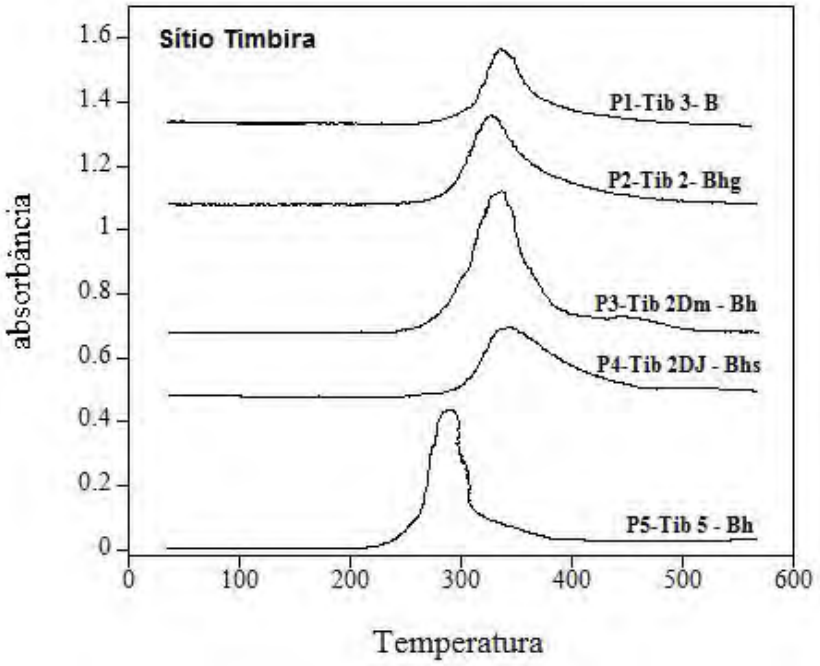


Figura 5.14: *Termogramas da análise de liberação termal do Hg dos horizontes B representativos de HgT dos perfis P1 a P5 da Topossequência Timbira.*

5.4.6. Metilmercúrio (MetilHg)

Em relação ao metilmercúrio, observou-se que a maior percentagem dessa espécie de Hg encontra-se no horizonte laterítico de montante (P1) com 38,8% (Figura 5.15 a). Essa percentagem diminui nos horizontes espódicos Bhs (15 a 19%) e apresenta queda ainda maior nos horizontes Bh, que chegam a possuir somente 5,3 a 2,7% do metilHg. É importante salientar que a percentagem de metilHg ao longo das sequências de solos tem um

comportamto semelhante ao do pH, conforme pode ser observado na Figura 5.15 b. Dessa forma, observa-se uma diminuição do metilHg com a diminuição do pH, contrariamente ao que se verificou com o HgT.

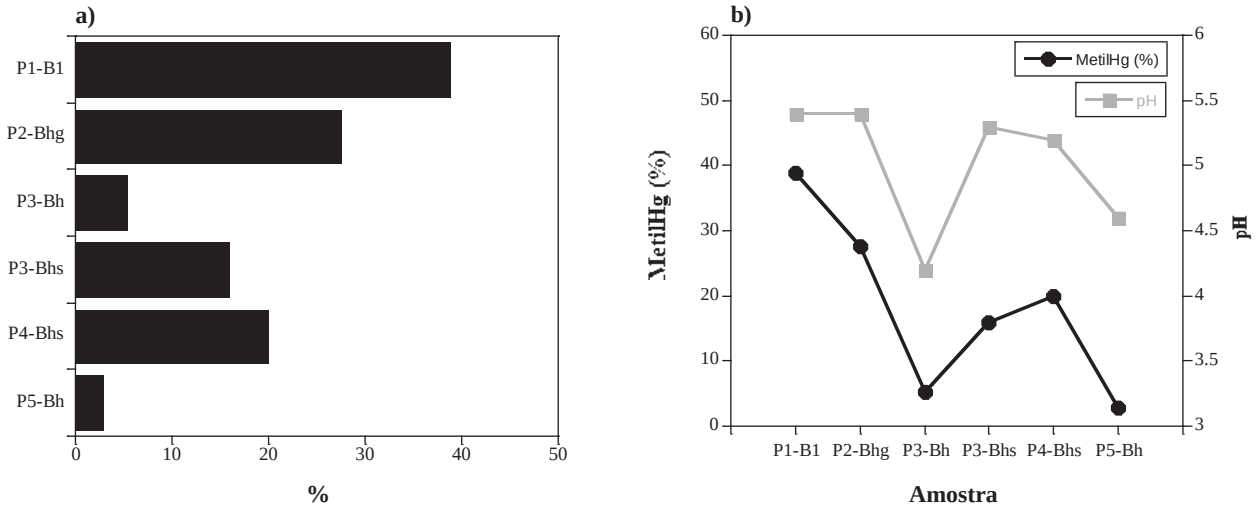


Figura 5.15*: Percentagem de metilHg em horizontes representativos de HgT dos perfis P1 a P5 da topossequência Timbira (a). Comportamento do metlHg em relação ao pH na topossequência Timbira (b).*

5.4.7. Espectros RMN 13C da Matéria Orgânica

A figura 5.16 mostra a qualidade da matéria orgânica por espectroscopia de *RMN*-13C nos horizontes do perfil da frente lateral de podzolização (P2) da topossequência Jaú. A principal diferença observada neste perfil foi que os horizontes Bh são caracterizados por unidades aromáticas da matéria orgânica; nos Bhs e BCs encontram-se substâncias de húmus fino, com predomínio de grupos ricos em oxigênio, especialmente ácidos carboxílicos, e nos horizontes A predominam as unidades alifáticas, que são consistentes com a abundância de plantas remanescentes. Essas diferenças podem ajudar a entender as altas concentrações de Hg nos horizontes Bh dos Espodossolos.

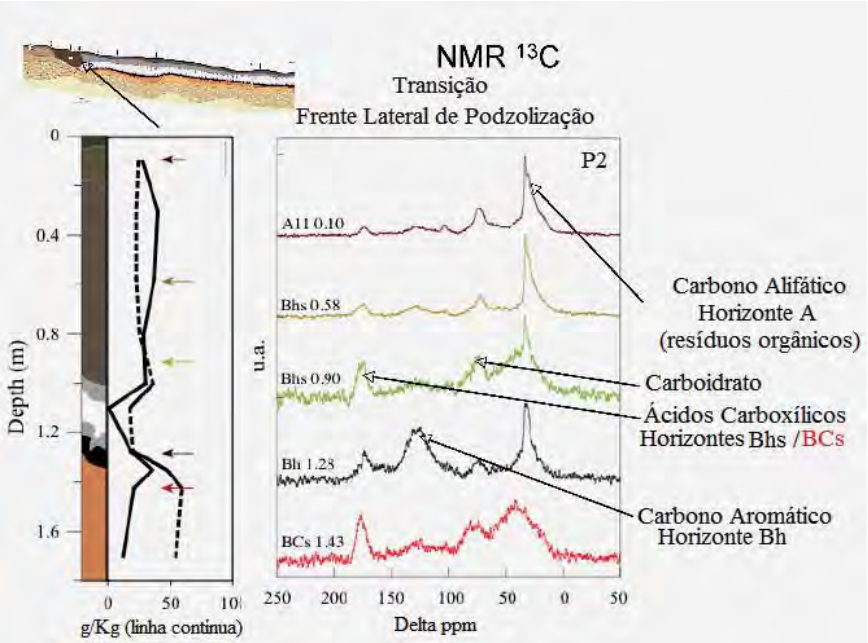


Figura 5.16: Espectros RMN ^{13}C da matéria orgânica nos horizontes eluviais (A) e iluviais (Bhs, BCs e Bh) da frente de podzolização (P2) da topossequência Jaú (Bardy et al., 2008).

5.5. Discussão

Os dados apresentados e associados às pesquisas sobre a gênese e dinâmica dos Espodossolos nas topossequências Timbira e Jaú (NASCIMENTO et al., 2004; BARDY et al., 2007; BARDY et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2008; FRITSCH et al., 2009 e BUENO, 2009) permitiram identificar três etapas da dinâmica do mercúrio em sistemas de solos lateríticos – podzolizados. A primeira corresponde a uma concentração inicial de Hg (II) nos horizontes B lateríticos dos solos de montante, empobrecidos em frações finas. A segunda é marcada pela alta concentração do Hg (II) em horizontes espódicos, numa fase de formação de complexos orgânicos e elevada redução percentual de metilmercúrio. A última etapa é caracterizada pela exportação final de todas as formas de mercúrio dos Espodossolos.

Pré-concentração de Hg (II), maior percentagem de metilmercúrio (metilHg) e Hg biodisponível nos solos lateríticos

Os perfis de montante das topossequências representam solos lateríticos empobrecidos em argila+silte. Tal empobrecimento está associado a uma produção inical de ácidos orgânicos e à dissolução dos minerais de argila (NASCIMENTO et al., 2004). Apesar de estarem em pequena quantidade, esses ácidos podem ser também responsáveis pela mobilização, ainda que de forma incipiente, do mercúrio nos perfis lateríticos, conforme pode ser visto pelo pequeno gradiente de Hg que se formou entre os horizontes A e B dos perfis 1 e 2 do sítio Timbira. Assim, com o aumento da percentagem de areia, o mercúrio passa a se movimentar no interior dos perfis e a se concentrar preferencialmente nos horizontes B lateríticos e nas frações mais finas do solo (< 50 μm), onde encontra os minerais com os quais possui maior afinidade (principalmente óxidos amorfos).

O mercúrio que se concentra nos horizontes B lateríticos empobrecidos está no estado Hg (II) e grande percentagem dele está propensa à metilação, pois se encontra predominantemente na forma potencialmente móvel e tóxica (biodisponível). Esse parece ser um dos motivos que explicam a maior percentagem de metilHg nos solos lateríticos, pois o Hg biodisponível facilita a atuação dos organismos metiladores. No entanto, é necessário ainda compreender quais são os fatores e mecanismos que contribuem para a metilação, assim como os agentes metiladores do mercúrio nos Latossolos.

Assim, o empobrecimento dos Latossolos pode ser considerado uma etapa de pré-concentração de Hg^{2+}, que precede uma fase posterior de concentração ainda maior desse íon nos horizontes B espódicos. Essa fase também é marcada pela maior quantidade de Hg biodisponível e metilmercúrio.

Formação dos horizontes Bhs, aumento na concentração de Hg (II) e diminuição relativa do metilmercúrio (metilHg) e mercúrio potencialmente móvel e tóxico (biodisponível)

A etapa seguinte ao do empobrecimento dos Latossolos é marcada pela formação dos horizontes Bhs, a expensas dos horizontes A e B lateríticos de montante, e pela intensificação do intemperismo dos minerais de argila (NASCIMENTO et al., 2004). Nessa fase, o pH diminui levemente e ocorre um acréscimo de carbono orgânico, acompanhado do aumento do HgT e Hg < 50 μm nos horizontes Bhs, caracterizados essencialmente, segundo Bardy et al. (2008), por grupamentos carboxílicos. Apesar de ser uma fase com maiores quantidades de material orgânico e taxas de intemperismo, que de acordo com Bisinote e Jardim (2004) favoreceriam a metilação, observa-se uma diminuição relativa do metilHg. Isso provavelmente está associado a diminuição do pH que deve provocar a mobilização e saída dessa espécie de Hg dos solos. Por outro lado, observa-se uma maior concentração do Hg na forma de íon mercúrico (Hg^{2+}) nas superficies minerais (frações inferiores a 50 μm) desses horizontes. Dessa forma, a competição entre íons, provocada pela diminuição do pH, parece favorecer a dessorção do metilmercúrio e, por outro lado, a adsorção do Hg (II), que possui uma cadeia mais longa que o primeiro.

É importante destacar que essa etapa da podzolização é conhecida pela acumulação de metais, principalmente Al, associados à matéria orgânica (BUENO, 2009). Por isso, grande quantidade de complexos organo-metálicos é produzida nos horizontes B dos perfis de transição (frente de podzolização – P2 no Jaú e P3 e P4 na Timbira), como pode ser observado pela maior quantidade de Alp nos horizontes Bhs. De fato, é reconhecido que nos Latossolos empobrecidos e des-ferrificados, o alumínio, proveniente da dissolução da goethita aluminosa, gibisita e caolinita, migra no perfil e se acumula na forma de complexos formando os horizontes espódicos Bhs (NASCIMENTO et al. 2004; BARDY et al., 2007). Isso explica a forte correlação do Hg (II) com o Alp nesses horizontes que, juntos, devem formar complexos organo-mercúricos e aluminosos. Assim, com a intensificação da produção dos ácidos orgânicos, o mercúrio migra no perfil, e em seguida deve ser seqüestrado nas superfícies dos óxidos de Al amorfos dos horizontes Bhs, próximos da superfície, formando os primeiros complexos organo-mercúricos na frente de podzolização.

Salienta-se que uma vez complexado, o Hg torna-se menos susceptível à metilação, pois para que esse processo ocorra, é necessário que uma quantidade expressiva de mercúrio não esteja complexada (CHOI et al., 1994). Essa menor propenção à metilação pode ser comprovada pela menor quantidade de Hg potencialmente móvel e tóxico nos horizontes Bhs. Dessa forma, além da diminuição relativa de metilmercúrio nesses horizontes, ocorre uma diminuição do mercúrio biodisponível para a atuação dos organismos metiladores.

Com a evolução do processo de podzolização e, então, gênese dos horizontes eluviais (E), os complexos organo-metálicos pré-existentes nos horizontes Bhs, principalmente Alp, são liberados e migram através dos horizontes arenosos e altamente permeáveis - E (NASCIMENTO et al., 2004). Possivelmente, o Hg também complexado migra e, juntamente com o Al, se acumula em maiores profundidades, nos macro-poros menos permeáveis do saprolito, formando o que Nascimento et al. (2004) denominam de uma segunda geração de horizontes espódicos - Bs e 2BCs. Assim, a dinâmica do mercúrio está muito associada à gênese dos horizontes Bs e Bhs e, por conseguinte, do Al amorfo. Por isso, esses dois elementos possuem uma boa correlação positiva nesses horizontes.

Formação dos horizontes Bh, significativa perda de metilmercúrio e elevada concentração de Hg (II) e complexos metálicos

Devido à alta permeabilidade dos horizontes eluviais (E), uma descarga preferencial de água passa a atuar nesse horizonte, entre o seu limite inferior mais compacto (saprolito C) e o superior (horizontes A e Bhs) – (Nascimento et al., 2004). Segundo esses autores, a flutuação desse lençol promove a ampliação dos horizontes (E) e está associada ao transporte vertical de partículas orgânicas finamente granuladas que originam, em maiores profundidades, os horizontes Bh, caracterizados, essencialmente, por grupamentos aromáticos da matéria orgânica (BARDY et al, 2008). Essas partículas devem carregar o mercúrio no perfil pedológico, uma vez que os horizontes Bh formados possuem a maior concentração de Hg (II) dos solos estudados.

Diferentemente dos horizontes Bhs e Bs, que concentram especialmente Al e componentes orgânicos de caráter fúlvico, os Bh são conhecidos por acumularem, não somente os

complexos de Al, mas também os férricos e substâncias orgânicas de caráter húmico (BARDY et al., 2007; BARDY et al., 2008; FRITSCH et al., 2009). De fato, o Hg apresentou alta correlação positiva com o ferro associado à matéria orgânica (Fep) nos horizontes Bh, principalmente nos Espodossolos incididos pela rede de drenagem (sítio Timbira). Pesquisas indicam que o ferro fortemente complexado na estrutura das substâncias orgânicas pode ser um potencial recurso de oxidação do mercúrio (STRUYK e SPOSITO, 2001). Isso também pode explicar a maior concentração de Hg, principalmente nas frações mais finas dos horizontes Bh, nos solos pesquisados.

A quantidade significativamente menor de Hg biodisponível (potencialmente móvel e tóxico) nos horizontes espódicos, principalmente Bh, é um indicativo de que o mercúrio está mais complexado à matéria orgânica nesses horizontes, da mesma forma que o alumínio e o ferro (Alp e Fep) estão. Concomitantemente à diminuição do Hg biodisponível, ocorre também drástica diminuição do metilmercúrio nesses horizontes e isso acontece principalmente nos Bh que chegam a ter apenas 2,7% dessa espécie de Hg. É importante ressaltar que o metilmercúrio encontra-se em proporções um pouco maiores no Bhs e Bs, pois nesses horizontes o pH é superior ao do horizonte Bh.

Nos Espodossolos hidromórficos do sítio Jaú, a correlação entre Fep e Hg é negativa e a do Alp e Hg é sempre positiva. Além disso, a quantidade de Alp é muito superior ao do Fep, o que coloca o Al como o cátion mais importante na quelação com a matéria orgânica, como já demonstrado por Fritsch et al. (2009). A correlação negativa entre Fep e Hg nesses Espodossolos está possivelmente associada ao estado redox desses solos. Nascimento et al. (2008) afirmaram que condições de redução em solos podzolizados inibem a formação de complexos orgânicos de Fe; com isso, a maioria do Fe liberado da dissolução dos óxidos de Fe é exportada para os rios na forma de Fe^{2+}. Dessa forma, a correlação negativa observada pode ser explicada pelo caráter hidromórfico dos solos do Jaú. Outro importante dado que contribui para tal afirmação é o domínio dos horizontes Bhs sobre os Bh nos Espodossolos do Jaú, revelando, assim, a predominância dos complexos de alumínio sobre os de ferro nessa topossequência e, portanto, maior correlação entre Hg e Alp. A menor concentração de HgT nos Espodossolos do Jaú, em comparação aos do Timbira, pode também ser devido ao predomínio dos horizontes Bhs, uma vez que esses concentram menos mercúrio que os horizontes Bh.

Exportação final do mercúrio nos Espodossolos

A partir da frente de podzolização, em direção aos Espodossolos de jusante, a quantidade de Hg diminui. Nos Espodossolos do sítio Timbira, praticamente todo Hg é perdido do sistema pedológico, como pode se visto através do perfil 6 (P6). O último perfil (P7), volta a ter valores elevados de Hg no horizonte espódico, possivelmente em razão da sua maior proximidade com o canal de drenagem, e, por conseguinte, contribuição mercúrica fluvial. No Espodossolo de jusante do sítio Jaú ocorre uma diminuição do Hg no horizonte espódico, no entanto não se verificam perdas praticamente totais como observado na topossequência do sítio Timbira.

As diferenças topográficas entre os dois sítios de estudo podem explicar a maior perda do mercúrio na topossequência Timbira se comparada ao Jaú. Os Espodossolos de jusante da topossequência Timbira estão localizados em superfícies mais convexas e incididas pela rede de drenagem. De acordo como Bueno (2009), isso resulta em períodos de anoxia mais curtos e maior recuo do lençol freático. Os autores salientam que períodos menores de anoxia aumentam a mineralização da matéria orgânica e liberam metais ligados organicamente. Sabendo-se que a solubilidade do mercúrio aumenta em ambientes oxigenados (Schuster, 1991), o Hg, associado aos horizontes espódicos, pode ser liberado dos complexos orgânicos e sair do sistema pedológico, acompanhando a flutuação desse lençol freático. Essa maior mobilidade pode ser comprovada pela quantidade de mercúrio potencialmente móvel e tóxico (biodisponível) que aumenta nos Espodossolos de Jusante do sítio Timbira, o que não ocorre no sítio Jaú. Dessa forma, os Espodossolos mais desenvolvidos da bacia do Rio Negro são, além de grandes concentradores de mercúrio nos seus horizontes espódicos, potenciais exportadores de Hg (II) nas áreas mais incididas pelos canais de drenagem. Por outro lado, os Espodossolos menos desenvolvidos, associados às depressões de drenagem mais difusa e dispersa, possuem menores concentrações de mercúrio e liberação mais lenta desse metal no sistema de drenagem.

5.6. Conclusão

Os resultados obtidos através desse estudo indicam que os sistemas lateríticos – podzolizados da bacia do Rio Negro funcionam como concentradores e, ao mesmo tempo, exportadores de Hg (II). A dinâmica desse elemento químico no sistema pedológico é intermediada pelo processo de podzolização, responsável pela fomação dos horizontes espódicos que concentram a maior quantidade de Hg. A concentração máxima de Hg nas topossequências ocorre na frente de podzolização, enquanto os perfis podzolizados de jusante apresentam perdas, que são maiores e praticamente totais na topossequência Timbira, cujos Espodossolos de jusante encontram-se em superfícies convexas e mais incididas pela rede de drenagem.

Dos solos lateríticos para os Espodossolos, o mercúrio se concentra na forma de Hg (II), enquanto o metilHg apresenta diminuição relativa. Esse processo pode estar relacionado a competição entre íons provocada pela diminuição do pH que favorece a adsorção preferencial do mercúrio na forma de Hg^{2+}, de cadeia mais longa, enquanto o metilmercúrio, caracterizado por uma cadeia mais curta, tende a sair do sistema pedológico. A concentração preferencial do Hg (II) também parece estar associada aos óxidos amorfos nos horizontes Bhs, principalmente alumínio, e ao ferro associado à matéria orgânica nos horizontes Bh.

A grande afinidade observada entre o Hg e o horizonte Bh sugere que os óxidos de ferro complexados, em conjunto com grupamentos aromáticos da matéria orgânica, podem ser fundamentais para explicar a elevada concentração de Hg (II) nesse horizonte. Assim, é de fundamental importância que sejam realizadas pesquisas que tenham como objetivo caracterizar a matéria orgânica e os óxidos de ferro específicos dos horizontes Bh e associá-los ao Hg e suas respectivas espécies. Deve-se também aprofundar no entendimento da maior quantidade de metilmercúrio nos solos lateríticos e sua drástica redução nos horizontes Bh dos Espodossolos, dinâmica que sugere uma forte associação dessa espécie de Hg com o comportamento do pH.

Dessa forma, essa pesquisa apontou que os horizontes Bh são os maiores concentradores de mercúrio dos sistemas lateríticos-podzolizados e os Espodossolos altamente exportadores de todas as formas de mercúrio, inclusive o metilHg, que é a espécie de maior interesse ambiental. Isso mostra a importância de preservação desses sistemas pedológicos que, uma

vez degradados, podem provocar elevada concentração de Hg nos sistemas hídricos amazônicos.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada Pela FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processo Nº 1996/1447-1) e INSU (Institut National des Sciences de l'Univers) através da "Ecosphère Continentale" projeto "Podzolisation des latérites du haut bassin amazonien: impacts environnementaux sur le milieu physique, biologique et sur les exportations de matières (matières organiques et métaux)". Pelo projeto Projeto CAPES/COFECUB Nº483/05/07 (Podzolização das lateritas da alta bacia amazônica: Estudos dos mecanismos e dos fatores controladores da dinâmica evolutiva dos Espodossolos, das exportações de matéria nas cabeceiras da bacia do Rio Negro e dos depósitos de caolins associados) e FAPESP processo 2009/17000-8 (Origem e Dinâmica do Mercúrio em Sistemas de Transformação Latossolo Podzol na Bacia do Rio Negro, Amazonas).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amostragem criteriosa dos solos em topossequências, aliada às análises qualitativas e quantitativas do mercúrio, foi determinante para a compreensão da dinâmica de concentração e transformação desse elemento químico em sistemas de transformação Latossolos – Espodossolos. Assim, uma importante contribuição desse trabalho foi mostrar que os Latossolos em vias de empobrecimento em elementos finos representam uma etapa de pré-concentração mercúrica, e que a gênese dos Espodossolos, a partir dessas coberturas lateríticas empobrecidas, é responsável pela elevada concentração de Hg encontrada nos horizontes espódicos (Bhs e Bh).

Nos horizontes Bhs observou-se significativo aumento de Hg (II). No entanto, foram os Bh que apresentaram as maiores concentrações desse íon mercúrico. A característica aromática da matéria orgânica, associada aos complexos de ferro nesse último horizonte, podem ser os principais responsáveis por essa alta concentração. Outra alteração observada ao longo das sequências pedológicas foi na quantidade de mercúrio potencialmente móvel e tóxico. Durante o processo de empobrecimento dos Latossolos, essa fração de mercúrio aumenta e isso significa aumento do Hg biodisponível. Quando os solos lateríticos empobrecidos em frações finas dão lugar aos Espodossolos, o mercúrio potencialmente móvel e tóxico diminui significativamente, principalmente nos horizontes Bh. Essa foi outra contribuição desse estudo: nos horizontes espódicos o Hg (II) deve estar muito mais complexado e pouco disponível para a atuação dos organismos metiladores.

Em relação ao mercúrio tóxico, aquele de maior interesse ambiental, essa pesquisa apontou uma diminuição relativa do metilmercúrio ao longo da sequência de perfis lateríticos em fase de empobrecimento em finos. Essa diminuição é ainda maior nos Espodossolos, nos horizontes Bhs e, principalmente, nos Bh, caracterizados, essencialmente, pelos complexos de Al e Fe, respectivamente. Isso significa que durante essa fase de complexação de metais, enquanto o Hg^{2+} forma complexos e se concentra nos horizontes Bhs e Bh, o metilmercúrio, de cadeia mais curta, sofre perdas relativas. De qualquer forma, esses dados indicaram que o processo de podzolização atuante nas coberturas latossólicas da Bacia do Rio Negro é o responsável pela diminuição de metilmercúrio nos solos.

Assim, sabendo-se que os horizontes Bhs e, principalmente, os Bh são os maiores concentradores de Hg (II) e, ao mesmo tempo, são os horizontes de maior queda percentual de metilmercúrio, sugere-se que estudos futuros devam caracterizar a matéria orgânica desses horizontes espódicos, bem como seus constituintes mineralógicos, e associá-las às espécies de mercúrio, a fim de confirmar as tendências observadas nesse estudo.

Necessário também a realização de pesquisas para solidificação de outra tendência observada: os Latossolos são as coberturas pedológicas com a maior quantidade de metilmercúrio e durante seu processo de empobrecimento em frações finas, essa espécie de Hg diminui relativamente e concomitantemente à diminuição do pH. É preciso entender os processos, mecanismos e condições propícias à formação de metilmercúrio nos Latossolos, e após sua perda relativa nas coberturas pedológicas, qual seria sua tendência? Se dirigir à rede de drenagem, se desmetilar?

Dessa forma, uma possível degradação da vegetação onde se encontram essas coberturas pedológicas (sistemas de transformação Latossolos – Espodossolos), principalmente na frente de podzolização, oferece grande risco ao ambiente e à saúde das populações ribeirinhas, pois pode elevar sobremaneira a carga de sedimentos no sistema de drenagem e, com isso, aumentar o conteúdo de mercúrio nos rios e igarapés da bacia do Rio Negro, devendo-se, portanto, estar atento ao uso e manejo dessas formações pedológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLARD, T. H.; PONTHIEU, M. A.; WEBER, T. I.; FILIZOLA, N; GUYOT, J-L; BENEDETTI, M. Nature and properties of suspended solids in the Amazon Basin. **Soc. géol. France**, v. 173, p. 67-75, 2002.

ALLARD, T.; MENGUY, N.; SALOMON, J.; CALLIGARO, T; WEBER, T; CALAS, G; BENEDETTI, M. F. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil)1. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 14, p. 3079-3094. doi: 10.1016/j.gca.2004.01.014, 2004.

ANDERSON, A. The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. In: J. Nriagu; **Elsevier/North-Holland Biomedical Press**. p.79-112. Netherlands, 1979.

ARTAXO, P.; CAMPOS, R. C.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmos. Environ.**, v. 34, p. 4085-4096, 2000.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do Mercúrio**. p.272. São Carlos, SP: Rima, Intertox: São Carlos, SP, 2003.

BALAN, E.; ALLARD, T.; FRITSCH, E.; SÉLO, M.; FALGUÈRES, C.; FALGUÈRES, C.; CHABAUX, F.; PIERRET, M. C.; CALAS, G. Formation and evolution of lateritic profiles in the middle Amazon basin: Insights from radiation-induced defects in kaolinite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 9, p. 2193-2204. doi: 10.1016/j.gca.2004.10.028, 2005.

BARDY, M.; BONHOMME, C.; FRITSCH, E.; MAQUEt, J.; HAJJAR, R.; ALLARD, T.; DERENNE, S.; CALAS, G. Al speciation in tropical podzols of the upper Amazon Basin: A solid-state 27Al MAS and MQMAS NMR study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 13, p. 3211-3222. doi: 10.1016/j.gca.2007.04.024, 2007.

BARDY, M.; FRITSCH, E.; DERENNE, S.; ALLARD, T.; NASCIMENTO, N. R.; BUENO, G. T. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged podzols of the upper Amazon basin. **Geoderma**, v. 145, n. 3-4, p. 222-230. doi: 10.1016/j.geoderma.2008.03.008, 2008.

BERNARDES, J. A.; FERREIRA, F. P. Sociedade e Natureza. In: S. B. Cunha; A. J. Guerra; **A Questão Ambiental: Diferentes Abordagens**. p.27-38. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2003.

BIESTER, H., GOSAR, M., COVELLI, S. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia.Environ. **Sci.Technol**.34, 3330–3336, 2000.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O COMPORTAMENTO DO METILMERCÚRIO (METILHg) NO AMBIENTE. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.

BISINOTI, M. C. Biogeoquímica Aquática do Mercúrio Orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia. 183p. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado, 2005

BLAKEMORE, L.; SEARLE, P.; DALY, B. Soil Bureau Laboratory Methods: A Methods for Chemical Analysis of SoilsNew Zealand Soil. New Zealand: New Zealand Soil Bureau Scientific Report 10 A. Department of Scientific and Industrial Research, 1981.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Geochemical differences in an oxisol-spodosol toposéquence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 44, p. 29-42, 1989.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Podzols in Amazonia. **Catena**, v. 17, p. 461-475, 1990.

BRIMHALL, G.; LEWIS, C.; FORD, C.; BRATT, J.; TAYLOR, G.; WARIN, O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. **Geoderma**, v. 51, p. 51-91, 1991.

BONOTTO, D.M.; SILVEIRA, E. G. Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira River, Brazil. **Journal of South America Earth Sciences**, 15: 911-923., 2003.

BOULET, R.; CHAUVEL, A.; HUMBEL, F.X.; LUCAS. Y. Analyse structurale et cartographie en pédologie. **Cah. ORSTOM, Sér. Pédol**. v. 19, n.4, p. 309-321, 323-339, 341-351, 1982.

BOULET, R.; CHAUVEL, R.; LUCAS Y. Les systemes de transformation enpedologie. Livre Jubilaire du Cinquantenaire - **Association Française pour l'Etude du Sol, Maugein - Lachaise, Malemort**; p. 167 – 179. 1984.

BENAÏM, J.Y. AND MOUNIER, S. Metal transport by organic carbon in the Amazon Basin. *Croatica Chemica Acta*, 71 (2), 405-419. 1998.

BENEDETTI M.F., MOUNIER S., FILIZOLA N., BENAIM J., SEYLER P. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, 17, 1363-1377, 2003.

BRABO, E. S. G. Geoquímica do mercúrio na bacia do Rio Tapajós: do natural ao antropogênico. **Ananindeua; IEC**, 2010. 274 p.

BRINKMAN, R. Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process. Geoderma, 3:199-206, 1970.

BUENO, G. Origem e Evolução das Ilhas de Areia Lavada em Interflúvios e suas Relações com os Compartimentos Geomorfológicos (Bacia do Jaú-AM): Uma História de Desequilíbrios da Cobertura Pedológica.. p.124p. Rio Claro, SP: UNESP. Dissertação de Mestrado, 2001.

BUENO, G. Appauvrissement et podzolisation des latérites du bassin du Rio Negro et genèse des Podzols dans le haut bassin amazonien. p.92. Paris: Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP). Tese de Doutorado., 2009.

BURROW, N.J., COX, V.C. The effects of pH chloride concentration on mercury sorption. I. By goethite. **J. Soil Sci**., 43, 295-304, 1992.

CAMPBELL JR., K. E.; FRAILEY, C. D.; ROMERO-PITTMAN, L. The Pan-Amazonian Ucayali Peneplain, late Neogene sedimentation in Amazonia, and the birth of the modern Amazon River system. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 239, n. 1-2, p. 166-219. doi: 10.1016/j.palaeo.2006.01.020, 2006.

CHADWICK, O.; BRIMHALL, G.; HENDRICKS, D. From a black to a grey box: a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, p. 369-390., 1990.

CHOI, S.C.; CHASE, T.J. & BARTHA, R. Enzymatic catalysis of mercury methylation by Desulfovibrio desulfuricans LS. **Applied Environmental Microbiology**, 60: 1342-1346, 1994

COMPEAU, G.; BARTHA, R. Methylation and Demethylation of Mercury Under Controlled Redox , pH , and Salinity Conditionst. **Microbiology**, v. 48, n. 6, p. 1203-1207, 1984.

CPRM / CIAMA-AM. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Amazonas. Sistema de Informações Geográficas. Programa de Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil (N. Reis). p.180. Manaus: CPRM / CIAMA-AM, 2006.

DO VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; AUGUSTI, R.; EGREJA FILHO, F. B.; WINDMÖLLER, C. C. Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). **Chemosphere**, v. 58, n. 6, p. 779-92. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.005, 2005.

DO VALLE, C. M.; SANTANA, G. P.; WINDMÖLLER, C. C. Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 11, p. 1966-75. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.001, 2006.

DOLBEC, J.; FRÉRY, N. **Consommation de Poisson et Exposition au Méthylmercure dês populations Amazoniennes**. In: J. Carmouze; M. Lucotte; B. Alain; Le Mercure en amazonie: Rôle de L`Homme et de L`Environnement, Risques Sanitaires. 1 ed., p.321-346. Paris: IRD, 2001.

DUBROEUCQ, D.; VOLKOFF, B.; P., F. Les couvertures pédologiques à Podzols du Bassin du Haut Rio Negro. **Étude et Gestion des Sols**, v. 6, p. 131-153., 1999.

DUBROEUCQ, D.; VOLKOFF, P.; FAURE, B. Podzols du Bassin du Haut Rio Negro. **Étude et Gestion des Sols**, v. 6, p. 131-153, 1998.

FADINI, P. S.; JARDIM, W. F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? **The Science of the total environment**, v. 275, n. 1-3, p. 71-82. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11482405, 2001.

FANNING, D.; FANNING, M. **Soil, morphology, genesis and classification.**. New York ed., p.395 p. John Wiley & Sons, New York, 1989.

FRITSCH, E.; ALLARD, T.; BENEDETTI, M.; BARDY, M.; NASCIMENTO, N.R.; LI, Y.; CALAS, G.. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 7, p. 1813-1825. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.gca.2009.01.008, 2009.

FRITSCH, E.; CHEVALLIER, P.; JANEAU, J. Le fonctionnement hydrodynamique du bas de versant. In : Structure et fonctionnement hydro-pédologique d'un bassin versant de savane humide. Booro Borotou. In: **Collection "Etudes et Thèses", ORSTOM**. p.185-206., 1990a.

FRITSCH, E.; HERBILLON, A. J.; JEANROY, E.; PILLON, P. Variations minéralogiques et structurales accompagnant le passage "sols rouges - sols jaunes" dans un bassin versant caractéristique de la zone de contact forêt-savane de l'Afrique occidentale (Booro-Borotou, Côte d'Ivoire). **Sci. Géol. Bul**, v. 42, p. 65-89, 1989.

FRITSCH, E.; MONTES-LAUAR, C.; BOULET, R.; MELFI, A.J.; BALAN, E.; MAGAT, P. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus , Brazil. **European Journal of Soil Science**, v. 53, n. June, p. 203-217, 2002.

FRITSCH, E.; MORIN, G.; BEDIDI, A.; BONNIN, D.; BALAN, E.; CAQUINEAU, S.; CALAS, G. Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 5, p. 575-588. doi: 10.1111/j.1365-2389.2005.00693.x, 2005.

FRITSCH, E.; VALENTIN, C.; MOREL, P.; LEBLOND, P. La couverture pédologique : interactions avec les roches, le modelé et les formes de dégradation superficielles. In : Structure et fonctionnement hydro-pédologique d'un bassin versant de savane humide. Booro Borotou. In: **Collection "Etudes et Thèses", ORSTOM**. p.31-57, 1990b.

GABRIEL, M. C.; WILLIAMSON, D. G. Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. **Environmental Geochemistry and Health,** v. 26, p. 421–434, 2004.

GRIMALDI, C.; GRIMALDI, M.; GUEDRON, S. Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. **Science of the Total Environment**, v. 401, p. 121-129, 2008.

GUEDRON, S.; GRANGEON, S.; LANSON, B.; GRIMALDI, M. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. **Geoderma**, v. 153, n. 3-4, p. 331-346. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.geoderma.2009.08.017, 2009.

GUIMARÃES, J.R.D., FOSTIER, A.H., FORTI, M.C., MELFI, J.A., KEHRIG, H., MAURO, J.B., MALM, O., KRUG, J.F. Mercury in Human and Environmental samples from two lakes in Amapá , Brazilian Amazon. **Ambio** 28, 296-301, 1999.

HACON, S., ARTAXO, P., GERAB, F., YAMASOE, M.A., CALIXTO, R., CONTI, L.F., LACERDA, D. Atmospheric mercury and trace elements in the region of Alta Floresta in the Amazon basin. **Water Air and Soil Pollution** 80 (1-4), 273-283, 1995.

HAN, Y.; KINGSTON, H. M.; BOYLAN, H. M.; RAHMAN, G. M. M.; SHAH, S.; RICHTER, R. C.; LINK, D. D.; BHANDARI, S. Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. **Anal Bioanal Chem**, v. 375, p. 428-436. doi: 10.1007/s00216-002-1701-4, 2003.

HARRIS-HELLAL, J. Etude des interactions entre sols - mercure - composante microbiologique en Guyane Française. Paris: Université Paris Est. Tese de Doutorado, 2008.

HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON, G. A. CAIRNS, J.; Handbook of ecotoxicology, 2 CRC Press LLC: Lewis Publisher: Boca Raton, 2003.

HYLANDER, L. D.; MEILI, M.; OLIVEIRA, L. J.; DE CASTRO E SILVA, E; GUIMARÃES, J R; ARAUJO, D M; NEVES, R. P; STACHIW, R; BARROS, A. J; SILVA, G. D. Relationship of mercury with aluminum, iron and manganese oxy-hydroxides in sediments from the Alto Pantanal, Brazil. **The Science of the total environment**, v. 260, n. 1-3, p. 97-107. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11032119, 2000.

JACKSON, T. A. Metal Metabolism in Aquatic Environments. In: W. Langston; M. Bebianno; **Chapman and Hall Publishers**. p.76–157. London: Chapman and Hall Publishers, 1998.

JARDIM, W.F., BISINOTI, M.C., FADINI, P.S. & SILVA, G.S. **Mercury Redox Chemistry in the Negro River Basin, Amazon**: The Role of Organic Matter and Solar Light. *Aquatic Geochemistry* 16, 267-278 (2009).

JONASSON, I.; BOYLE, R. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. **Can. Min. Metal**, v. 65, p. 32-39, 1972.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: Uma Revisão. **Geonomos**, v. 5, p. 17-40, 1997.

KIM, C., RYTUBA, J.J., BROWN, J.G.E. EXAFS study of mercury (II) sorption to Fe- and Al- (hydr)oxides I. Effect of pH. J. Colloid Interface Sci. 271, 1–15, 2004.

LACERDA, L.D., SALOMONS, W. Mercury in Amazonia: A Chemical Time Bomb. Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and Environment. The Netherlands, 46 pp. Lucas Y., Nahon D., Cornu S., and Eyrolle F. (1996) Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. **C.R. Acad. Sci**., *Paris*, 322 (IIa), 1-16, 1991.

LACERDA, L. Global mercury emissions from gold and silver mining. **Water Air Soil Pollut**, v. 97, p. 209-221, 1997.

LOURENÇO R.S., MONTALVÃO R.M.G. DE, PINHEIRO S. DA S., FERNANDES P.E.C.A., PEREIRA E.R., FERNANDES C.A.C., TEIXEIRA W. Geologia. In: BRASIL. **Departamento Nacional da Produção Mineral**. Projeto RADAMBRASIL. Folha SA.20-Manaus. Rio de Ja- neiro, p. 17-164 (Levantamento de Recursos Naturais, 18), 1978.

LIMA, M. I.; PIRES, J. L. Geologia da região do Alto Rio Negro – AM. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA. Anais, p.140-154. Belém: SBG, 1985.

LUCAS Y., CHAUVEL A., BOULET R., RANZANI G., SCATOLINI F. Transição latossolos-podzóis sobre a Formação Barreiras na região de Manaus, Amazônia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 8, 325-335, 1984.

LUCAS Y., BOULET R., CHAUVEL A. Intervention simultanée des phénomènes d'enfoncement vertical et de transformation latérale dans la mise en place des systèmes de sols de la zone tropicale humide. Cas des systèmes sols ferrallitiques-podzols de l'Amazonie Brésilienne. **C. R. Academie des Sciences de Paris** 306, 1395-1400, 1988

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

LUNDSTRÖM, U. The podzolization process. A review. **Geoderma**, v. 94, n. 2-4, p. 91-107, 2000.

MAFRA, A. L. Organização e pedogênese de um sistema Latossolo-Podzol na região do Alto Rio Negro, AM. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2000.

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F.; MOREL, F. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury — anthropogenic influences. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 58, p. 3191 - 3198., 1994.

MEHRA, O.; JACKSON, M. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, v. 7, p. 317-327, 1960.

MELAMED, R; VILLAS BÔAS, R. C. **Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. (Série Tecnologia Ambiental; 25).

MIERLE, G. AND INGRAM, R. The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. **Water Air Soil Pollut**., 56, 349-357, 1991.

MIRANDA, M. R.; COELHO-SOUZA, S. A.; REMY, J.; GUIMARÃES, D.; CORREIA, R. S.; OLIVEIRA, D.; Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecol. Bras**., v. 11 (2), p. 240-251, 2007.

MIRETZKY, P.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Sorption of mercury(II) in Amazon soils from column studies. **Chemosphere**, v. 60, p. 1583-1589, 2005.

MONTES, C.; LUCAS, Y.; MELFI, A.; ISHIDA, D. Systèmes sols ferrallitiques–podzols et genèse des kaolins. **Geosciences**, v. 339, n. 1, p. 50-56. doi: 10.1016/j.crte.2006.11.001, 2007.

MOREL, F.; KRAEPIEL, A.; AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 29, p. 543-566, 1998.

NASCIMENTO, N. R.; FRITSCH, E.; BUENO, G. T.; BARDY, M.; GRIMALDI, C.; MELFI, A. J. Podzolization as a deferralitization process: dynamics and chemistry of ground and surface waters in an Acrisol - Podzol sequence of the upper Amazon Basin. **European**

Journal of Soil Science, v. 59, n. 5, p. 911-924. doi: 10.1111/j.1365-2389.2008.01049.x, 2008.

NASCIMENTO, N. R.; BUENO, G. T.; FRITSCH, E.; HERBILLON, A.J.; ALLARD, T.; MELFI, A.J.; ASTOLFO, R.; BOUCHER, H. LI, Y. Podzolization as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. **European Journal of Soil Science**, v. 55, n. 3, p. 523-538. doi: 10.1111/j.1365-2389.2004.00616.x, 2004.

OLIVEIRA, S. M.; MELFI, A.; FOSTIER, A. H.; FORTI, M. C; FÁVARO, D. I. T; BOULET, R. Soils as an Important Sink for Mercury in the Amazon. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 26, p. 321-337, 2001.

PFEIFFER, W.C., LACERDA, L.D., MALM, O., SOUZA, C.M., BASTOS, W. Mercury concentrations in inland waters of goldmining areas in Rondonia, Brazil. **Science of Total Environment** 87, 233-240, 1989.

PROJETO RADAM BRASIL. Projeto Radam (or Radam Brazil), 1972-78. Levantamento de Recursos Naturais. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral, v. 1-15, p. Rio de Janeiro, Brazil, 1978.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E. J.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H; SANTOS, A.; BURBAD, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) — A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 3, p. 551-559, 2000.

ROCHA, J.; E., S. J.; ZARA, L.; ROSA, A.H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – Part II. Influence of structural features. **Talanta**, v. 61, p. 699–707, 2003.

ROULET, M.. Le Mercure: Son Cycle Biogéochimique et sa Répartition aux Échelles Planétaire et Amazonienne. In: J. P. Carmouze; M. Lucotte; A. Boudou; **Expertise Collégiale IRD**. IRD ed., p.81-120. Paris: Expertise Collégiale IRD, 2001

ROULET, M.; GRIMALDI, C. Le Mercure en Amazonie: Rôle de L`Homme et de L`Environnement, Risques Sanitaires. In: J. P. Carmouze; M. Lucotte; A. Boudou; **Expertise Collégiale IRD**. IRD ed., p.121-166. Paris: Expertise Collégiale IRD, 2001.

ROULET, M.; LUCOTTE, M. Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South América. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 80, p. 1079-1088, 1995.

ROULET, M.; LUCOTTE, M.; SAINT-AUBIN, A.; TRAN, S; RHEAULT, I; FARELLA, N. The geochemistry of mercury in central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chao formation of the lower Tapajos River valley, Para State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 223, p. 1-24, 1998a.

ROULET, M., LUCOTTE, M., CANUEL, R., RHEAULT, I., TRAN, S., DEFREITOSGOG, Y., FARELLA, N.. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajós River Basin, Brazilian Amazon1. **The Science of The Total Environment,** 213(1-3), 203-211, 1998b.

SILVA-FORSBERG, M.C., FORSBERG, B.R., ZEIDEMANN, V.K. Mercury contamination in human linked to river chemistry in the Amazon Basin. *Ambio*., 28 (6), 519-521, 1999.

SCHROEDER, W. H.; G., Y.; NIKI, H. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere. Results from a literature survey. **Air Soil Pollut**, v. 56, p. 663-666, 1991.

SCHUSTER, E. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature. **Water Air Soil Pollut**, v. 56, p. 667–680, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization.**. p.188p. Weinheim: Wiley-VCH, Weinheim., 2000.

SILVA, G. S. D., BISINOTI, M. C., FADINI, P. S., MAGARELLI, G., JARDIM, W. F., FOSTIER, A. H. **Major aspects of the mercury cycle in the Negro River Basin, Amazon**. *Journal Of The Brazilian Chemical Society* 20, 1127-1134, 2009.

SOMBROEK, W. The Amazon: Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin. In: W. Dordrecht; **Junk Publication**. p.522- 535. Boston: Junk Publication, 1984.

STEINNES, E. Heavy Metal in Soils. In: B. Alloway; **Heavy Metal in Soils, second ed. Blackie Academic and Professional**. Second ed., p.245–259. London: Blackie Academic and Professional, 1997.

STRUYK, Z., SPOSITO, G. Redox properties of standard humic acids. **Geoderma** 102, 329–346, 2001.

TIPPING, E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. **Geochim. Cosmochim**, v. Acta 45, p. 191-199, 1981.

VERGOTTI, M.; BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G. da; BASTOS, W. R.. Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do Rio Madeira (RO). **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, p. 91-100, 2009

XU, H. AND ALLARD, B. Effect of a Fulvic Acid on the Speciation and Mobility of Mercury in Aqueous Solutions. **Water, Air, and Soil Pollution**, **56**, 709-717, 1991

WINDMÖLLER, C.C., WILKEN, R.D., JARDIM, W.F. Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis. **Water Air Soil Pollut**.90, 399–416.

ZEIDEMANN, V.K. 1998. A geoquímica de mercúrio em solos da bacia do rio Negro e sua influencia no ciclo regional do mercúrio. M. Sci. Dissertation, Institute Nacional de Pesquisa da Amazônia, 1998.

ANEXOS

Tabela 1: Cor, HgT, Hg <50µm, Granulometria – Perfis Lateríticos (P1-P5) .

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	Cor	HgT	Hg <50µm	Argila	Silte	Areia F	Areia G
			m	Munsell	ppb		%			
P1	CA1-4	A11	0.04	7.5YR 3/4	80.46	190.5	9.72	17.83	33.3	39.16
	CA1-8	A11	0.08	10YR 3/6	70.59	208.17	20.2	2.72	18.71	58.37
	CA1-15	A11	0.15	7.5YR 5/6	80.66	196.46	39.4	4.53	24.45	41.62
	CA1-30	A12	0.3	7.5YR 4/6	105.5	211.53	41.19	3.77	24.2	30.85
	CA1-84	B1	0.84	5YR 4/6	106.4	203	40.03	2.5	24.09	33.39
	CA1-117	B1	1.17	7.5YR 5/8	112	219.49	41.17	2.9	22.95	32.98
	CA1-155	B2	1.55	7.5YR 5/8	110.3	211.41	44.22	3.83	24.41	27.54
	CA1-200	B2	2	2.5YR 4/8	100.6	222.55	42.57	5.04	22.35	30.04
	CA1-280	BC	2.8	10R 4/6	74.5	211.07	22.42	11.03	17.03	49.52
	CA1-360	BC	3.6	10YR 4/8	43.8	109	19.8	10.69	19.23	50.29
	CA1-400	BC	4	10YR 5/6	54.6	122.55	14.38	14.2	23.31	48.12
P2	CA2-10	A12	0.1	10YR 3/2,5	102.9	214.17	21.59	18.22	19.56	40.63
	CA2-25	A12	0.25	10YR 5/4	93.29	226.07	31.15	3.87	22.1	42.89
	CA2-55	A12	0.55	10YR6/6	111.6	213.43	40.01	6.75	20.5	32.75
	CA2-90	B1	0.9	10YR 7/7	123.2	229	42.78	2.9	22.54	31.78
	CA2-150	B2	1.5	7.5YR5/6	85.11	155.4	43.59	11.17	15.31	29.94
	CA2-200	BC	2	5YR 6/6	61.25	79.7	41.93	19	13.67	25.4
	CA2-250	BC	2.5	5YR 7/6	60.43	70.55	44.87	20.59	12.6	21.95
	CA2-300	BCg	3	10R 5/6	39.51	58.73	35.66	6.87	31.87	25.61
	CA2-400	BCg	4	10R 5/6	51.03	64.22	37.74	31.29	9.65	21.33
	CA2-470	C2g	4.7	10R 3/6	37.87	58.74	30.64	30.01	14.25	25.1
P3	CO2-7	A11	0.07	2.5Y 4/3	1,40	345.63	13.48	2.9	35.38	48.25
	CO2-15	A11	0.15	2.5Y 5/3	122.3	330	15.59	4.23	41.17	39.01
	CO2-30	A12	0.3	2.5Y 5/4	119.6	340.82	20.6	2.31	39.89	37.21
	CO2-55	B1	0.55	10YR 5.5/6	139.7	355.75	23.85	2.08	38.73	35.35
	CO2-105	B2	1.05	10YR6/6	134.3	323.86	27.17	0.93	37.22	34.68
	CO2-155	B3	1.55	7.5YR 6/6	114.7	307.76	29.73	0.66	37.11	32.51
	CO2-200	BCg	2	5YR 7/6	112	275.68	31.2	1.78	33.92	33.11
	CO2-280	BCg	2.8	2.5YR 6/6	97.98	235.07	32.59	11.86	9.42	46.13
	CO2-320	BCg	3.2	2.5YR 7/6	83.83	144.34	37.49	23.9	6.97	31.65
	CO2-370	BCg	3.7	2.5YR 5/6	76.12	94.7	36.24	33.94	7.25	22.58
	CO2-410	BCg	4.1	2.5Y 8/4	64.63	88.45	31.13	33.84	11.07	23.96
	CO2-450	BCg	4.5	2.5Y 7/8	53.67	68.42	25.69	32.71	14.59	27.01
P4	CO1-7	A11	0.07	2.5Y 4/3	64.15	311.93	4.35	1.3	37.61	56.75
	CO1-17	A11	0.17	2.5Y 4.5/3	108.2	416.42	11.09	0.55	40.72	47.65
	CO1-35	A12	0.35	2.5Y 5.5/4	127.7	455.4	12.9	3.4	35.91	47.8
	CO1-95	B1	0.95	10YR 5.5/6	182.8	615.34	16.69	1.44	35.94	45.93
	CO1-140	B2	1.4	7.5YR 5.5/6	140.1	478.43	13.46	4.9	37.53	44.11
	CO1-195	B3	1.95	7.5YR 5/6	114.7	380.6	18.34	0.64	30.29	50.73
	CO1-245	BC	2.45	7.5YR6/6	67.92	258.31	17.05	3.63	22.21	57.11
	CO1-295	BC	2.95	10YR 6/7	49.03	162.76	20.99	12.19	12.33	54.49
	CO1-345	BC	3.45	10YR 6/7	84.14	133.47	26.53	18.65	13.24	41.59
	CO1-485	BCg	4.85	10YR 8/3	31.72	75.73	24.42	27.2	14.78	33.6

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	Cor	HgT	Hg <50µm	Argila	Silte	Areia F	Areia G
			m	Munsell	ppb		%			
P5	CO3-12	A11	0.12	2.5Y5/3	141.7	413.98	8.47	0.06	65.31	26.16
	CO3-35	A12	0.35	2.5Y 5,5/4	196.1	568.93	8.54	4.85	65.01	21.61
	CO3-60	B2	0.6	2.5Y 6/4	180.8	634.87	8.98	4.89	62.32	23.81
	CO3-130	B2	1.3	10YR 6/6	204.9	610.83	9.36	4.47	64.73	21.44
	CO3-180	B3	1.8	2.5Y 7/5	113.1	383.75	11.97	2.04	65.39	20.6
	CO3-230	BC	2.3	2.5Y 7/2,5	90.69	335.61	19.12	1.13	46.45	33.31
	CO3-300	BC	3	2.5Y 8/1	38.43	136.49	13.15	5.25	41.59	40.02
	CO3-400	BC	4	2.5Y 8/1	11.85	55.05	10.66	1.94	40.12	47.28
	CO3-480	BC	4.8	2.5Y 8/1	19.84	109.42				

Tabela 2: Cor, HgT, Hg <50µm, Granulometria – Sítio Timbira - Solos Lateríticos empobrecidos em materiais finos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	Cor	HgT	Hg <50µm	Argila	Silte	Areia F	Areia G
			m	Munsell	ppb		%			
P1	Tib3-8	A11	0.08	10YR 4/3	120.1	112.59	17.89	3.34	27.43	51.35
	Tib3-15	A12	0.15	10YR 4/4	98.24	165.7	8.52	6.91	67.83	16.75
	Tib3-32	A13	0.32	10YR 6/6	172.2	265.67	8.89	7.41	74.49	9.22
	Tib3-54	B1	0.54	10YR 6/6	186.1	326.75	9.95	4.14	75.76	10.16
	Tib3-70	B1	0.7	10YR 7/8	183.8	376.45	10.48	2.83	77.02	9.67
	Tib3-99	B2	0.99	10YR 6/8	140.6	326.43	9.28	4.04	76.41	10.28
	Tib3-131	B2	1.31	7.5YR 6/8	135.8	227.57	8.14	5.37	75.84	10.65
	Tib3-148	BC2g	1.48	10YR 7/8	193.9	307.91	12.22	6	53.43	28.35
P2	Tib2-2	AE11	0.11	nd	75.64	89.35	9.53	6.63	69.81	14.03
	Tib2-15	Bhs	0.15	nd	149.92	186.49	4.85	4.62	80.99	9.55
	Tib2-28	Bhs	0.28	nd	182.16	253.13	5.41	5.24	82.15	7.2
	Tib2-40	B3	0.4	nd	215.95	296.88	5.59	6.35	80.57	7.49
	Tib2-80	B3	0.8	nd	211.58	337.37				
	Tib2-117	Bg	1.17	nd	257.93	478.88	4.06	5.79	84.07	6.08
	Tib2-140	BC1g	1.4	nd	191.72	247.9	4.58	6.87	84.99	3.56
	Tib2-165	BC1g	1.65	nd	115.71	178.22	7.74	9.06	81.05	2.15
	Tib2-190	BC1g	1.9	nd	103.08	177.47	9.95	9.07	77.93	3.06
	Tib2-217	BC2g	2.17	nd	195.47	284.68	31.71	14.82	25.15	28.32
	Tib2-246 -	BC2g	2.46	nd	60.54	105.14	17.46	20.58	23.53	38.43
P3	Tib 2DM-10	E	0.1	10YR 7/2	21.36	29	1.75	3.95	85.37	8.94
	Tib 2DM-22	Bhs	0.22	10YR 3.5/3	200	269.43	5.49	1.74	85.43	7.35
	Tib 2DM-60	Bhs	0.6	2.5YR 5/3	335.1	453.51	6.2	6.24	80.84	6.73
	Tib 2DM-75	Bhs	0.75	2.5Y 6/4	326.4	406.43	5.3	5.41	82.6	6.7
	Tib 2DM-95	Bgh	0.95	10YR6/2	394	444.38	5.78	5.62	82.23	6.38
	Tib 2DM-98	Bhs	0.98	2.5YR 6/3	444.5	695.46	7.09	6.92	80.42	5.58
	Tib 2DM-110	Bh	1.1	2,5Y6/2	764	934.71	7.76	4.77	83.3	4.17
	Tib 2DM-145	Bh	1.45	2,5YR3/4	928.4	1327	6.4	9.19	80.71	3.7
	Tib 2DM-150	BC1s	1.5	2,5Y8/4	391.6	482.59	0.52	13.66	70.34	15.48
	Tib 2DM-160	BC1s	1.6	2,5Y8/4	234.2	297.72	9.86	4.42	80.96	4.76
	Tib 2DM-170	BC1g	1.7	2,5Y8/2	341	563.33	7.27	9.37	79.44	3.93

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	Cor	HgT	Hg <50µm	Argila	Silte	Areia F	Areia G
			m	Munsell	ppb		%			
P4	Tib 2DJ-11	AE11	0.11	7.5YR 4/3	22.79	19.84	1.67	2.57	87.15	8.62
	TIB2DJ - 25	E1	0.25	10YR 6/2	11.22	11.52	0.82	21.85	69.9	7.44
	TIB2DJ-45	Bhs	0.45	10YR4/2	235	301.6	3.84	5.76	83.22	7.19
	Tib 2DJ-60	E1	0.6	7.5YR 7/1	6.24	9.15	0.57	3.3	88.43	7.71
	Tib 2DJ-95	E1	0.95	7.5YR 7/1	6.62	8.95	0.37	7.27	85.63	6.74
	Tib 2DJ-113	Bh	1.13	10YR 3/2	818.3	1151.1	1.86	8.81	82.95	6.38
	Tib 2DJ-115	BC1s	1.15	7.5YR 5/4	208.2	432.63	8.63	5.32	82.03	4.03
	Tib 2DJ-120	BC1s	1.2	10YR 6/6	160.2	316.09	7.97	6.39	79.76	5.88
P5	Tib5-3	AE11	0.03	7.5YR 3/3	51.99	50.09				
	Tib5-8	AE12	0.08	10YR 5/3	18.59	33.81	2.92	4.41	86.91	5.75
	Tib5-14	Bhs	0.14	10YR 6/2	62.19	75.43	4.16	5.26	85.37	5.21
	Tib5-22	E1	0.22	10YR 5.5/3	12.61	18.79	2.65	5.01	87.44	4.89
	Tib5-41	E1	0.41	10YR 7/2	9.82	21.4	6.02	3.86	85.63	4.5
P5	Tib5-75	E1	0.75	10YR 7/1	6.14	30.6	1.41	9.93	85.64	3.02
	Tib5-105	E1	1.05	10YR 6.5/1	8.55	12.12	1.17	8.28	89.1	1.45
	Tib5-134	Bh	1.34	10YR 4/3	165.6	277.64	8.06	13.8	77.55	0.59
	Tib5-146	Bh	1.46	10YR 4/3	843.4	949.42	9.68	8.33	81.5	0.5
	Tib5-160	BC1s	1.6	10YR 5/4	378.2	303.52				
	Tib5-165	Bh	1.65	10YR 2/1	299.7	583.12	6.11	8.2	85.41	0.27
	Tib5-215	BC1g	2.15	2.5Y 7/4	38.17	578.18				
	Tib5-275	BC1g	2.75	2.5Y 7/4	70.77	128.85	21.86	19.76	34.71	23.66
	Tib5-310	BC2g	3.1	2.5Y 7/3	17.67	22.73	8.99	17.64	37.2	36.18
	Tib5-345	BC1g	3.45	5Y 5/3	9.89	32.76	6.14	18.49	30.89	44.49
P6	Tib4-25	AE13	0.25	7,5YR 4/2	4.18	11.93	0.87	9.18	81.73	8.22
	Tib4-30	E1	0.3	10YR 7/1	6.51	18.51				
	Tib4-45	E1	0.45	10YR 7/1	5.12	8.44	4.18	4.86	81.93	9.04
	Tib4-75	E1	0.75	10YR 7/1	5.9	9.16	1.01	8.03	83.76	7.21
	Tib4-125	E2	1.25	10YR 7/1	7.45	47.51	0.29	3.27	49.38	47.07
	Tib4-137	E2/Bh	1.37	nd	12.55	39.72				
	Tib4-140	E2	1.4	10YR 7/1	10.52	31.66	3.94	6.99	43.38	45.69
	Tib4-190	E2	1.9	10YR 6/2	19.6	42.73	0.5	1.33	16.16	82.01
P7	Tib6-7	AE11	0.07	7.5YR 3/3	37.32	12.52	0.08	3.77	82.66	13.5
	Tib6-20	AE12	0.2	2.5Y 3.5/1	26.14	19.42	0	5.64	82.32	12.04
	Tib6-50	E1	0.5	10YR 8/1	16.04	25.83	0	0.16	79.8	20.04
	Tib6-70	E1	0.7	10YR 8/1	24.29	47.35	0	1.53	67.97	30.5
	Tib6-82	E2	0.82	10YR 8/1	22.9	61	0	0.6	27.71	71.69
	Tib6-97	BC2h	0.97	5YR 2.5/1	442.3	780.12				
	Tib6-120	BC2s	1.2	10YR 4/4	68.05	117.72	8.15	16	32.52	43.32

Tabela 3: Cor, HgT, Hg <50µm, Granulometria – Sítio Jaú - Solos Lateríticos empobrecidos em materiais finos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	Cor	HgT	Argila	Silte	Areia F	Areia G
			m	Munsell	ppb	%			
P1	TR1-3	A	0.03	8.5YR3.6/1.9	81.0	9.7	6	39.5	44.8
	TR1-10	A	0.10	nd	96.9	7.3	2.2	37.3	53.3
	TR1-26	Bt1	0.26	9.8YR4.3/2.3	95.5	12.9	4.6	44.9	37.6
	TR1-55	Bt1	0.55	0.8Y4.6/2.4	96.9	10.5	3.2	46.6	39.7
	TR1-83	Bt2	0.83	0.5Y5.2/3.1	101.8	12.6	2.5	46.4	38.4
	TR1-103	Bt2	1.03	0.3Y5.4/3.3	111.9	10.9	2.4	49.2	37.5
	TR1-142	Bg1	1.42	9.8YR 5.5/3.9	112.8	11.5	1.8	50.9	35.9
	TR1-176	Bg1	1.76	9.9YR 5.7/3.8	110.5	11.5	0.8	50.7	37.1
P2	TR2-10	A11	0.10	8.9YR3.5/1.3	60.4	7.5	4.6	51.5	36.3
	TR2-30	AE12	0.30	9.4YR2.5/0.9	162.6	8.3	1.7	57.5	32.6
	TR2-58	Bhs	0.58	9.5YR2.6/1.4	295.1	8	1.5	59.7	30.9
	TR2-90	Bhs	0.90	8.9YR2.8/1.6	215.4	5.5	1.9	60.2	32.4
	TR2-100	Bhs	1.00	9.4YR3.5/2.0	199.9	5.8	3.5	58.2	32.5
	TR2-110	E	1.10	7.9YR6.0/0.9	20.6	0.8	3.5	63.7	31.9
	TR2-128	Bh	1.28	7.5 YR2.5/1.3	424.7	4.2	1.5	62.4	36.5
	TR2-135	Bs	1.35	9.1YR3.6/2.0	228.5	7.2	1	60.2	31.6
	TR2-143	BCs	1.43	0.2Y5.4/3.0	267.0	10.9	3.5	55.4	30.3
	TR2-170	BCs	1.70	0.5Y6.2/2.6	155.9	10.2	9.4	50.6	29.8
P3	TR3-3	AE11	0.03	9.1YR3.9/0.9	22.1	1.4	1.3	70.8	26.5
	TR3-10	AE12	0.10	9.4YR3.7/0.6	7.5	2.4	1.3	74.2	22.1
	TR3-30	AE12	0.30	nd	4.0	1.4	0.3	76.2	22.1
	TR3-61	E	0.61	9.5Y6.3/0.9	2.0	1.2	0.3	72.3	26.3
	TR3-98	Bh	0.98	88YR2.9/1.5	166.2	6.6	2.2	60.5	30.7
	TR3-116	2BCs	1.16	nd	147.2	16.8	3.3	51.3	28.5

Tabela 4: Química Total – Sequência de Perfis Lateríticos – P1-P5.

Perfil	Amostra	Horizonte	Prof (m)	SiO2 (%)	AlO2 (%)	FeO2 (%)	TiO2 (%)	Th (ppm)	Zr (ppm)
P1	CA1-4	A11	0.04	68.92	9.58	4.72	1.11	10	1297
	CA1-8	A11	0.08	78.8	8.7	4.39	1.01	10	1006
	CA1-15	A11	0.15	70.4	12.91	5.69	1.49	16	1392
	CA1-30	A12	0.3	62.86	16.82	6.99	1.87	19	1431
	CA1-84	B1	0.84	64.5	16.29	6.76	1.83	18	1554
	CA1-117	B1	1.17	64.28	17.03	7.03	1.91	20	1562
	CA1-155	B2	1.55	64.25	17.13	6.83	1.9	19	1477
	CA1-200	B2	2	63.74	17.5	7.03	1.94	20	1499
	CA1-280	BC	2.8	58.06	18.74	9.54	2.26	27	1191
	CA1-360	BC	3.6	45.08	25.07	11.4	2.09	28	904
	CA1-400	BC	4	52.01	22.33	9.66	2.33	30	1016
P2	CA2-10	A12	0.1	72.9	12.71	3.63	1.44	24	2201
	CA2-25	A12	0.25	72.6	12.57	3.76	1.41	25	1998
	CA2-55	A12	0.55	68.5	16.05	4.84	1.77	33	2757
	CA2-90	B1	0.9	66.32	17.83	5.05	1.84	33	2256
	CA2-150	B2	1.5	65.59	18.84	4.6	1.76	34	1985
	CA2-200	BC	2	59.05	26.19	1.88	1.91	39	1066
	CA2-250	BC	2.5	59.32	26.52	1.61	1.89	44	876
	CA2-300	BCg	3	60.38	25.13	2.42	1.39	43	638
	CA2-400	BCg	4	54.75	26.73	5.05	1.96	38	836
	CA2-470	C2g	4.7	60.5	25.05	2.25	2.04	26	763
P3	CO2-7	A11	0.07	84.92	4.46	2.02	1.01	8	1527
	CO2-15	A11	0.15	82.86	5.93	2.31	1.3	10	1790
	CO2-30	A12	0.3	82.82	6.83	2.51	1.4	13	1717
	CO2-55	B1	0.55	81.34	8.33	2.82	1.58	14	1775
	CO2-105	B2	1.05	80.37	9.62	2.93	1.72	15	1878
	CO2-155	B3	1.55	79.72	10.37	2.78	1.64	15	1882
	CO2-200	BCg	2	77.05	11.66	3.63	1.48	13	1756
	CO2-280	BCg	2.8	72.2	15.41	3.13	1.23	16	895
	CO2-320	BCg	3.2	63.15	22.71	2.07	1.68	20	907
	CO2-370	BCg	3.7	58.69	26.99	0.98	1.84	23	738
	CO2-410	BCg	4.1	60.41	25.82	0.9	1.8	24	806
	CO2-450	BCg	4.5	61.36	25.32	0.94	1.77	21	789
P4	CO1-7	A11	0.07	92.9	1.71	1.38	0.62	4	1091
	CO1-17	A11	0.17	89.71	3.52	1.76	1.01	8	1410
	CO1-35	A12	0.35	87.39	4.85	2.11	1.21	11	1508
	CO1-95	B1	0.95	87.19	5.68	2.18	1.35	13	1505
	CO1-140	B2	1.4	87.02	6.15	2.25	1.4	12	1699
	CO1-195	B3	1.95	85.4	7.01	2.1	1.35	11	1598
	CO1-245	BC	2.45	85.4	7.73	1.58	1.03	10	1276
	CO1-295	BC	2.95	78.33	12.81	1.9	1.24	14	1159
	CO1-345	BC	3.45	69.66	19.32	0.9	1.81	21	1036
	CO1-485	BCg	4.85	64.55	22.01	0.81	1.98	25	874
P5	CO3-12	A11	0.12	91.47	2.33	0.8	1.29	7	1482
	CO3-35	A12	0.35	88.67	3.55	1.07	1.73	11	1973
	CO3-60	B2	0.6	90.95	3.66	1.06	1.74	11	1992
	CO3-130	B2	1.3	89.69	4.08	1.56	1.81	11	1962
	CO3-180	B3	1.8	88.92	5.61	0.95	1.61	11	1668
	CO3-230	BC	2.3	83.55	9.62	0.49	0.67	8	393
	CO3-300	BC	3	87.46	7.18	0.32	0.43	6	249
	CO3-400	BC	4	90.72	4.74	0.16	0.21	3	118
	CO3-480	BC	4.8	91.78	4.38	0.17	0.26	4	164

Tabela 5: Química Total – Sítio Timbira - Solos Lateríticos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Amostra	Horizonte	Prof (m)	SiO2 (%)	AlO2 (%)	FeO2 (%)	TiO2 (%)	Th (ppm)	Zr (ppm)
P1	Tib3-8	A11	0.08	83.38	1.94	1.33	0.6	4.1	1000
	Tib3-15	A12	0.15	89.61	1.72	0.62	0.7	4.4	805
	Tib3-32	A13	0.32	86.84	3.49	1.5	0.75	9.8	930
	Tib3-54	B1	0.54	88.35	4.27	1.64	0.9	11.6	1266
	Tib3-70	B1	0.7	88.53	4.16	1.59	0.89	10.1	1209
	Tib3-99	B2	0.99	89.77	3.88	1.52	0.88	10.2	1244
	Tib3-131	B2	1.31	89.45	4.2	1.54	0.88	10.4	1220
	Tib3-148	BC2g	1.48	80.14	8.03	3.8	1.07	16.3	999
P2	Tib2-2	AE11	0.11	92.7	0.61	1.05	0.41	2.1	741
	Tib2-15	Bhs	0.15	89.08	1.27	1.26	0.58	4.1	991
	Tib2-28	Bhs	0.28	87.88	1.89	1.27	0.63	7	986
	Tib2-40	B3	0.4	90.48	2.26	1.21	0.7	7.7	1079
	Tib2-80	B3	0.8						
	Tib2-117	Bg	1.17	94.56	1.51	1.03	0.89	6.5	1266
	Tib2-140	BC1g	1.4	91.78	2.63	1.29	0.64	10.5	1073
	Tib2-165	BC1g	1.65	90.47	4.12	1.49	0.93	8.3	1168
	Tib2-190	BC1g	1.9	86.85	5.93	1.16	0.9	11.1	1131
	Tib2-217	BC2g	2.17	59.65	19.59	3.86	1.39	35.5	792
	Tib2-246 -	BC2g	2.46	54.94	19.08	7.91	1.62	31.9	733
P3	Tib 2DM-10	E	0.1	97.19	0.18	0.9	0.41	1.7	1043
	Tib 2DM-22	Bhs	0.22	90.5	1.29	1.32	0.66	4.7	1203
	Tib 2DM-60	Bhs	0.6	84.22	2.05	1.49	0.67	9.1	1091
	Tib 2DM-75	Bhs	0.75	90.02	2.17	1.28	0.69	8.4	1105
	Tib 2DM-95	Bgh	0.95	91.6	1.74	1.18	0.73	6	1103
	Tib 2DM-98	Bhs	0.98	78.39	2.87	1.44	0.81	8.5	1038
	Tib 2DM-110	Bh	1.1	90.72	0.79	0.78	1.62	6.3	972
	Tib 2DM-145	Bh	1.45	91.08	0.62	0.9	2.72	5.7	1124
	Tib 2DM-150	BC1s	1.5	88.5	1.58	0.78	0.84	8.8	915
	Tib 2DM-160	BC1s	1.6	88.57	2.7	1.63	0.67	13.1	1066
	Tib 2DM-170	BC1g	1.7	89.64	2.04	2.79	1.24	8.9	950
P4	Tib 2DJ-11	AE11	0.11	96.14	0.13	0.73	0.37	1.7	1016
	TIB2DJ - 25	E1	0.25	96.54	0.13	0.74	0.49	1.6	1167
	TIB2DJ-45	Bhs	0.45	97.53	0.12	0.66	0.49	1.5	1146
	Tib 2DJ-60	E1	0.6	92.08	1.57	1.09	0.65	5.6	1157
	Tib 2DJ-95	E1	0.95	98.62	0.11	0.65	0.53	1.9	1276
	Tib 2DJ-113	Bh	1.13	87.13	0.95	0.83	1.17	5.5	865
	Tib 2DJ-115	BC1s	1.15	84.87	2.63	0.85	0.7	20.2	983
	Tib 2DJ-120	BC1s	1.2	86.07	3.34	1.32	0.67	17.2	865
P5	Tib5-3	AE11	0.03	73.1	0.18	0.07	0.29	1.3	674
	Tib5-8	AE12	0.08	96.41	0.2	0.07	0.39	1.7	1060
	Tib5-14	Bhs	0.14	94.36	0.52	0.15	0.5	2.4	1035
	Tib5-22	E1	0.22						
	Tib5-41	E1	0.41	98.73	0.23	0.09	0.56	2.4	1294
	Tib5-75	E1	0.75	99.51	0.19	0.07	0.51	2	1371
	Tib5-105	E1	1.05	98.91	0.14	0.11	0.57	2.1	1231

Perfil	Amostra	Horizonte	Prof (m)	SiO2 (%)	AlO2 (%)	FeO2 (%)	TiO2 (%)	Th (ppm)	Zr (ppm)
P5	Tib5-3	AE11	0.03	73.1	0.18	0.07	0.29	1.3	674
	Tib5-8	AE12	0.08	96.41	0.2	0.07	0.39	1.7	1060
	Tib5-14	Bhs	0.14	94.36	0.52	0.15	0.5	2.4	1035
	Tib5-22	E1	0.22						
	Tib5-41	E1	0.41	98.73	0.23	0.09	0.56	2.4	1294
	Tib5-75	E1	0.75	99.51	0.19	0.07	0.51	2	1371
	Tib5-105	E1	1.05	98.91	0.14	0.11	0.57	2.1	1231
P5	Tib5-134	Bh	1.34	89.61	0.56	0.13	1.18	4.4	886
	Tib5-146	Bh	1.46	94.04	3.04	0.21	1.17	5.9	1078
	Tib5-160	BC1s	1.6	94.61	0.91	0.17	1	5.4	1085
	Tib5-165	Bh	1.65	91.4	3.04	0.15	0.7	10.9	965
	Tib5-215	BC1g	2.15	91.48	4.29	0.23	0.7	7.6	837
	Tib5-275	BC1g	2.75	58.79	21.55	2.03	1.47	37.5	707
	Tib5-310	BC2g	3.1	60.6	18.25	2.99	1.65	38.4	642
	Tib5-345	BC1g	3.45	67.74	15.06	3.35	1.64	32.5	766
P6	Tib4-25	AE13	0.25	96.96	0.11	0.8	0.41	2.4	986
	Tib4-30	E1	0.3	98.82	0.11	0.58	1.03	3.5	723
	Tib4-45	E1	0.45	97.84	0.11	0.61	0.33	1.2	938
	Tib4-75	E1	0.75	97.85	0.4	0.91	0.37	2.2	977
	Tib4-125	E2	1.25	98.52	0.07	0.6	0.28	2	631
	Tib4-137	E2/Bh	1.37	97.64	0.51	0.12	1.53	3.8	813
	Tib4-140	E2	1.4	98.69	0.42	0.09	0.81	2.8	868
	Tib4-190	E2	1.9	98.8	0.34	0.22	0.5	1	332
P7	Tib6-7	AE11	0.07	86.27	0.23	0.04	0.42	2.4	1617
	Tib6-20	AE12	0.2	94.32	0.2	0.05	0.59	2.5	1701
	Tib6-50	E1	0.5	97.66	0.14	0.04	0.11	0.8	646
	Tib6-70	E1	0.7	99.07	0.14	0.03	0.11	1	725
	Tib6-82	E2	0.82	100.1	0.24	0.03	0.08	0.5	163
	Tib6-97	BC2h	0.97	63.67	9.89	0.16	1.48	22.4	180
	Tib6-120	BC2s	1.2	52.18	19.22	1.34	1.15	27.6	442

Tabela 6: Química Total – Sítio Jaú - Solos Lateríticos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Horizonte	Prof (m)	AlO_2 (%)	FeO_2 (%)
P1	A	0.03	24.03	5.78
	A	0.1	23.69	8.1
	Bt1	0.26	43.47	9.77
	Bt1	0.55	45.75	10.4
	Bt2	0.83	42.36	9.29
	Bt2	1.03	44.43	10.6
	Bg1	1.42	49.72	11.3
	Bg1	1.76	45.55	10.3
P2	A11	0.1	12.76	2
	AE12	0.3	17.05	2.3
	Bhs	0.58	25.26	2.3
	Bhs	0.9	22.65	1.2
	Bhs	1	24.61	4.08
	E	1.1	1	0.6
	Bh	1.28	2.99	0.8
	Bs	1.35	7.29	1.4
	BCs	1.43	24.1	1.3
	BCs	1.7	63.5	3.8
P3	AE11	0.03	1	4.39
	AE12	0.1	0.8	1.4
	AE12	0.3	0.9	5.08
	E	0.61	0.7	4.5
	Bh	0.98	3.79	1.7
	2BCs	1.16	31.76	3.8

Tabela 7: Complexo Sortivo – Sequência de Perfis Lateríticos – P1-P5

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof (m)	P	K	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
				mg/dm^3			cmolc/dm3			
P1	CA1-4	A11	0.04							
	CA1-8	A11	0.08	0.90	23.00	7.00	0.00	0.06	1.43	7.40
	CA1-15	A11	0.15	0.30	16.00	4.00	0.00	0.04	1.05	6.60
	CA1-30	A12	0.30	0.00	3.00	5.00	0.00	0.02	0.86	5.70
	CA1-84	B1	0.84	0.00	0.00	10.00	0.00	0.01	0.38	4.40
	CA1-117	B1	1.17	0.00	0.00	9.00	0.00	0.03	0.00	3.60
	CA1-155	B2	1.55	1.00	0.00	6.00	0.00	0.00	0.00	2.50
	CA1-200	B2	2.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CA1-280	BC	2.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CA1-360	BC	3.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CA1-400	BC	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P2	CA2-10	A12	0.10	1.00	21.00	11.10	0.00	0.00	1.06	8.00
	CA2-25	A12	0.25	1.10	9.00	8.10	0.02	0.00	1.16	6.80
	CA2-55	A12	0.55	0.40	2.00	1.60	0.04	0.01	0.48	3.50
	CA2-90	B1	0.90	0.30	3.00	8.10	0.01	0.00	0.29	3.00
	CA2-150	B2	1.50	0.10	0.00	2.60	0.03	0.00	0.00	1.60
	CA2-200	BC	2.00	0.01	0.00	1.60	0.04	0.00	0.29	1.30
	CA2-250	BC	2.50	0.10	0.00	1.60	0.04	0.00	0.19	0.80
	CA2-300	BCg	3.00	1.40	3.00	1.10	0.00	0.00	0.10	1.40
	CA2-400	BCg	4.00	0.10	0.00	1.60	0.04	0.00	0.19	1.10
	CA2-470	C2g	4.70	0.10	0.00	2.60	0.03	0.00	0.00	1.00
P3	CO2-7	A11	0.07	1.90	11.00	5.00	0.00	0.04	1.81	9.60
	CO2-15	A11	0.15	1.00	2.00	8.00	0.00	0.03	1.62	8.50
	CO2-30	A12	0.30	0.10	0.00	2.00	0.00	0.01	1.14	7.10
	CO2-55	B1	0.55	0.00	0.00	2.00	0.00	0.01	0.76	5.50
	CO2-105	B2	1.05	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.29	3.10
	CO2-155	B3	1.55	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.19	3.00
	CO2-200	BCg	2.00	0.00	1.00	3.00	0.00	0.00	0.29	3.00
	CO2-280	BCg	2.80	0.00	0.00	2.00	0.00	0.01	0.10	2.40
	CO2-320	BCg	3.20	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.38	2.70
	CO2-370	BCg	3.70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CO2-410	BCg	4.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CO2-450	BCg	4.50	0.00	0.00	1.00	0.00	0.02	0.57	2.80
P4	CO1-7	A11	0.07	1.40	4.00	0.00	0.00	0.03	0.95	5.80
	CO1-17	A11	0.17	0.60	0.00	0.00	0.00	0.02	1.14	6.40
	CO1-35	A12	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.76	5.30
	CO1-95	B1	0.95	0.00	1.00	2.00	0.00	0.00	0.38	3.30
	CO1-140	B2	1.40	0.00	1.00	5.00	0.00	0.01	0.19	2.80
	CO1-195	B3	1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	2.70
	CO1-245	BC	2.45	0.00	0.00	5.00	0.00	0.00	0.29	2.50
	CO1-295	BC	2.95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CO1-345	BC	3.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	CO1-485	BCg	4.85	0	2	6	0.00	0.00	1.14	3.10
P5	CO3-35	A12	0.35	0.80	4.00	4.60	0.03	0.00	0.29	3.70
	CO3-60	B2	0.60	0.30	0.00	3.60	0.05	0.00	0.39	1.90
	CO3-130	B2	1.30	0.10	0.00	2.60	0.04	0.00	0.10	1.60
	CO3-180	B3	1.80	0.10	0.00	2.60	0.05	0.00	0.29	1.00
	CO3-230	BC	2.30	0.80	0.00	11.00	0.03	0.00	0.33	2.10
	CO3-300	BC	3.00	0.00	0.00	2.60	0.03	0.00	0.48	1.40
	CO3-400	BC	4.00	0.00	0.00	3.10	0.01	0.00	0.58	1.30
	CO3-480	BC	4.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof (m)	SB	T	V%	m%	C	MO	pH
				cmolc/dm3			%		dag/kg	
P1	CA1-4	A11	0.04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.9
	CA1-8	A11	0.08	0.15	7.55	2.00	90.50	2.56	1.49	3.60
	CA1-15	A11	0.15	0.10	6.70	1.50	91.30	2.18	1.26	3.90
	CA1-30	A12	0.30	0.05	5.75	0.90	94.50	1.79	1.04	4.20
	CA1-84	B1	0.84	0.05	4.45	1.10	88.40	1.28	0.74	4.80
	CA1-117	B1	1.17	0.07	3.67	1.90	0.00	0.77	0.45	5.30
	CA1-155	B2	1.55	0.03	2.53	1.20	0.00	0.26	0.15	5.50
	CA1-200	B2	2.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.6
	CA1-280	BC	2.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.6
	CA1-360	BC	3.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.6
	CA1-400	BC	4.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.5
P2	CA2-10	A12	0.10	0.10	8.10	1.20	91.40	3.10	1.80	4.30
	CA2-25	A12	0.25	0.08	6.88	1.20	93.50	2.58	1.50	4.40
	CA2-55	A12	0.55	0.06	3.56	1.70	88.90	1.30	0.75	4.70
	CA2-90	B1	0.90	0.06	3.06	2.00	82.90	1.03	0.60	4.90
	CA2-150	B2	1.50	0.03	1.63	1.80	0.00	0.39	0.23	5.20
	CA2-200	BC	2.00	0.04	1.34	3.00	87.90	0.26	0.15	5.50
	CA2-250	BC	2.50	0.04	0.84	4.80	82.60	0.26	0.15	5.50
	CA2-300	BCg	3.00	0.01	1.41	0.70	90.90	0.52	0.30	nd
	CA2-400	BCg	4.00	0.04	1.14	3.50	82.60	0.36	0.21	5.40
	CA2-470	C2g	4.70	0.03	1.03	2.90	0.00	0.52	0.30	5.50
P3	CO2-7	A11	0.07	0.09	9.69	0.90	95.30	2.69	1.56	3.50
	CO2-15	A11	0.15	0.07	8.57	0.80	95.90	2.18	1.26	3.70
	CO2-30	A12	0.30	0.02	7.12	0.30	98.30	1.79	1.04	4.40
	CO2-55	B1	0.55	0.02	5.52	0.40	97.40	1.15	0.67	4.40
	CO2-105	B2	1.05	0.00	3.10	0.00	100.00	0.38	0.22	4.90
	CO2-155	B3	1.55	0.02	3.02	0.70	90.50	0.38	0.22	5.20
	CO2-200	BCg	2.00	0.01	3.01	0.30	96.70	0.38	0.22	5.20
	CO2-280	BCg	2.80	0.02	2.42	0.80	83.30	0.13	0.08	5.40
	CO2-320	BCg	3.20	0.00	2.70	0.00	100.00	0.26	0.15	5.50
	CO2-370	BCg	3.70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.4
	CO2-410	BCg	4.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5.4
	CO2-450	BCg	4.50	0.02	2.82	0.70	96.60	0.13	0.08	5.30
P4	CO1-7	A11	0.07	0.04	5.84	0.70	96.00	1.41	0.82	3.50
	CO1-17	A11	0.17	0.02	6.42	0.30	98.30	1.41	0.82	4.20
	CO1-35	A12	0.35	0.01	5.31	0.20	98.70	1.02	0.59	4.20
	CO1-95	B1	0.95	0.01	3.31	0.30	97.40	0.38	0.22	4.60
	CO1-140	B2	1.40	0.03	2.83	1.10	86.40	0.26	0.15	4.70
	CO1-195	B3	1.95	0.00	2.70	0.00	100.00	0.26	0.15	4.80
	CO1-245	BC	2.45	0.02	2.52	0.80	93.50	0.26	0.15	4.80
	CO1-295	BC	2.95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5
	CO1-345	BC	3.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4.9
	CO1-485	BCg	4.85	0.04	3.14	1.3	96.60	0.26	0.15	5.00
P5	CO3-35	A12	0.35	0.04	3.74	1.10	87.90	2.09	1.21	5.00
	CO3-60	B2	0.60	0.05	1.95	2.60	79.20	0.78	0.45	5.30
	CO3-130	B2	1.30	0.04	1.64	2.40	71.40	0.39	0.23	4.90
	CO3-180	B3	1.80	0.05	1.05	4.80	85.30	0.39	0.23	5.10
	CO3-230	BC	2.30	0.08	nd	nd	97.30	0.39	0.23	4.70
	CO3-300	BC	3.00	0.03	1.43	2.10	94.10	0.26	0.15	4.90
	CO3-400	BC	4.00	0.03	1.32	1.50	96.70	0.26	0.15	5.20
	CO3-480	BC	4.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 8: Complexo Sortivo – Sítio Timbira - Solos Lateríticos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	P	K	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
			m	mg/dm^3			cmolc/dm3			
P1	Tib3-8	A11	0.08	4.60	0.00	0.00	0.26	0.15	2.76	15.90
	Tib3-15	A12	0.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib3-32	A13	0.32	0.40	12.00	2.00	0.00	0.04	0.38	6.60
	Tib3-54	B1	0.54	0.00	4.00	1.00	0.00	0.02	0.10	4.20
	Tib3-70	B1	0.70	0.00	0.00	5.00	0.00	0.02	0.10	3.60
	Tib3-99	B2	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.70
	Tib3-131	B2	1.31	0.00	3.00	1.00	0.00	0.01	0.00	2.40
	Tib3-148	BC2g	1.48	0.50	4.00	3.00	0.00	0.01	0.00	2.40
P2	Tib2-2	AE11	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib2-15	Bhs	0.15	3.00	23.00	5.00	0.00	0.05	0.95	10.10
	Tib2-28	Bhs	0.28	3.30	12.00	14.00	0.00	0.03	0.38	7.40
	Tib2-40	B3	0.40	1.10	2.00	15.00	0.00	0.01	0.10	5.20
	Tib2-80	B3	0.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib2-117	Bg	1.17	0.60	0.00	8.00	0.00	0.01	0.00	3.50
	Tib2-140	BC1g	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	4.20
	Tib2-165	BC1g	1.65	0.00	0.00	2.00	0.00	0.01	0.00	3.00
	Tib2-190	BC1g	1.90	0.10	0.00	2.00	0.00	0.01	0.29	2.80
	Tib2-217	BC2g	2.17	0.00	1.00	0.00	0.00	0.02	0.38	3.50
	Tib2-246 -	BC2g	2.46	0.00	4.00	5.00	0.00	0.02	0.10	3.10
P3	Tib 2DM-10	E	0.10	3.10	20.00	0.00	0.00	0.05	0.38	3.30
	Tib 2DM-22	Bhs	0.22	2.50	11.00	6.00	0.00	0.03	0.95	10.70
	Tib 2DM-60	Bhs	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.70
	Tib 2DM-75	Bhs	0.75	1.30	0.00	11.00	0.00	0.02	0.67	10.70
	Tib 2DM-95	Bgh	0.95	0.50	0.00	6.00	0.00	0.02	0.38	7.50
	Tib 2DM-98	Bhs	0.98	0.80	3.00	16.00	0.00	0.02	2.86	22.50
	Tib 2DM-110	Bh	1.10	0.40	0.00	3.00	0.00	0.01	3.62	19.60
	Tib 2DM-145	Bh	1.45	0.80	0.00	0.00	0.00	0.01	2.57	13.00
	Tib 2DM-150	BC1s	1.50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib 2DM-160	BC1s	1.60	0.70	0.00	0.00	0.00	0.01	1.33	14.50
	Tib 2DM-170	BC1g	1.70	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.38	8.20
P4	Tib 2DJ-11	AE11	0.11	3.00	16.00	0.00	0.00	0.04	0.29	3.90
	TIB2DJ - 25	E1	0.25	0.70	2.00	0.00	0.00	0.02	0.00	2.70
	TIB2DJ-45	Bhs	0.45	1.90	1.00	7.00	0.00	0.01	0.10	6.10
	Tib 2DJ-60	E1	0.60	0.00	1.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.90
	Tib 2DJ-95	E1	0.95	0.00	0.00	5.00	0.00	0.01	0.00	1.70
	Tib 2DJ-113	Bh	1.13	1.90	13.00	6.00	0.00	0.03	3.71	26.20
	Tib 2DJ-115	BC1s	1.15	1.10	0.00	1.00	0.00	0.00	3.71	25.50
	Tib 2DJ-120	BC1s	1.20	0.10	0.00	2.00	0.00	0.00	1.24	13.40
P5	Tib5-3	AE11	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-8	AE12	0.08	2.80	21.00	2.50	0.00	0.07	0.48	3.20
	Tib5-14	Bhs	0.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-22	E1	0.22	1.00	3.00	2.50	0.00	0.04	0.19	1.10
	Tib5-41	E1	0.41	0.30	0.00	1.50	0.00	0.03	0.00	0.00

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	P	K	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
			m	mg/dm^3	cmolc/dm3					
P5	Tib5-75	E1	0.75	0.00	0.00	2.50	0.00	0.03	0.00	0.00
	Tib5-105	E1	1.05	0.00	0.00	1.50	0.00	0.02	0.00	0.00
	Tib5-134	Bh	1.34	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03	5.12	25.00
	Tib5-146	Bh	1.46	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03	1.16	3.00
	Tib5-160	BC1s	1.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-165	Bh	1.65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-215	BC1g	2.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-275	BC1g	2.75	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-310	BC2g	3.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-345	BC1g	3.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6	Tib4-25	AE13	0.25	1.80	10.00	2.00	0.00	0.04	0.48	3.90
	Tib4-30	E1	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.90
	Tib4-45	E1	0.45	0.20	7.00	0.00	0.00	0.01	0.10	1.70
	Tib4-75	E1	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	1.70
	Tib4-125	E2	1.25	0.00	0.00	5.00	0.00	0.01	0.00	1.70
	Tib4-137	E2/Bh	1.37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib4-140	E2	1.40	0.10	0.00	3.50	0.00	0.03	0.00	0.00
	Tib4-190	E2	1.90	0.10	0.00	5.40	0.00	0.03	0.00	0.00
P7	Tib6-7	AE11	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-20	AE12	0.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-50	E1	0.50	0.00	0.00	8.40	0.00	0.02	0.10	1.10
	Tib6-70	E1	0.70	0.10	0.00	6.40	0.00	0.03	0.00	0.00
	Tib6-82	E2	0.82	0.00	0.00	7.40	0.00	0.03	0.00	0.00
	Tib6-97	BC2h	0.97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-120	BC2s	1.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof (m)	SB	T	V%	m%	C	MO	pH
				cmolc/dm3		%			dag/kg	H_2O
P1	Tib3-8	A11	0.08	0.41	16.31	2.50	87.10	5.57	9.60	3.40
	Tib3-15	A12	0.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib3-32	A13	0.32	0.08	6.68	1.20	82.60	1.63	2.81	5.50
	Tib3-54	B1	0.54	0.03	4.23	0.70	76.90	0.89	1.54	5.40
	Tib3-70	B1	0.70	0.04	3.64	1.10	71.40	0.45	0.77	5.10
	Tib3-99	B2	0.99	0.00	2.70	0.00	0.00	0.08	0.13	5.20
	Tib3-131	B2	1.31	0.02	2.42	0.80	0.00	0.30	0.51	5.40
	Tib3-148	BC2g	1.48	0.03	2.43	1.20	0.00	0.37	0.64	5.30
P2	Tib2-2	AE11	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib2-15	Bhs	0.15	0.13	10.23	1.30	88.00	2.82	4.86	5.30
	Tib2-28	Bhs	0.28	0.12	7.52	1.60	76.00	2.23	3.84	5.60
	Tib2-40	B3	0.40	0.09	5.29	1.70	52.60	1.19	2.05	5.20
	Tib2-80	B3	0.80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib2-117	Bg	1.17	0.04	3.54	1.10	0.00	0.22	0.38	5.40
	Tib2-140	BC1g	1.40	0.01	4.21	0.20	0.00	0.52	0.90	5.50
	Tib2-165	BC1g	1.65	0.02	3.02	0.70	0.00	0.30	0.51	5.40
	Tib2-190	BC1g	1.90	0.02	2.82	0.70	93.50	0.15	0.26	5.10
	Tib2-217	BC2g	2.17	0.02	3.52	0.60	95.00	0.37	0.64	4.90
	Tib2-246 -	BC2g	2.46	0.05	3.15	1.60	66.70	0.22	0.38	5.10

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof (m)	SB	T	V	Sat. Al	C	MO	pH
				cmolc/dm3		%			dag/kg	
P3	Tib 2DM-10	E	0.10	0.10	3.40	2.90	79.20	0.59	1.02	4.80
	Tib 2DM-22	Bhs	0.22	0.09	10.79	0.80	91.30	2.52	4.35	5.20
	Tib 2DM-60	Bhs	0.60	0.01	1.71	0.60	0.00	0.00	0.00	4.60
	Tib 2DM-75	Bhs	0.75	0.07	10.77	0.60	90.50	2.67	4.61	5.30
	Tib 2DM-95	Bgh	0.95	0.05	7.55	0.70	88.40	1.33	2.30	nd
	Tib 2DM-98	Bhs	0.98	0.10	22.60	0.40	96.60	4.75	8.19	4.40
	Tib 2DM-110	Bh	1.10	0.02	19.62	0.10	99.50	2.52	4.35	3.90
	Tib 2DM-145	Bh	1.45	0.01	13.01	0.10	99.60	1.71	2.94	4.20
	Tib 2DM-150	BC1s	1.50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib 2DM-160	BC1s	1.60	0.01	14.51	0.10	99.30	1.78	3.07	4.80
	Tib 2DM-170	BC1g	1.70	0.01	8.21	0.10	97.40	1.04	1.79	nd
P4	Tib 2DJ-11	AE11	0.11	0.08	3.98	2.00	78.40	0.89	1.54	5.20
	TIB2DJ - 25	E1	0.25	0.03	2.73	1.10	0.00	0.37	0.64	4.40
	TIB2DJ-45	Bhs	0.45	0.04	6.14	0.70	71.40	1.48	2.56	5.20
	Tib 2DJ-60	E1	0.60	0.01	1.91	0.50	0.00	0.00	0.00	5.30
	Tib 2DJ-95	E1	0.95	0.03	1.73	1.70	0.00	0.08	0.13	5.00
	Tib 2DJ-113	Bh	1.13	0.09	26.29	0.30	97.60	4.45	7.68	3.90
	Tib 2DJ-115	BC1s	1.15	0.00	25.50	0.00	100.00	3.19	5.50	4.20
	Tib 2DJ-120	BC1s	1.20	0.01	13.41	0.10	99.20	1.93	3.33	4.80
P5	Tib5-3	AE11	0.03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-8	AE12	0.08	0.13	3.33	3.90	78.70	1.24	2.13	4.50
	Tib5-14	Bhs	0.14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-22	E1	0.22	0.06	1.16	5.20	76.00	0.15	0.25	nd
	Tib5-41	E1	0.41	0.04	0.04	100.00	0.00	0.15	0.25	5.10
P5	Tib5-75	E1	0.75	0.04	0.04	100.00	0.00	0.08	0.13	5.30
	Tib5-105	E1	1.05	0.03	0.03	100.00	0.00	0.00	0.00	5.50
	Tib5-134	Bh	1.34	0.03	25.03	0.10	99.40	3.57	6.15	3.60
	Tib5-146	Bh	1.46	0.03	3.03	1.00	97.50	0.22	0.38	4.60
	Tib5-160	BC1s	1.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-165	Bh	1.65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-215	BC1g	2.15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-275	BC1g	2.75	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-310	BC2g	3.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib5-345	BC1g	3.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
P6	Tib4-25	AE13	0.25	0.08	3.98	2.00	85.70	0.96	1.66	4.20
	Tib4-30	E1	0.30	0.01	1.91	0.50	0.00	0.08	0.13	nd
	Tib4-45	E1	0.45	0.03	1.73	1.70	76.90	0.15	0.26	5.10
	Tib4-75	E1	0.75	0.01	1.71	0.60	0.00	0.08	0.13	4.80
	Tib4-125	E2	1.25	0.03	1.73	1.70	0.00	0.08	0.13	5.30
	Tib4-137	E2/Bh	1.37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib4-140	E2	1.40	0.05	0.05	100.00	0.00	0.08	0.13	5.20
	Tib4-190	E2	1.90	0.05	0.05	100.00	0.00	0.00	0.00	5.30
P7	Tib6-7	AE11	0.07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-20	AE12	0.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-50	E1	0.50	0.06	1.16	5.20	62.50	0.22	0.38	4.00
	Tib6-70	E1	0.70	0.06	0.06	100.00	0.00	0.15	0.25	5.20
	Tib6-82	E2	0.82	0.06	0.06	100.00	0.00	0.08	0.13	5.30
	Tib6-97	BC2h	0.97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Tib6-120	BC2s	1.20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tabela 9: Complexo Sortivo – Sítio Jaú - Solos Lateríticos (Acrissolos) – Espodossolos.

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	P	K	Na	Ca	Mg	Al	H+Al
			m	cmolc/dm3						
P1	TR1-3	A	0.03	1.40	1.10	0.10	0.10	0.10	3.50	19.0
	TR1-10	A	0.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	TR1-26	Bt1	0.26	0.40	0.40	0.20	0.10	0.10	0.80	4.1
	TR1-55	Bt1	0.55	0.30	0.30	0.20	0.10	0.10	0.60	3.3
	TR1-83	Bt2	0.83	0.30	0.30	0.20	0.10	0.10	0.60	2.6
	TR1-103	Bt2	1.03	0.30	0.10	0.20	0.10	0.10	0.40	1.8
	TR1-142	Bg1	1.42	0.50	0.10	0.20	0.10	0.10	0.60	1.3
	TR1-176	Bg1	1.76	0.30	0.10	0.20	0.10	0.10	0.40	0.9
P2	TR2-10	A11	0.10	0.80	0.60	0.20	0.10	0.10	2.90	13.0
	TR2-30	AE12	0.30	0.30	0.50	0.20	0.10	0.10	3.20	16.0
	TR2-58	Bhs	0.58	0.10	0.20	0.20	0.10	0.10	1.10	8.8
	TR2-90	Bhs	0.90	0.20	0.20	0.20	0.10	0.10	1.10	8.0
	TR2-100	Bhs	1.00	0.40	0.10	0.30	0.10	0.10	1.60	9.9
	TR2-110	E	1.10	0.90	0.10	0.20	0.10	0.10	0.80	8.6
	TR2-128	Bh	1.28	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	4.30	17.0
	TR2-135	Bs	1.35	0.40	0.20	0.40	0.10	0.10	3.50	19.0
	TR2-143	BCs	1.43	0.40	0.20	0.30	0.10	0.10	0.70	5.4
	TR2-170	BCs	1.70	0.40	0.10	0.20	0.10	0.10	0.00	0.8
P3	TR3-3	AE11	0.03	0.40	0.60	0.40	0.10	0.10	3.60	6.6
	TR3-10	AE12	0.10	0.40	0.40	0.20	0.10	0.10	0.70	2.7
	TR3-30	AE12	0.30	0.40	0.30	0.20	0.10	0.10	0.40	1.0
	TR3-61	E	0.61	0.10	0.20	0.20	0.10	0.20	0.00	0.0
	TR3-98	Bh	0.98	0.40	0.20	0.20	0.10	0.10	5.00	23.0
	TR3-116	2BCs	1.16	0.20	0.40	0.20	0.10	0.10	5.90	29.0

Perfil	Amostra	Horiz.	Prof.	SB	T	V%	m%	C	MO	pH
			m	cmolc/dm3		%			dag/kg	H_2O
P1	TR1-3	A	0.03	1.40	20.40	6.86	71.43	2.12	3.65	4.1
	TR1-10	A	0.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	TR1-26	Bt1	0.26	0.80	4.90	16.33	50.00	0.77	1.33	4.5
	TR1-55	Bt1	0.55	0.70	4.00	17.50	46.15	0.55	0.95	4.9
	TR1-83	Bt2	0.83	0.70	3.30	21.21	46.15	0.52	0.90	4.8
	TR1-103	Bt2	1.03	0.50	2.30	21.74	44.44	0.36	0.62	4.8
	TR1-142	Bg1	1.42	0.50	1.80	27.78	54.55	0.33	0.57	4.9
	TR1-176	Bg1	1.76	0.50	1.40	35.71	44.44	0.2	0.34	4.9
P2	TR2-10	A11	0.10	1.00	14.00	7.14	74.36	2.76	4.76	4.2
	TR2-30	AE12	0.30	0.90	16.90	5.33	78.05	4.02	6.93	4.5
	TR2-58	Bhs	0.58	0.60	9.40	6.38	64.71	3.73	6.43	4.6
	TR2-90	Bhs	0.90	0.60	8.60	6.98	64.71	2.84	4.90	4.7
	TR2-100	Bhs	1.00	0.60	10.50	5.71	72.73	2.99	5.15	4.6
	TR2-110	E	1.10	0.50	9.10	5.49	61.54	0.07	0.12	4.4
	TR2-128	Bh	1.28	0.60	17.60	3.41	87.76	1.83	3.15	4.3
	TR2-135	Bs	1.35	0.80	19.80	4.04	81.40	3.53	6.09	4.5
	TR2-143	BCs	1.43	0.70	6.10	11.48	50.00	2.11	3.64	4.8
	TR2-170	BCs	1.70	0.50	1.30	38.46	0.00	1.19	2.05	4.4
P3	TR3-3	AE11	0.03	1.20	7.80	15.38	75.00	5.43	9.36	4.3
	TR3-10	AE12	0.10	0.80	3.50	22.86	46.67	1.3	2.24	4.4
	TR3-30	AE12	0.30	0.70	1.70	41.18	36.36	1.39	2.40	4.2
	TR3-61	E	0.61	0.70	0.70	100.00	0.00	0.06	0.10	3.9
	TR3-98	Bh	0.98	0.60	23.60	2.54	89.29	1.04	1.79	3.8
	TR3-116	2BCs	1.16	0.80	29.80	2.68	88.06	4.73	8.15	3.9

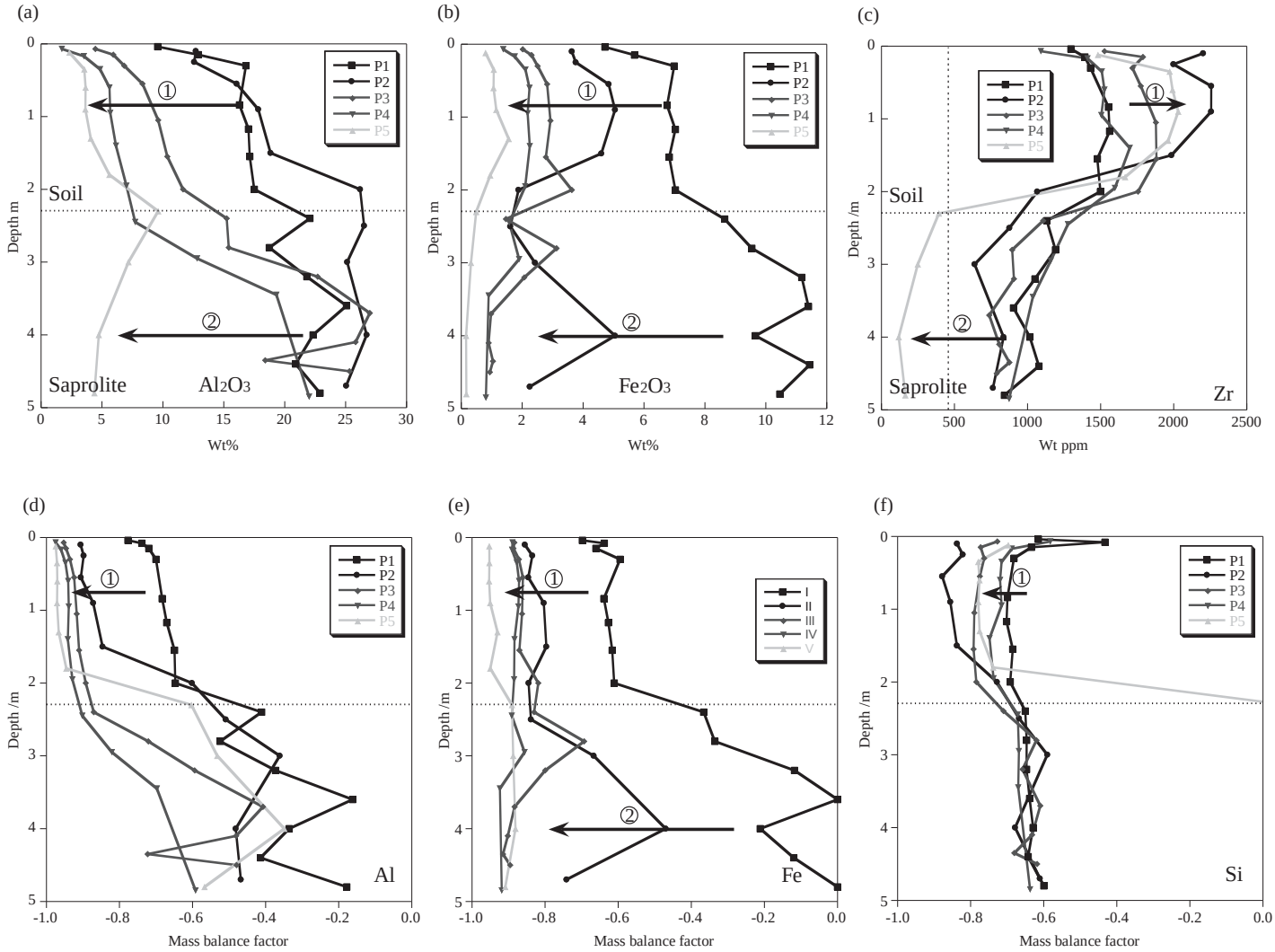


Figura 1: Percentagem de óxidos: (a) Al_2O_3, (b) Fe_2O_3 e conteúdo de Zr (ppm) versus profundidade nas amostras totais dos cinco perfis lateríticos (P1 to P5), e fator do balanço de massa com o Zr como elemento invariante para (d) Al, (e) Fe) e (f) Si nos mesmos perfis (Bueno, 2009).

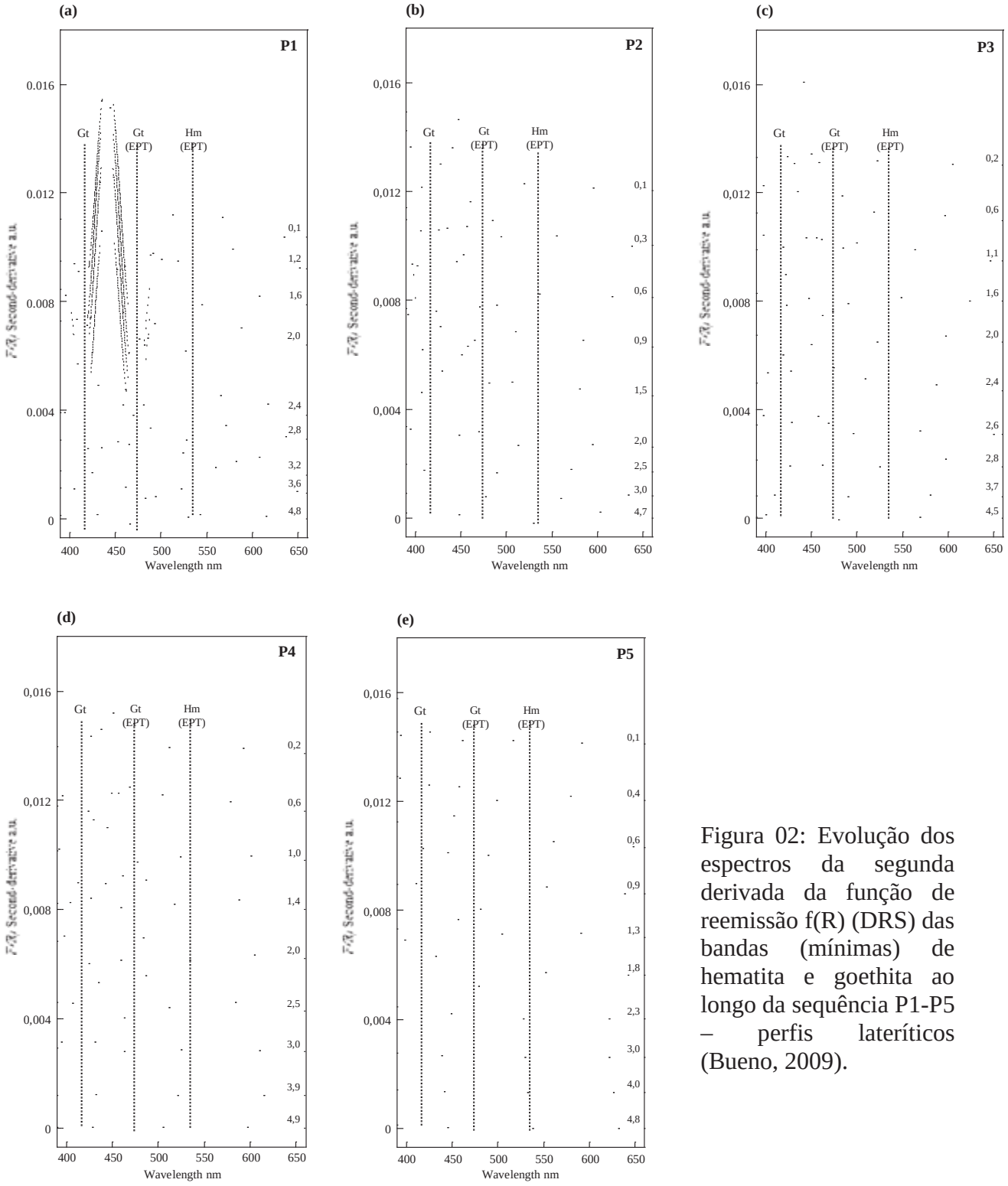


Figura 02: Evolução dos espectros da segunda derivada da função de reemissão f(R) (DRS) das bandas (mínimas) de hematita e goethita ao longo da sequência P1-P5 – perfis lateríticos (Bueno, 2009).

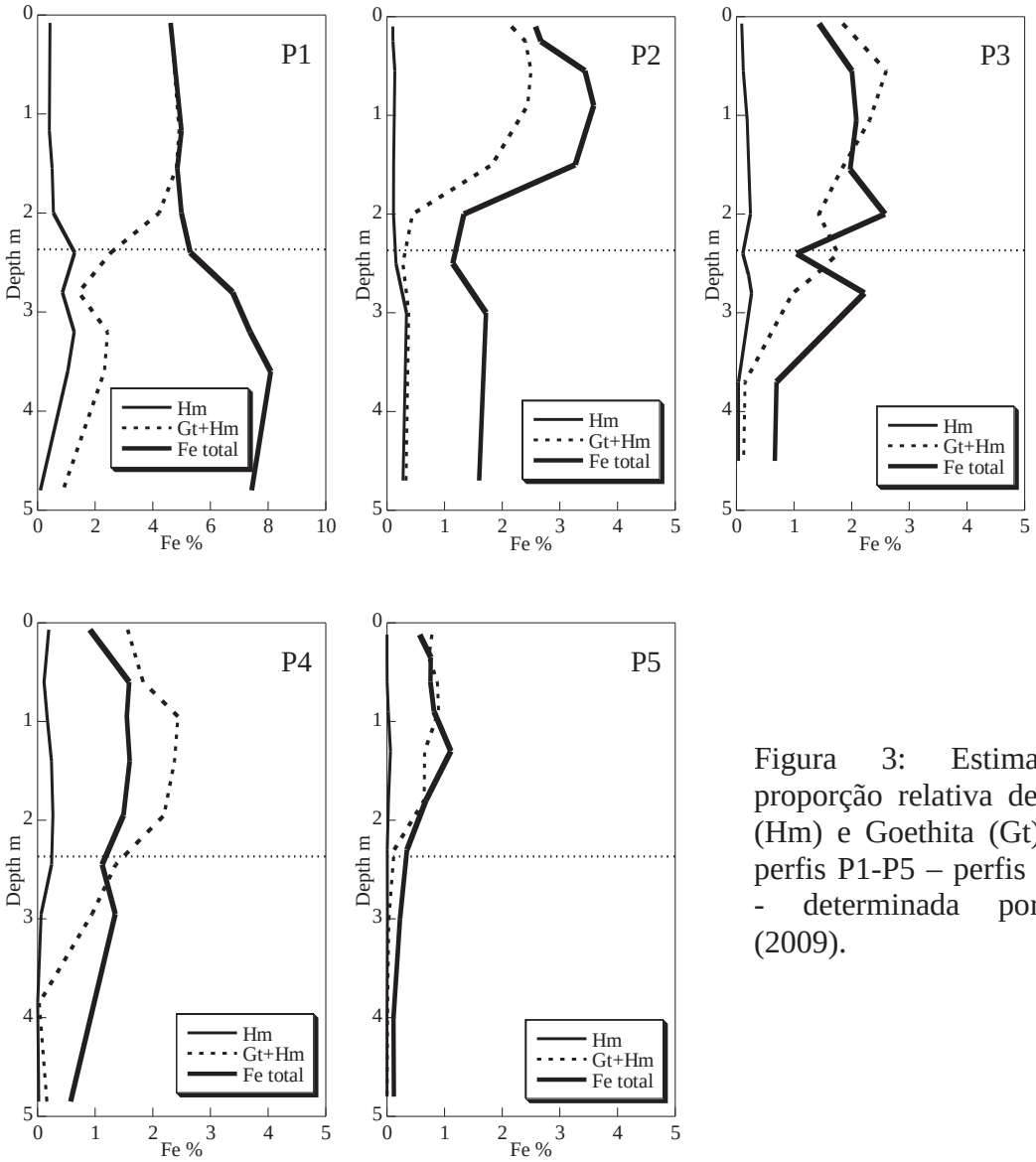


Figura 3: Estimativa da proporção relativa de hematita (Hm) e Goethita (Gt) entre os perfis P1-P5 – perfis lateríticos - determinada por Bueno (2009).

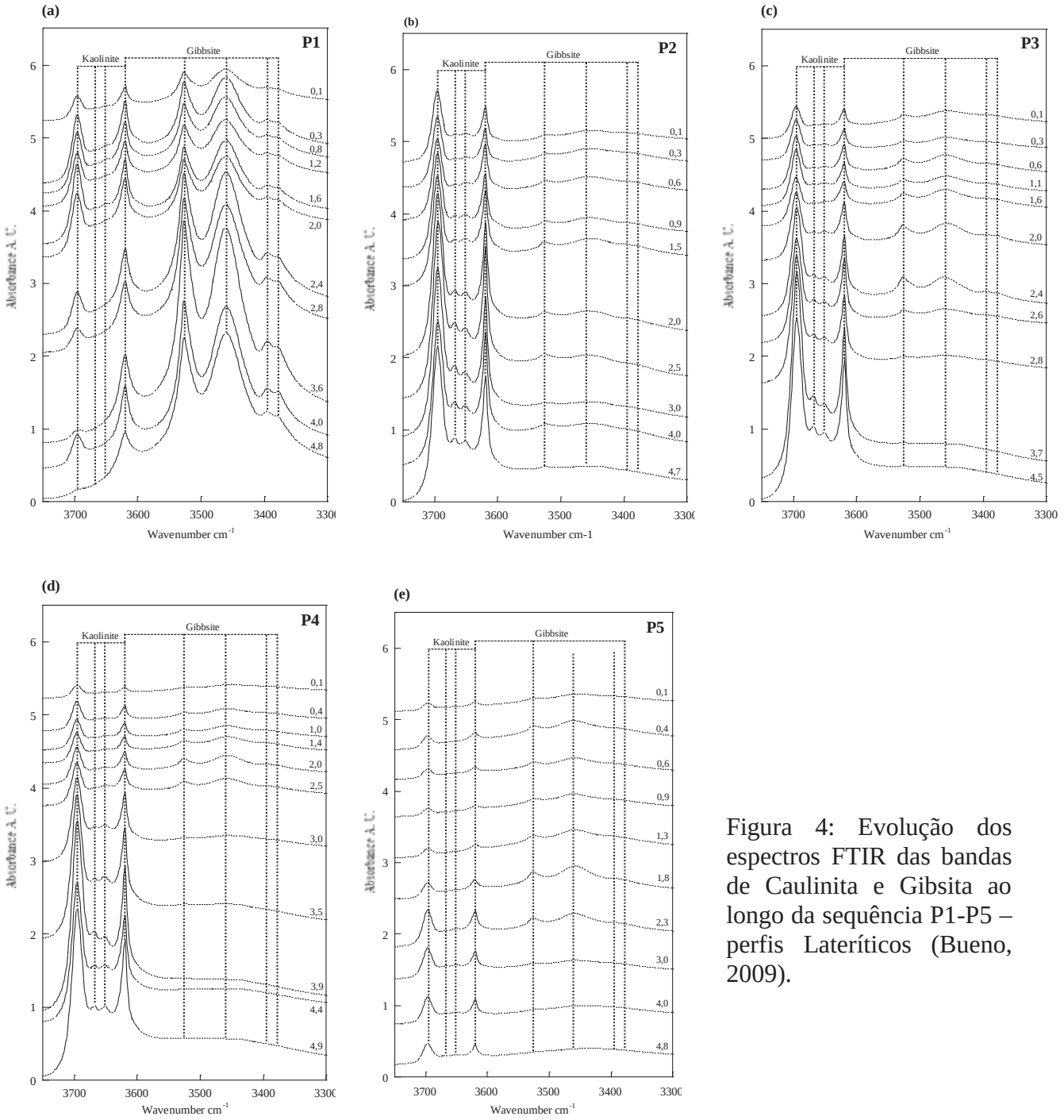


Figura 4: Evolução dos espectros FTIR das bandas de Caulinita e Gibsita ao longo da sequência P1-P5 – perfis Lateríticos (Bueno, 2009).

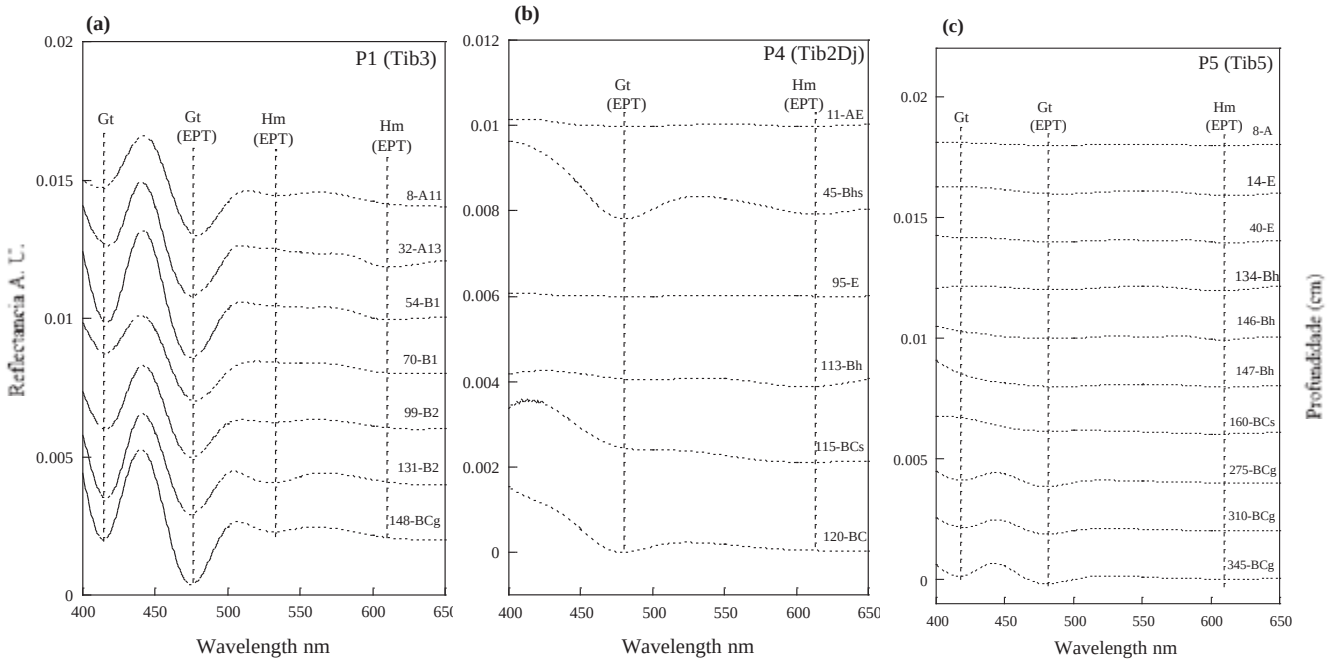


Figura 5: Evolução dos espectros da segunda derivada da função de reemissão f(R) (DRS) das bandas (mínimas) de hematita e goethita ao longo da sequência Timbira – Perfil 1, laterítico (a); Perfil 4, frente de podzolização (b); Perfil 5, Espodossolo (c) (BUENO, 2009).

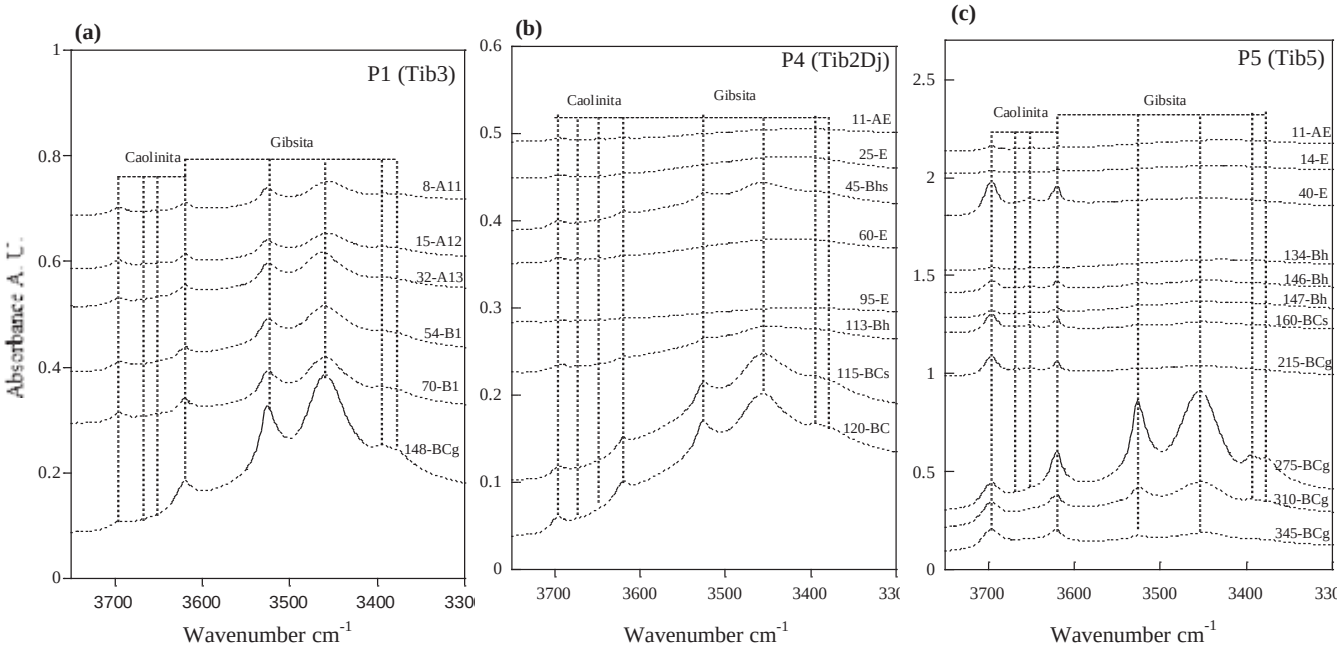


Figura 6: Evolução dos espectros FTIR das bandas de Caulinita e Gibsita ao longo da sequência Timbira. Perfil 1, laterítico (a), Perfil 4, frente de podzolização (b); Perfil 5, Espodossolo (c) (BUENO, 2009).

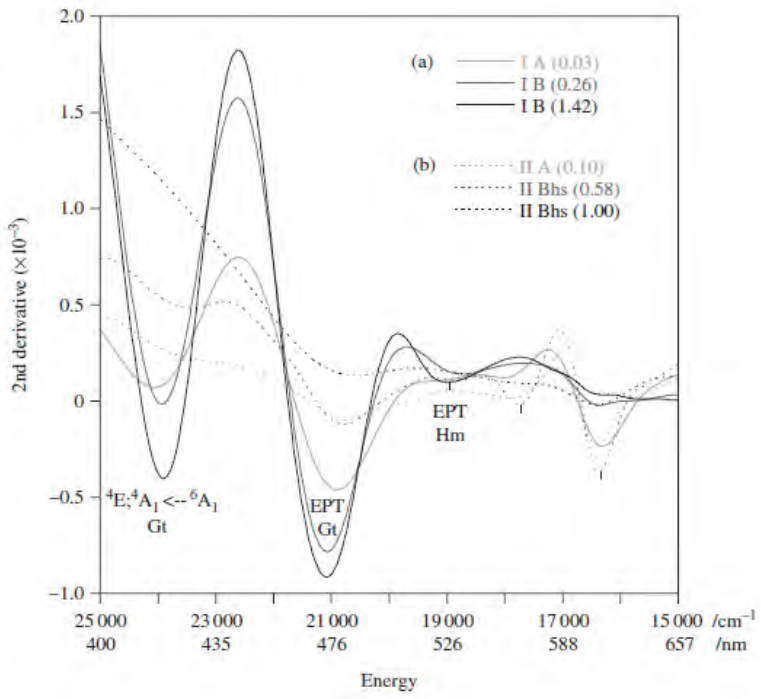


Figura 7: Evolução dos espectros da segunda derivada da função de reemissão f(R) (DRS) das bandas (mínimas) de hematita e goethita em alguns dos principais horizontes da topossequência Jaú. I (P1) compartimento de solo laterítico e II (P2) frente de podzolização (Nascimento et. al., 2004).

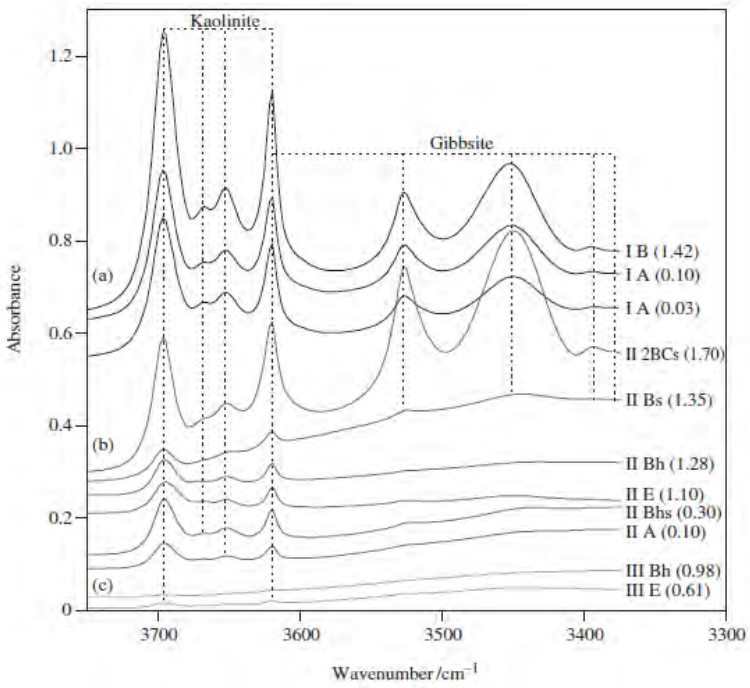


Figura 8: Evolução dos espectros FTIR das bandas de Caulinita e Gibsita ao longo dos principais horizontes da topossequência Jaú. I (P1) compartimento de solo laterítico e II (P2) frente de podzolização (Nascimento et. al., 2004).