



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA
À DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E OUTROS
ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SOLO
E SEDIMENTO DA SERRA DO NAVIO E BACIA
DO RIO VILA NOVA, AMAPÁ**

CRISTINA GONÇALVES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear**

**Orientadora:
Dra. Débora Inês Teixeira Fávaro**

**São Paulo
1997**

543.53
G635a

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

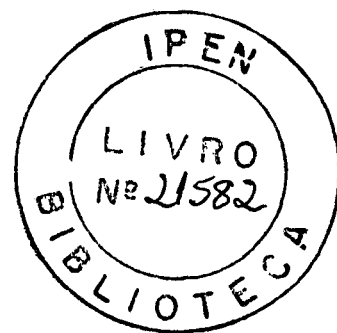
**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA À
DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E OUTROS
ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SOLO E
SEDIMENTO DA SERRA DO NAVIO E BACIA DO RIO VILA
NOVA, AMAPÁ**

CRISTINA GONÇALVES

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear

Orientadora: Dra. Déborah Inês Teixeira Fávoro

**São Paulo
1997**



*Aos meus pais
e irmãos.
A Déborah e Rubens.*

AGRADECIMENTOS

A Dra. Déborah Inês Teixeira Fávaro, pela orientação e dedicação dada a este trabalho, e pela amizade e confiança em mim depositada.

A Dra. Sônia Maria Barros de Oliveira, do Instituto de Geociências-USP, pelas discussões que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Aos pesquisadores do projeto “Estudo do Ciclo do Mercúrio no Ecossistema da Floresta Amazônica: Avaliação do Impacto da Mineração do Ouro com Utilização do Mercúrio”, pelo fornecimento das amostras coletadas no Estado do Amapá.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de Mestrado para a realização deste trabalho.

Aos amigos Adriana D’Agostinho, Adriana Victorio Ferreira, Sandra Fonseca Mateus e Luiz Roberto Nogueira da Silva, pelo incentivo.

A Rubens Cesar Lopes Figueira, pelo apoio e carinho.

A minha irmã Cássia, pela força e auxílio na confecção das figuras para este trabalho.

Aos integrantes da Supervisão de Radioquímica, seu corpo científico e estagiários, pelo estímulo durante este período.

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA À
DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL E OUTROS
ELEMENTOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS DE SOLO E
SEDIMENTO DA SERRA DO NAVIO E BACIA DO RIO VILA
NOVA, AMAPÁ**

CRISTINA GONÇALVES

RESUMO

Desenvolveu-se, no presente trabalho, um método de separação radioquímica para quantificação de mercúrio total em amostras de solo e sedimento provenientes de duas regiões do Estado do Amapá: Serra do Navio (área de referência) e Bacia do Rio Vila Nova (área com atividades garimpeiras).

O método consistiu na lixiviação das amostras irradiadas com água régia em bomba Parr aquecida em forno de microondas doméstico, e posterior aplicação da técnica de extração por solvente, utilizando-se dietilditiocarbamato de bismuto ($\text{Bi}(\text{DDC})_3$) como agente extrator. A fase orgânica, contendo os radioisótopos ^{197}Hg e ^{203}Hg , foi contada em um espectrômetro gama com detector de Ge hiperpuro. Este método eliminou a interferência do pico 279,54 keV do ^{75}Se sobre o pico de 279,2 keV do ^{203}Hg , além de melhorar as estatísticas de contagem de ambos os radioisótopos do mercúrio.

Os elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn e Zr foram determinados pelo método de ativação neutrônica instrumental. Duas séries de irradiações foram realizadas para a quantificação destes elementos nas amostras de solo e sedimento; a irradiação curta permitiu a quantificação de Mg, Mn, Na, Ti e V, e a longa, dos demais elementos.

A verificação da precisão e exatidão do método de separação radioquímica adotado para a determinação de mercúrio foi realizada com os materiais de referência

Buffalo River Sediment e Lake Sediment, para sedimentos e GXR-5, para solos. No caso da análise puramente instrumental, recorreram-se aos materiais de referência Buffalo River Sediment, Soil-7, JB-1 e Oyster Tissue.

As amostras foram ainda submetidas às análises mineralógicas por difração de raios X, no Instituto de Geociências-USP, para observação do comportamento do mercúrio com a mineralogia.

A concentração de alumínio foi determinada em algumas amostras, pelo método de fluorescência de raios X, no Departamento de Optoeletrônicos, do IPEN-CNEN/SP, permitindo o cálculo do fator de enriquecimento, para avaliação do grau de contaminação mercurial na região de garimpo (Bacia do Rio Vila Nova).

Os teores de mercúrio obtidos com a realização deste trabalho foram comparados a de outras regiões brasileiras onde atividades garimpeiras estão sendo desenvolvidas, havendo lançamento do metal no ecossistema.

Com os resultados alcançados na análise multielementar aplicou-se a análise fatorial com rotação Varimax modo r (entre variáveis) para verificação da assinatura geoquímica dos solos e sedimentos das duas regiões estudadas, além da aplicação do teste de correlação de similaridade de Pearson e comparação com os valores médios da crosta terrestre.

**APPLICATION OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS TO THE
DETERMINATION OF TOTAL MERCURY AND OTHER
ELEMENTS OF INTEREST IN SOIL AND SEDIMENT SAMPLES
FROM SERRA DO NAVIO AND VILA NOVA RIVER BASIN,
AMAPÁ**

CRISTINA GONÇALVES

ABSTRACT

In this work it is presented a survey on total mercury determination by a radiochemical method in sediment and soil samples from two regions, in the state of Amapá: Serra do Navio (background area) and Vila Nova river basin (gold mining area).

The method consisted in leaching of the irradiated samples with aqua regia in a Parr bomb, and heating in microwave oven, for one minute. Then the solvent extraction technique was applied, using bismuth diethyldithiocarbamate ($\text{Bi}(\text{DDC})_3$) as extractant agent. The organic phase, containing ^{197}Hg and ^{203}Hg radioisotopes, was measured in a gamma spectrometer with hyperpure Ge detector. This method eliminated the interference of the 279.54 keV photopeak of ^{75}Se on 279.2 keV photopeak of ^{203}Hg , besides improving counting statistics of both Hg radioisotopes.

The elements As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn and Zr were also determined by the instrumental neutron activation analysis. Two irradiation series were carried out to quantify these elements in soil and sediment samples; a short term irradiation allowed to evaluate Mg, Mn, Na, Ti and V levels, and by long term irradiation, the other elements were determined.

Precision and accuracy of radiochemical procedure were verified by means of analysis of the reference materials Buffalo River Sediment and Lake Sediment, for sediments and GXR-5, for soils. For the instrumental analysis, the reference materials Buffalo River Sediment, Soil 7, JB-1 and Oyster Tissue were used.

The samples were also submitted to X ray diffraction, in Instituto de Geociências-USP, to observe mercury behaviour with mineralogy.

Aluminium concentration was determined by X ray fluorescence method, in the Department of Materials, IPEN/CNEN-SP, making possible enrichment factor calculation so that mercurial contamination in the gold mining area (Vila Nova river basin) could be evaluated.

The mercury levels obtained in this work were compared to those from other Brazilian regions, where the gold mining activities are being carried out, releasing this metal to the environment.

To the multielemental results, it was applied Varimax rotation factorial analysis to verify geochemistry signature of the soils and sediments from both studied regions, besides Pearson similarity correlation test application and comparison to average values of terrestrial crust.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
I.1. <i>Histórico do mercúrio</i>	2
I.2. <i>Poluição por mercúrio</i>	5
I.3. <i>Extração do mineral</i>	6
I.4. <i>Métodos de determinação de mercúrio</i>	16
I.5. <i>Área de estudo</i>	21
I.6. <i>Importância da análise multielementar em amostras geológicas</i>	23
II. MÉTODOS ANALÍTICOS	27
II.1. <i>Análise por ativação neutrônica</i>	27
II.1.1. <i>Equações de ativação e decaimento</i>	30
II.2. <i>Análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI)</i>	33
II.3. <i>Separação radioquímica</i>	36
II.4. <i>A técnica de extração por solvente</i>	38
II.4.1. <i>Influência do pH na extração por solventes</i>	40
II.4.2. <i>A utilização de ditiocarbamato na extração por solventes</i>	42
II.4.3. <i>O uso do Bi(DDC)₃</i>	44
II.5. <i>Solubilização de amostras geológicas</i>	46
II.6. <i>Características nucleares do radioisótopos de interesse e interferentes espectrais</i>	47
II.6.1. <i>Reações interferentes na análise de alumínio, silício e fósforo</i>	55
II.7. <i>Análise da composição mineralógica</i>	57
II.8. <i>Método de fluorescência de raios-X</i>	57
III. PARTE EXPERIMENTAL	58
III.1. <i>Etapa de campo: amostragem</i>	58
III.2. <i>Tratamento das amostras</i>	62
III.3. <i>Reagentes</i>	64
III.4. <i>Equipamentos</i>	64
III.5. <i>Preparo de soluções</i>	65
III.5.1. <i>Preparação dos padrões</i>	65

III.5.1.1. Padrão de arsênio	66
III.5.1.2. Padrão de bário	66
III.5.1.3. Padrões de bromo e potássio	66
III.5.1.4. Padrão de cobalto, ferro, selênio e zinco	66
III.5.1.5. Padrão de crômio, rubídio, antimônio e escândio	67
III.5.1.6. Padrão de lantânio, lutécio, neodímio e samário	67
III.5.1.7. Padrão de európio, hênio, disprósio e praseodímio	68
III.5.1.8. Padrão de térbio e itérbio	68
III.5.1.9. Padrão de mercúrio	68
III.5.1.10. Padrão de magnésio	69
III.5.1.11. Padrão de manganês	69
III.5.1.12. Padrão de sódio	69
III.5.1.13. Padrão de titânio	69
III.5.1.14. Padrão de vanádio	69
III.5.2. Preparação das soluções de traçador de ^{75}Se e ^{203}Hg	70
III.5.3. Preparação das soluções carregador de selênio e mercúrio	70
III.5.4. Preparação do complexante $\text{Bi}(\text{DDC})_3$	70
III.6. <i>Certificação dos padrões</i>	71
III.7. <i>Preparação das amostras para análise instrumental</i>	71
III.7.1. Irradiações curtas	71
III.7.2. Irradiações longas	73
III.8. <i>Desenvolvimento do método de análise de mercúrio</i>	74
III.8.1. Estudo das condições apropriadas para a separação radioquímica	74
III.8.1.1. Construção da curva de pH	74
III.8.1.2. Estudo do tempo de agitação	76
III.8.2. Separação radioquímica para determinação de mercúrio	77
III.8.3. Eficiência da Bomba Parr na abertura de amostras geológicas	78
III.8.3.1. Digestão em forno de microondas - sistema fechado	80
III.8.3.2. Digestão em forno de microondas - sistema aberto	80
III.8.3.3. Digestão em Bomba Parr	81
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
IV.1. <i>Análise por ativação com nêutrons instrumental</i>	82

IV.1.1. Resultados da análise dos materiais de referência.....	82
IV.1.2. Resultados da análise das amostras geológicas.....	87
IV.2. <i>Separação radioquímica</i>	90
IV.2.1. Estabelecimento do método.....	90
IV.2.2. Resultados da análise de mercúrio nas amostras geológicas.....	92
IV.2.3. Análise da eficiência da Bomba Parr.....	97
IV.3. <i>Análise dos resultados obtidos</i>	99
IV.3.1. Análise da composição total.....	99
IV.3.1.1. Comparação da composição dos materiais geológicos entre as áreas de estudo.....	99
IV.3.1.2. Comparação da composição dos materiais geológicos entre as áreas de estudo e os valores médios da crosta.....	105
IV.3.2. Análise dos resultados obtidos para o mercúrio.....	116
IV.4. <i>Limite de detecção</i>	124
V. CONCLUSÃO	128
BIBLIOGRAFIA	131
ANEXOS	
Anexo I. Protocolo para preparo de solos e sedimentos.....	145
Anexo II. Resultados obtidos na análise multielementar das amostras de solo e sedimento analisadas neste trabalho.....	147
Anexo III. Valores obtidos para os dados multielementares na análise fatorial com rotação Varimax e tábua de r.....	163

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O mercúrio encontra-se no grupo 12 (IIB) da tabela periódica. Além do seu estado elementar, o Hg ainda existe nos estados de oxidação +1 (Hg(I)) e +2 (Hg(II)); os compostos químicos de Hg (II) são muito mais numerosos do que aqueles de Hg (I).

Considerando os perigos ocupacionais dos compostos de mercúrio, estes foram divididos em duas grandes classes: orgânicos e inorgânicos.

Os compostos de mercúrio inorgânico incluem a forma metálica (Hg°), os sais dos íons Hg (I) e Hg (II) e complexos reversíveis com ligantes como os do grupo tiol e a proteína. Dos diversos compostos orgânicos de mercúrio existentes, os mais comuns são os compostos alquil, fenil e metoxietilmercuriais.

Das propriedades toxicológicas, as formas mais importantes do Hg são a elementar (Hg°) na forma de vapor e os alquilmercuriais de cadeia curta, onde o Hg está ligado a um átomo de carbono de um grupo metil, etil ou propil.

Mercúrio na sua forma metálica é líquido a temperatura ambiente. Sua pressão de vapor é suficientemente alta para produzir concentrações de vapor perigosas a temperatura normalmente encontrada na maioria das condições climáticas. Excetuando os gases nobres, o Hg é o único elemento que na forma vapor é monoatômico a temperatura ambiente.

O Hg elementar é considerado normalmente insolúvel. Apesar disso, pequenas quantidades dissolvidas são importantes do ponto de vista toxicológico. A temperatura ambiente, em ar livre de umidade, sua solubilidade é de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Na presença de oxigênio, Hg metálico é rapidamente oxidado a Hg (II), alcançando concentrações tão altas quanto $40 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em geral, é estabelecido um equilíbrio entre Hg° , Hg_2^{2+} e Hg^{2+} quando em solução aquosa. A distribuição de Hg entre os estados de oxidação é determinado pelo potencial redox da solução e a concentração de haletos, grupos tiol e outros que formam complexos com Hg^{-2} .

O íon Hg^{2+} é capaz de formar muitos complexos estáveis com moléculas biologicamente importantes. Cloreto de Hg (II), um composto altamente reativo, desnatura proteínas prontamente; é solúvel em água e, em solução, forma quatro tipos de complexos diferentes com cloreto: HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^{1-} e HgCl_4^{2-} , sendo que os dois últimos estão presentes na água do mar.

Os compostos orgânicos de mercúrio apresentam uma ligação C-Hg quimicamente estável; no entanto, nos seres vivos, está sujeita ao rompimento da mesma. A natureza do radical R é muito importante para determinar a velocidade com que a quebra ocorre. Se R é um grupo fenil ou metoxietil, a velocidade desta reação será muito grande em tecidos animais, de modo que o composto orgânico desaparece dentro de poucos dias. Já com os alquilmercuriais, esta reação é muito lenta *in vivo*, sendo o metilmercúrio o mais estável.

As diferenças de estabilidade da ligação C - Hg entre os compostos desempenham papel importante na determinação da toxicidade e modo de atuação no homem. A rápida quebra da ligação no fenil e metoxietilmercúrio resulta em efeitos tóxicos similares a dos sais inorgânicos de mercúrio; a relativa estabilidade dos alquilmercuriais os colocam em uma posição inigualável no que tange à toxicidade e à saúde humana.

A afinidade química dos cátions orgânicos e inorgânicos de mercúrio com uma gama de ligantes orgânicos encontrados em moléculas biologicamente importantes é tão grande que Hg livre estaria presente em concentrações imensuráveis (World Health Organization, 1976).

1.1. HISTÓRICO DO MERCÚRIO

O mercúrio é considerado o mais perigoso dos poluentes metálicos (Winfield, 1995) e apesar deste fato, há evidências arqueológicas de que venha sendo usado pelo homem há, pelo menos, 3500 anos (Nriagu, 1979). Levantamentos revelam que desde épocas pré-históricas este metal tem sido utilizado como agente corante em tintas, nas pinturas em objetos de argila e pinturas faciais (CETESB, 1984).

O metal foi encontrado em tumbas do Egito e na Grécia, mas foram os romanos os primeiros a reconhecer os perigos da poluição por este agente a dois séculos antes de Cristo (CETESB, 1984). Em uma escavação arqueológica em 1972, nos arredores de

Michigan e Illinois, descobriram-se peixes de 1605 e 2100 anos de idade com níveis de $0,515 \text{ mg kg}^{-1}$ de Hg, e no Peru, peixes de era pré-incaica, com níveis de $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Peterson et al, 1973).

Os chapeleiros do século passado tratavam as peles de castor usadas no chapéus com uma substância que continha mercúrio, o que provocava perturbação mental, sintomas clássicos de envenenamento por este metal (Taylor, 1978). Foram feitas ainda análises em gelo na Groenlândia que revelaram um crescente índice de Hg desde 1940 (WHO, 1976). Na Suécia, análises de aves que se alimentavam de peixes, de 1840 a 1890, e que se encontravam em museus apresentaram incidência de Hg (Peterson et al, 1973).

A contaminação por Hg e seus efeitos nos ambientes e no homem só se tornaram uma preocupação real depois dos acidentes de Minamata e Niigata no Japão, durante os anos de 1950 a 1960. Em 1953, mercúrio foi lançado na baía de Minamata por uma indústria química que o utilizava como catalisador num processo que produzia cloreto de polivinila. Verificou-se que a população ingeria peixes e moluscos contaminados por Hg (Underwood, 1977), cujo teor variava de 10 a 50 mg kg^{-1} (Environmental Protection Agency, 1972). Quarenta e três pessoas morreram e centenas delas começaram a padecer de encefalopatia aguda, cujos sintomas e sinais principais eram restrição no campo visual, surdez neurológica, ataxia, inibição motora, tremores, diminuição da sensibilidade. Porém, não se conseguia chegar a uma conclusão quanto à causa do aparecimento destes sintomas, embora estudiosos concordassem que era devido ao metilmercúrio. Em 1964, nova epidemia se desenvolveu em Niigata, com seis casos fatais (Winfield, 1995; Baiard, 1995). Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 1976; OMS, 1978), a concentração mediana de Hg total em pescados da baía de Minamata no momento da epidemia foi estimada em $11,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso seco, e no rio Agano, em Niigata, em no mínimo 10 mg kg^{-1} de peso fresco (OMS, 1978). Os pescadores intoxicados revelaram ter se alimentado de peixes uma vez a cada dois dias até três vezes ao dia. Calculou-se que a ingestão de Hg, nos casos fatais, foi da ordem de $1,64 \text{ mg/pessoa/dia}$ (OMS, 1974).

A dificuldade de se correlacionar, em princípio, a tragédia do Japão com a presença de metilmercúrio deveu-se ao fato de que tal tipo de intoxicação se diferenciava da clássica com Hg inorgânico, caracterizada por causar tremores, gengivas doloridas e

dentos soltos (OMS, 1978). Apenas em 1959, o sueco Karl Borg apresentou, num congresso em Helsinque, um trabalho em que ele e seus colaboradores descreviam patologicamente a intoxicação mercurial, não lhe sendo dada, contudo, a devida atenção (Nautilus, s.d.).

Em 1965, realizou-se na Suécia uma conferência sobre mercúrio no ambiente, seguida por uma outra em 1966, onde o pesquisador Westoo emitia a hipótese de que os peixes e os mamíferos podiam converter o Hg inorgânico em metilmercúrio. No Canadá, estudos da Universidade de Ontário comprovaram que os peixes do Lago St. Clair, perto de Detroit, apresentavam níveis de Hg entre 1,36 e 7,00 mg kg⁻¹, oriundo das indústrias localizadas na região (Nautilus, s.d.).

O acidente mais grave envolvendo o Hg ocorreu em 1971/72, no Iraque, onde foi registrado um problema de envenenamento devido ao consumo de sementes tratadas com fungicidas à base de organomercuriais (OMS, 1974). Estes cereais continham em média, 9,1 mg kg⁻¹ de metilmercúrio na farinha de trigo utilizada na fabricação de pães consumidos pela população durante dois meses. Em alguns casos, a dose máxima ingerida foi de 250 µg kg⁻¹ por dia de Hg, sendo a média de 80 µg kg⁻¹ de peso corpóreo (OMS, 1978). O consumo destes pães ocasionou a morte de mais de 500 pessoas. A Organização Mundial da Saúde (WHO, 1996) estima como limites provisórios de ingestão semanal tolerável (PTWI) valores equivalentes a 5 µg kg⁻¹ por semana para Hg total, no qual não mais do que 3,3 µg kg⁻¹ por semana como metilmercúrio.

Apesar dos inúmeros acidentes que ocorreram no planeta, o Hg continua sendo utilizado indiscriminadamente em diversas atividades, principalmente dentro do ambiente florestal.

No Brasil, os principais usos do mercúrio estão relacionados a quatro setores ocupacionais: 1) agricultura, com a produção de fungicidas à base de organomercuriais (que mesmo proibidos por lei desde 1980, ainda são utilizados), 2) indústrias, 3) saúde e 4) garimpos (Câmara & Corey, 1992).

I.2. POLUIÇÃO POR MERCÚRIO

O ambiente tropical florestal vem sendo degradado por diversos processos físico-químicos, provocando um desequilíbrio. Dentre tais processos de degradação deste meio encontra-se a poluição provocada pelo Hg, o mais tóxico dentre os metais pesados e o único conhecido por sérios envenenamentos ambientais que resultaram em mortes (Förstner & Wittman, 1979).

No Brasil, diversos acidentes com mercúrio vêm ocorrendo periodicamente, comprometendo seriamente o ambiente aquático, como o lançamento contínuo de Hg na enseada dos Tainheiros, na Bahia, em 1975, que contaminou peixes e crustáceos da região, os quais eram consumidos pela população local (CETESB, 1983) e a contaminação do rio Botafogo, em Pernambuco, provocada pelos efluentes das indústrias da Companhia Igarassu (produtora de cloro e soda), que além de comprometer a água e o sedimento daquele corpo d'água, atingiu também o estuário e o canal de Santa Cruz; como consequência, 54% da fauna aquática atingiram níveis acima dos permissíveis para o consumo humano (CETESB, 1981). Atualmente, as áreas mais atingidas são os locais onde se praticam atividades garimpeiras, principalmente na floresta Amazônica. As atividades desenvolvidas na região do Pantanal Matogrossense - lugar onde a dinâmica do próprio sistema favorece o crescimento de inúmeras espécies de fauna e flora - poderão provocar um desequilíbrio grave, trazendo como consequência uma alteração irreversível do ambiente (Eysink et al , 1988).

O transporte e a distribuição de Hg no ambiente podem ocorrer, de uma maneira geral, de duas formas: global e local. O ciclo de alcance global compreende a circulação atmosférica de vapores de Hg, advindos de fontes terrestres e oceânicas, e o ciclo local depende da metilação do Hg inorgânico (OMS, 1978).

Quanto a contaminação local, os problemas mais graves causados por Hg acontecem através dos lançamentos clandestinos de efluentes industriais, aplicações de agrotóxicos, utilização no tratamento de sementes, mineração, entre outros.

O Hg é um dos poucos metais que, devido à sua volatilidade, apresenta compostos na atmosfera nem sempre associados a material particulado (Salomons & Förstner, 1984), onde a contribuição das fontes naturais é maior que das fontes antropogênicas.

O fluxo de Hg emitido para a atmosfera na fase pré-industrial era de cerca de 25000 toneladas por ano, passando para 40800 toneladas ao ano com a contribuição das atividades antropogênicas (Odum, 1989; Wollast et al, 1975).

As fontes naturais são principalmente os vulcões, o intemperismo, a vaporização de material do manto terrestre, a transpiração e decomposição vegetal e emanação dos oceanos (Veiga & Fernandes, 1991). Os teores de Hg de tipos litológicos e de alguns compartimentos naturais são apresentados na Tabela 01.

As emissões antropogênicas de maior relevância estão relacionadas com as indústrias produtoras de mercúrio e seus compostos, usuários do Hg e seus compostos, processos pirometalúrgicos e de combustão (Veiga & Fernandes, 1991). No Brasil, os dois últimos são considerados os maiores responsáveis pela contaminação atmosférica pelo Hg. Os gases provenientes da queima do carvão emitem aproximadamente 3000 toneladas de Hg (Kaiser & Tolg, 1980), enquanto que os processos pirometalúrgicos, principalmente a fusão e ustulação de concentrados de minérios sulfetados, levam cerca de 1000 toneladas de Hg ao ano para a atmosfera, com variações na avaliação entre 1500 e 30000 toneladas (Clarkson et al, 1984; Kaiser & Tolg, 1980).

Na produção de ouro pelo garimpo, cerca de 760 toneladas de Hg foram consumidas em 5 anos (1985 a 1989), segundo Ferreira e Appel (1990). No entanto, nem todo esse Hg foi emitido para a atmosfera, estando parte dele associado aos rejeitos de amalgamação descartados para o ambiente.

1.3. EXTRACÇÃO MINERAL

O ciclo natural do Hg vem sendo modificado devido às importantes emissões antropogênicas, sobretudo em função das atividades ligadas ao garimpo de ouro. A capacidade do Hg de formar amálgamas com a maioria dos metais nobres, dos quais pode ser removido subseqüentemente por aquecimento, tem permitido o seu uso na mineração aluvionar há, pelo menos, 2300 anos (Lacerda et al, 1993).

Os romanos, no ano 77, já operavam as minas de cinábrio (HgS), na Espanha, importando cerca de cinco toneladas de Hg para amalgamação do ouro (D'Itri & D'Itri, 1977).

Tabela 01. Teores médios de Hg, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, em alguns compartimentos naturais

	FAIXA	MÉDIA
Rochas ígneas		
Ultrabásica	7 a 250	168
Básicas	5 a 84	28
Intermediárias	20 a 200	66
Ácidas	7 a 200	62
Alcalinas	40 a 1400	450
Rochas sedimentares		
Sedimentos recentes	10 a 2000	100
Arenitos e conglomerados	10 a 300	55
Folhelhos e carbonáceos	5 a 300	67
Calcários	100 a 3250	437
Fosfatos	40 a 220	40
Rochas metamórficas		
Quartzitos e anfibolitos	30 a 90	50
Xistos	10 a 1000	100
Gnaisses	25 a 100	50
Mármore	10 a 100	50
Minerais Energéticos		
Turfas	60 a 300	
Carvões	10 a 8530	
Carvões em bacias mercuriais	20 a 300000	
Petróleo	20 a 2000	
Gás natural	1 a 3	
Hidrocarbonetos sólidos	2000 a 900000	
Solos		
Horizonte A (húmico)	200 a 1860	480
Horizonte B	140 a 605	275
Horizonte C	150 a 554	263
Águas		
Chuvas, neve	0,01 a 0,48	0,2
Rios, lagos	0,01 a 0,1 (1 a 3)*	0,03
Rios próximos a jazidas de Hg	0,5 a 100	
Águas de minas de carvão	1 a 10	
Oceanos e mares	0,005 a 5 (0,5 a 3)*	0,1
Águas subterrâneas	0,01 a 0,01	0,05
Ag. sub. em minas de sulfeto	1 a 1000	
Águas marinhas costeiras	2 a 15	

Fonte: Jonasson & Boyle, 1979.

*Fonte: Lindqvist e Rhode, 1985.

Nas Américas, o Hg foi introduzido por volta do século XVI, para amalgamação do ouro e prata mexicana, peruana e boliviana (Veiga & Fernandes, 1991). O Hg foi largamente utilizado pelos garimpeiros americanos em batéias, calhas e mesas, havendo dispersão do metal líquido para o ambiente (D'Itri & D'Itri, 1977).

No Brasil, os primeiros “ciclos do ouro”, de 1650 a 1850, usavam apenas procedimentos de separação gravimétrica para extrair partículas grandes de ouro. O mercúrio começou a ser conhecido, no Brasil, pelo seu uso em explorações auríferas a partir de 1960, devido ao aumento internacional do preço do ouro; o seu uso tornou possível explorar baixas concentrações de ouro em sedimentos e solos (Veiga & Fernandes, 1991; Pinto, 1990), conduzindo à introdução da tecnologia do amálgama Hg - Au.

A mineração de ouro aluvionar envolve atualmente cerca de um milhão de pessoas, em áreas que somam 170.000 km², espalhadas por várias regiões brasileiras, particularmente na região Amazônica (Rondônia e Pará), norte do Mato Grosso e Goiás, e norte do Estado do Rio de Janeiro. O aumento acelerado da atividade garimpeira de ouro nessas áreas, onde o Hg é usado para amalgamar o ouro durante o processo de extração, tem chamado a atenção de estudiosos que se preocupam com o problema ambiental, já que o impacto causado pelo lançamento de Hg no ecossistema pode ter resultado direto na poluição generalizada das águas, sedimentos, atmosfera e biota (Lacerda et al, 1990a). A Figura 01 ilustra um exemplo típico de degradação de uma área, ocorrido na região do Tartarugalzinho, no Estado do Amapá, após a exploração aurífera.

O “boom” recente da mineração de ouro na Amazônia coloca o Brasil como o segundo maior produtor deste metal do mundo (238 t em 1988, das quais 216 t são produzidas por garimpos na Amazônia), ficando atrás somente da África do Sul (621 t; Fernandes & Portella, 1991).

O Hg é empregado na extração do ouro fino depositado em solos, terraços sedimentares e sedimentos ativos de rios. A extração do ouro inicia-se através de uma pré-concentração do sedimento fluvial por processos gravimétricos. Quando o pré-

concentrado é misturado com o Hg, ocorre a amalgamação das partículas de ouro. Quando retortas (equipamentos que diminuem a evaporação de Hg na queima do seu amálgama; Figura 02a) não são usadas, o excesso de Hg utilizado no processo de amalgamação do pré-concentrado é lançado diretamente nos rios. Este amálgama é geralmente separado e aquecido em frigideiras com tochas de gás propano (Figura 02b), acarretando a volatilização do Hg, que é emitido para a atmosfera, tornando-se a principal fonte de contaminação do ambiente. Concomitantemente, há fusão das partículas de ouro (Pfeiffer et al, 1989; 1990).



Figura 01. Exemplo de degradação do meio ambiente ocorrida no Estado do Amapá, Brasil



a) Retorta



b)Frigideira

Figura 02. Equipamentos utilizados para queima do amálgama de Hg-Au

São dois os procedimentos adotados no garimpo para amalgamação do ouro com o mercúrio, dependendo do sítio de mineração. O primeiro envolve a recuperação do ouro em solos e rochas, com níveis de ouro variando de 4,0 a 20,0 g por tonelada, que

consiste na extração de grandes quantidades de material rico em ouro, passando-o por moinhos e centrífugas para se produzir um concentrado gravítico enriquecido em ouro. O concentrado é transferido para pequenos poços de amalgamação, onde é misturado com Hg líquido e posteriormente separado em batéias. O amálgama Au-Hg é então comprimido para remover o excesso de Hg e a seguir levado a uma retorta para aquecimento. A Figura 03 ilustra esquematicamente este procedimento.

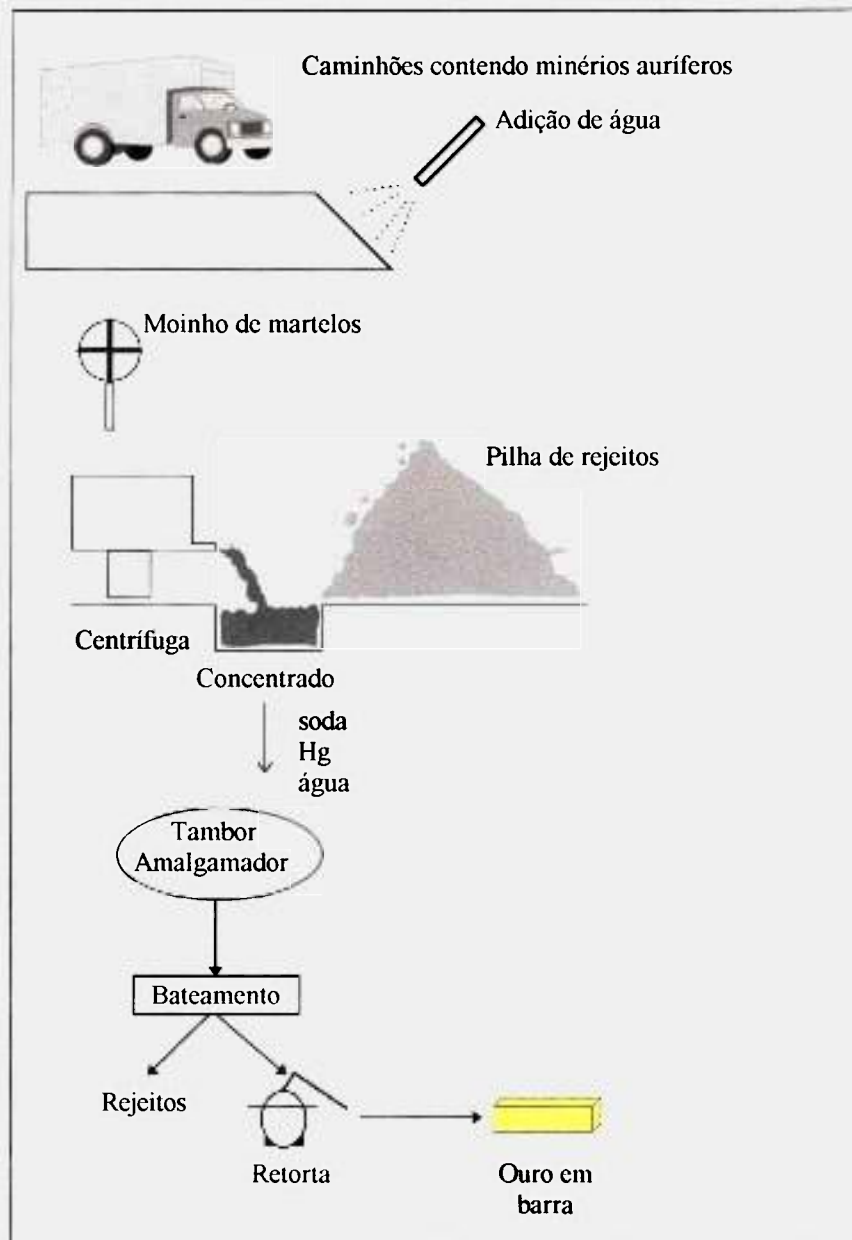


Figura 03. Etapas da produção de ouro e utilização do Hg em mineração de solo e terraços sedimentares (CETEM/CNPq, 1989)

O uso de retortas não é uma prática comum na Amazônia, devido a sua sofisticação e preço. O amálgama é frequentemente queimado em frigideiras, ao ar livre, liberando, deste modo, o Hg contido no amálgama diretamente para a atmosfera (Lacerda & Salomons, 1991).

Visando o interesse dos garimpeiros pela recuperação do mercúrio, Hypolito e Andrade (1990) desenvolveram um tipo de retorta simples e de baixo custo, feita de ferro fundido maleável, a qual recupera integralmente o mercúrio.

O segundo processo é o mais comumente utilizado na maioria dos rios da Amazônia (Figura 04). O ouro é extraído, por dragagem, dos sedimentos de fundo dos rios. O material aurífero passa por peneiras de ferro com malhas de diferentes granulometrias para remover as pedras grandes. O material passa, então, por calhas acarpetadas que retêm as partículas mais pesadas (Figura 05). Após a operação de 20 a 30 horas de duração, pára-se a draga e a fração pesada é transferida para barris de amalgamação, e pode ser feita manualmente ou pelo uso de agitadores mecânicos. O amálgama é separado do mesmo modo que o do primeiro método. Contudo, resíduos desse processo são lançados aos rios (Lacerda & Salomons, 1991).

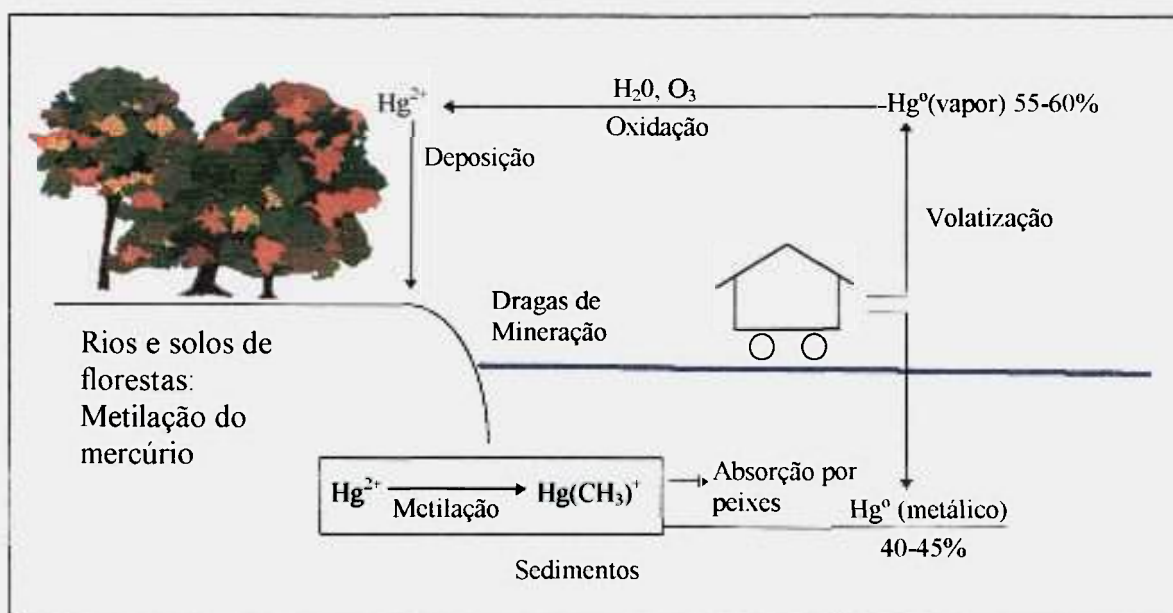


Figura 04. Ciclo do mercúrio nos sítios de mineração da maioria dos rios da Amazônia (Lacerda & Salomons, 1991)

O perigo para o meio ambiente e o homem começa quando o Hg metálico, não muito tóxico e pouco absorvido pelos organismos é transformado em metilmercúrio, sua forma mais tóxica (Câmara e Corey, 1992). O Hg liberado pelo garimpo entra diretamente na atmosfera sob forma de vapor (55%; Hg^0) e nos rios sob forma metálica (45%). Após sofrer oxidação em reações com vapor d'água e ozônio, o Hg é lixiviado da atmosfera pelas chuvas sob forma iônica (Hg^{2+}). Nos lagos de várzea, rios de floresta e áreas pantanosas, o Hg é rapidamente metilado pela intensa atividade microbiana destas áreas levemente ácidas e ricas em matéria orgânica (Lacerda et al, 1990a). O metilmercúrio liberado pela atividade microbiana se acumula rapidamente nos organismos, apresentando um longo tempo de residência. Carregado pela correnteza de rios e por ventos, o Hg pode ser deslocado para áreas distantes dos garimpos - até para zonas urbanas - tornando-se impossível o seu controle (Câmara e Corey, 1992)



Figura 05. Calhas acarpetadas utilizadas no processo de amalgamação do ouro com mercúrio na bacia do rio Vila Nova, Amapá, Brasil

Diversos estudos sugerem que a perda de Hg para a produção de 1 Kg de Au deve variar entre 1,3 e 2,0 Kg (Lacerda et al, 1992) . Como resultado, cerca de 50 a 70

toneladas de Hg são lançadas anualmente no ambiente por esta atividade. Se comparado este número com as estimativas globais de entradas antropogênicas de Hg para o ambiente que variam de 630 a 2000 toneladas anuais, a mineração de ouro no território brasileiro poderá estar contribuindo com 1 a 7% da entrada antropogênica global (Lacerda et al, 1990a).

A emissão de Hg para os diversos compartimentos ambientais durante todo o processo de extração tem sido estudado por alguns autores. Pfeiffer e Lacerda (1988) estimaram perdas de Hg para o meio ambiente em um sítio de mineração no rio Madeira, Rondônia, onde o ouro é extraído de sedimentos ativos do rio. Estes pesquisadores observaram que a maior perda de Hg para a atmosfera ocorre durante o processo de aquecimento do amálgama Au-Hg, que na área é frequentemente feito sem o uso de retortas, representando de 50 a 60% do Hg total e cerca de 5 % é vaporizado durante as demais etapas. De 40 a 50% é lançado diretamente nos rios durante o processo de amalgamação como Hg metálico, e de 5 a 10% durante a etapa de recuperação do Hg. Em algumas áreas deste sítio de mineração, o Hg é adicionado diretamente em calhas acarpetadas, causando um aumento expressivo no lançamento de Hg metálico para os rios. Estes autores estimam que para a produção de 1 kg de ouro 1,32 kg de Hg são lançados no ecossistema neste sítio de mineração (Figura 06).

O uso do mercúrio no garimpo é ainda agravado devido ao fato de que a pessoa exposta no momento da queima do ouro amalgamado inspira os gases de Hg. Alguns trabalhos mostram grandes diferenças em níveis de contaminação de um queimador e um não-queimador. Segundo relatório da Cetesb (1985), verificou-se níveis de Hg em urina e sangue superiores aos estabelecidos pela legislação brasileira em pessoas expostas do Pantanal Matogrossense. Enquanto os valores estabelecidos são de até 50 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ na urina e 2,1 $\mu\text{g Hg}/100 \text{ g}$ no sangue, foram verificados, nestes trabalhadores, valores como 333 $\mu\text{g Hg L}^{-1}$ na urina e numerosos casos com níveis de Hg em sangue acima do permissível, demonstrando estar ocorrendo uma exposição ocupacional excessiva, com significativo risco de comprometimento dessa população. A WHO (1990) recomenda como nível de referência para populações não-expostas ao mercúrio total, o valor de 5 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em sangue e 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ em urina, níveis bastante inferiores ao da legislação brasileira.

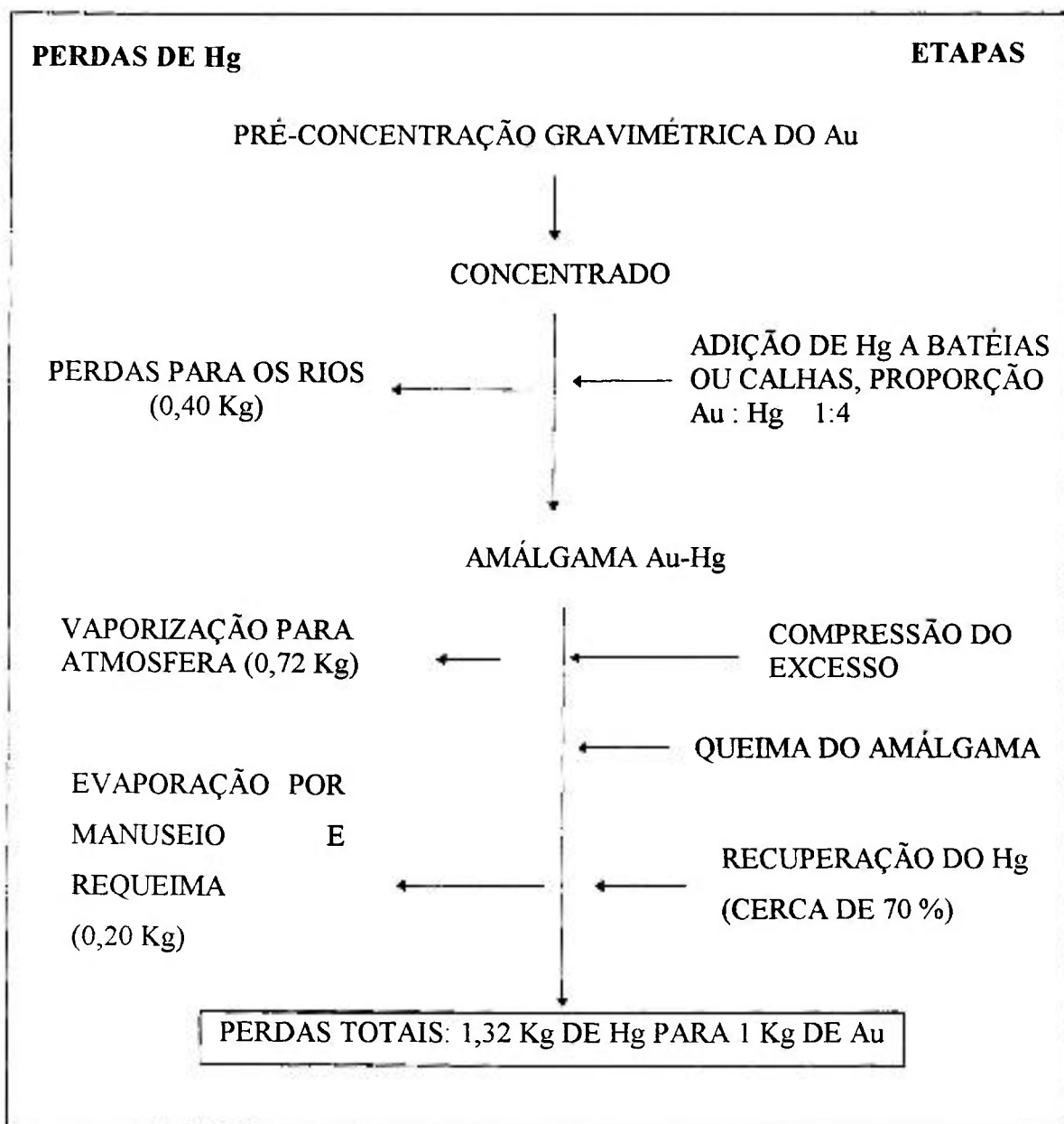


Figura 06. Perdas de Hg para o meio ambiente durante as várias etapas de extração de ouro no rio Madeira, Rondônia, Amazônia (Pfeiffer & Lacerda, 1988)

A possibilidade de utilização do Hg de forma indiscriminada no processo de extração do ouro proporcionou o crescimento acelerado da produção de ouro no Brasil. A nítida importância econômica desta atividade para várias regiões do país leva a acreditar na continuidade e ampliação dos problemas ambientais relacionados ao Hg. O desenvolvimento de estudos acessíveis do impacto ambiental causado pelo Hg a longo prazo é urgente; esta é a melhor maneira de proporcionar meios de monitorar e controlar

os problemas de saúde ambiental relacionados com a contaminação do Hg no ecossistema brasileiro.

I.4. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Diversas pesquisas têm sido realizadas com análise de variadas matrizes biológicas e geológicas (como sedimentos e solos) para avaliar a qualidade do meio ambiente em relação ao teor de Hg. Os métodos analíticos mais freqüentemente utilizados para determinação de Hg total são: espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CV AFS), métodos eletroquímicos e análise por ativação (Horvat, s.d.).

Clemente (1976) pesquisou, pelo método de ativação com nêutrons, a concentração de Hg ingerida por trabalhadores de uma área de mineralização de Hg, na Itália, a partir de amostras de alimentos. Para os trabalhadores próximos ao local de extração do Hg metálico, foi encontrada uma ingestão diária de 1000 µg de Hg, enquanto que, para um grupo não-exposto, a concentração foi de 26 µg.

Grimanis e colaboradores (1977) utilizaram a análise por ativação com nêutrons para avaliar o nível de Hg e outros elementos de interesse em sedimentos marítimos coletados numa região do Golfo Saronikos (Grécia), onde são despejados lixos domésticos e industriais. Estes pesquisadores encontraram concentrações muito elevadas de Hg, variando entre 0,5 e 10 mg kg⁻¹.

Lo e pesquisadores (1978) determinaram níveis de Hg em amostras de urina humana provenientes de trabalhadores de uma indústria que utilizava mercúrio na produção de soda cáustica. Aplicaram o método de ativação com nêutrons, após a preconcentração do metal pela técnica de extração por solvente. O método consistiu na digestão das amostras com HNO₃ concentrado e H₂O₂ 30%, de forma a evitar a formação de Hg coloidal e a converter todas as espécies organomercuriais em Hg inorgânico. O Hg foi então extraído com solução de dietilditiocarbamato de chumbo (Pb(DDC)₂) em clorofórmio (HCCl₃). Após evaporação do HCCl₃ a temperatura

ambiente, o extrato foi submetido a irradiação. Encontraram teores de Hg entre 4 e 420 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram comparados com um grupo não-exposto, cuja faixa esteve entre 3 e 12 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estes pesquisadores (Lo et al, 1982) aplicaram a mesma metodologia à determinação de Hg total em amostras biológicas (peixes) e ambientais (água, solo e sedimento) como continuação do trabalho desenvolvido para controle da poluição mercurial na região próxima à fábrica de soda. Amostras biológicas e água foram digeridas usando-se uma mistura 1:4 dos ácidos nítrico e sulfúrico concentrados e soluções de KMnO_4 4% e NaCl 30%. A digestão das amostras de solo e sedimento foi realizada com ácidos nítrico e sulfúrico concentrados 1:2 em bomba teflon, a qual foi aquecida em estufa a 140°C por 15 horas. À solução obtida, adicionou-se solução de KMnO_4 4%. O procedimento de preconcentração e ativação foi idêntico ao adotado para análise de urina. As faixas de concentração encontradas para água, solo e sedimento foram: 0,3 a 3,8 mg L^{-1} , 0,38 a 4,56 e 0,48 a 1,02 mg kg^{-1} , respectivamente. A concentração média de Hg em peixes foi de 0,662 mg kg^{-1} .

Em 1983, Yu e colaboradores apresentaram uma adaptação da metodologia descrita acima para análise de amostras de água marinha oriundas de Seattle, EUA. Utilizaram $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ como agente extrator, uma vez que a sua constante de extração é maior que a do $\text{Pb}(\text{DDC})_2$ obtendo, assim, uma extração seletiva, e devido ao fato de que o Bi forma um β -emissor após o bombardeamento com nêutrons, não interferindo na espectrometria gama. Às amostras acidificadas a pH 0,5 com HNO_3 , adicionou-se solução de Bi(III) para suprimir a extração do Cu, e então foram submetidas à técnica de extração por solvente para posterior aplicação da ativação neutrônica. O limite de detecção foi de 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras coletadas em dois pontos diferentes de Seattle atingiram 0,13 e 0,88 $\mu\text{g L}^{-1}$, estando o último valor acima da média apresentada por outros autores para este tipo de amostragem.

Khan e Turel (1992) avaliaram os níveis de mercúrio em amostras de alimento coletadas no Hospital do Câncer Tata, na Índia, por extração subestequiométrica, utilizando etilacetato como agente extrator. As amostras irradiadas, juntamente com o

carregador de Hg, foram digeridas com HNO_3 e então, precipitou-se o Hg com sulfeto; o precipitado formado foi redissolvido em água régia. Após acerto de pH para 7,5, a solução foi submetida a extração por solvente subestequiométrica. A atividade induzida do ^{203}Hg foi contada em um detector de NaI(Tl) . O limite de sensibilidade encontrado para o método foi de $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$. O teor de Hg em duas amostras de alimento analisadas foram de $3,66$ e $18,77 \text{ mg kg}^{-1}$.

Vasconcellos e colaboradores (1994), aplicando o método de ativação neutrônica, determinaram o teor de Hg em amostras de cabelo coletadas em duas regiões brasileiras com tipos populacionais diferentes: 1) pessoas que residiam nas proximidades da represa Billings, uma área industrializada do Estado de São Paulo, e 2) população indígena do Parque Xingu, na região Amazônica. Os níveis atingiram de $0,3$ a 3 mg kg^{-1} , para a população de São Paulo, e de $6,9$ a 34 mg kg^{-1} , para a população indígena. Estes teores foram comparados a uma população não-exposta, considerada controle, e os teores de Hg não foram superiores a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, com valor médio de $1,06 \text{ mg kg}^{-1}$.

Robinson e pesquisadores (1994) determinaram, pelo método de ativação neutrônica, a concentração de Hg em 5000 amostras de solo e sedimento coletadas ao longo do riacho East Fork Poplar, no Tennessee, Estados Unidos. Esta área foi escolhida devido à enorme quantidade de Hg lançada por uma indústria que o utilizava no processo de produção de ^8Li . Cento e vinte amostras foram irradiadas diariamente por 60 segundos, sob um fluxo de $5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O limite de detecção foi de 7 mg kg^{-1} , um valor apropriado para o objetivo do trabalho desenvolvido por estes pesquisadores, já que o nível considerado preocupante era a partir de 30 mg kg^{-1} . Os resultados preliminares mostraram que os teores de Hg não foram inferiores a 15 mg kg^{-1} , atingindo até 2000 mg kg^{-1} .

Henderson e Shanks (1971) analisaram o teor de Hg em amostras de peixes coletadas na região do Pacífico e Alasca, utilizando o método de espectrometria de absorção atômica. A concentração de Hg encontrada variou entre $0,05$ e $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$, valor acima do limite máximo permissível para peixes com fins de consumo humano ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Sholupov e pesquisadores (1996) desenvolveram um novo espectrômetro designado ATMOS HG para análise de Hg em diversas matrizes ambientais e biológicas. O espectrômetro foi projetado baseado na espectrometria de absorção atômica de Zeeman usando polarização levemente modulada de alta frequência (ZAAS-HFM) e uma célula multi-trajetória. A combinação deste equipamento com um atomizador multi-seção tornou possível a medida de Hg a nível de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ em cinco minutos, sem qualquer procedimento de pré-tratamento da amostra.

Baranowski (1996) realizou um estudo em briófitas (musgos) no território de Bielsko Biala, Polônia, por voltametria. As concentrações de Hg nas amostras coletadas próximo a região industrial foram cerca de 10 vezes maior do que a de áreas montanhosas, 0,7 e $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Liang e colaboradores (1996a) desenvolveram dois métodos analíticos distintos para análise de Hg total em óleo cru, petróleo e seus derivados. O primeiro método consistiu na oxidação dos compostos organomercuriais e extração para a fase aquosa usando uma solução oxidante de BrCl/HCl . O Hg inorgânico também foi extraído simultaneamente para a fase aquosa. O Hg na fase aquosa foi então reduzido a Hg^0 com SnCl_2 e detectado pelo método de espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio - CVAFS. O limite de detecção foi de $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ para 1 g de amostra. No segundo método, a amostra foi injetada em um tubo de introdução a temperatura ambiente. Este tubo foi aquecido a aproximadamente 800°C até completa decomposição da amostra. O vapor liberado foi carregado através de um tubo de decomposição (mantido a 900°C), onde todos os compostos de Hg foram convertidos a Hg^0 . Os produtos da combustão foram então varridos através de um trap de agentes secantes (para remover possíveis interferentes) e de um trap de ouro, onde o Hg foi amalgamado. O Hg coletado foi medido por CVAFS. O limite de detecção foi de $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ para $50 \mu\text{L}$ de amostra. Os métodos foram aplicados à determinação de Hg total em gasolina e produtos petroquímicos de diferentes produtores e os níveis encontrados ficaram abaixo de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$. No entanto, a concentração de Hg em amostras de óleo cru de vários poços da região do Golfo Pérsico foi muito mais elevada, variando de 14 a $63 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Atualmente, diversas técnicas têm sido desenvolvidas, permitindo se realizar um estudo mais pormenorizado da geoquímica do Hg e da sua forma mais tóxica, o metilmercúrio. A determinação deste composto engloba três etapas: digestão da amostra, por destilação, lixiviação ácida ou digestão alcalina, isolamento do metilmercúrio, mais comumente por extração por solvente, e determinação por cromatografia gasosa com detecção por captura eletrônica (GC - ECD) ou por acoplamento das técnicas de cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com espectrometria de fluorescência ou absorção atômica com geração de vapor frio, CVAFS e CVAAS, respectivamente (Eiden & Schöler, 1996).

Malm e colaboradores (1996) desenvolveram uma metodologia para análise de metilmercúrio em cabelos para a posterior aplicação a amostras da Amazônia. O método consistiu na lixiviação da amostra com ácido clorídrico, extração por solvente (benzeno) e determinação do metilmercúrio em um cromatógrafo gasoso (GC-ECD).

Hintelmann e Evans (1996a) analisaram compostos de metilmercúrio em amostras de sedimento a nível de ultratrazo por diluição isotópica e cromatografia gasosa utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado como detector (GC - ICP/MS). O limite de detecção encontrado foi de $0,02 \mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco.

Liang e pesquisadores (1996b) desenvolveram um método para determinação de metilmercúrio em amostras de sedimento e plantas marinhas. Após digestão alcalina das amostras e separação do metilmercúrio por etilação da fase aquosa, o composto foi determinado por GC-CVAFS. Os limites de detecção foram de $0,02 \mu\text{g kg}^{-1}$, para 0,5 g de sedimento e $0,8 \mu\text{g kg}^{-1}$, para 0,1 g de planta marinha.

Liljeblad e colaboradores (1996) analisaram as várias formas orgânicas do Hg a níveis de concentração de pg L^{-1} , para amostras de água, e $\mu\text{g kg}^{-1}$, para amostras de solo por cromatografia gasosa com detector de emissão atômica (GC - AED). Os limites de detecção obtidos foram de $0,1 \text{ ng L}^{-1}$ e $0,01 \mu\text{g kg}^{-1}$ para água e solo, respectivamente.

O acoplamento de ICP/MS com técnicas cromatográficas (GC) tem permitido a estimativa de taxas de metilação de Hg e de demetilação do MeHg simultaneamente, na mesma amostra, e ainda a observação de mudanças do teor de MeHg no meio ambiente. Hintelman e Evans (1996b) desenvolveram esta metodologia para aplicação em amostras de sedimento, já que é a principal fonte de MeHg.

Falter e Ilgen (1996) estabeleceram uma metodologia por HPLC-HPF/HHPN-ICP-MS, para análise de MeHg em amostras biológicas e de sedimento, a um nível de ultra- traço. O método consistiu na destilação da amostra, adição de um agente complexante (pirrolidinaditiocarbamato de sódio) ao destilado, preconcentração em uma coluna RP C18 usando HPLC. A fase móvel foi nebulizada por uma unidade hidráulica a alta pressão (HPF/HHPN fluxo de alta performance/nebulizador hidráulico a alta pressão) e transportada por um gás nebulizador em um plasma para detecção de MeHg por ICP-MS. O limite de detecção foi de $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ para 100 mg de amostra.

OBJETIVO:

Assim, com a crescente preocupação ambiental focalizada na contaminação mercurial e o desenvolvimento de novas técnicas para a determinação de níveis extremamente baixos de concentração deste elemento, este trabalho apresentou como objetivo desenvolver um procedimento radioquímico para determinação de Hg total em amostras de solo e sedimento, coletadas em uma região de garimpos dentro da Floresta Amazônica, no Estado do Amapá, onde grandes quantidades de Hg foram lançadas ao ecossistema.

1.5. ÁREA DE ESTUDO

A amostragem -solos e sedimentos - foi realizada em duas zonas distintas: Vale do rio Vila Nova, considerada zona anômala, devido à presença do garimpo, e Vale do Amapari, a montante da Serra do Navio, zona natural.

A localização relativa das diferentes áreas estudadas é apresentada na Figura 07. Conforme pode ser observado, a amostragem foi feita nos arredores da cidade de Serra

do Navio, no Estado do Amapá. Como área de referência foi escolhida a bacia do Igarapé Pedra Preta, uma microbacia hidrográfica localizada no vale do rio Amapari, a montante da Serra do Navio. O estudo de Hg também foi realizado no rio Amapari, do qual o Igarapé Pedra Preta é afluente. Na região do rio Vila Nova (área de garimpo), a sudeste da Serra do Navio, até pouco tempo, existiam vários garimpos. Entretanto, esta atividade atualmente está reduzida, contando com apenas dois garimpos ativos (garimpos do Vicente e do Chicão).

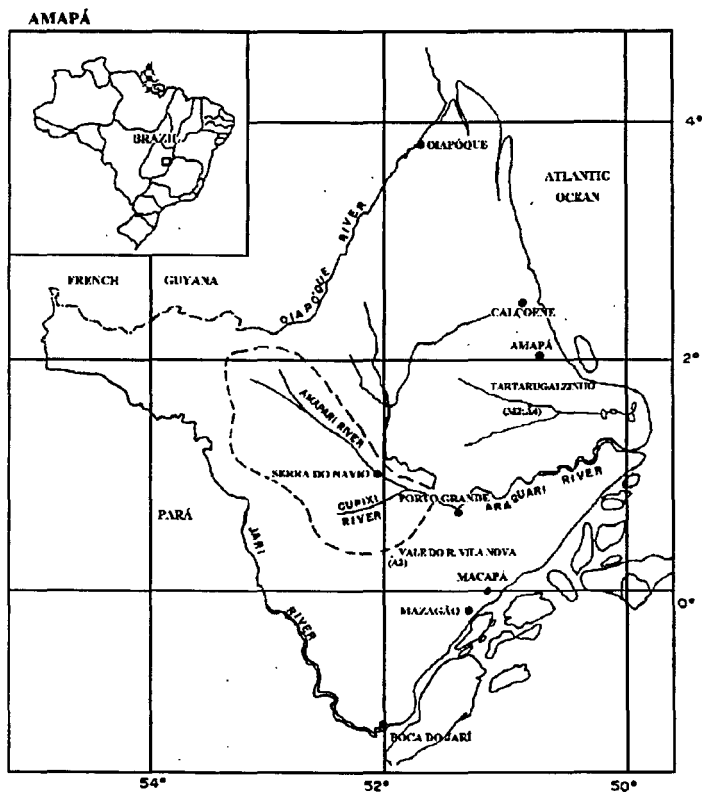


Figura 07. Mapa do Estado do Amapá indicando as áreas estudadas (USP-IAG/NUPEGEL, 1996)

A área de estudo é objeto de exploração de minério de manganês desde a década de 40; parte dessa área está sendo submetida a um programa de recuperação sob responsabilidade da companhia de mineração, Indústria e Comércio de Minérios - ICOMI. A área escolhida como referência para o estudo do Hg encontra-se dentro do polígono de concessão da mineração.

O presente trabalho, que faz parte do Projeto: “Estudo do Ciclo do Mercúrio no Ecossistema da Floresta Amazônica: Avaliação do Impacto da Mineração do Ouro com Utilização do Mercúrio” (PADCT/CIAMB), apresenta o estudo de uma região de garimpos numa área da bacia do rio Vila Nova, no Estado do Amapá, onde, no seio de um ambiente de floresta equatorial, ocorreram numerosos meios aluviais/eluviais da exploração de ouro e onde a utilização de Hg foi intensa, devido a técnica extrativa empregada (amalgamação). Para servir de background para a realização de balanços quantitativos foi selecionada uma área localizada no Vale do rio Amapari, a montante da Serra do Navio, onde a floresta encontra-se totalmente preservada de qualquer tipo de contribuição antropogênica.

Amostras de sedimentos e solos, separadas em frações de diferentes granulometrias, foram submetidas à análise por ativação neutrônica instrumental (AANI). A concentração dos seguintes elementos foi determinada: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn e Zr. No entanto, o Hg está presente, na maioria das amostras, a um nível abaixo de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sofrendo diversas interferências espectrais. Por isso, desenvolveu-se um método de separação radioquímica que permitisse a sua determinação. O método consistiu na lixiviação das amostras de sedimento e solo com água régia e posterior extração do Hg seletivamente, com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ (dietilditiocarbamato de bismuto).

L6. IMPORTÂNCIA DA ANÁLISE MULTIELEMENTAR EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS

Os elementos presentes na constituição de solos e sedimentos podem ser reunidos em dois grupos, em função da sua abundância: os macronutrientes, que constituem cerca de 99% do seu peso - O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, P - e os micronutrientes, que constituem pouco mais de 1% do seu peso (Moniz, 1972).

A Tabela 02 apresenta a composição média da crosta terrestre pelos seus principais componentes, segundo Taylor e Mc Lennan (1985).

Tabela 02. Composição média da crosta terrestre pelos seus principais constituintes (Taylor e Mc Lennan, 1985; (*) Clarke, 1924)

Elemento	O*	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
Teor (%)	46,60	26,77	8,41	7,07	3,20	5,29	2,30	0,91

Do ponto de vista de quantidade, o oxigênio é o elemento mais importante. Apesar disso, as características da crosta terrestre são determinadas em função dos demais elementos, e sobre eles é que recaem os estudos de química do sedimento e solo.

A análise multielementar permite a caracterização dos sedimentos, solos, argilas e os minerais. A partir dela, pode-se obter dados sobre gênese dos solos e sedimentos e o comportamento dinâmico dos vários elementos durante o intemperismo (Moniz, 1972). Fong e Chatt (1987) caracterizaram sedimentos de fundo marinhos analisando os macrossubstâncias e mais de quarenta microelementos, utilizando ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos. Foram coletados testemunhos no Great Meteor East e South Nares Abyssal Plain, no Canadá, áreas que estavam sendo cogitadas para atuarem como possíveis sítios potenciais de depósito de rejeitos vitrificados altamente ativos.

A análise química total possibilita o conhecimento da quantidade absoluta dos elementos, de forma a estabelecer uma comparação relativa entre sedimentos ou solos de diferentes áreas. Bulnayev (1995) determinou, pelo método de ativação neutrônica, a concentração de 18 microelementos em 40 amostras de sedimento de diferentes pontos do Lago Baikal (Rússia), e estas análises permitiram o estabelecimento de peculiaridades geoquímicas refletindo o caráter dos processos de sedimentação no lago.

Uma informação mais completa sobre a composição química pode incentivar, ainda, programas de monitoração ambiental. Grimanis e colaboradores (1977) determinaram a concentração de 18 elementos traço e Fe em amostras de sedimento do Golfo Saronikos, Grécia, pelo método de ativação neutrônica, para monitoração do ambiente marinho. Bulnayev e Vakhromeyev (1993) quantificaram 19 elementos traço e Fe em dois materiais geológicos e utilizaram-nos como padrões de referência no estudo da avaliação de impactos ambientais na Rússia.

A análise multielementar pode ainda auxiliar o pesquisador a formular hipóteses e testar teorias sobre a formação, distribuição e interações físico-químicas dos vários minerais que fazem parte do solo e sedimento (Bode et al, 1990). Lacerda e pesquisadores (1990b) realizaram um estudo sobre a distribuição geoquímica de microelementos em sedimentos de fundo de dez rios da bacia hidrográfica do rio Madeira, no Estado do Amazonas. Determinaram, pelo método de absorção atômica, o teor de sete macroelementos, P, Fe, Mn, Na, Ca, K e Mg, e sete elementos traço, Cr, Pb, Co, Ni, Cu, Zn e Hg, para avaliar os substratos geoquímicos responsáveis pelo transporte dos microelementos.

A análise dos microelementos ou elementos traço fornece informações para o estudo dos processos pedogenéticos e sedimentares. Estes elementos provêm da decomposição dos minerais que constituem as rochas, e o seu teor nos solos e sedimentos depende das alterações e processos a que as rochas foram submetidas, bem como o teor original destas em microelementos. São inúmeros os fatores que podem influenciar a distribuição destes, uma vez que podem estar associados aos óxidos de Fe, Al e às vezes Mn, fazendo parte da rede cristalina dos minerais que aparecem com granulometria variável de argila a areia (Moniz, 1972) ou associados com a matéria orgânica (Alloway, 1995).

O método de ativação com nêutrons é uma ferramenta particularmente poderosa para análises geoquímicas, uma vez que permite a determinação da maioria dos macroelementos, presentes a nível de %, e de grande parte dos microelementos ao nível ou até mesmo abaixo da média das concentrações da crosta terrestre em uma única análise instrumental. Grimanis et al (1977), Fong e Chatt (1987), Jundi et al (1993), Bulnayev (1995) e Favaro et al (1997) determinaram a composição geoquímica de solos ou sedimentos, conseguindo analisar mais de vinte elementos, empregando o método de ativação neutrônica puramente instrumental.

Neste trabalho, puderam ser determinados, nas condições analíticas estabelecidas, macroelementos como Fe, Na, K, Mg e Ti, e os microelementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, U, V, Zn e Zr. O teor de alumínio foi determinado, nas amostras de sedimento, no Departamento de

Materiais Optoeletrônicos (ME) do IPEN, por fluorescência de raios X enquanto que a análise mineralógica foi realizada no Instituto de Geociências da USP (IG-USP).

CAPÍTULO II

MÉTODOS ANALÍTICOS

II.1. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Radionuclídeos e fontes radioativas podem ser usados para propósitos analíticos em uma ampla variedade de maneiras. Na pesquisa ambiental, três delas são de particular interesse: o uso de radiotraçadores, medidas de radioatividade ambiental e análise por ativação neutrônica (Salbu & Steiness, 1992), técnica analítica aplicada para a realização deste trabalho.

A análise por ativação é um método de análise química quantitativa baseada na ativação nuclear dos elementos químicos presentes na amostra analisada. A ativação nuclear - interação de partículas nucleares com os núcleos de isótopos resultando em nuclídeos radioativos - foi descoberta em 1934, por Joliot Curie e Frederic Curie, bombardeando alumínio, boro e magnésio com partículas alfa. A proposta de se utilizar o método de ativação para análise elementar foi sugerida por C. Hevesy e H. Levi, em 1936, após usarem nêutrons como projéteis de bombardeamento para ativar disprósio e európio (Alfassi, 1990). Desde então, a análise por ativação progrediu significativamente e tornou-se uma ferramenta analítica versátil e sensível em muitos campos da ciência e tecnologia (Bode et al, 1990).

As amostras analisadas podem ser ativadas pelo bombardeamento com nêutrons térmicos, rápidos, partículas energéticas carregadas (alfa, dêuterons, prótons) ou fótons de alta energia. A ativação com nêutrons térmicos é a mais largamente usada, devido ao alto fluxo de nêutrons térmicos dos reatores e altas seções de choque para nêutrons térmicos exibidas por muitos nuclídeos estáveis (Alfassi, 1990). Além da seção de choque (probabilidade de uma partícula incidente interagir com o núcleo alvo), a abundância isotópica do nuclídeo alvo e a meia-vida do radioisótopo formado devem apresentar uma ordem de grandeza considerável para que a análise se torne viável (Bode et al, 1990).

Os fenômenos físicos nos quais a análise por ativação neutrônica está baseada são as propriedades dos núcleos, radioatividade e a interação da radiação com a matéria. A seqüência de eventos durante uma reação do tipo (n,γ) está ilustrada na Figura 08. Quando um nêutron interage com um alvo através de uma colisão não elástica, um núcleo composto é formado em um estado altamente excitado. A elevada energia de excitação do núcleo composto é geralmente de 10^{-16} a 10^{-14} segundos. Este tempo é suficientemente grande para que nenhum traço permaneça para identificar o processo particular de formação, mas curto o suficiente para que o núcleo possa sofrer uma rápida de-excitação para uma configuração mais estável, por diferentes modos que geralmente envolvem emissão de partículas nucleares ou raios γ prontos. Na maioria dos casos, o novo nuclídeo é radioativo e sofrerá de-excitação pela emissão de raios γ produzidos pelo decaimento. A análise por ativação neutrônica utiliza-se das medidas destes raios γ característicos, prontos ou do decaimento, para identificar os elementos e determinar o seu teor presente na amostra. Aproximadamente 70% dos elementos têm nuclídeos possuindo propriedades apropriadas para a análise por ativação neutrônica (Bode et al, 1990).

O método de análise por ativação preenche dois requisitos básicos das técnicas não-destrutivas: a especificidade, que é a habilidade de correlacionar diretamente e de forma não-ambígua o sinal obtido com o elemento procurado, e a seletividade, que é a possibilidade de medir o elemento em questão na presença de outros elementos que emitem sinais de mesma natureza (Bode et al, 1990).

A análise por ativação é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. Uma das suas principais vantagens é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade abaixo do nível de $\mu\text{g kg}^{-1}$. Para diversos elementos, é o método mais sensível de que se dispõe. Se considerarmos as várias técnicas possíveis para ativação, separação de radionuclídeos e contagem e possibilidade de se empregar radioisótopos de meias-vidas curtas, pode-se afirmar que praticamente todos os elementos existentes na natureza podem ser determinados na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Bode et al, 1990).

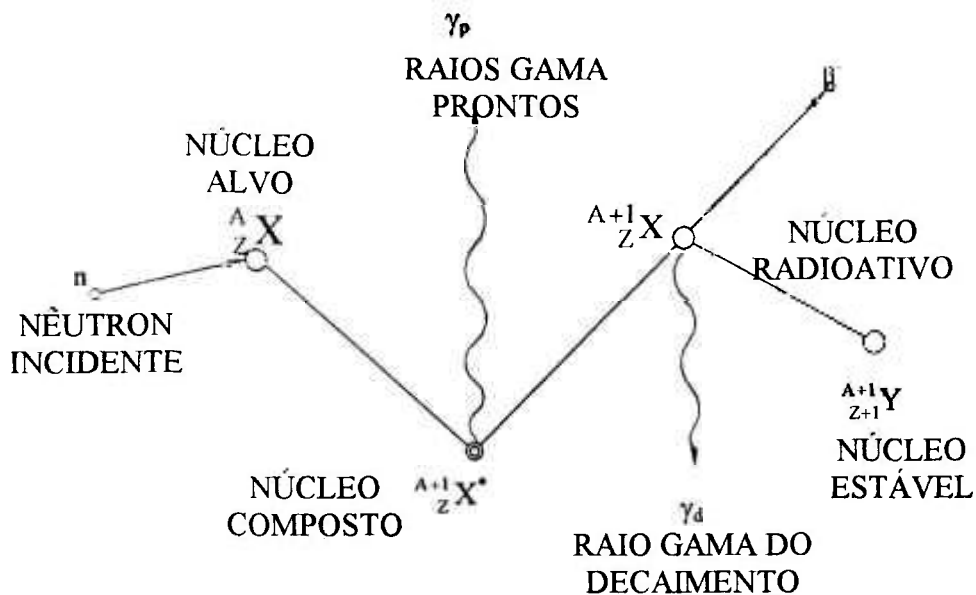


Figura 08. Diagrama esquemático ilustrando a seqüência de eventos para uma reação (n,γ) (Bode et al, 1990)

Uma das formas mais utilizadas, nesse tipo de análise, é a medida da radiação gama emitida pelo isótopo ativado, devido a sua alta penetração (em contraste com as partículas carregadas e fótons de raios X), ao grande número de elementos que produzem nuclídeos gama-emissores e a existência de espectrômetros gama de alta resolução que permitem a determinação da energia dos raios gama (Alfassi, 1990).

Os detectores de alta resolução empregados são constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro, acoplados a sistema de contagem constituídos de analisadores multicanais e eletrônica associada. A utilização destes detectores tornou a espectrometria gama uma ferramenta importante para numerosas aplicações: detecção de radioatividade natural e artificial e análise por ativação. No entanto, os espectros, especialmente de amostras geológicas ativadas por irradiação, podem ser muito complexos, sendo inviável analisá-los por técnicas numéricas manuais. É essencial se recorrer ao uso de programas de computação (Alfassi, 1990). Neste trabalho, utilizou-se o programa VISPECT2, em linguagem Turbo Basic, desenvolvido pelo Dr. D. Piccot, de Saclay, França. Um diagrama esquemático de um detector de Ge típico e eletrônica associada é apresentado na Figura 09.

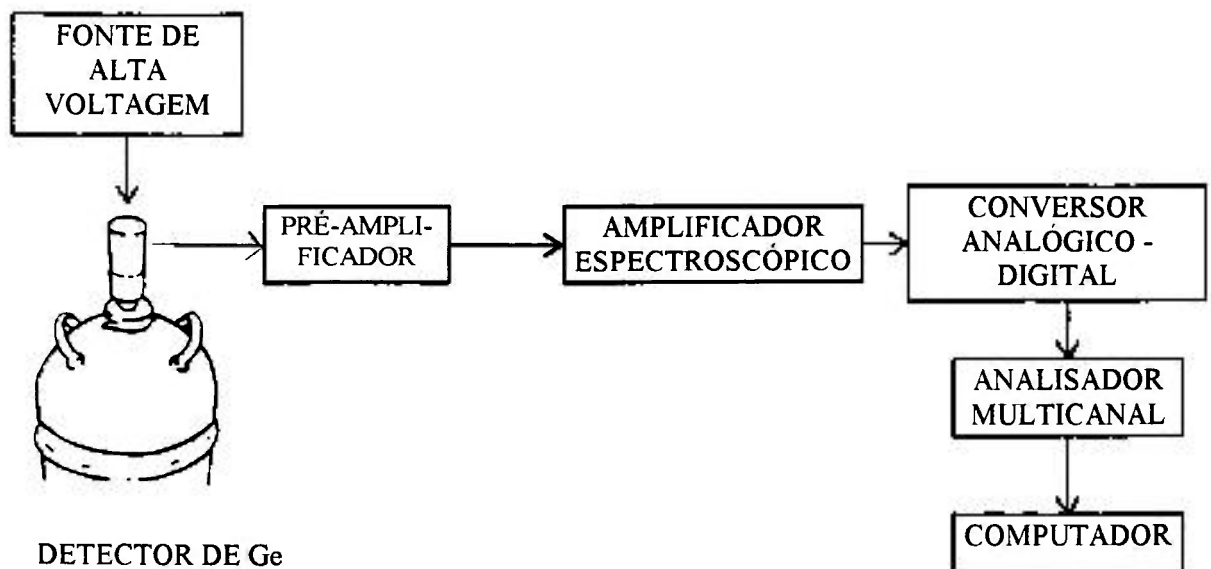
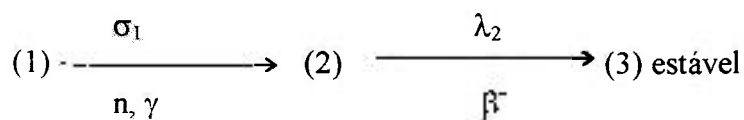


Figura 09. Diagrama esquemático para o sistema de contagem do detector de Ge (Bode et al, 1990)

II.1.1. EQUACÕES DE ATIVAÇÃO E DECAIMENTO

Supondo que um determinado nuclídeo (1) é ativado, formando um isótopo radioativo (2), o qual decaie para um isótopo estável (3).



σ_1 - seção de choque de ativação do nuclídeo 1

(n, γ) - reação de captura radioativa, em que o núcleo captura um nêutron e emite radiação gama

λ_2 - constante de decaimento do nuclídeo (2)

O crescimento do nuclídeo radioativo será proporcional a σ_1 , ao fluxo de partículas ativadoras (ϕ) e ao número de átomos N_1 do nuclídeo alvo (1).

No entanto, o nuclídeo (2), uma vez formado, também sofre decaimento devido à sua instabilidade. Este decaimento ocorre a uma taxa $\lambda_2 N_2$. Supondo que o consumo de N_1 durante a irradiação é desprezível, ou seja $N_1 = N_1^0$, o crescimento de N_2 será dado por:

$$\frac{dN_2}{dt} = \phi \sigma_1 N_1^0 - \lambda_2 N_2 \quad (\text{equação II.1})$$

A solução desta equação diferencial (equação de Leibnitz) é dada pela equação:

$$N_2(t_i) = \frac{\phi \sigma_1 N_1^0}{\lambda_2} [1 - e^{-\lambda_2 t_i}] + N_2^0 e^{-\lambda_2 t_i} \quad , \quad (\text{equação II.2})$$

onde t_i é o tempo de irradiação

Se no início da irradiação não houver átomos radioativos N_2 , ou seja, em $t_i=0$, $N_2^0=0$, obtém-se a seguinte expressão simplificada:

$$N_2(t_i) = \frac{\phi \sigma_1 N_1^0 [1 - e^{-\lambda_2 t_i}]}{\lambda_2} \quad (\text{equação II.3})$$

que permite calcular o número de átomos de N_2 formados após um tempo de irradiação t_i , desde que se disponha dos valores de ϕ , σ_1 , N_1^0 e λ_2 .

Sabe-se ainda que o número de desintegrações radioativas por segundo (D) é dado por:

$$D = \frac{-dN}{dt} = \lambda N \quad (\text{equação II.4})$$

e que a atividade medida experimentalmente (A) é uma fração de D, ou seja:

$$A = z D = z \lambda N \quad (\text{equação II.5}),$$

onde z é o coeficiente de detecção, que depende da natureza do equipamento de detecção, da eficiência de detecção e do arranjo experimental adotado.

Assim, a equação II.3 pode ser representada, em função da atividade, por:

$$A_2 = z \lambda_2 N_2 = z \phi \sigma_1 N_1^0 [1 - e^{-\lambda_2 t_i}]$$

Portanto, a expressão geral para o cálculo da atividade induzida após um tempo de irradiação t_i é:

$$A = z \phi \sigma N [1 - e^{-\lambda t_i}] \quad (\text{equação II.6})$$

Chamando-se $z \phi \sigma N^0 = P$, tem-se que:

$$\frac{A}{P} = 1 - e^{-\lambda t_i} = 1 - e^{-0,693 t_i / t_{1/2}},$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia-vida do radioisótopo formado

A atividade de saturação é a atividade máxima que pode ser produzida em um dado elemento, com um dado fluxo de partículas ativadoras.

O termo $1 - e^{-\lambda t_i}$ na equação II.6 é designado fator de saturação S , assim:

$$A = z \phi \sigma N S \quad (\text{equação II.7})$$

Sob certas condições de irradiação, a equação II.7 pode ser simplificada. Por exemplo, a saturação ocorre quando $t_i \gg t_{1/2}$, fazendo com que S se aproxime da unidade. Então:

$$A = z \phi \sigma N \quad (\text{equação II.8})$$

Como o interesse é calcular a massa de cada elemento na amostra, e não propriamente o número de átomos, N deve ser substituído por:

$$N = \frac{N_{AV} m f}{M} \quad (\text{equação II.9}), \text{ onde}$$

N_{AV} - número de Avogadro

m - massa do elemento, em gramas

f - abundância isotópica do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento

A equação para o cálculo da atividade induzida em um dado elemento após um certo tempo de irradiação t_i será:

$$A = \frac{z\phi\sigma N_{AV}mf[1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}}]}{M} \quad (\text{equação II.10}),$$

A - atividade medida, em contagens por segundo

z - eficiência do detector

σ - seção de choque de ativação isotópica

ϕ - fluxo de nêutrons, em $n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

N_{AV} - número de Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$

m - massa do elemento irradiado

f - abundância do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento irradiado

t_i - tempo de irradiação

$t_{1/2}$ - meia-vida do radionuclídeo formado

Após um tempo de decaimento - resfriamento após a irradiação - t, a atividade será dada pela equação:

$$A(t_i, t) = A(t_i) e^{-0,693t_i/t_{1/2}} \quad (\text{Bode et al, 1990})$$

A partir da equação II.10, pode-se concluir que uma maior sensibilidade do método de análise por ativação é alcançada pelo aumento da massa da amostra, eficiência de detecção e tempo de irradiação. Sensibilidades relativas são dependentes das propriedades nucleares dos elementos individualmente: (1) peso atômico, abundância do nuclídeo alvo e seção de choque de ativação isotópica para o isótopo estável do elemento que está sendo irradiado; (2) tempo de meia-vida e esquema de decaimento para o radioisótopo que está sendo medido (Bode et al, 1990).

II.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL (AANI)

Por meio das medidas dos espectros de raios γ com detectores de estado sólido e processamento de dados computadorizados, é quase sempre possível medir em amostras

geológicas mais do que trinta elementos sem separações radioquímicas. Esta aplicação do procedimento puramente instrumental para análise de elementos traço é chamada análise por ativação neutrônica instrumental (AANI).

Para uma análise multielementar completa, os elementos são divididos em três grupos dependendo da meia-vida de seus produtos da irradiação com nêutrons:

- a) curta (2 minutos - 15 horas)
- b) intermediária (0.5 - 5 dias)
- c) longa (maior que 5 dias)

Alguns elementos aparecem em mais do que um grupo. As mesmas amostras usadas para a irradiação curta podem ser utilizadas para as irradiações longas, ou novas amostras podem ser preparadas.

A concentração dos elementos em uma amostra pode ser calculada pela equação II.10, contanto que todos os parâmetros sejam conhecidos. Se os parâmetros nucleares são precisamente conhecidos, pode-se aplicar o método de AAN absoluto. No entanto, os erros destes valores podem atingir até 30%, além da determinação da eficiência do sistema de detecção ser difícil e demorada (Bode et al, 1990). Devido a estas considerações, a análise por ativação absoluta torna-se um método inapropriado para a determinação de elementos presentes nas amostras a níveis de % a $\mu\text{g kg}^{-1}$, com a exatidão e precisão requeridas.

Em casos ideais, onde as condições de irradiação não variam com o tempo, uma variação do método absoluto, chamada semi-absoluta, pode ser usada. Os coeficientes de calibração são determinados experimentalmente para todos os elementos de interesse pela irradiação dos padrões elementares de uma única vez. O analista conta com a constância dos coeficientes determinados para as subseqüentes irradiações e análise das amostras. A exatidão do método é limitada apenas pela estabilidade do reator a longo prazo. No entanto, não há controle severo das irradiações individuais e a exatidão dos resultados analíticos obtidos pelo método semi-absoluta é difícil de ser estabelecido (Bode et al, 1990).

Emprega-se, mais freqüentemente, o método de análise comparativa, que é geralmente considerado como o método mais exato para quantificar as concentrações elementares. Neste método, amostras e padrões são irradiados simultaneamente com os padrões contendo quantidades conhecidas dos elementos. Após a irradiação, amostras e padrões são medidos sob condições geométricas idênticas com o mesmo detector. Este método elimina incertezas nos parâmetros nucleares, eficiências de detector, e reduz a equação II.10 para uma equação mais simplificada (Bode et al, 1990).

A partir da equação II.10, tem-se que:

$$A_{\text{amostra}} = \frac{z\theta\sigma N N_{AV} m_A f [1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}}]}{M}$$

$$A_{\text{padrão}} = \frac{z\theta\sigma N N_{AV} m_P f [1 - e^{-0,693t_i/t_{1/2}}]}{M}$$

A relação entre as duas equações acima resulta em:

$$\frac{A_A}{A_P} = \frac{m_A}{m_P} \quad \text{ou}$$

$$m_A = \frac{A_A m_P}{A_P}$$

Em termos de concentração, tem-se que:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad , \text{ onde:}$$

C_a^i : Concentração do elemento i na amostra

C_p^i : Concentração do elemento i no padrão

A_a^i : Atividade do elemento i na amostra

A_p^i : Atividade do elemento i no padrão

m_a e m_p : massas da amostra e padrão

λ : constante de decaimento do radioisótopo

t_a : tempo de resfriamento da amostra

t_p : tempo de resfriamento do padrão (Bode et al, 1990)

Na análise multielementar de uma amostra, o método comparativo requer um grande número de padrões elementares. A preparação e irradiação destes padrões para cada elemento requerem tempo e são dispendiosas; o uso de materiais de referência não é sempre indicado devido à limitação da exatidão para certos elementos ou diferenças entre amostras e matrizes do padrão. Como resultado, o método k_0 tem ganho maior popularidade nos últimos anos (Bode et al, 1990).

No método k_0 , utiliza-se uma constante nuclear composta, o fator k_0 , que contém os parâmetros nucleares para um simples elemento comparativo como o ouro. Pela medida das atividades dos radioisótopos na amostra, atividade do elemento comparativo (Au), eficiências do detector e fluxo de nêutrons e aplicação dos fatores k_0 , as concentrações para a maioria dos elementos pode ser calculada com boa exatidão (Bode et al, 1990).

Como a concentração da maior parte dos elementos presentes em solos e sedimentos está a um nível muito baixo, as análises devem ser realizadas com a utilização de técnicas de alto grau de confiabilidade. Neste trabalho, recorreu-se à análise por ativação neutrônica comparativa, que é um dos métodos mais importantes dentre os disponíveis para a análise de traços. Desta maneira, foi possível a determinação de muitos elementos com alta sensibilidade, em níveis de $\mu\text{g kg}^{-1}$ a %, com exatidão e precisão.

No caso do Hg, foi difícil empregar simplesmente a técnica de análise por ativação instrumental devido ao baixo nível de concentração em que se encontra em algumas amostras e às interferências de elementos presentes na matriz. Nesta situação, recorreu-se à separação radioquímica para evitar a interferência destes elementos da matriz e para se obter uma melhor sensibilidade do método.

II.3. SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA (RNAA)

Desde a introdução dos detectores de Ge(Li) de alta resolução, a AANI comparativa tem sido a versão mais usada da AAN. Contudo, os radioisótopos formados

pela ativação de elementos a baixas concentrações são difíceis de se detectar ou não são totalmente detectados devido a interferências diretas de outros radionuclídeos presentes na amostra, como o que ocorre com o mercúrio. Neste caso, a sensibilidade total da AANI não é obtida, a menos que as separações radioquímicas após a ativação da amostra - RNAA - sejam utilizadas para eliminar os problemas de interferência e radiação de fundo, isolando os elementos de interesse antes da medida pela espectrometria gama. Obtém-se, assim, melhores estatísticas de contagem (Alfassi, 1990).

Análise por ativação com separação radioquímica é extremamente sensível para um grande número de elementos, incluindo muitos de importância biológica e ambiental. Ela pode ser feita sem a interferência do branco, uma vez que a manipulação química da amostra é feita após a etapa de ativação e então, os elementos estáveis em reagentes, frascos de dissolução, aparelhos de separação e outros não afetam a quantidade do nuclídeo radioativo medido.

No entanto, quando os elementos estão presentes em concentrações extremamente baixas, eles se comportam diferentemente do que quando estão presentes em macroescala, havendo problemas de adsorção nas paredes dos recipientes. Estes problemas podem ser minimizados na radioquímica pela adição de uma quantidade do elemento de interesse não irradiado (carregador) antes da manipulação química da amostra.

A habilidade de adição de carregadores tem duas vantagens: os problemas de processamento em soluções extremamente diluídas são eliminados e em adição, o uso de carregadores de outros elementos interferentes (carregadores de retenção) podem maximizar a separação de certos elementos.

As principais etapas envolvidas em RNAA incluem a transferência da amostra irradiada, a adição de carregadores, a dissolução ou lixiviação da amostra, separação química dos radionuclídeos interferentes e/ou do(s) radionuclídeo(s) de interesse, e a determinação do rendimento químico (Alfassi, 1990).

Muitos tipos de separações radioquímicas são possíveis, tais como uso de trocadores inorgânicos, técnica de extração com solvente, destilação e outros métodos. Neste trabalho, o mercúrio foi isolado empregando-se o método de extração por solvente, após a lixiviação das amostras analisadas.

II.4. A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

A extração por solvente é uma técnica em que uma solução - usualmente aquosa - é posta em contato com um segundo solvente - usualmente orgânico - , essencialmente imiscível com o primeiro solvente, a fim de provocar uma transferência de um, ou de mais de um, soluto para o segundo solvente. As separações que se podem fazer são simples, limpas, rápidas e convenientes. Em muitos casos a separação pode ser efetuada pela agitação, durante alguns minutos, num funil de separação. A técnica é usualmente aplicável a materiais a nível de traço e também grandes quantidades de material.

Os solutos inorgânicos estão, na maior parte das vezes, em soluções aquosas, de modo que é necessário formar substâncias - como quelatos de metais , neutros, ou complexos de associação iônica - que possam ser extraídas por solventes orgânicos.

Para se entender os princípios fundamentais da extração, é necessário considerar os diversos conceitos que exprimem a eficiência de uma separação. Quando um soluto *A* estiver distribuído entre duas fases imiscíveis *a* e *b*, a lei da distribuição (ou de partição) de Nernst, na hipótese de o estado molecular do soluto ser o mesmo nos dois líquidos e de a temperatura ser constante, afirma que:

$$\frac{\text{concentração do soluto no solvente a}}{\text{concentração do soluto no solvente b}} = \frac{[A]_a}{[A]_b} = K_D$$

onde K_D é uma constante conhecida como o coeficiente de distribuição. A lei, com este enunciado, não é termodinamicamente correta, sendo aplicável somente a soluções muito diluídas, onde o quociente das atividades se aproxima da unidade. A lei não se aplica quando a espécie distribuída sofre dissociação, ou associação, em quaisquer fases. Nas aplicações práticas da extração por solvente, o interesse primordial é a fração do soluto

total em uma ou outra fase, independentemente do modo de dissociação ou de associação com outras espécies dissolvidas. Assim, introduz-se o conceito de razão de distribuição D (ou coeficiente de extração E):

$$D = \frac{(C_A)_a}{(C_A)_b},$$

onde o símbolo C_A representa a concentração de A em todas as suas formas, conforme é determinado analiticamente.

A extração e a separação devem ser feitas em temperatura constante, pois a razão de distribuição, e também os volumes do solvente, são influenciados pelas variações de temperatura. Deve-se ressaltar que a agitação muito violenta da mistura de extração não proporciona qualquer benefício, o equilíbrio pode ser atingido com alguns poucos movimentos.

O rendimento da separação deve levar ainda em consideração o solvente utilizado e a estabilidade do complexo formado, a qual está relacionada com a capacidade de complexação do íon metálico envolvido e as características do ligante (Basset et al, 1989).

A escolha do solvente para a extração é governada pelas seguintes considerações:

- Razão de distribuição elevada para o soluto e baixa para as impurezas indesejáveis;
- Solubilidade baixa em fase aquosa;
- Viscosidade suficientemente baixa e diferença de densidade suficiente em relação à fase aquosa, a fim de evitar a formação de emulsões;
- Toxicidade e inflamabilidade baixas;
- Facilidade de recuperação do soluto no solvente, se necessário, para o procedimento analítico subsequente (Ohlweiler, 1974).

A escolha de um agente quelante satisfatório deve levar em conta os seguintes fatores:

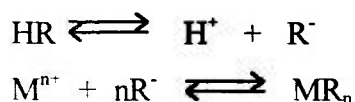
1. Força básica do grupo quelante. A estabilidade dos compostos quelatos formados por um íon metálico geralmente aumenta com a força básica do agente quelante, conforme é medido pelos valores de pKa.

2. Natureza dos átomos doadores no agente quelante. Os ligantes que contêm átomos doadores (P, As, S, Se, Cl, Br, I), do tipo base mole, formam seus complexos mais estáveis com o grupo dos íons metálicos da classe B (ácidos moles) - cátions com subcamadas *d* completamente preenchidas. Isto pode ser ilustrado pelo reagente dietilditiocarbamato, usado para a extração por solvente de íons metálicos como Au^{3+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} e Cu^{2+} .
3. Tamanho do anel. Os grupos funcionais do ligante devem estar situados de modo que permitam a formação de um anel estável. Os ligantes bidentados de ditiocarbamatos, por exemplo, formam anéis quelatos estáveis de quatro membros (Hulanicki, 1967).
4. Ressonância e efeitos estéricos. A estabilidade das estruturas dos quelatos é aumentada por contribuições de estruturas ressonantes do anel quelato. Um bom exemplo de efeito estérico é o que acontece com os ditiocarbamatos: quando os substituintes são radicais de cadeia curta, a estabilidade dos complexos é similar a dos sulfetos metálicos, mas à medida que a cadeia aumenta, devido ao efeito estérico, esta ordem é alterada.

A escolha do pH também é um fator relevante, uma vez que este influencia criticamente a extração por solvente de quelatos metálicos.

II.4.1. INFLUÊNCIA DO pH NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A extração por solvente de um complexo metálico neutro formado com um agente quelante HR e a dissociação deste na fase aquosa podem ser representadas pelas equações



Os vários equilíbrios envolvidos no processo de extração são expressos pelas seguintes constantes termodinâmicas:

$$\text{Constante de dissociação do complexo, } K_c = \frac{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{R}^-]^n}{[\text{MR}_n]_{\text{aq}}}$$

$$\text{Constante de dissociação do reagente, } K_r = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}} [\text{R}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HR}]_{\text{aq}}}$$

$$\text{Coeficiente de partição do complexo, } p_c = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{aq}}}{[\text{MR}_n]_{\text{org}}}$$

Coeficiente de partição do reagente, $p_r = [\text{HR}]_{\text{aq}} / [\text{HR}]_{\text{org}}$

onde os índices c e r representam o complexo e o reagente, e aq e org as fases aquosa e orgânica.

A razão de distribuição, ou seja, a razão da quantidade de metal extraído na forma de complexo na fase orgânica para a que permanece na fase aquosa é dada por:

$$D = \{[\text{MR}_n]_{\text{aq}} / [\text{MR}_n]_{\text{org}} + [\text{M}^{n+}]_{\text{aq}}\} \quad \text{ou} \quad D = K [\text{HR}]_{\text{org}}^n / [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n,$$

$$\text{onde } K = (K_r p_r)^n / K_c p_c$$

Se a concentração do reagente se conserva constante,

$$D = K^* / [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n, \quad \text{onde } K^* = K [\text{HR}]_{\text{org}}^n$$

e a porcentagem do soluto extraído, E , é dada por

$$\begin{aligned} \log E = \log(100 - E) &= \log D \\ &= \log K^* + n\text{pH} \end{aligned}$$

A distribuição do metal em um dado sistema é uma função somente de pH. A diferença nos valores de pH de dois íons metálicos num dado meio fornece uma medida da possibilidade de separação de íons. Se os valores de pH são suficientemente distantes, pode-se conseguir uma ótima separação fazendo o controle do pH de extração. É bastante útil a construção da curva de extração do quelato metálico.

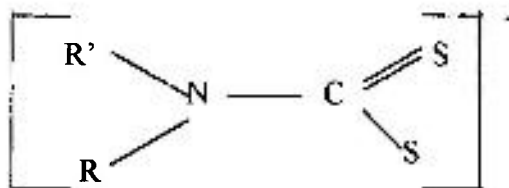
De maneira geral, quando se recorre à extração por solvente como técnica de separação, deve-se escolher um reagente orgânico apropriado que forme quelato com o cátion metálico analisado. O referido quelato deve ser solúvel em solventes como clorofórmio, tetracloreto de carbono ou éter, que são quimicamente inertes. Então, o cátion metálico pode ser quantitativamente transferido para a fase orgânica, possibilitando a sua determinação (Basset et al, 1989; Ohlweiler, 1974).

Assim, os ditiocarbamatos são reagentes orgânicos muito usados para a extração de quelatos metálicos. A maioria dos ditiocarbamatos são solúveis em clorofórmio. Os coeficientes de distribuição dependem do pH da fase aquosa e, portanto, o controle da acidez possibilita a separação de muitos metais, principalmente em quantidade traço.

Neste trabalho, foram estabelecidas as curvas de extração do $\text{Hg}(\text{DDC})_2$ e $\text{Se}(\text{DDC})_2$ para que se determinasse o pH ideal em que o Hg seria extraído seletivamente.

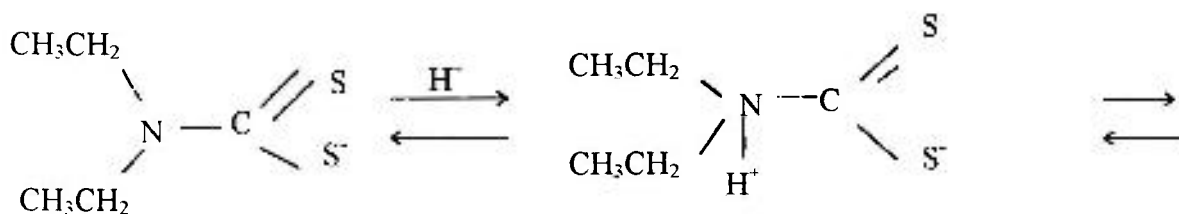
II.4.2 A UTILIZAÇÃO DE DITIOCARBAMATOS NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

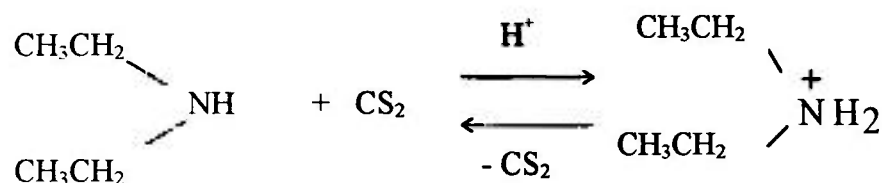
As propriedades de complexação dos ditiocarbamatos estão diretamente relacionadas com a presença de dois átomos de enxofre doadores de elétrons, que determinam primariamente a natureza dos metais que podem ser ligados e a estabilidade dos complexos formados. No íon ditiocarbamato,



R e R' denotam vários substituintes orgânicos, que não influenciam significativamente a ligação metal-S, mas pode determinar algumas propriedades analíticas dos complexos. A maioria das propriedades analiticamente interessantes ocorrem com os ditiocarbamatos dissustituídos, dos quais pode-se destacar o grupo do dietilditiocarbamato (DDC) (Hulanicki, 1967).

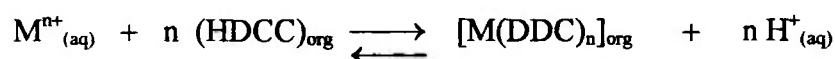
O uso do DDC para extração de metais tem se tornado cada vez mais popular devido à sua capacidade de formar complexos com muitos metais que podem ser extraídos em solventes orgânicos. Os reagentes mais usualmente utilizados são NaDDC e $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{DDC}$, obtendo-se uma extração seletiva pela escolha do pH ou adição de agentes mascarantes (Bajo e Wyttenbach, 1979). No entanto, o pH não deve estar abaixo de 5,0 para evitar a decomposição do DDC, de acordo com o seguinte esquema:





Para contornar este problema, tais reagentes têm sido substituídos por DDC metálicos, dissolvidos em um solvente orgânico, cuja decomposição em contato com soluções ácidas é baixa o suficiente para permitir extrações até uma hora antes que a decomposição do DDC seja substancial, além de propiciar um aumento na especificidade da reação (Wytttenbach e Bajo, 1975).

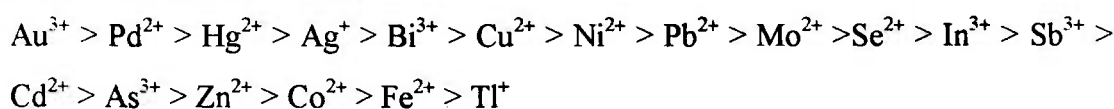
A extração por solventes de metais (M^{n+}), de uma maneira geral, com ácido dietilditiocarbâmico (HDDC) em solvente orgânico pode ser expressa pela equação:



com a constante de extração K:

$$K = \frac{[M(\text{DDC})_n]_{org} [H^+]^n}{[M^{n+}] [HDDC]_{org}^n}$$

Segundo Alfassi (1990), as constantes de extração de complexos $M(\text{DDC})_n$ decrescem na seguinte ordem:



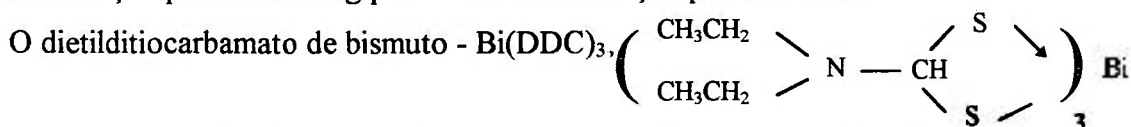
Desta maneira, metais como Au, Pd, Hg e Ag, cujas constantes de extração são maiores que do Bi(III), podem ser extraídos em HCCl_3 com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$, enquanto que a maioria dos metais pesados, dentre eles o Se, não podem ser extraídos com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ porque as constantes de extração são muito menores que a do Bi(III). Em adição, os metais alcalinos, alcalinos-terrosos e halogênios, que não formam complexos com DDC são também eliminados, obtendo-se uma pré-concentração seletiva do cátion metálico analisado.

II.4.3. O USO DO Bi(DDC)₃

Dois nuclídeos radioativos de Hg, ¹⁹⁷Hg e ²⁰³Hg, são formados após a ativação com nêutrons. Geralmente, é mais vantajosa a escolha do pico de 77,6 keV do ¹⁹⁷Hg sobre o de 279,20 keV do ²⁰³Hg para análises quantitativas, já que o primeiro apresenta uma maior intensidade em relação ao segundo. Contudo, para análise de Hg em amostras ambientais, pode-se encontrar interferência causada pelo efeito Compton na região de baixa energia, interferindo na contagem do ¹⁹⁷Hg, por produzir uma alta radiação de fundo.

Após a irradiação, também é formado o nuclídeo radioativo ⁷⁵Se, cuja meia-vida é de 119,77 dias. A presença do pico de 279,54 keV deste radioisótopo interfere diretamente na medida do ²⁰³Hg (279,20 keV), de meia-vida de 46,61 dias (Bode et al, 1990).

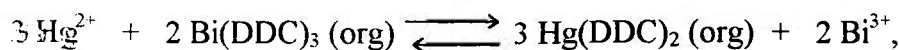
Para se eliminar tais interferências, Bi(DDC)₃ foi introduzido como um agente de pré-concentração para extrair Hg pela técnica de extração por solvente.



é um composto amarelo cristalino, solúvel em muitos solventes orgânicos, dentre eles o clorofórmio (HCCl₃). Sua constante de extração, K_{Bi(DDC)₃}, é da ordem de 10¹¹, enquanto que a constante de extração do Hg(II), K_{Hg(DDC)₂}, é da ordem de 10⁵⁴ (Yu et al, 1983). As constantes estão definidas nas expressões abaixo:

$$K_{\text{Hg(DDC)}_2} = \frac{[\text{Hg(DDC)}_2]_{\text{org}}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{DDC}]^2} \qquad K_{\text{Bi(DDC)}_3} = \frac{[\text{Bi(DDC)}_3]_{\text{org}}}{[\text{Bi}^{3+}][\text{DDC}]^3}$$

Assim, o Hg(II) pode ser facilmente convertido a Hg(DDC)₂ com Bi(DDC)₃ em clorofórmio, de acordo com a reação mostrada na equação a seguir:



uma vez que a constante de equilíbrio desta reação é dada por

$$K = \frac{[\text{Hg(DDC)}_2]_{\text{org}}^3 [\text{Bi}^{3+}]^2}{[\text{Hg}^{2+}]^3 [\text{Bi(DDC)}_3]_{\text{org}}^2}$$

então,

$$K = \frac{K_{\text{Hg(DDC)}_2}^3}{K_{\text{Bi(DDC)}_3}^2} = \frac{(10^{34})^3}{(10^{11})^2} = 10^{140},$$

pela combinação das definições das constantes $K_{\text{Hg(DDC)}_2}$ e $K_{\text{Bi(DDC)}_3}$.

Assim, desde que as constantes de extração da maioria dos metais existentes na amostra sejam menores que a do Bi(III), Hg pode ser extraído de maneira altamente seletiva em solução de Bi(DDC)₃ em HCCl₃. Devido a sua elevada constante de extração, a extração do Hg (II) com Bi(DDC)₃ não sofre interferência de haletos como Cl⁻ ou Br⁻, que são os ânions mais comuns presentes em soluções aquosas de amostras ambientais, embora os complexos de haleto de Hg sejam muito estáveis (Lo et al, 1978). Uma outra vantagem do uso do Bi(DDC)₃ na extração do Hg(II) em soluções ácidas é que este apresenta uma menor velocidade de decomposição que HDDC ou NaDDC (Wytttenbach e Bajo, 1975).

Na prática, uma quantidade superior à estequiométrica de Bi(DDC)₃ é usada no processo de pré-concentração para assegurar a completa extração, de acordo com as equações apresentadas neste item. O volume de solução de Bi(DDC)₃ usado na extração de Hg é geralmente menor que a da solução digerida. Esta também é uma grande vantagem de se recorrer a este tipo de pré-concentração (Lo et al, 1982).

O método adotado para quantificação do Hg foi baseado no trabalho de Greenberg (1980). Após dissolução de amostras biológicas com HNO₃ concentrado e H₂SO₄ 3:1 em bombas de teflon, este autor, empregando a técnica de extração por solvente, utilizou Zn(DDC)₂ para separar o Hg do Se. Para o presente trabalho, foram realizados testes preliminares com os dois agentes quelantes, Bi(DDC)₃ e Zn(DDC)₂. O estudo desenvolvido para verificação das condições mais apropriadas de extração do Hg, através da construção de uma curva de pH e do tempo de agitação, apontou, porém, para Bi(DDC)₃ como agente extrator de maior eficácia para o isolamento do Hg.

II.5. SOLUBILIZAÇÃO DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS

A seleção correta do procedimento de decomposição de amostras geológicas é crítica para a qualidade das análises usando qualquer técnica analítica que exija amostras em solução, uma vez que aumentam as possibilidades de introdução de erros analíticos devido principalmente a:

1. Perda de analitos. Durante a solubilização das amostras pôde haver perda de analitos ou pela própria volatilização ou pela adsorção nas paredes do frasco de digestão (Oliveira, 1996). Nas separações radioquímicas, este segundo problema é eliminado pela adição de carregadores.
2. Dissolução incompleta do analito.
3. Contaminação. Este é um problema bastante comum nas técnicas analíticas convencionais, mas praticamente inexistente quando a amostra é decomposta após sua ativação.

Essas imprecisões analíticas devem ser evitadas por procedimentos apropriados de dissolução de amostras. Esta pode ser feita em recipientes abertos ou fechados, e os elementos a serem analisados podem ser solubilizados por dois procedimentos:

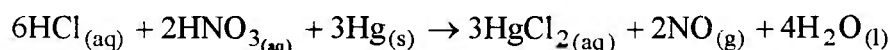
- Lixiviação: os elementos são retirados da matriz pela solubilização preferencial por um reagente apropriado, geralmente um ou misturas de ácidos inorgânicos. A porção não solubilizada é filtrada e descartada.
- Fusão: nesse caso a solubilização é total (matriz e analitos). Utilizam-se carbonatos e hidróxidos alcalinos, hidrogenossulfatos, fluoretos, compostos de boro e outros reagentes como fundentes (Oliveira, 1996).

Elementos como o mercúrio são facilmente lixiviados da amostra de solo e sedimento, não requerendo sua total solubilização. Desta maneira, pode-se reduzir o tempo de análise. No entanto, a digestão de amostras para elementos voláteis, como o

mercúrio, requer recipientes fechados e inertes (bombas de teflon), aquecidos em forno convencional (mufla), bloco de areia, etc.

Atualmente as amostras têm sido solubilizadas em microondas, uma ferramenta que proporciona maior rapidez à análise com solubilizações mais confiáveis do que aquelas efetuadas com os métodos convencionais.

Neste trabalho, amostras de solo e sedimento foram tratadas com água régia para lixiviação do Hg. O ataque ácido foi realizado com uma bomba Parr, a qual foi aquecida por um minuto em microondas doméstico. A potência requerida variou com o tipo de amostragem. O Hg em solução apresentou-se na forma de Hg^{2+} , conforme é apresentado na equação a seguir:



O procedimento de digestão das amostras analisadas foi estabelecido pela análise dos materiais de referência GXR-5 (USGS-AEG; Govindaraju, 1989), Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704; National Institute of Standards & Technology, 1990) e Lake Sediment (BCR CRM 280; Community Bureau of Reference, 1988), após a extração do Hg com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$.

II.6. CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS DE INTERESSE E INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

A análise por ativação neutrônica instrumental (AANI) é uma técnica particularmente importante para análise de materiais geológicos devido a possibilidade de se determinar, pelo menos, 25 elementos rotineiramente pela combinação de uma irradiação curta e uma longa. A Figura 10 apresenta uma tabela periódica indicando os elementos presentes em materiais geológicos que podem ser determinados por ativação com nêutrons térmicos (Alfassi, 1990; Hoffman, 1992).

H ^d																	He
Li ^d	Be ^d											B ^d	C ^d	N ^d	O ^d	F ^d	Ne
Na ^a	Mg ^b											Al ^c	Si ^d	P ^d	S ^d	Cl ^b	Ar
K ^b	Ca ^b	Sc ^a	Ti ^b	V ^a	Cr ^a	Mn ^a	Fe ^a	Co ^a	Ni ^c	Cu ^c	Zn ^a	Ga ^c	Ge ^d	As ^b	Se ^b	Br ^a	Kr
Rb ^a	Sr ^b	Y ^d	Zr ^b	Nb ^d	Mo ^b	Tc	Ru ^d	Rh ^d	Pd ^d	Ag ^b	Cd ^b	In ^b	Sn ^d	Sb ^a	Te ^d	I ^b	Xe
Cs ^a	Ba ^a	La ^a	Hf ^a	Ta ^b	W ^b	Re ^d	Os ^d	Ir ^b	Pt ^d	Au ^b	Hg ^b	Tl ^d	Pb ^d	Bi ^d	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	(Rf)	(Ha)													

Ce ^a	Pr ^d	Nd ^b	Pm	Sm ^a	Eu ^a	Gd ^b	Tb ^b	Dy ^c	Ho ^b	Er ^c	Tm ^b	Yb ^a	Lu ^a
Th ^a	Pa	U ^b	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	(Lr)

a - determinados satisfatoriamente em todos materiais geológicos

b - determinados satisfatoriamente em muitos materiais geológicos

c - determinados satisfatoriamente em alguns casos

d - não podem ser determinados

Figura 10. Tabela Periódica indicando os elementos em amostras geológicas determinados pela AANI com nêutrons térmicos

Cada elemento ativado emite uma radiação gama de energia característica, que pode ser medida e quantificada. Os nuclídeos formados, no entanto, podem emitir energias muito próximas, causando interferências espectrais. Muitas delas podem ser eliminadas quando os radioisótopos possuem meias-vidas diferentes, como é o caso do ⁵¹Ti e ⁵¹Cr; ambos apresentam fotopico em 320,1 keV, mas o ⁵¹Ti, com tempo de meia-vida de 5,76 minutos, após aproximadamente oito meias-vidas (46 minutos), terá decaído e a atividade gerada pelo ⁵¹Cr ainda estará presente, possibilitando a sua determinação.

A maioria dos radioisótopos emitem energias múltiplas, e assim, interferentes com tempos de meia-vida da mesma ordem de grandeza podem ser quantificados a partir da análise de um outro fotopico. Porém, se estes nuclídeos emitirem somente uma energia

no espectro gama, não poderão ser determinados instrumentalmente, sendo necessário se recorrer a um procedimento radioquímico de separação. A Tabela 03 lista os elementos que foram determinados neste trabalho e suas características nucleares - energias de radiação gama usadas dos isótopos medidos, tempos de meia-vida e os picos que sofrem interferências na AANI.

Os elementos As, Br, Co, Eu, K, Nd, Rb, Ta, Ti e V, após a ativação da amostra, produzem radioisótopos cujas energias gama não sofrem interferências. São elementos que podem ser determinados satisfatoriamente pelo método de AANI. Os elementos que produzem radioisótopos de meia-vida curta como As, Ho, K, Nd, e Ti, podem muitas vezes apresentar desvios padrões acima de 10% nos valores de concentração quando a amostra, após a irradiação, se encontra bastante ativada por um elemento de meia-vida mais longa.

O pico mais intenso do ^{131}Ba (496,26 keV) sofre interferência do ^{103}Ru (497,08 keV). Nas amostras geológicas, ela é desprezível, pois o Ru está presente em materiais geológicos a um nível abaixo de $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Parry, 1992). Assim, a quantificação do bário pode ser feita por meio da medida do pico de 496,26 keV, além do 373,19 keV, quando a contagem deste apresentar um desvio padrão baixo.

Pela Tabela 03, observa-se que o pico de 145,4 keV do ^{141}Ce (32,5 dias) apresenta interferência do ^{175}Yb (144,9 keV; $t_{1/2} = 4,19$ dias). Ela pode ser eliminada deixando-se decair este radioisótopo.

O pico de 604,70 keV do ^{134}Cs sofre interferência do ^{124}Sb (602,73 keV), que pode ser eliminada deixando-se decair o segundo. Mas o Cs ainda pode ser quantificado pela análise do pico de 795,85 keV, mais intenso e livre de interferências.

O pico de 320,08 keV do ^{51}Cr apresenta interferências do ^{147}Nd (319,41 keV) e $^{177\text{m}}\text{Lu}$ (319,03 keV). No entanto, esta não é significativa, pois os picos são de muito baixa intensidade. O Cr é considerado um elemento que pode ser determinado com alta sensibilidade em amostras geológicas por AANI (Hoffman, 1992).

Tabela 03. Radioisótopos identificados na análise das amostras de solos e sedimentos e interferências espectrais possíveis na Ativação Neutrônica (Bode et al, 1990)

Elemento	Radioisótopo medido	tempo de meia-vida	Pico com interferência (keV)	Isótopos interferentes	Tempo de meia-vida do interferente	Interferência (keV)	Energias usadas (keV)
As	⁷⁶ As	26,32 horas	-	-	-	-	559,10*; 657,05
Ba	¹³¹ Ba	11,8 dias	496,26	¹⁰³ Ru	39,26 dias	497,08	373,19; 496,26*
Br	⁸² Br	35,3 dias	-	-	-	-	554,35; 776,52*; 619,11
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 dias	145,44	¹⁸³ Ta	5,10 dias	144,1	145,44*
				¹⁷⁵ Yb	4,19 dias	144,9	
Cs	¹³⁴ Cs	2,06 anos	604,70	¹²⁴ Sb	60,2 dias	602,73	795,85*
Cr	⁵¹ Cr	27,7 dias	320,08	¹⁴⁷ Nd	10,98 dias	319,41	320,08*
				^{177m} Lu	160,9 dias	319,03	
Co	⁶⁰ Co	5,27 anos	-	-	-	-	1173,24; 1332,50*
Dy	¹⁶⁵ Dy	2,33 horas	94,70	²³³ Th	22,3 minutos	94,72	n.d.
				¹⁵³ Sm	46,27 dias	69,67; 103,18	
Eu	¹⁵² Eu	13,33 anos	-	-	-	-	344,29; 778,92; 1408,00*
Fe	⁵⁹ Fe	44,5 dias	1291,60	^{115m} Cd	44,6 dias	1290,60	1099,25*
				¹⁸² Ta	114,5 dias	1289,16	
Hf	¹⁸¹ Hf	42,39 dias	133,03	¹³¹ Ba	11,8 dias	133,6	133,03; 482,18*
				¹⁴⁴ Ce	284,9 dias	133,5	
				^{194m} Ir	171 dias	482,7	
Hg	¹⁹⁷ Hg	64,1 horas	77,34	⁶⁴ Cu	12,7 horas	511,00	77,34*
				²¹² Pb	10,6 horas	75,0 (ratio X)	77,34*
	²⁰³ Hg	46,61 dias	279,20	⁷⁵ Se	119,77 dias	279,54	279,20*
Ho	¹⁶⁶ Ho	26,8 horas	-	-	-	-	80,57*

n.d. não determinado

* fotopico mais indicado para a quantificação do elemento

Tabela 03. Continuação

Elemento	Radioisótopo medido	tempo de meia-vida	Pico com interferência (keV)	Isótopos interferentes	Tempo de meia-vida do interferente	Interferência (keV)	Energias usadas (keV)
K	⁴² K	12,36 horas	-	-	-	-	1524,58*
La	¹⁴⁰ La	40,27 horas	328,76	⁵¹ Cr	27,7 dias	320,0	328,76; 815,77; 1596,21*
				²³⁹ Np	2,36 dias	334,1	
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,71 dias	487,02	¹³¹ Ba	11,8 dias	486,5	208,36*
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 horas	846,76	²⁷ Mg	9,46 minutos	843,76	1810,72*
				³⁶ Mn	2,58 horas	846,76	1014,43*
Na	²⁴ Na	14,96 dias	1368,60	¹²⁴ Sb	60,2 dias	1368,16	1368,60*
Nd	¹⁴⁷ Nd	10,98 dias	-	-	-	-	91,10; 531,01*
Pr	¹⁴² Pr	19,12 horas	1575,60	¹⁴⁰ La	40,27 horas	1596,21	n.d.
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 dias	-	-	-	-	1076,60*
Sb	¹²² Sb	2,70 dias	-	-	-	-	564,24*
	¹²⁴ Sb	60,2 dias	602,73	¹³⁴ Cs	2,06 anos	604,70	1690,98*
Sc	⁴⁶ Sc	83,81 dias	1120,55	¹⁸² Ta	114,5 dias	1121,30	889,28*
				²³⁸ U	4,5 · 10 ⁹ anos	1120,3	
Se	⁷⁵ Se	119,77 dias	264,66	¹⁸² Ta	114,5 dias	264,08	136,01; 264,66*
				¹⁵³ Gd	241,6 dias	69,67	
Sm	¹⁵³ Sm	46,27 horas	103,18	²³⁹ Np	2,36 dias	97,0 e 101,0 (ratio-X)	69,67; 103,18*
				¹⁵³ Gd	241,6 dias	103,18	
Ta	¹⁸² Ta	114,5 dias	-	-	-	-	1189,05; 1221,41*
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,3 dias	300,18	-	-	-	879,38*
				¹⁶⁰ Tb	72,3 dias	298,58	
Th	²³³ Pa	27,0 dias	312,01	²³² Th	14 10 ¹⁰ anos	300,1	312,01*
				⁴² K	12,36 horas	312,4	

n.d. - não determinado

* fotopico mais indicado para a quantificação do elemento

Tabela 03. Continuação

Elemento	Radioisótopo medido	tempo de meia-vida	Pico com interferência (keV)	Isótopos interferentes	Tempo de meia-vida do interferente	Interferência (keV)	Energias usadas (keV)
Ti	⁵¹ Ti	5,76 minutos	-	-	-	-	320,08*
U	²³⁹ Np	2,36 dias	228,18	¹³² Te	78,2 horas	228,26	228,18; 277,60*
				¹⁸² Ta	114,5 dias	229,32	
				²³² Th	1,4 10 ¹⁰ anos	277,4	
				¹⁵² Eu	13,33 anos	275,4	
V	⁵² V	3,75 minutos	-	¹⁴⁷ Nd	10,47 dias	275,4	1434,08*
				-	-	-	
W	¹⁸⁷ W	23,9 horas	685,74	^{110m} Ag	249,76 dias	687,0	479,57*
				^{177m} Lu	160,9 dias	281,79	
Yb	¹⁷⁵ Yb	4,19 dias	282,52	²³⁹ Np	2,36 dias	277,50 e 285,30	177,21*; 197,96
				²³³ Pa	27,0 dias	398,20	
				^{177m} Lu	160,9 dias	177,0	
				¹⁸² Ta	114,5 dias	179,40	
Zn	⁶⁵ Zn	243,9 dias	1115,55	¹⁶⁰ Tb	72,3 dias	197,04	1115,55*
				⁴⁶ Sc	83,6 dias	1120,55	
				¹⁵² Eu	13,33 anos	1112,08	
				¹⁶⁰ Tb	72,3 dias	1115,1	
				¹⁸² Ta	114,5 dias	1113,4	
				¹²⁴ Sb	60,2 dias	722,79	
Zr	⁹⁵ Zr	64,02 dias	756,73	¹⁵⁴ Eu	8,59 anos	723,30	756,73*
				¹⁵⁴ Eu	8,59 anos	756,86	
				¹⁵⁴ Eu	8,59 anos	764,9	
				¹⁶⁰ Tb	72,3 dias	765,3	

* fotopico mais indicado para a quantificação do elemento

O pico de 94,70 keV do ^{165}Dy apresenta interferências, principalmente do ^{153}Sm . A alta intensidade devida aos picos de 69,67 keV e 103,18 keV do ^{153}Sm dificulta muito a determinação do ^{165}Dy , levando-se em conta seu tempo de meia-vida muito curto em relação ao do ^{153}Sm . Também há interferência do ^{233}Th (22,3 minutos). Portanto, a determinação de Dy por AANI é muito difícil.

O pico de 1291,60 keV do ^{59}Fe sofre interferências do $^{115\text{m}}\text{Cd}$ (1290,60 keV) e ^{182}Ta (1289,16 keV). A determinação de Fe é feita pela análise do pico de 1099,25 keV.

Ambos os picos do ^{181}Hf sofrem interferências espectrais. Os picos do ^{131}Ba (133,6 keV) e do ^{141}Ce (133,5 keV) interferem na medida do pico de 133,03 keV. Esta interferência é irrelevante, pois os picos interferentes apresentam contagens extremamente baixas, permitindo que o Hf seja determinado com exatidão. A interferência do $^{194\text{m}}\text{Ir}$ (482,7 keV) no pico de 482,18 keV também não é significativa, pois nas condições de irradiação (16 horas), o Ir produz somente os radioisótopos ^{192}Ir , $^{192\text{m}}\text{Ir}$ e ^{194}Ir .

O pico de 328,8 keV do ^{140}La apresenta interferência do ^{51}Cr (320,0 keV) e do ^{239}Np (334,1 keV). O pico de 487,0 keV apresenta interferência do ^{131}Ba (486,5 keV). Os picos de 815,8 e 1596,2 keV não apresentam interferências.

O pico de 208,4 keV do ^{177}Lu tem uma única interferência do pico de 209,8 keV do ^{239}Np (209,75 keV). No entanto, esta interferência não é significativa devido aos baixos teores de U nas amostras analisadas.

O Mg e o Mn são elementos interferentes na AANI. O ^{56}Mn possui um fotopico de 846,76 keV, que se sobrepõe ao de 843,76 keV do ^{27}Mg . Tal interferência é eliminada quantificando-se o Mn e o Mg pela medida dos picos de 1810,72 e 1014,43 keV, respectivamente.

A amostra, quando irradiada por um ou dois minutos, não ativa o ^{124}Sb (60,2 dias; 1368,26 keV), mas possibilita a formação do radioisótopo ^{24}Na (1368,60 keV). Assim, o elemento Na pode ser determinado satisfatoriamente através da irradiação curta.

O ^{142}Pr ($t_{1/2}=19,12$ horas) apresenta um único pico em 1575,60 keV. Esse pico sofre interferência do ^{140}La (1596,21 keV; 40,27 horas), e sua determinação é muito difícil. É um caso onde quase sempre é necessária uma separação radioquímica.

O pico de 602,7 keV do ^{124}Sb ($t_{1/2}=60,2$ dias) sofre interferência do ^{134}Cs (604,70 keV; 2,06 anos). O pico de 1691,0 keV não sofre interferências, sendo o mais comumente usado para quantificar o Sb na amostra. O pico de 264,7 keV do ^{75}Se ($t_{1/2}=119,77$ dias) sofre interferência do ^{182}Ta (264,08 keV; 114,5 dias). Ela só é significativa se o teor de Ta for elevado na amostra; o pico de 136,01 keV também pode ser utilizado.

O pico de 103,2 keV do ^{153}Sm ($t_{1/2}=46,27$ horas) apresenta interferências devidas ao ^{239}Np ($t_{1/2}=2,36$ dias), em particular às linhas de raios-X $\text{K}\alpha 1$ (101,0 keV) e $\text{K}\alpha 2$ (97,0 keV) e ao ^{153}Gd ($t_{1/2}=241,6$ dias), em particular, aos picos de 69,7 e 103,2 keV. Como o Sm tem uma elevada seção de choque para nêutrons térmicos ($\sigma_{\text{th}}=220$ barns), e o ^{239}Np provém da desintegração do ^{239}U , a interferência deste é, em geral, desprezível, principalmente quando a razão entre as concentrações de Sm e U na amostra é suficientemente grande. A interferência do ^{153}Gd é pouco significativa, principalmente se a medida for realizada antes que a maior parte do ^{153}Sm tenha decaído.

O pico de 879,4 keV do ^{160}Tb é praticamente livre de interferências, a não ser de certas perturbações resultantes da interferência do pico muito intenso do 889,4 keV do ^{46}Sc e também do efeito Compton relativo dos raios γ de 1098,6 keV do ^{59}Fe e 1120,3 keV do ^{46}Sc .

O Th é determinado em AANI por meio do radioisótopo ^{233}Pa ($t_{1/2}=27,0$ dias), que emite energias de raios γ em 300,18 e 312,01 keV. A primeira sofre interferência do ^{160}Tb (298,58 keV; 73,2 dias) e do ^{232}Th (300,1 keV; $14 \cdot 10^{10}$ anos), enquanto a segunda sofre do ^{42}K (312,4 keV). Esta última pode ser eliminada deixando-se decair o ^{42}K (12,36 horas). Desta maneira, o Th pode ser determinado com a exatidão requerida.

O ^{239}Np sofre interferência em ambos os picos: 228,18 e 277,60 keV. No entanto, estas são pouco significativas devido a baixa intensidade dos picos interferentes, podendo-se, assim, utilizar os dois picos para a determinação do U.

A $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (249,76 dias) interfere no pico de 685,74 keV do ^{187}W (23,9 horas). O W é melhor analisado pelo pico de 479,57 keV, sem interferências.

O pico de 177,0 keV do ^{169}Yb ($t_{1/2}=32,02$ dias) apresenta interferências do pico de 179,4 keV do ^{182}Ta ($t_{1/2}=114,5$ dias) e do 177,0 keV do $^{177\text{m}}\text{Lu}$. O pico de 197,8 keV sofre interferência dos picos de 198,4 keV do ^{182}Ta e de 197,0 keV do ^{160}Tb .

Os picos de 282,5 keV e 396,3 keV do ^{175}Yb podem ser usados. As principais interferências são devidas aos picos de 277,5 e 285,3 keV do ^{239}Np e também do 281,8 keV do $^{177\text{m}}\text{Lu}$. O pico de 396,3 keV também tem interferência do pico de 398,2 keV do ^{233}Pa .

O ^{65}Zn apresenta muitas interferências no seu único pico de 1115,55 keV. Porém, somente a interferência do pico do ^{46}Sc (1120,55 keV) é expressiva, chegando a ser até mesmo um fator limitante para a exatidão e precisão na análise do Zn.

O ^{95}Zr apresenta interferências nos três picos estudados. O teor de Zr é geralmente avaliado pelo pico de 756,73 keV, que sofre interferência somente do pico do ^{154}Eu (756,86 keV), de baixa intensidade.

II.6.1. REAÇÕES INTERFERENTES NA ANÁLISE DE ALUMÍNIO, SILÍCIO E FÓSFORO

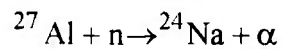
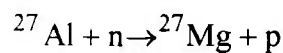
O Si e o Al são os principais constituintes da crosta terrestre em volume, além do oxigênio. Este último elemento, apesar da quantidade e volume ocupados, não é importante para o estudo das características geoquímicas. O P também é um elemento presente em macroescala, merecendo muitas vezes um estudo especial em virtude da alta capacidade fixadora dos solos para esse elemento (Moniz, 1972). No entanto, Si, Al e P não podem ser determinados nas condições estabelecidas para análise, com nêutrons

pela medida da radiação gama, em virtude das inúmeras reações interferentes com estes elementos.

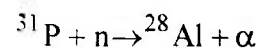
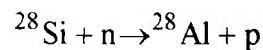
O alumínio, após a ativação, forma o radioisótopo ^{28}Al através da reação (n, γ):

$$^{27}\text{Al} + n \rightarrow ^{28}\text{Al} + \gamma$$

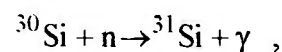
Porém, o ^{27}Al também pode produzir outros radioisótopos por meio de reações do tipo (n,p) e (n, α):



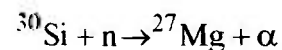
Desta maneira, o Al, que é quantificado pela medida da energia gama emitida pelo ^{28}Al , apresentaria uma concentração inferior à real. Porém, ainda ocorrem outras reações que formam ^{28}Al , somando-se à contagem proveniente da reação $^{27}\text{Al}(n, \gamma)^{28}\text{Al}$, conduzindo a erros analíticos:



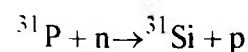
O Si poderia ser determinado na AANI pela medida da energia gama emitida pelo radioisótopo ^{31}Si através da reação



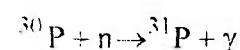
mas o ^{30}Si produz o ^{27}Mg por meio da reação:



e o ^{31}P , através da reação (n,p), produz ^{31}Si :



O ^{31}P é formado pela ativação com nêutrons do ^{30}P :



o qual pode formar os radioisótopos ^{28}Al e ^{31}Si por meio de reações (n,α) e (n,p) , respectivamente, conforme apresentadas acima.

Estas reações, bastante freqüentes após a ativação de materiais geológicos, inviabilizam a determinação destes elementos por ativação com nêutrons térmicos ou pela medida da radiação gama. Geralmente, a quantificação do fósforo é feita, na análise por ativação, pela medida da radiação β , enquanto que Si e Al podem ser analisados partindo-se de nêutrons epitérmicos.

II.7. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

As amostras em pó foram submetidas à difração de raios X para análise mineralógica.

Nesta técnica, um feixe de raios X é dispersado através dos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. A difração resultante de um cristal compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura.

Os difratogramas variaram de 3 a 80 °, à velocidade de 0,02 ° por segundo, utilizando-se um difratômetro Philips PW 3710 com anticátodo $\text{CuK}\alpha$ e monocromador do NUPEGEL - USP.

II.8. MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O método de fluorescência de raios-X, utilizado para a quantificação do alumínio nas amostras de sedimento analisadas neste trabalho, baseia-se nos espectros característicos de raios X obtidos quando um material é irradiado com um feixe de raios X de comprimento de onda suficientemente curto.

É aplicável à análise de matrizes líquidas e sólidas. A faixa de concentração determinável varia de 0,25 a 100%, com um ótimo resultado na faixa de concentração de 5 a 50%. A precisão é de 0,5 a 1% (Ohlweiler, 1974).

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as etapas de campo e de laboratório. A etapa de campo consiste na descrição da amostragem realizada para este trabalho, de modo a verificar a poluição mercurial dentro da região de garimpos, na bacia do Rio Vila Nova. A etapa de laboratório compreende desde o tratamento das amostras no Laboratório de Geologia Geral, do Instituto de Geociências - USP, para separação granulométrica e análise por difração de raios-X, aos procedimentos experimentais realizados para a análise de mercúrio total e outros elementos de interesse nas amostras geológicas em estudo, no Laboratório da Supervisão de Radioquímica, do IPEN/CNEN-SP.

São apresentadas as condições analíticas que tornaram possível a determinação de 33 elementos pelo método de ativação neutrônica puramente instrumental, a saber: As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zn e Zr.

As condições experimentais para a análise de mercúrio, por um procedimento de separação radioquímica, foram estabelecidas determinando-se o rendimento químico desta separação. Para obtê-lo, foi utilizado traçador radioativo de mercúrio (^{203}Hg), um emissor gama facilmente detectado em detectores de Ge hiperpuro.

III.1. Etapa de Campo: Amostragem

Foram realizadas três campanhas no Amapá para coleta das amostras de sedimento e solo. A primeira visita foi em julho de 1994, quando foi coletada a maior parte dos perfis de solo analisados neste trabalho, e três amostras de sedimento, sendo uma delas testemunho de margem de rio (amostra coletada em um ponto a diferentes profundidades).

Durante a segunda campanha, em março de 1995, foram coletadas seis amostras de sedimento de fundo para este trabalho, sendo três provenientes da região de garimpo (rio Vila Nova) e três da área de referência (rio Amapari). Neste período, foram ainda

coletadas cinco amostras de solo superficial (0-2 cm) de diferentes pontos do Igarapé Pedra Preta. Da terceira campanha, realizada em julho de 1996, coletou-se mais um perfil de solo da Serra do Navio, findando as análises para este trabalho. A Figura 11 ilustra uma draga de Eckman, utilizada para coleta dos sedimentos de fundo (Figura 11a) e um trado, equipamento necessário para coleta de solos (Figura 11b). As amostras coletadas são descritas a seguir.



a) Draga de Eckman



b) Trado

Figura 11. Equipamentos utilizados para coleta das amostras de sedimento e solo

Sedimentos

Foram nove amostras de sedimento no total coletadas no Amapá. Os períodos de coleta das amostras e localização das mesmas estão apresentados na Tabela 04.

Foi amostrado um testemunho dentro do garimpo do Chicão, à margem do rio Vila Nova, SDVN001, para observação do perfil de concentração do Hg no rio Vila Nova. As demais amostras de sedimento de fundo superficial foram coletadas com draga de Eckman.

Tabela 04. Amostras de sedimento da Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova analisadas neste trabalho

LOCALIZAÇÃO	CÓDIGO DE AMOSTRAGEM	DESCRIÇÃO	PERÍODO DE COLETA
Serra do Navio	SDPP001	sedimento de fundo do Igarapé Pedra Preta	Julho de 1994
	SDAP001	sedimento de fundo do Rio Amapari, acima da Cachoeira do Capivara	Julho de 1994
	SDAP002	sedimentos de fundo do Rio Amapari	Março de 1995
	SDAP003		
	SDAP004		
Bacia do Rio Vila Nova	SDVN004	sedimentos de fundo do Rio Vila Nova, a montante do garimpo	Março de 1995
	SDVN006		
	SDVN001*	testemunho de margem do rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão	Julho de 1994
	SDVN007	sedimento de fundo rio Vila Nova, a jusante do garimpo do Chicão	Março de 1995

* - testemunho fatiado em três partes: SDVN001A (profundidade 20-30 cm), SDVN001B (profundidade 10-20 cm) e SDVN001C (profundidade 0-10 cm)

Solos

Foram coletadas cinco amostras de perfis de solo durante as campanhas ao Amapá, sendo dois perfis provenientes da Serra do Navio e os demais da região do rio Vila Nova. Na segunda visita à Serra do Navio, foram coletadas cinco amostras de solo superficiais (0 - 2 cm) na área de referência - Igarapé Pedra Preta. As amostras de solo analisadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 05.

Tabela 05. Amostras de solo da Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova analisadas neste trabalho

Localização	Código de Amostragem	Tipo	Profundidade (cm)	Descrição	Período de Coleta
Serra do Navio	SN1	solo	0-10	solo do topo da topossequência I	Julho de 1994
		bloco	40-50		
		solo	160-170		
	SN5	terra fina	0-20	solo da base da topossequência I	Julho de 1996
			200		
			400		
	SLPP0201		0-2	solos superficiais da cabeceira do Igarapé Pedra Preta	Março de 1995
	SLPP0202				
	SLPP0203				
	SLPP0204				
SLPP0205					
Bacia do Rio Vila Nova	VN2	aluviões	0-7	solo sobre aluviões do Rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão	Julho de 1994
		couraça do lençol	40-50		
		aluviões	60-70		
	VN3	poço	0-10	solos sobre embasamento (rocha cristalina), dentro do garimpo do Vicente	
			200		
	VN4	trado	0-10		
			100		

Ainda foram coletadas três amostras de solo da região do rio Vila Nova, as quais foram analisadas em cinco laboratórios distintos, no Brasil, França e Canadá, a fim de se

realizar uma intercomparação entre os resultados obtidos por técnicas analíticas diferentes. As amostras foram designadas: REFAM1 (solo da floresta, perto do garimpo do Vicente - profundidade 0-20 cm), REFAM2 (solo da floresta, perto do garimpo do Vicente - profundidade 50-120 cm) e REFAM3 (aluviões, perto do garimpo do Chicão - profundidade 0-10 cm).

ETAPA DE LABORATÓRIO

III.2. Tratamento das amostras

As amostras coletadas foram congeladas e transportadas até o Departamento de Geologia Geral (IG-USP), onde foram tratadas. Todo o tratamento das amostras foi feito conforme protocolo estabelecido pelos pesquisadores que fizeram parte do projeto, com o objetivo de evitar contaminação das amostras (Anexo I).

Todas as amostras de sedimento e as de solo coletadas na primeira visita foram separadas, por peneiramento, em duas frações de acordo com a granulometria. A fração maior que 2 mm foi descartada enquanto que a outra menor que 2 mm foi separada em duas outras frações: a fração SILTE, que compreende silte (entre 0,062 e 0,0039 mm) e argila (menor que 0,0039 mm) e a fração AREIA (entre 2 e 0,062 mm).

As amostras de solo das segunda e terceira visitas foram separadas na fração menor que 2 mm (areia + silte + argila).

Após peneiramento via úmida, o sistema água + sedimento ou água + solo foi seco em estufa a 50°C e homogeneizadas utilizando-se peneiras de 200 mesh (75 µm). As amostras foram, então, armazenadas em sacos plásticos. Cada amostra foi dividida em partes para posterior análise.

A Figura 12 ilustra esquematicamente a seqüência de laboratório realizada para a determinação dos vários parâmetros físico-químicos das amostras de solo e sedimento analisadas neste trabalho.

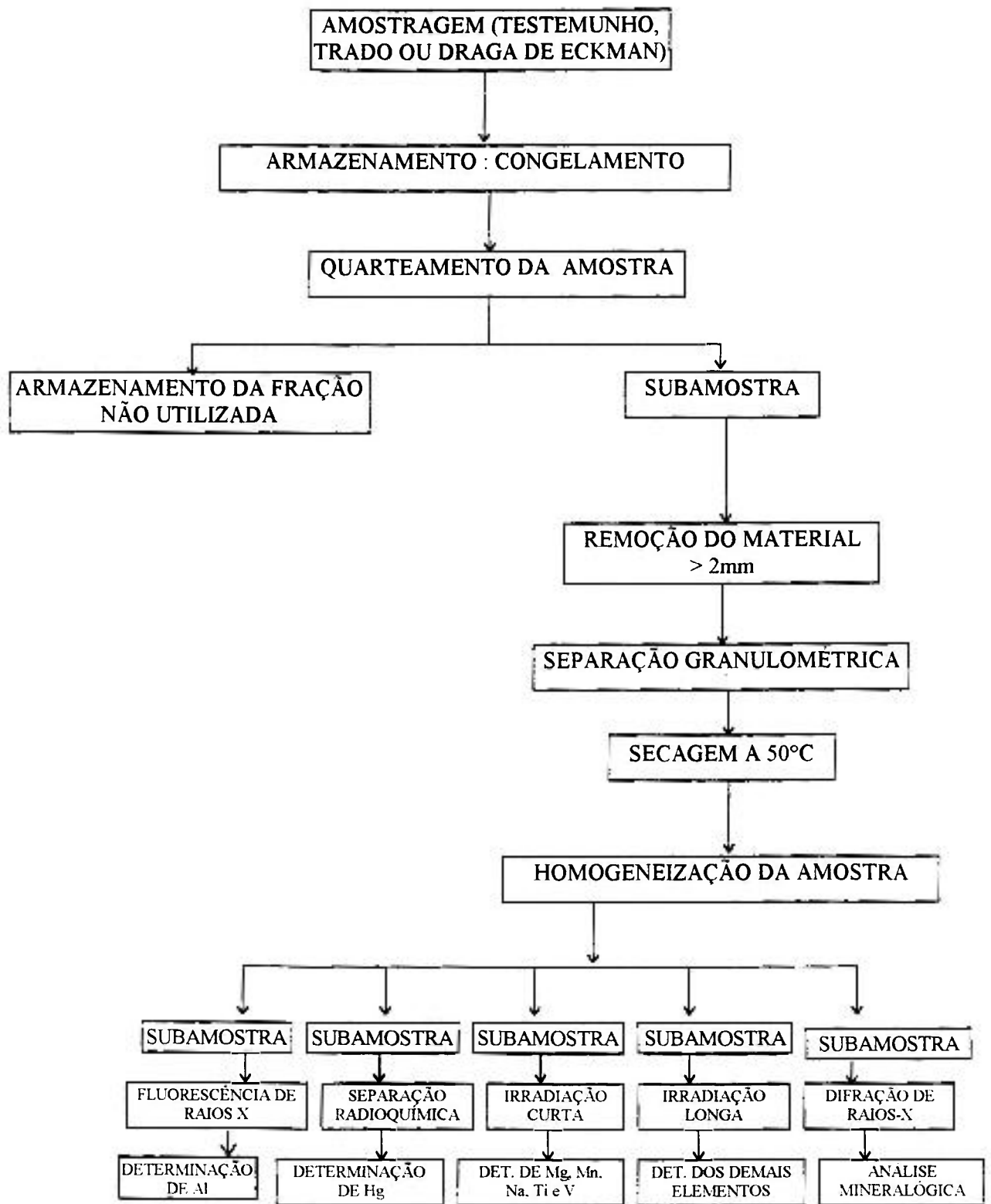


Figura 12. Preparação da amostra e seqüência analítica para determinação dos parâmetros físico-químicos em sedimentos e solos

- espectrômetro com detector de Ge hiperpuro marca ENERTEC acoplado a um analisador multicanal de 4096 canais, modelo 7450 da EG&G Ortec, ligado a um microcomputador Nyda 200 Plus da linha IBM/PC. A resolução deste sistema foi de 2,4 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co e de 1,8 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co .

- espectrômetro com detector GEM 20190 POP TOP ligado a placa ORTEC ACE4K acoplado a um microcomputador da linha IBM/PC. A resolução deste sistema foi de 1,56 keV para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co e de 2,20 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

- espectrômetro com detector GEM 20190P ligado a placa ORTEC ACE8K acoplado a um microcomputador da linha IBM/PC. A resolução deste sistema para o pico de 121,97 keV do ^{57}Co foi de 1,81 keV e de 2,28 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

III.5. PREPARO DAS SOLUCÕES

III.5.1. Preparação dos padrões

Os padrões dos elementos a serem analisados foram preparados pipetando-se 50 μL das soluções-padrão dos elementos, em alguns casos soluções multielementares, sobre uma tira de papel de filtro Whatman n $^{\circ}$ 41, a qual foi deixada à temperatura ambiente para a sua secagem. Em seguida, essas tiras de papel foram acondicionadas em envelopes de polietileno, previamente limpos com ácido nítrico diluído e água destilada, e estes foram selados usando-se ferro de solda.

Estas soluções-padrão foram preparadas dissolvendo-se os elementos na forma de sais ou óxidos, espectroscopicamente puros, em ácidos inorgânicos em concentrações adequadas.

O cuidado na preparação dos padrões é de extrema importância, pois, como se trata de uma análise comparativa, a exatidão do método depende da qualidade dos padrões. As descrições dos padrões utilizados encontram-se a seguir:

III.5.1.1. Padrão de Arsênio

Foi preparado dissolvendo As_2O_3 em ácido nítrico concentrado com algumas gotas de ácido clorídrico a quente. A massa de arsênio usada na análise foi de 2,68 μg .

III.5.1.2. Padrão de Bário

Preparou-se dissolvendo nitrato de bário em ácido nítrico. A massa de Ba usada no padrão foi de 155,93 μg .

III.5.1.3. Padrões de Bromo e de Potássio

Os padrões de Br e de K foram preparados dissolvendo-se brometo de potássio em água destilada, a temperatura ambiente. A massa de bromo utilizada foi de 5,27 μg , enquanto que a de potássio foi de 4985 μg .

III.5.1.4. Padrão de Cobalto, Selênio, Ferro e Zinco (multielementar)

Foi preparado misturando-se quantidades conhecidas de soluções de selênio, ferro, zinco e cobalto. As massas desses elementos utilizadas nas análises foram:

ELEMENTO	Co	Fe	Se	Zn
MASSA (μg)	1,16	302,0	1,12	24,39

A solução de selênio foi preparada dissolvendo-se Se em pó em HNO_3/HCl , tomando-se o cuidado de manter a solução em meio fortemente ácido para evitar hidrólise.

Para a preparação da solução de zinco, dissolveu-se Zn metálico em ácido nítrico diluído. A solução de ferro foi obtida com a dissolução de Fe em pó, com 99,99% de pureza, em ácido nítrico concentrado e algumas gotas de H_2O_2 .

Preparou-se a solução de cobalto dissolvendo-se Co, com 99,995% de pureza, em ácido nítrico diluído a frio.

III.5.1.5. Padrão de Crômio, Rubídio, Antimônio e Escândio (multielementar)

Este padrão foi preparado misturando-se cuidadosamente quantidades conhecidas de soluções dos elementos crômio, rubídio, antimônio e escândio. Tal solução foi mantida em invólucros de polietileno, onde as massas dos elementos presentes foram:

ELEMENTO	Cr	Rb	Sb	Sc
MASSA (μg)	9,15	6,88	0,726	0,558

Para a preparação da solução de rubídio dissolveu-se cloreto de rubídio em água destilada à temperatura ambiente. A solução de crômio foi preparada dissolvendo-se Cr metálico em ácido fluorídrico sob aquecimento à baixa temperatura, com a posterior adição de ácido sulfúrico concentrado.

A solução de antimônio foi preparada a partir da dissolução do Sb metálico em ácido nítrico concentrado com algumas gotas de ácido fluorídrico concentrado a frio. Preparou-se a solução de escândio dissolvendo-se Sc_2O_3 , com 99,9% de pureza, em ácido nítrico concentrado a quente.

III.5.1.6. Padrão de La, Lu, Nd e Sm (multielementar)

Foi preparado calcinando-se os La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 e Sm_2O_3 a $800\text{ }^\circ C$, em uma mufla, por duas horas e posterior dissolução em ácido nítrico a quente. A solução foi transferida para um balão calibrado, onde foi completado o volume com água destilada. As massas utilizadas nas análises foram:

ELEMENTO	La	Lu	Nd	Sm
MASSA (μg)	4,20	15,36	21,88	4,88

III.5.1.7. Padrão de Eu, Ho, Dy e Pr (multielementar)

Foi preparado a partir dos óxidos Ho_2O_3 , Eu_2O_3 , Pr_6O_{11} e Dy_2O_3 , sendo submetido a um tratamento análogo ao padrão do item III.5.1.6. As massas usadas foram:

ELEMENTO	Dy	Eu	Ho	Pr
MASSA (μg)	12,87	4,24	21,42	32,71

III.5.1.8. Padrão de Tb e Yb

Utilizou-se óxidos Yb_2O_3 e Tb_4O_7 , onde a solução foi obtida também por tratamento análogo ao procedido com o padrão do item III.5.1.6. As massas usadas foram:

ELEMENTO	Tb	Yb
MASSA (μg)	17,23	43,91

III.5.1.9. Padrão de Mercúrio

Para a preparação do padrão de Hg, dissolveu-se HgO, da Aldrich Gold Label a 99,999% de pureza, em ácido nítrico diluído. A concentração da solução de Hg foi de $21,904\mu\text{g mL}^{-1}$.

III.5.1.10. Padrão de Magnésio

Preparou-se a solução de magnésio dissolvendo-se MgO, espectroscopicamente puro, em ácido nítrico diluído. A massa de Mg utilizada foi de 259,96 µg.

III.5.1.11. Padrão de Manganês

A solução de Mn foi obtida a partir de uma solução 1 mg mL⁻¹, da BDH Laboratories. A massa de Mn usada no padrão foi de 49,5 µg.

III.5.1.12. Padrão de Sódio

Preparou-se calcinando NaCl a 800 °C por duas horas e posterior dissolução em água destilada. A massa de Na usada nos padrões foi de 393,49 µg.

III.5.1.13. Padrão de Titânio

Obeve-se uma solução estoque de Ti 8,36 mg mL⁻¹ a partir de uma solução Titrisol 9946 p.a., da Merck. A massa de Ti utilizada nas análises foi de 413,8 µg.

III.5.1.14. Padrão de Vanádio

A solução de Vanádio foi obtida a partir de uma solução de concentração 1 mg mL⁻¹, da BDH (British Drug House) Laboratories. A massa de V usada no padrão foi de 49,5 µg.

Os elementos terras-raras e os padrões multielementares foram agrupados de acordo com as características nucleares de meia-vida e energia das raios gama e considerando-se a estabilidade da solução, de forma a evitar, em alguns casos, interferências espectral e química.

O procedimento mais adequado seria adotar uma massa do elemento analisado no padrão similar àquela da amostra. Em alguns casos, foram utilizadas massas maiores a

fim de evitar soluções muito diluídas. O uso destas soluções podem ocasionar erros analíticos devido a problemas de adsorção dos elementos nas paredes dos recipientes, ou mesmo contaminação da solução. A quantidade elementar escolhida para o padrão deve, ainda, propiciar taxas de contagem com desvios padrões baixos a um tempo de medida razoavelmente curto, sem ocasionar saturação do detector.

III.5.2. Preparação das soluções de traçador de ^{75}Se e ^{203}Hg

Para a preparação das soluções de traçador de ^{75}Se e ^{203}Hg , foram irradiados 750 μg de óxido de selênio e 550 μg de óxido de mercúrio por 16 horas, sob um fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Os óxidos irradiados foram transferidos para balões volumétricos distintos, onde foram dissolvidos com ácido nítrico diluído a frio. O volume dos balões foi completado com água destilada. A solução traçador de ^{75}Se apresentou, então, uma concentração de 30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e a de ^{203}Hg , de 22 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

III.5.3. Preparação das soluções carregador de Se e Hg

As soluções carregador de Se e Hg foram preparadas a partir da dissolução dos óxidos em ácido nítrico diluído e água destilada. A concentração da solução de Hg obtida foi de 2,60 mg mL^{-1} e de Se, de 2,41 mg mL^{-1} .

III.5.4. Preparação do complexante $\text{Bi}(\text{DDC})_3$

O agente extrator $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ foi preparado a partir de uma solução aquosa de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ levemente acidificada com HNO_3 e de uma solução aquosa de NaDDC , conforme descrito por Wyttenbach e Bajo (1975). O precipitado obtido de $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ foi filtrado a vácuo em um funil de Büchner e, após várias lavagens com água destilada, deixou-se secar. O precipitado amarelo obtido foi transferido para um béquer e dissolvido em clorofórmio. Então, acrescentou-se álcool etílico p.a. na mesma proporção do éter etílico adicionado. Para a obtenção dos cristais de $\text{Bi}(\text{DDC})_3$, deixou-se a solução álcool + éter evaporar a temperatura ambiente por algumas semanas. Os cristais obtidos foram novamente dissolvidos com éter e álcool e a solução foi filtrada. Durante duas

semanas a solução foi evaporada à temperatura ambiente, obtendo-se cristais puros de $\text{Bi}(\text{DDC})_3$.

III.6. Certificação dos padrões

A fim de avaliar a exatidão dos padrões utilizados, recorreu-se a materiais de referência com dados fornecidos por laboratórios de alta qualidade. Para a certificação dos padrões, foram utilizados os padrões de referência Buffalo River Sediment-BRS- (NIST SRM - 2704; NIST, 1990), Japanese Basalt-JB-1-(GSJ; Govindaraju, 1984), SOIL 7 (AIEA; Toro et al, 1990) e Oyster Tissue (NIST - SRM 1566a; NIST, 1989).

III.7. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE INSTRUMENTAL

A metodologia utilizada para a realização deste trabalho foi adaptada de outras anteriormente apresentadas por diversos pesquisadores (Fong & Chatt, 1987; James & Boothe, 1988; Kucera & Soukal, 1989; Jundi et al, 1993; Bulnayev & Valkhromeyev, 1993; Figueiredo et al, 1995).

Para estabelecimento das condições analíticas via AANI, foram feitos testes preliminares com diferentes massas de amostras de sedimento e solo e tempos de irradiação. As amostras foram pesadas em envelopes de polietileno previamente limpos com ácido nítrico diluído idênticos aos utilizados para os padrões sintéticos. Os padrões de referência utilizados para certificação do método não sofreram nenhum tratamento prévio. As massas adotadas para a análise e os tempos de irradiação variaram em função das duas séries de irradiações, curtas e longas, no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN.

III.7.1. Irradiações curtas

Nas irradiações curtas, cerca de 100 mg de amostra e os padrões sintéticos foram colocados dentro de um dispositivo de irradiação de polietileno denominado "coelho" e irradiados por um minuto, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após diferentes tempos de resfriamento, foram feitas contagens de três, cinco e dez minutos, levando-se em conta os parâmetros nucleares (tempo de meia-vida, seção de choque e abundância isotópica) conforme apresentado na Tabela 06. Assim, por meio da medida da atividade de seus respectivos radioisótopos de meia-vida curta, os elementos Na, Mg, Mn, Ti e V foram determinados.

Tabela 06. Parâmetros nucleares dos radioisótopos medidos na irradiação curta e tempos de contagem (Bode et al, 1990)

Radioisótopos medidos	Abundância Isotópica	Tempo de meia-vida	σ nêutrons térmicos (em barns)	Tempo de resfriamento	Tempo de contagem
^{51}Ti	5,4% (^{50}Ti)	5,76 minutos	0,171	3 minutos	3 minutos
^{52}V	99,8% (^{51}V)	3,75 minutos	4,79	7 minutos	
^{27}Mg	11,0% (^{26}Mg)	9,46 minutos	0,0372	11 minutos	5 minutos
^{24}Na	100% (^{23}Na)	14,96 horas	0,513	17 minutos	10 minutos
^{56}Mn	100% (^{55}Mn)	2,58 horas	13,2	28 minutos	

Devido à alta seção de choque para nêutrons térmicos do ^{55}Mn (13,2 barns) e ao alto teor de Mn nas amostras, a ativação destas não pode ser superior a um minuto. A elevada taxa de contagem do ^{56}Mn ocasionaria inviabilidade na determinação dos elementos que produzem radioisótopos de meia-vidas mais curtas (Ti, V e Mg), bem como a saturação do detector.

A ativação das amostras geológicas analisadas por um tempo inferior a um minuto provocaria erros na análise do ^{27}Mg , que apesar de possuir tempo de meia-vida superior ao do ^{51}Ti e ^{52}V , apresenta uma seção de choque para nêutrons térmicos relativamente baixa (0,0372 barns).

III.7.2. Irradiações longas

Nas irradiações longas, os invólucros de polietileno contendo individualmente 200 mg de amostras, os padrões sintéticos e os materiais de referência foram envoltos em papel alumínio e irradiados em coelhos também de alumínio por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, onde foram determinados os radioisótopos de meia-vida de dias até anos. Foram feitas duas séries de contagens, uma após um período de três a quatro dias de resfriamento por um tempo de aproximadamente duas horas, onde os seguintes elementos foram determinados: As, Ba, Br, Ho, K, La, Lu, Nd, Rb, Sb (por meio do ^{122}Sb), Sm, U e W.

As segundas contagens foram feitas após um período de quinze a vinte dias e um tempo de contagem de aproximadamente doze horas. Os seguintes elementos puderam ser determinados: Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Sb (por meio do ^{124}Sb), Sc, Se, Ta, Tb, Th, Yb, Zn e Zr.

Também foram feitos testes com massas de aproximadamente 100 mg e tempo de irradiação de 8 horas, porém o número de radioisótopos ativados com boas taxas de contagem foi menor.

Na irradiação longa, onde o tempo de ativação é consideravelmente grande, deve-se medir o branco, ou seja, o invólucro de polietileno utilizado para acondicionar as amostras e os padrões, e o papel de filtro utilizado para a pipetagem do último devem ser irradiados nas mesmas condições analíticas estabelecidas. Neste trabalho, não foram verificadas impurezas que interferissem na análise.

Em ambas as séries de irradiação, foram analisadas amostras em duplicata. Após a irradiação, para efetuar as medidas da atividade em um detector de Ge hiperpuro, as amostras e padrões foram colocados em pranchetas de aço inoxidável de cerca de 3 cm de diâmetro. Para processamento dos espectros, recorreu-se ao programa de computação VISPECT2, em linguagem TURBO BASIC. A aplicação deste programa permitiu a determinação de um grande número de elementos devido a possibilidade de resolução de picos sobrepostos.

III.8. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE MERCÚRIO

Este item divide-se em três partes. Primeiramente é apresentado o estudo desenvolvido com os parâmetros limitantes da eficiência da extração por solvente: pH e tempo de agitação. Os estudos foram realizados com dois agentes complexantes distintos: $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ e $\text{Zn}(\text{DDC})_2$.

Na segunda parte deste item é apresentado o procedimento radioquímico adotado para a separação do Hg, desde a lixiviação do mesmo da amostra à extração com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$.

Uma comparação entre a eficiência na abertura de amostras geológicas pela bomba Parr aquecida em microondas doméstico, sistema utilizado para a lixiviação do Hg neste trabalho, e dois tipos de microondas de laboratório é apresentada na última parte deste item.

III.8.1. Estudo das condições apropriadas para a separação radioquímica

III.8.1.1. Construção da curva de pH

Para se realizar o estudo do pH ideal em que ocorre a extração do Hg pelos complexantes $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ e $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ de forma a eliminar a interferência do Se, foi construída uma curva de pH para ambos os elementos em função da porcentagem de extração com ambos os agentes complexantes (Figura 13).

Adicionaram-se 100 μg de carregador de Se, 100 μg de traçador de ^{75}Se , 1 mL de água régia e água deionizada até completar um volume de 25 mL em cinco béqueres distintos. O acerto de pH da solução contida em cada béquer foi feita para valores que variaram entre 0,5 e 3,0, com hidróxido de amônio.

As soluções foram transferidas para funis de separação, onde o Se foi extraído com 10mL de $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ $5 \cdot 10^{-3}$ M em clorofórmio, com um tempo de agitação de 5 minutos. A fase orgânica e a fase aquosa foram transferidas para frascos de contagem para a

posterior determinação da porcentagem de extração do Se por meio da medida da atividade do ^{75}Se .

O mesmo procedimento foi reproduzido para a realização da curva de pH para o Se utilizando-se $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ como extrator.

Para a obtenção da curva de pH para o Hg, partiu-se de cinco béqueres contendo 100 μg de traçador de ^{203}Hg , 100 μg de carregador de Hg, 1 mL de água régia e água deionizada até completar um volume de 25 mL. O acerto de pH e extração do Hg foram feitos seguindo-se procedimento similar ao realizado para o Se.

Os resultados obtidos estão expressos na Figura 13.

Por meio das quatro curvas, podem ser feitas as seguintes observações:

1. O Se é 100% extraído pelo $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ até pH 2. Em pH 3, a extração já é de 10%;
2. O Se é 50% extraído em pH em torno de 0,5 pelo $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ e em valores de pH superiores a 1, não é extraído;
3. 100% do Hg é extraído por ambos os agentes complexantes, na faixa de pH estudada.

Portanto, para que não haja interferência do ^{75}Se no fotopico de 279,1 keV do ^{203}Hg , deve-se utilizar o $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ como agente complexante e as análises devem ser realizadas em valores de pH superiores a 1 e inferiores a 3. Estabeleceu-se o valor de pH para 1,5 para a realização das análises.

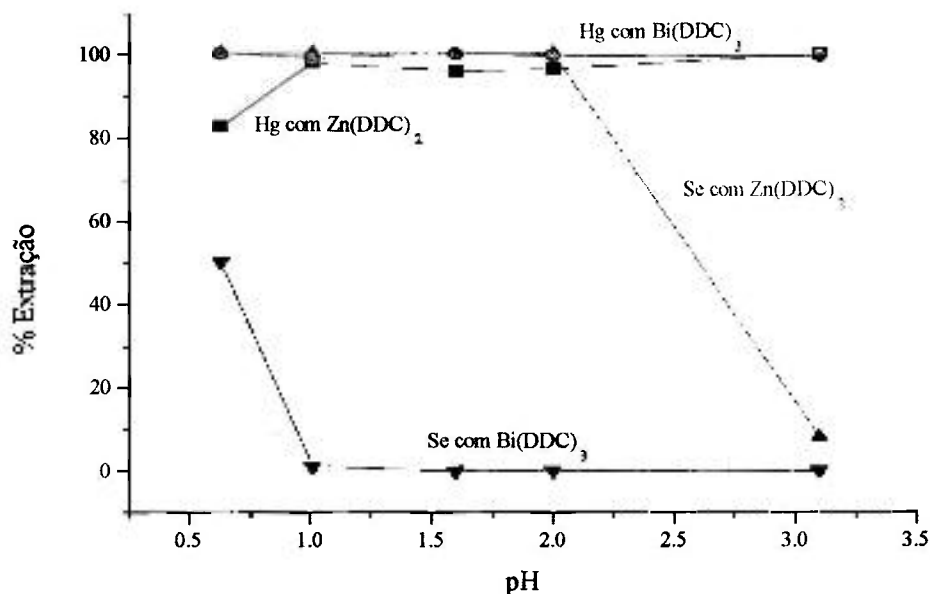


Figura 13 - Curva de extração do Hg e Se com $Zn(DDC)_2$ e $Bi(DDC)_3$

III.8.1.2. Estudo do tempo de agitação

Adicionou-se 50 μg de traçador de ^{203}Hg , 100 μg de carregador de Hg, 4 mL de água régia em quatro béqueres diferentes, onde o volume foi completado a 20 mL com água deionizada. O pH foi ajustado para 1,5 com NH_4OH .

As soluções foram transferidas para funis de separação, onde o Hg foi extraído com $Bi(DDC)_3$ $5 \cdot 10^{-3}$ M em clorofórmio.

Para a construção da curva de tempo de agitação em função da porcentagem de extração de Hg, cada funil foi submetido a diferentes tempos de agitação: 1, 2, 5 e 10 minutos.

Os resultados obtidos podem ser analisados pela Figura 14. Através da curva, nota-se que a extração de Hg com $Bi(DDC)_3$ é de 100% em toda a faixa de tempo estudada. Adotou-se, então, o tempo de agitação de cinco minutos para assegurar que todo o Hg fosse extraído para a fase orgânica.

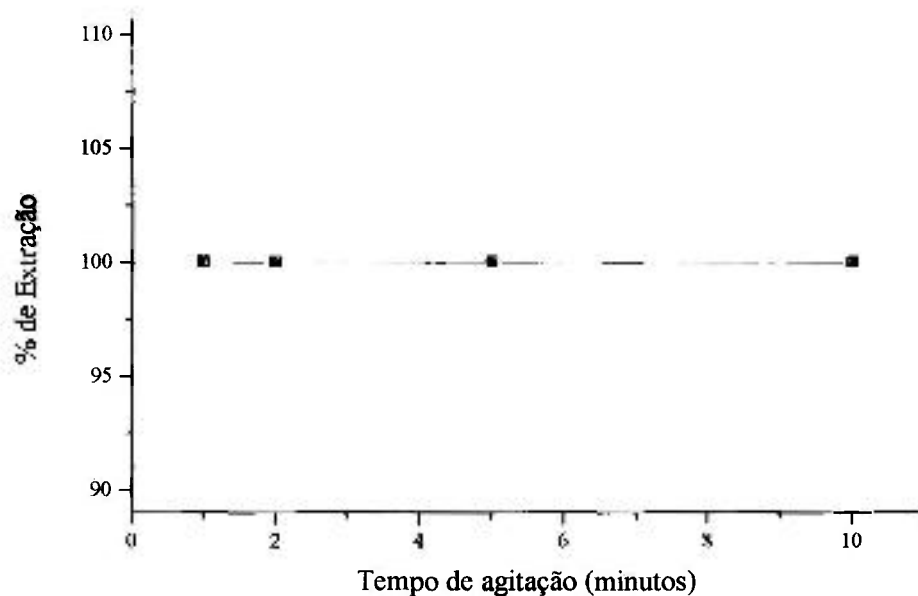


Figura 14 - Curva de extração do Hg com $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ em função do tempo de agitação

III.8.2. Separação Radioquímica para determinação de Mercúrio

As amostras e o padrão sintético de mercúrio foram irradiados por 16 horas, sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP, em ampolas de quartzo. Após dez dias de resfriamento, as amostras foram transferidas para bombas de teflon, onde se adicionou 100 μg de carregador de Hg.

Para a digestão da amostra, acrescentou-se água régia às bombas, e estas foram submetidas a um forno de microondas doméstico por um minuto, sob uma potência de 200 MW (sedimento) ou 280 MW (solo). As amostras e uma alíquota do padrão de Hg foram submetidas ao mesmo processamento químico. À solução-padrão adicionou-se 200 mg de amostra inativa (amostra que estava sendo analisada sem sofrer irradiação).

Após resfriamento das bombas (aproximadamente uma hora), as amostras foram transferidas para um béquer e, em seguida, filtradas para separar a amostra dissolvida do resíduo, que foi descartado. Após acerto do pH para 1,5 com hidróxido de amônio, as

amostras foram transferidas para funis de separação, onde o Hg foi extraído com 25 mL de $\text{Bi}(\text{DDC})_3$ $5 \cdot 10^{-3}$ M em clorofórmio, com um tempo de agitação de cinco minutos. Para se obter uma extração quantitativa, após a extração lavou-se a fase aquosa com 5 mL de clorofórmio. A fase orgânica contendo o Hg foi transferida para um frasco de contagem para a posterior determinação do Hg por meio da medida da atividade dos radioisótopos ^{203}Hg e ^{197}Hg . A Figura 15 ilustra esquematicamente o procedimento estabelecido para a análise de Hg total.

O método foi estabelecido anteriormente pelo uso de traçador radioativo de Hg (^{203}Hg) e amostras de sedimento e solo não irradiadas. Para verificação da precisão e exatidão do método, foram analisados três materiais de referência distintos, Buffalo River Sediment (NIST - SRM 2704) e Lake Sediment (BCR-CRM 280; Community Bureau of Reference, 1988), para sedimento, e GXR-5 (USGS - AEG; Govindaraju, 1989), para solo.

III.8.3. Eficiência da Bomba Parr na abertura de amostras geológicas

Para verificação da eficiência da bomba Parr na abertura de amostras geológicas, uma amostra de solo - VN4, fração silte, coletada a 100 cm de profundidade - foi digerida por três procedimentos de abertura distintos e analisados pela técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), no Instituto de Química - USP, dentro da disciplina QFL - 864 - Análise espectroquímica por emissão atômica.

A concentração dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn foi determinada e os resultados obtidos em cada procedimento foram comparados de modo a verificar quais metais, além do Hg, eram lixiviados da amostra. Os procedimentos são descritos a seguir.

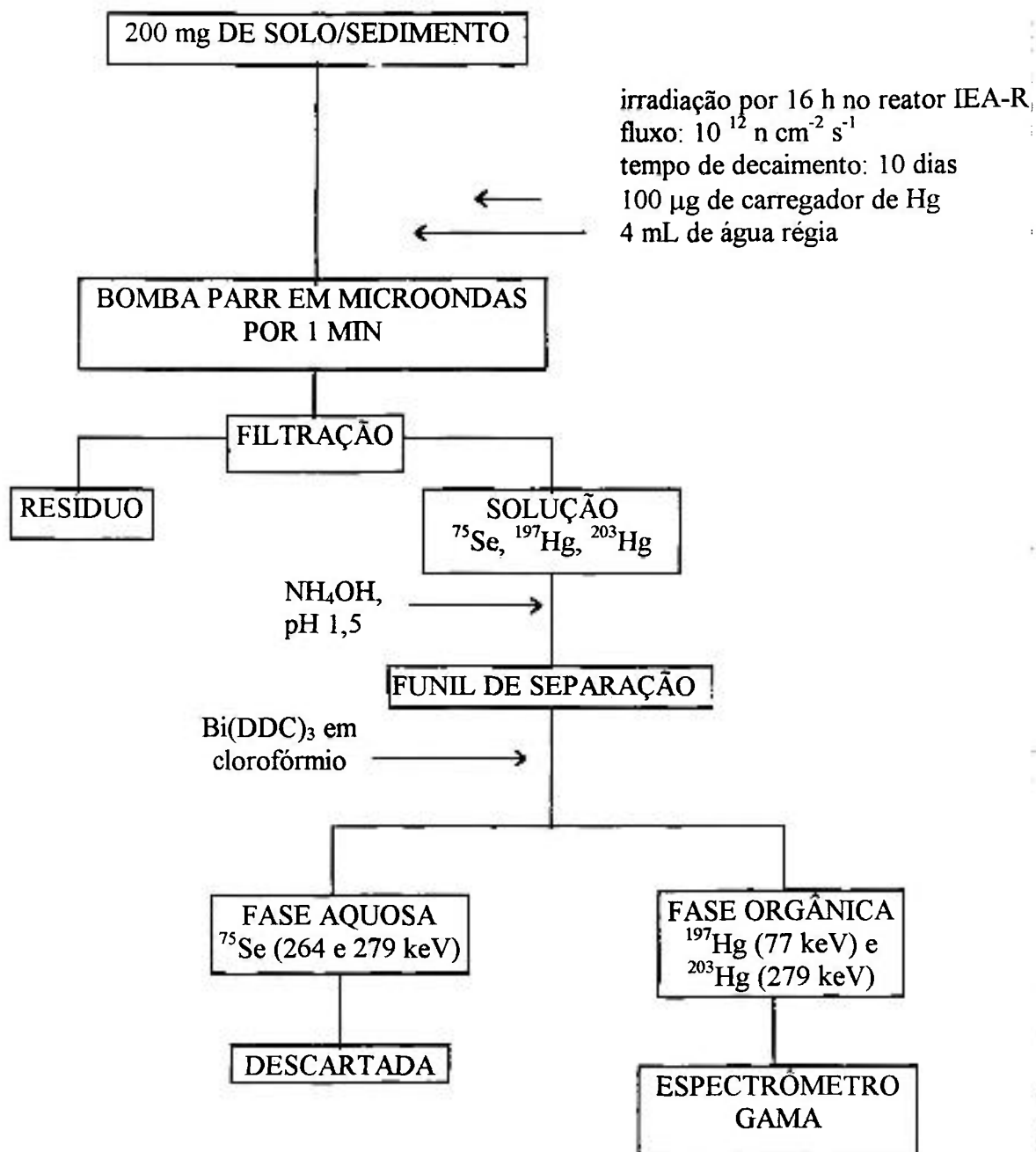


Figura 15. Diagrama esquemático do procedimento de separação radioquímica do Hg

III.8.3.1. Digestão em forno de microondas - sistema fechado

Em aproximadamente 0,5 gramas de amostra foram adicionados 10 mL de HNO₃ 65%. A mistura foi introduzida em um recipiente de teflon, colocada em cápsula fechada de fibra de carbono e então aquecida no forno de microondas a baixa pressão marca CEM modelo MDS 2000 e submetida a seguinte programação:

POTÊNCIA (%)	TEMPO (min)	PRESSÃO (psi)
20	5	10
40	5	20
60	5	50
80	5	80
100	10	100

Após resfriamento, foi feita a filtração da amostra para separar a parte dissolvida do resíduo e completou-se com água deionizada a um volume final de 100 mL.

III.8.3.2. Digestão em forno de microondas - sistema aberto

Cerca de 1,0 grama de amostra foi digerido em um forno de microondas SPEX 300 com potência máxima de 300 W, seguindo-se a seguinte programação:

ETAPA	REAGENTE	VOLUME (mL)	POTÊNCIA (%)	TEMPO (min)
1	HNO ₃ 1:1	10	40	2
2	-	-	15	5
3	HNO ₃	5	40	5
4	H ₂ O	2	20	5
	H ₂ O ₂ 30%	5		
5	H ₂ O ₂	5	20	5
6	HCl 1:1	5	40	3
	H ₂ O	10		
7	-	-	15	5

O procedimento foi idêntico ao descrito no item III.8.3.1. e o volume final de 250 mL.

III.8.3.3. Digestão em Bomba Parr

Foram adicionados 8 mL de água régia e cerca de 0,5 gramas de amostra em uma bomba de teflon (bomba Parr) e esta foi aquecida em um forno de microondas doméstico por 1 minuto, sob uma potência de 70% (280 W). Após resfriamento, filtrou-se e completou-se a solução um volume final de 100 mL com água deionizada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na análise multielementar por AANI e de Hg por separação radioquímica das amostras de solo e sedimento investigadas. Para verificação da precisão e exatidão dos métodos analíticos empregados, os elementos em estudo foram determinados nos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST - SRM 2704), JB-1 (GSJ), Soil 7 (AIEA) e Oyster Tissue (NIST - SRM 1566a). No caso do Hg, recorreu-se à análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment, Lake Sediment (BCR - CRM 280), para sedimentos, e GXR-5 (USGS -AEG), para solos.

IV.1. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL

IV.1.1. RESULTADOS DA ANÁLISE DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Na Tabela 07 encontram-se os resultados obtidos na análise dos materiais de referência BRS (NIST 2704), Soil 7 (AIEA) e JB-1 (GSJ) e Oyster Tissue (NIST - SRM 1566a). Os valores certificados para a concentração dos elementos analisados também estão inseridos na tabela.

Para os elementos Ce, Cs, Hf, Ta, Th, U, W e Zr não foram preparados padrões sintéticos. Para a determinação destes elementos nas amostras geológicas, utilizou-se como padrões os materiais de referência JB-1 (GSJ; Govindaraju, 1984), para análise de solos, e GSN (ANRT; Govindaraju, 1995), para sedimentos. Na Tabela 08 são exibidos os valores certificados dos elementos mencionados em ambos os materiais.

Os resultados de certificação do método por ativação com nêutrons (Tabela 07) apresentaram desvios padrões relativos oscilando de 0,6 a 12,9 %. Comparando-se os valores obtidos com os certificados, verifica-se que há concordância entre eles, com erros

relativos inferiores a 20 %. Na Figura 16 são expressos, graficamente, normalizações dos valores obtidos com os de referência.

Verifica-se que a quase totalidade dos elementos situa-se na linha de normalização (Valor Obtido/Valor Certificado = 1) ou muito próximos desta. Os resultados estatísticos são considerados satisfatórios para análises envolvendo quantidades elementares a nível de traço.

O método analítico para os elementos que produzem radioisótopos de meia-vida curta foi estabelecido pela análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment, para Ti, V, Mn e Na, e Oyster Tissue, para Na, Cl e Mg. O primeiro, apesar de apresentar valor certificado para Mg ($1,20 \pm 0,02$ %), não pôde ser utilizado para certificação do método para este elemento devido às altas concentrações de Al (6,11%) e Si (29,08%), interferentes na análise do Mg, de acordo com as reações:



$^{30}\text{Si} (n, \alpha) ^{27}\text{Mg}$ (abundância isotópica do ^{30}Si : 3,1%; $\sigma=155 \mu\text{b}$) (Bode et al, 1990)

Devido às características nucleares, a primeira reação pode provocar uma interferência significativa. O procedimento mais apropriado para a quantificação do Mg seria a determinação do fator de correção para a reação $^{27}\text{Al} (n, p) ^{27}\text{Mg}$. Liu e Jervis (1992), analisando Mg em amostras de solo, encontraram um fator de correção de 0,18 μg de Mg para 1 μg de Al, para irradiações de 150 a 200 μg de amostra sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por cinco minutos.

O elemento Zn, no material de referência Buffalo River Sediment (Tabela 07), apresentou um desvio padrão relativo de 17,6%. Este valor relativamente alto é devido a interferência do fotopico de 1120,0 do ^{46}Sc sobre o pico de 1115,6 keV do ^{65}Zn , o único utilizado para a sua quantificação. O ^{46}Sc apresenta uma seção de choque para nêutrons térmicos bastante favorável (26,3 barns) e elevada abundância isotópica (99,98%), proporcionando, após a ativação, uma taxa de contagem alta, até mesmo a baixas

concentrações. O elemento Sc está presente no material de referência em questão a um nível de 12 mg kg^{-1} , um teor significativamente alto podendo interferir no pico do ^{65}Zn em análise. Observando-se o Zn no material de referência Oyster Tissue, nota-se que o erro relativo é de 5,2 %. Neste caso, além da concentração de Zn ser bastante elevada, o Sc está presente a um nível muito mais baixo ($60 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$).

Tabela 07. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , na análise dos Materiais de referência BRS (NIST 2704), Oyster Tissue (NIST SRM 1566a), JB-1 (GSJ), Soil 7 (AIEA)

Material de Referência	Elemento	Valor Obtido	Valor Esperado	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
Buffalo River Sediment NIST SRM 2704 (NIST, 1990)	As	$22 \pm 2^{(2)}$	$23,4 \pm 0,8$	9,0	6,0
	Ba	$408 \pm 14^{(2)}$	414 ± 12	3,4	1,5
	Co	$12,0 \pm 0,5^{(2)}$	$14,0 \pm 0,6$	4,2	1,4
	Cr	$124,3 \pm 0,7^{(2)}$	135 ± 5	0,6	7,9
	Fe ^(a)	$3,8 \pm 0,3^{(2)}$	$4,11 \pm 0,10$	7,9	7,5
	Mn	$564 \pm 20^{(9)}$	555 ± 19	3,5	1,6
	Na	$5640 \pm 276^{(4)}$	5470 ± 140	4,9	3,1
	Sb	$3,38 \pm 0,07^{(2)}$	$3,79 \pm 0,15$	2,1	10,8
	Ti	$4638 \pm 253^{(3)}$	4570 ± 180	5,5	1,5
	V	$97 \pm 4^{(4)}$	95 ± 4	4,1	2,1
	Zn	$361 \pm 21^{(2)}$	438 ± 12	5,8	17,6
Oyster Tissue NIST - SRM 1566a (NIST, 1989)	Cl	$7917 \pm 46^{(2)}$	8290 ± 140	0,9	4,4
	Fe	$518 \pm 7^{(2)}$	539 ± 15	1,4	3,9
	K	8323 ± 556	7900 ± 470	6,7	5,4
	Mg	$1203 \pm 89^{(2)}$	1180 ± 170	7,4	2,0
	Na	$4008 \pm 62^{(2)}$	4170 ± 130	1,5	3,9
	Se	$2,09 \pm 0,05^{(2)}$	$2,21 \pm 0,24$	2,3	5,4
	Zn	$873 \pm 9^{(2)}$	830 ± 57	1,0	5,2

() - número de determinações

(a) - concentração em %

Tabela 07. Continuação

Material de Referência	Elemento	Valor Obtido	Valor Esperado	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
JB-1 (GSJ; Govindaraju, 1984)	Ba	470 ± 44 ⁽⁴⁾	490	9,4	4,1
	Co	35,7 ± 0,7 ⁽¹²⁾	38,7	2,0	7,8
	Cr	459 ± 7 ⁽⁶⁾	469	1,5	2,1
	Fe ^(a)	6,4 ± 0,5 ⁽⁹⁾	6,0	6,3	7,8
	La	40,7 ± 0,9 ⁽⁶⁾	38	2,2	6,6
	Lu	0,37 ± 0,02 ⁽³⁾	0,31	5,4	16,2
	Nd	26 ± 1 ⁽³⁾	27	3,9	3,7
	Rb	36 ± 2 ⁽⁶⁾	41,2	5,6	12,6
	Sb	0,31 ± 0,04 ⁽⁵⁾	0,35	12,9	11,4
	Sc	26,1 ± 1,9 ⁽⁸⁾	27,4	7,3	4,7
	Sm	5,1 ± 0,6 ⁽³⁾	5,0	2,0	2,0
	Tb	0,74 ± 0,04 ⁽⁵⁾	0,76	2,6	5,4
Yb	2,05 ± 0,08 ⁽¹⁷⁾	2,1	3,9	2,4	
SOIL 7 AIEA (Toro et al, 1990)	As	13,7 ± 0,8 ⁽⁶⁾	13,4 ± 0,8	5,8	2,2
	Co	8,2 ± 0,3 ⁽¹¹⁾	8,9 ± 0,9	3,7	8,5
	Cr	63 ± 2 ⁽³⁾	60 ± 13	3,2	4,8
	Eu	0,95 ± 0,01	1,0 ± 0,2	1,1	5,0
	Ho	1,30 ± 0,07	1,1 ± 0,4	5,4	18,2
	La	29,3 ± 0,6 ⁽³⁾	28 ± 1	1,7	4,4
	Nd	33 ± 3 ⁽²⁾	30 ± 6	9,0	9,0
	Rb	46 ± 2 ⁽⁴⁾	51 ± 5	4,4	9,8
	Sb	1,63 ± 0,07 ⁽⁴⁾	1,7 ± 0,2	4,3	4,1
	Sc	8,04 ± 0,09 ⁽⁵⁾	8,3 ± 0,1	1,1	3,1
	Sm	5,1 ± 0,1 ⁽⁴⁾	5,1 ± 0,4	2,0	0,0
	Tb	0,66 ± 0,05 ⁽⁵⁾	0,6 ± 0,2	7,6	10
Yb	2,37 ± 0,08 ⁽¹⁷⁾	2,4 ± 0,4	3,4	1,3	

() - número de determinações

(a) - concentração em %

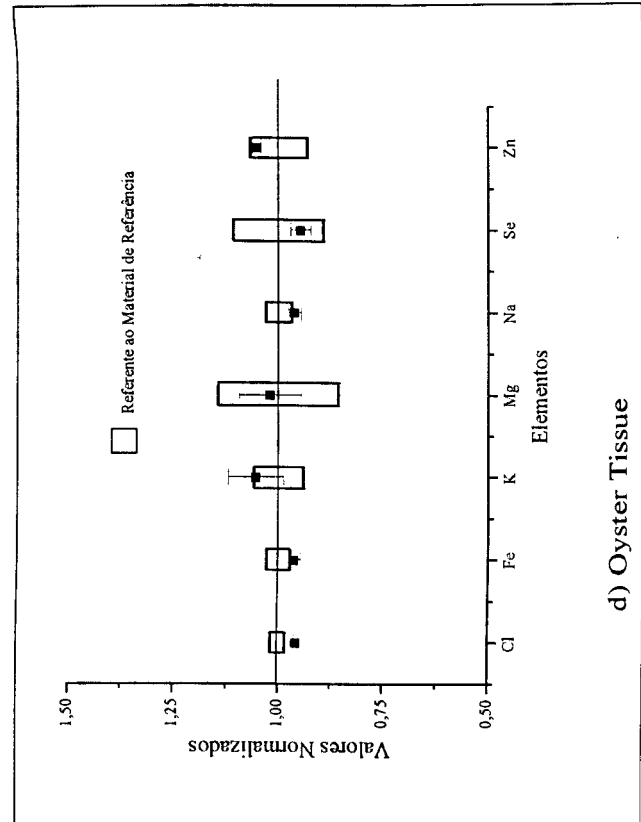
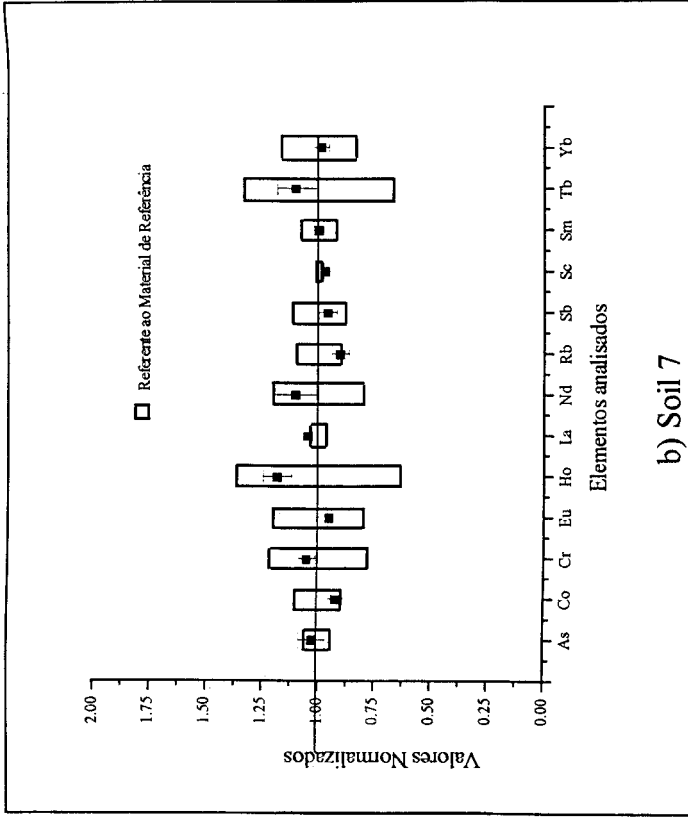
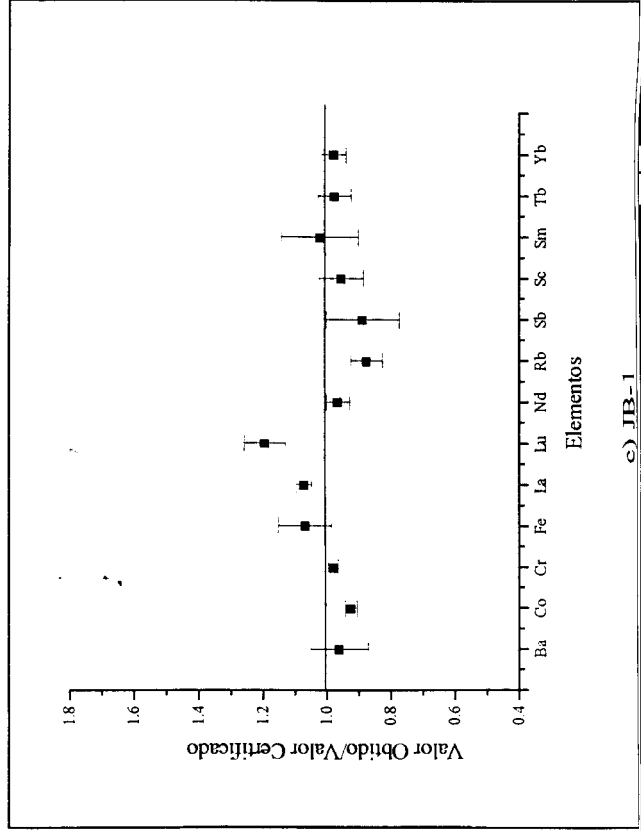
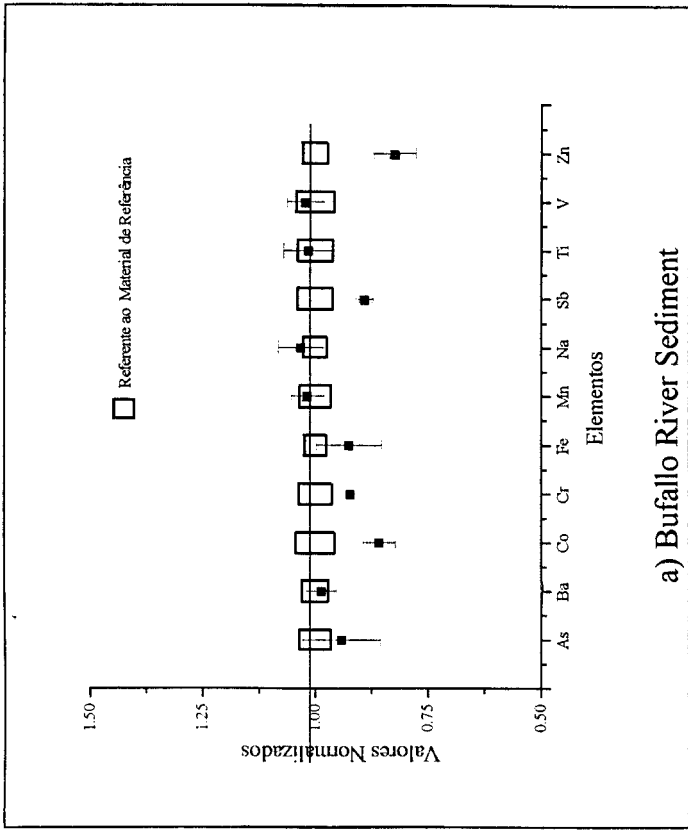


Tabela 08. Valores certificados, em mg kg⁻¹, dos elementos determinados sem padrão sintético nos materiais de referência GSN (ANRT) e JB-1 (GSJ)

Elemento	Ce	Cs	Hf	Ta	Th	U	W	Zr
JB-1 (GSJ; Govindaraju, 1984)	67	1,19	3,4	2,7	9,2	1,7	20	143
GSN (ARNT; Govindaraju, 1995)	135±45	5,4±0,5	6,2±0,5	2,6±0,4	41±7	7,5±1,7	450±83	235±33

IV.1.2. RESULTADOS DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS GEOLÓGICAS

As Tabelas 09 a 14 (Anexo II) apresentam os resultados dos elementos que puderam ser quantificados via AANI nas amostras analisadas neste trabalho.

Os resultados obtidos na análise das amostras de sedimento de fundo coletadas no rio Amapari (SDAP001, SDAP002, SDAP003 e SDAP004) e na bacia do Igarapé Pedra Preta (SDPP001) encontram-se na Tabela 09, enquanto que tanto o testemunho de margem do rio Vila Nova (SDVN001) quanto os demais sedimentos de fundo deste rio são apresentados na Tabela 10.

Os resultados obtidos na análise das duas amostras de solo em perfil coletadas na base (SN5) e no topo da toposequência I (SN1) do Igarapé Pedra Preta e das amostras de solo superficial de cinco pontos diferentes desta área encontram-se nas Tabelas 11 e 12. Para as amostras de solo em perfil coletadas na região do rio Vila Nova (VN2, VN3 e VN4), os resultados encontram-se nas Tabelas 13 e 14.

Pode-se observar que os resultados apresentaram desvios padrões relativos menores que 15% para a maioria dos elementos, indicando uma boa precisão analítica para os elementos em estudo. Em alguns casos, o desvio foi superior a 15% devido a não-reprodutibilidade dos resultados entre uma duplicata. Em virtude do elevado erro estatístico associado à taxa de contagem, elementos como Ba, Br, Ho, Rb, Sb, Ta, Tb, Th, U, W e Zr não foram determinados em algumas amostras.

Os elementos que produzem radioisótopos que emitem raios gama na região de baixa energia (<100 keV), como Ho e Nd, apresentaram um desvio padrão relativo elevado ou, até mesmo, não puderam ser quantificados, uma vez que a análise de fotopicos nesta região é bastante complexa, devido à baixa eficiência do detector para esta faixa (IAEA, 1989). A Figura 17 apresenta uma curva de eficiência de raios gama típica para um detector de Ge(Li). Observa-se que a eficiência máxima ocorre a uma energia acima de 100 keV. Acrescenta-se ainda a esta região, a interferência dos raios-X de energias de 75,0 e 74,8 keV emitidos pelos radionuclídeos do Pb, ^{212}Pb e ^{214}Pb , respectivamente, os quais perturbam a análise espectral em virtude da ausência de um sistema de blindagem nos detectores utilizados para os raios-X provenientes desta origem.

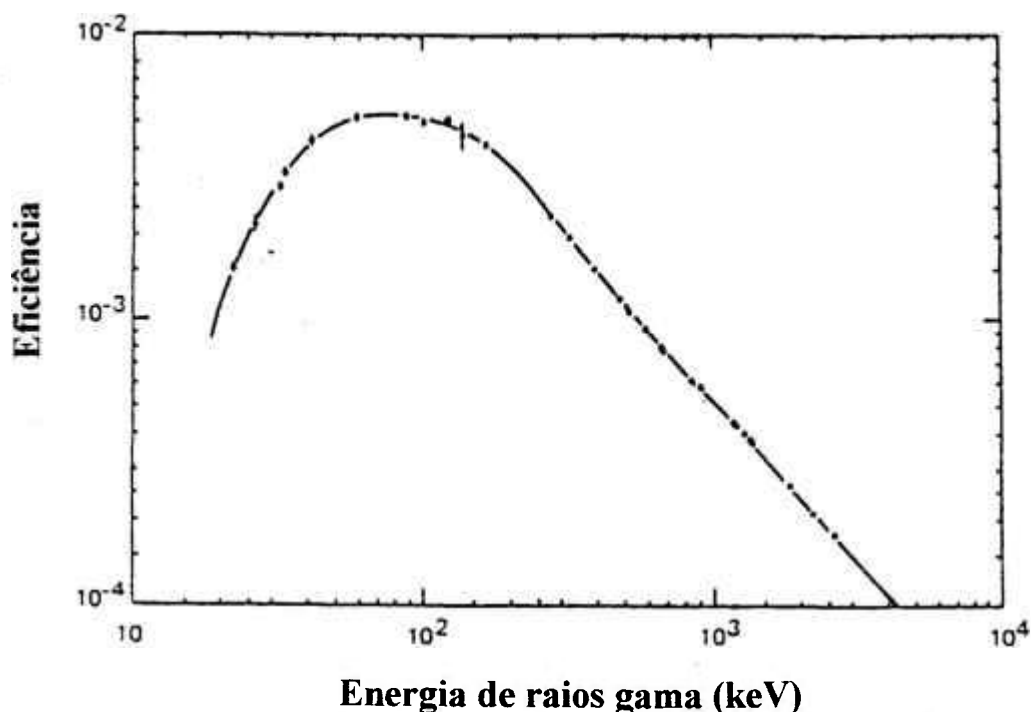


Figura 17. Eficiência de um detector de Ge (Li) em função da energia gama (IAEA, 1989)

O elemento K foi determinado na irradiação longa, onde o tempo de irradiação foi de 16 horas. O radioisótopo produzido, ^{42}K , apresenta um tempo de meia-vida relativamente curto (12,36 horas). O tempo de resfriamento foi de 5 dias para a primeira série de contagem, o suficiente para que amostras contendo K a níveis de mg kg^{-1} apresentem um espectro com baixas taxas de contagem e elevados erros estatísticos a elas associados (maior que 20%), ou mesmo não se detectar o pico de 1525 keV do ^{42}K . Assim, o K não foi detectado nos sedimentos SDPP001 silte (Tabela 09), na fração silte das amostras SDVN001A e SDVN007 (Tabela 10), e nos solos SN5 (profundidades 0-20 cm e 200cm), SN1 fração silte (profundidades 0-10 cm e 160-170 cm -Tabela 11) e VN4 0-10 cm silte (Tabela 14). O potássio ainda foi determinado em algumas amostras com desvios padrões relativos elevados, entre elas, SN1 40-50 cm bloco - Tabela 11 (16%), SLPP0205 -Tabela 12 (15,4%) e VN3 0-10 cm silte - Tabela 14 (20,4%). O desvio padrão relativo para o K na amostra SDVN001C silte (20,8% -Tabela 10) é devido a não reprodutibilidade dos resultados obtidos entre duas amostras. Seria conveniente a determinação do K na irradiação curta. Contudo, o pequeno intervalo de tempo de irradiação (um minuto) não foi suficiente para a ativação do ^{42}K , devido à baixa abundância isotópica do ^{41}K (6,73%) e à seção de choque para nêutrons térmicos relativamente pequena (1,45 b; Bode et al, 1990). Por outro lado, a aplicação de um intervalo de tempo maior inviabilizaria a análise, devida a intensa atividade emitida pelo ^{56}Mn .

O Mg, também um macroconstituente da crosta, apresentou, em muitas amostras, um desvio padrão relativo elevado. Devido a interferência do fotopico de 846,76 keV do ^{56}Mn sobre o pico de 843,76 keV do ^{27}Mg , a quantificação do Mg foi feita pela análise do pico de 1014,43 keV, apesar de ser o menos intenso. A elevada concentração de Mn na amostragem de solo superficial coletada na bacia do Igarapé Pedra Preta (Tabela 12) ocasionou um desvio padrão relativo elevado para o Mg em virtude da alta atividade emitida pelo ^{56}Mn após a irradiação da amostra por 1 minuto. Neste caso, o tempo de resfriamento teve que ser superior ao adequado, para evitar problemas de saturação do detector. A análise dos demais elementos que produzem radioisótopos de meia-vida curta, Ti e V, também foi prejudicada. Na amostra SLPP0203 (Tabela 12), a concentração de Mn é a mais alta de toda a amostragem coletada no Amapá; a atividade do ^{56}Mn produzida foi alta o suficiente para

inviabilizar a medida das taxas de contagem dos radioisótopos ^{51}Ti , ^{52}V e ^{27}Mg . Desta forma, os três elementos mencionados não puderam ser determinados nesta amostra.

O Zn não foi determinado apenas na amostra VN2 40-50 cm (Tabela 13), devido à interferência do pico de 1120 keV do ^{46}Sc sobre o pico de 1115 keV do ^{65}Zn (houve deslocamento do pico). Os desvios padrões relativos para o Zn estão compreendidos entre 0,4 (Tabela 15) e 10,8% (Tabela 12).

Pela análise dos resultados de exatidão e precisão, pode-se notar a potencialidade do método de ativação com nêutrons para sedimentos e solos. Em uma análise puramente instrumental, cerca de 30 elementos puderam ser determinados com um desvio padrão relativo abaixo de 15%, para a maior parte dos elementos.

IV.2. SEPARAÇÃO RADIOQUÍMICA

IV.2.1. ESTABELECIMENTO DO MÉTODO

Ao se adotar um procedimento de separação radioquímica, deve-se, primeiramente, averiguar a sua viabilidade, ou seja, se o método adotado é eficiente para separar a quase totalidade do elemento em estudo presente na amostra. Comumente determina-se o rendimento químico de uma separação. Este valor foi de $95 \pm 3\%$ para quatro determinações. Neste trabalho, o rendimento foi obtido a partir de amostras de solo e sedimentos não irradiadas e traçador de Hg. O elevado rendimento químico indica que o procedimento adotado é viável para os dois tipos de matrizes.

Os resultados obtidos na análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment NIST 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280) e GXR-5 (USGS - AEG), para verificação da precisão e exatidão do método de separação estabelecido via separação radioquímica para determinação de Hg estão apresentados na Tabela 15. Como pode ser notado, o método desenvolvido no presente trabalho se mostrou bastante eficiente para a determinação de Hg em sedimentos e solos com boa precisão e exatidão. Os desvios padrões encontrados são inferiores a 5% e com erros relativos abaixo de 3%. A Figura 18

demonstra, por meio de um gráfico de normalização (Valor Obtido/Valor Certificado), as elevadas exatidão (fator de normalização praticamente igual a 1,0) e precisão do método em questão.

Tabela 15. Resultados obtidos para Hg, em mg kg^{-1} , na análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704), Lake Sediment (BCR - CRM 280) e GXR-5 (USGS - AEG) via separação radioquímica

Material de Referência	Presente trabalho	Valor certificado	Desvio Padrão (%)	Erro Relativo (%)
BRS	$1,50 \pm 0,03$ ⁽³⁾	$1,47 \pm 0,07$	2,0	2,0
LS	$0,69 \pm 0,03$ ⁽²⁾	$0,670 \pm 0,019$	4,8	2,7
GXR-5	$0,161 \pm 0,003$ ⁽²⁾	0,158	1,9	1,9

() - número de determinações

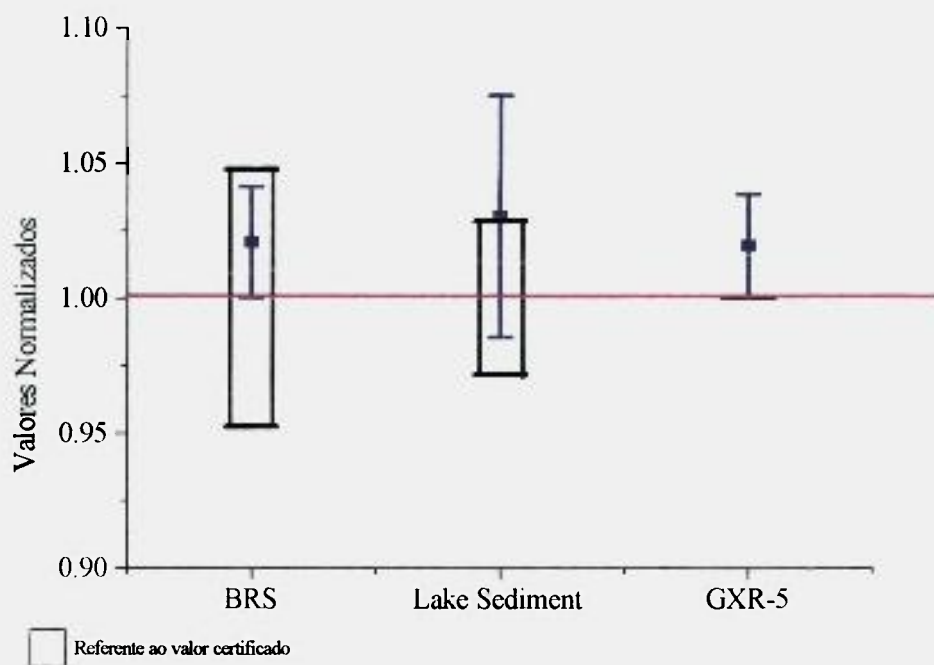


Figura 18. Normalização dos resultados obtidos com os valores certificados na análise de Hg, via separação radioquímica, nos materiais de referência Buffalo River Sediment, Lake Sediment e GXR-5

IV.2.2. RESULTADOS DA ANÁLISE DE Hg NAS AMOSTRAS GEOLÓGICAS

Os resultados obtidos na determinação de Hg nas amostras de solo e sedimento estão nas Tabelas de 16 a 19. Os desvios padrões relativos variaram entre 1,3 e 13,6%. Este valor mais elevado encontrado na amostra SDPP001, fração areia, é devido ao baixíssimo teor de Hg, cerca de $20 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Na Tabela 20, encontram-se os resultados de intercomparação obtidos utilizando-se diferentes técnicas analíticas para a determinação de Hg nas amostras REFAM 1, 2 e 3 em cinco laboratórios distintos: da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), da Supervisão de Radioquímica do IPEN/CNEN-SP, da França e do Canadá. Pela Tabela 20, pode-se observar que os resultados obtidos com o procedimento radioquímico estabelecido para a realização deste trabalho são concordantes com aqueles alcançados nos institutos de pesquisa participantes.

Apresentam-se nas Figuras 19 e 20 os espectros de raios gama obtidos para uma amostra antes e após a separação radioquímica para Hg. Pode-se observar que os picos do ^{197}Hg e ^{203}Hg tornam-se bastante definidos após a amostra ser submetida ao processo de separação radioquímica.

Tabela 16. Resultados obtidos para Hg, em mg kg⁻¹, na análise das amostras de sedimento de fundo coletadas na Serra do Navio

Localização	Amostra	Fração	Al (%)	caolinita	goethita	mica	quartzo	Hg
Igarapé Preta	SDPP0101	silte	n.d.	+	-	-	+++	0,46±0,03
		areia	1,99	-	-	-	+++	0,022±0,003
R. Amapari, acima da Cachoeira do Capivara	SDAP001	silte	29,3	++	(+)	-	+++	0,21±0,01
		areia	4,30	-	-	-	+++	0,041±0,001
	SDAP002	silte	n.d.	++	-	(+)	+++	0,377±0,005
	SDAP003	silte	29,9	++	+	(+)	++	0,190±0,015
Rio Amapari	SDAP004	silte	32,6	+	-	+	+++	0,248±0,010

n.d. - não determinado

+++ dominante; ++ abundante; + presente; - ausente

Tabela 17. Resultados obtidos para Hg, em mg kg⁻¹, na análise das amostras de sedimento coletadas na Baía do Rio Vila Nova

Localização	Amostra	Fração	Al (%)	caolinita	goethita	mica	quartzo	Hg
a montante do garimpo do Chicão	SDVN004	silte	28,9	++	(+)	-	+++	0,27 ± 0,02
		silte	28,7	+	+	+	+++	0,24 ± 0,01
sed. da margem do Rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão	SDVN001A (20-30 cm)	silte	23,4	++	(+)	+	+++	2,98 ± 0,04
		areia	5,43	-	-	-	+++	1,41 ± 0,05
	SDVN001B (10-20 cm)	silte	24,2	++	(+)	+	+++	1,03 ± 0,11
	SDVN001C (0-10 cm)	areia	10,2	-	-	-	+++	0,70 ± 0,03
a jusante	SDVN007	silte	23,6	++	(+)	+	+++	2,0 ± 0,1
		areia	4,63	-	-	-	+++	0,29 ± 0,03
		silte	30,5	++	+	(+)	++	1,93 ± 0,13

+++ dominante; ++ abundante; + presente; (+) traços; - ausente

Tabela 18. Resultados obtidos para Hg, em mg kg⁻¹, na análise das amostras de solo coletadas na região da Serra do Navio

Localização	Amostra	Fração	Al (%)	caolinita	goethita	hematita	mica	quartzo	Hg
topo da toposse- quência I	SN1	silte	26,1	++	(+)	-	-	++	0,38±0,03
	0-10 cm	areia	23,1	+	(+)	-	-	+++	0,21±0,02
	SN1 bloco	< 2 mm	12,5	+	++	-	-	+++	0,281±0,005
	SN1	silte	23,4	+++	++	-	-	+	0,158±0,013
	160-170 cm	areia	34,9	++	+	-	-	++	0,189±0,015
base da toposse- quência I	SN5/0-20c	< 2 mm	n.d.	++	++	+	(+)	+++	0,26±0,01
	SN5 200cm	< 2 mm	n.d.	+	++	+	(+)	+++	0,30±0,02
	SN5 400cm	< 2 mm	n.d.	+++	++	++	-	++	0,26±0,02
solos super- ficiais da cabeceira Pedra Preta	SLPP0201	< 2 mm	n.d.	++	+	-	(+)	+++	0,124±0,007
	SLPP0202	< 2 mm	n.d.	+	+	-	-	+++	0,275±0,008
	SLPP0203	< 2 mm	n.d.	+	+	-	+	+++	0,173±0,013
	SLPP0204	< 2 mm	n.d.	++	+	-	(+)	+	0,097±0,008
	SLPP0205	< 2 mm	n.d.	+++	++	-	+	+	0,094±0,006

+++ dominante

++ abundante

+ presente

(+) traços

- ausente

n.d. - não determinado

Tabela 19. Resultados obtidos para Hg, em mg kg⁻¹, na análise dos perfis de solo coletados na Bacia do Rio Vila Nova

Localização	Amostra	Fração	caolinita	goethita	quartzo	Hg
solo sobre aluvião do R. Vila Nova, garimpo do Chicão	VN2	silte	-	-	+++	18,1±1,4
	0-7 cm	areia	-	-	+++	26,7±2,1
R. Vila Nova, garimpo do Chicão	VN2 couraça	< 2 mm	+	+	+++	0,45±0,04
	VN2	silte	-	-	+++	0,39±0,02
solo sobre embasamento, garimpo do Vicente- poço	VN3	areia	-	-	+++	0,185±0,019
		silte	-	(+)	+++	0,183±0,017
	0-10 cm	areia	-	-	+++	0,29±0,02
	VN3	silte	+++	++	+	0,22±0,01
solo sobre embasamento, garimpo do Vicente- trado	VN4	areia	++	++	+++	0,179±0,015
		silte	-	(+)	+++	0,206±0,018
	0-10 cm	areia	-	-	+++	0,30±0,01
	VN4	silte	+	+	+++	0,27±0,01
Vicente- trado	100 cm	areia	(+)	(+)	+++	0,23±0,02

+++ dominante; ++ abundante; + presente; (+) traços; - ausente

Tabela 20. Resultados obtidos para Hg, em µg kg⁻¹, na intercomparação

Laboratório/Método Analítico	REFAM 1	REFAM 2	REFAM 3
Strasbourg (França)/ CV AAS	solo (0-20 cm) 289	solo (50-120 cm) 63	REFAM 3 sedimento 125
Canadá/CV AFS	363-388	96-98	127-136
IPEN/RNAA	350 ± 40	98 ± 8	161 ± 13
UFRJ/CV AAS	328 ± 6	68 ± 3	138 ± 3
CENA/CV AAS	399 ± 21	92 ± 18	158 ± 13

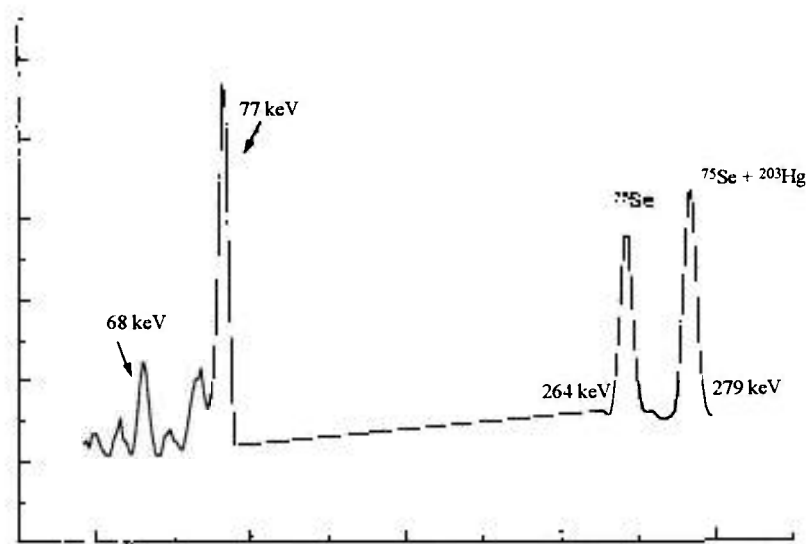


Figura 19. Espectro de raio gama obtido para uma amostra anterior a separação radioquímica do Hg

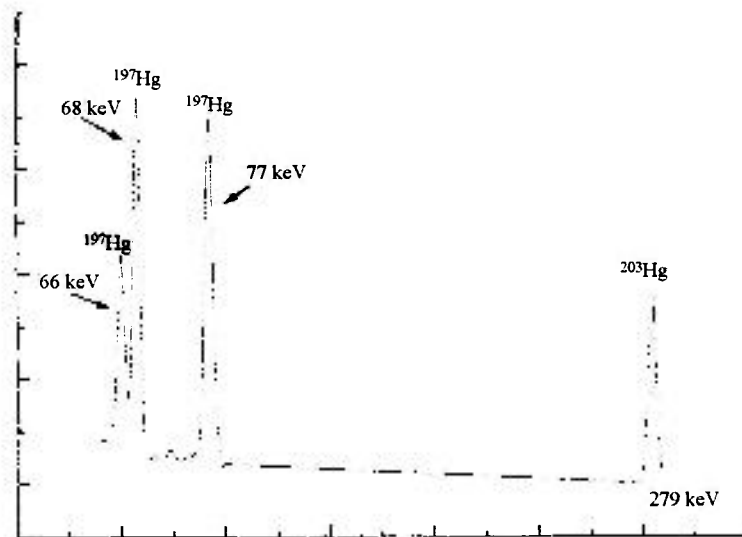


Figura 20. Espectro de raios gama obtido para uma amostra após a separação radioquímica do Hg

IV.2.3. ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DA BOMBA PARR

Um experimento foi realizado para verificação da eficiência da bomba Parr para abertura de amostra, nas condições analíticas estabelecidas neste trabalho. Para desenvolvê-lo, adotou-se outros dois procedimentos distintos, utilizando-se fornos de microondas de laboratório para sistemas aberto e fechado.

Uma amostra de solo (VN4 fração silte/100 cm), previamente analisada por ativação neutrônica, foi submetida a três procedimentos de lixiviação distintos, e, pelo método de ICP/AES, foram determinados os teores de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles encontrados pelo método de ativação neutrônica. A Tabela 21 apresenta os resultados de concentração obtidos para a concentração para os elementos mencionados, determinados por ICP/AES e AAN.

Tabela 21. Concentração dos elementos, em mg kg^{-1} , obtidos na análise da amostra VN4 (fração silte / 100 cm) por ICP/AES e Análise por Ativação Neutrônica

Elemento	Microondas (fechado)	Microondas (aberto)	Bomba Parr	Ativação Neutrônica
Cd	<2	<2	<2	n.d.
Co	<2	<2	<2	$7,23 \pm 0,04$
Cr	81 ± 11	28 ± 2	81 ± 4	82 ± 2
Cu	31 ± 3	31 ± 3	$30,0 \pm 0,1$	n.d.
Fe ^(a)	> 7	$7,520 \pm 0,005$	> 7	$7,55 \pm 0,04$
Hg	$0,42 \pm 0,02$	n.d.	$0,28 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$
Mn	466 ± 7	277 ± 3	469 ± 7	483 ± 4
Ni	9 ± 3	<2	<2	n.d.
Pb	64 ± 8	66 ± 3	63 ± 3	n.d.
V	234 ± 25	271 ± 5	$269,3 \pm 0,3$	273 ± 3
Zn	121 ± 17	<2,1	161 ± 21	140 ± 4

n.d. - não determinado

(a) - concentração em %

Os três métodos de dissolução mostraram-se eficientes para a determinação dos elementos Cu, Fe, Pb e V. Para os elementos Cr, Mn, e Zn, os resultados de concentração foram concordantes para digestão com o forno de microondas - sistema fechado e bomba Parr. O Ni foi melhor lixiviado com a utilização do microondas - sistema fechado; a digestão da amostra através dos outros dois procedimentos forneceu uma concentração de Ni inferior a 2 mg kg^{-1} .

Comparando-se os valores de concentração de Co obtido pelos três métodos adotados com aquele obtido pela análise por ativação neutrônica, concluiu-se que nenhum dos três foi efetivo para solubilização do Co.

O Hg, por ser um elemento volátil, não pode ser determinado em sistemas abertos. O valor encontrado para Hg com a dissolução em bomba Parr é concordante com aquele obtido por ativação neutrônica, no entanto, o valor encontrado para o microondas-sistema fechado foi 1,6 vezes maior. A diferença observada pode estar associada diretamente a ausência de leitura do branco (o branco foi lido apenas para o primeiro método).

A digestão em bomba Parr e em microondas - sistema fechado foi satisfatória para todos os elementos analisados por ICP/AES, excetuando-se o elemento Co. A bomba Parr, no entanto, apresentou melhor reprodutibilidade dos resultados, com desvios padrões relativos variando entre 0,11% (para V) e 13,0% (para Zn). O microondas-sistema fechado foi o único que proporcionou a lixiviação do Ni, mas com uma precisão relativamente baixa (31,5%). Neste caso, poderia se obter resultados mais satisfatórios adotando-se uma pressão maior que 100 psi a uma potência de 100%, permitindo-se, assim, uma melhor dissolução da amostra.

O procedimento proposto para o sistema aberto, embora não tenha sido eficaz para muitos dos elementos analisados, apresentou resultados com melhores precisões (entre 0,07 e 10,2 %) quando comparado aos demais procedimentos.

Assim, o procedimento de abertura de amostra estabelecido neste trabalho - lixiviação com água régia, em bomba Parr, sob aquecimento em microondas doméstico por um minuto - mostrou-se eficiente não somente para Hg, como também para Cu, Fe, Pb, V, Cr, Mn e Zn, e com satisfatória reprodutibilidade dos resultados.

IV.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS

IV.3.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO TOTAL

Os resultados alcançados com a análise dos sedimentos e solos do Amapá são dados nas Tabelas 09 a 14 (Anexo II), 16 a 19, 22 a 25 (Anexo III), 28 e 29 e Figuras 21 a 28. Nas Tabelas 16 a 19, onde são aduzidos os teores de Hg, também constam os resultados da análise por difração de raios-X. Os resultados obtidos para Al, por fluorescência de raios-X, para os sedimentos e para a amostra de solo SN1 também constam nas tabelas.

IV.3.1.1. COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS GEOLÓGICOS ENTRE AS ÁREAS DE ESTUDO

Nas Tabelas de 09 a 14 (Anexo II) são apresentados os resultados obtidos para cerca de 30 elementos, pelo método de AANI, na análise das amostras investigadas neste trabalho. Nas Tabelas 22 a 25 (Anexo III) encontram-se os resultados obtidos na análise fatorial para os solos e sedimentos da Serra do Navio e bacia do rio Vila Nova, respectivamente.

A Figura 21 (a e b) representa, graficamente, a relação entre as concentrações dos elementos na fração $< 63 \mu\text{m}$ (silte+argila, fina) e na fração areia (grossa), para todos os elementos analisados no presente trabalho, para cada amostra da primeira coleta, realizada em Julho de 1994. Verificou-se que o teor de Al foi mais alto na fração silte+argila de todos os sedimentos. No caso da amostra SDPP001 esta comparação não pôde ser realizada, uma vez que a fração silte+argila não foi quantificada quanto ao teor de Al. O nível de Fe foi mais elevado na fração silte+argila das amostras SDVN001 perfil A (20-30 cm; 2,5 vezes), SDAP001 (3 vezes) e SDPP001 (7 vezes). Nelas, a maior parte dos microelementos também se encontrou mais enriquecida nesta fração, com algumas exceções. Na amostra SDPP001, que apresenta a maior relação da concentração de Fe entre as duas frações, todos os elementos se apresentaram mais enriquecidos na fração mais fina; o mercúrio atingiu uma concentração 21 vezes maior na fração silte+argila desta amostra. Para os perfis B (10-20 cm) e C (0-10 cm) de SDVN001, os níveis de Fe foram muito próximos nas duas frações, comportando-se os microelementos equivalentemente, com exceção do Hg, Mn, Nd e V, que atingiram teores de 1,5 a 7 vezes maiores na fração $< 63 \mu\text{m}$.

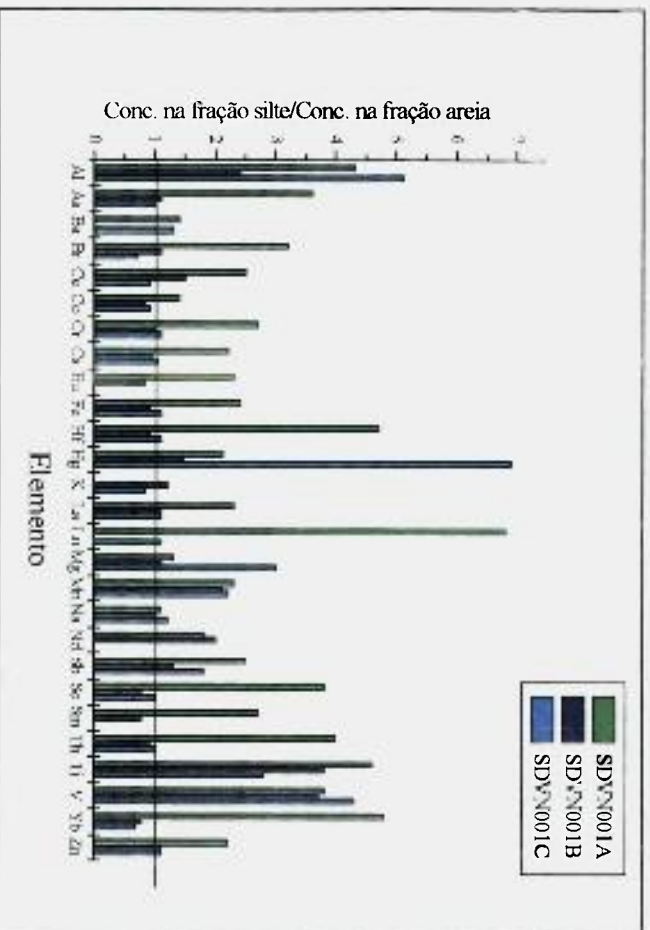
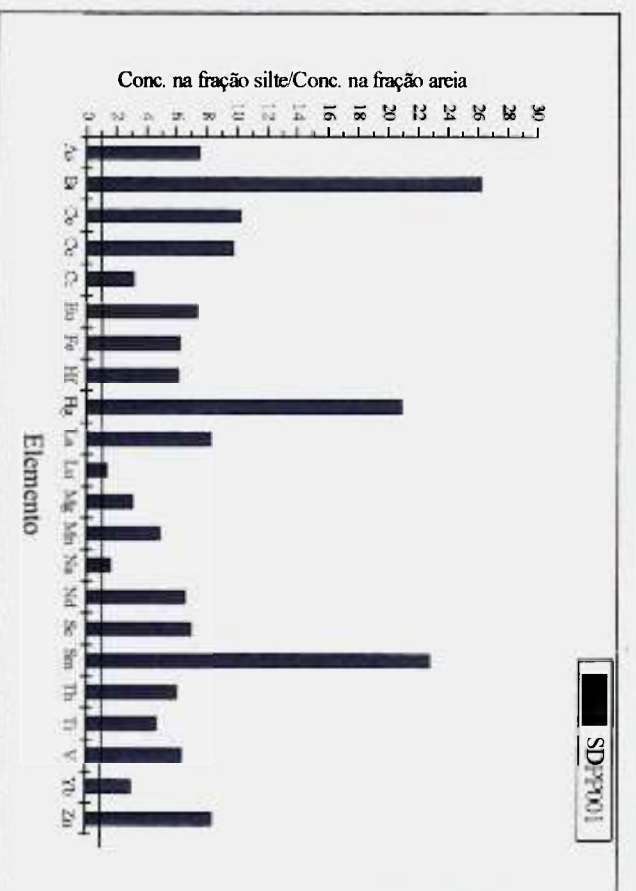
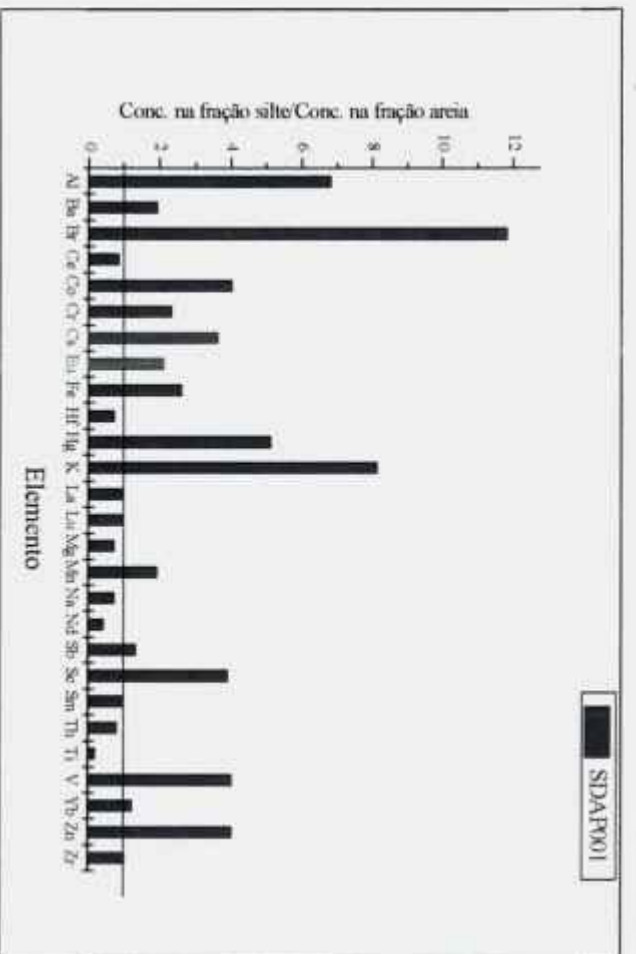


Figura 21 a. Relação entre as concentrações na fração < 63 µm (silte + argila) e na fração areia nas amostras de sedimento

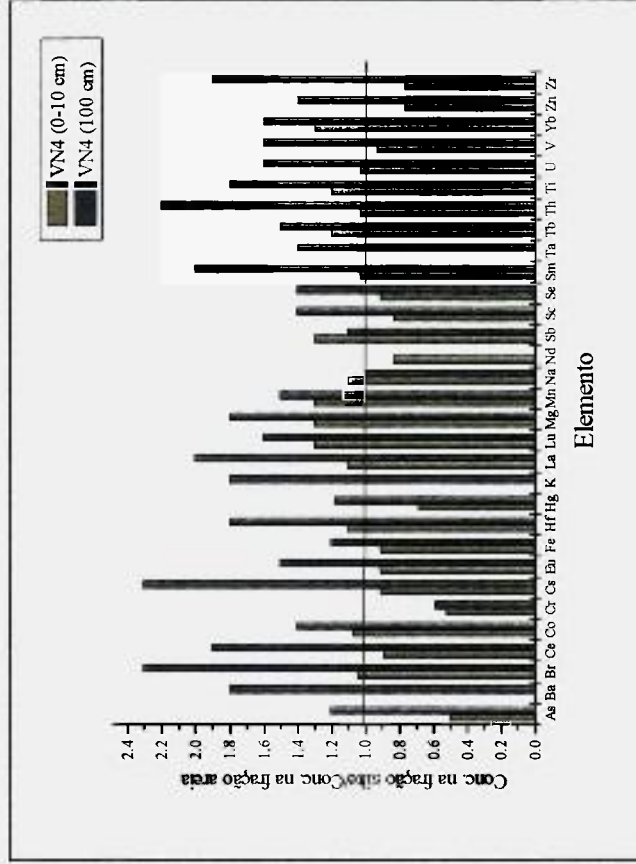
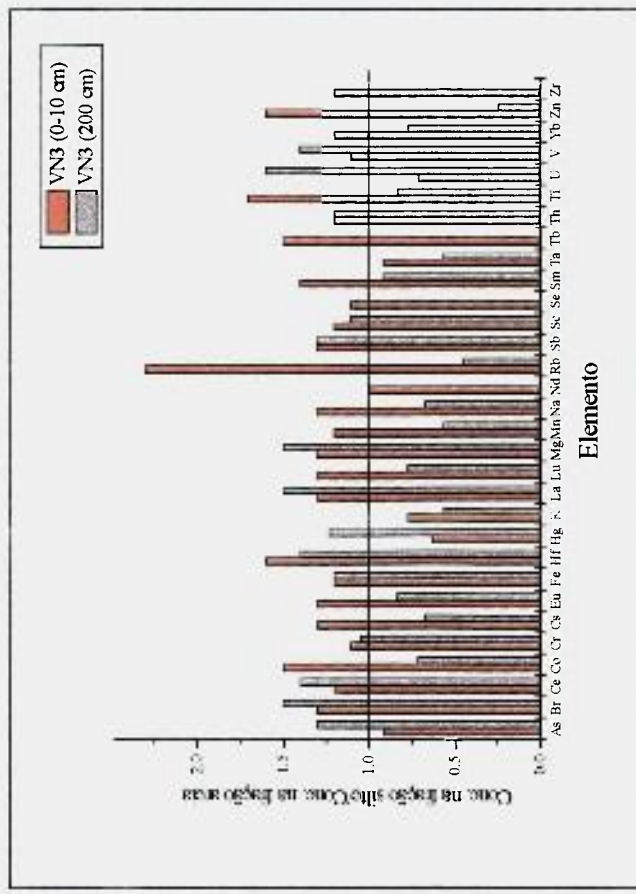
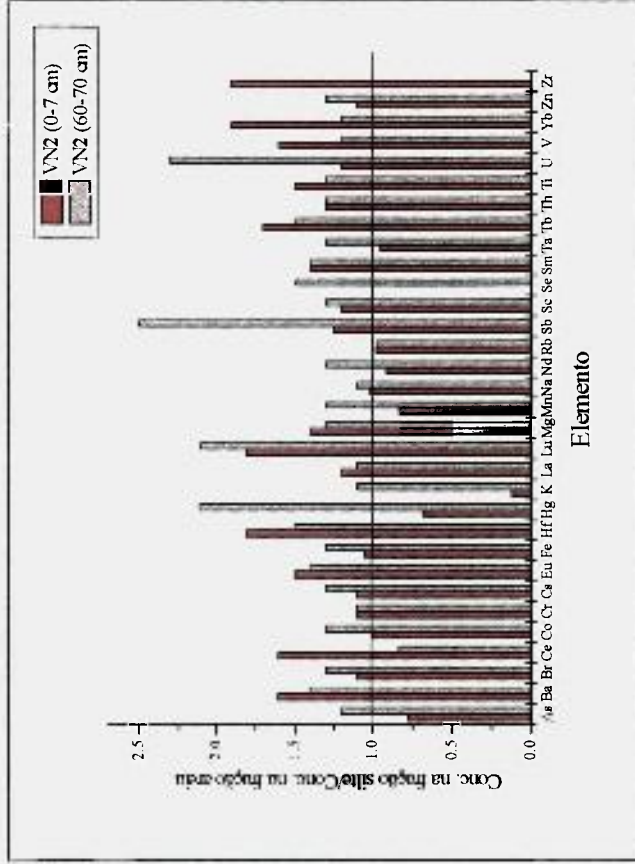
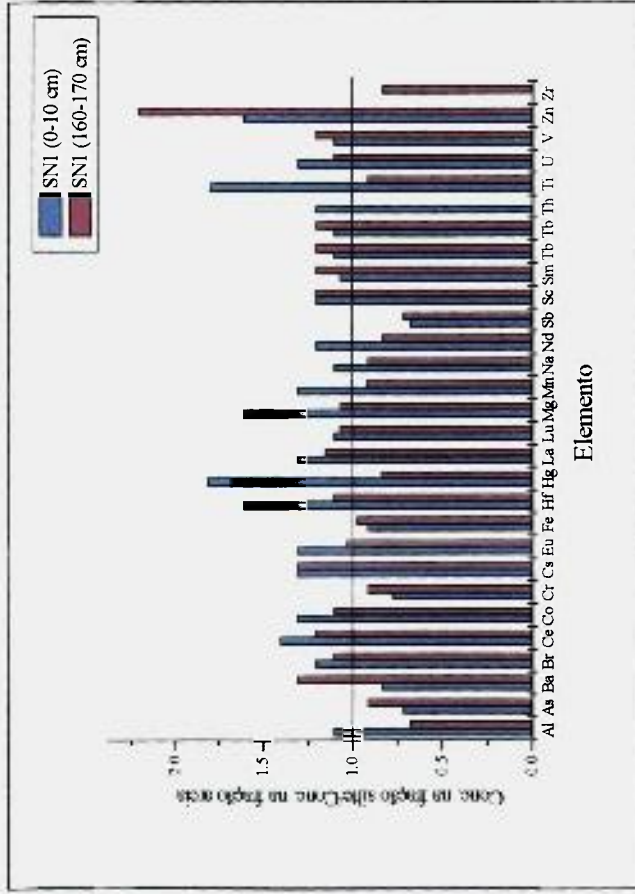


Figura 21 b. Relação entre as concentrações na fração <math>< 63 \mu\text{m}</math> (silte + argila) e na fração areia nas amostras de solo

A amostra de solo SN1 foi a única a ser quantificada quanto ao teor de Al. Pelo gráfico, observa-se que não há relação deste elemento com a granulometria: apresentou uma concentração ligeiramente maior na fração < 63 µm do perfil 0-10 cm e um teor mais elevado na fração areia do perfil 160-170 cm. O teor de Fe alcançou níveis similares em ambas as frações para todas as amostras de solo. Os demais elementos também se apresentaram, de maneira geral, igualmente concentrados nas duas frações. Alguns elementos alcançaram níveis mais altos na fração fina (Ba, Hf, V, Zr e terras-raras Ce, Lu, Tb e Yb no perfil 0-7 cm da amostra VN2; Hg, Sb, Se, Lu, Tb e U no perfil 60-70 cm desta mesma amostra; Rb no perfil 0-10 cm da amostra VN3) e outros, na fração grossa (K no perfil 0-7 cm da amostra VN2; Co, Cs, K, Lu, Mn, Na, Rb, Ta, Ti, Yb e Zr no perfil 200 cm de VN3; Hg, K, Ta e U no perfil 0-10 cm de VN3). Na amostra VN4, a maior parte dos elementos, incluindo o Fe, encontrou-se mais enriquecida na fração areia do perfil 0-10 cm; no perfil 100 cm, estes elementos, em quase sua totalidade, estiveram mais enriquecidos na fração < 63 µm.

Observa-se que há uma associação dos microelementos com o Fe e a fração < 63 µm dos sedimentos. Assim, o procedimento de separação granulométrica (frações silte+argila e areia) foi realizado para toda a amostragem de sedimento das duas áreas investigadas - Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova, para que a fração mais fina pudesse atuar como fator de normalização e uma comparação dos resultados, em particular do Hg, pudesse ser realizada. A separação granulométrica dos sedimentos e análise preferencial da fração mais fina é um procedimento comumente utilizado (Pfeiffer et al, 1989, 1991; Lacerda et al 1990a; Rodrigues Fo & Maddock, 1995, 1997; Ravinchandram et al, 1995, Gosar et al, 1997).

Para os solos, ao contrário dos sedimentos, a fração areia não é constituída essencialmente por quartzo, mas também pelos argilo-minerais, mica, hematita e goethita que se encontram nas frações mais grossas como concreções (Tabelas 19 e 20). Este é um dos motivos por não se verificar uma associação preferível de elementos traços com a fração silte. Assim, o procedimento apropriado para análise do solo é descartar apenas a fração > 2 mm e analisar areia+silte+argila conjuntamente.

Em vista dos resultados, para a realização de um estudo comparativo entre as duas regiões investigadas, foram somente avaliados os teores elementares encontrados na

fração silte, no caso dos sedimentos. Para os solos, ambas as frações, silte e areia, foram analisadas conjuntamente. No caso das amostras da primeira coleta, as quais foram submetidas ao fracionamento entre silte+argila e areia, calculou-se a média entre as duas frações para que estas amostras pudessem ser comparadas àquelas nas quais ambas as frações foram avaliadas conjuntamente.

Foi efetuada Análise Fatorial com rotação Varimax modo R (entre variáveis) para os teores das amostras de sedimento e solo analisadas (Tabelas 22 a 25). A análise multielementar dos sedimentos da Serra do Navio (Tabela 23) evidencia três fatores, responsáveis pela quase totalidade da variância, sendo o primeiro responsável por 52,3%, o segundo por 26,9% e o terceiro, por 13,8% da variância total.

As cargas superiores a 0,9 para o primeiro fator correspondem aos seguintes elementos: Hf, Na, Se, Th, Ti e Yb e o segundo fator corresponde a Ba, Co, Eu, Rb e K, e representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica. O terceiro fator com cargas superiores a 0,9 correspondem aos seguintes elementos: As, Cr, Sb, Sc, V e Zn, o que sugere uma associação relacionada a rochas máficas (Cr e V) possivelmente associada a sulfetos (As, Sb e Zn).

No caso dos solos da Serra do Navio (Tabela 22), o primeiro fator é responsável por 36,3%, o segundo por 17,9% e o terceiro, por 13,6% da variância total. As cargas superiores a 0,9 para o primeiro fator correspondem aos elementos Ce, La, Nd e Sm, e cargas superiores a 0,8 para o segundo fator correspondem aos seguintes elementos: Hf, Hg, Yb e Zr. Estes elementos representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica.

As cargas superiores a 0,9 para o terceiro fator correspondem aos elementos As, Co, Mn e Sb, o que sugere novamente uma associação relacionada a rochas máficas e ultramáficas (Co, Mn), talvez relacionada a sulfetos (As, Sb).

Nos solos da Serra do Navio, o Hg esteve associado ao fator 2, que representa filiação granítica. Nos sedimentos, este elemento esteve no grupo das rochas máficas-ultramáficas/sulfetos, porém com carga muito baixa (0,76).

A análise fatorial com rotação Varimax dos dados químicos dos sedimentos da bacia do rio Vila Nova (Tabela 25) evidencia dois fatores responsáveis pela quase

totalidade da variância, sendo o primeiro responsável por 57,2%, o segundo, por 22,2% total. As cargas superiores a 0,9 para o primeiro fator correspondem aos seguintes elementos: Lu, Mg, Tb, Th e Yb, e representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica.

As cargas superiores a 0,8 para o segundo fator correspondem a As, Sb, Sc, V e Zn, o que sugere uma associação relacionada a rochas máficas (Sc, V) possivelmente associada a sulfetos (As, Sb e Zn).

No caso dos solos da bacia do rio Vila Nova (Tabela 24), o primeiro fator é responsável por 36,2% da variância total, o segundo por 20,5%, e o terceiro por 16,9%. As cargas superiores a 0,9 para o primeiro fator correspondem aos elementos Ce, La, Nd, Sm e Ti, e representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica.

As cargas superiores a 0,9 para o segundo fator correspondem a As, Co, Mn e Sb, o que sugere uma associação relacionada a rochas máficas e ultramáficas (Co, Mn), possivelmente associadas a sulfetos (As e Sb). O terceiro fator corresponde a 16,9% da variância total e as cargas superiores a 0,8 correspondem aos elementos Hf, Yb e Zr, e representam assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica.

Na região da bacia do rio Vila Nova, o Hg esteve associado ao conjunto de elementos de filiação granítica nos solos (com carga baixa: 0,66). Nos sedimentos, não esteve associado a nenhum conjunto.

No caso do elemento Mn, observou-se uma tendência de decréscimo com a profundidade nas amostras em perfil da Serra do Navio. As amostras de solo superficial atingiram níveis altíssimos de Mn. A única exceção foi a amostra SLPP0201, com 230 mg kg^{-1} de Mn, a qual foi coletada a um ponto mais distante da mina de Mn. A Figura 22 ilustra, graficamente, a relação entre a concentração de Mn nas amostras e a distância relativa com a mina.

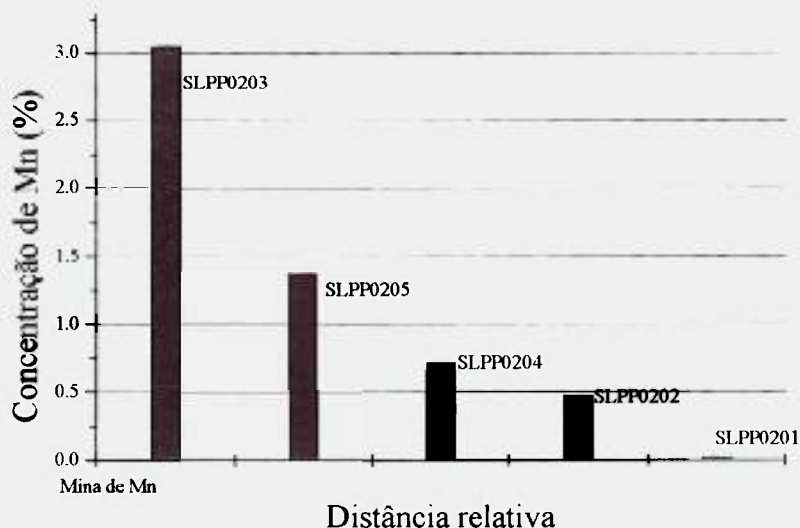


Figura 22. Concentração de Mn nas amostras de solo do Igarapé Pedra Preta em função da distância relativa com a região de minério

Os resultados indicam que há realmente uma contribuição antropogênica do Mn nos solos da Serra do Navio em virtude da presença do minério de Mn.

IV.3.1.2. COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS GEOLÓGICOS ENTRE ÁREAS DE ESTUDO E OS VALORES MÉDIOS DA CROSTA

Comparações gráficas das concentrações dos elementos analisados neste trabalho por AANI com suas concentrações médias na crosta terrestre (Taylor & McLennan, 1985) são apresentadas nas Figuras 23 a 26. A ordenada apresenta os elementos analisados dispostos em ordem alfabética. A amostragem de cada região foi dividida em quatro gráficos, de acordo com a abundância dos elementos na mesma. A abscissa fornece as concentrações máxima, mínima, mediana e os valores médios da crosta dos elementos determinados nos solos e sedimentos do Amapá.

Analisando-se a abundância dos microelementos em solos e sedimentos nos gráficos, nota-se que os mesmos elementos estão sempre dentro de uma mesma faixa de concentração, independentemente do tipo de material geológico investigado. As únicas exceções são os elementos Sm, Th e Ce nos sedimentos da Serra do Navio, com níveis mais elevados.

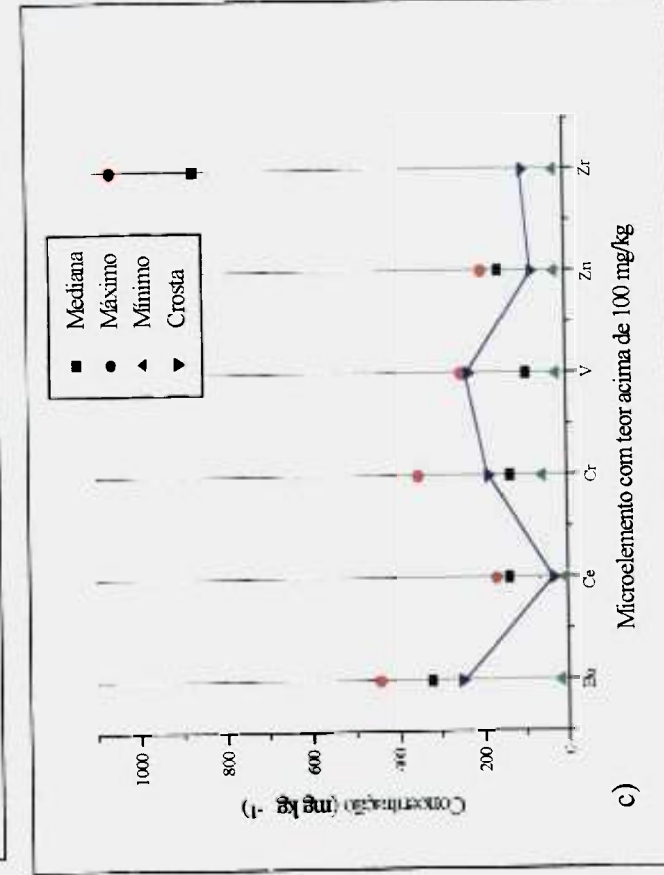
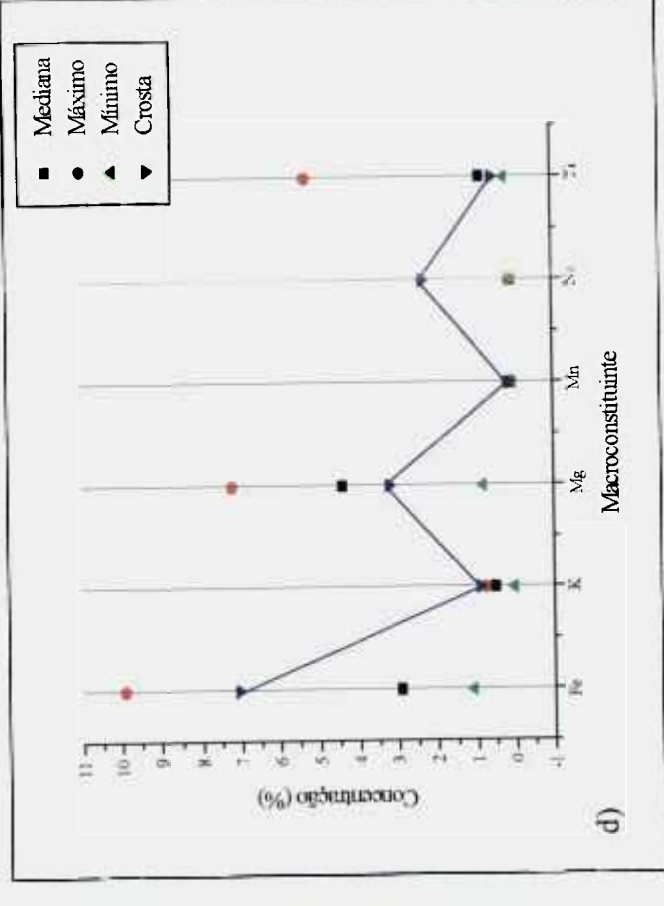
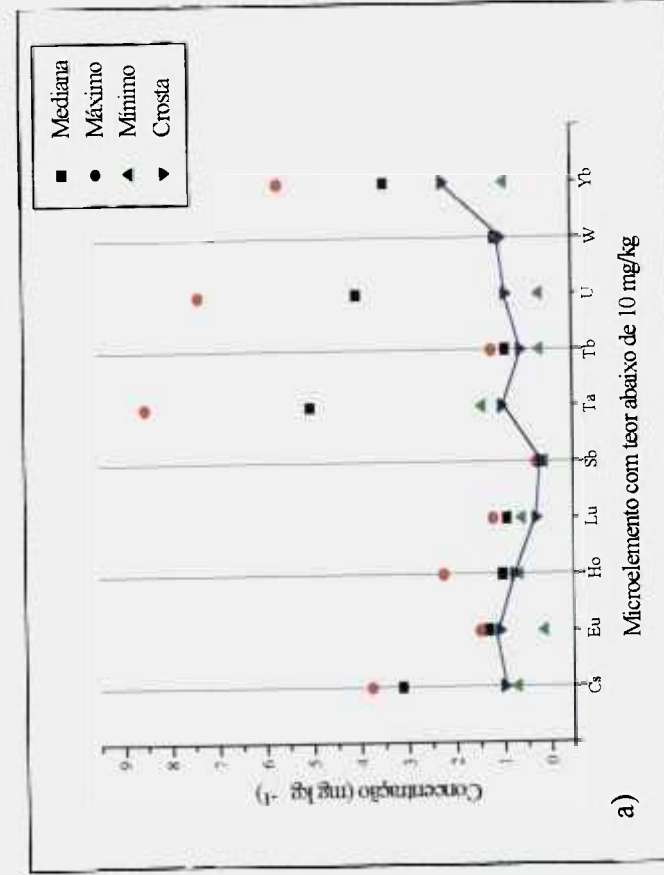
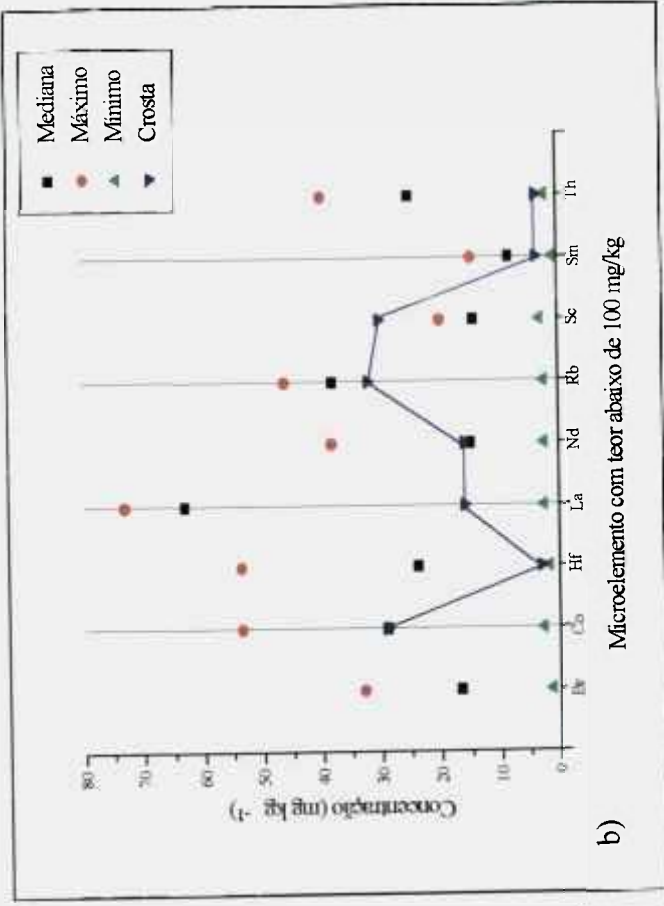


Figura 23. Comparação dos resultados obtidos para os sedimentos da Serra do Navio com os valores da crosta

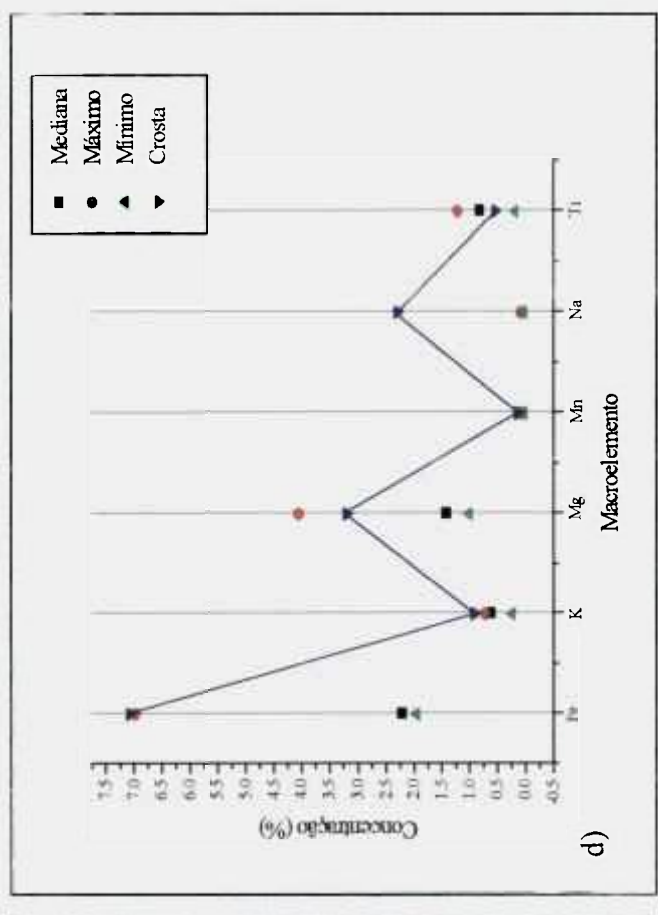
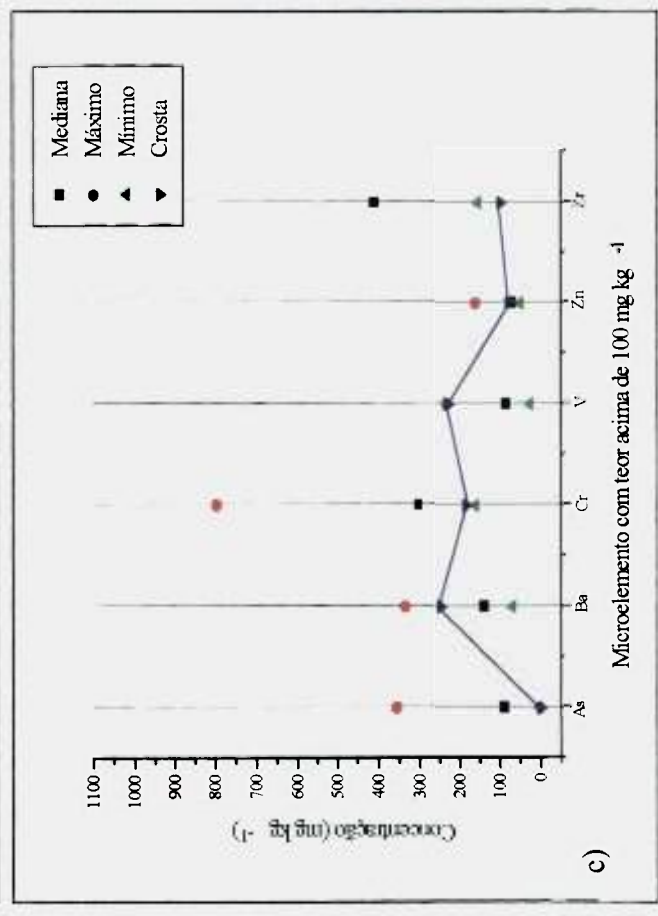
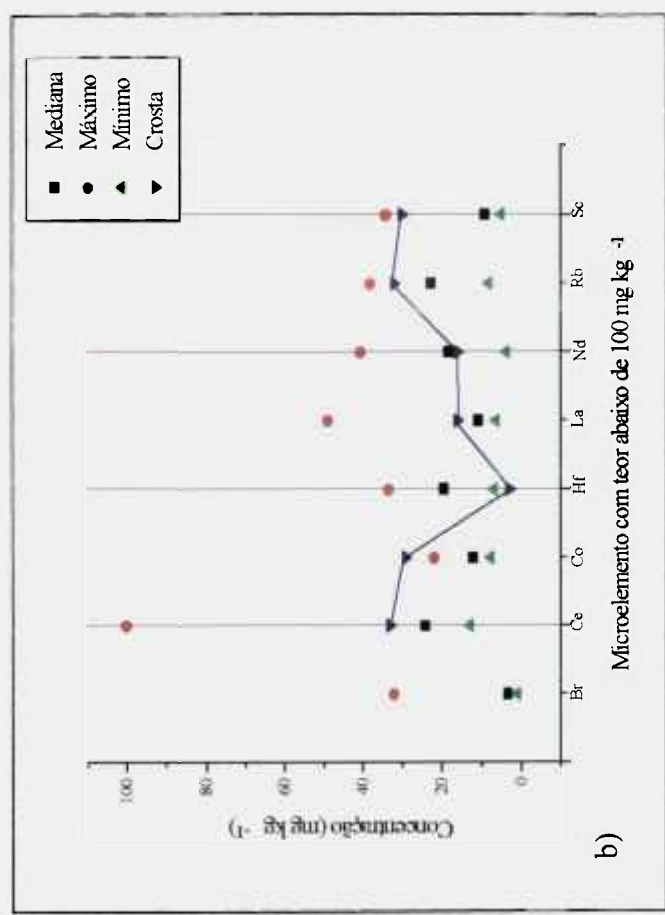
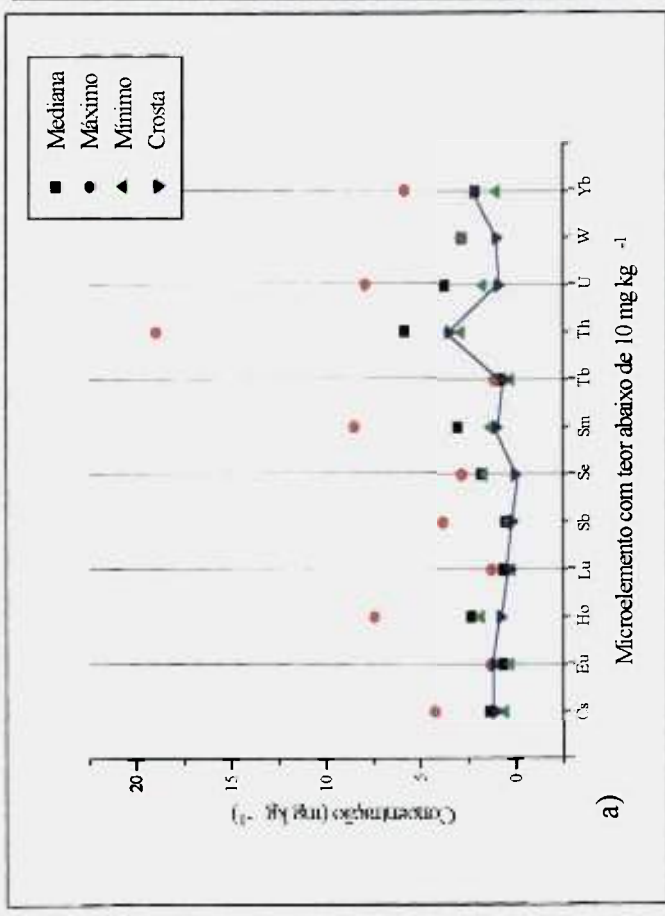


Figura 24. Comparação dos resultados obtidos para os sedimentos da bacia do rio Vila Nova com os valores da crosta

As Figuras 23 e 24 são referentes aos sedimentos do Amapá. Ambas as regiões, Serra do Navio e Vila Nova, apresentaram sedimentos empobrecidos em Na, com teores, em todas as amostras, abaixo do valor médio da crosta terrestre. Os elementos K e Fe possuem medianas inferiores ao valor médio da crosta, enquanto que os teores de Rb, Sm, Th, Ti e U são mais elevados. As medianas de concentração de Mn e Nd são similares à média da crosta.

Os sedimentos da Serra do Navio (Figura 23) mostraram-se empobrecidos em Sc (todas as amostras em estudo contiveram níveis abaixo do valor médio da crosta), Cr, V e Fe.

Os elementos Cs, Eu, Ho, Lu, Ta, Tb, U, Yb, Hf, La, Rb, Th, Ba, Ce, Zn e Mg, de maneira geral, estão com teores mais elevados e os demais elementos estiveram próximos aos valores médios da crosta terrestre.

Os sedimentos analisados da bacia do rio Vila Nova (Figura 24) mostraram-se enriquecidos nos elementos Ho, Se, Sm, Th, U, W, Hf, As, Cr e Zr. As medianas de Cs, Eu, Lu, Sb, Tb, Yb, Nd, Zn, K, Mn e Ti são praticamente equivalentes a média da crosta. Os elementos Ce, Co, La, Rb, Sc, Ba, V, Fe, Mg e Na se encontraram abaixo da média da crosta.

As amostras de sedimento aplicou-se, ainda, o teste de correlação de similaridade de Pearson. O coeficiente de correlação, designado pela letra r , é dado por:

$$r_{xy} = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \cdot \sum(y-\bar{y})^2}}$$

Os valores de r encontrados são apresentados na Tabela 26. Os valores estatisticamente significativos para um nível de 1% ($r > 0,62$) estão em itálico. Para o teste em sedimentos, foram considerados apenas 16 casos (elementos); os demais foram desconsiderados em virtude da ausência do valor de concentração do elemento em alguma amostra. Os valores do coeficiente de correlação r obtidos foram comparados a uma Tábua de r (Graner, 1966; Tabela 27 - Anexo III).

Tabela 26. Coeficientes de correlação de Pearson obtidos entre as amostras de sedimento analisadas neste trabalho

crosta	SDAP 001 silte	SDAP 001 areia	SDAP 002 silte	SDAP 003 silte	SDAP 004 silte	SDPP 001 silte	SDPP 001 areia	SDVN 004 silte	SDVN 006 silte	SDVN 001A silte	SDVN 001A areia	SDVN 001B silte	SDVN 001B areia	SDVN 001C silte	SDVN 001C areia	SDVN 007 silte
crosta	1,000															
SDAP001 silte	0,663	1,000														
SDAP001 areia	0,934	0,862	1,000													
SDAP002 silte	0,495	0,969	0,733	1,000												
SDAP003 silte	0,652	0,997	0,854	0,961	1,000											
SDAP004 silte	0,723	0,995	0,941	0,994	1,000											
SDPP001 silte	0,129	0,800	0,892	0,811	0,750	1,000										
SDPP001 areia	0,470	0,912	0,929	0,925	0,892	0,915	1,000									
SDVN004 silte	0,845	0,956	0,956	0,954	0,976	0,628	0,847	1,000								
SDVN006 silte	0,751	0,987	0,935	0,984	0,991	0,734	0,907	0,986	1,000							
SDVN001 A silte	0,474	0,665	0,592	0,705	0,682	0,633	0,826	0,703	0,712	1,000						
SDVN001 A areia	0,815	0,783	0,652	0,803	0,824	0,491	0,785	0,894	0,856	0,895	1,000					
SDVN001 B silte	0,590	0,854	0,812	0,878	0,860	0,791	0,938	0,861	0,871	0,877	0,867	1,000				
SDVN001 B areia	0,758	0,767	0,649	0,791	0,801	0,534	0,814	0,868	0,837	0,932	0,992	0,903	1,000			
SDVN001 C silte	0,389	0,792	0,793	0,822	0,780	0,868	0,952	0,749	0,793	0,895	0,779	0,969	0,834	1,000		
SDVN001 C areia	0,493	0,685	0,623	0,878	0,698	0,650	0,852	0,726	0,737	0,994	0,899	0,893	0,939	0,911	1,000	
SDVN007 silte	0,328	0,591	0,550	0,637	0,597	0,674	0,812	0,602	0,624	0,979	0,803	0,870	0,862	0,921	0,974	1,000

Este teste mostrou que a composição química das amostras SDVN004 silte ($r=0,84$) e SDAP001 areia ($r=0,93$) são as mais semelhantes ao valor médio da crosta estabelecido por Taylor e Mc Lennan (1985). Com a análise estatística pôde-se observar ainda, que as amostras coletadas no rio Amapari (SDAP001, SDAP002, SDAP003 e SDAP004 - fração silte) são geoquimicamente semelhantes entre si ($r>0,9$) e também às amostras de sedimento da bacia do rio Vila Nova, coletadas a montante do garimpo (SDVN004 e SDVN006). Esta amostragem apresentou coeficientes de similaridade menores, porém significativos ($r>0,63$) com a amostra do Igarapé Pedra Preta (SDPP001). O testemunho de margem coletado na bacia do rio Vila Nova, dentro do garimpo do Chicão (SDVN001 A, B e C) mostrou-se geoquimicamente semelhante à amostra coletada a jusante do garimpo (SDVN007).

As Figuras 25 e 26 referem-se aos solos investigados neste trabalho. Em ambas as regiões, os solos são enriquecidos em Se, Ta, U, Hf, Th, Zn e Zr, apresentando valores de mediana acima da média da crosta terrestre. Em relação aos elementos Sm, Tb, Ce, Co, Nd, Ba e Na, estes se encontraram empobrecidos, e os demais elementos apresentaram níveis semelhantes ao valor médio da crosta.

Os solos da região da Serra do Navio (Figura 25) estiveram enriquecidos em Ho, Se, Ta, U, Hf, Th, W, As, Cr, V, Zn, Zr e Mg. Os níveis de Cs, Lu, Yb, La, Sb, Sc, Fe, K, Mn, Na e Ti foram similares à média da crosta e os demais elementos se encontraram empobrecidos em Eu, Sm, Tb, Ce, Co, Nd, Rb e Ba.

Os solos da região da bacia do rio Vila Nova (Figura 26) estiveram enriquecidos em Ho, Se, Ta, U, Hf, Sc, Th, Zn, Zr e Ti e empobrecidos em Sm, Tb, Ce, Co, La, Nd, Ba, Cr, V, Fe, Mg e Na. Os demais elementos, de uma maneira geral, se encontraram próximos aos valores da média da crosta terrestre.

Quando se compara os teores em solos e sedimentos com os valores médios da crosta, alguns elementos apresentam-se enriquecidos e outros empobrecidos. Isso não quer dizer necessariamente contaminação antropogênica, mas pode ser devido a variações litológicas. Na Tabela 28 são apresentadas faixas de concentração dos metais pesados analisados neste trabalho normalmente encontradas em solos e a faixa considerada crítica, ou seja, a faixa de concentração acima da qual é considerada tóxica.

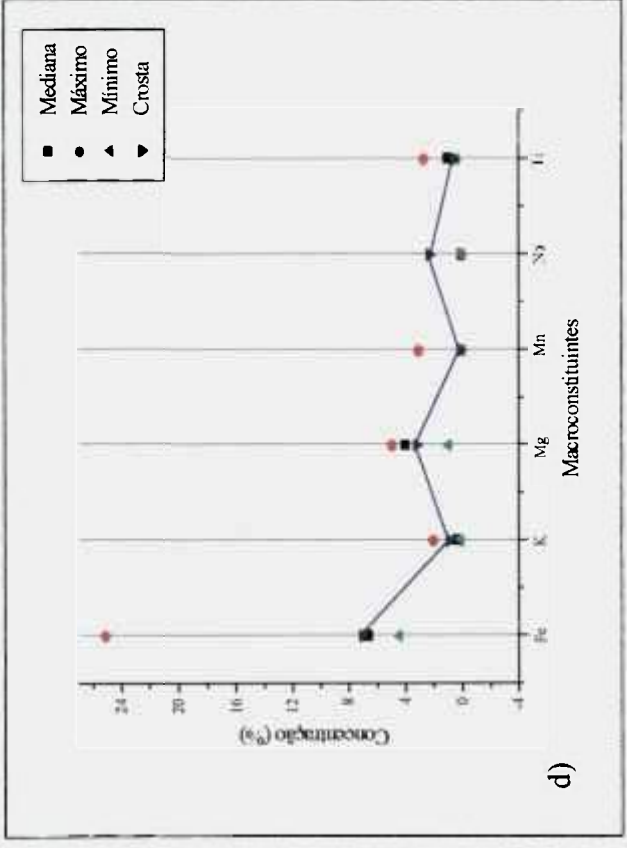
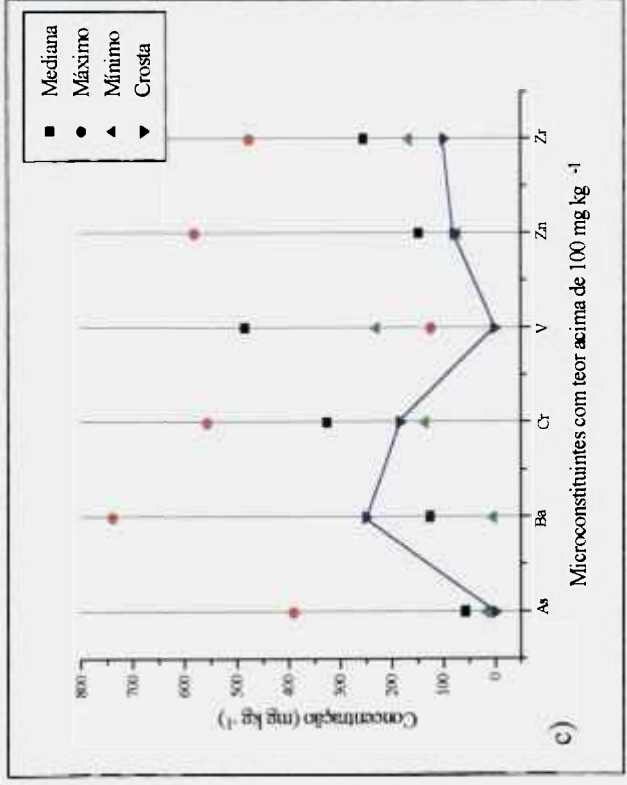
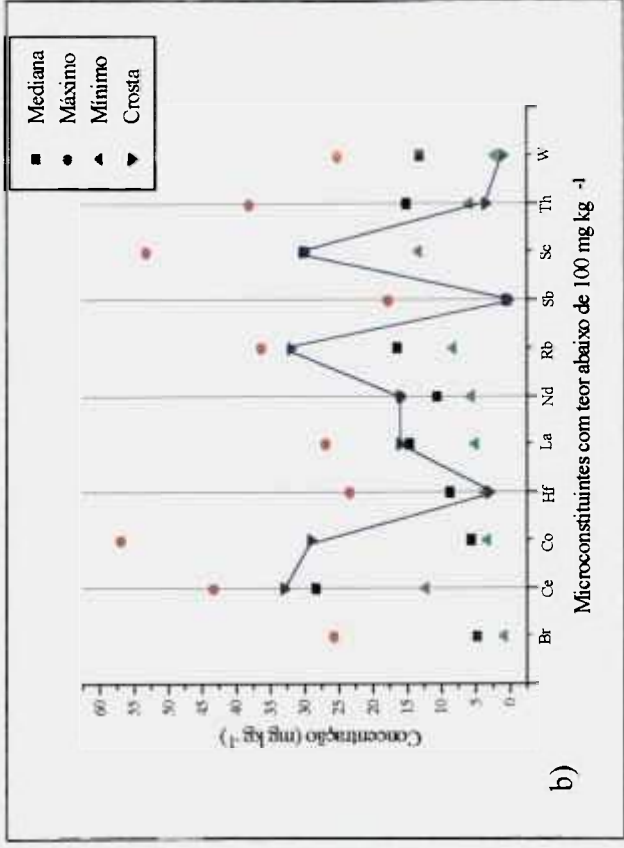
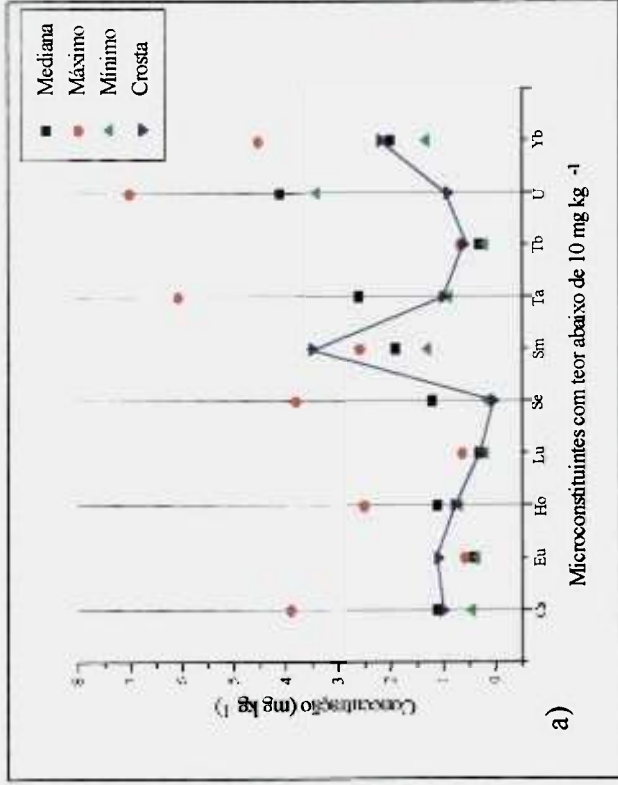


Figura 25. Comparação dos resultados obtidos para os solos da Serra do Navio com os valores da crosta

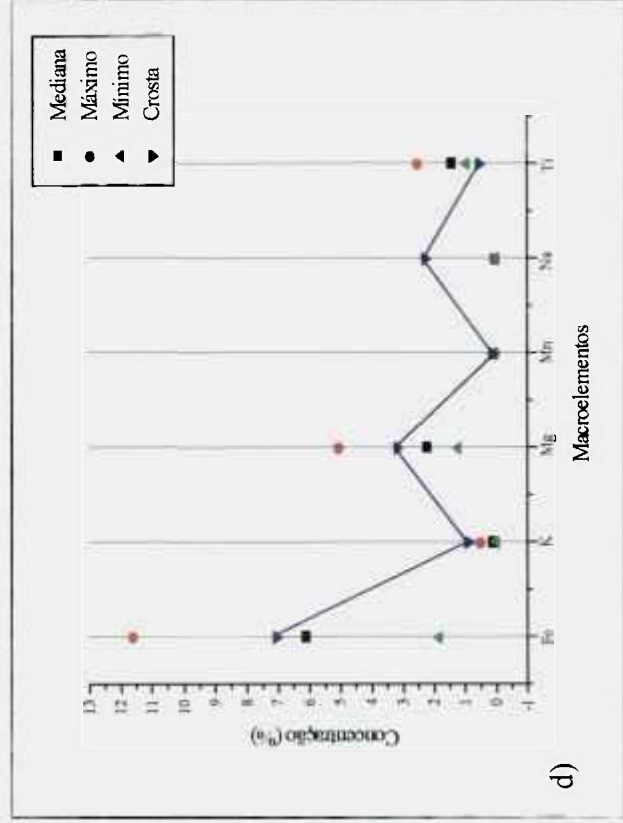
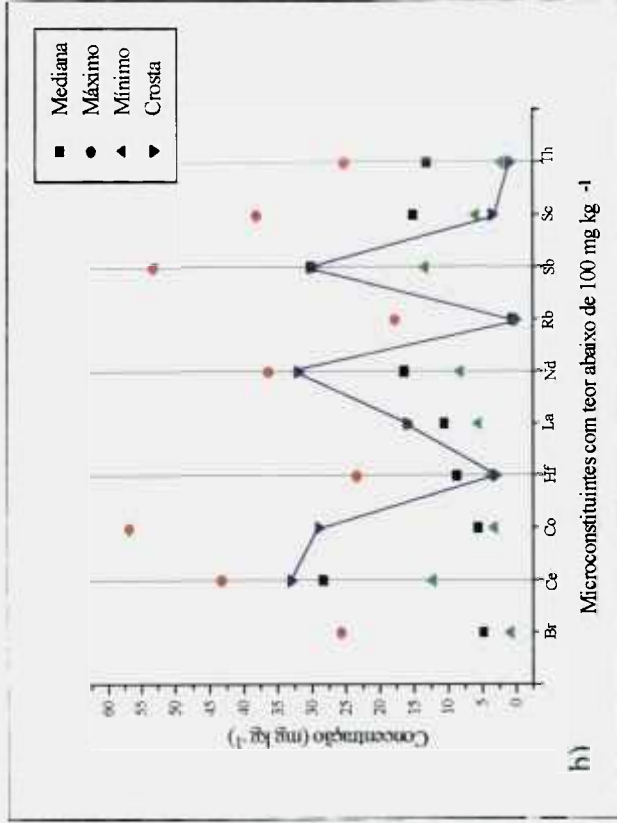
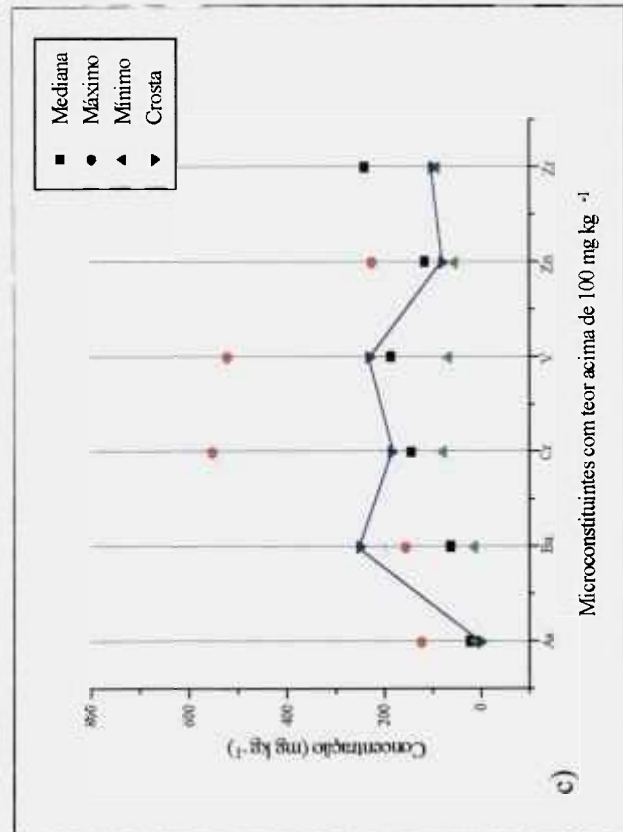
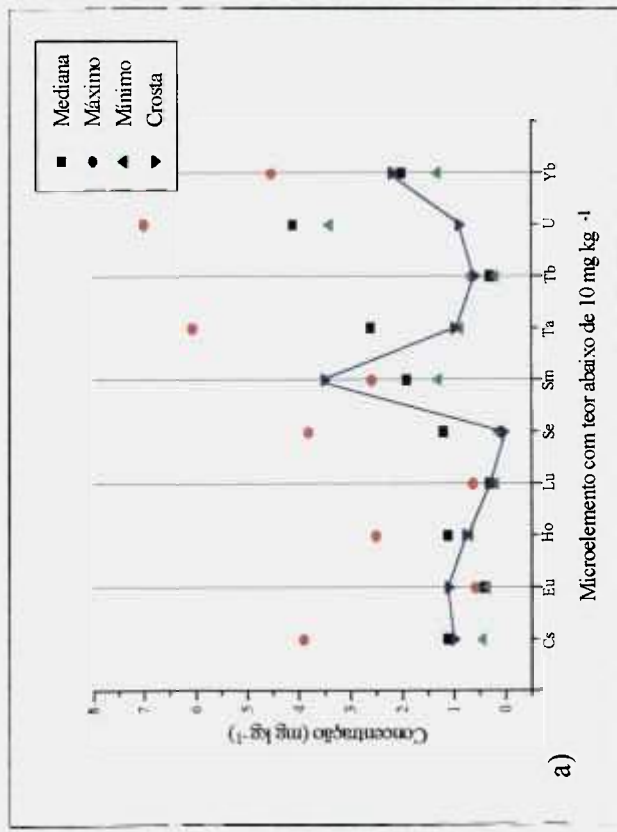


Figura 26. Comparação dos resultados obtidos para os solos da bacia do rio Vila Nova com os valores da crosta

Tabela 28. Níveis de metais pesados em solos, em mg kg⁻¹ (Alloway, 1995)

ELEMENTO	NÍVEL NORMAL	NÍVEL CRÍTICO*	Serra do Navio	Vila Nova
As	0,1 - 40	20 - 50	15,5 - 390,2	11,5 - 107,3
Co	0,5 - 65	25 - 50	3,38 - 56,8	4,8 - 9,8
Cr	5 - 1500	75 - 100	135,2 - 556	97 - 551
Mn	20 - 10000	1500 - 3000	91 - 30469	225 - 578
Sb	0,2 - 10	5 - 10	0,15 - 17,7	0,29 - 1,64
Se	0,1 - 5	5 - 10	0,39 - 3,8	0,042 - 2,2
U	0,7 - 9	-	3,4 - 6,2	2,1 - 8,5
V	3 - 500	50 - 100	124 - 483	72 - 449
W	0,5 - 83	-	2,2 - 25,2	5,5 - 16,7
Zn	1 - 900	70 - 400	167 - 449	91 - 910

* - O nível crítico para solos é o intervalo de concentração que indica possibilidade de toxicidade pelo elemento em questão

O elemento As está presente em algumas amostras de solos analisados a um nível acima do normalmente encontrado. A faixa de concentração foi elevada na Serra do Navio em relação ao Vila Nova. A amostra SLPP0203 (Tabela 12) apresentou o teor mais elevado de As (390,2 mg kg⁻¹), muitas vezes superior ao valor crítico. Os elementos Cr, V e Zn estão nos solos das duas regiões dentro do nível normalmente presente, no entanto, alguns valores se encontram acima do valor crítico.

As amostras de solo contêm Se, U e W a níveis normais, abaixo do valor crítico. As amostras da Serra do Navio SLPP0203 e SLPP0205 (Tabela 12) apresentaram teores críticos de Sb; as demais amostras atingiram, em ambas as regiões, níveis inferiores ao crítico.

Os solos da região do Vila Nova possuem níveis de Mn dentro da faixa normal e abaixo da escala crítica. Os solos da Serra do Navio, no entanto, apresentaram teores acima do normal e crítico. Neste caso, há uma fonte natural deste metal na região em questão devido à proximidade da região de extração do minério de manganês.

As amostras de solo também foi aplicado o teste de correlação de similaridade de Pearson (Tabela 29). Este mostrou que as amostras SN1 e SN5 estão correlacionadas, indicando que apresentaram um comportamento similar ($r > 0,89$). Na Tabela 27 (Anexo III), encontram-se os valores de r para 32 casos. A amostra superficial do Igarapé Pedra Preta SLPP0201 apresentou-se geoquimicamente semelhante às amostras da Serra do Navio, porém sem correlação com as amostras do Igarapé. Houve uma correlação

significativa ($r=0,69$) com a amostra SLPP0203. As amostras dessa região (SLPP0202 a 0205) atingiram $r>0,77$, indicando semelhanças geoquímicas entre elas.

As amostras do rio Vila Nova mostraram uma correlação menor entre silte e areia na superfície ($0,53 < r < 0,93$) quando comparada com a profundidade ($0,97 < r < 0,99$). A amostra VN4 apresentou a correlação mais positiva entre superfície e profundidade ($r > 0,87$), enquanto que a amostra VN3 superficial não se apresentou correlacionada com a fração silte a 200 cm ($r=0,40; 0,45$). As amostras do garimpo do Vicente, VN3 e VN4, mostraram r significativos, com exceção da amostra VN3 0-10 cm. Esta amostragem, por sua vez, correlacionou-se com àquela do garimpo do Chicão, VN2. A amostragem da Bacia do rio Vila Nova mostrou-se geoquimicamente semelhante às amostras da Serra do Navio e à SLPP0201. No caso da amostra VN3 0-10 cm, esta correlação não foi observada; esta amostra apresenta-se similar às demais amostras do Igarapé Pedra Preta.

Neste trabalho, foram feitas comparações entre as áreas de estudo e os valores da crosta. Para um estudo geoquímico mais pormenorizado destas regiões se faz necessária a análise de um maior número de amostras. É válido ressaltar que o intuito deste trabalho, ao se determinar a concentração de inúmeros elementos por AANI, foi mostrar a possibilidade de aplicação dos resultados em estudos geoquímicos. A análise por ativação apresenta uma grande desvantagem perante as técnicas convencionais mais comumente empregadas: o tempo. Porém nenhuma delas oferece a viabilidade de se realizar uma análise química tão completa, tornando-a uma ferramenta particularmente poderosa para o geoquímico.

abela 29. Coeficientes de correlação de Pearson entre as amostras de solo analisadas neste trabalho

	SN1 0-10 ar	SN1 0-10 sil	SN1 ar 160-170	SN1 sil 160-170	SN1 bloco	SN5 0-20	SN5 200	SN5 400	SLPP 0201	SLPP 0202	SLPP 0203	SLPP 0204	SLPP 0205	VN2 0-7 areia	VN2 0-7 silte	VN2 cour.	VN2 60-70 areia	VN2 60-70 silte	VN3 0-10 areia	VN3 0-10 silte	VN3 200 areia	VN3 200 silte	VN4 0-10 areia	VN4 0-10 silte	VN4 100 areia
1 0-10 e	0,91																								
1 160-0 areia	0,99																								
1 160-0 silte	1,00	0,99																							
1 160-0 silte	0,93	0,97	0,99	0,98																					
15 0-20	0,91	0,98	0,97	0,98	0,96																				
15 200	0,91	1,00	0,99	1,00	0,98	0,99																			
15 400	0,95	0,89	0,94	0,89	0,93	0,91	0,90																		
.PP020	0,91	1,00	0,99	1,00	0,97	0,98	0,99	0,89																	
.PP020	0,37	0,27	0,26	0,24	0,27	0,43	0,28	0,42	0,28																
.PP020	0,16	0,06	0,05	0,04	0,06	0,23	0,07	0,22	0,07	0,98															
.PP020	0,71	0,69	0,68	0,67	0,67	0,80	0,70	0,74	0,69	0,88	0,77														
.PP020	0,20	0,09	0,09	0,07	0,10	0,26	0,10	0,26	0,10	0,98	1,00	0,78													
N2 0-7 areia	0,94	0,99	0,98	0,99	0,97	0,99	0,99	0,91	0,99	0,34	0,14	0,74	0,16												
N2 0-7 silte	0,72	0,44	0,49	0,42	0,49	0,47	0,44	0,63	0,44	0,42	0,31	0,50	0,33	0,53											
N2 cour.	0,99	0,95	0,98	0,95	0,97	0,95	0,95	0,96	0,95	0,32	0,11	0,69	0,14	0,64											
N2 60-0 areia	0,93	0,87	0,91	0,87	0,91	0,91	0,88	0,92	0,88	0,50	0,32	0,80	0,35	0,59	0,94										
N2 60-0 silte	0,92	0,84	0,89	0,84	0,89	0,90	0,86	0,93	0,85	0,55	0,36	0,81	0,40	0,87	0,58	0,93	0,99								
N3 0-10 areia	0,46	0,19	0,26	0,17	0,27	0,32	0,20	0,45	0,22	0,79	0,74	0,67	0,76	0,55	0,55	0,35	0,49	0,56							
N3 0-10 silte	0,40	0,13	0,20	0,11	0,21	0,25	0,14	0,42	0,16	0,82	0,78	0,66	0,79	0,54	0,54	0,29	0,44	0,50	0,93						
N3 200 areia	0,93	0,97	0,97	0,96	0,97	0,99	0,97	0,93	0,97	0,45	0,25	0,81	0,28	0,49	0,49	0,94	0,92	0,91							
N3 200 silte	0,92	0,92	0,95	0,92	0,93	0,94	0,93	0,97	0,92	0,43	0,23	0,77	0,27	0,49	0,49	0,93	0,89	0,90	0,45	0,40	0,97				
N4 0-10 areia	0,87	0,70	0,74	0,68	0,74	0,77	0,70	0,83	0,73	0,70	0,54	0,85	0,56	0,71	0,71	0,80	0,86	0,88	0,77	0,78	0,82				
N4 0-10 silte	0,91	1,00	0,98	1,00	0,97	0,99	1,00	0,89	1,00	0,30	0,10	0,72	0,13	0,43	0,43	0,94	0,88	0,85	0,22	0,16	0,97	0,72			
N4 100 areia	0,96	0,86	0,90	0,85	0,89	0,90	0,86	0,93	0,88	0,57	0,37	0,83	0,40	0,64	0,64	0,92	0,94	0,95	0,62	0,60	0,93	0,96	0,87		
N4 100 silte	0,97	0,92	0,93	0,91	0,93	0,95	0,92	0,95	0,93	0,54	0,34	0,84	0,37	0,64	0,64	0,94	0,92	0,92	0,55	0,51	0,97	0,92	0,92	0,98	

IV.3.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA MERCÚRIO

Nas Tabelas 16 a 19 são apresentados os valores obtidos na análise de Hg nas amostras de sedimento e solo investigadas. Também estão inseridos os resultados de Al e da análise por difração de raios X.

Os valores encontrados para Hg em sedimentos estão expressos nas Tabelas 16 e 17. Todas as amostras de sedimento foram submetidas à separação granulométrica, ou seja, foram separadas na fração silte+argila, e esta foi então analisada quanto ao teor de Hg. Somente nas amostras coletadas na primeira campanha foram determinados os teores de Hg na fração areia.

Comparando-se os níveis do metal em questão nas duas frações, verifica-se que há uma correlação positiva entre o diâmetro médio dos grãos de sedimento e a concentração de Hg: os níveis são inferiores na fração areia, grossa, e superiores na fina fração silte.

Assim, os teores de Hg nos sedimentos de diferentes áreas puderam ser normalizados pela análise da fração silte. Para a amostragem da segunda campanha (SDAP002, SDAP003, SDAP004, SDVN004, SDVN006 e SDVN007), o teor de Hg foi quantificado apenas nesta fração.

Pela análise por difração de raios X, verifica-se que a fração areia é constituída de quartzo, cuja área específica é relativamente pequena, contribuindo para a não retenção do Hg nesta fração. Já a fração < 63 μm é composta basicamente de quartzo e silicatos de alumínio (caolinita). Em algumas amostras, minerais argilosos de alumínio (mica) e de ferro (goethita) estiveram presentes. Os minerais argilosos apresentam uma alta capacidade de adsorção de Hg em sedimentos, mas com uma força de ligação geralmente fraca, dependente do pH, condutividade elétrica, entre outros. Na verdade, os óxidos de Fe amorfos (não cristalinos) e óxidos de Mn, a pH na faixa de 4 a 10, são os responsáveis pela retenção do Hg, pois têm uma enorme capacidade de fixação de íons metálicos pesados por precipitação ou adsorção (Veiga et al, 1991). Assim, as argilas teriam um efeito indireto de adsorção de metais pesados devido a sua habilidade de atuar como centro de nucleação para óxidos de Fe/Mn ou matéria orgânica (Duinker, 1980; Horowitz, 1991).

A concentração de um metal pesado pode variar muito, dependendo da sua distribuição granulométrica, concentrações de Al, Fe, matéria orgânica e Mn. Assim, devido ao fato dos elementos traços tenderem a se concentrar nos sedimentos de granulometria mais fina, o material arenoso e carbonatos atuam como diluentes. Estes efeitos podem ser reduzidos aplicando-se correções granulométricas, sendo um dos mais comuns a análise da fração < 63 μm . O Fe também é comumente usado para normalização de metais de fontes naturais vs. antropogênicas (Sinex & Wright, 1988; Morse et al, 1993), mas não é o candidato mais apropriado para este propósito, pois o Fe é susceptível ao enriquecimento de fontes antropogênicas (Din, 1992).

O Fe nas amostras de sedimento de ambas as regiões estudadas do Amapá esteve presente predominantemente na forma amorfa, não cristalina. Aplicando-se o teste de correlação de similaridade de Pearson, construiu-se gráficos do nível de Hg em função da concentração de Fe. Observa-se (Figuras 27a e 27b) que há uma tendência do Hg acompanhar o teor de Fe nas amostras de sedimento de fundo ($r_{xy} > r_{\text{tabelado}}$; Anexo III), enquanto que esta dependência foi menos significativa no testemunho de margem (SDVN001 - Figura 27c; $r_{xy} < r_{\text{tabelado}}$). Na Tabela 30 encontram-se os valores dos coeficientes de correlação r_{xy} encontrados.

Tabela 30. Coeficiente de correlação r_{xy} calculado para as amostras de sedimento

Tipo de amostragem	Local	r_{xy}	Amostras
Sedimento de Fundo	Serra do Navio	0,88	SDPP001 e SDAP001 (silte e areia), SDAP002, SDAP003, SDAP004
Sedimento de Fundo	Vila Nova	1,00	SDVN004, SDVN006, SDVN007
Testemunho de Margem	Vila Nova	0,80	SDVN001A, B e C (silte e areia)

Rodrigues Fo e Maddock (1997) encontraram uma correlação entre Fe e Hg ($r=0,72$; $n=16$) para sedimentos contaminados da região de Poconé, no Estado do Mato Grosso, mostrando que os óxidos de ferro hidratados são a principal fase ligante do Hg nesta região. Ravinchandram (1995) encontrou uma correlação positiva ($0,77 < r < 0,97$) entre concentração de metais pesados a nível de traço, granulometria e concentração de substratos geoquímicos, como carbono orgânico e óxidos de Fe em amostras de sedimento do Texas.

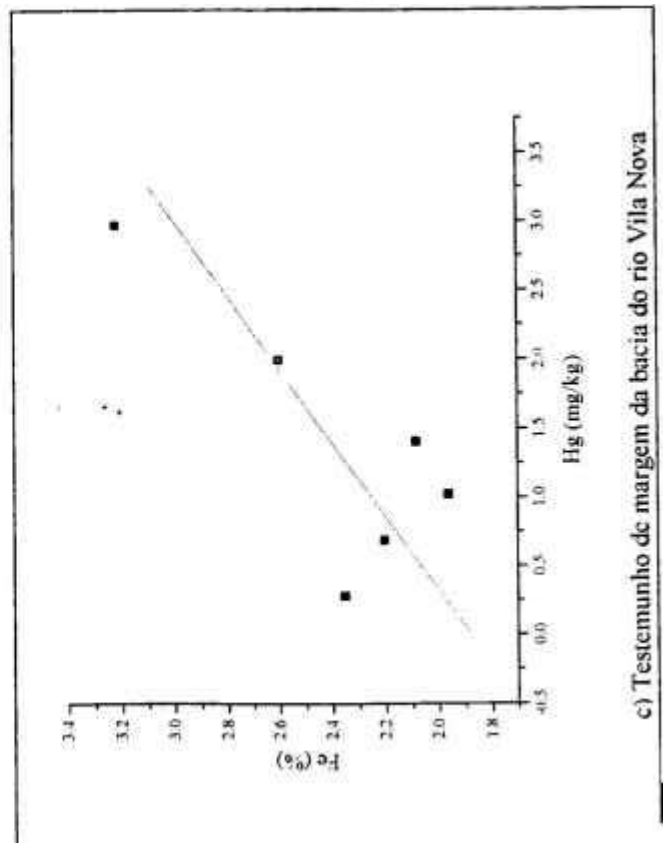
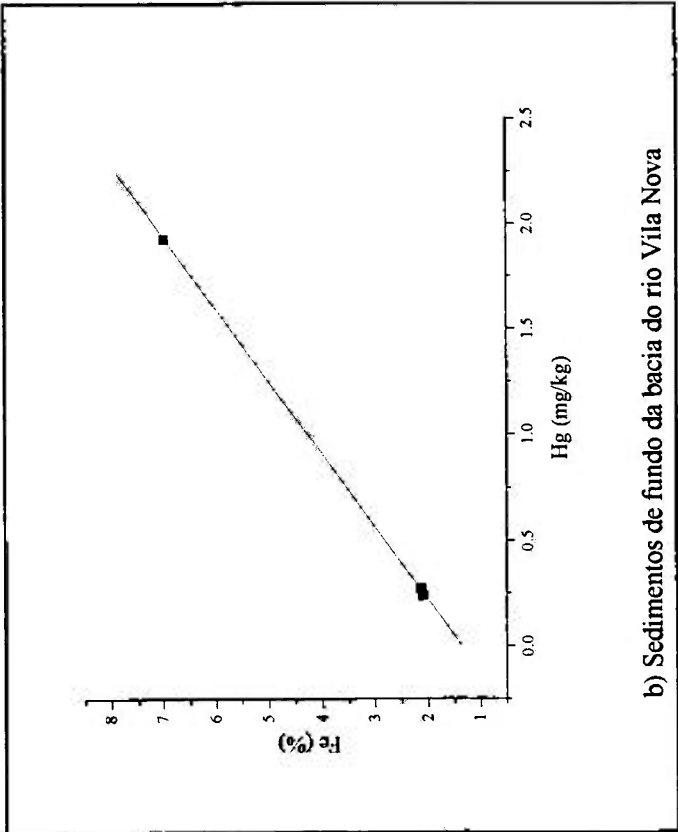
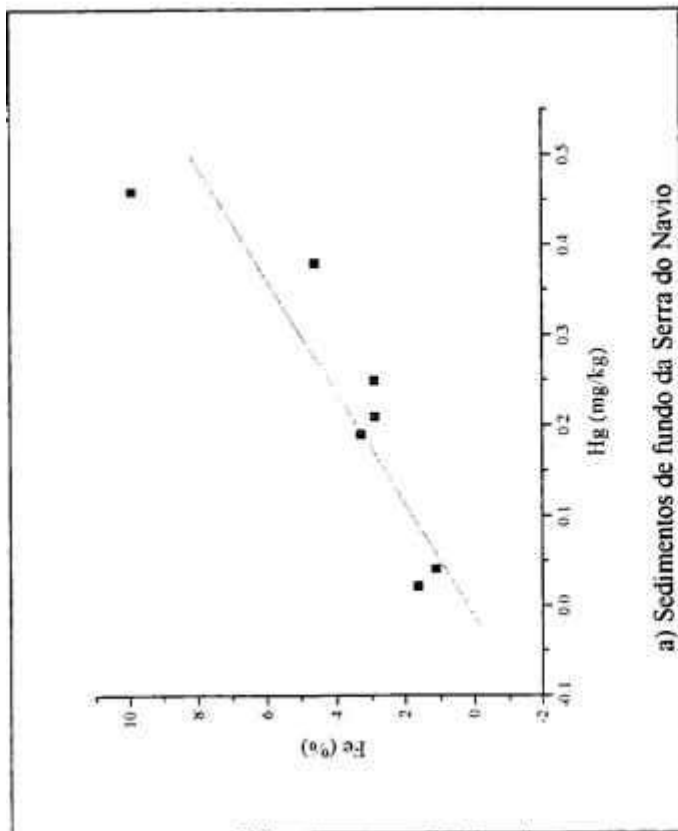


Figura 28. Gráficos de concentração de Fe vs. concentração de Hg obtidos para os sedimentos analisados neste trabalho

O alumínio é um elemento bastante utilizado para normalizações (Windom et al, 1989; Din, 1992; Belkin & Sparck, 1993) pois não é antropogênico, é refratário no ambiente sedimentar e exibe uma correlação positiva com o decréscimo do tamanho do grão. Uma das formas mais empregadas para se adquirir uma noção da poluição metálica em um sedimento é o cálculo do fator de enriquecimento (FE), introduzido por Müller (1979), que pode ser obtido a partir da seguinte expressão:

$$FE = \frac{\left(\frac{X}{Al}\right)_{amostra}}{\left(\frac{X}{Al}\right)_{crosta}}$$

onde X é a concentração do metal de interesse na amostra e na crosta, e Al é a concentração de alumínio na amostra e na crosta. Quando FE=1, a principal fonte do metal é considerada a da crosta, se FE>1, então existem fontes adicionais além da entrada natural, e se FE<1, a fonte local pode ter sido diluída por algum tipo de material, como carbonatos (Belkin & Sparck, 1993).

Aplicando este tipo de normalização para os teores de Hg às amostras de sedimento investigadas neste trabalho (Tabela 31), nota-se que as amostras da Serra do Navio apresentaram FE praticamente igual a 1. O fator de enriquecimento FE para as duas amostras a montante do garimpo alcançaram um valor similar à da Serra do Navio (FE =0,85), enquanto que este variou de 4,36 a 26,6 para as amostras da Bacia do rio Vila Nova, sugerindo que esteja havendo uma contribuição antropogênica do Hg nos sedimentos desta região.

Tabela 31. Fator de enriquecimento (FE) das amostras de sedimento

SDPP0101		SDAP001		SDA P002	SDA P003	SDA P004	\overline{FE} (σ)	SDV N00 4	SDV N00 6	SDVN001 A		SDVN001B		SDVN001C		SDV N00 7
silte	areia	silte	areia	silte	silte	silte	0,85 (0,18)	silte	silte	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte
n.d.	1.13	0.73	0.98	n.d.	0.65	0.78		0.96	0.86	13.0	26.6	4.36	7.03	8.68	6.42	6.49

$$Hg_{crosta} = 0,08 \text{ mg kg}^{-1}; Al_{crosta} = 8,2\% \text{ (Belkin \& Sparck, 1993)}$$

Pode-se estimar, pela análise dos sedimentos da Serra do Navio, que o valor de referência para o Hg é de 0,3 mg kg⁻¹, um valor considerado elevado para uma região natural, sem evidência de ação antropogênica. Este resultado indica que pode estar havendo dispersão atmosférica do Hg das áreas de garimpo, atingindo zonas naturais. Na

Tabela 32 são apresentados teores de Hg em sedimentos de diversas regiões de garimpo, no Brasil.

Tabela 32. Níveis de Hg em sedimentos de diversas regiões brasileiras

Região	Teor de Hg, em $\mu\text{g kg}^{-1}$	Referência
Poconé - Mato Grosso	50-180	Lacerda et al (1991)
Rio Madeira, norte de Porto Velho	50-280	Lacerda et al (1987)
Rio Mutum do Paraná, Rondônia	210-19800	Pfeiffer et al (1989)
Rio Tapajós - Pará	3-143	Padberg (1990)
Bacia do Cumaru - Pará	300-9000	Ramos e Costa (1990)
Rio Madeira, Humaitá - Amazonas	<10-50	Martinelli et al (1988)
Bacia de Crixás, Goiás	270-12750	Andrade et al (1988)
Rios não contaminados da Amazônia	< 20	Pfeiffer et al (1989)
Serra do Navio - Igarapé Pedra Preta	210-460	Este trabalho
Bacia do rio Vila Nova	240-2980	Este trabalho

Observa-se que os níveis de background local (Serra do Navio) são superiores a muitas áreas investigadas, consideradas contaminadas, atingindo até mesmo uma concentração 10 vezes maior que a de rios não contaminados da Amazônia ($20 \mu\text{g kg}^{-1}$) determinado por Pfeiffer e colaboradores(1989).

Os sedimentos da Bacia do rio Vila Nova alcançaram concentrações elevadas, indicando existência da contaminação mercurial nesta área, embora o nível desta seja inferior ao da Bacia do Cumaru, no Estado do Pará (Ramos e Costa, 1990), do rio Mutum do Paraná, no Estado de Rondônia (Pfeiffer et al, 1989) e Bacia de Crixás, em Goiás (Andrade et al, 1988), regiões em que os sedimentos apresentaram níveis acima de $5000 \mu\text{g kg}^{-1}$.

A contaminação por Hg na bacia do rio Vila Nova pode ser melhor evidenciada

pelo diagrama:



A concentração de Hg nos sedimentos coletados em dois pontos a montante do garimpo é similar a da área de referência ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$; Serra do Navio). A amostra coletada dentro do garimpo do Chicão apresentou um nível de Hg cerca de 7 vezes

maior ($2,0 \text{ mg kg}^{-1}$). A amostra SDVN007, obtida a 500 metros do garimpo, atingiu uma concentração próxima da SDVN001C, devido à proximidade do garimpo.

Lacerda e colaboradores (1991) analisaram amostras de sedimento de rio de diferentes pontos da região de Poconé, no Estado do Mato Grosso, e encontraram níveis que variavam de 20 a $40 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ em sítios relativamente distantes da mina. Perto desta, os teores atingiram 50 a $180 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, alcançando $230 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ dentro do garimpo. Os níveis de Hg encontrados nas amostras de sedimento do rio Vila Nova são bastante superiores àqueles determinados por estes pesquisadores. No entanto, a mobilidade do metal em estudo é similar nas duas áreas. Segundo Lacerda, a baixa mobilidade apresentada pelo Hg é devida principalmente a sua forma química. O Hg emitido para os rios durante o processo de extração está na forma elementar, de densidade extremamente alta ($13,6 \text{ g L}^{-1}$) e de baixa reatividade, dificultando o seu transporte.

Não se observou relação do Hg com a profundidade na amostra SDVN001 (Tabela 17). Seria esperado que a concentração de Hg decrescesse com a profundidade, por se tratar de uma contaminação recente. Com a pequena amostragem realizada, no entanto, não foi possível chegar a quaisquer conclusões quanto ao comportamento do Hg nos sedimentos desta região.

O procedimento de separação granulométrica adotado para as amostras de sedimento também foi aplicado às amostras de solo da primeira visita ao Amapá, para observação do comportamento do Hg com a granulometria. Averigüou-se que não houve variação sistemática do Hg com o tamanho do grão. O processo de adsorção de mercúrio no solo não depende apenas da sua distribuição granulométrica, mas também de inúmeros outros fatores, tais como a forma química do Hg introduzido, a natureza e teor de colóides, de solo orgânico e inorgânico, o pH do solo e o potencial redox. Portanto, é necessária a análise da amostra total. Assim, nas amostras de solo coletadas durante as campanhas seguintes, foi analisada a fração menor que 2 mm (areia+silte+argila).

Para o presente trabalho, dois perfis (SN1 e SN5) e cinco amostras superficiais da bacia do Igarapé Pedra Preta (SLPP0201 a SLPP0205) foram analisados. Na bacia do rio Vila Nova, foram quantificados três perfis de solo (VN2, VN3 e VN4) quanto ao teor de Hg.

Pela análise das Tabelas 18 e 19, observa-se que não houve variação sistemática do Hg com a mineralogia. As amostras SN1 0-10 cm silte, SN1 160-170 cm silte e areia, SN5 400 cm, SLPP0204, SLPP0205 (Tabela 18) e VN3 200 cm silte (Tabela 19) apresentaram as menores quantidades de quartzo, com abundância em caolinita, e em alguns casos, goethita. Porém, estas não são as mais enriquecidas em Hg.

Também não foi encontrada correlação entre o teor de Hg e de Fe nas amostras de solo, com $r < 0,20$ (Tabela 33; Figura 28). Um estudo realizado por Andersson (apud Alloway, 1995) sobre o comportamento de Hg em solos mostrou que óxidos de Fe e minerais argilosos participam mais eficientemente no processo de adsorção em solos neutros ($\text{pH} > 5,5$). O máximo de adsorção ocorreria a pH em torno de 7, onde HgOHCl e $\text{Hg}(\text{OH})_2$ seriam as espécies dominantes. Abaixo de pH 5,5, com HgCl_2 sendo a espécie dominante em solução, a matéria orgânica se torna a principal responsável pela adsorção de Hg.

Tabela 33. Coeficiente de correlação r_{xy} calculado para as amostras de solo

Local	r_{xy}	número de amostras (n)
Serra do Navio	0,16	13
Vila Nova	0,11	10

As amostras de solo da bacia do Igarapé Pedra Preta apresentaram, da mesma forma que os sedimentos, níveis pouco acima do esperado para regiões naturais ($0,30 \text{ mg kg}^{-1}$, em média). Também não houve variação do teor de Hg com a profundidade. No perfil de solo, as maiores acumulações de Hg estão geralmente em horizontes caracterizados por elevados teores de matéria orgânica.

Na bacia do rio Vila Nova, as amostras coletadas na garimpo do Vicente (VN3 e VN4) apresentaram um comportamento semelhante às da Serra do Navio: teor de Hg em torno de $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ e sem correlação com a profundidade. Porém, a amostra VN2, coletada no garimpo do Chicão, mostrou teores elevados de Hg na sua superfície: 18 mg kg^{-1} na fração silte e 27 mg kg^{-1} na fração areia. Malm et al (1991) encontraram concentrações de Hg na superfície de solos que eram mais de 100% maiores do que nos

horizontes mais profundos. Estes pesquisadores associaram esses níveis elevados a ligação e retenção do Hg com o alto teor de matéria orgânica destes solos.

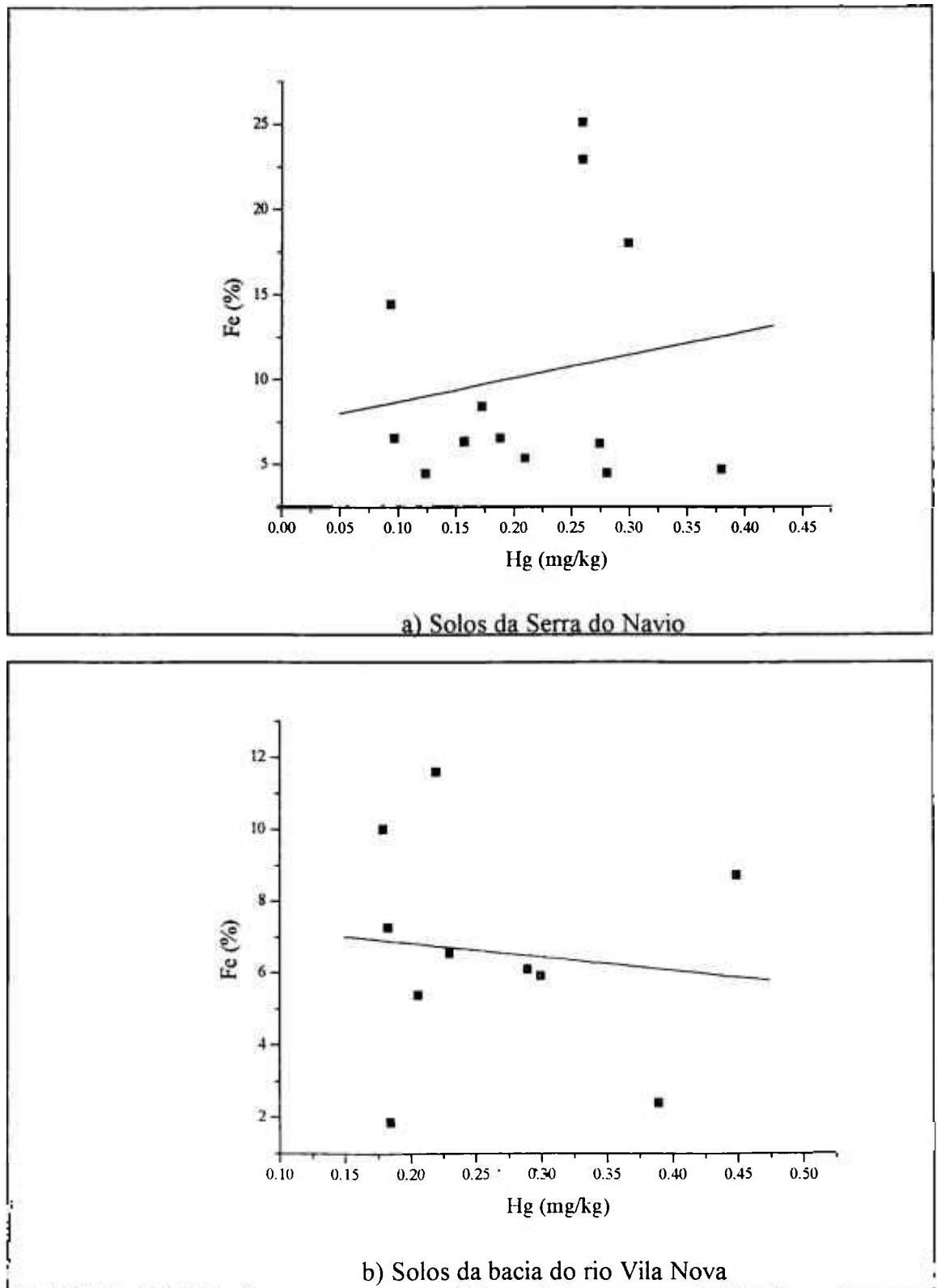


Figura 28. Gráficos de concentração de Fe vs. concentração de Hg para os solos analisados

Na Tabela 34 são apresentados resultados obtidos por diversos pesquisadores na análise de Hg em solos de algumas regiões brasileiras. Os resultados obtidos para o solo coletado dentro do garimpo do Chicão, quando comparados aos de outras áreas investigadas, levam a crer que a região esteja contaminada pelo Hg; no entanto, não se pode avaliar a dimensão desta contaminação com um único ponto de amostragem.

Tabela 34. Níveis de Hg em solos de algumas regiões brasileiras

Região	Hg em solo, $\mu\text{g kg}^{-1}$	Referência
Poconé - Mato Grosso	20-30	Lacerda et al (1991)
Alta Floresta - Mato Grosso	50-4100	Rodrigues (1994)
Rio Madeira	50-2620	Pfeiffer et al (1991)
Rios de floresta	30-180	Pfeiffer et al (1991)
Igarapé Pedra Preta	94-380	Este trabalho
Bacia do rio Vila Nova	179-26700	Este trabalho

IV.4. LIMITE DE DETECCÃO

O limite de detecção, L_D , é um importante critério da eficiência de um método. É definido como o menor valor de concentração de um analito que o processo químico possa detectar confiavelmente (Long & Winefordner, 1983).

Esse limite é expresso pela relação (Currie, 1968):

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{\mu_B},$$

onde μ_B é o desvio padrão do branco, estimado pelas taxas de contagem do branco na região do fotopico de interesse, correspondentes à radiação de fundo e interferências de radioisótopos presentes na matriz.

A expressão fornece L_D em termos de taxas de contagem, sendo necessário convertê-las para unidades de concentração pela divisão por fatores como tempo de contagem e massa da amostra (Rucker, 1995). Neste trabalho, os limites de detecção para sedimento e solo foram calculados isoladamente, partindo-se dos espectros dos materiais de referência BRS, para sedimentos, e Soil 7, para solos.

Na Tabela 35 estão dispostos os limites de detecção para os elementos determinados neste trabalho. Nesta tabela também são apresentados os limites de

detecção para duas técnicas analíticas comumente empregadas, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAA).

Tabela 35. Limites de detecção obtidos neste trabalho

Elemento	L _D para NAA		L _D para ICP-AES (Oliveira, 1995)	L _D para FAA (JICA, 1993)
	Sedimentos	Solos		
As	0,3 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹	4 mg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹
Ba	23 mg kg ⁻¹	24 mg kg ⁻¹	0,1 mg kg ⁻¹	2 mg kg ⁻¹
Br	0,3 mg kg ⁻¹	0,1 mg kg ⁻¹	-	-
Ce	0,3 mg kg ⁻¹	0,7 mg kg ⁻¹	0,7 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹
Co	0,1 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹	0,3 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹
Cr	0,7 mg kg ⁻¹	0,7 mg kg ⁻¹	0,1 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹
Cs	0,2 mg kg ⁻¹	0,05 mg kg ⁻¹	-	5 mg kg ⁻¹
Eu	30 µg kg ⁻¹	7 µg kg ⁻¹	-	4 mg kg ⁻¹
Fe	7 µg kg ⁻¹	4 µg kg ⁻¹	0,5 mg kg ⁻¹	0,4 mg kg ⁻¹
Hf	69 µg kg ⁻¹	40 µg kg ⁻¹	1,0 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	-
Hg	14 µg kg ⁻¹	56 µg kg ⁻¹	20 mg kg ⁻¹	50 mg kg ⁻¹
Ho	70 µg kg ⁻¹⁽²⁾	89 µg kg ⁻¹⁽³⁾	1,0 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	10 mg kg ⁻¹
K	233 mg kg ⁻¹	39 mg kg ⁻¹	-	0,3 mg kg ⁻¹
La	60 µg kg ⁻¹	36 µg kg ⁻¹	300 µg kg ⁻¹	200 mg kg ⁻¹
Lu	2,8 µg kg ⁻¹	7 µg kg ⁻¹	0,8 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	200 mg kg ⁻¹
Mg	41 mg kg ⁻¹	(4)	0,7 mg kg ⁻¹	0,01 mg kg ⁻¹
Mn	0,50 mg kg ⁻¹	(4)	0,7 mg kg ⁻¹	0,08 mg kg ⁻¹
Na	29 mg kg ⁻¹	(4)	0,02 mg kg ⁻¹	0,08 mg kg ⁻¹
Nd	1 mg kg ⁻¹⁽²⁾	2 mg kg ⁻¹	1 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	200 mg kg ⁻¹
Rb	2,7 mg kg ⁻¹	5 mg kg ⁻¹	-	0,5 mg kg ⁻¹
Sb	0,16 mg kg ⁻¹	30 µg kg ⁻¹	20 mg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹
Sc	12 µg kg ⁻¹	6 µg kg ⁻¹	0,3 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	10 mg kg ⁻¹
Se	0,25 mg kg ⁻¹	30 µg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹	10 mg kg ⁻¹
Sm	6 µg kg ⁻¹	7 µg kg ⁻¹	2 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	60 mg kg ⁻¹
Ta	150 µg kg ⁻¹⁽²⁾	24 µg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	300 mg kg ⁻¹
Tb	85 µg kg ⁻¹⁽²⁾	38 µg kg ⁻¹	2 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	200 mg kg ⁻¹
Th	53 µg kg ⁻¹	80 µg kg ⁻¹	0,3 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	-
Ti	443 mg kg ⁻¹	(4)	0,3 mg kg ⁻¹	9 mg kg ⁻¹
U	150 µg kg ⁻¹	64 µg kg ⁻¹	3 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	3 mg kg ⁻¹
V	0,9 mg kg ⁻¹	(4)	20 µg kg ⁻¹	2 mg kg ⁻¹
W	3,6 mg kg ⁻¹⁽²⁾	0,46 mg kg ⁻¹⁽³⁾	0,1 mg kg ⁻¹⁽¹⁾	300 mg kg ⁻¹
Yb	70 µg kg ⁻¹	64 µg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹	2 mg kg ⁻¹
Zn	3,3 mg kg ⁻¹	1 mg kg ⁻¹	0,2 mg kg ⁻¹	0,1 mg kg ⁻¹
Zr	32 mg kg ⁻¹	14 mg kg ⁻¹	40 µg kg ⁻¹	400 mg kg ⁻¹

(1) Jica, 1993

(2) - Limite de detecção calculado com o material de referência GSN (ARNT)

(3) - Limite de detecção calculado com o material de referência JB-1 (GSJ)

(4) - Limite de detecção calculado apenas com o material de referência BRS (NIST 2704)

Uma comparação mais efetiva dos limites de detecção da AAN com as outras técnicas é apresentada na Figura 29. Por meio dela, pode-se observar que os limites alcançados com a AAN são da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para 19 dos elementos analisados, com maior sensibilidade para elementos terras-raras, Fe e Sc.

mg/Kg	AAN	ICP/AES	FAA
10^{-3}		Yb	
10^{-2}	Eu, Fe, La, Lu, Sc, Sm, Tb	Na, V, Zr	Mg
10^{-1}	As, Ce, Co, Cs, Hf, Ho, Sb, Se, Ta, Th, U, Yb	Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, La, Lu, Mg, Mn, Sc, Th, W, Zn	Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Rb, Zn
10^0	Cr, Mn, Nd, Rb, V, W, Zn	As, Hf, Ho, Nd, Se, Sm, Ta, Tb, U	As, Ba, Cs, Eu, Sb, V, Yb
10^1	Ba, Na, Mg, Zr	Sb	Ho, Sc, Se
10^2	K		La, Lu, Nd, Sm, Ta, Tb, W, Zr
10^3			U

Figura 29. Comparação de limites de detecção

Os limites por ICP-AES também são da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a maior parte dos elementos. Porém, os limites de detecção para Se, Sm, Tb, Hf, As e Ta são da mesma ordem de grandeza dos níveis geralmente encontrados em rochas, impossibilitando a sua determinação. O Sb, por exemplo, é encontrado a um nível de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Taylor & McLennan, 1985), enquanto que seu limite de detecção é de 20 mg kg^{-1} . Os limites mais elevados obtidos neste trabalho são para elementos como Ba, Na, Mg, Zr e K, presentes em amostras geológicas a níveis de 10^2 mg kg^{-1} a %.

A técnica de absorção atômica com chama é bastante sensível para os macroelementos Co, Cr, Rb e Zn. Os limites de detecção mostraram que a análise de terras-raras é inviável por esta técnica analítica.

No caso do Hg, ambas as técnicas utilizadas para comparação apresentam limites de detecção elevado (acima de 20 mg kg^{-1}), mostrando que um monitoramento ambiental quanto a contaminação mercurial não pode ser realizado empregando-se tais técnicas. Os limites de detecção obtidos com a separação radioquímica são da mesma ordem de grandeza da técnica de absorção atômica com geração de vapor frio ($40 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$; Rodrigues Fo & Maddock, 1995), a mais largamente empregada para quantificação deste elemento.

É importante ressaltar que os limites de detecção determinados neste trabalho não foram calculados a partir do branco, o que resultaria em resultados muito mais baixos. Procurou-se levar em consideração as interferências espectrais a que as amostras reais estão sujeitas. Ainda assim, os limites de detecção mostraram-se satisfatórios quando comparados a outras técnicas analíticas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho, pôde-se comprovar a potencialidade do método de ativação neutrônica para análise de sedimentos e solos. O método mostrou ser uma ferramenta particularmente poderosa para análises geoquímicas, uma vez que foi possível a determinação da maior parte dos macroatômicos constituintes de solos e sedimentos, presentes a nível de %, e de grande parte dos microelementos, ao nível de mg kg^{-1} , ou até mesmo abaixo deste, em uma única análise instrumental, pela combinação de uma série de irradiações curtas e longas.

Mais de trinta elementos puderam ser determinados, com desvios padrões relativos abaixo de 15%, para a maior parte dos elementos, indicando uma boa precisão analítica para os elementos em estudo.

As condições de análise, estabelecidas por meio dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), JB-1 (GSJ), Soil 7 (AIEA) e Oyster Tissue (NIST SRM 1566a), mostraram-se bastante apropriadas. Os desvios padrões oscilaram entre 0,6 e 9,0%, indicando a precisão do método empregado. Os erros relativos foram considerados bastante satisfatórios, variando de zero a 10% para a maioria dos elementos analisados.

Em algumas amostras foram encontrados desvios padrões relativos superiores a 15% devido principalmente aos seguintes fatores:

1. Elevado erro estatístico associado à taxa de contagem;
2. Não reprodutibilidade dos resultados;
3. Complexidade da análise de fotopicos na região de baixa energia ($< 100 \text{ keV}$) devido à baixa eficiência do detector para esta faixa e interferência dos raios X emitidos pelos radionuclídeos do Pb (^{212}Pb e ^{214}Pb).

O procedimento de separação radioquímica adotado para a quantificação do Hg, certificado com os materiais de referência Buffalo River Sediment, Lake Sediment e GXR-5, mostrou-se bastante preciso e exato, com desvios padrões relativos inferiores a 5% e erros relativos abaixo de 3%. O rendimento químico foi elevado, acima de 90%, comprovando a viabilidade do método.

Com o procedimento empregado, o problema de interferência do fotopico de 279,1 keV do ^{75}Se pôde ser eliminado. Com o isolamento dos radioisótopos do Hg, ^{197}Hg e ^{203}Hg , melhores estatísticas de contagem foram obtidas.

As instrumentações analíticas mais avançadas, como ETASS (espectrometria de absorção atômica eletrotérmica) e ICP-MS, têm mostrado que a AAN já não é a técnica mais sensível para a maioria dos elementos, mas há ainda algumas exceções, como os elementos terras-raras. Porém, a análise por ativação oferece alta especificidade em particular quando combinada com um procedimento de separação radioquímica, o qual reduz a possibilidade de introdução de erros analíticos devido à adsorção nas paredes do frasco de digestão, pela adição de carregadores, e contaminação por reagentes, recipientes, etc. Há poucas fontes de erro sistemático, mostrando que uma elevada precisão pode ser obtida. Estes fatores fazem da análise por ativação uma ferramenta particularmente útil na certificação de materiais de referência e no monitoramento ambiental, entre outros.

O procedimento de digestão da amostra adotado neste trabalho - água régia em bomba Parr sob aquecimento por um minuto em forno de microondas doméstico - mostrou-se eficiente não só para lixiviação do Hg, como também para Cu, Fe, Mn, Pb, V e Zn.

Pela análise das frações silte e areia das amostras de solos e sedimentos coletadas durante a primeira visita ao Amapá, observou-se que os microelementos estão mais enriquecidos na fração silte dos sedimentos, enquanto que nenhuma correlação foi observada nas amostras de solo. A separação granulométrica dos sedimentos analisados foi importante para que a fração silte pudesse atuar como um fator de normalização para a comparação entre as duas regiões de estudo. No caso dos solos, a análise total (fração < 2 mm) foi considerado o procedimento mais adequado.

Com os resultados obtidos pela análise multielementar, para os solos e sedimentos, pôde-se efetuar a análise fatorial com rotação Varimax modo R (entre variáveis). Esta evidenciou propriamente três fatores para os solos e sedimentos da Serra do Navio e Bacia do rio Vila Nova: dois representando assinatura geoquímica de associação tipicamente granítica, e o terceiro sugeriu uma associação relacionada a rochas máficas possivelmente associadas a sulfetos. Os sedimentos da Serra do Navio evidenciaram apenas dois fatores. Com os dados multielementares, pôde-se, ainda, realizar uma comparação destes com os valores médios da crosta, além da aplicação do teste de correlação de similaridade de Pearson.

No caso do mercúrio, verificou-se uma correlação positiva entre a concentração deste e o diâmetro médio dos grãos das amostras de sedimento: os níveis foram superiores na fina fração silte e inferiores na fração areia.

A aplicação do teste de Pearson sugeriu uma correlação positiva entre os teores de Hg e Fe nas amostras de sedimento de fundo ($r_{\text{obtido}} > r_{\text{tabelado}}$). Porém, na amostra de testemunho de margem coletada dentro do garimpo, esta correlação não foi observada.

Os valores do fator de enriquecimento (FE) para as amostras de sedimento da bacia do rio Vila Nova variaram entre 4,36 a 26,6, sugerindo uma contribuição antropogênica do mercúrio nesta região.

O valor de referência encontrado para Hg foi de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$, tanto para solos como para sedimentos. Trata-se de um nível consideravelmente alto para uma região sem evidência de atividades garimpeiras (Igarapé Pedra Preta). Este resultado insinua que possa estar havendo dispersão atmosférica do Hg das áreas de garimpo, alcançando zonas naturais.

Os teores de mercúrio encontrados nas amostras de solo não apresentaram variação sistemática com a granulometria, mineralogia e sem correlação com Fe ($r_{\text{obtido}} \ll r_{\text{tabelado}}$). Um dos perfis de solo, coletado dentro do garimpo do Chicão, atingiu teores acima de 20 mg kg^{-1} na superfície.

BIBLIOGRAFIA

01. ALFASSI, Z. B. *Activation Analysis*, Florida: CRC Press Inc. v.1 e 2, 1990.
02. ALLOWAY, B.J. *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and Professional, 2ed., 363p, 1995.
03. ANDERSSON, A. Gundförbättring, vol.23, n° 5, 31p., 1970 apud *Heavy Metals in Soils*, Blackie Academic and Professional, 2a. ed., 363p, 1995.
04. ANDRADE, J.C.; BUENO, M.I.M.S.; SOARES, P.V. CHOUDHURI, A. The fate of mercury release from prospecting areas (garimpos) near Guarinos and Pilar de Goiás (Brazil). *An. Acad. Bras. Cienc.*, v.60, p. 294-303, 1988.
- 05 . BAIARD, C. *Environmental Chemistry*. 2 ed. New York, W.H. Freeman and Company, p.347-362, 1995.
- 06 . BAJO, S. & WYTTENBACH, A. Lead, Cadmium and Zinc bis(diethyldithiocarbamate) and diethyldithiocarbamic acid as reagents for liquid-liquid extraction. *Anal. Chem.*, v. 51, n. 3, p.376-378, 1979.
07. BARANOWSKI, R. Voltamperometric determination of Hg in Bryophytes. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 244, 1996.
08. BASSET, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. *Vogel - Análise Química Quantitativa*, Ed. Guanabara, RJ, p. 135-145, 1989.
09. BELKIN, H.E.; SPARCK, H.M. Mercury , arsenic, antimony and selenium contents of sediment from the Kuskokwin river, Bethel, Alaska, USA. *Environmental Geology*, v. 22, p. 106-110, 1993.

10. BODE, P.; HOFFMAN, E.L.; LINDSTROM, R.L.; PARRY, S.J.; ROSENBERG, R.J. *Practical Aspects of Operating a Neutron Activation Analysis Laboratory*. I.A.E.A. Tecdoc 564, Vienna, 1990.
11. BULNAYEV, A.I. Neutron Activation Analysis Investigation of the Composition and Geochemical Peculiarities of Lake Baikal Bottom Sediments. *Analyst*, v. 120, p. 1445-1452, 1995.
12. BULNAYEV, A.I. & VAKHROMEYEV, G.S. Instrumental neutron activation analysis of two new geochemical reference samples: bottom silt from lake Baikal, BIL-1 and brown coal ash, ZUK-1. *Geo. News.*, v.17, n.2, p.205-208, 1993.
13. CÂMARA, V. M.; COREY, G. *Epidemiologia e Meio Ambiente - "O Caso dos Garimpos de Ouro no Brasil"*; Metepec, México. p.77, 1992.
14. CLARKE, F.W. *The data of geochemistry*. Print.Off., Washington, USA, 841p., 1924.
15. CETEM/CNPq. *Desenvolvimento Tecnológico Ambiental - Relatório Anual*, RJ, RL 287, 210 p.,1989.
16. CETESB, São Paulo. *Estudo de Hg nas águas e estuários do rio Botafogo, Pernambuco. Fase 1 - Estudo preliminar*. SP, CETESB, 32p, 1981.
17. CETESB, São Paulo. *Metodologia analítica para quantificação do Hg em sangue e urina*. Relatório 055/GAQ - CETESB/SP, 29p, 1983.
18. CETESB, São Paulo. *Avaliação toxicológica da exposição da população infantil de Cubatão a poluentes químicos do meio ambiente*. São Paulo, CETESB, v.1, p. 63-94, 1984.
19. CETESB, SP. *Levantamento prévio do grau de exposição ao Hg de alguns segmentos populacionais do Estado de MG*. SP, CETESB, 11p, 1985.

20. CLARKSON, T.W.; HAMADA, R.; AMIN-ZAKI, L. *Changing metal cycles and human health*. Springer-Verlag, p. 285-309, 1984.
21. CLEMENTE, G. F. Trace element pathways from environment to man. *J. Radioanal. Chem.*, v. 32, p. 25-41, 1976.
22. COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE. *Certified Reference Material CRM 280 - Trace elements in Lake Sediment - Brussels*, 1988.
23. CURRIE, L.A. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination - Application to Radiochemistry. *Anal. Chem.*, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.
24. DIN, Z. Use of aluminium to normalize heavy metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar. Pollut. Bull.*, v.24, n. 10, p.484-492, 1992.
25. D'ITRI, P.A.; D'ITRI, F.A. *Mercury contamination: a human tragedy*. New York, p.85, 1977.
26. DUINKER, J.C. *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*, Ed. E. Olausson and I. Cato. Chichester, John Wiley and Sons., p. 121-151, 1980.
27. EIDEN, R.; SCHÖLER, H.F. Determination of methylmercury in sediment and fish tissue with HPLC-UV-PCO--CVAAS after distillation and on-line RP C18 preconcentration. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 256, 1996.
28. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Water quality criteria*. Washington, USA, 256p, 1972.
29. EYSINK, G.G.J.; PÁDUA, H.B. & MARTINS, M.C. Presença do Mercúrio no Ambiente. *Ambiente*. v.2, p. 43-50, 1988.

30. FALTER, R.; ILGEN, G. Determination of trace amounts of metnylmercury in sediment and biological tissue by using water vapour distillation in combination with RP C18 preconcentration and HPLC-HPF/HHPN-ICP-MS. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 44, 1996.
31. FÁVARO, D.I.T., MELFI, A.J.; OLIVEIRA, S.M.B.; GONÇALVES, C.; VASCONCELLOS, M.B.A. Determinação multielementar em amostras de solo da região do Tartarugalzinho, Estado do Amapá, pelo método de ativação neutrônica instrumental. *XI ENFIR - VI ENAN Joint Nuclear Conference*, Poços de Caldas, Brasil, 1997.
32. FERNANDES, F.R.C.; PORTELLA, I.C.M.H.M. *Recursos minerais da Amazônia: alguns dados sobre situação e perspectivas. Estudos e documentos 14*. Centro de Tecnologia Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Rio de Janeiro, 1991.
33. FERREIRA, R.C.H.; APPEL, L.E. *Fontes e usos de mercúrio no Brasil*, p.67, 1990.
34. FIGUEIREDO, A.M.G.; FÁVARO, D.I.T.; WASSERMAN, J.C. Aplicação do método de análise por ativação com nêutrons à determinação de metais pesados em sedimentos. *X ENFIR - V ENAN Joint Nuclear Conference*, 1995.
35. FONG, B.B. & CHATT, A. Characterization of deep sea sediments by INAA for radioactive waste management purposes. *J. Radioan. Nuclear Chem., Art.*, v. 110, n.1, p. 135-145, 1987.
36. FÖRSTNER, U. AND WITTMAN, G.T.W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*; Springer Verlag, Berlin, 48p, 1979.

37. GOSAR, M.; PIRC, S.; BIDOVEC, M. Mercury in the Idrija river sediments as a reflection of mining and smelting activities of the Idrija mercury mine. *J. of Geochem. Explor.*, v. 58, p. 125-131, 1997.
38. GOVINDARAJU, K. Special Issue of Geostandards Newsletter. *Geo. News.*, Special Issue, v. 8, p.15 do Apêndice I, 1984.
39. GOVINDARAJU, K. Compilation of working values and sample descriptin for 272 Geostandards. *Geo. News.*, Special Issue, v. 13, p.3, 1989.
40. GOVINDARAJU, K. Special Issue of Geostandards Newsletter. *Geo. News.*, Special Issue, v.19, p.14, 1995.
41. GRANER, E.A. *Estatística - Bases para o seu emprego na experimentação agrônômica e em outros problemas biológicos*; Ed. Melhoramentos, 183p., 1966.
42. GREENBERG, R.R. Simultaneous determination of mercury and cadmium in biological materials by radiochemical neutron activation analysis. *Anal. Chem.*, p. 676-679, 1980.
43. GRIMANIS, A. P.; VASSILAKI-GRIMANI, M.; GRIGGS, G.B. Pollution Studies of Trace Elements in Sediments from the upper Saronikos Gulf, Greece . *J. Radioanal. Chem.*..v. 37, p. 761-773, 1977.
44. HENDERSON, C.; SHANKS, W. E. Mercury Concentrations in Fish . *Mercury in the Western Environment* , p. 45-58, 1971.
45. HINTELMANN, H.; EVANS, R.D. Simultaneous determination of mercury methylation and methylmercury demethylation rates in sediments by GC-ICP/MS. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant.* Hamburgo, Alemanha, p. 42, 1996.

46. HINTELMANN, H.; EVANS, R.D. Methylmercury determination by isotope dilution GC-ICP/MS. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 238, 1996.
47. HOFFMAN, E.L. Instrumental neutron activation in geoanalysis. *J. of Geochem. Explor.*, v.44, p. 297-319, 1992.
48. HOROWITZ, A.J. *A primer on sediment-trace element chemistry*; Lewis Publishers:Chelsea, MI, p.136, 1991.
49. HORVAT, M. *Mercury analysis and speciation in environmental samples*, IAEA, s.d.
50. HULANICKI, A. Complexation reactions of dithiocarbamates. *Talanta*, v.14, p. 1317-1392, 1967.
51. HYPOLITO, R.; ANDRADE, S. Aparelho simples e barato pode reduzir poluição por mercúrio. *Ciência Hoje*, v. 11, n. 11, p. 10-11, 1990.
52. IAEA - International Atomic Energy Agency. *Measurement of radionuclides in food and the environment - A Guidebook*. IAEA, Vienna, 169p., 1989.
53. JAMES, W.D. & BOOTHE, P.N. Ocean-sediment analysis by neutron activation. *J. of Radioan. and Nuclear Chem., Art.*, v. 123, n.1, p.285-308, 1988.
54. JICA (JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY). *Espectrometria de absorção atômica e espectrometria de plasma indutivamente acoplado*, 61 p, 1993.
55. JONASSON, I.; BOYLE, R.W. *Effects of mercury in the Canadian environment*. National Research Council of Canada, 290p., 1979.
56. JUNDI, J. AL, RANDLE, K. EARWAKER, L.G. Elemental analysis of the marine sediment reference materials Mess-1 and Pacs-1 by instrumental neutron

- activation analysis. *J. of Radioan. and Nuclear Chem., Art.*, v. 174, n.1, p.145-151, 1993.
57. KAISER, G.; TOLG, G. *Antropogenic compounds*. Springer-Verlag, Berlim, Alemanha, p.1-58, 1980.
58. KHAN, S.Z.; TUREL, Z.R. Determination of mercury in biological samples by substoichiometric neutron activation analysis. *J. of Radioan. and Nuclear Chem., Art.*, v. 156, n.1, p.103-109, 1992.
59. KUCERA, J. SOUKAL, L. Homogeneity tests and certification analyses of the irant coal fly ash reference material Eco by instrumental neutron activation analysis. *J. of Radioan. and Nuclear Chem., Art.*, v. 134, n.1, p.209-219, 1989.
60. LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; BASTOS, W.R.; SILVEIRA, E.G. Contaminação por mercúrio na Amazônia: avaliação preliminar do rio Madeira, Rondônia. *I Cong. Bras. Geochim.*, v. 2, p.165-169, 1987.
61. LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, C.G.; BASTOS, W.R. Mercúrio no meio ambiente: risco potencial das áreas garimpeiras no Brasil. *Acta Limnol. Brasil.*, v.3, p. 967-977, 1990.
62. LACERDA, L.D.; PAULA, F.C.F. de; OVALLE, A.R.C.; PFEIFFER, W.C.; MALM, O. Trace metals in fluvial sediments of the Madeira river watershed, Amazon, Brazil. *The Science of the total environment*, v. 97/98, p. 525-530, 1990.
63. LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W.C.; BASTOS, W.R. Mercury in the Poconé region, State of Mato Grosso, Central Brazil. *Ciência e Cultura*, , v. 43(4), p.317-320, 1991.

64. LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. *Mercury in the Amazon - A Chemical Time-bomb?* Dutch Ministry of Housing, Planning and Environment. Haren, The Netherlands, 46p., 1991.
65. LACERDA, L.D.; PFEIFFER, W. C. Mercury from Gold Mining in the Amazon Environment - An Overview. *Química Nova*, v. 15, p. 155, 1992.
66. LACERDA, L.D.; CARVALHO, C.E.V.; REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. Mercury in Sediments from the Paraíba do Sul River Continental Shelf, S.E. Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 26, p. 220-222, 1993.
67. LIANG, L.; HORVART, M.; DANILCHIK, P. Novel analytical method for determination of low levels of total Hg in petroleum and its products by gold amalgamation CV AFS. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 47, 1996.
68. LIANG, L.; HORVAT, M.; CERNICHIARI, E.; GELEIN, B.; BALOGH, S. A simple solvent extraction technique for elimination of matrix interference in the determination of methylmercury in environmental and biological samples by ethylation/GC/CV AFS. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 251, 1996.
69. LILJEBLAD, M.; BOREN, H.; ALLARD, B. Analysis of organomercury compounds in the environment by gas chromatography with atomic emission detection (GC - AED). *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 243, 1996.
70. LINDQVIST, O; RHODE, H. *Atmospheric mercury: a review*, *Tellus*, v.37B, p.67, 1985.
71. LIU, P.; JERVIS, R.E. Comparison of major and trace components of Chinese and Canadian soils. *J. Radioan. and Nuclear Chem., Art.*, v.161, n.1, p. 215-225, 1992

72. LO, J.M.; WEI, J.C.; YANG, M.H.; YEH, S.J. Preconcentration of mercury with lead diethyldithiocarbamate for neutron activation analysis of biological and environmental samples. *J. of Radioanal. Chem.*, v.72, p. 571-585, 1982.
73. LO, J.M.; WEI, J.C.; YEH, S.J. Determination of mercury in human urine by neutron activation analysis, with lead diethyldithiocarbamate as a preconcentration agent. *Anal. Chim. Acta*, v. 97, p. 311-316, 1978.
74. LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D.. Limit of detection - a closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.*, v.55, n. 7, p. 712A-724A, 1983.
75. MALM, O.; AKAGI, H.; KHERIG, H.A.; GUIMARÃES, J.R.D. Methylmercury analysis in hair samples from Amazon done in Brazil. **4th. International Conference on Hg as a global pollutant**. Hamburgo, Alemanha, p. 248, 1996.
76. MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; SPUZA, C.M.M. Main pathways of mercury in the Madeira river, Brazil. *Heavy Metals in the Environment - Proc. Int. Conference*, v.1, p. 515-518, 1991.
77. MARTINELLI, L.A.; FERREIRA, J.R.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, R.L. Mercury contamination in the Amazon: a gold rush consequence. *Ambio*, v. 17, p.252-254, 1988.
78. MONIZ, A.C. (coordenador). *Elementos de Pedologia*. Ed. da Universidade de São Paulo - Ed. Polígono - São Paulo, 459p., 1972.
79. MORSE, J.W.; PRESLEY, B.J.; TAYLOR, R.J.; BENOIT, G.; SANTSCHI, P. Trace metal chemistry of Galvaston Báy: water, sediments and biota. *Mar. Environ. Res.*, v.36, p.1-37, 1993.

80. MÜLLER, G. Schwermetalle in sediments des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau*, v. 79, p.778-783, 1979.
81. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. *Certificate of Analysis of Standard Reference Material 1566a - Oyster Tissue*, 1989.
82. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. *Certificate of Analysis of Standard Reference Material 2704 - Buffalo River Sediment*, 1990.
83. NAUTILUS. *El mercúrio y sus peligros*. Nautilus, R. Geigy S.A., Basilea, Suíça, s.d.
84. NRIAGU, J.O. *The biogeochemistry of mercury in the environment*. Ed. Nriagu, J.O. Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 1979.
85. ODUM, E.P. *Ecologia*. Rio de Janeiro:Guanabara, 434p., 1989.
86. OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2 ed., v. 1, p. 282-288, 1974.
87. OLIVEIRA, E. de. *Solubilização de Amostras*. Apostila do curso Espectrometria de emissão atômica, IQ-USP, 1996.
88. Organização Mundial da Saúde, OMS. *El uso de mercurio y compuestos alternativos en el tratamiento de semiellas*. Ginebra, FAO/OMS, 1974 (série de informe técnico, 555).
89. OMS. *Critérios de Salud Ambiental - 1*. OMS, 148p.,1978.
90. PADBERG, S. Mercury determinations in samples from Tapajós (Itaituba). Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Forschungszentren Jülich D-5170, Janeiro, Germany, 1990, 13p apud *Química Nova*, v. 15, p. 155, 1992.

91. PARRY.S.J. The role of neutron activation with radiochemistry in geoanalysis. *J. of Geochem. Explor.*, v.44, p.321-349, 1992.
92. PETERSON, C.L.;KLAWE, W.L.; SHARP, G.P. Mercury in the tunas : a review. *Fishery Bulletin*, v.3, n. 71, p. 603-613, 1973.
93. PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environm. Technol. Lett.*, v. 9, p. 325-330, 1988.
94. PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R. Mercury Concentrations in Inland Waters of Gold Mining Areas in Rondonia, Brazil. *Sci. Tot. Envirom.*, v.87/88, p. 233, 1989.
95. PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G. Mercúrio: contaminação em terras garimpeiras. *Ciência Hoje*, v. 11, p. 10-12, 1990.
96. PFEIFFER, W.C.; MALM, O.; SOUZA, C.M.M.; LACERDA, L.D.; SILVEIRA, E.G.; BASTOS, W.R. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondonia, Brazil. *Forest Ecology and Management*, v. 38, p. 239-245, 1991.
97. PINTO, J.A. *Realidades Amazônicas no Fim do Século XX. Cooperação Amazônica 5*. Universidade da Amazônia, Belém: C.M. Flores and T.A. Mitchstein., p. 70-79, 1990.
98. RAMOS, J.F.F.; COSTA, M.Q. *Riscos e Consequências do uso do mercúrio*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ: Hacon, S.; Lacerda, L.D.; Carvalho, D.; Pfeiffer, W.C., p.70-79, 1990.

99. RAVINCHANDRAM, M.; BASKARAN, M.; SANTSCI, P.H.; BIANCHI, T.S.
History of Trace Metal Pollution in Sabine - Neches Estuary, Beaumont,
Texas. *Environ. Sci. Tec.*, v. 29, n. 6, p. 1495-1503, 1995.
100. ROBINSON, L.; DYER, F.F.; COMBS, D.W.; WADE, J.W.; TEASLEY, N.A.;
CARLTON, J.E.; ONDRACEK, A.L.; STOKELY, J.R. Determination of
Hg and other trace elements in soil using neutron activation analysis. *J. of
Radioanal. and Nuclear Chem., Art.*, v. 179, n. 2, p. 305-313, 1994.
101. RODRIGUES Fo, S.; MADDOCK, J.E.L. Mercurial pollution in two gold mining
areas of the Brazilian Amazon. *J. of Geochem. Explor.*, v.58, p.231-240,
1997.
102. RODRIGUES Fo, S.; MADDOCK, J.E.L. Mercurial pollution - a comparison
between two gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Heavy Metals in
the Environment*, Hamburg, Alemanha, v.2, p.303-306, 1995.
103. RODRIGUES, S. *Determination of the background levels and evaluation of
contamination level of heavy metals in the hydrographic sub-basin of
Poconé and Alta Floresta - MT, Brazil*. Univ. Fluminense, Inst.
Geoquímica, Niterói, RJ, Brasil, 80 p., 1994.
104. RUCKER, T.L. Methodologies for the Practical Determination. *J. of Radioanal.
and Nuclear Chem., Art.*, v. 192, n. 2, p. 345-350, 1995.
105. SALBU, B. & STEINNES, E. Applications of nuclear analytical techniques in
environmental research. *Analyst*, v. 117, p.243-249, 1992.
106. SALOMONS, W.; FORSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer-
Verlag, 349p., 1984.

107. SHOLUPOV, S.E.; GANEYEV, A.A.; ZHANG, J. ATMGS HG - A novel mercury spectrometer. *4th. International Conference on Hg as a global pollutant*. Hamburgo, Alemanha, p. 48, 1996.
108. SINEX, S.A. WRIGHT, D.A. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake. *Mar. Pollut. Bull.*, v.19, p. 425-431, 1988.
109. TAYLOR, G.R. *A ameaça ecológica*, SP, USP, 289p, 1978.
110. TAYLOR, S.R.; Mc LENNAN, S.M. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific, Palo Alto, Ca., 1985.
111. TORO, E.C.; PARR, R.M.; CLEMENTE, S.A. *Biological and Environmental Reference Materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants*. IAEA/RL/128, Vienna, p. 48-49, 1990.
112. UNDERWOOD, E.J. *Trace elements in human and animal nutrition*. Academic Press New York, 4 ed., p.375-387, 1977.
113. USP-IAG/NUPEGEL. *Estudo do mercúrio no ecossistema da floresta Amazônica: Avaliação do impacto da mineração de ouro com utilização do mercúrio (garimpos dos rios Cupixi e Vila Nova, Estado do Amapá) - Relatório Científico nº 1 - Projeto 62.0375/92/PADCTII/CIAMB*, 92p., 1996.
114. VASCONCELLOS, M.B.A.; SAIKI, M.; PALETTI, G.; PINHEIRO, R.M.M.; BARUZZI, R.G.; SPINDEL, R. Determination of mercury in head hair of brazilian populational groups by neutron activation analysis. *J of Radioanal. and Nuclear Chem., Art.*, v.179, n.2, p. 369-376, 1994.
115. VEIGA, M.M.; FERNANDES, F.R.C. (Organizers). *Poconé: Um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo*. Centro de Tecnologia

Mineral, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Rio de Janeiro, 1991.

116. VEIGA, M.M.; SCHORSCHER, J.H.D.; FYFE, W.S. Relationship of copper with hydrous ferric oxides: Salobo, Carajás, Pará, Brazil. *Ore Geology Review*, v 6, n. 2-3, p.245-255, 1991.
117. WHO, World Healthy Organization. *Environmental Health Criteria*, Genève: UNEP, 1976.
118. WHO. *Environmental Health Criteria 101*, International Programme on Chemical Safety, UNEP/ILO/WHO, 144p, 1990.
119. WHO. *Trace elements in human nutrition and health*. Geneva: FAO/IAEA, 343 p., 1996.
120. WINDOM, H.L.; SCHROPP, S.J.; CALDER, F.D.; RYAN, J.D.; SMITH, Jr., R.G.; BURNEY L.C.; LEWIS, F.G.; RAWLINSON, C.H. Natural Trace Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments of the Southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, n 3, p. 314-320, 1989.
121. WINFIELD, A. *Environmental Chemistry*. Cambridge University Press, 1st ed., 1995.
122. WOLLAST, R.; BILLEN, G.; MACKENZIE, F.T. *Ecological toxicity reserch*. New York: Mc Intyre & Mills ed., Plenum Press, 1975.
123. WYTENBACH, A.; BAJO, S. Extractions with metal-dithiocarbamates as reagents. *Anal. Chem.*, v. 47, n 11, p:1813-1817, 1975.
124. YU, J.C.; LO, J.M.; WAI, C.M. Extraction of gold and mercury from sea water with bismuth diethyldithiocarbamate prior to neutron activation - γ spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 154, p.307-312, 1983.

ANEXOS

ANEXO I - PROTOCOLO PARA O PREPARO DE SOLOS E SEDIMENTOS

Sedimentos

Descongelar o sedimento.

Caso seja necessário a divisão da amostra em várias alíquotas, homogeneizar com espátula de teflon (ou polietileno).

Se precisar, separar uma alíquota para análise granulométrica.

Solos

Após a coleta, o solo é congelado.

Peneirar em 2 mm. Interessa a fração < 2 mm.

Secar em estufa a 50 °C.

Armazenar em saco plástico ou frasco de borossilicato.

Local de preparo das amostras

O Hg sendo altamente volátil, os riscos de contaminação das amostras são grandes e por isso todos os cuidados devem ser respeitados durante o preparo das amostras.

O local de preparo das amostras deve ser limpo, com o mínimo possível de poeira e livre de contaminação com mercúrio. Idealmente, o local deve ser exclusivamente reservado para o preparo das amostras destinadas à determinação de Hg.

A fim de verificar a ausência de contaminação do local de preparo, seria desejável que fosse feita uma análise do ar, assim como um esfregaço das bancadas com solução KMnO_4 0,25N em H_2SO_4 5%.

Os termômetros à mercúrio devem ser eliminados e substituídos por termômetros à álcool.

Evitar contato das amostras com utensílios de alumínio.

Todo o material utilizado no preparo das amostras deve ser exclusivamente dedicado à esta atividade:

- jogo de peneiras (tela de nylon para as mais finas)
- tigelas de secagem (porcelana ou pyrex)
- estufa

Lavagem e descontaminação do local

-Peneiras: após lavagem com escova, deixar de molho em sabão neutro (tipo Extran) e enxaguar 5 vezes com água de torneira. Passar rapidamente em banho de HNO_3 10% e enxaguar, no mínimo, 5 vezes com água deionizada. Secar em lugar livre de poeira.

-Tigelas de secagem e frasco de armazenagem: deixar de molho em sabão neutro (tipo Extran), enxaguar 5 vezes com água de torneira. Deixar de molho, no mínimo, 12 horas em banho de HNO_3 10%. Enxaguar, no mínimo, 5 vezes com água deionizada. Secar em lugar livre de poeira (exemplo: estufa).

ANEXO II - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE MULTIELEMENTAR DAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO ANALISADAS NESTE TRABALHO

Tabela 09. Resultados obtidos, em mg kg⁻¹, na análise multielementar das amostras de sedimentos de fundo coletadas na Serra do Navio

Elemento	Rio Amapari, 1a. campanha			Rio Amapari, 2a. campanha			Igarapé Pedra Preta		
	SDAP001		SDAP002	SDAP003	SDAP004	SDPP001		areia	
	silte	areia	silte	silte	silte	silte	areia		
As	2,15 ± 0,05 (2,3%)	(c)	5,1 ± 0,3 (5,9%)	2,1 ± 0,2 (9,5%)	1,6 ± 0,2 (12,5%)	61 ± 3 (4,9%)	8,1 ± 0,4 (4,9%)		
Ba	338 ± 13 (3,8%)	181 ± 6 (3,3%)	444 ± 5 (1,1%)	388,0 ± 0,5 (0,1%)	297 ± 12 (4,0%)	(c)	15,5 ± 0,7 (4,5%)		
Br	16,6 ± 0,2 (1,2%)	1,4 ± 0,3 (21,4%)	20,6 ± 0,8 (3,9%)	16,4 ± 0,1 (0,6%)	18,1 ± 0,3 (1,7%)	32,8 ± 0,6 (1,8%)	1,25 ± 0,07 (5,6%)		
Ce	137 ± 2 (1,5%)	168 ± 14 (8,3%)	130 ± 1 (0,8%)	138,7 ± 0,1 (0,07%)	139,2 ± 0,3 (0,2%)	47 ± 2 (4,3%)	4,6 ± 0,1 (2,2%)		
Cl	531 ± 31 (5,8%)	(c)	(c)	(c)	(c)	1195 ± 95 (7,9%)	(c)		
Co	28,8 ± 0,3 (1,0%)	6,8 ± 0,1 (1,5%)	53,3 ± 0,2 (0,4%)	33,66 ± 0,07 (0,2%)	32,7 ± 0,4 (1,2%)	25,8 ± 0,3 (1,2%)	2,65 ± 0,07 (2,6%)		
Cr	133 ± 8 (6,0%)	57,5 ± 0,7 (1,2%)	168 ± 1 (0,6%)	153 ± 2 (1,3%)	131 ± 3 (2,3%)	348 ± 8 (2,3%)	113,5 ± 0,7 (0,6%)		
Cs	2,52 ± 0,02 (0,8%)	0,70 ± 0,01 (1,4%)	3,75 ± 0,04 (1,1%)	3,30 ± 0,02 (0,6%)	3,05 ± 0,04 (1,3%)	(c)	(c)		
Eu	1,30 ± 0,01 (0,8%)	0,62 ± 0,04 (6,5%)	1,40 ± 0,03 (2,1%)	1,48 ± 0,06 (4,1%)	1,44 ± 0,02 (1,4%)	0,90 ± 0,01 (1,1%)	0,124 ± 0,009 (7,3%)		
Fe ^(a)	2,85 ± 0,02 (0,7%)	1,10 ± 0,01 (0,9%)	4,58 ± 0,09 (2,0%)	3,28 ± 0,09 (2,7%)	2,89 ± 0,04 (1,4%)	9,90 ± 0,08 (0,8%)	1,60 ± 0,06 (12,5%)		
Hf	38 ± 5 (13,2%)	53,5 ± 0,7 (1,3%)	23,6 ± 0,5 (2,1%)	19,3 ± 0,7 (3,6%)	25,3 ± 0,3 (1,2%)	9,7 ± 0,5 (5,2%)	1,6 ± 0,2 (12,5%)		

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 09. Continuação

Elemento	Rio Amapari, 1a. campanha			Rio Amapari, 2a. campanha			Igarapé Pedra Preta	
	SDAP001		areia	SDAP002		silte	SDAPP001	
	silte	areia		SDAP003	SDAP004		silte	areia
Ho	(c)	(c)		2,24 ± 0,07 (3,1%)	0,66 ± 0,04 (6,0%)	1,00 ± 0,05 (5,0%)	(c)	(c)
K	6500 ± 200 (3,0%)	800 ± 30 (3,8%)		7558 ± 319 (4,2%)	7233 ± 173 (2,4%)	3012 ± 197 (6,5%)	(c)	250 ± 2 (0,8%)
La	66 ± 2 (3,0%)	73 ± 3 (4,1%)		58 ± 2 (3,4%)	63 ± 1 (1,6%)	64 ± 2 (3,1%)	20,5 ± 0,2 (1,0%)	2,5 ± 0,2 (8,0%)
Lu	1,13 ± 0,04 (3,5%)	1,2 ± 0,2 (16,7%)		0,9 ± 0,1 (11,1%)	0,59 ± 0,07 (11,9%)	0,72 ± 0,08 (11,1%)	1,20 ± 0,02 (1,7%)	0,9 ± 0,1 (11,1%)
Mg ^(a)	4,44 ± 0,08 (1,8%)	6,1 ± 0,7 (11,5%)		7,2 ± 0,5 (6,9%)	4,7 ± 0,4 (8,5%)	3,75 ± 0,09 (2,4%)	2,4 ± 0,2 (8,3%)	0,792 ± 0,006 (0,8%)
Mn	653 ± 14 (2,1%)	337 ± 5 (1,5%)		1377 ± 9 (0,7%)	544 ± 7 (1,3%)	553 ± 21 (3,8%)	1006 ± 6 (0,6%)	210 ± 5 (2,4%)
Na	591 ± 37 (6,3%)	837 ± 31 (3,7%)		804 ± 21 (2,6%)	494 ± 10 (2,0%)	592 ± 10 (1,7%)	203 ± 34 (16,7%)	132 ± 8 (6,0%)
Nd	14,5 ± 0,3 (2,1%)	38 ± 3 (7,9%)		(b)	(b)	(b)	14,9 ± 0,2 (1,3%)	2,3 ± 0,3 (13,0%)
Rb	40 ± 1 (2,5%)	20 ± 2 (10,0%)		46 ± 2 (4,3%)	42,2 ± 0,3 (0,7%)	35,6 ± 0,6 (1,7%)	(c)	2,33 ± 0,08 (3,4%)
Sb	0,09 ± 0,01 (11,1%)	0,120 ± 0,001 (0,8%)		0,27 ± 0,02 (7,4%)	0,20 ± 0,01 (5,0%)	0,150 ± 0,009 (6,0%)	(c)	0,135 ± 0,007 (5,2%)
Sc	14,5 ± 0,1 (0,7%)	3,70 ± 0,01 (0,3%)		16,13 ± 0,06 (0,4%)	14,12 ± 0,06 (0,4%)	13,85 ± 0,02 (0,1%)	19,8 ± 0,2 (10,1%)	2,85 ± 0,07 (2,5%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 09. Continuação

Elemento	Rio Amapari, 1a. campanha		Rio Amapari, 2a. campanha			Igarapé Pedra Preta	
	SDAP001		SDAP002	SDAP003	SDAP004	SDPP001	
	silte	areia	silte	silte	silte	silte	areia
Se	(b)	(b)	1,74 ± 0,08 (4,6%)	2,79 ± 0,05 (1,8%)	1,63 ± 0,03 (1,8%)	(c)	0,153 ± 0,004 (2,6%)
Sm	10,3 ± 0,2 (1,9%)	11,0 ± 0,6 (5,5%)	7,8 ± 0,6 (7,7%)	7,8 ± 0,5 (6,4%)	8,0 ± 0,3 (3,8%)	14,5 ± 0,1 (0,7%)	0,635 ± 0,007 (1,1%)
Ta	(b)	8,5 ± 0,1 (1,2%)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)
Tb	(c)	1,2 ± 0,1 (8,3%)	0,91 ± 0,05 (5,5%)	0,97 ± 0,03 (3,1%)	0,94 ± 0,03 (3,2%)	n.d.	0,17 ± 0,01 (5,9%)
Th	30,00 ± 0,08 (0,3%)	39,5 ± 0,7 (1,8%)	27,6 ± 0,4 (1,4%)	24,6 ± 0,2 (0,8%)	24,7 ± 0,4 (1,6%)	11,4 ± 0,2 (1,8%)	1,9 ± 0,1 (5,3%)
Ti ^(a)	0,80 ± 0,04 (5,0%)	5,27 ± 0,09 (1,7%)	0,69 ± 0,03 (4,3%)	0,77 ± 0,02 (2,6%)	0,79 ± 0,05 (6,3%)	0,87 ± 0,07 (8,1%)	0,19 ± 0,01 (5,3%)
U	(c)	(c)	7,35 ± 0,01 (0,1%)	0,17 ± 0,01 (5,9%)	6,95 ± 0,02 (0,3%)	(c)	0,95 ± 0,07 (7,4%)
V	91 ± 6 (6,6%)	22,5 ± 0,7 (3,1%)	130 ± 9 (6,9%)	100 ± 4 (4,0%)	92,7 ± 0,5 (0,5%)	247 ± 4 (1,6%)	39 ± 1 (2,6%)
W	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	1,05 ± 0,01 (1,0%)
Yb	4,71 ± 0,07 (1,5%)	5,65 ± 0,07 (1,2%)	3,48 ± 0,07 (2,0%)	2,88 ± 0,09 (3,1%)	3,43 ± 0,07 (2,0%)	2,7 ± 0,4 (14,8%)	0,9 ± 0,1 (11,1%)
Zn	156 ± 2 (1,3%)	39 ± 3 (7,7%)	168 ± 3 (1,8%)	139 ± 1 (0,7%)	156 ± 4 (2,6%)	197 ± 4 (2,0%)	23,5 ± 0,7 (2,0%)
Zr	1060 ± 42 (4,0%)	1019 ± 124 (12,2%)	775 ± 51 (6,6%)	651 ± 28 (4,3%)	958 ± 89 (9,3%)	n.d.	(b)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 10. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , na análise multielementar das amostras de sedimento coletadas na Bacia do Rio Vila Nova

Elemento	a montante do garimpo				sedimento da margem do Rio Vila Nova - dentro do garimpo do Chicão								a jusante	
	SDVN004		SDVN006		SDVN001A		SDVN001B		SDVN001C		SDVN007			
	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte	areia
As	4,6 ± 0,2 (4,3%)	2,6 ± 0,3 (11,5%)	199 ± 8 (4,0%)	55 ± 1 (1,8%)	88,7 ± 0,7 (0,8%)	84 ± 9 (10,7%)	104 ± 6 (5,8%)	101 ± 6 (5,9%)	356 ± 14 (3,9%)					
Ba	336 ± 22 (6,5%)	269 ± 12 (4,5%)	160 ± 1 (0,6%)	118 ± 2 (1,7%)	119 ± 13 (10,9%)	(c)	88 ± 4 (4,5%)	69 ± 4 (5,8%)	213 ± 7 (3,3%)					
Br	25,5 ± 0,2 (0,8%)	32 ± 3 (9,4%)	5,7 ± 0,4 (7,0%)	1,80 ± 0,01 (0,6%)	3,2 ± 0,1 (3,1%)	2,8 ± 0,3 (10,7%)	0,87 ± 0,03 (3,4%)	1,2 ± 0,1 (8,3%)	8,36 ± 0,02 (0,2%)					
Ce	100 ± 3 (3,0%)	96 ± 3 (3,1%)	61 ± 4 (6,6%)	24 ± 2 (8,3%)	12,8 ± 0,6 (4,7%)	19,5 ± 0,7 (3,6%)	22 ± 4 (18,2%)	23,5 ± 0,7 (3,0%)	50 ± 3 (6,0%)					
Cl	(c)	(c)	(c)	(c)	286 ± 19 (6,6%)	(c)	(c)	57 ± 13 (22,8%)	(c)				(c)	
Co	19,6 ± 0,4 (2,0%)	21,7 ± 0,8 (3,7%)	13,2 ± 0,3 (2,3%)	9,45 ± 0,07 (0,7%)	9,7 ± 0,3 (3,1%)	12 ± 1 (8,3%)	7,57 ± 0,05 (0,7%)	8,0 ± 0,1 (1,3%)	17,9 ± 0,7 (3,9%)					
Cr	160 ± 5 (3,1%)	177 ± 5 (2,8%)	599 ± 20 (3,3%)	224 ± 1 (0,5%)	300,5 ± 0,7 (0,2%)	299 ± 6 (2,0%)	410 ± 23 (5,6%)	365 ± 15 (4,1%)	797 ± 2 (0,3%)					
Cs	4,2 ± 0,1 (2,4%)	3,4 ± 0,1 (2,9%)	2,6 ± 0,2 (7,7%)	1,16 ± 0,08 (6,9%)	1,17 ± 0,01 (0,9%)	1,25 ± 0,07 (5,6%)	0,52 ± 0,04 (5,6%)	0,5 ± 0,1 (20,0%)	1,90 ± 0,09 (4,7%)					
Eu	1,26 ± 0,03 (2,4%)	1,04 ± 0,05 (4,8%)	0,96 ± 0,02 (2,1%)	0,42 ± 0,01 (2,4%)	0,23 ± 0,02 (8,7%)	0,27 ± 0,02 (7,4%)	(c)	0,27 ± 0,01 (3,7%)	0,780 ± 0,006 (0,8%)					
Fe ^(a)	2,13 ± 0,05 (2,3%)	2,10 ± 0,08 (3,8%)	5,0 ± 0,2 (4,0%)	2,08 ± 0,01 (0,5%)	1,96 ± 0,08 (4,1%)	2,20 ± 0,01 (0,5%)	2,60 ± 0,01 (0,4%)	2,35 ± 0,07 (3,0%)	6,97 ± 0,03 (0,4%)					
Hf	33,2 ± 0,4 (1,2%)	31 ± 2 (6,5%)	31,7 ± 0,8 (2,5%)	6,8 ± 0,2 (2,9%)	7,4 ± 0,8 (10,8%)	8,1 ± 0,1 (1,2%)	22 ± 1 (4,5%)	19,2 ± 0,7 (3,7%)	15,0 ± 0,6 (4,0%)					

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 10. Continuação

Elemento	a montante do garimpo		sedimento da margem do Rio Vila Nova - dentro do garimpo do Chirão						a jusante		
	SDVN004		SDVN006		SDVN001A		SDVN001B		SDVN001C		SDVN007
	silte	silte	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte	areia	silte
Ho	2,34 ± 0,05 (2,1%)	1,8 ± 0,3 (16,6%)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	2,3 ± 0,1 (4,3%)
K^(a)	0,72 ± 0,11 (15,2%)	0,70 ± 0,09 (12,8%)	(c)	0,637 ± 0,006 (0,9%)	0,69 ± 0,03 (4,3%)	0,56 ± 0,02 (3,6%)	0,24 ± 0,05 (20,8%)	0,007 (2,5%)	0,285 ± 0,007 (2,5%)	(c)	(c)
La	48,9 ± 0,7 (1,4%)	48 ± 1 (2,1%)	24,4 ± 0,7 (2,9%)	10,6 ± 0,7 (6,6%)	6,2 ± 0,2 (3,2%)	6,65 ± 0,07 (1,1%)	10,10 ± 0,02 (0,2%)	9,6 ± 0,3 (3,1%)	22 ± 1 (4,5%)		
Lu	1,21 ± 0,08 (2,5%)	1,0 ± 0,1 (10,0%)	1,23 ± 0,02 (1,6%)	0,18 ± 0,02 (11,1%)	0,27 ± 0,01 (3,7%)	(c)	0,48 ± 0,01 (2,1%)	0,43 ± 0,03 (7,2%)	0,81 ± 0,09 (11,1%)		
Mg^(a)	3,19 ± 0,08 (2,5%)	3,89 ± 0,09 (2,3%)	1,28 ± 0,08 (6,3%)	1,0 ± 0,1 (10,0%)	1,40 ± 0,05 (3,6%)	1,3 ± 0,1 (7,7%)	3,05 ± 0,07 (0,5%)	1,00 ± 0,06 (6,0%)	4,05 ± 0,03 (0,7%)		
Mn	482 ± 12 (2,5%)	603 ± 1 (0,2%)	316 ± 4 (1,3%)	138 ± 2 (1,4%)	369 ± 2 (0,5%)	175 ± 3 (1,7%)	467 ± 4 (0,9%)	209 ± 1 (0,5%)	421 ± 6 (1,4%)		
Na	736 ± 23 (3,1%)	678 ± 17 (2,5%)	407 ± 3 (0,7%)	360,0 ± 0,6 (0,2%)	383 ± 13 (3,4%)	399 ± 1 (0,3%)	306 ± 5 (1,6%)	257,5 ± 0,7 (0,3%)	387 ± 8 (2,1%)		
Nd	40,4 ± 0,8 (2,0%)	35 ± 4 (11,4%)	35 ± 4 (11,4%)	19,9 ± 0,9 (4,5%)	7,1 ± 0,6 (8,5%)	3,6 ± 0,1 (2,8%)	(b)	3,7 ± 0,3 (8,1%)	16,2 ± 0,5 (3,1%)		
Rb	35 ± 1 (2,9%)	38 ± 4 (10,5%)	24 ± 2 (8,3%)	21 ± 1 (4,8%)	16 ± 3 (18,8%)	18 ± 1 (5,5%)	(b)	8 ± 1 (12,5%)	24,6 ± 0,5 (2,0%)		
Sb	(b)	0,63 ± 0,07 (11,1%)	1,21 ± 0,04 (3,3%)	0,49 ± 0,02 (4,1%)	0,35 ± 0,03 (9,6%)	0,46 ± 0,03 (6,5%)	0,6 ± 0,2 (33,3%)	0,34 ± 0,04 (11,8%)	3,8 ± 0,5 (13,2%)		
Sc	11,5 ± 0,3 (2,6%)	10,3 ± 0,4 (3,9%)	18,6 ± 0,9 (4,8%)	4,93 ± 0,04 (0,8%)	7,1 ± 0,2 (2,8%)	8,9 ± 0,2 (2,2%)	8,57 ± 0,04 (0,5%)	8,65 ± 0,07 (0,8%)	34 ± 2 (5,9%)		

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 10. Continuação

Elemento	a montante do garimpo		sedimento da margem do Rio Vila Nova - dentro do garimpo do Chirão				a jusante		
	SDVN004		SDVN001A		SDVN001B		SDVN001C		
	silte	silte	silte	areia	silte	areia	silte	areia	
Se	2,8 ± 0,3 (10,7%)	1,60 ± 0,05 (3,1%)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)	1,8 ± 0,1 (5,6%)
Sm	8,5 ± 0,9 (10,6%)	6,0 ± 0,3 (5,0%)	5,2 ± 0,8 (15,4%)	1,9 ± 0,1 (5,3%)	1,27 ± 0,01 (0,8%)	1,65 ± 0,07 (4,2%)	(c)	2,15 ± 0,08 (3,7%)	3,8 ± 0,3 (7,9%)
Tb	1,10 ± 0,02 (1,8%)	0,89 ± 0,05 (5,6%)	(c)	0,23 ± 0,02 (8,7%)	(c)	0,26 ± 0,01 (3,9%)	(c)	(c)	0,68 ± 0,04 (5,9%)
Th	18,4 ± 0,6 (3,3%)	19 ± 1 (5,3%)	13,6 ± 0,8 (5,9%)	3,4 ± 0,1 (2,9%)	2,85 ± 0,01 (0,4%)	3,25 ± 0,07 (2,2%)	5,6 ± 0,8 (14,3%)	5,8 ± 0,2 (3,4%)	9,6 ± 0,7 (7,3%)
Ti ^(a)	1,02 ± 0,03 (2,9%)	0,699 ± 0,003 (0,4%)	0,82 ± 0,02 (1,9%)	0,18 ± 0,01 (5,3%)	1,02 ± 0,06 (5,6%)	0,27 ± 0,01 (0,5%)	1,21 ± 0,06 (5,0%)	0,440 ± 0,004 (0,9%)	0,891 ± 0,008 (0,9%)
U	7,6 ± 0,2 (2,6%)	7,9 ± 0,3 (3,8%)	(c)	2,04 ± 0,09 (4,4%)	(c)	1,7 ± 0,2 (11,8%)	(c)	2,35 ± 0,07 (3,0%)	5,12 ± 0,03 (0,6%)
V	84 ± 3 (3,6%)	51 ± 2 (3,9%)	98,6 ± 1,1 (1,1%)	26 ± 3 (11,5%)	226 ± 2 (0,9%)	61 ± 1 (1,6%)	235 ± 2 (0,9%)	55 ± 7 (12,7%)	232 ± 8 (3,4%)
W	(b)	(b)	(b)	2,8 ± 0,4 (14,3%)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)
Yb	5,8 ± 0,2 (3,4%)	4,3 ± 0,3 (7,0%)	4,7 ± 0,2 (4,3%)	0,97 ± 0,08 (8,2%)	1,0 ± 0,1 (10,0%)	1,25 ± 0,07 (5,6%)	1,38 ± 0,01 (0,7%)	2,1 ± 0,1 (4,8%)	3,8 ± 0,1 (2,6%)
Zn	96 ± 4 (4,2%)	100 ± 5 (5,0%)	152 ± 1 (0,7%)	69,5 ± 0,7 (1,0%)	68 ± 6 (8,8%)	63 ± 2 (3,2%)	70,4 ± 0,6 (0,9%)	51 ± 3 (5,9%)	161 ± 4 (2,5%)
Zr	1016 ± 83 (8,2%)	951 ± 24 (2,5%)	623 ± 41 (6,6%)	186 ± 7 (3,8%)	155 ± 11 (7,1%)	217 ± 12 (5,5%)	409 ± 23 (5,6%)	332 ± 23 (6,9%)	427 ± 40 (9,4%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 11. Resultados obtidos, em mg kg⁻¹, na análise multielementar dos perfis de solo coletados na topossequência I - Serra do Navio

Elemento	SN1 - topo da topossequência I				SN5 - base da topossequência I			
	0-10cm		40-50 cm		160-170cm		fração < 2 mm	
	silte	areia	bloco	silte	areia	0-20 cm	200 cm	400 cm
As	19,8±0,6 (3,0%)	28,5±1,1 (3,9%)	142,1±0,8 (0,6%)	57,7±4,0 (6,9%)	54,3±0,3 (0,6%)	134 ± 3 (2,2%)	56,5 ± 0,9 (1,6%)	15,5 ± 0,5 (3,2%)
Ba	90 ± 14 (15,6%)	108 ± 8 (7,4%)	147 ± 5 (3,4%)	125 ± 6 (4,8%)	98 ± 5 (5,3%)	382 ± 8 (2,4%)	66 ± 1 (1,5%)	3,8 ± 0,1 (2,6%)
Br	25,6±1,1 (4,3%)	21,8±2,6 (11,9%)	1,23±0,11 (8,9%)	4,96±0,41 (8,3%)	4,7±0,2 (4,3%)	10,7 ± 0,3 (2,8%)	2,62 ± 0,02 (0,8%)	3,87 ± 0,04 (1,0%)
Ce	33,4±2,5 (7,5%)	24,1±0,6 (2,5%)	12,2±0,1 (0,8%)	29,2±1,7 (5,8%)	24,5±0,4 (1,6%)	19,7 ± 0,2 (1,0%)	28,2 ± 0,2 (0,7%)	18,6 ± 0,1 (0,5%)
Co	5,545 ± 0,007 (0,1%)	4,30±0,01 (0,2%)	20,67±0,06 (0,3%)	3,18±0,19 (6,0%)	3,41±0,01 (0,3%)	10,6 ± 0,6 (5,7%)	5,3 ± 0,1 (1,9%)	5,4 ± 0,2 (3,7%)
Cr	222±10 (4,5%)	288±2 (0,7%)	412,1±0,7 (0,2%)	322 ± 4 (1,1%)	360,8±0,6 (0,2%)	556 ± 33 (5,9%)	498 ± 11 (2,2%)	324 ± 6 (1,9%)
Cs	1,10±0,13 (11,8%)	0,85±0,07 (8,2%)	0,49±0,01 (2,0%)	1,13±0,03 (2,7%)	0,85±0,02 (2,4%)	1,18 ± 0,03 (2,5%)	2,17 ± 0,06 (2,8%)	0,53 ± 0,03 (5,7%)
Eu	0,58±0,02 (3,4%)	0,46±0,01 (2,2%)	0,40±0,01 (2,5%)	0,37±0,02 (5,4%)	0,36±0,01 (2,8%)	0,43 ± 0,04 (4,3%)	0,49 ± 0,03 (6,1%)	0,36 ± 0,02 (5,6%)
Fe ^(a)	4,70±0,13 (2,8%)	5,3335 ± 0,007 (0,1%)	4,43±0,04 (0,9%)	6,35±0,09 (1,4%)	6,555 ± 0,007 (0,1%)	22,9 ± 0,8 (3,5%)	18,0 ± 0,5 (2,8%)	25,1 ± 0,8 (3,2%)
Hf	23,3±0,8 (3,4%)	14,7±0,1 (0,7%)	3,545 ± 0,007 (0,2%)	8,45±0,22 (2,6%)	7,35±0,01 (0,1%)	9,1 ± 0,8 (8,8%)	11,2 ± 0,3 (2,7%)	8,3 ± 0,2 (2,4%)
Ho	2,5±0,2 (8,0%)	(b)	0,98±0,09 (9,2%)	1,62±0,27 (16,7%)	0,9±0,1 (11,1%)	1,5 ± 0,1 (6,7%)	1,7 ± 0,1 (2,7%)	0,69 ± 0,02 (2,9%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 11. Continuação

Elemento	SN1 - topo da topossequência I						SN5 - base da topossequência I			
	0-10cm		40-50 cm		160-170cm		fração < 2 mm			
	silte	areia	bloco	silte	areia	0-20 cm	200 cm	400 cm		
K	(c)	1343±161 (12,0%)	3024±483 (16,0%)	(b)	2552±186 (7,3%)	(c)	(c)	1161 ± 169 (14,6%)		
La	19,5±0,1 (0,5%)	15,6±0,3 (1,9%)	5,05±0,11 (2,2%)	17,49±0,20 (1,1%)	15,25±0,07 (0,5%)	14,5 ± 0,6 (4,1%)	17,8 ± 0,4 (2,2%)	14,4 ± 0,3 (2,1%)		
Lu	0,63±0,01 (1,6%)	0,57±0,04 (7,0%)	0,40±0,01 (2,5%)	0,23±0,03 (13,0%)	0,215 ± 0,007 (3,3%)	0,33 ± 0,03 (9,0%)	0,29 ± 0,01 (3,5%)	0,29 ± 0,02 (6,9%)		
Mg ^(a)	4,275 ± 0,007 (0,2%)	2,66±0,36 (13,5%)	0,99±0,04 (4,0%)	4,94±0,19 (3,9%)	4,60±0,23 (5,0%)	2,88 ± 0,02 (0,7%)	4,87±0,22 (4,5%)	4,58 ± 0,47 (10,3%)		
Mn	302,7±2,3 (0,8%)	231,4±7,1 (3,1%)	145,3±0,3 (0,2%)	86,8±2,6 (3,0%)	94,7±1,2 (1,3%)	1871 ± 48 (2,6%)	417 ± 10 (2,4%)	293 ± 3 (1,0%)		
Na	362 ± 5 (1,5%)	322 ± 1 (0,4%)	171 ± 4 (2,3%)	220 ± 17 (7,8%)	252 ± 16 (6,2%)	168 ± 3 (1,8%)	129 ± 8 (6,2%)	83 ± 3 (3,6%)		
Nd	15,9±0,8 (5,0%)	13,0±1,7 (13,1%)	15,5±1,9 (12,3%)	10,5 ± 2,9 (27,6%)	12,7±0,7 (5,5%)	10,7 ± 0,9 (8,4%)	5,6 ± 0,8 (14,3%)	10 ± 1 (10,0%)		
Rb	10,9±0,3 (2,8%)	11,60±0,07 (0,6%)	16,3±0,5 (3,1%)	26,4±2,8 (10,6%)	21,9±1,6 (7,3%)	15,2 ± 0,2 (1,3%)	8,2 ± 0,7 (8,5%)	13,7 ± 0,7 (5,1%)		
Sb	0,23±0,02 (8,7%)	0,34±0,01 (2,9%)	1,05±0,01 (1,0%)	0,28±0,02 (7,1%)	0,40±0,03 (7,5%)	0,39 ± 0,01 (2,6%)	0,46 ± 0,04 (8,7%)	0,15 ± 0,01 (6,7%)		
Sc	19,8±0,08 (0,4%)	16,7±0,3 (1,8%)	36,2±0,3 (0,8%)	36,6 ± 0,64 (1,6%)	30,4±0,2 (6,6%)	28,1 ± 0,7 (2,5%)	32,2 ± 0,8 (2,5%)	33,5 ± 0,8 (2,4%)		
Se	2,2±0,1 (4,5%)	1,32±0,04 (3,0%)	0,39±0,04 (10,3%)	0,66±0,04 (6,1%)	0,14±0,03 (21,4%)	3,8 ± 0,3 (7,9%)	3,5 ± 0,1 (2,9%)	2,7 ± 0,1 (3,7%)		

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 11. Continuação

Elemento	SN1 - topo da topossequência I						SN5 - base da topossequência I					
	0-10cm		40-50 cm		160-170cm		0-20 cm		fração < 2 mm		400 cm	
	silte	areia	bloco	silte	areia							
Sm	2,59±0,07 (2,7%)	2,4 ± 0,2 (8,3%)	1,29±0,16 (12,4%)	1,89 ± 0,09 (4,8%)	1,61±0,05 (3,1%)		1,86 ± 0,04 (2,2%)	2,36 ± 0,09 (3,8%)	1,70 ± 0,05 (2,9%)			
Ta	6,06±0,50 (8,3%)	4,9±0,2 (4,1%)	0,95±0,07 (7,4%)	3,44±0,14 (4,1%)	2,66±0,06 (2,3%)		2,63 ± 0,05 (1,9%)	3,94 ± 0,05 (1,3%)	2,42 ± 0,05 (2,1%)			
Tb	0,66±0,06 (9,1%)	0,60±0,01 (1,7%)	0,37±0,08 (21,6%)	0,26±0,03 (11,5%)	0,225 ± 0,007 (3,1%)		0,20 ± 0,03 (15,0%)	0,31 ± 0,03 (9,7%)	0,25 ± 0,03 (12,0%)			
Th	17,1±0,9 (5,3%)	13,8±0,4 (2,9%)	15,3±0,3 (2,0%)	18,7 ± 0,4 (2,1%)	(c)		19,8 ± 0,9 (4,5%)	23,8 ± 0,7 (2,9%)	38 ± 1 (2,6%)			
Ti ^(a)	2,685 ± 0,007 (0,3%)	1,47±0,08 (5,4%)	0,437 ± 0,003 (0,7%)	1,38±0,13 (9,4%)	1,57±0,07 (4,5%)		0,83 ± 0,05 (6,0%)	0,87 ± 0,02 (2,3%)	0,85 ± 0,03 (3,5%)			
U	7,0±0,3 (4,3%)	5,3±0,1 (1,9%)	4,08±0,04 (1,0%)	4,03±0,52 (12,9%)	3,66±0,13 (3,6%)		4,22 ± 0,07 (1,7%)	5,11 ± 0,04 (0,8%)	4,74 ± 0,07 (1,5%)			
V	265 ± 5 (1,9%)	245 ± 1 (0,5%)	366 ± 6 (1,6%)	439 ± 18 (4,0%)	370 ± 12 (3,2%)		479 ± 4 (0,8%)	463 ± 16 (3,4%)	483 ± 10 (2,1%)			
W	(b)	(b)	(b)	(b)	2,2 ± 0,2 (9,1%)		13 ± 1 (7,7%)	12 ± 1 (8,3%)	14 ± 1 (7,1%)			
Yb	4,52±0,04 (0,9%)	3,7±0,3 (8,1%)	2,7±0,1 (0,4%)	1,5 ± 0,1 (8,9%)	1,4 ± 0,1 (7,1%)		2,0 ± 0,1 (5,0%)	2,0 ± 0,1 (5,0%)	2,0 ± 0,1 (5,0%)			
Zn	147 ± 2 (1,2%)	91±1 (1,1%)	580 ± 8 (1,3%)	161 ± 14 (8,7%)	73 ± 4 (5,5%)		109 ± 10 (9,2%)	284 ± 10 (3,5%)	85 ± 7 (8,2%)			
Zr	422±12 (2,8%)	476±2 (0,4%)	261 ± 32 (12,3%)	179 ± 19 (10,6%)	213 ± 16 (7,5%)		181 ± 10 (5,5%)	298 ± 18 (6,0%)	299 ± 7 (2,3%)			

(a) concentração em %, (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 12. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , na análise multielementar das amostras de solo superficiais coletadas na área do Igarapé Pedra Preta

Elemento	SLPP0201	SLPP0202	SLPP0203	SLPP0204	SLPP0205
As	25,5 ± 0,9 (3,5%)	50,0 ± 1,1 (2,2%)	390,2 ± 19,6 (5,0%)	171,2 ± 9,3 (5,4%)	327,8 ± 4,3 (1,3%)
Ba	59 ± 9 (15,5%)	125 ± 6 (5,0%)	739 ± 25 (3,4%)	265 ± 12 (4,5%)	335 ± 39 (11,6%)
Br	17,3 ± 0,4 (2,3%)	12,2 ± 0,3 (2,5%)	3,1 ± 0,2 (6,5%)	4,5 ± 0,2 (4,4%)	0,79 ± 0,09 (11,4%)
Ce	28,8 ± 0,7 (2,4%)	27,2 ± 0,9 (3,3%)	43,0 ± 0,8 (1,9%)	43,2 ± 0,4 (0,9%)	35,2 ± 0,5 (1,4%)
Co	4,2 ± 0,2 (4,4%)	16,5 ± 0,3 (1,8%)	56,8 ± 0,8 (1,4%)	17,8 ± 0,5 (2,8%)	48,3 ± 0,8 (1,7%)
Cr	135,2 ± 1,9 (1,5%)	176,5 ± 4,0 (2,3%)	358,6 ± 7,7 (2,2%)	280,3 ± 3,0 (1,1%)	555,3 ± 2,3 (1,7%)
Cs	2,6 ± 0,1 (3,8%)	3,9 ± 0,1 (2,6%)	1,85 ± 0,09 (4,9%)	1,09 ± 0,06 (5,5%)	0,44 ± 0,01 (2,3%)
Eu	0,39 ± 0,02 (5,1%)	0,43 ± 0,02 (4,7%)	0,41 ± 0,03 (7,3%)	0,40 ± 0,01 (2,5%)	0,47 ± 0,03 (6,4%)
Fe ^(a)	4,47 ± 0,13 (2,9%)	6,26 ± 0,08 (1,3%)	8,45 ± 0,40 (4,7%)	6,57 ± 0,04 (0,6%)	14,43 ± 0,19 (1,3%)
Hf	6,7 ± 0,5 (7,5%)	10,2 ± 0,7 (6,9%)	8,6 ± 0,9 (10,5%)	8,93 ± 0,05 (0,6%)	4,9 ± 0,2 (4,1%)
Ho	2,1 ± 0,1 (4,8%)	1,1 ± 0,2 (18,2%)	1,28 ± 0,02 (1,6%)	0,8 ± 0,1 (12,5%)	1,00 ± 0,07 (7,0%)
K ^(b)	0,52 ± 0,02 (3,9%)	0,128 ± 0,007 (5,5%)	1,99 ± 0,05 (2,5%)	0,66 ± 0,02 (3,0%)	0,13 ± 0,02 (15,4%)
La	26,8 ± 0,5 (1,9%)	13,8 ± 0,2 (1,5%)	12,1 ± 0,6 (5,0%)	9,7 ± 0,7 (7,2%)	10,0 ± 0,6 (6,0%)
Lu	0,27 ± 0,02 (7,4%)	0,31 ± 0,02 (6,5%)	0,22 ± 0,03 (13,6%)	0,20 ± 0,02 (10,1%)	0,23 ± 0,02 (8,7%)
Mg ^(a)	3,62 ± 0,63 (16,6%)	3,73 ± 0,51 (13,4%)	(b)	4,48 ± 0,30 (6,7%)	3,15 ± 0,65 (21,9%)
Mn	230,2 ± 7,1 (3,0%)	4645 ± 104 (2,2%)	30469 ± 649 (2,1%)	7130 ± 68 (1,0%)	13715 ± 60 (0,4%)
Na	580 ± 4 (0,7%)	343 ± 11 (3,2%)	413 ± 25 (6,1%)	420 ± 10 (2,4%)	187 ± 6 (3,2%)
Nd	14,8 ± 0,3 (2,0%)	7,4 ± 0,6 (8,1%)	7,4 ± 0,1 (1,4%)	6,1 ± 0,3 (4,9%)	10,4 ± 1,3 (12,5%)
Rb	29,3 ± 2,1 (7,2%)	19,2 ± 0,3 (2,7%)	36,2 ± 1,3 (3,6%)	31,0 ± 3,8 (12,3%)	12,9 ± 0,3 (2,3%)
Sb	0,42 ± 0,03 (2,3%)	0,38 ± 0,07 (18,4%)	6,0 ± 0,3 (5,0%)	1,25 ± 0,05 (4,0%)	17,7 ± 0,2 (1,1%)
Sc	13,3 ± 0,3 (2,3%)	18,4 ± 0,5 (2,7%)	21,9 ± 0,8 (3,7%)	30,0 ± 0,2 (6,7%)	53,1 ± 1,4 (2,6%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 12. Continuação

Elemento	SLPP0201	SLPP0202	SLPP0203	SLPP0204	SLPP0205
Se	2,1 ± 0,2 (9,5%)	0,97 ± 0,01 (1,0%)	1,23 ± 0,08 (6,5%)	0,75 ± 0,03 (4,0%)	1,0 ± 0,1 (10,0%)
Sm	2,4 ± 0,2 (8,3%)	2,08 ± 0,05 (2,4%)	1,82 ± 0,01 (0,6%)	1,77 ± 0,07 (4,0%)	2,39 ± 0,04 (1,7%)
Ta	3,43 ± 0,07 (2,0%)	2,34 ± 0,07 (3,0%)	1,65 ± 0,05 (3,0%)	1,39 ± 0,04 (2,9%)	0,88 ± 0,03 (3,4%)
Tb	0,34 ± 0,02 (5,9%)	0,34 ± 0,04 (11,8%)	0,21 ± 0,01 (4,8%)	0,26 ± 0,03 (11,5%)	0,33 ± 0,05 (15,2%)
Th	9,6 ± 0,2 (2,1%)	12,1 ± 0,6 (5,0%)	14,7 ± 0,3 (2,0%)	11,3 ± 0,9 (8,0%)	5,9 ± 0,4 (6,8%)
Ti ^(a)	0,92 ± 0,01 (1,1%)	0,83 ± 0,06 (7,2%)	(b)	1,12 ± 0,15 (13,4%)	1,20 ± 0,15 (12,5%)
U	4,7 ± 0,2 (4,3%)	3,6 ± 0,4 (11,1%)	4,1 ± 0,2 (4,9%)	3,4 ± 0,1 (2,9%)	3,7 ± 0,3 (8,1%)
V	124 ± 9 (7,3%)	195 ± 4 (2,1%)	(b)	333 ± 17 (5,1%)	476 ± 45 (9,5%)
W	7,6 ± 0,9 (11,8%)	(c)	25,2 ± 2,9 (11,5%)	(c)	17,6 ± 0,8 (4,6%)
Yb	1,9 ± 0,1 (5,3%)	2,3 ± 0,2 (8,9%)	1,5 ± 0,1 (6,7%)	1,31 ± 0,09 (6,9%)	1,47 ± 0,04 (2,7%)
Zn	102 ± 11 (10,8%)	117 ± 12 (10,3%)	152 ± 16 (10,5%)	159 ± 16 (10,0%)	268 ± 27 (10,0%)
Zr	189 ± 21 (11,1%)	244 ± 20 (8,2%)	253 ± 30 (11,9%)	257 ± 32 (12,5%)	167 ± 6 (3,6%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 13. Resultados obtidos, em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, na análise do perfil de solo VN2 coletado dentro do garimpo do Chicão - Bacia do Rio Vila Nova

Elemento	0-7cm			40-50 cm			60-70 cm		
	silte	areia	couraça do lençol	silte	areia	couraça do lençol	silte	areia	couraça do lençol
As	93±4 (4,3%)	121,5±0,7 (0,6%)	77,7±1,2 (1,5%)	21,1±0,2 (1,0%)	17,4±0,6 (3,4%)		21,1±0,2 (1,0%)	17,4±0,6 (3,4%)	
Ba	87,5±0,7 (0,8%)	55±1 (1,8%)	155 ± 8 (5,1%)	113±1 (0,9%)	79±6 (7,6%)		113±1 (0,9%)	79±6 (7,6%)	
Br	9,8±0,3 (3,1%)	8,8±0,4 (4,6%)	6,1 ± 0,2 (3,3%)	10,95±0,07 (0,9%)	8,73±0,04 (0,5%)		10,95±0,07 (0,9%)	8,73±0,04 (0,5%)	
Ce	39 ± 1 (2,6%)	24 ± 1 (4,2%)	45,0±0,4 (0,9%)	37 ± 2 (5,4%)	43±3 (7,0%)		37 ± 2 (5,4%)	43±3 (7,0%)	
Co	8,3±0,6 (7,2%)	8,39±0,02 (0,2%)	4,8 ± 0,1 (2,1%)	6,75±0,07 (1,0%)	5,1±0,1 (2,0%)		6,75±0,07 (1,0%)	5,1±0,1 (2,0%)	
Cr	328±3 (0,9%)	295,5±0,7 (0,2%)	551,3 ± 8,1 (1,5%)	456±3 (0,7%)	403±2 (0,5%)		456±3 (0,7%)	403±2 (0,5%)	
Cs	1,34±0,01 (0,7%)	1,17±0,07 (6,0%)	1,61 ± 0,09 (5,6%)	1,9±0,1 (5,3%)	1,43±0,01 (0,7%)		1,9±0,1 (5,3%)	1,43±0,01 (0,7%)	
Eu	0,63±0,03 (4,8%)	0,42±0,01 (2,4%)	0,63 ± 0,04 (6,3%)	0,80±0,01 (1,3%)	0,56±0,01 (1,8%)		0,80±0,01 (1,3%)	0,56±0,01 (1,8%)	
Fe ^(a)	2,47±0,08 (3,2%)	2,35±0,07 (3,0%)	8,73 ± 0,06 (0,7%)	2,39±0,01 (0,4%)	1,85±0,04 (2,2%)		2,39±0,01 (0,4%)	1,85±0,04 (2,2%)	
Hf	68,5±0,7 (1,0%)	38,4±0,2 (0,5%)	30,3 ± 0,9 (3,0%)	88,8±0,4 (0,5%)	60±1 (1,7%)		88,8±0,4 (0,5%)	60±1 (1,7%)	
K	630±36 (5,7%)	5182±328 (6,3%)	2133 ± 112 (5,3%)	952±36 (3,8%)	882±3 (0,3%)		952±36 (3,8%)	882±3 (0,3%)	
La	16,4±0,6 (3,7%)	14,2±0,1 (7,0%)	27,6 ± 0,4 (1,5%)	21,2±0,4 (1,9%)	18,45 ± 0,07 (0,4%)		21,2±0,4 (1,9%)	18,45 ± 0,07 (0,4%)	
Lu	1,365±0,007 (0,5%)	0,78±0,01 (1,3%)	0,63±0,07 (11,1%)	1,89±0,04 (2,1%)	0,88±0,01 (1,1%)		1,89±0,04 (2,1%)	0,88±0,01 (1,1%)	
Mg ^(a)	1,69±0,11 (6,5%)	1,22±0,21 (17,2%)	2,70±0,23 (8,5%)	2,24±0,21 (9,4%)	1,76±0,06 (3,4%)		2,24±0,21 (9,4%)	1,76±0,06 (3,4%)	
Mn	469,9±4,1 (0,9%)	579±1 (0,2%)	225,1±4,3 (1,9%)	407,6±5,2 (1,3%)	312,9±0,6 (0,2%)		407,6±5,2 (1,3%)	312,9±0,6 (0,2%)	
Na	192±6 (3,1%)	189±3 (1,6%)	265 ± 2 (0,8%)	216 ± 10 (4,6%)	190,4±6,8 (3,7%)		216 ± 10 (4,6%)	190,4±6,8 (3,7%)	
Nd	10,0 ± 0,7 (7,0%)	11±1 (9,1%)	16,4±1,9 (11,6%)	15,2±0,2 (1,3%)	11,7±0,9 (7,7%)		15,2±0,2 (1,3%)	11,7±0,9 (7,7%)	
Rb	4,5±0,2 (4,4%)	4,6±0,4 (8,7%)	5,23±0,02 (0,4%)	4,0 ± 0,3 (7,5%)	4,1±0,1 (2,4%)		4,0 ± 0,3 (7,5%)	4,1±0,1 (2,4%)	
Sb	1,40±0,03 (2,1%)	1,12±0,02 (1,8%)	1,36±0,03 (2,2%)	2,34±0,09 (3,9%)	0,93±0,04 (4,3%)		2,34±0,09 (3,9%)	0,93±0,04 (4,3%)	

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 13. Continuação

Elemento	0-7cm		40-50 cm		60-70 cm	
	silte	areia	couraa do lençol	silte	areia	
Sc	8,54±0,09 (1,1%)	7,03±0,01 (0,1%)	18,9±0,6 (3,2%)	10,8±0,1 (0,9%)	8,4±0,1 (1,2%)	
Se	1,6±0,2 (12,5%)	1,6±0,2 (12,5%)	2,2 ± 0,1 (4,6%)	2,2±0,3 (13,6%)	1,5±0,1 (6,7%)	
Sm	3,7 ± 0,2 (5,4%)	2,65±0,07 (2,6%)	3,0 ± 0,2 (6,7%)	3,8±0,2 (5,3%)	2,7±0,1 (3,7%)	
Ta	3,35±0,07 (2,1%)	3,55±0,01 (0,3%)	3,08±0,12 (3,9%)	5,2±0,6 (11,5%)	4,1±0,4 (2,4%)	
Tb	1,105±0,007 (0,6%)	0,655±0,007 (1,1%)	0,93±0,10 (10,8%)	1,65±0,07 (4,2%)	1,13±0,04 (3,5%)	
Th	15,45 ± 0,07 (0,5%)	12 ± 1 (8,3%)	29,9±1,1 (3,7%)	24,9 ± 0,1 (0,4%)	19,3 ± 0,1 (0,5%)	
Ti ^(a)	1,40±0,06 (4,3%)	0,95 ± 0,06 (6,3%)	1,045±0,007 (0,7%)	1,64 ± 0,04 (2,4%)	1,31 ± 0,14 (10,7%)	
U	7,60 ± 0,01 (0,1%)	6,2 ± 0,2 (3,2%)	6,99 ± 0,37 (5,3%)	10,0 ± 0,4 (4,0%)	6,9 ± 0,4 (5,8%)	
V	78 ± 4 (5,1%)	66 ± 2 (3,0%)	294 ± 7 (2,4%)	184 ± 19 (10,3%)	79 ± 7 (8,9%)	
W	7,8 ± 0,4 (5,1%)	4,80 ± 0,07 (1,5%)	5,5 ± 0,5 (9,1%)	6,15 ± 0,07 (1,1%)	5,3 ± 0,1 (1,9%)	
Yb	9,95 ± 0,07 (0,7%)	5,35 ± 0,07 (1,3%)	7,91 ± 0,25 (3,2%)	13,4 ± 0,1 (0,8%)	9,1 ± 0,2 (2,2%)	
Zn	114 ± 5 (4,4%)	102,5 ± 0,7 (0,7%)	(b)	100 ± 2 (2,0%)	79 ± 3 (3,8%)	
Zr	1194 ± 10 (0,8%)	626 ± 60 (9,6%)	543 ± 44 (8,1%)	(b)	(b)	

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 14. Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , na análise multielementar dos perfis de solo VN3 e VN4 coletados no garimpo do Vicente - Bacia do Rio Vila Nova

Elemento	VN3				VN4			
	0-10cm silte	0-10cm areia	200cm silte	200 cm areia	0-10cm silte	0-10cm areia	100cm silte	100cm areia
As	11,0 ± 0,5 (4,5%)	12,05 ± 0,07 (0,6%)	17 ± 1 (5,9%)	12,7 ± 0,1 (0,8%)	11,65 ± 0,07 (0,6%)	23,5 ± 0,7 (3,0%)	27,5 ± 0,7 (3,0%)	22,8 ± 0,1 (0,4%)
Ba	12,97 ± 0,03 (0,2%)	(b)	36 ± 5 (13,9%)	(c)	(b)	36 ± 1 (2,8%)	67,5 ± 0,7 (1,0%)	37,6 ± 0,1 (0,3%)
Br	19,2 ± 0,2 (1,0%)	14,9 ± 0,2 (13,4%)	5,8 ± 0,8 (13,8%)	3,9 ± 0,1 (2,6%)	17,2 ± 0,4 (2,3%)	16,5 ± 0,1 (0,6%)	13,0 ± 0,3 (2,3%)	5,7 ± 0,1 (1,8%)
Ce	14,0 ± 0,1 (0,7%)	12 ± 1 (8,3%)	26,5 ± 0,7 (2,6%)	18,5 ± 0,7 (3,8%)	16,5 ± 0,7 (4,2%)	18,5 ± 0,3 (1,6%)	20,5 ± 0,2 (1,0%)	10,9 ± 0,1 (0,9%)
Co	11,6 ± 0,1 (0,9%)	7,85 ± 0,06 (0,8%)	8,25 ± 0,07 (0,9%)	11,35 ± 0,07 (0,6%)	8,04 ± 0,01 (0,1%)	7,48 ± 0,09 (1,2%)	7,23 ± 0,04 (0,6%)	5,00 ± 0,01 (0,2%)
Cr	99,5 ± 0,7 (0,7%)	95 ± 2 (2,1%)	103 ± 2 (1,9%)	99 ± 2 (2,0%)	77,5 ± 0,7 (0,9%)	148 ± 4 (2,7%)	82 ± 2 (2,4%)	143 ± 4 (2,8%)
Cs	0,42 ± 0,01 (2,4%)	0,315 ± 0,007 (2,2%)	1,4 ± 0,1 (7,1%)	2,1 ± 0,4 (19,0%)	1,0 ± 0,1 (10,0%)	1,1 ± 0,1 (9,0%)	1,35 ± 0,07 (5,2%)	0,59 ± 0,02 (3,4%)
Eu	0,305 ± 0,007 (2,3%)	0,24 ± 0,01 (4,2%)	0,465 ± 0,007 (1,5%)	0,575 ± 0,007 (1,2%)	0,31 ± 0,03 (9,7%)	0,34 ± 0,01 (2,9%)	0,345 ± 0,007 (2,0%)	0,23 ± 0,01 (4,3%)
Fe ^(a)	7,24 ± 0,02 (0,3%)	6,1 ± 0,1 (1,6%)	11,6 ± 0,2 (1,7%)	10,0 ± 0,1 (1,0%)	5,37 ± 0,01 (0,2%)	5,92 ± 0,04 (0,7%)	7,55 ± 0,07 (0,9%)	6,55 ± 0,07 (1,1%)
Hf	11,85 ± 0,07 (0,3%)	7,25 ± 0,07 (1,0%)	8,2 ± 0,2 (2,4%)	5,9 ± 0,1 (1,7%)	14,2 ± 0,2 (1,4%)	13,3 ± 0,1 (0,8%)	15,6 ± 0,4 (2,6%)	8,6 ± 0,1 (1,2%)
Ho	(c)	(c)	(c)	(c)	1,4 ± 0,2 (14,3%)	(c)	8,1 ± 0,1 (1,2%)	(c)

(a) concentração em %, (b) - não determinado; (c) - não detectado

Tabela 14. Continuação

Elemento	VN3					VN4				
	0-10cm silte	0-10cm areia	200cm silte	200 cm areia	0-10cm silte	0-10cm areia	100cm silte	100cm areia		
K	113 ± 23 (20,4%)	145 ± 14 (9,7%)	1294 ± 117 (9,0%)	2364 ± 83 (3,5%)	(c)	655 ± 26 (4,0%)	1341 ± 149 (11,1%)	729 ± 21 (2,9%)		
La	7,95±0,07 (0,9%)	5,95±0,07 (11,8%)	12,6 ± 0,3 (2,3%)	8,45±0,07 (0,8%)	11,1 ± 0,2 (1,8%)	10,1 ± 0,5 (5,0%)	14,1 ± 0,6 (4,3%)	7,2 ± 0,1 (1,4%)		
Lu	0,465±0,007 (1,5%)	0,35±0,01 (2,9%)	0,39 ± 0,02 (5,1%)	0,495±0,007 (1,4%)	0,49 ± 0,01 (2,0%)	0,39 ± 0,04 (10,3%)	0,42 ± 0,04 (9,5%)	0,265±0,007 (2,5%)		
Mg ^(a)	2,94±0,09 (3,1%)	2,18±0,19 (8,7%)	5,06 ± 0,28 (5,5%)	3,48±0,19 (5,5%)	2,76 ± 0,11 (4,0%)	2,16±0,14 (6,5%)	3,57±0,24 (6,7%)	2,00 ± 0,09 (4,5%)		
Mn	633 ± 3 (0,5%)	523 ± 15 (2,9%)	320 ± 5 (1,5%)	560 ± 6 (1,1%)	643 ± 14 (2,2%)	507 ± 3 (0,6%)	483 ± 4 (0,8%)	315 ± 1 (0,5%)		
Na	349 ± 4 (1,0%)	272 ± 9 (3,2%)	152 ± 20 (12,9%)	225 ± 12 (5,2%)	465 ± 25 (5,4%)	407 ± 21 (5,1%)	302 ± 44 (14,5%)	290 ± 2 (0,7%)		
Nd	4,15±0,07 (1,7%)	4,2 ± 0,1 (2,4%)	8,5 ± 0,7 (8,2%)	(c)	10,1 ± 0,6 (5,9%)	11,8 ± 0,2 (1,7%)	13,3 ± 0,4 (3,0%)	(c)		
Rb	4,5 ± 0,7 (15,6%)	2,0 ± 0,1 (5,0%)	19 ± 1 (5,3%)	41 ± 4 (9,8%)	(b)	(b)	(b)	5,0 ± 0,2 (4,0%)		
Sb	0,32±0,01 (3,1%)	0,25 ± 0,01 (4,0%)	0,41 ± 0,02 (4,9%)	0,31 ± 0,04 (12,9%)	0,37 ± 0,01 (2,7%)	0,29 ± 0,03 (10,3%)	0,36 ± 0,04 (11,1%)	0,33 ± 0,01 (3,0%)		
Sc	21,4±0,2 (0,9%)	18,1 ± 0,1 (0,6%)	49 ± 1 (2,0%)	43,5 ± 0,5 (1,2%)	13,35±0,07 (0,5%)	15,75±0,07 (0,4%)	20,6 ± 0,1 (0,5%)	15,1 ± 0,1 (0,7%)		
Se	48 ± 2 ^(b) (4,2%)	44 ± 2 ^(b) (4,6%)	42,0 ± 0,5 ^(d) (1,2%)	(b)	1,59 ± 0,01 (0,6%)	1,75 ± 0,07 (4,0%)	1,17±0,09 (7,7%)	0,86 ± 0,04 (4,7%)		

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado; (d) - concentração em ng g⁻¹

Tabela 14. Continuação

Elemento	VN3				VN4			
	0-10cm silte	0-10cm areia	200cm silte	200 cm areia	0-10cm silte	0-10cm areia	100cm silte	100cm areia
Sm	1,53±0,04 (2,6%)	1,10 ± 0,05 (4,6%)	1,95 ± 0,07 (3,6%)	2,1 ± 0,1 (4,8%)	1,50 ± 0,02 (1,3%)	1,45 ± 0,06 (4,1%)	2,0 ± 0,1 (5,0%)	1,005±0,007 (0,7%)
Ta	2,62±0,07 (2,7%)	3,0 ± 0,1 (3,3%)	3,3 ± 0,1 (3,0%)	6 ± 1 (16,7%)	3,3 ± 0,2 (6,0%)	3,30 ± 0,02 (0,6%)	3,7 ± 0,1 (2,7%)	2,7 ± 0,1 (3,7%)
Tb	0,46±0,01 (2,2%)	0,30 ± 0,01 (3,3%)	0,35 ± 0,01 (2,9%)	(c)	0,49 ± 0,02 (4,1%)	0,40 ± 0,02 (5,0%)	0,40 ± 0,01 (2,5%)	0,27 ± 0,01 (3,7%)
Th	4,0±0,2 (5,0%)	3,45±0,07 (2,0%)	7,2 ± 0,2 (2,8%)	5,8 ± 0,3 (5,2%)	6,9 ± 0,1 (1,5%)	6,72 ± 0,02 (0,3%)	14,5 ± 0,7 (4,8%)	6,55 ± 0,07 (1,1%)
Ti ^(a)	2,52±0,01 (0,4%)	1,49±0,01 (0,7%)	1,38±0,12 (8,7%)	1,63±0,12 (7,4%)	1,67±0,06 (3,6%)	1,40±0,03 (2,1%)	1,77±0,02 (1,1%)	0,98±0,08 (8,2%)
U	1,8 ± 0,2 (11,1%)	2,45 ± 0,07 (2,9%)	5,4 ± 0,5 (9,3%)	3,40 ± 0,01 (0,3%)	3,1 ± 0,1 (3,2%)	3,0 ± 0,2 (6,7%)	4,2 ± 0,2 (4,8%)	2,65 ± 0,07 (2,5%)
V	265 ± 2 (0,8%)	236 ± 10 (4,2%)	521 ± 7 (1,3%)	376 ± 6 (1,6%)	169 ± 4 (2,4%)	180 ± 2 (1,1%)	273 ± 3 (1,1%)	166 ± 4 (2,4%)
W	11,1 ± 0,5 (4,5%)	7,5 ± 0,7 (9,3%)	21,9 ± 0,1 (0,5%)	11,4 ± 0,4 (3,5%)	7,8 ± 0,3 (3,9%)	(b)	(b)	6,3 ± 0,1 (1,6%)
Yb	2,10±0,01 (0,5%)	1,70 ± 0,01 (0,6%)	1,90 ± 0,01 (0,5%)	2,45 ± 0,07 (2,9%)	3,16 ± 0,06 (1,9%)	2,4 ± 0,1 (4,2%)	2,8 ± 0,3 (10,3%)	1,71 ± 0,01 (0,6%)
Zn	188,5 ± 0,7 (0,4%)	116 ± 1 (0,9%)	53,8 ± 0,6 (1,1%)	224 ± 17 (7,6%)	114 ± 3 (2,6%)	146 ± 5 (3,4%)	140 ± 4 (2,9%)	99 ± 1 (1,0%)
Zr	211±13 (6,2%)	182±18 (9,9%)	90,5±0,7 (0,8%)	(c)	200 ± 6 (3,0%)	265±14 (5,3%)	309 ± 27 (8,7%)	165 ± 5 (3,0%)

(a) concentração em %; (b) - não determinado; (c) - não detectado

**ANEXO III - VALORES OBTIDOS PARA OS DADOS MULTIELEMENTARES
NA ANÁLISE FATORIAL COM ROTACÃO VARIMAX E TÁBUA DE r**

Tabela 22. Resultados obtidos para os solos da Serra do Navio

Elemento	Fator 1 (36,3%)	Fator 2 (17,9%)	Fator 3 (13,6%)	Fator 4 (8,4%)	Fator 5 (6,5%)	Fator 6 (5,2%)	Fator 7 (3,4%)
As	-0,19061	0,09490	0,90998	0,12122	-0,03760	-0,18862	0,21661
Ba	0,22399	-0,11129	0,74836	0,19137	0,09529	-0,27574	-0,00394
Br	-0,17270	0,10490	-0,26407	-0,19295	0,54117	0,36839	-0,27710
Ce	0,96509	0,12877	0,08628	-0,11221	-0,06185	-0,04846	-0,06310
Co	-0,06815	-0,10050	0,93216	0,03735	-0,07132	0,07329	0,24973
Cr	-0,25830	0,16225	0,49178	0,58632	-0,05325	-0,37507	0,22151
Cs	-0,02291	0,00301	-0,10213	-0,00297	0,84179	-0,11549	-0,06029
Eu	0,58433	0,59768	0,22741	0,30076	0,31854	0,04647	0,15830
Fe	-0,13977	-0,27701	0,08643	0,91150	-0,04110	-0,06126	-0,14435
Hf	0,45546	0,85013	-0,07596	-0,14262	-0,04459	-0,02234	-0,10683
Hg	-0,20472	0,84404	-0,01196	-0,15114	-0,01676	-0,10924	-0,07896
La	0,95856	0,11490	-0,10866	-0,06132	0,05056	-0,07622	-0,11653
Lu	0,33656	0,68519	-0,21566	-0,37501	-0,37209	-0,05673	-0,15422
Mn	-0,05527	-0,18021	0,94955	0,02120	0,05348	-0,03545	-0,7844
Na	0,79729	-0,12335	-0,01199	-0,46370	0,29541	0,04624	-0,07791
Nd	0,90870	0,12420	-0,02614	-0,09218	-0,01304	-0,12488	0,14326
Rb	0,37983	-0,46489	0,17529	-0,00435	0,61101	-0,12641	0,15569
Sb	-0,06232	0,00322	0,90797	0,08148	-0,16983	0,06415	0,01391
Sc	-0,19092	-0,33530	0,46738	0,61621	0,02624	0,29676	0,34149
Se	0,01792	-0,12443	-0,16860	0,06816	-0,10060	0,92545	-0,02762
Sm	0,94635	0,26525	0,00833	-0,10227	-0,07338	-0,03567	-0,07271
Ta	0,79921	0,27283	-0,36050	-0,01036	0,08043	0,08190	-0,21020
Tb	0,62220	0,73026	-0,06223	-0,22876	-0,05445	0,10374	0,00977
Th	0,66520	0,10228	-0,28532	0,49848	-0,09906	-0,35978	0,03204
Ti	0,89219	0,11639	-0,02870	-0,13739	-0,13286	0,32522	-0,11342
U	-0,44531	0,60668	-0,03267	0,39362	0,43212	-0,03155	0,12338
V	-0,21561	-0,36817	0,24428	0,81001	0,02480	0,19891	0,21677
Yb	0,27626	0,93219	-0,09929	-0,12149	0,01355	-0,02928	0,02370
Zn	-0,17988	-0,07468	0,23938	0,08819	-0,07624	-0,06540	0,90188
Zr	0,51813	0,81921	-0,07632	-0,10364	-0,02306	-0,10573	0,00172

Tabela 23. Resultados obtidos para os sedimentos da Serra do Navio

Elemento	Fator1 (52,3%)	Fator 2 (26,9%)	Fator 3 (13,8%)	Fator 4 (5,6%)
Al	0,00877	0,74257	0,14291	0,64844
As	-0,21767	-0,22767	0,92776	-0,19982
Ba	0,34203	0,92025	0,06821	0,11691
Br	0,00569	0,41337	-0,08351	0,90670
Ce	0,74635	0,58022	-0,31217	-0,08828
Co	0,01397	0,95431	0,27741	0,01384
Cr	-0,31044	-0,19676	0,89833	0,22609
Eu	0,22620	0,93300	-0,07639	0,22258
Fe	-0,23928	-0,01711	0,66330	0,69334
Hf	0,94665	0,07050	-0,30254	-0,07401
Hg	-0,09332	0,41705	0,76717	0,44134
K	0,03746	0,91190	-0,18683	0,05209
La	0,73839	0,59194	-0,32040	-0,02371
Lu	0,49935	-0,26830	-0,71868	-0,38543
Mg	0,85526	0,36324	-0,32268	0,05003
Mn	0,27894	0,87018	-0,35853	0,16663
Na	0,90077	0,29382	-0,30784	-0,01406
Kb	0,33251	0,93278	0,05358	0,11649
Cb	-0,19476	-0,16797	0,95458	-0,14720
Cc	-0,16937	0,09811	0,97654	0,08906
Sc	0,91345	-0,03020	-0,28127	-0,23142
Sm	0,82383	0,46966	-0,30476	-0,08554
Tb	0,85160	0,45418	-0,19962	0,09152
Th	0,94457	0,31081	-0,01783	-0,10261
Ti	0,31046	-0,29609	-0,22349	0,25366
V	-0,21644	-0,18107	0,92311	0,24528
Zb	0,94445	-0,05223	0,05788	0,15274
Zn	-0,11002	0,09002	0,95525	0,24395
Zr	0,81002	0,41195	-0,15638	0,15211

Tabela 24. Resultados obtidos para os solos da bacia do rio Vila Nova

Elemento	Fator1 (36,2%)	Fator 2 (20,5%)	Fator 3 (16,9%)	Fator 4 (9,3%)	Fator 5 (6,5%)	Fator 6 (5,3%)	Fator 7 (3,1%)
As	-0,17700	0,95374	0,08271	0,07630	0,00435	-0,13635	0,16613
Ba	0,39554	0,89914	0,04916	-0,01226	-0,05015	-0,13070	-0,02389
Br	-0,25103	-0,22642	0,08104	-0,17978	0,58930	0,59502	-0,17068
Ce	0,94914	0,03478	0,24266	-0,14088	-0,10904	-0,07735	-0,01668
Co	-0,02079	0,96745	-0,09120	0,20088	-0,10655	0,05160	-0,02917
Cr	-0,34616	0,75522	0,24840	0,27913	-0,01024	-0,37813	0,03888
Cs	0,08118	-0,13849	0,10314	-0,01162	0,96614	0,01324	0,11635
Eu	0,55233	0,25868	0,69852	0,21463	0,25902	0,00769	0,08538
Fe	-0,16421	0,10526	-0,20431	0,86046	-0,07988	-0,23305	-0,21849
Hf	0,32489	-0,06003	0,89861	-0,24847	-0,00923	-0,03475	0,13743
Hg	-0,30177	0,00897	0,65570	-0,24216	0,11353	-0,09133	0,61091
K	-0,06508	-0,07882	0,22684	-0,14767	0,02724	-0,00807	0,93416
La	0,95191	-0,10173	0,18142	-0,16227	0,07500	-0,12124	-0,03831
Lu	0,21777	-0,22148	0,68310	-0,51122	-0,30649	-0,08668	0,05393
Mn	-0,03087	0,96402	-0,16098	0,15618	-0,09859	-0,07753	-0,05467
Mg	0,78585	-0,11076	-0,14039	0,55366	0,11184	0,05479	-0,16857
Na	0,83977	-0,06035	-0,02322	-0,39292	0,27054	0,13627	-0,17763
Nd	0,95233	0,00633	0,18637	-0,11333	0,07710	-0,18592	0,02835
Rb	0,57891	-0,02546	-0,33853	0,24656	0,66400	-0,13707	-0,13129
Sb	-0,05449	0,97175	-0,11689	0,14634	-0,07105	-0,09524	-0,03576
Sc	-0,09889	0,46124	-0,28372	0,81093	0,02434	0,14109	-0,01276
Se	0,03308	-0,23076	-0,15357	0,34848	-0,09188	0,88832	-0,00004
Sm	0,91820	0,00934	0,33722	-0,17525	-0,08122	-0,07529	0,01138
Ta	0,87826	-0,30787	0,29811	-0,15928	0,05011	0,03482	0,12052
Tb	0,54719	-0,00966	0,79039	-0,25470	-0,01974	0,07158	0,06209
Th	0,62008	-0,27523	0,31355	0,29141	-0,12376	-0,46524	-0,13395
Ti	0,88847	-0,02181	0,23162	-0,08676	-0,19009	0,29791	-0,10024
U	-0,48253	0,04672	0,51131	0,34940	0,51990	-0,13484	0,29270
V	-0,14888	0,25539	-0,28074	0,90364	-0,02961	0,10254	-0,07385
W	-0,23606	0,29069	-0,14936	-0,20184	0,07595	0,25968	0,00087
Yb	0,13836	-0,04440	0,95561	-0,14209	0,08741	-0,04655	0,10698
Zn	-0,23025	0,82899	0,03651	-0,21071	-0,00317	0,30566	-0,17886
Zr	0,38353	-0,03636	0,88874	0,55366	0,11184	-0,12012	0,04503

Tabela 25. Resultados obtidos para os sedimentos da bacia do rio Vila Nova

Elemento	Fator1 (57,2%)	Fator 2 (22,2%)	Fator 3 (12,7%)	Fator 4 (7,9%)
Al	-0,01530	0,12524	0,12470	0,98414
As	-0,47178	0,80808	-0,14317	-0,32240
Ba	0,44443	0,02728	0,81691	0,36660
Br	0,05961	-0,16357	0,20417	0,96333
Ce	0,85831	-0,36330	0,32827	-0,15347
Co	-0,11902	0,64248	0,72961	0,20179
Cr	-0,58385	0,74133	-0,29610	0,14790
Cs	-0,00998	-0,22494	0,74641	0,62624
Eu	0,38798	-0,19107	0,71662	0,54720
Fe	-0,32739	0,50318	-0,66823	0,43943
Hf	0,88996	-0,39626	0,21854	-0,05643
Hg	-0,83289	-0,37588	0,14998	-0,37752
K	0,82156	-0,26868	-0,03964	-0,50128
La	0,85870	-0,38420	0,33594	-0,04651
Lu	0,92643	-0,17982	0,26847	0,19318
Mg	0,91688	-0,37409	0,13020	0,04934
Mn	0,48294	-0,20300	0,62083	0,58321
Na	0,74079	-0,52379	0,42028	-0,01562
Nd	0,68148	-0,34522	0,63995	-0,08288
Rb	0,09724	-0,16713	0,92443	0,32869
Sb	-0,46059	0,83673	0,28715	0,07269
Sc	-0,18364	0,95240	-0,21962	0,10480
Sm	0,87836	-0,36752	0,25784	-0,16410
Tb	0,94327	-0,25157	0,17490	0,12795
Th	0,98347	-0,02606	0,04967	-0,17215
Ti	0,87937	-0,28730	-0,18518	-0,33149
U	-0,22265	0,24620	0,26392	0,90563
V	-0,17117	0,83854	-0,48953	0,16709
Yb	0,97128	-0,05334	0,01224	0,23156
Zn	-0,18558	0,97086	-0,02007	-0,15030
Zr	0,85646	-0,27755	0,35334	0,25413

Tabela 27. Tábua de r (Graner, 1966)

Grau de liberdade (n-2)	Probabilidade	
	5%	1%
1	1,00	1,00
4	0,81	0,92
5	0,75	0,87
8	0,63	0,76
11	0,55	0,68
14	0,50	0,62
30	0,35	0,45