

**DISTRIBUIÇÃO E ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE ÁREAS DE GARIMPO DE OURO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)****Cláudia Carvalhinho Windmüller\***

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

**Regis Costa Santos**

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Av. José Cândido da Silveira, 2000, 31170-000 Belo Horizonte – MG, Brasil

**Maycon Athayde**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

**Helena Eugênia Leonhardt Palmieri**

Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 17/2/06; aceito em 24/11/06; publicado na web em 2/7/07

DISTRIBUTION AND SPECIATION OF MERCURY IN SEDIMENTS FROM GOLD MINING SITES IN IRON QUADRANGLE (MINAS GERAIS). The concentration and thermodesorption speciation of mercury in sediments from four different Iron Quadrangle sites impacted by gold mining activity were determined. The mercury content of some samples was considerably high (ranging from 0.04 to 1.1  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Only  $\text{Hg}^{2+}$  was found and it was preferably distributed in the silt/clay fraction in all samples. Cluster analysis showed that mercury and manganese can be associated. The occurrence of cinnabar in this region as another mercury source was also discussed, corroborating earlier works showing the importance of natural mercury in the geochemical cycle of the metal in this region.

Keywords: mercury speciation; sediments; iron quadrangle.

**INTRODUÇÃO**

O mercúrio não é um metal essencial a qualquer processo metabólico. Entretanto, é prontamente acumulado na maioria dos organismos. Ocorre naturalmente como compostos orgânicos e inorgânicos, não só no estado sólido ou dissolvido, mas também na fase gasosa. Conseqüentemente, seu ciclo biogeoquímico tem natureza trifásica, envolvendo processos na terra, no mar e na atmosfera. A biogeoquímica do mercúrio é complexa: suas concentrações e fluxos não são somente altos, mas também muito variáveis e seu ciclo natural tem sido significativamente alterado por atividades antrópicas. O transporte a longa distância de mercúrio de origem antrópica pela atmosfera tem elevado excessivamente os níveis naturais desse elemento em muitas áreas do globo<sup>1</sup>.

O conhecimento das espécies de mercúrio presentes em um meio é de grande importância para que se avalie sua toxicidade. Os compostos organomercuriais, como metil, etil e dimetil mercúrio, são de alta toxicidade para o homem. As ligações alquil de cadeia curta são facilmente absorvidas, mal metabolizadas e têm um longo tempo de permanência no corpo<sup>2</sup>.

Nas Américas, o mercúrio foi introduzido por volta do século XVI, para amalgamação do ouro e da prata na América Espanhola<sup>3</sup>. No Brasil, seu emprego começou, provavelmente, no século XIX. A utilização do mercúrio era feita na fase final de concentração do ouro, devido às características mineralógicas dos minérios primários. Nenhum cuidado foi utilizado na época para evitar que o mercúrio se dispersasse para o meio ambiente<sup>4</sup>.

Estimulada pelo aumento do preço do ouro no mercado internacional na década de 80, a atividade garimpeira no Brasil se expandiu. Isso ocorreu principalmente em novas áreas na Amazônia,

mas essa atividade também foi retomada nas antigas regiões de extração de ouro, como no Quadrilátero Ferrífero<sup>5</sup>, onde não parecia mais se tratar de um trabalho lucrativo.

O estado de Minas Gerais é tradicionalmente caracterizado pela extração de minérios e garimpo de ouro. Este último é, até hoje, muitas vezes, predatório ao meio ambiente e prejudicial à saúde dos trabalhadores e da população exposta, devido ao uso de mercúrio.

Nesta região, trabalhos de pesquisa pioneiros<sup>5,6</sup> mostram que os sedimentos fluviais na região de Ouro Preto são altamente afetados pelos garimpos, com concentrações de até 30  $\mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio.

Amostras de sedimento e material em suspensão coletadas em cinco rios da parte leste do Quadrilátero Ferrífero apresentaram concentrações de mercúrio variando entre 0,02 e 4,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para amostras coletadas durante o verão (estação chuvosa) e entre 0,2 e 5,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para amostras coletadas durante o inverno (estação seca)<sup>7</sup>.

Estudos realizados no Ribeirão do Carmo, no município de Ouro Preto, com amostras de água e sedimentos, demonstraram a presença de mercúrio em concentrações acima dos limites toleráveis (0,1  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e, inclusive, no mesmo material<sup>8</sup>, a presença freqüente de bactérias resistentes a mercúrio.

Dados de especiação do metal nesta região são, porém, escassos. Apenas um trabalho relata medidas de metil mercúrio em peixes do Ribeirão do Carmo, no qual foram encontrados teores comparáveis ao limite máximo recomendado, de 0,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ <sup>9</sup>. Em solos e sedimentos dessa região, estudos de especiação, assim como de comportamento químico do metal (oxidação/redução, metilação), são ainda inexistentes. Tais estudos são, porém, essenciais para uma previsão do real impacto ambiental da utilização do metal na atividade garimpeira ainda muito presente na região.

Dentro desse contexto, este trabalho de pesquisa visou – além de fornecer mais dados atualizados sobre a distribuição de mercúrio na região – levantar os primeiros dados de especiação do metal

\*e-mail: claudia@zeus.qui.ufmg.br

em sedimentos de áreas impactadas pelo uso do mercúrio para extração de ouro próximo a Ouro Preto e Mariana.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Descrição dos locais de estudo, coleta e preservação das amostras

Foram definidos quatro locais de coleta: os distritos de Bandeirantes, Furquim e Monsenhor Horta, no município de Mariana e o distrito de Antônio Pereira, no município de Ouro Preto (Figura 1). Esses locais foram escolhidos segundo histórico de ocorrência atual ou antiga de garimpos de ouro com utilização de mercúrio<sup>10,11</sup>. A área estudada encontra-se na região do Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais, no entorno das cidades de Ouro Preto e Mariana; localizadas a 96 e 109 km, respectivamente, de Belo Horizonte. Apesar de, no passado, as áreas em Ouro Preto e em Monsenhor Horta já terem sido desflorestadas, elas são cercadas por abundante vegetação de matas naturais. A rede hidrográfica pertence quase totalmente à Bacia do Rio Doce, cujos principais cursos d'água correspondem aos rios Gualaxo do Sul e Gualaxo do Norte, afluentes do rio do Carmo. O ribeirão do Carmo, formado no município de Ouro Preto e que se encerra no distrito de Furquim, passa pelos distritos de Bandeirantes e Monsenhor Horta. Esse ribeirão foi historicamente palco de extração de ouro, desde o período da colônia e, ainda hoje, segundo relatos de moradores do local e evidências visíveis de ações antrópicas, apresenta atividade garimpeira. No distrito de Antônio Pereira, a atividade garimpeira está concentrada no córrego Água Suja, que flui para o norte, encontrando-se com o rio Gualaxo do Norte<sup>7</sup>.

Entre esses locais, apenas em Antônio Pereira encontrava-se um garimpo legalizado, sendo todos os outros garimpos clandestinos. Nesse local, observou-se um impacto ambiental visualmente maior que nos demais; apresentando o leito do rio muitas alterações causadas pelas atividades de desmonte e lavagem dos sedimentos. Havia um grande buraco, em redor do qual pilhas de rejeito encontravam-se depositadas, além de máquinas utilizadas para dragagem, uma calha concentradora e muitos homens trabalhando. Nesse local foram coletadas as amostras de 10 a 18, escolhendo-se pontos nas pilhas de rejeito, na saída da calha concentradora e em um ponto onde se acumulava água da saída da calha. Coletou-se ali a única amostra de solo (número 18), com a intenção de compará-la às demais (Tabela 1).

Em Monsenhor Horta, foram coletadas as amostras de 1 a 9 (Tabela 1). Foram escolhidos pontos próximos a uma ponte (números 1 e 2); em uma praia formada na margem do rio (números 3

e 4); em um barranco próximo a essa praia (números 7 e 8); na margem do rio, em um local visivelmente utilizado em garimpagem (números 5 e 6) e bem próximo a esses pontos, onde havia dois garimpeiros trabalhando, usando uma pequena calha concentradora, sem equipamentos para dragagem (número 9).

Em Furquim, não foi observada a presença de garimpeiros, mas foi encontrado, em um local à margem do rio, todo o equipamento utilizado, aparentemente recentemente, para dragagem e instalação de uma calha. Nesse local, foram coletadas as amostras de 21 a 25. A amostra 20, em um ponto de acúmulo de sedimento da margem do rio e a amostra 19, próxima a uma descarga de esgoto.

Em Bandeirantes, podiam-se observar grandes alterações no leito do rio, porém não havia indícios de garimpagem recente. Segundo informações de uma moradora local, essa é uma grande área abandonada na margem do rio onde funcionava um garimpo com várias dragas. Nesse local foram coletadas as amostras de 26 a 30, escolhendo-se três pontos em locais de acúmulo de sedimentos pela água (26, 28 e 29), um ponto em uma pilha de rejeitos (27) e outro em um local visivelmente utilizado como corredor de lavagem de sedimentos (30).

Portanto, foram coletadas 29 amostras de sedimentos, a maioria artificializada pela mineração, e uma amostra de solo em Antônio Pereira que seria usada como parâmetro de comparação para aquela área.

A maioria das amostras foi coletada a uma profundidade que variava de 15 a 20 cm da superfície, utilizando-se uma pá (exceto a amostra 7, coletada a cerca de 50–60 cm abaixo da superfície de um barranco na margem do rio). A essa profundidade, a amostra parecia visualmente diferente da superfície. A Tabela 1 mostra os pontos de coleta, algumas características da amostragem e as localizações determinadas por GPS (Global Position).

As amostras foram colocadas em sacos plásticos de boa vedação, rotuladas e encerradas em uma caixa de isopor com gelo até chegarem ao laboratório, onde foram mantidas sob resfriamento em geladeira até que os testes de umidade total e pH fossem realizados. Depois, foram secas a temperatura ambiente, destorroadas e passadas em uma peneira de 2,0 mm.

### Caracterização física e química das amostras

O teor de umidade, o pH, o teor de matéria orgânica e a granulometria das amostras foram determinados de acordo com EMBRAPA<sup>12</sup>.

Ferro, manganês e alumínio foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X, em espectrômetro Rigaku modelo 3134. A 1 g de amostra, moído em moinho Herzog a 350 #

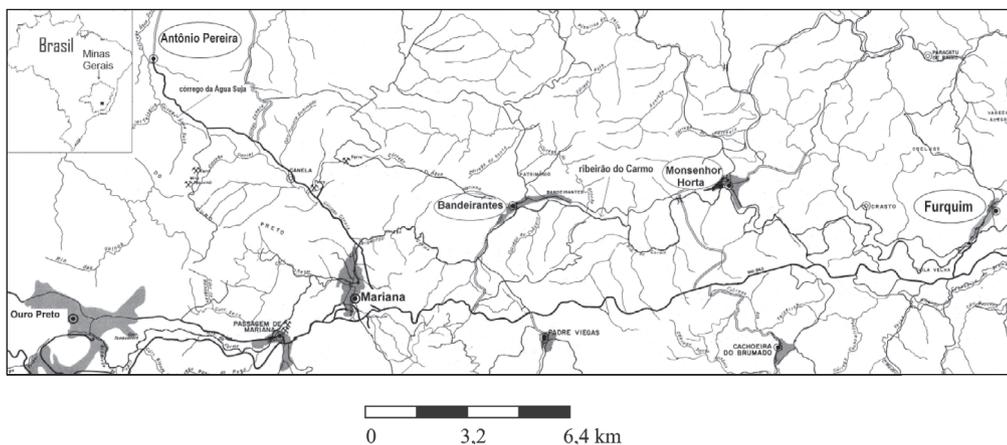


Figura 1. Mapa das áreas de amostragem

**Tabela 1.** Localização dos pontos de amostragem e características locais

| Local           | Amostra | Coordenada GPS              | Características do local                        |
|-----------------|---------|-----------------------------|---|
| Monsenhor Horta | 1       | S 20°20'59,8" W 43°18'37,8" | Leito maior (ao lado da ponte)                  |
|                 | 2       | S 20°20'59,8" W 43°18'37,8" | Leito menor (ao lado da ponte)                  |
|                 | 3       | S 20°20'59,7" W 43°18'38,6" | Terraço (ao lado da ponte)                      |
|                 | 4       | S 20°20'59,2" W 43°18'36,7" | Leito menor (profundidade maior que o ponto 2)  |
|                 | 5       | S 20°20'57,7" W 43°18'31,5" | Área de garimpo abandonada (praia)              |
|                 | 6       | S 20°20'57,7" W 43°18'31,5" | Área de garimpo abandonada (margem do rio)      |
|                 | 7       | S 20°20'57,7" W 43°18'31,5" | Barranco da margem (profundidade ~60 cm)        |
|                 | 8       | S 20°20'57,7" W 43°18'31,5" | Barranco da margem (profundidade ~10 cm)        |
|                 | 9       | S 20°20'50,8" W 43°18'20,4" | Área de garimpagem ativa                        |
| Antônio Pereira | 10      | S 20°17'42,4" W 43°28'59,2" | Redondezas do buraco de desmonte                |
|                 | 11      | S 20°17'41" W 43°28'59"     | Redondezas do buraco de desmonte                |
|                 | 12      | S 20°17'41" W 43°28'59"     | Superfície do ponto de coleta 11                |
|                 | 13      | S 20°17'39,5" W 43°28'53,8" | Pilha de rejeito                                |
|                 | 14      | S 20°17'39,5" W 43°28'53,8" | Saída da calha concentradora                    |
|                 | 15      | S 20°17'39,5" W 43°28'53,8" | Ponto da acumulo de água da calha concentradora |
|                 | 16      | S 20°17'32,6" W 43°28'42,7" | Buraco do desmonte                              |
|                 | 17      | S 20°17'32,6" W 43°28'42,7" | Redondezas do buraco de desmonte                |
|                 | 18      | NR                          | Barranco alto ~150 m garimpo                    |
| Furquim         | 19      | S 20°21'28,2" W 43°12'20,2" | Margem do ribeirão (descarga de esgoto)         |
|                 | 20      | NR                          | Margem do ribeirão, frente para uma draga       |
|                 | 21      | S 20°21'32,3" W 43°12'10,8" | Garimpo desativado (saída da calha)             |
|                 | 22      | S 20°21'32,3" W 43°12'10,8" | Garimpo desativado (saída da calha)             |
|                 | 23      | S 20°21'32,3" W 43°12'10,8" | Garimpo recentemente desativado                 |
|                 | 24      | S 20°21'32,3" W 43°12'10,8" | Garimpo recentemente desativado                 |
|                 | 25      | S 20°21'32,3" W 43°12'10,8" | Garimpo recentemente desativado                 |
| Bandeirantes    | 26      | S 20°21'6,4" W 43°20'58,6"  | Margem água                                     |
|                 | 27      | S 20°21'5,7" W 43°20'58,3"  | Pilha de rejeitos                               |
|                 | 28      | S 20°21'5,3" W 43°20'58,3"  | Margem d'água                                   |
|                 | 29      | S 20°21'6,1" W 43°20'58,4"  | Margem d'água                                   |
|                 | 30      | S 20°21'7,9" W 43°20'59,3"  | Corredor de lavagem                             |

foram adicionados aproximadamente 7 g de ácido bórico, prensados em pastilhas e, posteriormente, analisados.

As determinações de mercúrio total foram feitas usando-se um sistema de geração de vapor frio acoplado a espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin Elmer FIMS 400). As amostras foram processadas usando-se um procedimento adaptado da EPA<sup>13</sup>, que consiste na adição de 1,0 mL de água MilliQ® e 2,50 mL de uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico concentrados (com teor máximo de 0,0000005% em Hg) (3:7) a aproximadamente 200 mg de amostra. Essas amostras foram, posteriormente, aquecidas a 75 °C por 4 h. Após essa etapa, adicionaram-se 4,00 mL de solução aquosa de permanganato de potássio a 5% (m/v) e 2,00 mL de solução aquosa de persulfato de potássio a 5% (m/v), voltando-se as amostras para a estufa, onde permaneceram por uma noite a 75 °C. Um excesso de permanganato foi eliminado pela adição de 1 mL de hidroxilamina a 20% (m/v) e o volume final ajustado para 50,00 mL. Centrifugou-se uma alíquota por 10 min (2000 rpm) e usou-se o sobrenadante na leitura do CVAAS. As curvas de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão certificada de 1000 µg/mL de Hg da Merck (1,0 a 5,0 ng mL<sup>-1</sup>), sendo os padrões medidos nas mesmas condições das amostras. Brancos também foram analisados. As amostras foram analisadas pelo menos em duplicata (n=2) e foram analisados dois materiais de referência (n=6): (A) GBW 07305, sedimento de córrego produzido pelo China National Analysis Center que apresenta valor certificado de 0,10 ± 0,02 µg g<sup>-1</sup>; (B) CRM 320, sedimento de rio produzido pelo BCR Community Bureau of Reference que apresenta valor certificado de 1,03 ± 0,13 µg g<sup>-1</sup>.

A especiação de mercúrio foi realizada através da técnica TDAAS (termodesorção acoplada à absorção atômica), conforme descrição em trabalhos anteriores<sup>14-16</sup>, que consiste de um forno acoplado a um espectrofotômetro de absorção atômica (Analítica,

modelo GBC 932 AA). A taxa de aquecimento foi de 33 °C min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio de 200 mL min<sup>-1</sup>. Utilizou-se lâmpada de deutério como corretor de fundo. As massas das amostras variaram de 1,5 a 3,0 g e foram analisadas pelo menos em duplicata. Com o sinal do aparelho foram feitos gráficos de absorbância em função de temperatura, chamados termogramas.

Os dados foram analisados usando-se o software STATISTICA, versão 6.0, para estudos de correlação de Pearson. Foi feita análise de agrupamento em cluster e de componentes principais utilizando-se o software MINITAB versão 14. Para a análise multivariada foi utilizado o autoescalamento dos dados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das amostras e quantificação de mercúrio

Os resultados dos testes para caracterização físico-química e de mercúrio total das amostras estão descritos na Tabela 2. Os valores obtidos para as análises de materiais de referência foram: GBW 07305 - valor certificado 0,10 ± 0,02 µg g<sup>-1</sup> e valor obtido 0,10 ± 0,01 µg g<sup>-1</sup> e CRM 320 - valor certificado 1,03 ± 0,13 µg g<sup>-1</sup> e valor obtido 1,03 ± 0,07 µg g<sup>-1</sup>. A precisão dos resultados esteve dentro do esperado, com desvios padrões relativos de no máximo 20%.

A concentração de mercúrio total das amostras variou de 0,04 a 1,1 µg g<sup>-1</sup>. Segundo o relatório de trabalho de pesquisa realizado pelo CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), em 1998<sup>8</sup>, amostras de sedimentos de áreas de garimpo próximas aos distritos de Monsenhor Horta, Bandeirantes e Furquim alcançaram uma concentração de mercúrio de até 9,1 µg g<sup>-1</sup>. Segundo esse mesmo relatório, nas amostras de solo coletadas, as concentrações foram de no máximo 1,2 µg g<sup>-1</sup>. Um estudo da determinação de me-

tais pesados no ribeirão do Carmo<sup>11</sup>, em matrizes de solo e sedimentos, mostrou uma concentração média máxima de  $1,8 \mu\text{g g}^{-1}$  de Hg. Buscher<sup>7</sup>, em 1992, relatou concentrações de  $0,09$  a  $22,6 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio em sedimentos coletados no córrego Água Suja (que passa pelo distrito de Antônio Pereira).

Embora os valores aqui encontrados não tenham sido tão altos quanto citaram alguns desses autores, pode-se observar pela Figura 2, que tais valores indicam a utilização de mercúrio na atividade garimpeira. Na área em que foram coletadas amostras do único garimpo legalizado (Antônio Pereira), o local mais impactado de todos, foram encontradas as maiores concentrações do elemento, as amostras 12 e 17, ambas com  $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$  de mercúrio e a amostra 16, com  $0,82 \mu\text{g g}^{-1}$ . No distrito de Monsenhor Horta, havia garimpeiros trabalhando. Observou-se ser esse o segundo local com maiores concentrações. Em Furquim, havia indícios de garimpagem recente e Bandeirantes era um garimpo desativado há anos. Neste último, foram encontradas as menores concentrações. Ou seja, a seqüência esperada para aumento das concentrações de mercúrio foi a obtida.

Como não existe um valor de background regional, nem de solos nem de sedimentos, não foi possível realizar uma comparação entre os valores encontrados e os teores naturais dessa região. Porém, vale citar que, em outras regiões brasileiras, foram encontradas faixas de concentrações de mercúrio em solos de  $91$ - $320 \mu\text{g g}^{-1}$  na Bacia do Rio Negro<sup>17</sup>,  $50$ - $210 \mu\text{g g}^{-1}$  na Bacia do Rio Tapajós<sup>18</sup>,  $50$ - $197 \mu\text{g g}^{-1}$  na Bacia do Rio Piracicaba<sup>19</sup> e  $343$ - $346 \mu\text{g g}^{-1}$  na Bacia do Rio Madeira<sup>20</sup>.

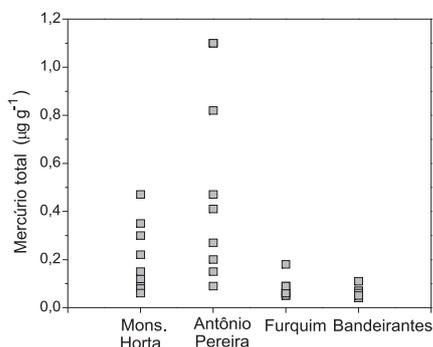


Figura 2. Distribuição das concentrações de mercúrio total por local de coleta

A umidade das amostras variou em uma faixa muito ampla (4 – 82%), pois algumas foram coletadas na margem do rio e outras, na saída das dragas do garimpo, estando, portanto, muito úmidas. Quanto à classificação textural, as amostras se apresentaram ora arenosas ora de textura média (classificação entre areia, silte e argila), sendo a amostra 6 a única exceção (siltosa).

Em relação ao pH, observa-se que o mesmo é fracamente alcalino quando se toma a média do pH em água, que é de 7,45. Os valores de pH relativamente altos podem ser atribuídos à presença do mineral dolomita, bastante comum à geologia do local<sup>21</sup>. O valor de  $\Delta\text{pH}$  negativo (média de 1,22), obtido em praticamente todas as amostras, mostra que as mesmas têm predominância de cargas negativas, adsorvendo maior quantidade de cátions que de ânions<sup>22</sup>.

A quantidade de matéria orgânica das amostras foi, em geral, baixa, exceto para as amostras de Monsenhor Horta, que apresentaram uma média de  $4,26 \text{ g kg}^{-1}$  e uma faixa de  $0$ - $18,55 \text{ g kg}^{-1}$ . Essa observação condiz com o esperado, uma vez que o teor de matéria orgânica está intimamente relacionado com a granulometria. Neste caso, os baixos teores de matéria orgânica podem se justificar pela maior quantidade de amostras com textura arenosa, já que frações mais grosseiras não se complexam com a matéria orgânica, a exemplo dos complexos argilo-húmicos. Uma outra explicação para os baixos teores de matéria orgânica é que esse material coletado é, em grande parte, proveniente do proces-

so de lavagem do solo/sedimento que é realizado no processo de garimpagem. Nessa etapa é feita uma escavação do leito do rio que, através de uma bomba, é drenado para as camas de decantação. Nesse processo, a argila e muita matéria orgânica são arrastadas para o leito do rio.

### Análise estatística dos dados

Os dados obtidos por correlação de Pearson ( $P < 0,05$  e  $N = 30$ ) mostraram uma correlação positiva e significativa de mercúrio com umidade ( $r = 0,52$ ), silte ( $r = 0,60$ ) e argila ( $r = 0,45$ ). As correlações observadas entre silte e argila ( $r = 0,91$ ) e ambas com umidade ( $r = 0,70$  e  $r = 0,52$ , respectivamente) indicam a afinidade, também esperada, das partículas menores com a água. Portanto, essas correlações parecem ser decorrentes da afinidade entre partículas finas e água e da afinidade entre partículas finas e mercúrio. Observou-se também uma correlação significativa, embora não muito alta, de mercúrio total com alumínio ( $r = 0,46$ ) e nenhuma correlação com ferro e manganês.

A correlação de Pearson para as amostras separadas por área mostrou em geral correlações muito parecidas com as obtidas para todas as amostras. A correlação de mercúrio com matéria orgânica nos locais onde os teores são maiores, como Monsenhor Horta e Furquim, mostraram-se mais significativas ( $r = 0,57$  e  $r = 0,96$ , respectivamente).

A análise de cluster separou as amostras estudadas primeiramente em dois grandes grupos (Figura 3a, grupos 1 e 2), de acordo com a textura das mesmas. O grupo 1 representa as amostras arenosas de todos os locais estudados e o grupo 2, as amostras de textura média e siltosa. Os pequenos subgrupos refletem claramente a procedência das amostras, ficando juntas as de mesmo local. As amostras de Antônio Pereira distinguem-se das demais, tanto no grupo das arenosas (amostras 10, 11, 13, 14 e 15) como no grupo das de textura média (amostras 12, 16 e 17). O gráfico dos escores de PC1 versus PC2 (Figura 4) confirma esses agrupamentos. A importância da granulometria é também mostrada nos valores dos pesos das variáveis na primeira componente principal obtida na análise de componentes principais: 0,400 para silte (maior valor entre todas as variáveis) e 0,376 para argila (terceiro maior valor entre todas as variáveis).

Os teores de mercúrio e manganês também se mostraram importantes no agrupamento das amostras. Ficando claro, por exemplo, pelo agrupamento das amostras 12, 16 e 17, que são essas as que apresentaram os maiores valores, e que se apresentam discrepantes dos apresentados nas demais amostras. Isso também é evidenciado pelo grande peso que essas variáveis apresentaram na segunda componente principal ( $-0,486$  e  $-0,513$ , respectivamente). Embora essas duas variáveis não tenham apresentado correlação de Pearson, fica claro, pelas análises de PCA e HCA, que existe uma dependência entre elas. A análise de cluster de variáveis também confirmou isso (Figura 3b). Maiores estudos seriam necessários para explicar tal dependência. Existe na literatura trabalho<sup>23</sup> que relata a existência de minerais de manganês, com importantes conteúdos de mercúrio, tálio, bário e estrôncio, no Quadrilátero Ferrífero, porém, nesse caso, os resultados de mercúrio total parecem ser muito altos para serem somente oriundos desses minerais.

### Especiação de mercúrio por TDAAS

Estudos anteriores, com um sistema de termodessorção acoplado a um espectrômetro de absorção atômica, mostraram que diferentes espécies de mercúrio são liberadas da matriz, por aquecimento, a diferentes faixas de temperatura<sup>14-16,24-27</sup>. Nas mesmas condições

Tabela 2. Características físicas e químicas das amostras e concentrações de mercúrio total

| local                  | amostra | Hg total<br>( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Umidade<br>(%)   |      | pH               |       | $\Delta\text{pH}$ | MO<br>( $\text{g kg}^{-1}$ ) | Granulometria (%) |           |      | Classificação<br>granulométrica |          |           | Elemento (%) |        |    |
|------------------------|---------|--------------------------------------|------------------|------|------------------|-------|-------------------|------------------------------|-------------------|-----------|------|---------------------------------|----------|-----------|--------------|--------|----|
|                        |         |                                      | H <sub>2</sub> O | KCl  | H <sub>2</sub> O | KCl   |                   |                              | Areia g*          | Areia f** | Silt | argila                          | Areia g* | Areia f** | Silt         | argila | Al |
| <b>Monsenhor Horta</b> | 1       | 0,09 ± 0,02                          | 14,55            | 7,20 | 6,49             | -0,71 | 3,57              | 36,7                         | 49,7              | 13,4      | 0,2  | Arenosa                         | 4,00     | 17,0      | <LD          |        |    |
|                        | 2       | 0,08 ± 0,02                          | 11,00            | 7,52 | 6,64             | -0,88 | 2,60              | 50,4                         | 42,0              | 7,4       | 0,1  | Arenosa                         | 3,14     | 16,1      | <LD          |        |    |
|                        | 3       | 0,12 ± 0,01                          | 28,70            | 7,12 | 6,48             | -0,64 | 7,10              | 2,7                          | 68,8              | 28,3      | 0,2  | Textura média                   | 8,22     | 10,2      | <LD          |        |    |
|                        | 4       | 0,47 ± 0,05                          | 59,60            | 7,75 | 6,93             | -0,82 | 8,66              | 9,3                          | 51,0              | 39,4      | 0,3  | Textura média                   | 8,50     | 11,4      | <LD          |        |    |
|                        | 5       | 0,22 ± 0,02                          | 41,46            | 7,30 | 6,27             | -1,03 | 12,30             | 34,1                         | 18,6              | 46,6      | 0,6  | Textura média                   | 10,50    | 12,5      | <LD          |        |    |
|                        | 6       | 0,35 ± 0,04                          | 73,84            | 7,14 | 6,03             | -1,11 | 12,58             | 1,8                          | 10,6              | 86,7      | 0,9  | Siltosa                         | 11,60    | 12,5      | <LD          |        |    |
|                        | 7       | 0,30 ± 0,03                          | 34,04            | 5,75 | 5,77             | 0,02  | 18,55             | 16,6                         | 37,1              | 45,6      | 0,7  | Textura média                   | 8,50     | 12,6      | 0,25         |        |    |
|                        | 8       | 0,15 ± 0,02                          | 30,91            | 5,85 | 5,54             | -0,31 | 14,30             | 32,4                         | 35,7              | 31,5      | 0,5  | Textura média                   | 6,30     | 12,5      | 0,15         |        |    |
|                        | 9       | 0,06 ± 0,01                          | 23,74            | 6,95 | 6,40             | -0,55 | 1,86              | 40,0                         | 51,2              | 8,6       | 0,2  | Arenosa                         | 3,40     | 12,7      | 0,30         |        |    |
|                        | 10      | 0,27 ± 0,03                          | 21,82            | 7,51 | 6,45             | -1,06 | <0,01             | 45,8                         | 46,9              | 7,2       | 0,1  | Arenosa                         | 1,00     | 21,0      | 0,55         |        |    |
| <b>Antônio Pereira</b> | 11      | 0,20 ± 0,02                          | 22,36            | 7,72 | 6,58             | -1,14 | 0,77              | 59,6                         | 39,1              | 1,1       | 0,2  | Arenosa                         | 0,60     | 32,7      | 0,50         |        |    |
|                        | 12      | 1,1 ± 0,1                            | 82,67            | 7,48 | 6,50             | -0,98 | 1,16              | 10,4                         | 20,1              | 68,8      | 0,7  | Textura média                   | 5,70     | 18,9      | 2,30         |        |    |
|                        | 13      | 0,41 ± 0,04                          | 8,54             | 7,85 | 6,96             | -0,89 | 0,26              | 58,4                         | 34,9              | 6,4       | 0,2  | Arenosa                         | 1,60     | 20,1      | 0,90         |        |    |
|                        | 14      | 0,15 ± 0,02                          | 23,17            | 8,06 | 6,69             | -1,37 | 1,22              | 60,9                         | 37,3              | 1,6       | 0,1  | Arenosa                         | 1,00     | 26,6      | 0,40         |        |    |
|                        | 15      | 0,47 ± 0,05                          | 25,51            | 7,87 | 6,78             | -1,09 | 0,95              | 59,0                         | 33,5              | 7,4       | 0,2  | Arenosa                         | 1,40     | 20,9      | 0,85         |        |    |
|                        | 16      | 0,82 ± 0,08                          | 50,43            | 7,77 | 6,62             | -1,15 | 1,77              | 34,1                         | 33,9              | 31,6      | 0,3  | Textura média                   | 3,60     | 16,3      | 1,60         |        |    |
|                        | 17      | 1,1 ± 0,1                            | 27,14            | 7,87 | 6,64             | -1,23 | 2,48              | 28,1                         | 13,4              | 58,0      | 0,5  | Textura média                   | 4,30     | 21,6      | 2,10         |        |    |
|                        | 18      | 0,09 ± 0,02                          | 12,46            | 6,28 | 4,62             | -1,66 | 2,71              | 23,9                         | 26,1              | 49,3      | 0,7  | Textura média                   | 7,00     | 19,5      | 0,05         |        |    |
|                        | 19      | 0,18 ± 0,02                          | 60,32            | 7,30 | 6,28             | -1,02 | 7,53              | 5,4                          | 59,9              | 34,5      | 0,2  | Textura média                   | 10,10    | 10,4      | 0,30         |        |    |
|                        | 20      | 0,05 ± 0,01                          | 34,76            | 7,62 | 6,29             | -1,33 | 1,74              | 14,9                         | 72,9              | 12,1      | 0,2  | Arenosa                         | 2,50     | 16,2      | 0,10         |        |    |
| <b>Furquim</b>         | 21      | 0,09 ± 0,02                          | 24,51            | 7,33 | 6,22             | -1,11 | 3,45              | 45,6                         | 48,7              | 5,6       | 0,2  | Arenosa                         | 3,10     | 16,3      | 0,15         |        |    |
|                        | 22      | 0,06 ± 0,01                          | 30,12            | 7,79 | 6,18             | -1,61 | 2,50              | 61,5                         | 36,5              | 1,8       | 0,2  | Arenosa                         | 2,30     | 18,6      | 0,10         |        |    |
|                        | 23      | 0,05 ± 0,01                          | 24,10            | 7,73 | 6,22             | -1,51 | 1,74              | 27,5                         | 67,3              | 5,1       | 0,1  | Arenosa                         | 3,00     | 11,8      | 0,12         |        |    |
|                        | 24      | 0,06 ± 0,01                          | 22,51            | 7,76 | 6,20             | -1,56 | 3,40              | 24,5                         | 65,4              | 10,0      | 0,2  | Arenosa                         | 3,70     | 13,8      | 0,16         |        |    |
|                        | 25      | 0,09 ± 0,02                          | 19,20            | 7,94 | 6,20             | -1,74 | 4,60              | 34,9                         | 59,0              | 6,1       | 0,1  | Arenosa                         | 3,75     | 15,6      | 0,15         |        |    |
|                        | 26      | 0,11 ± 0,01                          | 26,11            | 7,71 | 6,10             | -1,61 | 2,57              | 37,7                         | 54,4              | 7,7       | 0,2  | Arenosa                         | 2,50     | 13,5      | 0,08         |        |    |
|                        | 27      | 0,04 ± 0,01                          | 4,48             | 7,97 | 5,85             | -2,12 | 2,22              | 59,7                         | 35,5              | 4,6       | 0,2  | Arenosa                         | 1,70     | 24,4      | 0,06         |        |    |
|                        | 28      | 0,07 ± 0,01                          | 31,60            | 7,86 | 5,90             | -1,96 | 1,98              | 44,0                         | 50,0              | 5,9       | 0,0  | Arenosa                         | 2,75     | 10,6      | 0,08         |        |    |
|                        | 29      | 0,06 ± 0,01                          | 28,26            | 7,80 | 5,65             | -2,15 | 1,43              | 61,0                         | 35,6              | 3,3       | 0,2  | Arenosa                         | 2,10     | 10,9      | 0,08         |        |    |
|                        | 30      | 0,05 ± 0,01                          | 29,52            | 7,85 | 5,73             | -2,12 | 1,72              | 51,9                         | 43,8              | 4,2       | 0,1  | Arenosa                         | 2,00     | 14,1      | 0,07         |        |    |
| <b>Sr(%)***</b>        |         |                                      |                  |      |                  |       |                   |                              |                   |           | 6    | 11                              | 2        | 1         | 2            |        |    |

\*f = fina; \*\*g = grossa; \*\*\*Sr = média dos desvios padrões

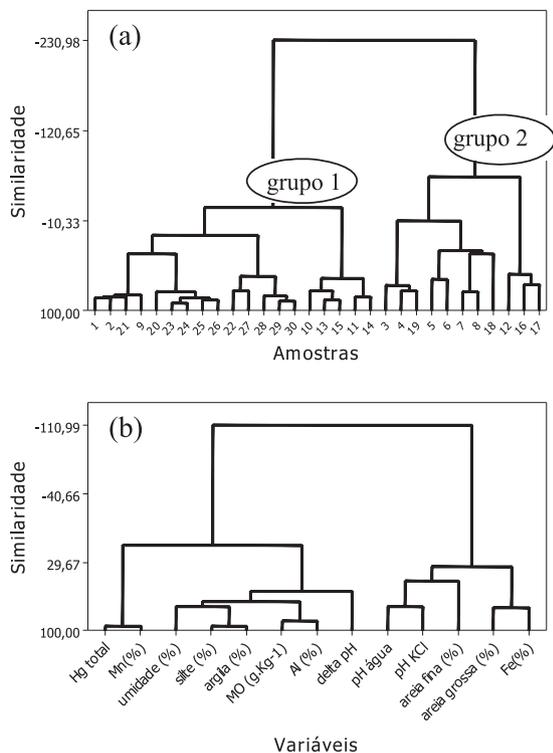


Figura 3. Dendrograma de amostras (a) e de variáveis (b)

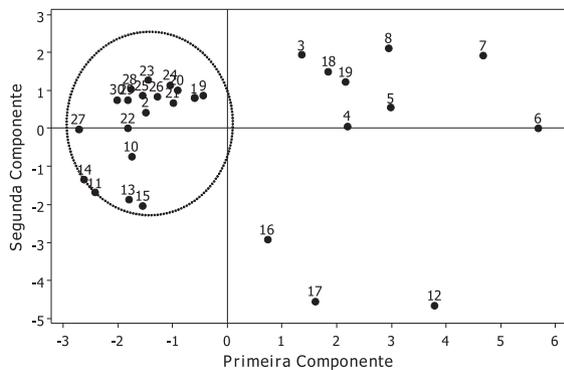


Figura 4. Gráfico de escores de PC1 vs. PC2

operacionais deste trabalho<sup>15</sup>, sabe-se que o mercúrio elementar ( $Hg^0$ ) é liberado a partir da temperatura ambiente até 180 °C, com temperatura correspondente ao máximo de absorvância em 150 °C. O íon  $Hg_2^{2+}$  é liberado um pouco depois, de 180 até aproximadamente 240 °C, sendo um sinal mais fino que os das ligações de  $Hg^{2+}$ , as quais são termodessorvidas a temperaturas mais altas, acima de 200 °C.

A Figura 5 mostra termogramas representativos de todas as amostras analisadas, provenientes dos diferentes locais de amostragem. Com exceção dos sinais finos observados nos termogramas da primeira amostra de Antônio Pereira e na amostra de Furquim, os sinais obtidos nos termogramas apresentaram boa repetibilidade. Dessas amostras foram feitos vários termogramas e esse sinal fino em alguns deles não apareceu, como no caso do segundo termograma de Antônio Pereira, retratado na Figura 5.

Pelas faixas de temperatura observadas, fica claro que só o  $Hg^{2+}$  foi encontrado em todas as amostras de todos os pontos de coleta, ainda que a fonte de mercúrio antrópico seja  $Hg^0$ . A ocorrência de oxidação de  $Hg(0)$  em solos e/ou sedimentos já foi relatada em trabalhos anteriores<sup>14,28,29</sup>. Inclusive sedimentos oriundos de garimpos de ouro, coletados em pilhas de rejeito, na cidade de Poconé (Mato Grosso) mostraram presença apenas de  $Hg^{2+}$ <sup>14</sup>. Estudos cinéticos de

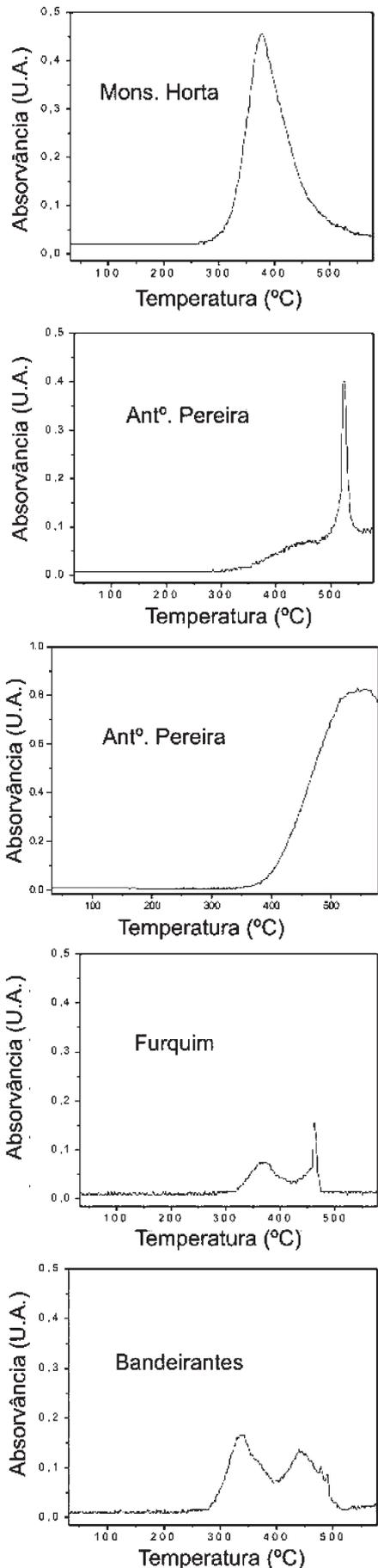


Figura 5. Exemplos de termogramas de cada local de amostragem

oxidação e redução de mercúrio em solos amazônicos de áreas não impactadas por garimpos de ouro mostraram que um dos processos (oxidação ou redução) pode prevalecer sobre o outro, o que, no caso daqueles solos, por exemplo, pode resultar em um acúmulo de  $Hg^{2+}$ , principalmente ligado à matéria orgânica<sup>28</sup>. Não há ainda estudos que tenham identificado o(s) possível(is) agente(s) oxidante(s).

Dentre todos os termogramas, observou-se, no geral, três diferentes agrupamentos, de acordo com faixas de temperatura de dessorção: menor que 400 °C, muito maior que 400 °C e em torno de 400 °C. Observa-se nos termogramas a presença de picos de absorção largos, com exceção das primeiras amostras (Antônio Pereira e de Furquim) apresentadas na Figura 5, que apresentaram picos finos. Algumas amostras apresentaram ombros ao lado do pico principal, indicando a presença de mais de um tipo de ligação de Hg na matriz. Esse tipo de perfil já foi observado em outros trabalhos<sup>15,26</sup> e foi atribuído a complexos organominerais.

Os termogramas de amostras de Antônio Pereira, Figura 5, exemplificam os demais obtidos nessa mesma área. Eles diferenciam-se das demais áreas por apresentarem sinais de saída de mercúrio a temperaturas mais altas. Como a análise estatística mostrou, muito possivelmente, nesse local, além da possibilidade maior de ocorrência de mercúrio antrópico, também a ocorrência de mercúrio natural, advindo de minerais contendo o mesmo, é uma hipótese a ser considerada, o que poderia explicar a presença desse sinal de mercúrio a temperaturas maiores e distintas das demais. Vale ressaltar que as amostras desse local apresentam teores muito baixos de matéria orgânica. Por isso esse sinal obtido por termodesorção não se refere à ligação do metal com a mesma.

Picos finos de absorbância, como os visualizados nos termogramas da primeira amostra de Antônio Pereira e de Furquim (Figura 5), já foram observados em amostras provenientes da Estação Ecológica do Tripuí<sup>27</sup> e em uma amostra de Ribeirão do Carmo<sup>10</sup>. Esse perfil de pico fino mostra-se muito semelhante ao de uma amostra de cinábrio ( $HgS$ ), proveniente da própria área de Tripuí<sup>27</sup>. Ele também poderia ser atribuído a algum mineral contendo a ligação Hg-S, cuja ocorrência pode estar associada à ocorrência de ouro. Neste último caso, a arsenopirita ( $FeAsS$ ) é um exemplo<sup>30</sup>. Segundo Alloway<sup>31</sup>, o principal mineral de mercúrio é o cinábrio, porém ele também ocorre na crosta terrestre como complexos de sulfeto com Zn, Fe e outros metais. O mineral livingstonita ( $HgSb_4S_7$ ) é um exemplo<sup>30</sup>.

## CONCLUSÕES

Diferenças em localização geográfica e granulometria de sedimentos do Quadrilátero Ferrífero influenciam no conteúdo e tipo de ligação de mercúrio natural e/ou antrópico. Os teores de mercúrio encontrados nos quatro pontos de coleta, embora em alguns casos sejam consideravelmente altos ( $1,1 \mu g g^{-1}$ ), são, em geral, menores que teores já encontrados em trabalhos anteriores (de até  $22 \mu g g^{-1}$ ). Isso pode ser um reflexo do declínio da atividade garimpeira, devido ao esgotamento de minérios de fácil exploração e também a um maior rigor de controle de funcionamento de garimpos na região estudada.

A ordem decrescente dos teores de mercúrio encontrados nas áreas estudadas foi: Antônio Pereira, Monsenhor Horta, Furquim e Bandeirantes. Essa seqüência vai ao encontro do esperado, pelo que foi visto nos locais de amostragem quando da coleta de amostras; em Antônio Pereira um garimpo de grande porte estava em plena atividade durante a coleta. Nesse local, a ocorrência de mercúrio natural, advindo de óxidos de manganês, também deve ser considerada, uma vez que a análise por termodesorção mostrou uma ligação do mercúrio na matriz diferente das ligações nas demais áreas e a análise estatística mostrou um agrupamento das amostras com maior

teor de mercúrio e manganês, que são desse mesmo local.

Todo o mercúrio encontrado nas amostras está na forma de  $Hg^{2+}$ , o qual se encontra preferencialmente na fração silte/argila de todas as áreas estudadas. A presença de cinábrio, já relatada em trabalhos anteriores nas regiões de Tripuí e de Ribeirão do Carmo, ou de algum mineral contendo Hg-S como outra fonte de mercúrio, foi evidenciada por picos finos nos registros de termodesorção, indicando a importância da contribuição de mercúrio natural no ciclo geoquímico do metal na região.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Sigel, A.; Sigel, H.; *Metal Ions in Biological Systems: Mercury and its Effects on Environment and Biology*, Marcel Dekker: New York, 1997.
2. Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 593.
3. Lacerda, L. D.; Salomons, W.; *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb*, Springer Verlag: Berlin, 1998, p. 232.
4. Lacerda, L. D.; Pfeiffer, W. C.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 155.
5. Buscher, D. P.; *Dissertação de Mestrado*, Colorado School Mines, Estados Unidos, 1992.
6. Buscher, D.; Roeser, R.; *Geowiss. Lateinam. Koll. Abstr.*, Muenster, 1992.
7. Zeferino, J.; Heitzmann Jr., J. F.; Tobschall, H. J.; Roeser, H.; *Zbl. Geol. Palaont.* **1997**, Teil I, H. 3-6, 847.
8. Cursino, L.; Oberdá, S. M.; Cecílio, R. V.; Moreira, R. M.; Chartone-Souza, E.; Nascimento, A. M. A.; *Hydrobiologia* **1999**, *394*, 5.
9. Palmieri, H. E. L.; Leonel, L. V.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 466.
10. CDTN; *Pesquisa da Contaminação por Mercúrio em Garimpo do Estado de Minas Gerais, seu Impacto na Saúde e no Meio Ambiente*, Relatório Técnico Final, Belo Horizonte, 1998.
11. Cecílio, R. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1998.
12. EMBRAPA; *Manual de Métodos de Análise do Solo*, 2ª ed., Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 1997.
13. EPA /Environmental Protection Agency; *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, Cincinnati, Ohio (EPA 600/4-79-020), 1983.
14. Windmüller, C. C.; Wilken, R. D.; Jardim, W. F.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1996**, *90*, 399.
15. Valle, C. M.; Santana, G. P.; Augusti, R.; Egreja Fo., F. B.; Windmüller, C. C.; *Chemosphere* **2005**, *58*, 779.
16. Raposo, C.; Windmüller, C. C.; Durão Jr., W. A.; *Waste Management* **2003**, *23*, 879.
17. Fadini, P. S.; Jardim, W. F.; *Sci. Total Environ.* **2001**, *275*, 71.
18. Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Aubin, A.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *223*, 24.
19. Fostier, A. H.; Falótico, M. B.; Ferraz, E. S. B.; Tomazelli, A. C.; Salomão, M. S. M. B.; Martinelli, I. A.; Victoria, R. L.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2005**, *381*, 381.
20. Lechler, P. J.; Miller, J. R.; Lacerda, L. D.; Vinson, D.; Bonzongo, J. C.; Lyons, W. B.; Warwick, J. J.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 87.
21. Dorr, J. V.; *Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero Minas Gerais, Brazil*, USGS Geological Survey Professional, Paper 641-A, Washington, D.C.: Government Printing Office, 1969.
22. Tomé Jr, J. B.; *Manual para Interpretação de Análise de Solo*, Ed. Agropecuária: Guaíba, 1997.
23. Cabral, A. R.; Lehmann, B.; Sattler, C. D.; Pires, F. R. M.; Kaneko, K.; *Applied Earth Science* **2002**, *111*, B123.
24. Biester, H.; Scholz, C.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 233.
25. Biester, H.; Nehrke, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 446.
26. Biester, H.; Gosar, M.; Covelli, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3330.
27. Palmieri, H. E. L.; Leonel, L. V.; Fagundes, O. R.; Menezes, M. A. B. C.; Windmüller, C. C.; Santos, R. C.; Hermínio Jr., A. N.; *Sci. Total Environ.* **2006**, *368*, 69.
28. Valle, C. M.; Santana, G. P.; Windmüller, C. C.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 1966.
29. Wang, D., Shi, X., Wei, S.; *Sci. Total Environ.* **2003**, *304*, 209.
30. Betejtin, A.; *Curso de Mineralogia*, 2ª ed., Ed. MIR: Moscou, 1970.
31. Alloway, B. J.; *Heavy Metals in Soils*, 2ª ed., Blackie Academic & Professional: London, 1995.