

COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO EM PERFIS DE SOLOS DO SÍTIO ILHA DE TERRA-CAXIUANÃ, PARÁ

Robson da Silva Gurjão, Vanda Porpino Lemos*, Marcondes Lima da Costa, Heronides Adonias Dantas Filho, Kelly das Graças Fernandes Dantas e Wivian Thais dos Santos Lima

Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 66075-780 Belém - PA, Brasil

Dirse Clara Kern

Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém - PA, Brasil

Recebido em 29/4/09; aceito em 29/10/09; publicado na web em 24/3/10

BEHAVIOR OF MERCURY IN SOIL PROFILES FROM SÍTIO ILHA DE TERRA-CAXIUANÃ, PARÁ. Behavior of mercury in soil profiles with archaeological black earth (ABE) and surroundings area (SA) from Sítio Ilha de Terra, Caxiuanã, can provide information on anthropogenic activity of the Amazonian habitat. The samples of ABE and SA soil profiles were submitted to mineralogical chemical (total and sequential) analysis. The data show that the Hg occurs mainly in goethite and kaolinite in the two soil profiles. The highest concentrations of Hg and Fe are observed in the SA profile. These results indicate that the prehistoric human occupation contributed to the decrease of the concentration of Hg in soil ABE from Caxiuanã.

Keywords: archaeological black earth; mercury; Caxiuanã.

INTRODUÇÃO

A concentração de mercúrio na crosta terrestre superior é 56 ng g⁻¹ e ocorre na biosfera sob as formas inorgânicas e orgânicas.¹ As formas inorgânicas são o Hg elementar, íon mercúrio dimérico e íon mercúrico; as principais formas orgânicas são o metilmercúrio (CH₃Hg⁺) e dimetilmercúrio [(CH₃)₂Hg]. O metilmercúrio é a espécie mais tóxica do mercúrio e sofre bioacumulação através de vários processos, tais como ingestão de alimentos e ação antrópica ao longo da cadeia alimentar aquática.² Durante longo período foram consideradas como as principais fontes de contaminação por Hg na Amazônia as produzidas pelas atividades de garimpo, pelos mecanismos de dispersão e a acumulação nos solos, sedimentos e águas.^{3,4} Entretanto, tem sido demonstrado nas últimas décadas que as fontes emissoras mais importantes são desmatamento, queimadas, destruição das raízes dos solos⁵ e o Hg associado aos solos lateríticos.⁶⁻⁸

As queimadas são responsáveis pela mobilização do Hg contido na biomassa, redistribuição do Hg na atmosfera na forma de vapor ou ligado ao material particulado e precipitação nos sistemas aquáticos, participando nos processos de bioacumulação ao longo da cadeia trófica, sendo consideradas atualmente a principal fonte de emissão de Hg atmosférico na Amazônia. A destruição dos sistemas radiculares, realizada nas áreas de queimadas que são preparadas para o cultivo de plantas e pastos, conduz à perda da estrutura dos solos que ficam mais expostos à ação das chuvas torrenciais típicas da região Amazônica, propiciando assim que os solos exportem para o sistema aquático grandes quantidades de material particulado contendo Hg.^{5,6}

Os defensores da contribuição do Hg associado aos solos lateríticos apontam os solos da Amazônia como grandes reservatórios naturais de Hg associado aos óxidos e hidróxidos de ferro que, ao sofrerem transformações a partir de processos naturais ou antrópicos, disponibilizam o Hg para os sistemas aquáticos.⁹

As fontes potenciais de emissão de Hg referidas acima e sua redistribuição no ambiente amazônico são reconhecidas pela comunidade científica, mas ainda não há um consenso sobre a representatividade dos processos envolvidos como determinantes do comprometimento nos ecossistemas aquáticos e as justificativas para elevadas concentrações

de Hg observadas em solos e sedimentos.^{10,11} Estudos realizados sobre estas questões identificam duas vertentes que tentam explicar a origem do Hg e sua disseminação em outros compartimentos. A primeira, com argumentação em favor da origem antrópica, representada pelas emissões de Hg metálico ligado à atividade garimpeira, atualmente em declínio,^{12,13} defende a ideia que o Hg emitido para a atmosfera e transportado a longa distância seria responsável pela contaminação da Bacia Amazônica. A segunda defende a ideia de que os solos amazônicos atuariam como reservatórios naturais de Hg, mas reconhece a atividade garimpeira como uma fonte importante de Hg e com área de abrangência restrita às proximidades dos locais de emissão.⁹

Em estudos realizados em uma área de exploração geoquímica, denominada de Águas Claras, na Província Mineral de Carajás-Pará foram obtidos teores médios de Hg em latossolos na ordem de 196 ng g⁻¹ e em materiais lateríticos na ordem de 329 ng g⁻¹.¹⁴ Os resultados deste estudo comparados com os obtidos em áreas sem registros de atividades antrópicas de Hg indicaram que a ocorrência do Hg é natural de ambiente supergênico, mas com teores mais elevados do que os admitidos como *background* na região Amazônica. Em outros estudos sobre avaliações das concentrações de Hg, foram observados: em amostras de solos coletadas ao longo de rodovias no Estado do Acre, que o acúmulo natural de Hg está relacionado com os processos de formação dos solos, levando-se em consideração os teores elevados de Hg na rocha original da Formação Solimões e que durante o intemperismo laterítico ou desenvolvimento dos solos sob condições tropicais o Hg tende a ser remobilizado e enriquecido na parte superior dos perfis, geralmente associado aos óxidos e hidróxidos de ferro;¹¹ em amostras de solos de áreas de garimpos da região de Tapajós teores de Hg em perfis de alteração (teores correspondentes aos horizontes da base ao topo dos perfis) nos seguintes intervalos: 18-117 ng g⁻¹ no saprólito, 77-123 ng g⁻¹ na zona de transição, 88-385 ng g⁻¹ na crosta ferruginosa, 100-222 ng g⁻¹ nos latossolos. Estes dados indicaram que a origem do Hg é devida não somente à pedogênese, mas também ao aporte externo provenientes das minas de Au e Ag, exploradas na América do Sul desde os tempos coloniais, e pela garimpagem praticada na região nos últimos 30 anos.^{12,13}

Neste estudo as avaliações das concentrações de Hg foram realizadas em uma área de conservação ambiental localizada na região de Caxiuanã. Nesta região o Hg está incluído em um grupo de elementos

*e-mail: vplemos@ufpa.br

que vem sendo investigado em solos com terra preta arqueológica (TPA) a fim de elucidar hipóteses sobre o comportamento dos antigos habitantes da região de Caxiuana.^{15,16} A região é formada pela baía de Caxiuana e suas terras vizinhas integrantes dos municípios de Portel e Melgaço e nela está situada a Floresta Nacional de Caxiuana, administrada pelo IBAMA. Nesta região há uma grande área (aproximadamente 33.000 ha) cedida ao Museu Paraense Emílio Goeldi, denominada Estação Científica Ferreira Penna.¹⁷ Às margens da baía de Caxiuana há ocorrências de solos de cor preta, com evidências de grande influência do homem pré-histórico, como fragmentos cerâmicos microgranulares e elevadas concentrações de Ca, Mg, Zn, Mn, P e C. Os solos com estas características foram descobertos em outros locais bem drenados às margens de vários rios da Amazônia e foram denominados *Terra Preta de Índio*,¹⁸ *Terra Preta Arqueológica*^{15,16} ou *Terra Preta Amazônica*.¹⁹ No sítio Manduquinha foram observadas associações de elementos que deram indícios das seguintes informações: P, Mg, Ca, Cu, Cl, Mn, Sr e Zn - elementos adicionados ao solo; Fe, Na, As, Cd, Co, Cr, F, Ga, Pb e V concentrações modificadas pela atividade humana pré-histórica; B, Hg, Nb, Sc e Y - elementos que não sofreram alterações significativas em decorrência da ocupação humana pré-histórica. No sítio Manduquinha foram avaliadas as concentrações de Hg em perfis de solos em áreas com TPA em relação às obtidas em áreas adjacentes (AD) e de outras regiões da Amazônia.¹⁴ Foi verificado que nas áreas com TPA as concentrações de Hg se encontram no intervalo 65-105 ng g⁻¹ e nas AD, em teor médio de 121 ng g⁻¹. Em outros sítios da região de Caxiuana foram obtidos teores de Hg nas áreas com TPA entre 202-204 ng g⁻¹ e entre 203-230 ng g⁻¹ nas áreas AD.²⁰ No sentido de dar continuidade ao estudo sobre concentrações de elementos que podem ser modificadas pelas atividades humanas pré-históricas foi avaliada a partição do Hg em relação aos principais atributos químicos e mineralógicos em dois perfis de solos, um perfil com TPA e outro em área adjacente (perfil AD) em um sítio arqueológico, denominado Ilha de Terra na região de Caxiuana, município de Melgaço, estado do Pará.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

Às margens da baía de Caxiuana há ocorrências de vários sítios arqueológicos, sendo até o presente descobertos 27 sítios distribuídos ao longo das direções norte e sul da baía. O sítio Ilha de Terra está situado no extremo norte da baía, às margens do Furo Camuim. As amostragens neste sítio foram realizadas em dois perfis de solos, um em área com terra preta arqueológica (perfil TPA) e outro em área adjacente (perfil AD), sendo aplicadas as técnicas de amostragens recomendadas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.²¹ As cores dos horizontes dos perfis de solos foram caracterizadas com base nos códigos da carta de Munsell.²²

A fração menor que 2 mm de diâmetro, após secagem ao ar, denominada terra fina seca ao ar (TFSA), foi utilizada nas análises granulométrica,²³ mineralógica, química total e na determinação do pH. A análise mineralógica foi efetuada por difração de raios X através de um difratômetro Philips, modelo PW 1050 com sistema de controle PW 3710 e anodo de cobre. O pH em água e em KCl, a perda ao fogo e a matéria orgânica foram determinados de acordo com os métodos da USDA.²⁴ O pH das amostras em água e em solução de KCl foi determinado através do método potenciométrico direto, utilizando-se razão sólido:líquido igual a 1 g: 25 mL e repouso por 30 min. A diferença entre os valores de pH, $pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$, dá uma estimativa da carga líquida do solo. A perda ao fogo foi determinada a partir da liberação dos constituintes voláteis a 900 °C e a matéria orgânica pelo método de oxi-redução usando-se o dicromato

de potássio como oxidante da matéria orgânica. A partir de solução amostra obtida por fusão alcalina com metaborato de lítio e dissolução do resíduo de fusão em HCl 1:1 foram determinados: SiO₂ por gravimetria; Al₂O₃ total por complexometria com EDTA; Fe₂O₃ total por espectrofotometria, sob a forma do complexo orto-fenantrolina ferrosa, após redução dos íons Fe³⁺ (provenientes da goethita) e reação entre os íons Fe²⁺ e orto-fenantrolina em pH=3,76 e, TiO₂ total por espectrofotometria como peróxido complexo.²⁵

Análise do mercúrio

Digestão ácida para determinação da concentração do mercúrio total

A digestão ácida foi efetuada pelo método de Akagi e Nishimura,²⁶ que consiste nas seguintes etapas: tratamento ácido das amostras com 2 mL de solução de ácido nítrico (HNO₃) – ácido perclórico (HClO₄) (1:1) para decompor a matéria orgânica; tratamentos com 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de H₂O Milli-Q para transformar os metais presentes em sulfatos; repouso das soluções-amostra por 12 h e aquecimento posterior em temperatura de 220 °C durante 20 min, a fim de melhorar a eficiência do processo de digestão e, diluição das soluções-amostra para 50 mL com água Milli-Q.

Extração sequencial do Hg

A determinação das concentrações de espécies químicas em diferentes componentes presentes em amostras de solos vem sendo efetuada a partir de métodos de extração sequencial ou seletiva que compreendem 4 a 5 fases sucessivas de tratamentos químicos, envolvendo solubilização preliminar em água (nos casos de sedimentos marinhos e de mangues) e com outros reagentes extratores apropriados à disponibilização de íons trocáveis a partir de fases constituídas de minerais com estruturas favoráveis à capacidade de troca iônica, à adsorção de íons complexos em sítios adequados de óxidos e hidróxidos amorfos e cristalinos de Fe e Mn, como nos polimorfos do FeOOH (goethita e lepidocrocita) e do Fe₂O₃ (hematita e maghemita), em substâncias húmicas e em outros componentes presentes na fase residual que podem ser minerais pesados (zircão, cromita etc.) e/ou minerais de argila (caulinita, esmectita, vermiculita etc.).

Os métodos de extração sequencial aplicados às análises de metais em solos e sedimentos são geralmente adaptações dos métodos de Tessier, Chao, Miller, Keller e Hall,²⁷⁻³¹ que se diferenciam especialmente pela seletividade dos extratores utilizados e pelos componentes de interesse presentes na amostra analisada. A característica comum entre esses métodos é não terem alcançado rendimento total na disponibilização das espécies químicas desejadas. Este aspecto tem chamado atenção nos trabalhos envolvendo revisão e avaliação de procedimentos de extrações sequenciais de metais em solos.^{28,32} Os principais fatores considerados pelo aumento da seletividade desses métodos são seleção dos reagentes extratores, tempo de extração e razão entre o volume de cada extrator e o peso da amostra analisada. Os procedimentos de extração sequencial recomendados por BCR da Comunidade Europeia (atualmente *The Standards, Measurement and Testing Programme*) e utilizados por Davidson *et al.*,³³ diferenciam-se dos métodos referidos acima pelo número de estágios envolvidos no processo de extração, que são três, e por não considerarem a extração dos metais adsorvidos nos minerais de argila que se dá a partir da dissolução total desses minerais em mistura ácida HClO₄:HF.

Neste trabalho foram utilizados os procedimentos de Hall *et al.*,³¹ que consideram a extração de metais em minerais de argila e deu-se grande atenção às recomendações da IUPAC sobre o uso inadequado de terminologias durante as avaliações das concentrações obtidas nas distintas fases de extração.³⁴ No método de Hall *et al.*,³¹ as fases de maior interesse são assim agrupadas: 1- fase associada aos cátions

trocáveis, adsorvidos e/ou ligados a carbonatos; 2- fase associada aos oxí-hidróxidos de ferro amorfos; 3- fase associada aos óxidos de ferro cristalinos; 4- fase associada à matéria orgânica e sulfetos; 5- fase ligada aos silicatos e óxidos residuais. Essas técnicas, com pequenos ajustes, foram aplicadas neste trabalho. Os detalhes dos procedimentos estão resumidos abaixo:

1. O Hg é disponibilizado sob a forma trocável e/ou adsorvido após tratamento de 0,5 g da amostra com solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, que pode ser substituída por soluções de CaCl₂, MgCl₂ ou BaCl₂.

2. O Hg é liberado junto com a matéria orgânica, mediante tratamento do resíduo proveniente do procedimento 1 com H₂O₂, NaOCl ou H₂O₂ mais HNO₃ diluído.

3. O Hg disponibilizado na fase dos óxi-hidróxidos de ferro é solubilizado após tratamento do resíduo proveniente do procedimento 2 com solução de HCl 0,5 mol L⁻¹.

4. O Hg presente nos silicatos é disponibilizado através de tratamento do resíduo do procedimento 3 com HClO₄: HF (1: 5), evaporação e tratamento adicional do resíduo com HNO₃ diluído.

Análise do Hg: total e sequencial

As concentrações de Hg, total e nas distintas fases obtidas a partir de extração sequencial, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com sistema de geração de vapor frio de Hg (CV-AAS). Nesta técnica os íons Hg²⁺ são reduzidos sob a forma elementar e os vapores de Hg produzidos são carregados por um gás até o caminho óptico do espectrômetro. Esta técnica, segundo Micaroni *et al.*,³⁵ é a mais comum na análise do Hg. As determinações de Hg nas soluções-amostra foram feitas usando-se um sistema de geração de vapor frio acoplado a um espectrômetro de absorção atômica, HG-3500, K.K. Sanso. As soluções-amostra foram processadas com base no procedimento adaptado por Akagi *et al.*,³⁶ que envolve as seguintes etapas: redução do Hg²⁺ com solução ácida de SnCl₂; transferência do Hg metálico gasoso através de uma bomba de ar P₁; conexão com outra bomba P₂ que arrasta o vapor de Hg através de um banho de gelo e retira a umidade, para posterior passagem na célula e detecção do Hg.

Recuperação analítica do Hg

Na análise do Hg por CV-AAS foram preparados padrões compreendidos no intervalo de 0 a 60 µg L⁻¹. O padrão de referência certificado utilizado no controle das análises foi o Montana soil SRM-2711, C_{Hg total} = 6,25 µg L⁻¹ e a recuperação analítica do Hg foi de 94,44% (desvio padrão = ± 0,1313), determinada a partir de 10 medidas de absorbância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas análises macroscópicas dos materiais ao longo dos perfis de solos foi verificado que o perfil TPA, com 161 cm de profundidade, é representado pelos horizontes A₁(0-7 cm), A₂ (7-14 cm), A₃ (14-29 cm), AB (29-57 cm), BA (57-89 cm), B₁ (89-110 cm), B₂(110- 135 cm) e B₃ (135-161 cm). O horizonte A apresenta as colorações: preta (10YR 2/1) nos horizontes A₁ e A₂ e marrom escuro (7,5 YR 3/2) em A₃. Os horizontes de transição AB e BA apresentam cores variando entre marrom forte (7,5 YR 4/6) a marrom (7,5 YR 4/3). No horizonte B as colorações variam entre marrom amarelado (10 YR 5/4) a amarelo amarronzado (10YR 6/6). O perfil AD, com 180 cm de profundidade, apresenta os horizontes A₁ (0-8 cm), AB (8-20 cm), BA (20-59 cm), B₁ (59-100 cm), B₂ (100-162 cm) e B₃ (162-180 cm). O horizonte A é marrom acinzentado escuro (10 YR 4/2) e os outros horizontes são marrom amarelado escuro (10YR 4/4).

Os dados da análise granulométrica indicaram predominância da fração areia grossa (intervalos em g/100 g nos horizontes superiores

dos perfis: 53 a 56 no perfil TPA e 41 a 47 no perfil AD) sobre as demais frações em todos os horizontes dos perfis (intervalos das frações areia fina, silte e argila em g/100 g nos horizontes superiores dos perfis: no perfil TPA 17-19, 19-22 e 6-9 e no perfil AD 17-20, 15-18 e 18-21, respectivamente). Estes dados permitiram identificar que o perfil TPA apresenta textura arenosa nos horizontes A₁ a BA, textura média (areno-argilosa) no horizonte B e que o perfil AD apresenta textura média em todo o perfil.

Através das análises por DRX foram identificados nos horizontes dos perfis os seguintes minerais: quartzo, caulinita, goethita e anatásio. Estimativas sobre as concentrações destes minerais podem ser obtidas a partir de dados de análises químicas totais do Si, Al, Fe, Ti (Tabelas 1 e 2). Deste modo, as concentrações dos minerais identificados nos perfis TPA e AD podem ser calculadas através das seguintes relações: a da caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) pelos teores de Al₂O₃ (C_{caulinita} = C_{Al2O3} x massa molecular da caulinita/m.molecular Al₂O₃); a do quartzo (polimorfo do SiO₂) a partir da diferença entre SiO₂ total e SiO₂ contido na caulinita; a da goethita (α-FeOOH) pelos teores de Fe₂O₃; a do anatásio (polimorfo de TiO₂) pelas concentrações de TiO₂. De acordo com estas estimativas verificou-se que a caulinita e o quartzo são os minerais mais abundantes em ambos os perfis. Os teores de caulinita aumentam com a profundidade nos dois perfis, sendo mais pronunciado no perfil AD. Goethita, matéria orgânica (MO) e anatásio apresentam concentrações próximas entre si e bem inferiores às concentrações da caulinita e do quartzo em todos os horizontes dos perfis. Observa-se através dos resultados das análises químicas (Tabelas 1 e 2) que os horizontes A do perfil TPA apresentam teores mais altos em SiO₂ e matéria orgânica (MO), bem como teores mais baixos em Al₂O₃ e Fe₂O₃ quando comparados com os horizontes A do perfil AD. A diferença entre os valores de pH_{KCl} e pH_{H2O} é negativa nos dois perfis, indicando predomínio de cargas negativas nestes solos.

Tabela 1. Componentes principais (% em peso) e valores de pH do perfil de solo TPA (fração menor que 2 mm de diâmetro)

Hor.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	PF	MO	pH _{água}	pH _{KCl}	ΔpH
A ₁	1,85	7,38	78,36	0,55	4,78	4,28	4,5	3,83	-0,67
A ₂	1,96	7,57	73,71	0,77	3,70	3,16	4,9	3,89	-1,01
A ₃	2,21	7,91	71,85	0,99	3,60	1,93	5,11	4,18	-0,93
AB	2,98	9,86	70,43	1,02	1,50	0,68	5,26	4,38	-0,88
BA	3,46	9,88	69,84	1,16	1,44	0,62	5,26	4,36	-0,9
B ₁	3,81	11,16	68,57	1,20	1,40	0,50	5,36	4,61	-0,75
B ₂	4,03	14,25	67,88	1,24	1,00	0,31	5,59	4,69	-0,9
B ₃	5,08	15,02	66,50	1,24	1,00	0,20	5,87	4,91	-0,96

Tabela 2. Componentes principais (% em peso) e valores de pH do perfil de solo AD (fração menor que 2 mm de diâmetro)

Hor.	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	PF	MO	pH _{água}	pH _{KCl}	ΔpH
A ₁	3,05	9,34	70,50	0,82	1,38	0,87	4,06	3,60	-0,46
AB	4,58	12,46	68,13	1,46	1,82	0,81	4,13	3,73	-0,4
BA	5,10	15,28	65,92	2,05	2,0	0,58	4,22	4,00	-0,22
B ₁	5,36	16,29	65,13	2,21	3,02	0,37	4,24	4,02	-0,22
B ₂	6,72	17,81	63,64	2,28	2,60	0,31	4,46	4,05	-0,41
B ₃	7,93	19,72	63,20	2,31	3,45	0,13	4,58	4,05	-0,53

As concentrações de mercúrio total nos perfis TPA e AD do sítio Ilha de Terra e de outros sítios arqueológicos da região de Caxiuanã, como os de S. Raimundo e Conceição,²⁰ estão indicadas na Tabela 3. Comparando-se as concentrações de Hg total entre os horizontes dos perfis TPA e AD do sítio Ilha de Terra com as obtidas nos sítios S. Raimundo e Conceição, verifica-se que há

tendências para o aumento das concentrações de Hg dos horizontes A_1 para os horizontes B, tanto nos perfis TPA e AD, sendo as maiores concentrações verificadas no perfil AD; observa-se que não há diferenças significativas entre as concentrações de Hg nos horizontes A_1 a B_3 dos perfis TPA e AD dos sítios S. Raimundo e Conceição.

Tabela 3. Concentrações de Hg_{total} em $ng\ g^{-1}$ ($\mu g\ kg^{-1}$) em perfis de solos TPA e AD (fração menor que 2 mm de diâmetro) da região de Caxiuana

Horizonte	Perfis de solos TPA			Perfis de solos AD		
	(a)	(b ₁)	(b ₂)	(a)	(b ₁)	(b ₂)
A_1	49	188	220	163	230	203
A_2	52	215	187			
A_3	65					
AB	75	235	237	189	237	199
BA	118	230	252	199	259	229
B_1	169	257	243	284	289	234
B_2	198	267	207	297	299	247
B_3	208			299		

a) dados obtidos neste estudo; b₁ e b₂) dados obtidos para os sítios S. Raimundo e Conceição, respectivamente (Carmo, 2008)

Tabela 4. Concentrações sequenciais de Hg em $ng\ g^{-1}$ ($\mu g\ kg^{-1}$) nas distintas fases dos perfis de solos TPA e AD

Hor	C_{Hg} ($ng\ g^{-1}$) perfil de solo TPA					C_{Hg} ($ng\ g^{-1}$) perfil de solo AD				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A_1	27	18	8	nd	49	91	50	19	nd	163
A_2	30	21	6	nd	52					
A_3	37	25	4	nd	65					
AB	42	28	3	nd	75	127	65	12	nd	189
BA	76	34	3	nd	118	189	80	12	nd	199
B_1	114	53	3	nd	169	201	83	6	nd	284
B_2	133	62	2	nd	198	210	87	6	nd	297
B_3	138	66	2	nd	208	212	87	2	nd	299

1. Hg na fase mineral Fe-Mn; 2. Hg na fase residual; 3. Hg na matéria orgânica (MO), 4. Hg na fase trocável (nd: não detectado), 5. Hg total

Avaliando-se a distribuição das concentrações de matéria orgânica (MO) em relação às de C_{total} do mercúrio e dos outros componentes investigados nos dois perfis (Figuras 1-4) verifica-se que a da MO (Figura 1) tende a ser inversa à do Hg nos dois perfis (Figura 2) e aproxima-se às do alumínio (Figura 3) e ferro (Figura 4) em ambos perfis.

Estes dados levam a supor que há correlação positiva e significativa entre Fe, Al e Hg e negativa destes elementos com a MO, sugerindo que o Hg está intrinsecamente relacionado com os minerais de ferro e de argila, representados nos perfis de solos pela goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), respectivamente. Os tipos de correlações entre o Hg com MO e com a goethita e caulinita, indicadas a partir de C_{total} de MO, Hg, Al e Fe, são compatíveis com os dados analíticos do Hg obtidos através de extrações sequenciais (Tabela 3) sendo que o Hg foi disponibilizado a partir de cada fase sólida após tratamento com solução extratora adequada, segundo o método empregado,²⁷ na seguinte ordem de concentração ($ng\ g^{-1}$) nos perfis de solos TPA e AD: $Hg\text{-}MO < Hg\text{-}fase\ residual < Hg\text{-}fase\ mineralis\ de\ Fe\text{-}Mn$ (Figuras 5 e 6, respectivamente). Correlações positivas do Hg com Fe e Al foram também verificadas nos horizontes superficiais dos solos da região do Tapajós-Pará e a interpretação dada para este aspecto é que os minerais de Fe e Al nesta região, representados por oxi-hidróxidos de Fe e Al, controlam a poluição ambiental do Hg nos sistemas aquáticos.⁹

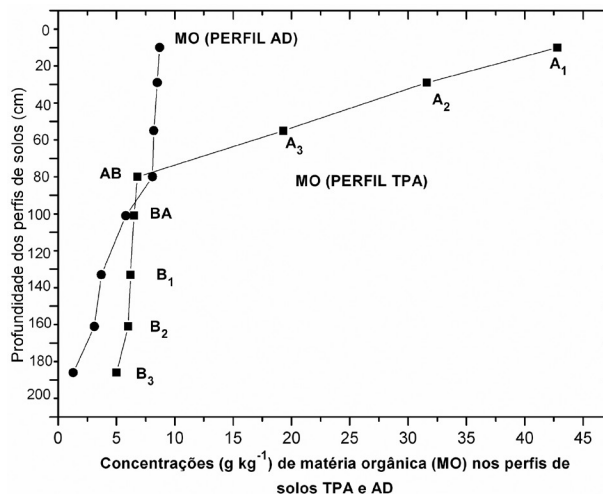


Figura 1. Distribuição da concentração de carbono orgânico total expressa como matéria orgânica (MO) nos perfis de solos com terra preta arqueológica (perfil TPA) e solos de área adjacente (perfil AD)

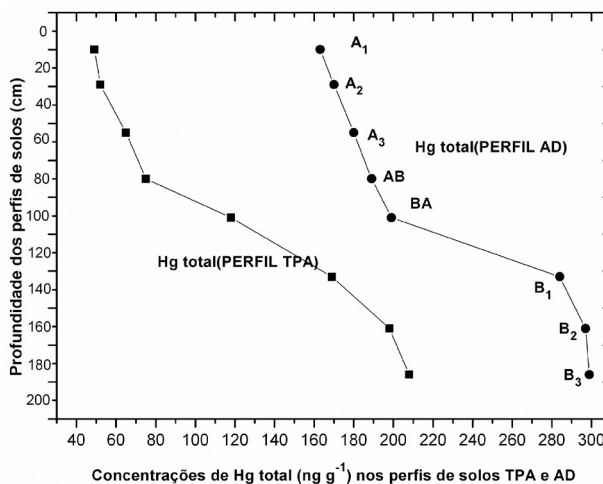


Figura 2. Distribuição da concentração total de Hg nos perfis de solos com terra preta arqueológica (perfil TPA) e solos de área adjacente (perfil AD)

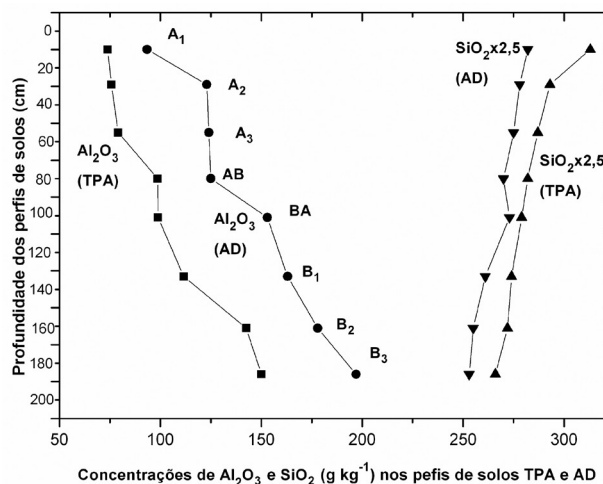


Figura 3. Distribuição da concentração total do Al (como Al_2O_3) e Si (como SiO_2) nos perfis de solos com terra preta arqueológica (perfil TPA) e solos de área adjacente (perfil AD)

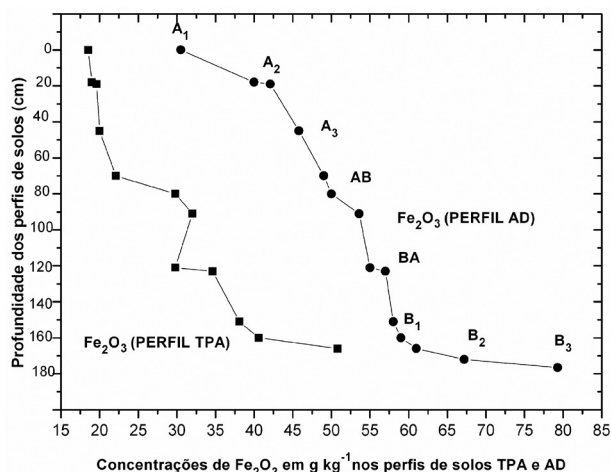


Figura 4. Distribuição da concentração total do Fe expressa como Fe_2O_3 , nos perfis de solos com terra preta arqueológica (perfil TPA) e solos de área adjacente (perfil AD)

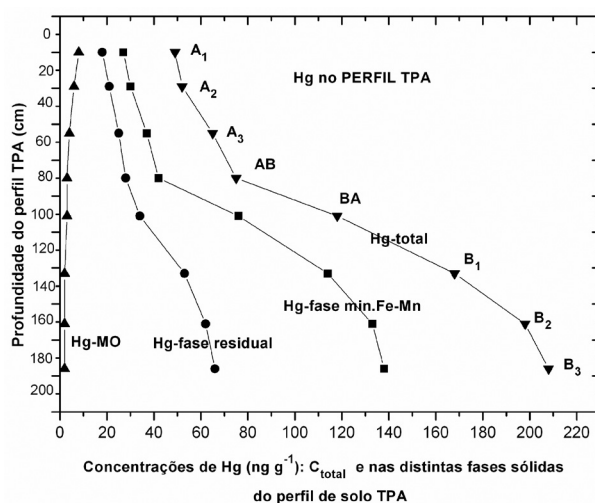


Figura 5. Concentrações de Hg disponibilizadas nas fases correspondentes à matéria orgânica, minerais de Fe e Mn e fase residual (minerais de argila) nos solos com terra preta arqueológica (perfil TPA)

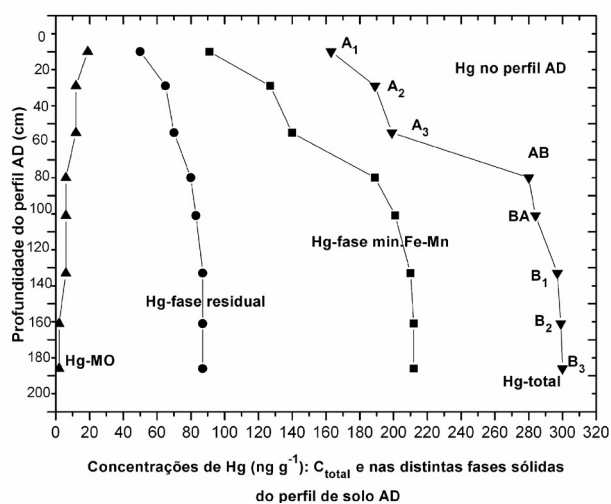


Figura 6. Concentrações de Hg disponibilizadas nas fases correspondentes à matéria orgânica, minerais de Fe e Mn e fase residual (minerais de argila) nos solos de área adjacente (perfil AD)

CONCLUSÕES

Os aspectos texturais e as principais características químicas e mineralógicas dos perfis de solos TPA e AD do sítio arqueológico de Ilha de Terra enquadram-se nos dados obtidos em outros sítios da região de Caxiuanã e, ao mesmo tempo, mostram afinidades entre si, indicando que os solos TPA se desenvolveram sobre os Latossolos Amarelos pré-existentes. Por sua vez estes derivaram da alteração de antigos perfis lateríticos. Antes da ocupação humana os solos desses perfis deveriam constituir uma única unidade de solo, mas as atividades desenvolvidas pelos antigos habitantes da região durante longo período de tempo provocaram mudanças nos horizontes superiores desta unidade de solo, que foram evidenciados neste estudo através dos seguintes dados: 1. mudança da cor amarela dos Latossolos para as cores preta, marrom escuro e marrom claro, devido ao acúmulo de matéria orgânica originada de resíduos animais e vegetais; pela alteração da textura média (areno-argilosa) dos latossolos para arenosa nos solos com TPA devido ao assentamento humano que propiciou o decréscimo dos teores de Al e aumento nos de Si (Figura 3) devido à formação do quartzo; 2. decréscimo nos teores de Fe, devido à solubilização parcial da goethita que deve ter ocorrido a partir da reação de oxidação-redução entre o Fe^{3+} da goethita e a matéria orgânica em presença de micro-organismos que aceleram a velocidade desta reação;³⁷ 3. decréscimo dos teores de Hg, devido especialmente à solubilização da goethita nos solos com TPA da região de Caxiuanã.

Nos solos dessa região é muito provável que as concentrações de Hg sejam controladas pelas da goethita e caulinita. Nos horizontes superiores dos solos com TPA as condições de Eh-pH são favoráveis à solubilização parcial da goethita e desestabilização da caulinita e consequente liberação do Hg previamente contido em posições adequadas nas estruturas desses minerais. Esta hipótese é reforçada por dados experimentais que indicam a ligação do Hg nos óxidos e hidróxidos de ferro e nos grupos silanois da caulinita.^{38,39} O Hg liberado não ocorre como íon Hg^{2+} livre, mas complexado como hidróxido, formando distintos íons complexos de acordo com as condições de pH, como o $HgOH^+$ que é o íon complexo mais estável em pH ácido,⁴⁰ típico da região de Caxiuanã. O mercúrio é mobilizado como $HgOH^+$ em direção aos horizontes mais profundos dos solos e é novamente ligado à goethita e à caulinita.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Figura 1S, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo .PDF com acesso livre, mostra a localização de vários sítios com terra preta arqueológica (TPA) às margens da baía de Caxiuanã - Pará.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (Projeto assinaturas geoquímicas de terra preta arqueológica) e concessão de bolsas de IC (W. T. S. dos Santos) e produtividade em pesquisa - PQ (M. L. da Costa, V. P. Lemos e K. das G. F. Dantas).

REFERÊNCIAS

- Wedepohl, K. H.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 1217.
- Reiman, C.; Caritat, P.; *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environment Science Technology*, Springer Verlag Berlin: New York, 1998.
- Lacerda, L. D.; *Nature* **1995**, 374, 20.
- Malm, O.; *Environ. Res.* **1998**, 77, 73.
- Veiga, M. M.; Meech, J. A.; Onate, N.; *Nature* **1999**, 368, 816.

6. Roulet, M.; Lucotte, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 1079.
7. Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Rheault, I.; Tran, S.; De Freitas Gogh, Y. G.; Farella, N.; Souza do Valle, R.; Sousa Passos, C. J.; Jesus da Silva, E.; Mergler, D.; Amorim, M.; *Sci. Total Environ.* **1998b**, *213*, 203.
8. Roulet, M.; Lucotte, M.; Farella, N.; Serique, G.; Coelho, H.; Sousa Passos, C. J.; Silva, E. J.; Andrade, P. S.; Mergler, D.; Guimarães, J. R. D.; Amorim, M.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1999**, *112*, 297.
9. Roulet, M.; Lucotte, M.; Saint-Albin, A.; Tran, S.; Rhéault, I.; Farella, N.; Jesus da Silva, E.; Dezencourt, J.; Souza Passos, C. J.; Santos Soares, G.; Guimarães, J. R. D.; Mergler, D.; Amorim, M.; *Sci. Total Environ.* **1998**, *223*, 1.
10. Brabo, E. S.; Angélica, R. S.; Silva, A.; Fayal, K. R. K.; Mascarenhas, A. F. S.; Santos, E. C. O.; Jesus, I. M.; Loureiro, E. C. B.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, *147*, 61.
11. Brabo, E. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2006.
12. Oliveira, S. M. B.; Melfi, A. J.; Fostier, A. C.; Favero, D. I. T.; Boulet, R.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *26*, 1.
13. Oliveira, S. M. B.; Larizzatti, J. H.; Favero, D. I. T.; *Geochim. Brasiliensis* **2002**, *16*, 23.
14. Costa, M. L.; Angélica, R. S.; Costa, N. C.; *J. Geochem. Explor.* **1999**, *67*, 33.
15. Kern, D. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 1996.
16. Costa, M. L.; Kern, D. C.; *J. Geochem. Explor.* **1999**, *66*, 369.
17. Lisboa, P. L. B.; *Estação Científica Ferreira Pena/ECFPn-Caxiuanã*, Museu Paraense Emílio Goeldi: Belém, 1997.
18. Smith, N. J. H.; *Annals of the Assoc. Am. Geographers* **1980**, *70*, 553.
19. Neves, E. G.; Petersen, J. B.; Bartone, R. N.; Silva, C. A. Em *Historical and socio-cultural origins of Amazonian Dark Earths*; Lehmann, J.; Kern, D. C.; Glaser, B.; Woods, W. I.; eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2003.
20. Carmo, M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Pará, Brasil, 2008.
21. Lemos, A.; Santos, P. B.; *Manual de Descrição e Coleta de Solos em Campo*, SBCS/SNLCS: Campinas-SP, 1996.
22. Munsell Collors Company; *Munsell soil colors charts*, Baltimore, 2000.
23. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Manual de métodos de análise de solo*, 2ª ed., EMBRAPA, CNPS: Rio de Janeiro, 1997.
24. USDA; *Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report*, Version 3.0, Washington, USDA of Communications, 1996.
25. Bennett, H.; Reed, R. A.; *Chemical Methods of Silicate Analysis*, Academic Press: New York, 1971.
26. Akagi, H.; Nishimura, H. Em *Especiation of Mercury in the Environment*; Suzuki, T.; Imura, N.; Clarkson, T. W.; eds.; Advance in Mercury Toxicology: New York, 1996.
27. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
28. Chao, T. T.; Zhou, L.; *J. Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1983**, *47*, 225.
29. Miller, W. P.; Martens, D. C.; Zelanzny, L. W.; *Soil Sci. Am. J.* **1986**, *50*, 598.
30. Keller, C.; Verdy, J. C.; *J. Environ. Qual.* **1994**, *23*, 987.
31. Hall, G. E. M.; Vaive, J. E.; Beer, R.; Hoashi, M.; *J. Geochem. Explor.* **1996**, *56*, 59.
32. Lã, O. R.; Barra, C. M.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Mazur, N.; Velloso, A. C. X.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 323.
33. Templeton, D. M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L. G.; Muntau, H.; van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1453.
34. Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, A. M. U.; Garden, L. M.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *363*, 45.
35. Micaroni, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 487.
36. Akagi, H.; Malm, O.; Branches, F. J. P.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *4*, 199.
37. Lovley, D. R.; Woodward, J. C.; *Chem. Geol.* **1996**, *132*, 19.
38. Bonnissel, G. P.; Alnot, M.; Lickes, J. P.; Ehrhardt, J. J.; Behra, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *215*, 313.
39. Singh, J.; Huang, P. M.; Hammer, U. T.; Liaw, W. K.; *Clays Clay Miner.* **1996**, *44*, 41.
40. Navarro, A.; Biester, H.; Mendonza, J. L.; Cordellach, E.; *Environ. Geol.* **2006**, *49*, 1089.