



Número:
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

RAFAEL ANDRÉ BELOTTO PLAWIAK

**OCORRÊNCIA DE MERCÚRIO NA BACIA DO RIO IGUAÇU, ESTADO DO PARANÁ,
BRASIL**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como
parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Geociências

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Co-orientador: Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CAMPINAS - SÃO PAULO

Abril - 2007

**Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca
do Instituto de Geociências/UNICAMP**

P698o Plawiak, Rafael André Belotto
Ocorrência de mercúrio na Bacia do Rio Iguaçu, Estado do Paraná,
Brasil / Rafael André Belotto Plawiak .-- Campinas, SP.: [s.n.],
2007.

Orientadores: Bernardino Ribeiro de Figueiredo, Otavio Augusto
Boni Licht

Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Geociências.

1. Geoquímica. 2. Geoquímica – Bacia do Rio Iguaçu (PR).
3. Mercúrio - Contaminação. I. Figueiredo, Bernardino Ribeiro de .
II. Licht, Otavio Augusto Boni III. Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Geociências. IV . Título.

Título em inglês: Mercury occurrence at the Iguaçu River Basin, State of Paraná, Brazil.

Keywords: - Geochemistry,

- Geochemistry – Iguaçu River Basin (PR),

- Mercury - Contamination.

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora: - Bernardino Ribeiro de Figueiredo,

- Wanilson Luiz Silva,

- Sambasiva R. Patchineelam.

Data da defesa: 27/04/2007



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM
GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTOR: RAFAEL ANDRÉ BELOTTO PLAWIAK

**OCORRÊNCIA DE MERCÚRIO NA BACIA DO RIO IGUAÇU, ESTADO DO
PARANÁ, BRASIL**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

Aprovada em 27/04/2007

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

 - Presidente

Campinas, 27 de abril de 2007

DEDICATÓRIA

A Deus e à minha família, fundamentais na minha vida....

AGRADECIMENTOS

- À minha família, pequena em número, mas gigante em valor, que sempre me apoiou em tudo que fiz.
- À Veri, pelo seu amor, apoio e carinho em todos os momentos em que mais precisei.
- Aos amigos Otavio e Bernardino, pelas orientações, ensinamentos e conselhos ao longo do trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.
- À Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR, pela autorização do uso das amostras de sedimento do rio Iguaçu analisadas neste trabalho.
- À Edinalva e à Valdirene pela total dedicação e companherismo.
- Aos professores Wanilson Luiz-Silva, Jacinta Enzweiler, Roberto Xavier (UNICAMP) e Kevin Telmer (*University of Victoria*, Canadá), pelas discussões e críticas.
- Ao professor Rômulo Simões Angélica (UFPA), pelas análises de Difractometria de Raios-X.
- À Lucia e à Cida, pelas análises e serviços de laboratório no IG.
- Ao Cristiano do laboratório de laminação, pela elaboração das lâminas de rochas.
- Aos amigos: Paulo Rodrigo Simões (Paulão), pelas discussões sobre geologia, espeleologia, sistemas de informações georreferenciadas e assuntos aleatórios; e Ricardo Rossin, pelas análises de Hg e longas discussões sobre o assunto.
- À toda galera do IG: Janaina, Jimena, BaliHai, Rodriguinho, Sergião “Faggot”, Fanny, Oderson e Jane, Lobinho, Lucas, Ricardinho, Ju, Aloísio, Retardo, Osvaldinho, Creison, Lixeira, Josi, Porpeta, César, Vagney, Sandra, Alexandre, Pampers e a todos os outros que esqueci de mencionar.
- Aos colegas da MINEROPAR: Arioli, Rogério, Salamuni, Adão, Sérgio, Oscar, Kátia, Gil, Marcos, Gilmar, Marcelo, Marlene, Clarissa, Hernany, Robertinho, Galo, Zé Langner, Miltinho, Brito, pelos anos de convivência e aprendizado.
- Ao Edson S. Nagashima, SUDERHSA – PR, pelos dados importantes sobre o rio Iguaçu, fundamentais para o meu trabalho.
- À Sra. Kátia Borges e ao Sr. Antonio Carlos G. Valério do Arquivo Nacional, pela pesquisa realizada nos arquivos de decreto do século XIX.
- À Eliane da Biblioteca de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.
- Ao Srs. Antonio Toledo da Silva e Evemar, do SEDU Paraná Cidade, por disponibilizar informações importantes sobre o Estado do Paraná.
- Ao Sr. Nelson e as Sras. Beatriz e Rose do IAP – União da Vitória, pelas informações e indicações aos órgãos públicos especializados em desenvolvimento urbano.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Área de Estudo	2
3. Contexto Geológico	3
4. Geoquímica do Mercúrio	6
4.1. Valores de referência	7
4.2. Mercúrio no Brasil	9
5. Materiais e Métodos	11
5.1. Coleta e preparação das amostras	12
5.2. Análises químicas e mineralógicas	15
6. Resultados e Discussões	16
6.1. Composição mineralógica de rochas, solo e sedimento	17
6.2. Composição química de rochas e solo	17
6.3. Balanço de massa	20
6.4. Mercúrio em sedimento	22
6.5. Composição química de água	24
7. Conclusões	25
8. Referências Bibliográficas	27
Anexos	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Localização da área de estudo, compreendendo o médio vale do rio Iguaçu.	2
Figura 3.1. Esboço geológico da área de estudo (segundo Nardy <i>et al.</i> , 1997).	4
Figura 3.2. Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com o contorno estrutural (profundidade) do embasamento cristalino (Milani, 2003).	5
Figura 4.1. Capa do “Diccionario Geographico das Minas do Brazil” (Ferreira, 1885).	10
Figura 4.2. Extrato do decreto nº 6246 - de 12 de julho de 1876, para exploração de mercúrio na “Villa de Palmeira” (Arquivo Nacional).	11
Figura 5.1. Localização das estações de coleta de rochas e solo.	12
Figura 5.2. Localização das estações de coleta de água.	14
Figura 6.1. Difractogramas das amostras 13 (solo) e IG-070 (sedimento). K = caolinita, Q = quartzo, F = óxidos hidratados de Fe e Mn, H = hematita.	17
Figura 6.2. Localização das amostras de sedimento fluvial recuperadas da MINEROPAR, com intervalos de teores de Hg calculados em quantis.	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores de Hg conhecidos da bibliografia.	7
Tabela 4.2. Valores orientadores e de referência para mercúrio em solos e sedimentos no Estado de São Paulo.	8
Tabela 6.1. Minerais, texturas e estruturas observadas em lâminas delgadas polidas nas rochas vulcânicas.	17
Tabela 6.2. Composição química das rochas vulcânicas e dos folhelhos analisados.	18
Tabela 6.3. Composição química do solo, originado a partir das rochas vulcânicas.	19
Tabela 6.4. Perfis solo-rocha e respectivas amostras selecionadas para cálculos de balanço de massa.	20
Tabela 6.5. Intervalos de taxas de enriquecimento relativo nos perfis solo-rocha.	21
Tabela 6.6. Nomenclatura e classificação das rochas vulcânicas utilizadas no balanço de massa.	22
Tabela 6.7. Composição química (mg/L) e parâmetros físico-químicos das águas do rio Iguaçu, coletadas em Outubro/2005 (A) e Abril/2006 (B).	24



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

OCORRÊNCIA DE MERCÚRIO NA BACIA DO RIO IGUAÇU, ESTADO DO PARANÁ,
BRASIL

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rafael André Belotto Plawiak

A anomalia geoquímica de mercúrio em sedimento de corrente da bacia hidrográfica do rio Iguaçu, Estado do Paraná, delimitada por um levantamento prévio de geoquímica regional, foi investigada através de determinações das concentrações do metal em rochas, solo e sedimento fluvial. O rio Iguaçu está inserido no contexto geológico da Bacia do Paraná e a porção correspondente ao alto vale, no município de Curitiba e vizinhanças, compreende rochas gnáissico-migmatíticas do embasamento cristalino (Arqueano-Proterozóico Inferior) e sedimentos pleistocênicos da Bacia de Curitiba. Na área de estudo ocorrem rochas vulcânicas da Formação Serra Geral, Grupo São Bento (Cretáceo) e folhelhos negros da Formação Irati, Grupo Passa Dois (Permiano-Triássico). Os teores de Hg foram determinados através de Espectrometria de Absorção Atômica por decomposição térmica com correção do efeito *Zeeman*. Foram obtidos teores de Hg em rochas vulcânicas (0,2 a 0,4 ng/g), folhelho negro (286 e 430 ng/g), solo (média de 103 ± 57 ng/g, fração $< 177 \mu\text{m}$), sedimento fluvial (média de 37 ± 18 ng/g, fração $< 177 \mu\text{m}$). Para caracterização química nas rochas e no solo, os teores de óxidos maiores e elementos-traço foram determinados por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. A qualidade das águas do rio Iguaçu foi avaliada através de análises por Cromatografia de Íons, e revelou composições dependentes do fundo geológico a montante da região estudada e composições dependentes da ação antrópica (prováveis fontes de lançamento de esgotos domésticos e/ou efluentes industriais) na porção central da área de estudo. O elevado enriquecimento de Hg e dos valores de perda ao fogo em solo foram avaliados por cálculos de balanço de massa. Não foram reconhecidas fontes alternativas de origem antrópica de emissão de mercúrio na região, assim como a presença de rochas ricas em Hg em horizontes subjacentes, que pudessem ter atuado como fontes naturais, apesar de ocorrências históricas apontarem para a origem do metal em processos geogênicos. A cobertura vegetal pode ter favorecido esses processos, pois os maiores teores de Hg observados no vale do rio Iguaçu, tanto em solo quanto em sedimento, se concentram na porção central da área estudada, com predomínio de floresta atlântica preservada. Também foi possível concluir que o vale do rio Iguaçu não apresenta indícios de poluição ou riscos à saúde humana devidos ao mercúrio. As concentrações de mercúrio no sedimento do rio Iguaçu são comparáveis às encontradas em outras bacias hidrográficas brasileiras, consideradas normais e não contaminadas.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

MERCURY OCCURENCE AT THE IGUAÇU RIVER BASIN, STATE OF PARANA,
BRAZIL

ABSTRACT

MASTER SCIENCE DISSERTATION

Rafael André Belotto Plawiak

Mercury contents in rocks, soil and stream sediment were determined to investigate the origin of the geochemical anomaly found in sediments of the Iguaçu River, as indicated in previous studies of a regional geochemistry survey. Except for its headwaters in the Curitiba area, with Precambrian basement rocks and Pleistocenic sediments of the Curitiba Basin, the Iguaçu River lies across the Paraná Basin, comprising Paleozoic to Mesozoic sedimentary and volcanic rocks. In the study area, the geological units include basaltic and dacitic rocks of the Serra Geral Formation (Cretaceous) and black shale of the Irati Formation (Permian-Triassic). Total Hg was measured by thermal decomposition Zeeman corrected atomic absorption spectrometry in volcanic rocks (0.2 to 0.4 ng/g), black shale (286 and 430 ng/g), soil (average of 103 ± 57 ng/g, grain size $< 177 \mu\text{m}$) and sediment (average of 37 ± 18 ng/g, grain size $< 177 \mu\text{m}$). In order to characterize rocks and soil, bulk compositions were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The quality of Iguaçu river water was evaluated by ion chromatography. These analyses revealed that the water in the eastern portion of the river is geologically influenced by interaction with crystalline rocks and, slightly polluted in the central portion probably due to sewerage discharge and/or industrial effluents. The elevated mercury and loss-on-ignition values enrichments in soil was assessed by mass balance calculation. No human-induced mercury inputs to the environment as well as subjacent mercury-rich rocks that could act as natural sources of the metal were observed, nevertheless the historical occurrences point out to a geogenic origin of the metal. The highest Hg levels in soil and sediment were observed at the central area with relatively preserved Atlantic Forest cover which may have contributed to these enrichment processes. During the present study no mercury pollution signal or public health risks were identified at the Iguaçu river basin. The mercury concentrations in the Iguaçu river sediment are similar to those found in other Brazilian hydrographic basins with normal and non-contaminated mercury levels.

1. Introdução

A atual fase da economia mundial, conhecida como globalização, impõe ao homem uma conscientização sobre duas necessidades opostas, que decorrem da dependência concomitante entre o avanço tecnológico e a preservação do ambiente natural. Em países de primeiro mundo, essa consciência surgiu após a percepção de que os recursos naturais que o homem mais precisa para sobreviver não são renováveis. Como o Brasil é um país com inúmeras fontes destes recursos sempre há o receio de que a exploração e exploração destes bens ocorram muitas vezes sem controle. Por exemplo, a extração de ouro no país remonta desde o período colonial e, como se sabe, o metal que auxilia neste processo é o mercúrio.

Até o final da década passada admitia-se que o mercúrio na Amazônia tinha origem antrópica devido às descargas diretas do metal durante os processos de amalgamação de ouro em garimpos. Entretanto, os dados geoquímicos de Lechler *et al.* (2000), no rio Madeira, Rondônia, sugerem que os níveis mais altos de Hg são devidos a fontes e processos biogeoquímicos naturais, e que os impactos de mercúrio de origem antrópica provêm de sítios localizados. Roulet *et al.* (1998) mostraram que o mercúrio no rio Tapajós, Pará, acumula-se naturalmente em solos provenientes de rochas ricas em mercúrio e que, segundo Brabo *et al.* (2003), a erosão do solo devido aos processos de desflorestamento pode liberar mercúrio em águas subterrâneas e superficiais. Telmer *et al.* (2006) afirmam que a liberação de Hg no rio Tapajós deve-se à erosão física causada pela desagregação de materiais geológicos, naturalmente ricos em mercúrio, durante os processos de garimpo de ouro na Amazônia, e não pela descarga direta do metal durante a amalgamação.

Apesar do histórico de mercúrio na Amazônia, outras regiões do Brasil, como o Estado do Paraná, apresentam indícios de ocorrências naturais do metal. Os resultados de um levantamento de geoquímica regional em sedimentos de corrente, realizado pela MINEROPAR em 1998 (Licht, 2001a, b) revelaram a ocorrência de teores de mercúrio em sedimentos fluviais superiores à média paranaense, configurando uma anomalia positiva na região do médio e baixo vale do rio Iguaçu. A partir destes resultados, foram realizados estudos de referências históricas a respeito da ocorrência de mercúrio no Paraná (Plawiak *et al.*, 2004a) e, em seguida, essas anomalias foram verificadas por levantamentos de detalhe, revelando concentrações do metal acima da média em algumas regiões do estado (Plawiak *et al.*, 2004b, 2006).

O mercúrio é um elemento altamente tóxico e está presente em concentrações variadas no ar, rochas, solos, sedimentos, águas e biota (Nriagu, 1989). O presente estudo contemplou, portanto, a determinação de mercúrio em rochas, solo e sedimento fluvial da bacia do rio Iguaçu, com a intenção de verificar se esses teores são realmente anômalos e se a presença de Hg nesses materiais tem origem natural ou antrópica. Além disso, o estudo englobou também uma avaliação da qualidade das águas do rio Iguaçu.

2. Área de Estudo

A área de estudo compreende uma porção da bacia hidrográfica do rio Iguaçu, Estado do Paraná (Figura 2.1). A bacia Iguaçu representa o maior complexo hídrico do estado, com uma área de 55.024 km² e extensão de 1.275 km. As nascentes situam-se na frente ocidental-meridional da Serra do Mar, nas proximidades de Curitiba. A partir do médio vale, suas águas percorrem regiões com baixa densidade demográfica, grande área de vegetação nativa preservada (floresta atlântica) e cinco barragens de usinas hidroelétricas. O uso e ocupação do solo se restringem a sítios localizados de agricultura, pecuária e suinoculturas.

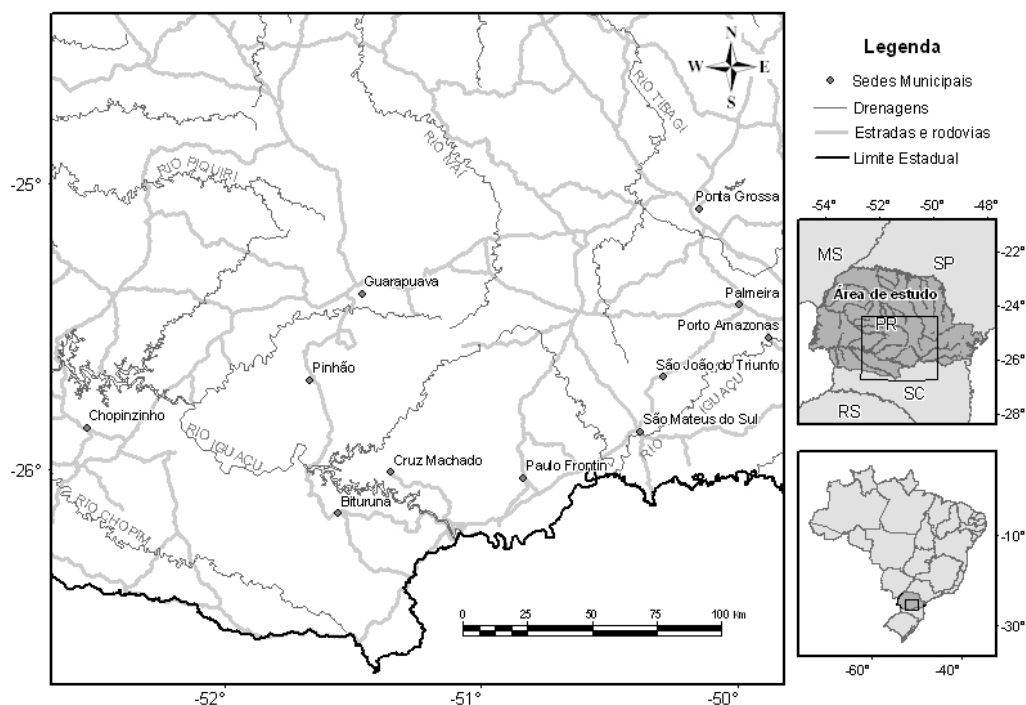


Figura 2.1. Localização da área de estudo, compreendendo o médio vale do rio Iguaçu.

O rio Iguaçu representa um rio antecedente, geologicamente antigo, que cruza duas escarpas em vales de ruptura (boqueirões). A linha de queda deste rio inicia-se na escarpa devoniana no segundo planalto, perto da cidade de Engenheiro Bley, com corredeiras quilométricas no percurso até a cidade de Porto Amazonas. Em virtude da pequena queda que ocorre na região do primeiro planalto de Curitiba até Engenheiro Bley, o rio Iguaçu desenvolveu meandros de curvaturas amplas com águas antigas e extensas várzeas. Logo adiante de Porto Amazonas, o curso é novamente compensado com muitos meandros até o rompimento da Serra da Boa Esperança (Serra Geral), que forma a escarpa mesozóica do terceiro planalto (Maack, 1981).

3. Contexto Geológico

A porção correspondente ao alto vale do Iguaçu, no município de Curitiba e vizinhanças, compreende rochas gnáissico-migmatíticas do embasamento cristalino (Arqueano-Proterozóico Inferior) e sedimentos pleistocênicos da bacia sedimentar de Curitiba (MINEROPAR, 2005). A partir dos municípios de Lapa e Balsa Nova, em direção à jusante, o restante da bacia Iguaçu está inserida dentro do contexto geológico da Bacia do Paraná, englobando rochas sedimentares paleozóicas e vulcano-sedimentares mesozóicas. Dentre as rochas paleozóicas, foi abordado neste estudo somente o Grupo Passa Dois (Permiano-Triássico), com folhelhos negros da Formação Irati (Milani *et al.*, 1994). Dentre as rochas mesozóicas, foram estudados o Grupo São Bento (Jurássico-Cretáceo), com rochas vulcânicas básicas do compartimento sul da Formação Serra Geral (Piccirillo & Melfi, 1988), e seus membros Chapecó e Palmas, com rochas vulcânicas intermediárias a ácidas (Bellieni *et al.*, 1986) (Figura 3.1).

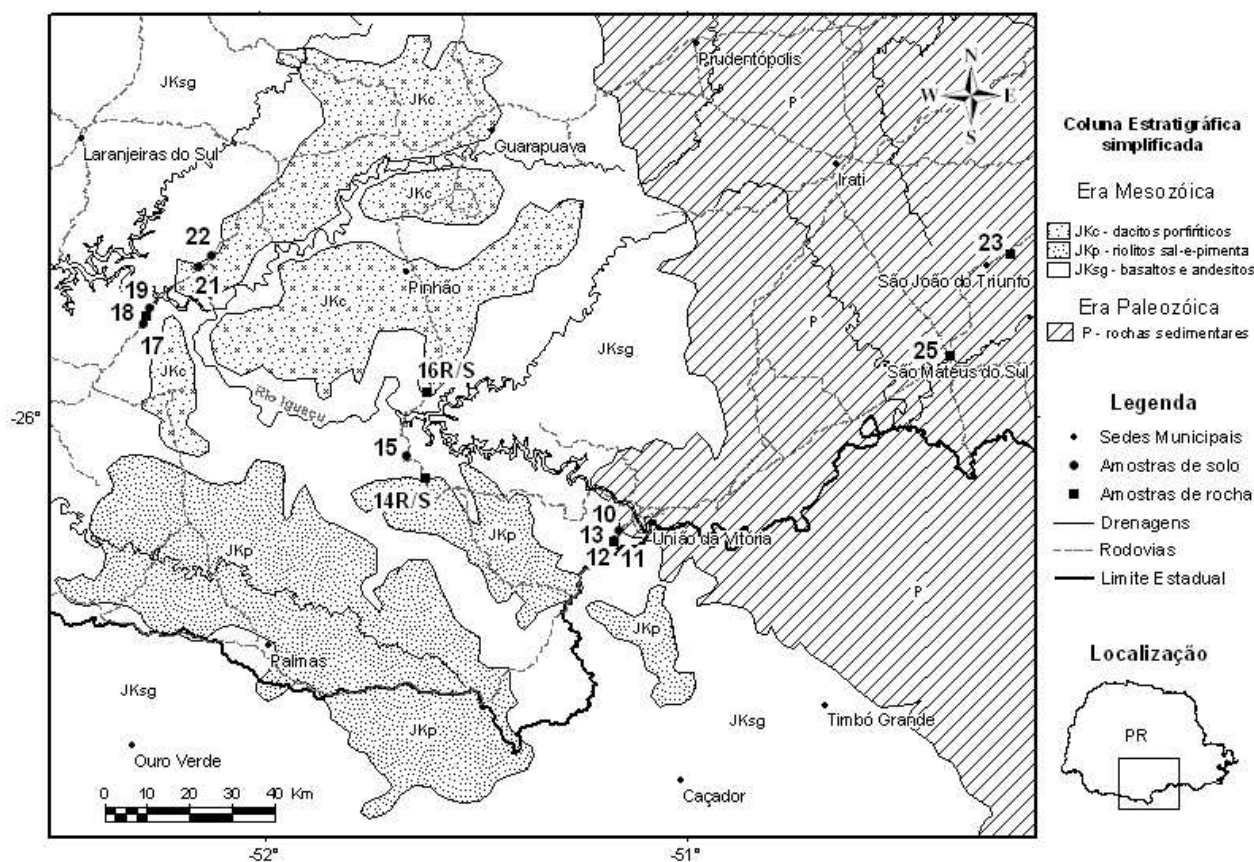


Figura 3.1. Esboço geológico da área de estudo (segundo Nardy *et al.*, 1997).

A Bacia do Paraná localiza-se na porção centro-oeste da América do Sul e cobre uma superfície de cerca de 1.500.000 km² (Figura 3.2), abrigando dentro de seus limites uma sucessão sedimentar-magmática com idades entre o Neo-Ordoviciano e o Neocretáceo. Inclui porções territoriais no Brasil meridional, Paraguai ocidental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai (Milani, 2003). Grandes estruturas em arco cruzam o eixo principal NE-SW da bacia, denominados de Arco de Ponta Grossa, localizado no Paraná, Arco de Assunção, no Paraguai e Argentina, Sinclinal de Torres e Arco do Rio Grande no Rio Grande do Sul.

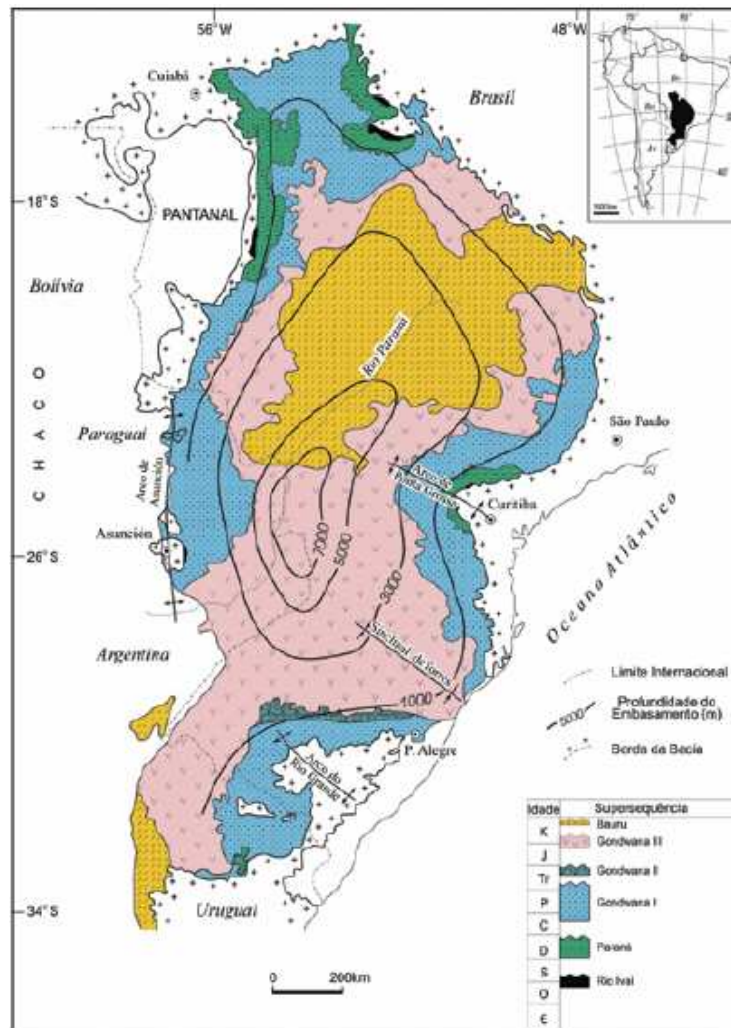


Figura 3.2. Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná, com o contorno estrutural (profundidade) do embasamento cristalino (Milani, 2003).

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

As rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral (Superseqüência Gondwana III) ocorrem na forma de extensos derrames de basaltos e andesitos que abrangem grande parte do Estado do Paraná. Já as rochas ácidas da Formação Serra Geral, segundo Nardy *et al.* (1993), são:

riolitos e riolacitos acinzentados, de granulação muito fina e estrutura do tipo sal-e-pimenta do membro Palmas; e riolitos, riolacitos, dacitos e quartzo-latitos cinza-esverdeados, porfíricos e bandados do membro Chapecó.

4. Geoquímica do Mercúrio

O mercúrio é um metal líquido, denso e prateado nas condições normais de temperatura e pressão. Pertence à família IIb da Tabela Periódica, juntamente com cádmio e zinco. As formas químicas de ocorrência do mercúrio no ambiente são variáveis, sendo que as mais comuns são o íon mercúrico (Hg^{2+}), o composto $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, o íon mercurioso (Hg_2^{2+}) e cloretos de Hg, todos solúveis. O mercúrio elementar apresenta um amplo campo de estabilidade, além de ser altamente volátil e calcófilo (afinidade pelo enxofre). O ciclo global do mercúrio é dominado pelo seu transporte na fase de vapor de Hg^0 pela atmosfera. O metal também é transformado por microorganismos para suas formas orgânicas, o metil-mercúrio (CH_3Hg - solúvel) e o dimetil-mercúrio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ - volátil]. Estas, além de serem extremamente tóxicas, são altamente bioacumulativas. Altas concentrações de Hg em peixes, comum em águas poluídas, geralmente resultam da acumulação das espécies orgânicas de mercúrio (Drever, 1997; Brookins, 1988; HSDB, 2000).

Os metais, em especial o mercúrio, podem ocorrer nos sedimentos fluviais: (i) sorvidos por óxidos e hidróxidos de metais como Fe e Mn, matéria orgânica ou argilominerais; (ii) presentes em estruturas de minerais primários e secundários; ou (iii) adsorvidos em materiais amorfos provenientes de organismos (Smith & Huyck, 1999). Por isso, devido à força com a qual o mercúrio é retido no sedimento, a troca com a coluna d'água é geralmente pequena, embora possa ser acelerada em águas salinas e na presença de altas concentrações de sulfetos (Brigden *et al.*, 2000).

As fontes naturais juvenis mais significativas de mercúrio são: a de gaseificação da crosta terrestre, as emissões vulcânicas e a evaporação a partir de corpos aquáticos (WHO, 1991). O modo de ocorrência mais comum é na fase mineral cinábrio (HgS), próximo a vulcões recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas a fontes de águas termais. A maior mina de mercúrio é a de Almadén, Espanha, operante desde 400 d.C., seguida das minas de Monte Amiata (Itália) e de Idrija (Eslovênia), além de outras em países como Canadá, China, EUA, Filipinas, Irlanda, Japão, México, Peru e Turquia (Biester *et al.*, 1999).

4.1. Valores de referência

Os teores de mercúrio na crosta terrestre são relativamente baixos. A abundância de um elemento na crosta terrestre em unidades massa/massa é chamada Clarke (Fortescue, 1980, 1992). O valor do Clarke global do Hg foi obtido por Ronov & Yaroshevsky (1972) com base em dados da crosta superior. Em granitos e basaltos, os teores de Hg apresentam praticamente a mesma ordem de grandeza e nos folhelhos uma ordem maior (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Valores de Hg conhecidos da bibliografia.

	Valores de Hg (ng/g)	Referência
Crosta continental	40	Wedepohl (1995)
Crosta superior	56	
Crosta inferior	21	
Clarke global Hg	86	Ronov & Yaroshevsky (1972)
Folhelhos	400	Turekian & Wedepohl (1961)
Granitos	10	Telmer <i>et al.</i> (2007)
Basaltos	1-10	Terashima (1994); Hall & Pelchat (1997)
Solos do Paraná (horizonte B)	61 ± 32	Licht & Plawiak (2005)
Sedimentos de corrente do Paraná	33 ± 14	Licht (2001b)
Sedimentos rio Ribeira	53 ± 21	Telmer <i>et al.</i> (2007)
Águas rio Piracicaba (ng/L)	Entre 1 e 24	Fostier <i>et al.</i> (2005)
Sedimentos rio Piracicaba	73 ± 68	
Peixes carnívoros rio Piracicaba	503 ± 217	
Solos não contaminados	Menor que 200	Horvat (1996)
Sedimentos não contaminados	50-100	

Segundo Horvat (1996), solos com menos de 200 ng/g Hg e sedimentos com teores de Hg entre 50 e 100 ng/g podem ser considerados como não contaminados. Baseado nisso, os teores médios do metal nos solos (Licht & Plawiak, 2005) e nos sedimentos de corrente do Estado do Paraná (Licht, 2001b), assim como nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape (Telmer *et al.*, 2007), apresentados na tabela 4.1, não representam uma contaminação por mercúrio. Já no rio Piracicaba (Fostier *et al.*, 2005), os teores de Hg nos sedimentos podem ultrapassar os valores de Horvat (1996), apesar das águas apresentarem teores de Hg entre 1 e 24 ng/L e dos peixes da ordem de 500 ng/g (Tabela 4.1).

No Estado de São Paulo, valores orientadores para solos são utilizados para avaliar graus de poluição ou riscos potenciais à saúde humana (CETESB, 2005) (Tabela 4.2). São definidos como:

- (a) valor de referência de qualidade: concentração no solo que o define como limpo;

(b) valor de prevenção: concentração acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo;

(c) valores de intervenção: concentração acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. São três cenários: agrícola, residencial e industrial. Estes valores foram usados para avaliar os resultados obtidos no vale do Iguaçu.

Tabela 4.2. Valores orientadores e de referência para mercúrio (ng/g) em solos e sedimentos no Estado de São Paulo.

Valor de referência de qualidade	50	Solos (CETESB, 2005)
Valor de prevenção	500	
Valor de intervenção agrícola	12000	
Valor de intervenção residencial	36000	
Valor de intervenção industrial	70000	
Nível 1 (TEL)	170	Sedimentos (CETESB, 2006)
Nível 2 (PEL)	486	

Para os sedimentos, também no Estado de São Paulo, foram determinados valores referenciais de mercúrio, baseados em concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota (CETESB, 2006) (Tabela 4.2). O menor limite - TEL (*Threshold Effect Level*) ou Nível 1 - representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O limite superior - PEL (*Probable Effect Level*) ou Nível 2 - representa a concentração acima da qual são freqüentemente esperados efeitos adversos para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. Os valores de TEL e PEL para mercúrio em sedimentos também foram usados na avaliação dos resultados obtidos no vale do Iguaçu.

Para efeito de comparação, foram examinados os teores médios de mercúrio em sedimentos dos rios Piracicaba (SP) e Ribeira de Iguape (PR e SP), recentemente publicados.

Nos sedimentos de corrente do rio Piracicaba (N=21), as concentrações médias de mercúrio em 21 amostras são de 73 ± 68 ng/g (fração < 1 mm) determinados pela técnica analítica de espectrometria de absorção atômica com vapor frio (Fostier *et al.*, 2005). A bacia do rio Piracicaba está inserida na região com maior concentração de indústrias de todo o território nacional. A fração < 1 mm não é adequada para uma comparação precisa com os resultados deste trabalho, mas foram utilizadas a título de informação.

Já nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, os teores médios de mercúrio em 187 amostras são de 53 ± 21 ng/g (fração $< 180 \mu\text{m}$) (Telmer *et al.*, 2007), determinados por espectrometria de absorção atômica, por decomposição térmica com correção do efeito *Zeeman*, a mesma técnica deste estudo. O rio Ribeira de Iguape completa seu percurso entre áreas urbanas, agricultura intensiva e histórico de mineração de Pb, Zn e Ag.

4.2. Mercúrio no Brasil

O Brasil não produz mercúrio, importando todo o metal que consome. Até recentemente, as principais fontes de contaminação por este elemento eram consideradas somente como antropogênicas. Até 1970, as fontes industriais eram responsáveis pela totalidade das emissões no Brasil. Atualmente, a principal carga de Hg para o ambiente provém dos garimpos de ouro (Lacerda, 1997). Entretanto, citações atuais e históricas das ocorrências de mercúrio em alguns estados brasileiros indicam que a principal carga de metal para o ambiente seja devido a processos geogênicos (Lechler *et al.*, 2000; Roulet *et al.*, 1998; Brabo *et al.*, 2003; Telmer *et al.*, 2006).

Desde meados do século XIX há relatos da ocorrência natural de mercúrio em certas localidades do território paranaense. Na região de Palmeira existiu uma mina de mercúrio, descoberta em 1842, no rio Castelhano, afluente da margem direita do rio Iguaçu (Ferreira, 1885; Figura 4.1). Segundo o autor, o conhecido Barão de Tibagy obteve nessa mina meia libra de azougue. O mesmo relato foi verificado, com investigações mais minuciosas nas cabeceiras do rio Ivaí, sendo constatada a ocorrência de grãos de cinábrio (HgS) em arenitos do Grupo Itararé (Oliveira, 1927).

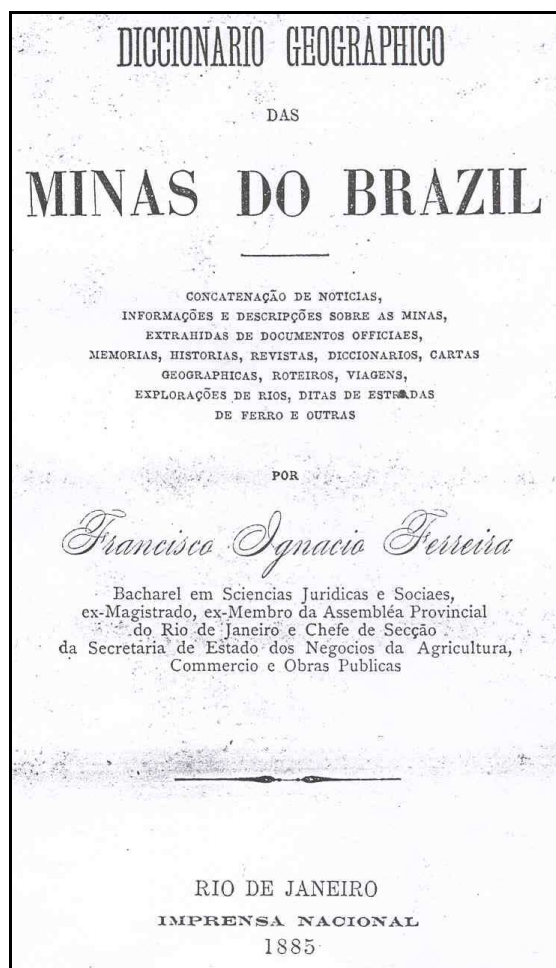


Figura 4.1. Capa do “Dicionario Geographico das Minas do Brazil” (Ferreira, 1885).

O Decreto Imperial nº 6246 de 12 de julho de 1876 (Figura 4.2) concedeu autorização para que Manoel de Assis Drummond e Bernardo Pinto de Oliveira explorassem minas de azougue na então chamada “Villa da Palmeira” (Coleção de Leis do Império do Brasil - 1876, Actos do Poder Executivo - Arquivo Nacional).

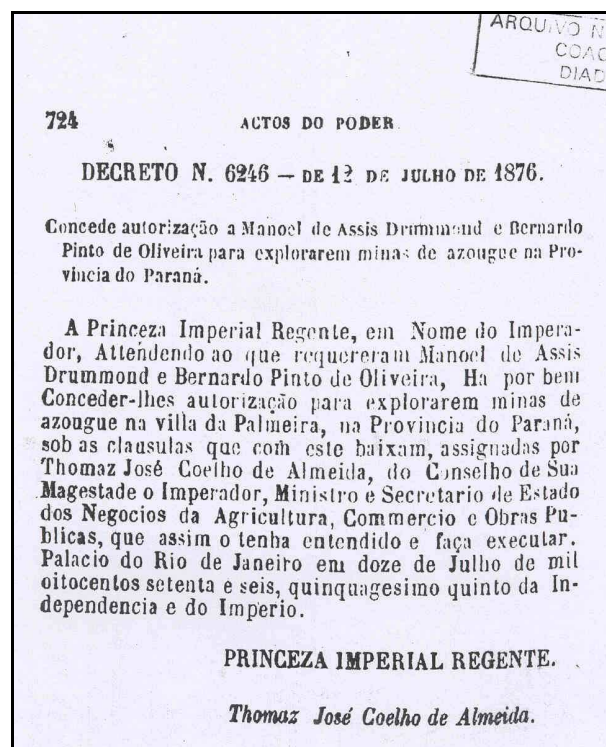


Figura 4.2. Extrato do decreto nº 6246 - de 12 de julho de 1876, para exploração de mercúrio na “Villa de Palmeira” (Arquivo Nacional).

Já na região de Salto do Itararé, nordeste do Paraná, em 1935 foi concedido um manifesto de mina para mercúrio (nº 3127 / 1935) a um particular. O documento não foi localizado no arquivo morto do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM.

5. Materiais e Métodos

Como guia preliminar da distribuição do mercúrio em escala regional, foram utilizadas algumas amostras de sedimentos de corrente do rio Iguaçu e afluentes, coletadas pela MINEROPAR no Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Estado do Paraná (LGQBD). A empresa autorizou a utilização de 74 amostras e nestas foram realizadas novas análises químicas para determinações de mercúrio, além de selecionadas 5 amostras para análises mineralógicas.

Foram realizados dois trabalhos de campo para coleta de amostras. Na primeira etapa, entre 26 de setembro e 04 de outubro de 2005, foram coletadas amostras de rochas, solo e água do rio Iguaçu. Na segunda, entre 17 e 19 de abril de 2006, foram coletadas somente amostras de água do rio Iguaçu, com a finalidade de verificar os efeitos da sazonalidade nas suas composições químicas.

Para a elaboração das figuras e mapas apresentados, foi utilizada a base cartográfica digital de Bizzi *et al.* (2001) e para o geoprocessamento dos dados de campo com estas bases, foi utilizado o *software* ArcGIS 9.0 (ESRI, 2001).

5.1. Coleta e preparação das amostras

Foram coletadas 4 amostras de rochas vulcânicas e 2 de folhelhos negros, além de 8 amostras de solo (Figura 5.1). No laboratório de preparação, as rochas foram inicialmente britadas com martelo e em seguida levadas ao britador para serem cominuídas a pedaços centimétricos. Após homogeneização e separação de duplicatas, foram novamente homogeneizadas e quarteadas manualmente para moagem no moinho planetário por meia hora e, em seguida, armazenadas em sacos plásticos e numeradas com o código de campo para análises químicas ou mineralógicas.

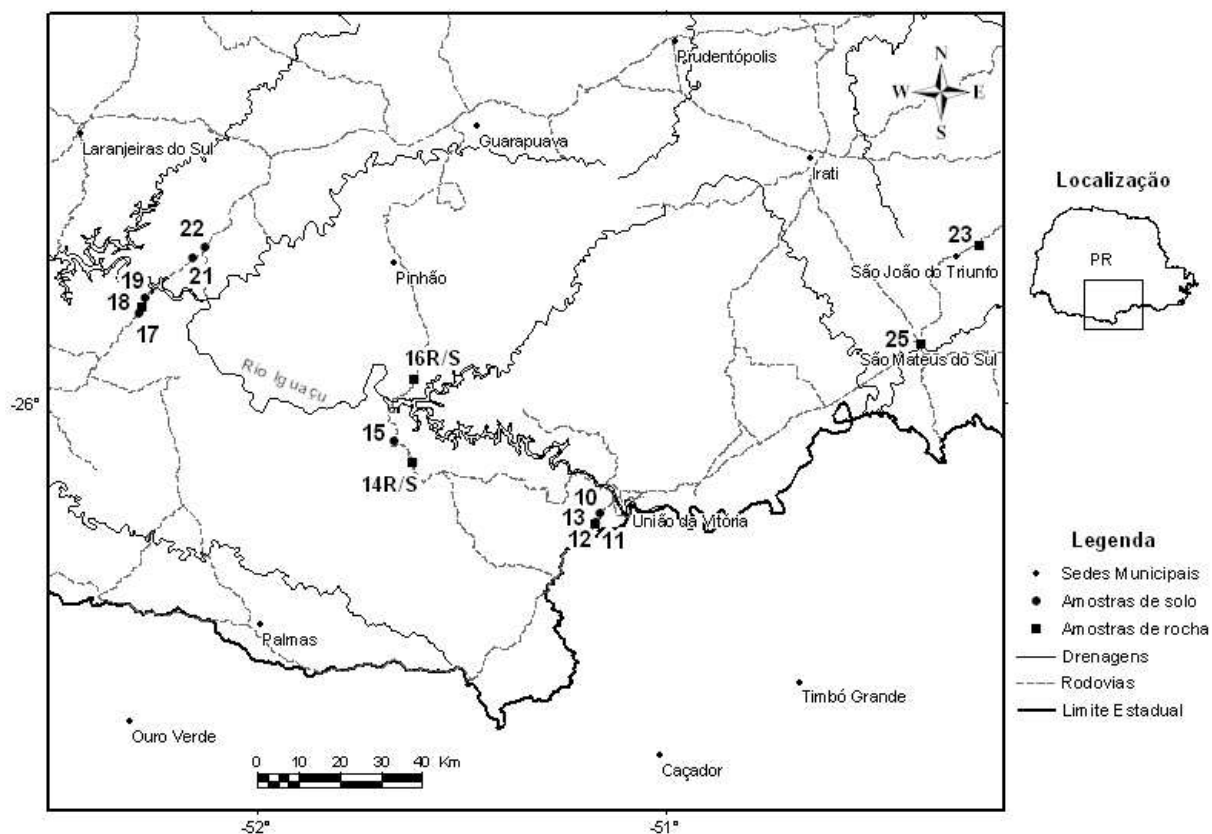


Figura 5.1. Localização das estações de coleta de rochas e solo.

As amostras de solo foram coletadas com pás plásticas e armazenadas em sacos plásticos, tanto em cortes de taludes, onde foram retiradas diretamente com as pás, e em locais planos, onde

foram coletadas com trado de aço inox a profundidades médias de 25-35 cm. Durante a preparação, foram inicialmente secadas ao ar por 20 dias, em bandejas plásticas cobertas com folhas de papel manteiga. Após homogeneização e separação de duplicatas, foram desagregadas com pistilo de madeira, peneiradas em malha 80 *mesh* (fração granulométrica < 177 µm) por meia hora, novamente homogeneizadas, quarteadas manualmente e moídas no moinho planetário com bolas de ágata durante 20 minutos. Em seguida, foram armazenadas em sacos plásticos e numeradas com o código de campo para análises químicas e mineralógicas.

As amostras de sedimento do rio Iguaçu e afluentes, recuperadas do arquivo da MINEROPAR, foram coletadas nos canais dos rios, nos locais onde os sedimentos e a água sofrem constante homogeneização. Para aumentar a representatividade, as amostras foram compostas por no mínimo cinco tomadas, espaçadas de alguns metros, totalizando dez litros de material (Licht, 2001a). Estas foram secadas à temperatura ambiente, desagregadas em almofariz de porcelana e pistilo de borracha, e peneiradas na fração < 177 µm (Licht, 2001b).

Em 3 estações amostrais (Figura 5.2), previamente escolhidas com base na anomalia identificada por Plawiak *et al.* (2004a, b), foram coletadas amostras de água em triplicata no rio Iguaçu, em frascos previamente ambientalizados: um para cátions (50 mL), um para ânions (50 mL) e outro para o teste de alcalinidade (250 mL).

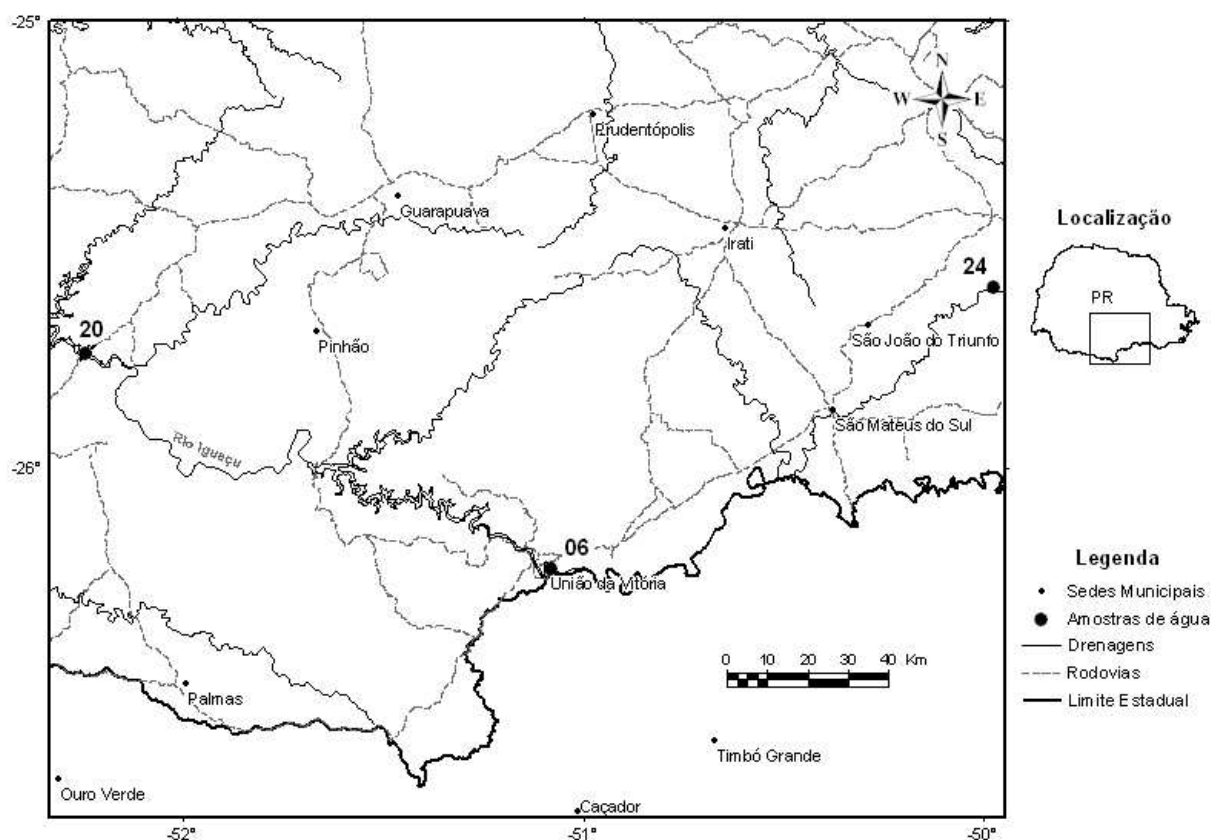


Figura 5.2. Localização das estações de coleta de água.

As amostras para cátions e ânions foram previamente filtradas em membranas *Millipore* 0,45 μm acopladas a seringas de 20 mL. Além disso, o frasco para cátions foi acidificado com 1 mL de HNO_3 concentrado para os íons não permanecerem aderidos às paredes dos frascos. No teste de alcalinidade, efetuado em campo, foram titulados 100 mL de amostra (adicionados 0,8 mL de azul de bromocresol) com pequenos volumes (μL) de H_2SO_4 0,16 N até a mudança da cor da solução do azul para o amarelo. Este volume foi utilizado para os cálculos de concentração de HCO_3^- e CO_3^{2-} , em mg/L. No momento da coleta, foram medidos os parâmetros de qualidade de água, utilizando-se o equipamento Horiba, modelos *U10* e *U22XD*: pH, Condutividade, Turbidez, Temperatura, Oxigênio Dissolvido (OD), Sólidos Totais Dissolvidos (STD) e Potencial Oxi-Redução (Eh). Os valores de Turbidez não foram utilizados neste estudo devido aos resultados imprecisos observados nas calibrações diárias em campo. Todas as amostras coletadas foram mantidas em refrigeração (4°C) até o momento da análise.

5.2. Análises químicas e mineralógicas

Todos os procedimentos de laboratório, assim como as análises químicas, foram realizados no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP. Foi utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X para a determinação de óxidos maiores (discos de vidro) e elementos-traço (pastilhas prensadas) nas amostras de rochas e solo. Na preparação dos discos e pastilhas foi utilizada a metodologia proposta por Vendemiatto & Enzweiler (2001).

Os discos de vidro foram produzidos por mistura da amostra com fundente constituído de metaborato e tetraborato de lítio (50/50 p/p) (*lithium borates*, Claisse, Canadá). A amostra e o fundente foram secos em estufa a 105°C por pelo menos duas horas, sendo que a amostra também foi calcinada a 1000°C em mufla. Após o resfriamento em dessecador, a amostra (1,0000 g) e o fundente (6,0000 g) foram pesados diretamente em cadinho de Pt–Au. Após homogeneização com pequena espátula e adição de duas gotas de solução de iodeto de lítio, a mistura foi fundida no Fluxy 300 (Claisse, Canadá). Neste processo, ao término da fusão, o material fundido é automaticamente vertido em molde da mesma liga metálica, sendo o vidro formado por resfriamento controlado. O processo total de fusão tem duração de 15 minutos. Já as pastilhas prensadas (com diâmetro de 40 mm e espessura mínima de 3,5 mm) foram preparadas pela mistura de 9,0 g da amostra em pó com 1,5 g de cera em pó (Hoeschst, Alemanha). A mistura foi homogeneizada em misturador automático (Mixer Mill 8000 Spex, EUA) e prensadas durante um minuto com pressão de 119 MPa, em prensa hidráulica HTP 40 (Herzog, Alemanha). A medida da porcentagem de perda ao fogo (PF) foi feita a partir da amostra em pó seca através de aquecimento por uma hora e meia à 1000°C em cadinho de porcelana pré-calcinado (Vendemiatto & Enzweiler, 2001).

Para o controle de qualidade da espectrometria de fluorescência de raios-X, foram feitas ainda análises em duplicatas e em 2 materiais de referência certificados (MRC): a) GSS-5, solo, IGGE (*Institute of Geophysical and Geochemical Exploration*), China; b) WS-E, dolerito, SARM-CNRS (*Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre National de la Recherche Scientifique*), França. A precisão analítica foi estimada como sendo melhor que 0,3 % para os elementos maiores e melhor que 10 % para os traços. Em 84 % dos casos, a exatidão está em torno da média ± 1 desvio padrão dos valores recomendados para os MRC utilizados: os resultados dos elementos Cs, Ga, La, Sn e Th não foram utilizados (Anexo 1).

Já a técnica de espectrometria de absorção atômica, por decomposição térmica com correção do efeito *Zeeman*, foi utilizada na determinação de mercúrio nas amostras de rochas, solo e sedimento de corrente. As amostras foram pesadas em balança de precisão (até 400 mg) em um bastonete de vidro próprio do equipamento, e em seguida levadas ao forno (acoplado ao equipamento) para decomposição térmica total da amostra. Todo o mercúrio liberado da amostra foi lido no espectrômetro e uma curva foi gerada pelo *software* do equipamento. A área sob a curva foi convertida em concentração de Hg em ng/g. Também foram feitas análises em duplicatas e em 3 MRC como controle de qualidade desta técnica: a) *GSS-5 e GSS-7*, solos, IGGE, China; b) *SRM 2709*, solo, NIST (*National Institute of Standards & Technology*), EUA. A precisão sempre foi melhor que 3 %. Em 100 % dos casos, a exatidão está em torno da média ± 1 desvio padrão dos valores recomendados pelos MRC utilizados (Anexo 2).

Para as análises de cátions e ânions nas amostras de água foi utilizada a técnica de cromatografia de íons. Foram colocados pequenos volumes da amostra no cromatógrafo, gerando uma curva chamada cromatograma, em que as concentrações dos íons foram determinadas pela leitura direta das áreas dos picos gerados. Como controle de qualidade, a precisão analítica foi determinada utilizando-se branco de campo.

As análises mineralógicas foram realizadas em amostras de folhelhos (23 e 25), solo (10, 12, 13, 14S, 15, 16S, 17 e 19) e sedimento de corrente (IG-036, IG-070, IG-082, IG-176, IG-180) por meio da técnica de difratometria de raios-X no Laboratório de Raios-X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). Nas amostras de rochas vulcânicas foram realizadas análises petrográficas em lâminas delgadas polidas, no laboratório de microscopia do Instituto de Geociências da UNICAMP.

6. Resultados e discussões

A maior parte dos resultados deste trabalho, incluindo as composições mineralógicas e químicas das rochas, solo e sedimento fluvial, foi apresentada no manuscrito publicado na revista *Geociências*, volume 25 (4), p. 437-447, ano 2006, intitulado: “*Ocorrência de Mercúrio em Rochas, Solo e Sedimento Fluvial na Bacia do rio Iguaçu, Estado do Paraná, Brasil*” (Anexo 3). Os resultados mais importantes constantes desse artigo são expostos a seguir.

6.1. Composição mineralógica de rochas, solo e sedimento

Pelas observações em lâminas delgadas polidas das rochas vulcânicas, foram identificados os seguintes minerais (Tabela 6.1):

Tabela 6.1. Minerais, texturas e estruturas observadas em lâminas delgadas polidas nas rochas vulcânicas.

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

Olig = oligoclásio; Alb = albita; Cpx = clinopiroxênio; Ilm = ilmenita; Mag = magnetita.

Com as análises por difração de raios-X, foram identificados no solo os seguintes minerais: quartzo, caulinita, hematita, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Figura 6.1). Todas as amostras de solo apresentam coloração avermelhada, classificadas como latossolo. Nas amostras de sedimento fluvial foram identificados quartzo, caulinita e hematita (Fe_2O_3) (Figura 6.1), e dentre estas, as com ausência de hematita apresentam coloração amarelada, e as com presença de hematita, coloração avermelhada. Nos folhelhos negros foram observados quartzo, caulinita e pirita (FeS_2).

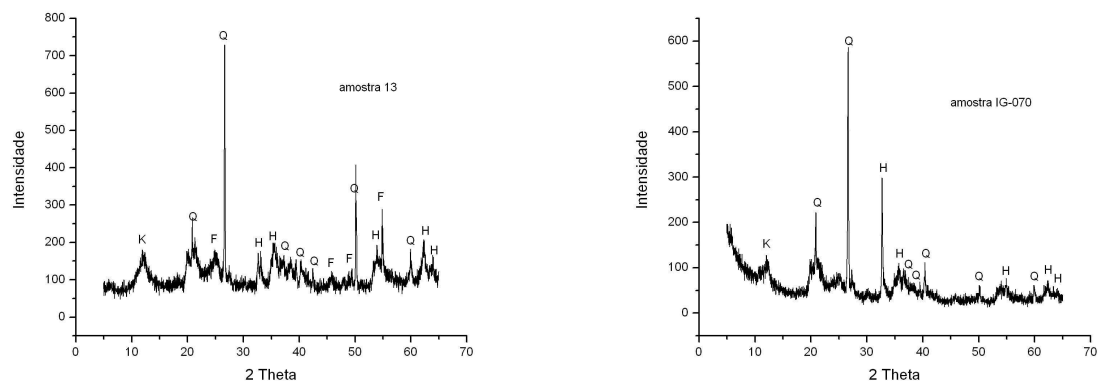


Figura 6.1. Difratogramas das amostras 13 (solo) e IG-070 (sedimento). K = caulinita, Q = quartzo, F = óxidos hidratados de Fe e Mn, H = hematita.

6.2. Composição química de rochas e solo

O folhelho negro é assim denominado devido ao seu alto teor em matéria orgânica, evidenciado pelos altos valores de perda ao fogo: amostra 23 (50 %) e amostra 25 (31,7 %)

(Tabela 6.2). Segundo Suguio (2003), os folhelhos negros, ou carbonosos, podem conter entre 3 e 15% de matéria orgânica, além de serem ricos em sulfetos, principalmente a pirita.

Tabela 6.2. Composição química das rochas vulcânicas e dos folhelhos analisados.

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

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

As concentrações de elementos maiores e traços obtidos nas rochas vulcânicas e nos folhelhos negros foram comparadas com os teores médios, respectivamente, em basaltos e em folhelhos da literatura. Esta comparação resultou em concentrações esperadas para estes tipos de rochas, com exceção do Hg nas rochas vulcânicas (de 0,2 a 0,4 ng/g Hg), com teores uma ordem de grandeza menor (Terashima, 1994; Hall & Pelchat, 1997) e dos elementos-traço na amostra 23, em que a maioria apresentou teores muito altos em relação aos folhelhos de Turekian & Wedepohl (1961).

Nas amostras de solo, as concentrações de elementos maiores e traços (Tabela 6.3) foram comparadas com os teores médios em solos (Lindsay, 1979), resultando em concentrações normalmente esperadas, com exceção dos elementos Ti, Al, Fe, Ni e Hg, com concentrações relativamente altas, uma ordem de grandeza maior.

Tabela 6.3. Composição química do solo, originado a partir das rochas vulcânicas.

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

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

A concentração média de mercúrio nas 8 (oito) amostras de solo foi de 103±57 ng/g. Mesmo assim, os teores do metal encontrados no solo do vale do rio Iguaçu podem ser considerados como não contaminados por mercúrio, pois, segundo Horvat (1996), solos não contaminados apresentam concentrações de Hg menores que 200 ng/g. Considerando ainda os valores orientadores para mercúrio em solos, observa-se que cerca de 90 % das amostras analisadas apresentam teores acima dos valores de referência de qualidade da CETESB (2005).

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

Através das composições mineralógicas e químicas dos folhelhos negros, foi possível observar que são rochas natural e relativamente enriquecidas em Hg, devido à sua composição redutora e piritosa, ideal à concentração do metal. Não foi identificada relação entre as composições mineralógicas e químicas das rochas vulcânicas, do solo e do sedimento.

6.3. Balanço de massa

Para calcular as perdas ou ganhos relativos de elementos químicos durante o intemperismo, foi efetuado o balanço de massa entre as rochas vulcânicas e seus respectivos solos (Tabela 6.4), de acordo com a metodologia de Faure (1998). Como visto na figura 5.1, as amostras de rochas e solo utilizadas neste cálculo não foram coletadas no mesmo local. Assumindo-se a concentração de Al constante para elementos maiores e a de Zr constante para elementos-traço, procedeu-se o cálculo, para cada elemento analisado, da seguinte maneira: dividiu-se a massa de Al ou Zr na rocha pela massa de Al ou Zr no saprolito, obtendo-se um fator de perda de massa (W), tanto para os óxidos maiores quanto para os elementos-traço. Em seguida, calculou-se a quantidade restante (g), multiplicando-se a massa no saprolito pelo fator W. Para se obter o ganho ou a perda de massa, diminuiu-se a quantidade restante obtida, da massa na rocha. A seguir, dividiu-se o ganho ou a perda de massa pela massa na rocha multiplicada por 100, para se obter o valor final em percentagem (Tabela 6.5). Nos anexos 4, 5, 6 e 7 constam os resultados detalhados dos balanços de massa realizados nos perfis solo-rocha.

Tabela 6.4. Perfis solo-rocha e respectivas amostras selecionadas para cálculos de balanço de massa.

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

Tabela 6.5. Intervalos de taxas de enriquecimento relativo nos perfis solo-rocha.

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

Pelo balanço de massa calculado a partir das amostras destes perfis solo-rocha, observou-se que os elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba) foram os mais

lixiviados nos perfis, junto à sílica. O Fe também apresentou moderado empobrecimento, embora os teores de ferro no solo analisado possam ser considerados altos, quando comparados com dados de Lindsay (1979). Os demais elementos, como Mn, P, Ce, Cu, Nb, Nd, U, V, Y e Zn sofreram empobrecimentos relativos moderados a altos (-38 a -91 % de perda).

Em contrapartida, alguns elementos, como Ti, Cr, Ni, Pb, Sc, Hg e valores de perda ao fogo apresentaram enriquecimento elevados, com o mercúrio se destacando como o elemento que apresentou o maior enriquecimento. A perda ao fogo representa fases minerais com água adsorvida, água em estruturas cristalinas e inclusões fluidas, CO₂ de carbonatos, SO₂ de sulfatos e matéria orgânica e, por essa razão, apresenta altos valores em solos e baixos valores em rochas.

As rochas vulcânicas utilizadas nos cálculos de balanço de massa foram classificadas de acordo com De La Roche *et al.* (1980) e Le Maitre (2002) (Tabela 6.6).

Tabela 6.6. Nomenclatura e classificação das rochas vulcânicas utilizadas no balanço de massa.

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

Apesar do Hg ter apresentado baixas concentrações nas rochas vulcânicas e concentrações moderadas no solo, é pouco provável, de acordo com o balanço de massa, que seu enriquecimento nos perfis de intemperismo seja somente residual, não podendo ser descartada a possibilidade de ter havido contribuição de: (i) concentração do Hg devido à presença de cobertura vegetal (Magarelli & Fostier, 2005); (ii) migração ascendente de Hg dos horizontes inferiores de solo em direção à superfície devido ao caráter volátil do metal (Gustin *et al.*, 2006).

6.4. Mercúrio em sedimento

Nas 74 amostras de sedimento de corrente do rio Iguaçu e afluentes, o teor médio de mercúrio foi de 37±18 ng/g (fração < 177 µm). Os menores teores encontrados na bacia estudada se localizam nas regiões mais urbanizadas, pouco industrializadas e com agriculturas mais concentradas, como por exemplo, a sul de Cascavel e próximo às cidades de Francisco Beltrão e Pato Branco. Os maiores teores ocorrem entre as cidades de Laranjeiras do Sul e Chopinzinho e

entre Pinhão e Coronel Domingos Soares, regiões não urbanizadas, não industrializadas, com agriculturas localizadas e predomínio de florestas preservadas (Figura 6.2).

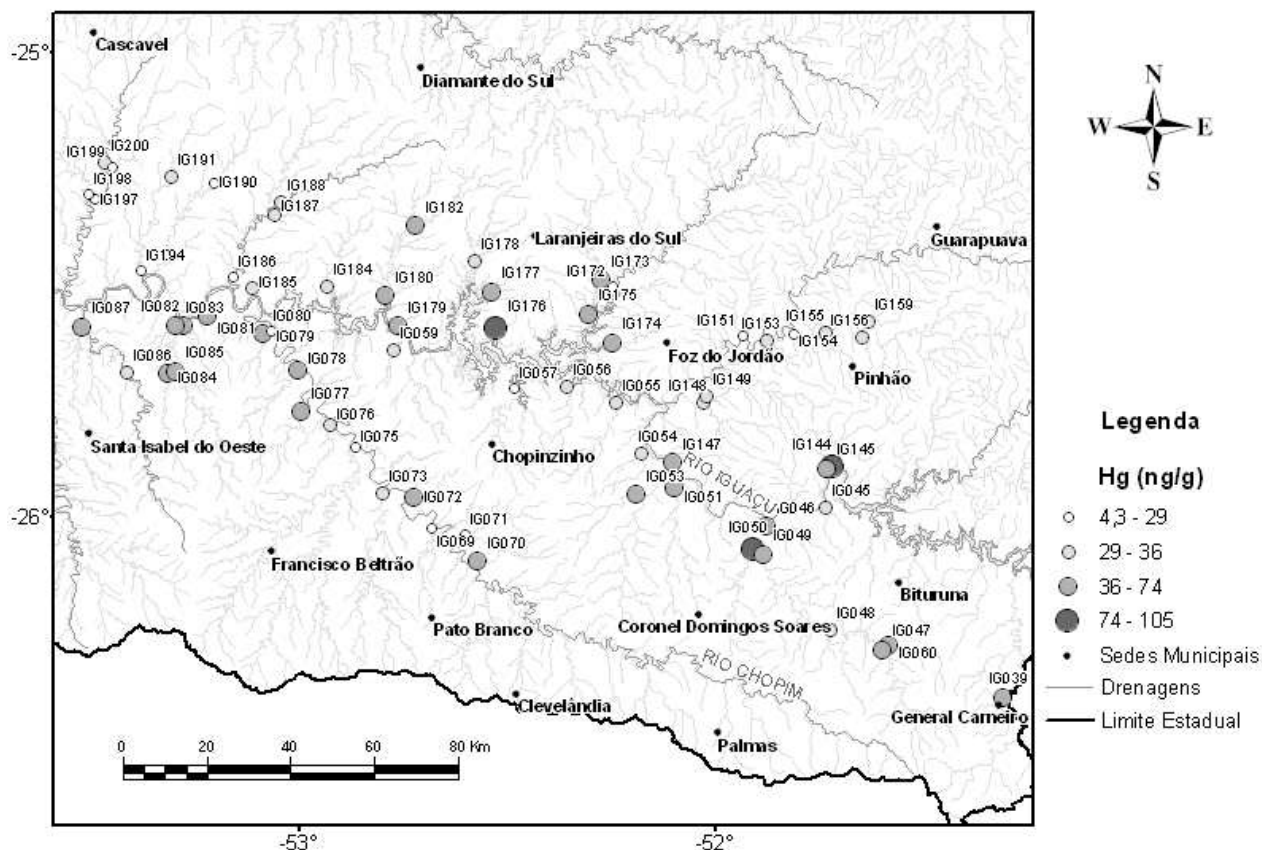


Figura 6.2. Localização das amostras de sedimento fluvial recuperadas da MINEROPAR, com intervalos de teores de Hg calculados em quantis.

Os teores de Hg no sedimento de corrente do rio Iguaçu e afluentes (média de 37 ng/g Hg) podem ser considerados normais, quando comparados à média das bacias hidrográficas paranaenses (33 ng/g, Licht, 2001a, b) e às concentrações do metal em outros rios brasileiros: rio Piracicaba (região com maior concentração de indústrias de todo o território nacional), com teores médios de mercúrio de 73 ng/g (Fostier *et al.*, 2005); e rio Ribeira de Iguape (que completa seu percurso entre áreas urbanas, agricultura intensiva e histórico de mineração de Pb, Zn e Ag), com teores médios de 53 ng/g Hg (Telmer *et al.*, 2007).

O sedimento do rio Iguaçu também pode ser considerado como não contaminado por mercúrio, pois, segundo Horvat (1996), sedimentos não contaminados ocorrem normalmente na faixa de 50-100 ng/g Hg. Além disso, as concentrações também estão abaixo dos valores de TEL e PEL recomendados pela CETESB (2006), ou seja, representam valores nos quais raramente são

esperados efeitos adversos sobre organismos. Sendo assim, não foram encontradas justificativas para incluir neste estudo a análise de Hg em águas superficiais ou biota.

6.5. Composição química de água

A seguir são apresentadas as composições químicas e os parâmetros físico-químicos das águas do rio Iguaçu (Tabela 6.7), coletadas em períodos diferentes para verificação da influência dos efeitos da sazonalidade nas mesmas.

Tabela 6.7. Composição química (mg/L) e parâmetros físico-químicos das águas do rio Iguaçu, coletadas em Outubro/2005 (A) e Abril/2006 (B).

Parâmetros físico-químicos	24 A	24 B	06 A	06 B	20 A	20 B	LD
F ⁻	0,09	0,25	0,04	0,09	0,03	0,14	0,01
Cl ⁻	7,3	21	1,9	4,9	1,7	2,2	0,03
NO ₂ ⁻	0,05	0,17	< LD	< LD	< LD	< LD	0,002
SO ₄ ²⁻	4,6	10,7	2,3	6,1	2,5	2,2	0,02
Br ⁻	0,09	0,26	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01
NO ₃ ⁻	5,0	10,8	2,3	5,5	3,3	2,5	0,01
PO ₄ ³⁻	0,14	0,12	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02
Li ⁺	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01
Na ⁺	7,7	< LD	2,6	8,7	2,5	3,8	0,02
NH ₄ ⁺	0,66	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,05
K ⁺	2,9	5,9	1,6	2,3	1,5	1,7	0,05
Mg ²⁺	3,1	4,5	1,4	2,3	1,3	1,4	0,03
Ca ²⁺	6,8	10,3	2,9	4,9	2,9	3	0,05
HCO ₃ ⁻	201	134	97	61	79	49	NA
pH	7,1	6,8	5,6	5,8	6,7	6,4	NA
Condutividade (mS/m)	11	22	5	9	4	6	NA
Temperatura (°C)	19,5	21,7	16,6	18,9	17,9	24,4	NA
OD (mg/L)	7,9	7,8	10,2	6,6	11,1	6,6	NA
STD (mg/L)	70	140	30	60	30	40	NA
Eh (mV)	176	302	244	210	164	246	NA

< LD: Menor que Limite Inferior de Detecção; NA = não aplicável. OD = Oxigênio Dissolvido; STD = Sólidos Totais Dissolvidos; Eh = Potencial Oxi-Redução.

No período seco (abril de 2006), as amostras apresentaram maior condutividade, maior concentração de sólidos totais dissolvidos e menor concentração de oxigênio dissolvido. Isso pode ter ocorrido porque, neste período, há relativamente pouca diluição pela água da chuva e muita concentração de solutos por evaporação.

A condutividade e os sólidos totais dissolvidos da amostra 24 (em ambos os períodos), assim como os teores de F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ resultaram em

valores mais altos em relação às outras amostras. Isso pode ser devido aos seguintes fatores: (i) forte influência das rochas do embasamento cristalino sobre a composição química da água nesta estação amostral; (ii) localização mais a montante em relação às outras amostras, pois sofreu menos diluição e menos contribuição dos afluentes. As amostras 06 e 20 apresentam nítida semelhança nas suas composições químicas.

Outro fato a ser destacado é o pH relativamente baixo na estação 06 (média de $5,7 \pm 0,1$), com respeito aos valores obtidos nas outras estações de amostragem. Na segunda etapa de campo, foi realizada uma visita técnica ao Instituto Ambiental do Paraná – IAP, em União da Vitória, com objetivo de esclarecer as possíveis causas destes valores baixos de pH. Pelas informações coletadas a respeito da provável existência de fontes de lançamento de esgotos domésticos e/ou efluentes industriais no rio Iguaçu, não foi possível identificar a causa do problema, pois tais fontes não ocorrem à montante da estação 06. O pH baixo pode também ser resultante da: (i) oxidação de sulfetos provenientes dos folhelhos negros; (ii) oxidação de matéria orgânica de chorumes despejados no rio; (iii) deposição de CO_2 pela água da chuva. Os valores de pH das outras estações podem ser considerados normais para águas fluviais.

Apesar das diferenças sazonais observadas, as composições químicas e os parâmetros físico-químicos obtidos nas amostras de água do rio Iguaçu, exceto para as de União da Vitória em termos de pH, estão dentro dos valores esperados para águas fluviais (Brownlow, 1996).

7. Conclusões

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

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

Por meio de cálculos de balanço de massa utilizando amostras de quatro perfis solo-rocha, foi possível concluir que as composições químicas obtidas nas rochas e no solo representam as variações normais esperadas para estes tipos de perfis de intemperismo em regiões tropicais, com exceção dos valores obtidos para mercúrio e perda ao fogo. Como a perda ao fogo representa água na estrutura interna dos minerais, este enriquecimento elevado pode ser esperado devido à formação de argilominerais (p.ex., caulinita) e hidróxidos a partir de silicatos e óxidos das rochas vulcânicas. Em contrapartida, o mercúrio apresenta uma concentração importante em solo proveniente de rochas vulcânicas deficientes no metal: a cobertura vegetal pode ter favorecido esse processo (Magarelli & Fostier, 2005), visto que os maiores teores de Hg observados no vale do rio Iguaçu, tanto no solo quanto no sedimento, se concentram na porção do vale com predomínio de floresta atlântica preservada. Apesar disso, não é possível descartar a contribuição de outro processo, como difusão de metal em solo (Gustin *et al.*, 2006), pois este pode reforçar o enriquecimento excepcional de mercúrio em solos superficiais.

A análise da qualidade das águas do rio Iguaçu revelou composições dependentes do fundo geológico a montante da região estudada, e composições dependentes da ação antrópica (prováveis fontes de lançamento de esgotos domésticos e/ou efluentes industriais) na porção central da área de estudo.

Os resultados deste trabalho permitem também concluir que o vale do rio Iguaçu não apresenta indícios de poluição ou riscos à saúde humana devidos ao mercúrio. As concentrações de mercúrio no sedimento do rio Iguaçu são comparáveis às encontradas em outras bacias hidrográficas brasileiras, consideradas normais e não contaminadas. Além disso, não foram reconhecidas fontes alternativas de origem antrópica de emissão de mercúrio na região, assim como a presença de rochas ricas em Hg em horizontes subjacentes, que pudessem ter atuado como fontes naturais, apesar de ocorrências históricas apontarem para a origem do metal em processos geogênicos. Isso reforça a hipótese de origem natural do mercúrio na porção do vale do rio Iguaçu aqui estudada.

8. Referências Bibliográficas

- Bellieni G., Comin-Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J., Nardy A.J.R., Papatrechas C., Piccirillo E.M., Roisemberg A., Stolfa D. 1986. Petrogenetic Aspects of Acid and Basaltic Lavas from the Paraná Plateau (Brazil): Geological, Mineralogical and Petrochemical Relationships. *J. Petrol.*, **27**(4):915-944.
- Biester H., Gosar M., Muller G. 1999. Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. *J. Geochem. Explor.* **65**(3):195-204.
- Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Gonçalves J.H., Baars F.J., Delgado I.M., Abram M.B., Leão Neto R., Matos G.M.M., Santos J.O.S. 2001. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Sistema de Informações Geográficas - SIG e Mapas na escala 1:2.500.000*. Brasília, CPRM, MME, Secretaria de Minas e Metalurgia, 4 CD-Rom.
- Brabo E.S., Angélica R.S., Silva A.P., Faial K.R.F., Mascarenhas A.F.S., Santos E.C.O., Jesus I.M. e Loureiro E.C.B. 2003. Assessment of mercury levels in soils, waters, bottom sediments and fishes of Acre State in Brazilian Amazon. *Water, Air, and Soil Pollut.*, **147**, 61–77.
- Brigden K., Stringer R., Labunska I. 2000. Poluição por organoclorados e metais pesados associada ao fundidor de ferro da Gerdau em Sapucaia do Sul, Brasil. Rio Grande do Sul. GREENPEACE. *Relatório*. 43 p.
- Brookins D.G. 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. (ed) Springer, USA, 176 p.
- Brownlow A.H. 1996. *Geochemistry*. 2 ed. Prentice Hall, New Jersey, 580 p.
- CETESB. 2005. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Decisão Diretoria 195-05, São Paulo, 4 p.
- CETESB. 2006. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Série Relatórios, São Paulo, v.1, 492 p., v.2, CD-ROM.
- De La Roche H., Leterrier P., Grandclaude P., Marchal M. 1980. A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagram and major elements analyses. Its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, **29**, 183-210.

- Drever J.I. 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3 ed. Prentice-Hall, USA, 388 p.
- ESRI. 2001. Environmental Systems Research Institute. *Project for Arc GIS 2001, version 9.0*, ArcMAP, ArcCATALOG, ArcSCENE, ArcSPHERE, Geographic Information System, USA.
- Faure G. 1998. *Principles and Applications of Geochemistry*. 2 ed. Prentice Hall, New Jersey, 600 p.
- Ferreira F.I. 1885. *Diccionario Geographico das Minas do Brazil*. Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 450 p.
- Fortescue J.A.C. 1980. *Environmental Geochemistry – a holistic approach*. Springer-Verlag, New York, 347 p.
- Fortescue J.A.C. 1992. Landscape Geochemistry: retrospect and prospect-1990. *Appl. Geochem.*, 7, 1-53.
- Fostier A.H., Falótico M.B., Ferraz E.S.B., Tomazelli A.C., Salomão M.S.M.B., Martinelli L.A., Victoria R.L. 2005. Impact of anthropogenic activity on the Hg concentrations in the Piracicaba River basin (São Paulo State, Brazil). *Water, Air and Soil Pollut.*, 381, 381-402.
- Fúlfaro V.J., Gama Jr. E., Soares P.C. 1980. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. São Paulo, *Relatório Pauli Petro*, 194 p.
- Gustin M.S., Engle M., Ericksen J., Lyman S., Stamenkovic J., Xin M. 2006. Mercury exchange between the atmosphere and low mercury containing substrates. *Appl. Geochem.*, 21, 1913-1923.
- Hall G.E.M. & Pelchat P. 1997. Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples. *The Analyst*, **122**(9):921-924.
- HSDB. 2000. Hazardous Substances Data Bank: Mercury. In: Tokes CPS System. *Toxicology, occupational medicine, and environmental series*. Englewood, Micromedex, 1 CD-ROM.
- Horvat M. 1996. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasilev (editors) *Global and Regional Mercury Cycles: Sources Fluxes and Mass Balance*, NATO ASI Series 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.: 135-159.

- Lacerda L.D. 1997. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. *Quím. Nova*, **20**(2):196-199.
- Lechler P.J., Miller J.R., Lacerda L.D., Vinson D., Bonzongo J.C., Lyons W.B., Warnick J.J. 2000. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira river basin Brazilian Amazon: A function of natural enrichments? *Sci. Total Environ.*, **260**, 87-96.
- Le Maitre R.W. 2002. *Igneous rocks - a classification and glossary of terms*. Cambridge University Press, New York, 236 p.
- Licht O.A.B. 2001a. *Atlas geoquímico do Estado do Paraná – sedimentos de fundo e águas superficiais*. Curitiba, MINEROPAR, 80 p.
- Licht O.A.B. 2001b. *A Geoquímica multielementar na gestão ambiental - identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Tese doutorado, Departamento de Geologia, Setor de Ciências da Terra, UFPR, Curitiba, 2 v.
- Licht O.A.B. & Plawiak R.A.B. 2005. *Geoquímica de Solo do Estado do Paraná – Horizonte B*. Curitiba, MINEROPAR, Relatório Final de Projeto, 2 v., 857 p.
- Lindsay W.L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York, 1979, 449 p.
- Maack R. 1981. *Geografia Física do Estado do Paraná*. 2 ed. José Olympio Editora, Rio de Janeiro, 350 p.
- Magarelli G. & Fostier A.H. 2005. Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon. *Atmosph. Environ.*, **39**, 7518-7528.
- Milani E.J. 2003. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (org.) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Editora Beca, São Paulo, pp: 265-279.
- Milani E.J., França A.B., Schneider R.L. 1994. Bacia do Paraná. *B. Geoc. PETROBRAS*, **8**(1):69-82.
- MINEROPAR. 2005. Minerais do Paraná S.A. *Cartas Geológicas do Estado do Paraná - Escala 1:250.000*. Folha Curitiba (SG-22-X-D), Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Zoneamento Ecológico-Econômico do Paraná, Meio Digital, Curitiba.

- Nardy A.J.R., Piccirillo E.M., Comin-Chiaramonti P., Melfi A.J., Bellieni G., Oliveira M.A.F. 1993. Caracterização litoquímica e aspectos petrológicos de rochas vulcânicas da Formação Serra Geral: região centro-sul do estado do Paraná. *Geociências*, **12**(2): 275-313.
- Nardy A.J.R., Betancourt R.H., Verdugo D.R.H. 1997. *Mapa Geológico das Rochas Vulcânicas da Bacia do Paraná*. Meio digital.
- Nriagu J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**, 47-49.
- Oliveira E.P. 1927. *Geologia e Recursos Mineraes do Estado do Paraná*. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Indústria e Comércio. Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. 172 p.
- Piccirillo E.M. & Melfi A.J. (eds). 1988. *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects*. IAG-USP, São Paulo, 600 p.
- Plawiak R.A.B., Vasconcellos E.M.G., Licht O.A.B. 2004a. O mercúrio em unidades litoestratigráfica da Bacia do Paraná: uma abordagem preliminar. *In: Evento de Iniciação Científica da UFPR*, 12, *Livro de Resumos*, p. 315.
- Plawiak R.A.B., Licht O.A.B., Vasconcellos E.M.G. 2004b. Indícios da ocorrência natural de mercúrio no Estado do Paraná. *In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, XLII, Araxá, Anais*, CD-ROM, S18:69.
- Plawiak R.A.B., Licht O.A.B., Vasconcellos E.M.G., Figueiredo B.R. 2006. Mercúrio: Ocorrências Naturais no Estado do Paraná. *In: Silva, C.R.; Figueiredo, B.R.; De Capitani, E.M.; Cunha, F.G. (Editores), Geologia Médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana e no meio ambiente*. Rio de Janeiro: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 130-139.
- Ronov A.B. & Yaroshevsky A.A. 1972. Earth's Crust Geochemistry. *In: F.W. Fairbridge (editor) Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*. New York, Van Nostrand Reinhold, v. IV A, p. 243-254.
- Roulet M., Lucotte M., Canuel R., Rheault I., Tran S., de Freitas Gog Y.G., Farella N., Souza do Vale R., Sousa Passos C.J., de Jesus da Silva E., Mergler D., Amorim M. 1998. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos River Basin, Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.*, **213**, 203-211.

- Telmer K.H., Costa M., Angélica R.S., Araujo E.S., Maurice Y. 2006. The source and fate of sediment and mercury in the Tapajós River, Pará, Brazilian Amazon: Ground- and space-based evidence. *J. Environ. Manag.*, 81, 101-113.
- Telmer K.H., Figueiredo B.R., Lopes Jr I., Rossin R., Enzweiler J., Souza Filho C.R. 2007. Mercury emissions from weathering and landuse: evidence from the Ribeira River Valley, Brazil. (*inédito*).
- Terashima S. 1994. Determination of mercury in 118 geochemical reference samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **18**(2):199-202.
- Turekian K.K. & Wedepohl K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bulletin*, 72, 175-192.
- Smith K.S. & Huyck H.L.O. 1999. *An Overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals*. In: Plumlee, G.S.; Logsdon, M.J. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques, and Health Issues. Reviews in Economic Geology, vol. 6A, 371 p.
- Vendemiatto M. A., Enzweiler J. 2001. Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **25**(2):283-291.
- WHO. 1991. World Health Organization. *Inorganic Mercury*. Geneva, Environmental Health Criteria 118, 168 p.
- Wedepohl K.H. 1995. The composition of the continental crust. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **59** (7):1217-1232.

Anexo 1 – Controle de qualidade fluorescência de raios-X

Composições químicas obtidas em dois materiais de referência certificados e seus respectivos valores recomendados $\pm$ um desvio padrão.

	LD	GSS-5		WS-E	
(%)		(valor obtido)	(valor rec $\pm$ 1s)	(valor obtido)	(valor rec $\pm$ 1s)
SiO ₂	NC	53,22	52,57 $\pm$ 0,25	50,84	50,7 $\pm$ 0,58
TiO ₂	NC	1,09	1,05 $\pm$ 0,05	2,42	2,40 $\pm$ 0,08
Al ₂ O ₃	NC	21,33	21,58 $\pm$ 0,23	13,77	13,78 $\pm$ 0,28
Fe ₂ O ₃	NC	13,27	12,62 $\pm$ 0,27	13,03	13,15 $\pm$ 0,37
MnO	NC	0,19	0,176 $\pm$ 0,01	0,17	0,17 $\pm$ 0,01
MgO	NC	0,60	0,61 $\pm$ 0,08	5,61	5,55 $\pm$ 0,21
CaO	NC	0,06	0,095	9,03	8,95 $\pm$ 0,25
Na ₂ O	NC	< 0,01	0,12 $\pm$ 0,03	2,43	2,47 $\pm$ 0,14
K ₂ O	NC	1,47	1,50 $\pm$ 0,06	0,97	1,00 $\pm$ 0,06
P ₂ O ₅	NC	0,08	0,09 $\pm$ 0,01	0,30	0,30 $\pm$ 0,04
($\mu\text{g.g}^{-1}$)	LD	GSS-5		WS-E	
Ba	7	420	296 $\pm$ 12	324	338 $\pm$ 27,5
Ce	3	86	91 $\pm$ 6	59	61 $\pm$ 5,9
Cr	3	144	118 $\pm$ 3	98	99 $\pm$ 9,9
Cs	1	40	15,0 $\pm$ 6	< 11	0,5 $\pm$ 0,11
Cu	1	147	144 $\pm$ 3	62	65 $\pm$ 10,8
Ga	3	35	31,7 $\pm$ 2,1	17,5	23 $\pm$ 2,4
La	4	13	35,7 $\pm$ 1,8	12	27 $\pm$ 4,3
Nb	0,5	24,6	22,6 $\pm$ 1,0	18,2	18 $\pm$ 2,5
Nd	8	20	24 $\pm$ 1	33	33 $\pm$ 2,5
Ni	1	91	40 $\pm$ 1	60	55 $\pm$ 7,5
Pb	1	480	552 $\pm$ 14	12,6	13,8 $\pm$ 2,3
Rb	0,5	121	117 $\pm$ 3	23,5	25 $\pm$ 4,9
Sc	5	18	17,2 $\pm$ 0,6	25	28 $\pm$ 3,3
Sn	3	10	17,7 $\pm$ 1,5	8	18 $\pm$ 2,4
Sr	1	49	41,5 $\pm$ 1,9	401	410 $\pm$ 25,6
Th	1,5	35,3	22,7 $\pm$ 0,8	< 1,5	3 $\pm$ 0,8
U	2	6	6,5 $\pm$ 0,5	3	0,65 $\pm$ 0,26
V	3	155	166 $\pm$ 4	333	340 $\pm$ 31,8
Y	1	22,6	21 $\pm$ 1	35	30,4 $\pm$ 3,6
Zn	0,5	496	494 $\pm$ 11	103	117 $\pm$ 0,2
Zr	0,5	272	272 $\pm$ 8	183	195 $\pm$ 10,9

LD: Limite Inferior de Detecção

Anexo 2 – Controle de qualidade absorção atômica com correção do efeito Zeeman

Concentrações de mercúrio obtidas em três materiais de referência certificados e seus respectivos valores recomendados $\pm$ um desvio padrão.

Mat. Ref. Certif.	GSS-5	GSS-7	NIST 2709
<i>Valores recomendados $\pm 1s$</i>	<i>290 $\pm$ 40</i>	<i>61 $\pm$ 8</i>	<i>1400 $\pm$ 80</i>
Valores obtidos	309	56	1390
	272	57	1360
	310	64	1400
	329	60	1460

Anexo 3 – Artigo “Ocorrência de Mercúrio em Rochas, Solo e Sedimento Fluvial na Bacia do rio Iguaçu, Estado do Paraná, Brasil”, Rev. Geociências, volume 25(4), p. 437-447, 2006.

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

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

(1) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Caixa Postal 6152.
CEP 13083-970. Campinas, SP. Endereços eletrônicos: rafaelbp@geologist.com; berna@ige.unicamp.br.

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

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

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

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

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

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

INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

ÁREA DE ESTUDO

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

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

CONTEXTO GEOLÓGICO

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

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

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



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

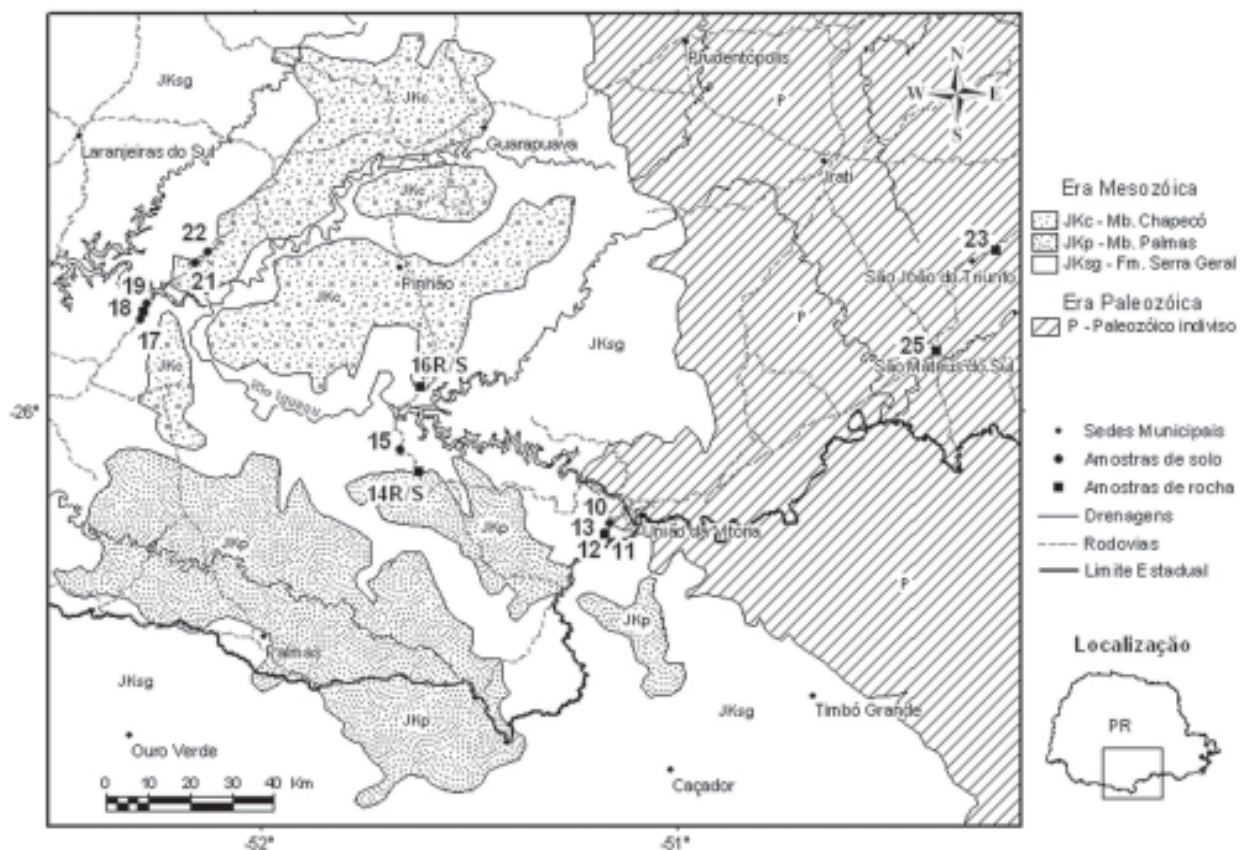


FIGURA 2. Esboço geológico da área de estudo (segundo Nardy et al., 1997), com locais das estações de coleta de rocha e solo.

GEOQUÍMICA DO MERCÚRIO E VALORES DE REFERÊNCIA

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

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

MATERIAIS E MÉTODOS

COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

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

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

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

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

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

ANÁLISES QUÍMICAS E MINERALÓGICAS

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

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

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

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

TRATAMENTO DOS DADOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DE ROCHAS, SOLO E SEDIMENTO

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

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

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

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

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

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ROCHAS E SOLOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BALANÇO DE MASSA

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

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

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

Elementos	Ganho +, perda - (%)
SiO ₂	-68 a -58
TiO ₂	20 a 55
Al ₂ O ₃	0
Fe ₂ O ₃	-18 a -12
MnO	-85 a -54
MgO	-97 a -87
CaO	-99
Na ₂ O	-99
K ₂ O	-98 a -89
P ₂ O ₅	-83 a -33
PF	650 a 3.700
Ba	-83 a -79
Ce	-91 a -50
Cr	13 a 257
Cu	-43 a -18
Nb	-84 a 7
Nd	-79 a -15
Ni	7 a 173
Pb	-17 a 32
Rb	-92 a -71
Sc	-39 a 103
Sr	-97 a -82
U	-38 a -21
V	-69 a -27
Y	-91 a -69
Zn	-67 a -28
Zr	0
Hg	12.300 a 31.500

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

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

MERCÚRIO EM SEDIMENTO

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

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

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

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

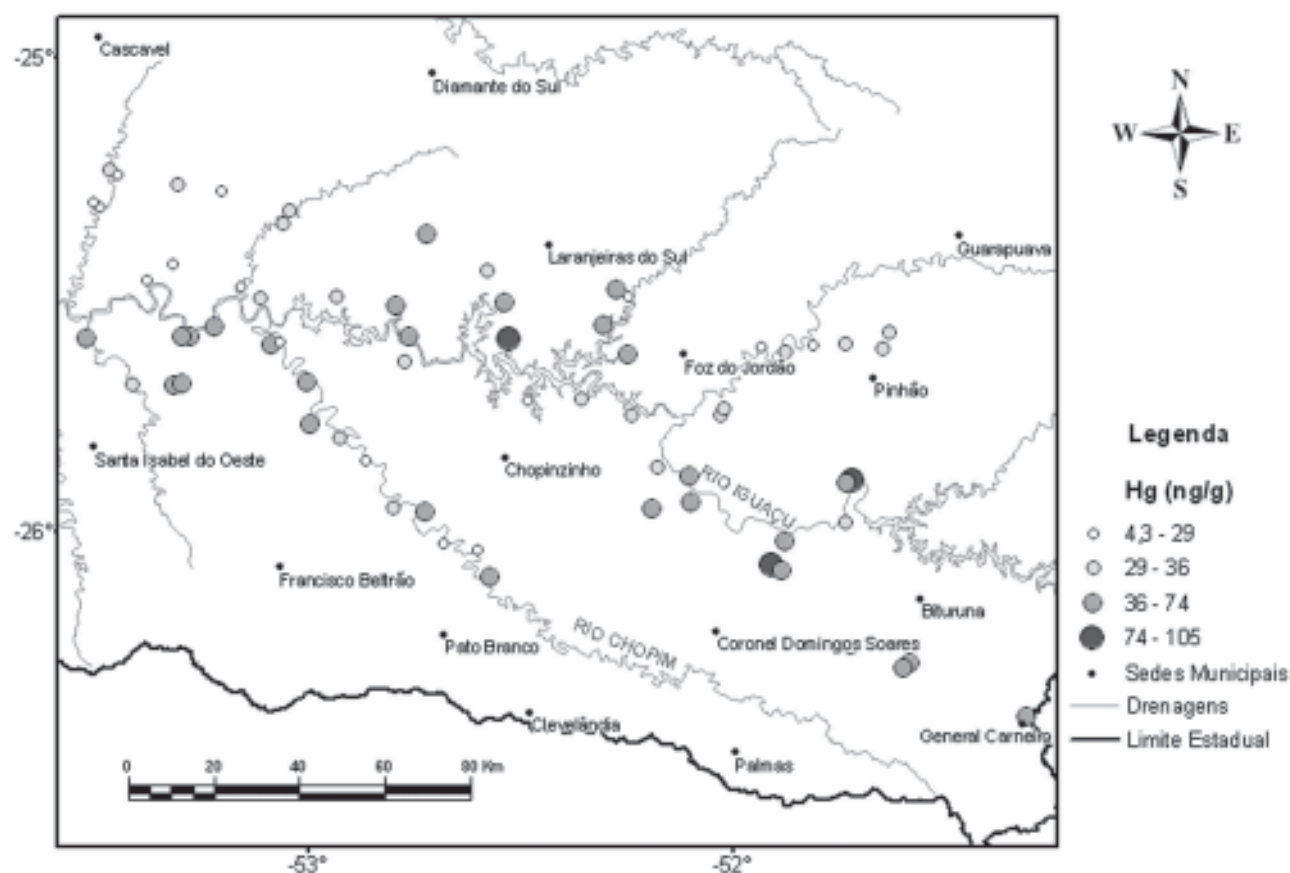


FIGURA 3. Localização das amostras de sedimento recuperadas da MINEROPAR, com intervalos de teores de mercúrio calculados em quantis.

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

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

CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

Anexo 4 – Resultados detalhados dos cálculos do balanço de massa no perfil solo-rocha 1.

Amostra	RF-11	RF-12	Al constante para óxidos maiores e Zr para elementos-traço		
	<i>Rocha</i>	<i>Saprolito</i>	<i>Qtde restante (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (%)</i>
SiO₂	53,14	37,55	22,08	-31,06	-58,45
TiO₂	1,61	4,24	2,49	+0,88	+54,86
Al₂O₃	13,66	23,23	13,66	0,00	0,00
Fe₂O₃	14,1	19,5	11,47	-2,63	-18,68
MnO	0,21	0,14	0,08	-0,13	-60,80
MgO	4,63	0,28	0,16	-4,47	-96,44
CaO	8,05	0,02	0,01	-8,04	-99,85
Na₂O	2,74	0,03	0,02	-2,72	-99,36
K₂O	1,54	0,13	0,08	-1,46	-95,04
P₂O₅	0,24	0,27	0,16	-0,08	-33,85
LOI	0,4	14,4	8,47	+8,07	+2016,92
<i>Soma</i>	<i>100,32</i>	<i>99,79</i>	<i>58,68</i>	<i>-41,64</i>	
Ba	390	186	79,91	-310,09	-79,51
Ce	63	13	5,59	-57,41	-91,13
Cr	15,9	42	18,04	+2,14	+13,49
Cu	124	203	87,21	-36,79	-29,67
Nb	21	25,9	11,13	-9,87	-47,01
Nd	30	33	14,18	-15,82	-52,74
Ni	45	112	48,12	+3,12	+6,93
Pb	10,1	19,6	8,42	-1,68	-16,63
Rb	44	10,6	4,55	-39,45	-89,65
Sc	33	47	20,19	-12,81	-38,81
Sr	230	22,5	9,67	-220,33	-95,80
U	3	5	2,15	-0,85	-28,40
V	413	353	151,66	-261,34	-63,28
Y	42	8,9	3,82	-38,18	-90,90
Zn	100	93	39,96	-60,04	-60,04
Zr	174	405	174,00	0,00	0,00
Hg	0,4	115	49,41	+49,01	+12251,85

Anexo 5 – Resultados detalhados dos cálculos do balanço de massa no perfil solo-rocha 2.

Amostra	RF-14-R	RF-14S	Al constante para óxidos maiores e Zr para elementos-traço		
	<i>Rocha</i>	<i>Saprolito</i>	<i>Qtde restante (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (%)</i>
SiO ₂	52,91	33,68	17,41	-35,50	-67,10
TiO ₂	1,46	2,41	1,25	-0,21	-14,68
Al ₂ O ₃	13,18	25,5	13,18	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	14,2	22,4	11,58	-2,62	-18,47
MnO	0,21	0,06	0,03	-0,18	-85,23
MgO	5,18	0,27	0,14	-5,04	-97,31
CaO	9,22	0,04	0,02	-9,20	-99,78
Na ₂ O	2,57	0,02	0,01	-2,56	-99,60
K ₂ O	1	0,21	0,11	-0,89	-89,15
P ₂ O ₅	0,17	0,17	0,09	-0,08	-48,31
LOI	0,2	15	7,75	+7,55	+3776,47
<i>Soma</i>	<i>100,3</i>	<i>99,76</i>	<i>51,56</i>	<i>-48,74</i>	
Ba	210	106	43,54	-166,46	-79,27
Cr	73	52	21,36	-51,64	-70,74
Cu	138	189	77,64	-60,36	-43,74
Nb	10,3	26,9	11,05	+0,75	+7,28
Nd	22	11	4,52	-17,48	-79,46
Ni	51	119	48,88	-2,12	-4,15
Pb	6,3	17,1	7,02	+0,72	+11,50
Rb	28,8	20,3	8,34	-20,46	-71,05
Sc	39	80	32,86	-6,14	-15,74
Sr	189	13,2	5,42	-183,58	-97,13
U	4	6	2,46	-1,54	-38,38
V	434	324	133,09	-300,91	-69,33
Y	40	11,5	4,72	-35,28	-88,19
Zn	96	76	31,22	-64,78	-67,48
Zr	122	297	122,00	0,00	0,00
Hg	0,25	94	38,61	+38,36	+15345,12

Anexo 6 – Resultados detalhados dos cálculos do balanço de massa no perfil solo-rocha 3.

Amostra	RF-16R	RF-16S	Al constante para óxidos maiores e Zr para elementos-traço		
	<i>Rocha</i>	<i>Saprolito</i>	<i>Qtde restante (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (%)</i>
SiO ₂	62,93	44,37	23,67	-39,26	-62,39
TiO ₂	1,44	2,58	1,38	-0,06	-4,42
Al ₂ O ₃	13,08	24,52	13,08	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	7,6	12,5	6,67	-0,93	-12,26
MnO	0,21	0,09	0,05	-0,16	-77,14
MgO	1,46	0,35	0,19	-1,27	-87,21
CaO	3,32	0,04	0,02	-3,30	-99,36
Na ₂ O	3,36	0,02	0,01	-3,35	-99,68
K ₂ O	4,07	0,15	0,08	-3,99	-98,03
P ₂ O ₅	0,47	0,33	0,18	-0,29	-62,55
LOI	1	14,1	7,52	+6,52	+652,15
<i>Soma</i>	<i>98,94</i>	<i>99,05</i>	<i>52,84</i>	<i>-46,10</i>	
Ba	937	385	268,89	-668,11	-71,30
Ce	200	143	99,87	-100,13	-50,06
Cr	8	41	28,63	+20,63	+257,94
Cu	11,5	44	30,73	+19,23	+167,22
Nb	49	70	48,89	-0,11	-0,23
Nd	96	117	81,71	-14,29	-14,88
Ni	17,6	69	48,19	+30,59	+173,81
Pb	11,2	21,1	14,74	+3,54	+31,58
Rb	107	11,9	8,31	-98,69	-92,23
Sc	11	32	22,35	+11,35	+103,17
Sr	400	105	73,33	-326,67	-81,67
V	62	65	45,40	-16,60	-26,78
Y	72	32,3	22,56	-49,44	-68,67
Zn	123	127	88,70	-34,30	-27,89
Zr	616	882	616,00	0,00	0,00
Hg	0,4	181	126,41	+126,01	+31503,17

Anexo 7 – Resultados detalhados dos cálculos do balanço de massa no perfil solo-rocha 4.

Amostra	RF-18	RF-17	Al constante para óxidos maiores e Zr para elementos-traço		
	<i>Rocha</i>	<i>Saprolito</i>	<i>Qtde restante (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (g)</i>	<i>Ganho +, perda - (%)</i>
SiO₂	51,93	29,74	16,68	-35,25	-67,88
TiO₂	3,1	6,63	3,72	+0,62	+19,96
Al₂O₃	12,25	21,84	12,25	0,00	0,00
Fe₂O₃	15,3	23,9	13,41	-1,89	-12,38
MnO	0,22	0,18	0,10	-0,12	-54,11
MgO	2,99	0,25	0,14	-2,85	-95,31
CaO	7,04	0,03	0,02	-7,02	-99,76
Na₂O	2,75	0,01	0,01	-2,74	-99,80
K₂O	2,16	0,07	0,04	-2,12	-98,18
P₂O₅	0,99	0,29	0,16	-0,83	-83,57
LOI	1	16,7	9,37	+8,37	+836,70
<i>Soma</i>	<i>99,73</i>	<i>99,64</i>	<i>55,89</i>	<i>-43,84</i>	
Ba	608	131	102,52	-505,48	-83,14
Cr	4,6	18,3	14,32	+9,72	+211,34
Cu	205	213	166,70	-38,30	-18,69
Nb	35	6,8	5,32	-29,68	-84,80
Nd	71	69	54,00	-17,00	-23,94
Ni	33	107	83,74	+50,74	+153,75
Pb	6,7	10,2	7,98	+1,28	+19,14
Rb	42	5	3,91	-38,09	-90,68
Sc	19	17	13,30	-5,70	-29,98
Sr	486	36	28,17	-457,83	-94,20
U	3	3	2,35	-0,65	-21,74
V	240	335	262,17	+22,17	+9,24
Y	61	13	10,17	-50,83	-83,32
Zn	141	125	97,83	-43,17	-30,62
Zr	360	460	360,00	0,00	0,00
Hg	0,2	71	55,57	+55,37	27682,61