

# Ocorrência de mercúrio em sedimento fluvial, rocha e solo no vale do rio Iguaçu, estado do Paraná

*R.A.B. Plawiak*<sup>1</sup>, *B.R. Figueiredo*<sup>1</sup> & *O.A.B. Licht*<sup>2</sup>

1 Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Instituto de Geociências, Caixa Postal 6152, CEP 13.083-970, Campinas, SP. E-mail: rafaelbp@geologist.com

2 Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR - Rua Máximo João Kopp nº 274, bloco 3/M, CEP 82.630-900, Curitiba, PR.

**Abstract** Mercury concentrations of river sediments, rocks and soils (B horizon) were determined and its origin was investigated. The researched area is located in Southern Paraná state, in the Iguacu river valley. There are some agricultural sites, a low rate of urbanized area, five hydroelectric plants, a small number of pastures and predominant primary vegetation (remaining Atlantic Forest). The river runs across the Paraná Basin, comprising Paleozoic to Cenozoic sedimentary and volcanic rocks. In this study, the geological units include basaltic and dacitic rocks from the Serra Geral formation (Cretaceous) and black shales from the Irati formation (Permian-Triassic). Total Hg was measured by thermal decomposition Zeeman corrected atomic absorption in river sediment, rock and soil samples ( $< 177 \mu\text{m}$  fraction). Precision was higher than 3%. Accuracy is around the mean  $\pm 1$  standard deviation in 100 % of the cases. Major and trace elements were also measured by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry in rock and soil samples. A mass balance was performed using basaltic and dacitic rocks and its respective saprolites. A very high relative enrichment of mercury was obtained showing its natural enrichment in weathering processes. The river sediment data were compared to mercury concentrations of the Piracicaba and Ribeira rivers. The rock and soil data were compared to Hg global Clarke and to literature values. The comparison resulted in worldwide normal values for mercury. Besides, there is no evidence of human induced contamination for mercury in the region, which strongly suggests its natural origin in the Iguacu river basin.

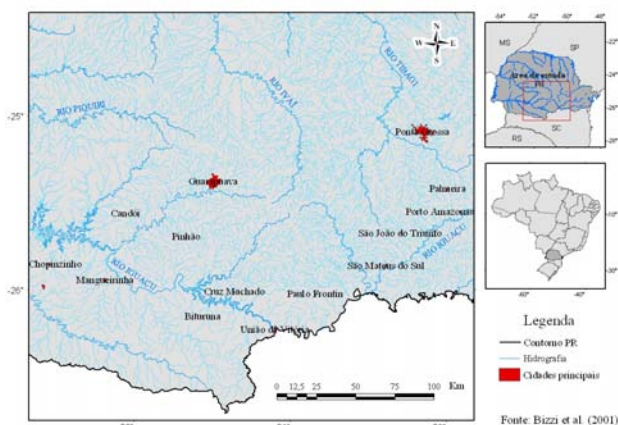
**Keywords:** Mercury; Iguazu river sediment, basalt, soil, Paraná Basin.

**INTRODUÇÃO** Este trabalho consiste do estudo da distribuição do mercúrio em rochas, solos e sedimentos fluviais no rio Iguaçu, estado do Paraná (Fig. 1). A bacia hidrográfica do Iguaçu representa o maior complexo hídrico do estado, com uma área de 55.024 km<sup>2</sup> e extensão de 1.275 km. As nascentes do rio Iguaçu situam-se na frente 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 a agricultura e bovino e suinoculturas localizadas.

A bacia do Iguaçu está inserida dentro do contexto geológico da Bacia sedimentar paleozóica do Paraná. Compreende as rochas vulcânicas básicas da formação Serra Geral (MINEROPAR 2000), intermediárias a ácidas do membro Chapecó, formação Serra Geral (Bellieni *et al.* 1986) e folhelhos negros da formação Irati, grupo Passa Dois (Milani *et al.* 1994) (Fig. 2).

O primeiro fato que contribuiu para o início deste estudo foram os resultados de um levantamento de geoquímica regional em sedimentos ativos de drenagem (SAD), realizado pela MINEROPAR em 1998 (Licht 2001 a, b). Os resultados mostraram teores de mercúrio mais altos em relação à média

paranaense, englobando justamente a região do médio e baixo vale do rio Iguacu.



*Figura 1. Localização da área de estudo*

A partir desses resultados foram realizados estudos de referências históricas a respeito da ocorrência de mercúrio no Paraná (Plawiak *et al.* 2004 a). Essas foram verificadas durante levantamentos de detalhe, resultando em teores acima da média em algumas regiões do estado (Plawiak *et al.* 2004 b, 2005).

Portanto, o presente estudo se concentrou na determinação de mercúrio em amostras de sedimentos fluviais, rochas e solos (horizonte B) da bacia do rio



Iguaçu, com a intenção de verificar se a presença de mercúrio nesses materiais tem origem natural ou antrópica.

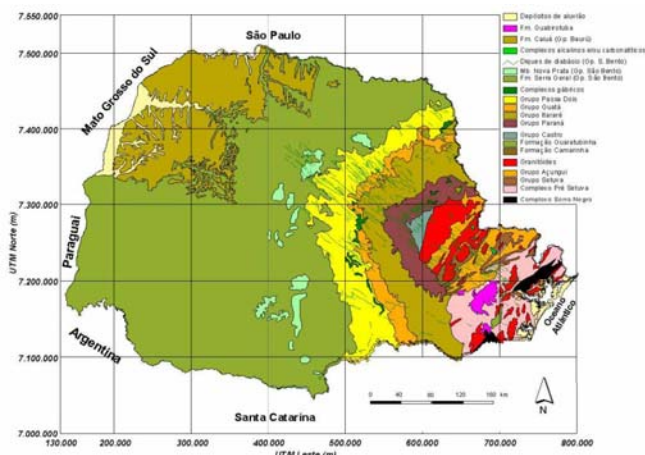


Figura 2. Mapa geológico do estado do Paraná (MINEROPAR 2000)

## MATERIAIS E MÉTODOS Coleta das amostras

As 74 amostras de SAD, recuperadas do arquivo da MINEROPAR, foram coletadas nos canais dos rios, no local de maior fluxo de água, onde os sedimentos e a água sofrem constante homogeneização. Para aumentar a homogeneidade e representatividade, as amostras de sedimento foram compostas por no mínimo cinco tomadas, espaçadas de alguns metros, totalizando dez litros de material (Licht 2001 a).

As 12 amostras de solo (horizonte B) foram coletadas com pás plásticas e armazenadas em sacos plásticos: em cortes de taludes, foram retiradas diretamente com as pás; em locais planos, foram coletadas com trado a profundidades médias de 60 cm.

As 6 amostras de rocha (3 basaltos, 1 dacito e 2 folhelhos negros) foram coletadas nas vizinhanças dos perfis de solo e, depois de retiradas as porções alteradas, etiquetadas e armazenadas em sacos plásticos.

**Preparação das amostras** As amostras de SAD foram secas à temperatura ambiente, desagregadas em almofariz de porcelana e pistilo de borracha, e peneiradas em malha 80 mesh (fração < 177 µm) (Licht 2001 b).

As amostras de solo foram inicialmente secas ao ar por 20 dias, em bandejas plásticas cobertas com folhas de papel manteiga. Após a separação de duplicatas, as amostras foram desagregadas com pistilo de madeira, peneiradas em malha 80 mesh por meia hora, 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.

As amostras de rocha foram inicialmente britadas 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. Foram armazenadas em sacos plásticos e numeradas com o código de campo.

**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:

(i) Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Philips PW 2404 (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry – WD-XRF*), para determinação de 10 óxidos maiores e 21 elementos-traço nas amostras de SAD, solo (horizonte B) e rocha. Foram realizadas análises em duplicatas e em 2 materiais de referência certificados (MRC): a) GSS-5, solo, IGGE, China; b) WS-E, dolerito, SARM-CNRS, França. A precisão foi estimada como sendo melhor que 0,3 % para os elementos maiores e melhor que 10 % para os traços. Em 87,1 % dos casos, a exatidão está em torno da média  $\pm 1$  desvio padrão dos valores recomendados pelos MRC. Também foi determinada a perda ao fogo, na estufa (105°C) e na mufla (1000°C).

(ii) Espectrômetro de Absorção Atômica com analisador portátil de mercúrio Lumex RA-915+, acoplado a forno RP-91C (*Thermal Decomposition Zeeman corrected Atomic Absorption – TDZ-AA*), nas amostras de SAD, solo (horizonte B) e rocha. Foram feitas análises em duplicatas e em 3 MRC: a) GSS-5 e GSS-7, solos, IGGE, China; b) SRM 2709, solos, NIST, EUA. A precisão sempre foi melhor que 3 %. Em 100 % dos casos, a exatidão está em torno da média  $\pm 1$  desvio padrão dos valores recomendados pelos MRC.

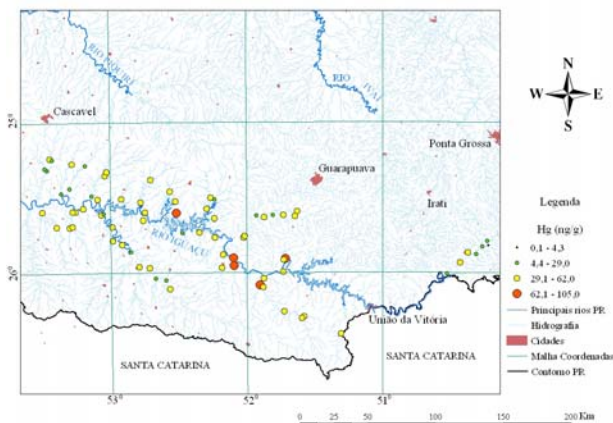
As análises mineralógicas foram obtidas, em amostras selecionadas, com Difrator de Raios-X Shimadzu XRD-6000 (*X-Ray Diffractometry - XRD*), no Laboratório de Raios-X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). Essas foram complementadas com análises petrográficas de lâminas delgadas polidas nas amostras de rocha.

**Balanco de massa** Para calcular as perdas ou ganhos relativos de elementos químicos durante o intemperismo, foi realizado o balanço de massa entre essas rochas e seus respectivos saprolitos (Faure 1991), assumindo-se a concentração de Al constante para óxidos maiores, e a de Zr constante para elementos menores e traços, incluindo Hg. As amostras de rocha e seus saprolitos resultaram em 4 perfis: *perfil 1* (RP-11 com RP-12); *perfil 2* (RP-14r

com RP-14s); *perfil 3* (RP-16r com RP-16s) e *perfil 4* (RP-18 com RP-17).

### RESULTADOS Mercúrio em sedimentos fluviais

O teor médio de Hg nas amostras de sedimentos ativos de drenagem do rio Iguaçu (N=74) foi de  $37,01 \pm 17,79$  ng/g, com teor máximo de 105,00 ng/g (Fig. 3, intervalos em quantis).



**Figura 3.** Localização das amostras de SAD recuperadas da MINEROPAR, com intervalos de teores de Hg

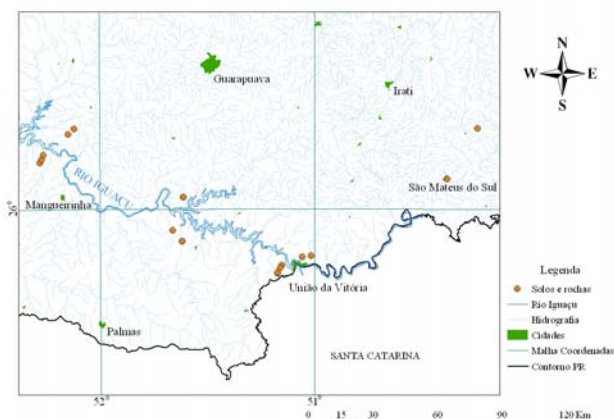
As concentrações mais altas são da mesma ordem de grandeza das encontradas nos solos.

**Mercúrio em solos e rochas** A Tabela 1 apresenta os teores de Hg obtidos nas rochas e solos analisados.

Ponto	Matriz	Hg (ng/g)
RP-08	Solo	65
RP-09	Solo	108
RP-10	Solo	33
RP-12	Solo	115
RP-13	Solo	71
RP-14s	Solo	94
RP-15	Solo	219
RP-16s	Solo	181
RP-17	Solo	71
RP-19	Solo	70
RP-21	Solo	33
RP-22	Solo	76
RP-11	Andesi basalto	0,4
RP-14r	Andesi basalto	0,3
RP-18	Lati basalto	0,2
RP-16r	Dacito	0,4
RP-23	Folhelho negro	430
RP-25	Folhelho negro	285

**Tabela 1.** Teores de Hg em solos e rochas

Os respectivos locais de coleta são apresentados a seguir (Fig. 4).



**Figura 4.** Localização das amostras de solo e rocha coletadas

**Análises mineralógicas** Por meio das análises por difração de raios-X, as amostras de solo apresentaram minerais de quartzo, caolinita, hematita, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Nos folhelhos negros foram observados quartzo, caolinita e pirita.

Já as amostras de rochas vulcânicas apresentaram plagioclásio, clinopiroxênio, ilmenita e magnetita, observados em lâminas delgadas polidas. Dessas, o dacito tem maior quantidade de plagioclásio, ocorrendo como grãos na matriz e como fenocristais centimétricos a subcentimétricos.

**Balanco de massa** De acordo com o balanço de massa calculado para as rochas ígneas e seus respectivos saprolitos, houve enriquecimento relativo muito elevado para o mercúrio (21695 %, valor médio entre os quatro perfis analisados). O valor da perda ao fogo também aumentou, alcançando em média cerca de 1820 %.

**DISCUSSÃO** O valor do Clarke global do Hg é de 86 ng/g (Fortescue 1992).

Os teores de mercúrio em basaltos são da ordem de 90 ng/g (Turekian & Wedepohl 1961, Vinogradov 1962). Entretanto, estudos mais recentes mostram que as concentrações de Hg em basaltos são da ordem de 1-10 ng/g (Terashima 1994, Hall & Pelchat 1997), valores esses muito aproximados aos obtidos nas rochas vulcânicas analisadas neste trabalho (Tabela 1).

Em folhelhos negros, os teores de mercúrio são de 400 ng/g (Turekian & Wedepohl 1961), valores também aproximados aos da Tabela 1.

Nos solos do estado do Paraná, horizonte B, o teor médio de Hg é 60,90 ng/g (Licht & Plawiak 2005). Normalmente, solos não contaminados apresentam teores de Hg menores de 200 ng/g e sedimentos não





contaminados na faixa 50-100 ng/g (Horvat 1996). Os teores em sedimentos e solos apresentados (Fig. 3; Tabela 1) estão em torno desses valores citados.

Por questão de comparação, foram utilizados os teores médios de Hg em sedimentos dos rios Piracicaba (SP) e Ribeira de Iguape (PR e SP).

No rio Piracicaba (SP), os teores médios de Hg em sedimentos (N=21) resultaram em  $73,00 \pm 68,00$  ng/g, pela técnica analítica de Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry – CV-AAS*) (Fostier *et al.* 2005). A bacia do rio Piracicaba está inserida na região com maior concentração de indústrias de todo o território nacional.

Já no rio Ribeira de Iguape (PR e SP), os teores médios de Hg em sedimentos (N=187) resultaram em  $53,45 \pm 20,65$  ng/g, pela técnica analítica TDZ-AA (Telmer *et al.* 2006). O rio Ribeira de Iguape completa seu percurso entre áreas urbanas, agricultura intensiva e histórico de mineração de Pb, Zn e Ag.

Por meio das análises mineralógicas, foi possível perceber que os maiores teores de mercúrio ocorrem nas amostras de sedimentos e solos com maior concentração de hematita e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn.

Quanto aos sedimentos fluviais do rio Iguape, observou-se também que o mercúrio tende a se concentrar nas frações mais finas dos sedimentos. Nas amostras em que a fração arenosa predomina, os teores de Hg são menores. Conclusões semelhantes

foram obtidas por Telmer *et al.* (2006) para a bacia do rio Ribeira de Iguape.

**CONCLUSÃO** O Hg se enriquece nos perfis de intemperismo, juntamente com o aumento relativo da matéria orgânica (evidenciado pelo enriquecimento na perda ao fogo) e com o aumento relativo de hematita e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (evidenciado pelas análises mineralógicas).

Relativamente às frações mais grossas, as frações mais finas dos sedimentos ou solos também tendem a concentrar mais mercúrio.

Comparando os valores de Hg deste trabalho com os da literatura, em sedimentos fluviais, solos (horizonte B) e rochas, foi possível observar que os teores de mercúrio obtidos podem ser considerados normais.

Além disso, não há evidências de contaminação humana por mercúrio na região do vale do rio Iguape, fato que corrobora sua origem natural.

**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. Ao Prof. Rômulo Simões Angélica, pelas análises mineralógicas com XRD. Aos Profs. Jacinta Enzweiler e Kevin H. Telmer, pelas discussões e conselhos. Ao Ricardo Rossin, pelas discussões e análises de Hg com TDZ-AA. À Maria Aparecida Vendemiato, pelas análises com WD-XRF.

## Referências

- 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. *Journal of Petrology*, **27**(4):915-944.
- BIZZI L.A., SCHOBENHAUS 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.
- FAURE G. 1991. Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Prentice Hall, New Jersey, 626 p.
- FORTESCUE J.A.C. 1992. *Landscape geochemistry – a holistic approach*. Springer-Verlag, New York, 347 p.
- 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 Pollution*, **381**:381-402.
- 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. *Analyst*, **122**(9):921-924.
- HORVAT M. 1996. Mercury analysis and speciation in environmental samples. In: W. Bayens, R. Ebinghaus, O. Vasilev (eds.) *Global and Regional Mercury Cycles: Sources Fluxes and Mass Balance*, NATO ASI Series 21, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp.: 135-159.
- 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, Universidade Federal do Paraná, 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.



- MILANI E.J., FRANÇA A.B., SCHNEIDER R.L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim Geociências PETROBRAS*, **8**(1):69-82.
- MINEROPAR. 2000. Minerais do Paraná S.A. *Mapa Geológico do Estado do Paraná*. Escala 1:1.400.000, Secretaria de Estado da Indústria e do Comércio, Governo do Estado do Paraná, Curitiba.
- 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*, **42**, *Anais*, CD-ROM, S18:69.
- PLAWIAK R.A.B., LICHT O.A.B., VASCONCELLOS E.M.G., FIGUEIREDO B.R. 2005. Mercúrio: Ocorrências Naturais no Estado do Paraná. *In: Workshop Internacional de Geologia Médica*, **2**, *Anais*, CD-ROM, painel 9.
- TELMER K.H., FIGUEIREDO B.R., LOPES JR.I., ROSSIN R., ENZWEILER J., SOUZA FILHO C.R. 2006. Mercury emissions from weathering and landuse: evidence from the Ribeira River Valley, Brazil. *Applied Geochemistry* (no prelo).
- 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.
- VINOGRADOV A.P. 1962. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the Earth's crust. *Geochemistry*, **7**:641-664.