



VARIAÇÃO TEMPORAL, TRANSPORTE E PARTIÇÃO DE HG E CARBONO ORGÂNICO NAS FRAÇÕES PARTICULADA E DISSOLVIDA DA COLUNA D'ÁGUA DA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL

Marcelo. G. Almeida^{1,*}, Carlos E. Rezende^{1,2,3}, Cristina M. M. Souza¹

¹Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia
Universidade Estadual do Norte Fluminense

Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil. CEP: 28015-620.

²Professor Colaborador do Programa de Estudos Ambientais
Washington and Lee University

³Pesquisador Afiliado do Programa de Estudos Ambientais para
América Latina e o Caribe Fairfield University.

*E-mail: marcelogaa@yahoo.com.br.

Recebido em janeiro de 2006 e aceito para publicação em março de 2007

ABSTRACT

The mean concentration of Hg in suspended particulate material (SPM) was $189 \pm 24.9 \text{ ng.g}^{-1}$, presenting a interval of variation of $93 - 290 \text{ ng.g}^{-1}$ (November, 1999 – beginning of high discharge period and August of 2000 – low discharge period). Mercury concentration in volumetric base for suspended particulate material presented a large variation, $1.49 - 22.5 \text{ ng.L}^{-1}$, with small values founded in September of 1999 while higher concentrations were observed in January of 2000. The largest total suspended particulate material (229 kg.s^{-1}) transported and its Hg content (34 mg.s^{-1}) was obtained in January 2000, indicating that the transport of Hg in the water column was directly related with the discharge and SPM concentration. The geochemical partitioning coefficient ($K_d \sim 6$) are at the same order of magnitude reported for other rivers of the world, reinforcing that Hg tends to migrate in the landscape preferentially associated to the particulate forms and mainly associated with organic matter. The major fraction of Hg in volumetric base is the fine particulate material ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$), ranging from 68 to 97% of Hg in the water column. **Key words:** mercury, ultrafiltration, colloids, partitioning coefficient and river.

RESUMO

A concentração média de Hg no material particulado em suspensão (MPS) foi $189 \pm 24,9 \text{ ng.g}^{-1}$, apresentando um intervalo de variação de $93 - 290 \text{ ng.g}^{-1}$ (novembro de 1999 – início do período de alta vazão e agosto de 2000 – período de baixa vazão). A concentração de Hg em base volumétrica considerando o material particulado em suspensão total apresentou uma grande variação, $1,49 \text{ ng.L}^{-1}$ a $22,5 \text{ ng.L}^{-1}$, com os menores valores obtidos em setembro de 1999, enquanto as maiores concentrações foram encontradas em janeiro de 2000. O maior transporte de material particulado em suspensão total (229 kg.s^{-1}) e de Hg (34 mg.s^{-1}) foi obtido em janeiro de 2000, indicando que o transporte de Hg na coluna d'água foi diretamente relacionado a vazão e a concentração de MPS. O coeficiente de partição geoquímico ($K_d \sim 6$) são da mesma ordem de magnitude reportada para outros rios do mundo, reforçando que o Hg, tende a migrar na paisagem preferencialmente associado as formas particuladas e

principalmente associado com a matéria orgânica. A fração majoritária para o Hg em base volumétrica foi o material particulado fino ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$), variando de 68 a 97% do Hg na coluna d'água.

Palavras-chave: mercúrio, ultrafiltração, colóides, coeficiente de partição e Rio.

INTRODUÇÃO

Os rios, através do material particulado em suspensão e das substâncias dissolvidas advindas de suas bacias de drenagem, atuam como integradores dos processos naturais e/ou antrópicos ao longo do sistema (Berner & Berner, 1996). O transporte de metais ao longo da bacia de drenagem está fortemente associado à dispersão do material dissolvido e particulado em suspensão que é geralmente um componente da função de diversas variáveis, tais como: condições hidráulicas; processos de mistura de sedimentos contaminados e não contaminados; coagulação, deposição e estocagem nas planícies de inundação, substrato fluvial, lagos, represas, e estuários; distribuição de partículas de acordo com tamanho e densidade, etc (Foster & Charlesworth, 1996; Miller, 1997; Carrol et al., 2000).

O transporte de massas realizado pelos rios tem sido reportado como um mecanismo eficiente de migração de mercúrio na paisagem (Bayens et al., 1998; Bonotto & Silveira, 2003). A associação deste metal ao material particulado em suspensão e a matéria orgânica, e sua ocorrência na forma de cátion livre, pode apresentar diferentes partições, podendo o MPS corresponder até 98% do Hg na coluna d'água (Kersten, 1988). A partição do Hg, portanto, entre as fases dissolvida e particulada é um dos mais importantes fatores a serem considerados na mobilização e transporte de Hg em sistemas aquáticos (Mason & Sullivan, 1998).

A distribuição das espécies de Hg entre as fases particulada, coloidal e dissolvida afeta a toxicidade, transporte e absorção do Hg pela biota em águas naturais (Guo et al., 2001; Barbiarz et al., 2003). Dentre essas classes de partículas, a fase coloidal tem sido vinculada a papéis importantes na biogeoquímica de Hg, principalmente, porque os colóides podem

desempenhar um papel relevante na regulação da concentração das espécies químicas em equilíbrio em solução, como íons metálicos e seus complexos neutros. Além disso, os colóides são ainda importantes como veículo de transporte de Hg em ambientes fluviais, devido a sua grande área superficial e a natureza geoquímica reativa. Uma vez que a área superficial é extensivamente controlada pelas propriedades físicas e químicas da matriz que a compõe (Salomons & Förstner, 1984), essas diferenças podem estar correlacionadas com variações de textura; tipo, quantidade e qualidade de argilo-minerais; conteúdo de oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn e, quantidade e qualidade da matéria orgânica (Canfield, 1997; Kaiser & Guggenberger, 2000).

Esse trabalho tem por objetivo estudar a dinâmica do transporte de Hg na coluna d'água da porção inferior do RPS, considerando-se a relevância das frações isoladas por meio da ultrafiltração (particulado, coloidal e dissolvido verdadeiro) e da sua associação com o conteúdo de carbono orgânico e área superficial do material particulado em suspensão.

MATERIAL E MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDO

A bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma área aproximada de 58.400 km² e uma extensão de 1.145 km (DNAEE, 1983; Rosso et al., 1991). Sua bacia esta localizada ao longo do eixo Rio-São Paulo, estados de maior produção industrial e demanda hídrica do país. A descarga máxima deste rio atinge 4.384 m³ s⁻¹ e ocorre no período do verão (dezembro a fevereiro), enquanto a descarga mínima se dá no inverno (junho a agosto) com 181 m³.s⁻¹ (Rosso et al., 1991).

A geologia dominante de seu baixo curso é de gnaisses-granitóides na região

de Itaocara de relevo ondulado, sendo que a partir de São Fidelis é substituída por depósitos quaternários fluviais e apresenta um relevo plano (RADAMBRASIL,1983). A porção inferior da sua bacia de drenagem está localizada ao norte e noroeste do Estado do Rio de Janeiro e compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a sua desembocadura, próxima a localidade de Atafona. As principais fontes antropogênicas de Hg nessa região no passado estavam relacionadas à utilização de fungicidas organomercuriais nas plantações de cana-de-açúcar e, mais recentemente, à ação do garimpo nos rios Pomba e Muriáe. Além disso, a região caracterizada por uma geomorfologia plana, favorece a integração das contribuições advindas da sua bacia de drenagem.

ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISES

As coletas de água, as medidas físico-químicas (pH, Eh, oxigênio, condutividade, MPS, Cla e temperatura) e o fluxo instantâneo

foram realizadas quinzenalmente no período de setembro de 1999 a setembro de 2000, na cidade de Campos dos Goytacazes (21° 45' 06" S e 41° 19' 32" W) (Figura 1). Esta etapa teve como finalidade a caracterização das diferentes fases do ciclo hidrológico do rio Paraíba do Sul durante o período estudado. O material particulado em suspensão total, cerca de 100L de amostra de água foi sedimentado sob refrigeração durante ~12h até o volume final de 5L. Posteriormente, os 5 L foram centrifugados a 8.500 rpm por 30 minutos em centrífuga refrigerada (10°C) e em seguida foi liofilizado. Paralelamente ao procedimento descrito anteriormente, realizamos uma filtração convencional em membranas de 0,45µm em cerca de 1L de água e os resultados obtidos mostraram uma recuperação percentual entre 94 e 97%. Desta forma, a eficiência do método utilizado para pré-concentração de material particulado em suspensão, visando possíveis análises químicas, neste caso o Hg, se mostrou

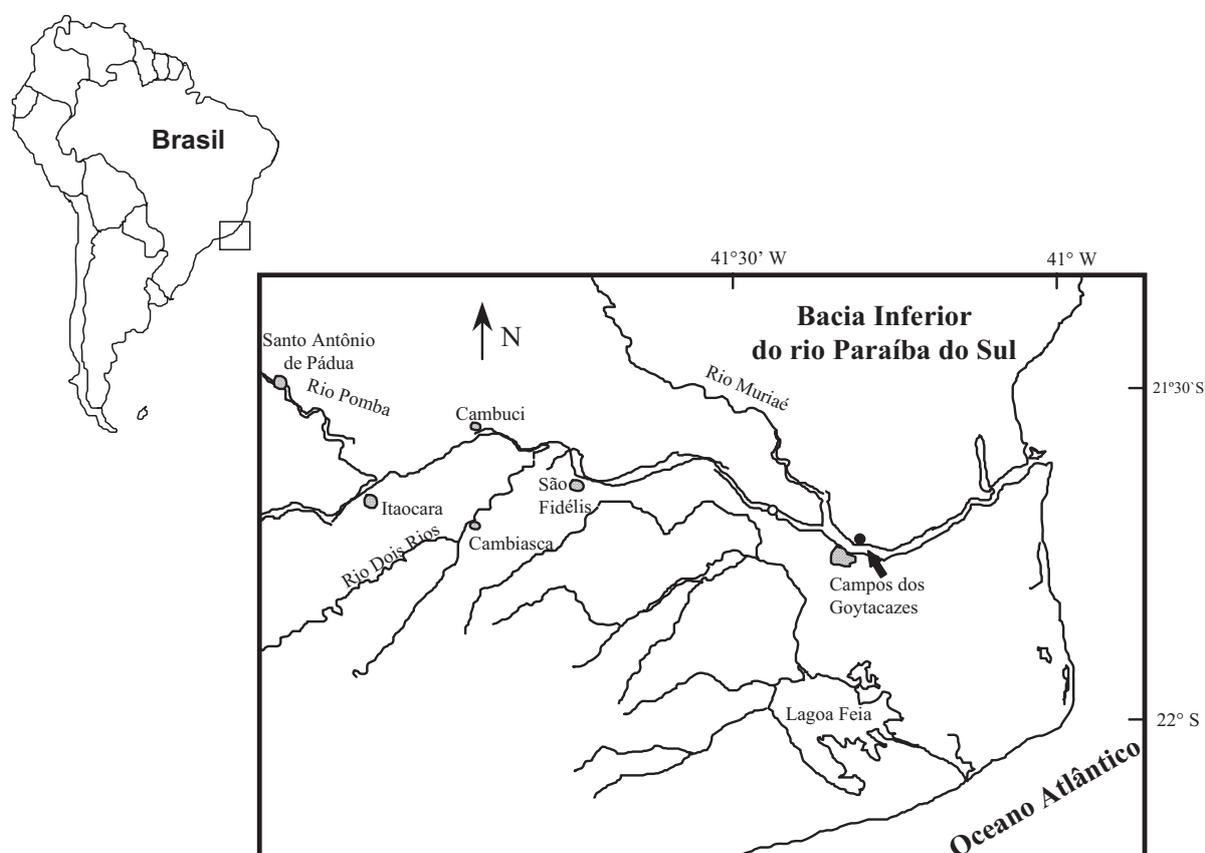


Figura 1: Estação de amostragem de água na porção inferior do rio Paraíba do Sul (Campos dos Goytacazes-RJ).

adequada e representativa do compartimento analisado. No entanto, torna-se fundamental a manutenção da amostra sob refrigeração de forma a reduzir a atividade biológica e atenuar as trocas entre as fases dissolvida e particulada. A medição dos parâmetros pH, Eh, condutividade e temperatura foram realizadas no campo, através de aparelhos portáteis. Para o pH e Eh utilizou-se o potenciômetro modelo DM-PV da Digimed com eletrodos específicos. Calibrados em solução padrão Titrisol de pH 7,0 e 9,0 e de 220mV para Eh. As determinações de condutividade foram realizadas no campo com condutivímetro modelo LF 96 da WTW. A determinação da concentração de oxigênio dissolvido foi feita segundo o método de Winkler (Golterman et al., 1978), realizando titulação da amostra previamente fixada no campo, com tiosulfato de sódio através do titulador automático Hydro-bios 715 Dosimat. As análises de clorofila-a (Cla) foram realizadas em triplicata pelo método espectrofotométrico, após filtração de 250mL de amostra em membranas de microfibras de vidro GF/F da Whatman, e extração com etanol a 95% a 80°C (Golterman et al., 1978; Nush & Palme, 1975). As medidas de fluxo foram realizadas com auxílio de correntômetro General Oceanics 2030, e com a tomada de profundidades definindo a secção transversal do canal fluvial.

A caracterização da coluna d'água através de seu fracionamento por ultrafiltração foi realizada por meio de duas amostragens complementares sendo uma em julho de 2001 (Período Seco) e a outra em janeiro de 2002 (Período Úmido). As amostras coletadas foram submetidas à ultrafiltração no aparelho "Millipore Proflux M12" (Tangential Flow Filtration System), com cartuchos "Hollowfiber" tipo H5PO1 da Amicon de 0,1µm e "Spiral" tipo S10y1 da Amicon de 1.000 Daltons. As seguintes frações foram diferenciadas: material particulado em suspensão grosso (MPG-d>63µm – refere-se a zooplâncton, fitoplâncton, fragmentos de vegetais, areia fina); material particulado em suspensão fino (MPF- 63<d<0,1µm – refere-

se a zooplâncton, fitoplâncton, silte e argila), material dissolvido ultrafiltrado concentrado (DUC- 0,1µm<d<1000Da- refere-se a colóides inorgânicos (FeOOH) e orgânicos tais como moléculas complexas de ácidos húmicos e fúlvicos e proteínas) e material dissolvido ultrafiltrado permeado (DUP-d<1000Da - refere se a moléculas orgânicas simples, aminoácidos, hidrocarbonetos, carboidratos, herbicidas, pesticidas). Estas frações receberam essas denominações a partir de adaptações da definição descrita por Hedges et. al. (1994). Após a filtração, todas as frações foram liofilizadas para as posteriores análises químicas.

A metodologia química para a determinação de mercúrio total utilizada foi a descrita por Bastos et al. (1998). À uma alíquota de 1,0g de amostra adiciona-se 2 mL de água Mili-Q e 5 mL de água régia (3 HCl: 1 HNO₃), aquece-se em banho-maria a 60° C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se 5 mL de água Mili-Q e 10 mL de solução de KMnO₄ à 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60° C durante 15 minutos. Espera-se esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina à 12%. Após o que, a solução é filtrada em papel Whatman 40 e o volume final de 25 mL é aferido com água mili-Q. As determinações das concentrações de Hg foram realizadas por ICP-AES (Varian, modelo Liberty series II), acoplado a um gerador de vapor a frio (VGA-77). O limite de detecção da técnica usada foi de 12 ng.g⁻¹ (Skoog e Leary 1992).

O material particulado em suspensão foi analisado em triplicata sendo a eficiência

Tabela 1: Concentração média (desvio padrão e coeficiente de variação) e percentagem de recuperação de Hg em amostra certificada de sedimento.

Sedimento Fluvial (n=3)	
Esperado (ng.g ⁻¹)	400
Calculado (ng.g ⁻¹)	392
Recuperação (%)	21,6
Coeficiente de Variação (%)	5,5
Recuperação	98

da digestão acompanhada com emprego de brancos analíticos e através de amostras de referência interna de sedimento (APSL-4288), fornecida pelo Laboratório de Radioisótopos Eduardo Pena Franca (LREPF) do IBCCF/UFRJ. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos, com uma recuperação média de 98% e um coeficiente de variação, entre réplicas, menor que 10%.

As medidas de área superficial da fração mineral do material particulado em suspensão foram realizadas no analisador de área superficial (Nova Quantacrome 1200 A), utilizando-se como gás adsorbato, o nitrogênio. O algoritmo usado foi baseado no “Multipoint Bet Method” (Brunauer et al., 1938). A etapa de preparação de amostra constou de liofilização da amostra e posterior remoção da matéria orgânica (480°C, 16 horas em forno mufla). Aproximadamente, 1,5g da amostra foram degaseificadas (200°C por no mínimo 1 hora) (Serwieka, 2000; Kaiser & Guggenberger, 2000). Para controle da exatidão do método foi utilizada uma amostra certificada padrão de Sílica-Alumínio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) fornecida pela “Quantacrome Instruments” (Tabela 1). Os resultados foram expressos em $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e o coeficiente de variação entre as triplicatas foram inferiores a 5%.

As determinações de carbono orgânico e nitrogênio total foram realizadas com o auxílio de um “Séries II CHNS/O Analyser 2.400” da Perking Elmer (Hedges & Stern, 1984). O carbono orgânico foi obtido a partir da exposição de uma fina película de amostra em atmosfera ácida, gerada por HCl concentrado em dessecador através da decomposição e volatilização dos carbonatos pelo ataque ácido (Hedges & Stern, 1984).

Tabela 2: Resultado da análise da amostra certificada padrão de Sílica-Alumínio (n=3).

Sílica-Alumínio (m^2g^{-1}).	
Certificado	31,82±2,77
Análise	31,20±0,20

Foi checada a exatidão dos resultados através dos padrões certificados apple leaves SRM 1515 e Buffalo River Sediment SRM 8704, fornecidos pelo NIST. Os limites de detecção foram determinados por Calasans (1998) com 0,02% para C e 0,05% para N. As análises foram realizadas em duplicatas (coeficiente de variação <5%), sendo o resultado final para carbono orgânico e nitrogênio total expresso em percentagem.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente através da correlação de Spearman para $p < 0,05$ com o auxílio do programa Statistica for Windows, Starsoft Inc. (1993). Esta ferramenta estatística foi escolhida de forma a se verificar as correlações entre as variáveis consideradas de relevância entre os diversos compartimentos analisados (Siegel, 1975; Zar, 1996).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O clima da porção inferior da bacia de drenagem é caracterizado por um clima quente e úmido, com uma pluviosidade média anual de 1.100 mm (Figura 2). Verifica-se ainda a existência de dois períodos distintos no ano: Úmido de outubro a abril e Seco de maio a setembro (CIDE, 1997).

Durante o período estudado a vazão medida apresentou valores mínimo e máximo de $214 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e $1686 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, com média de $662 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ e um coeficiente de variação de 67% (Figura 3). Estes valores são compatíveis aos descritos pela Agência Técnica da Bacia do rio Paraíba do Sul

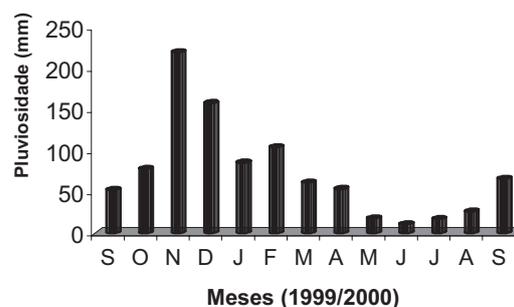


Figura 2: Pluviosidade mensal segundo estação da PESAGRO-CAMPOS

(DNAEE & DBE, 1995). Da mesma forma, comparando-se os valores da vazão obtidos por Carvalho (1997), Figueiredo (1999) e Salomão (1999) em estudos desenvolvidos na mesma área, consideramos que o período estudado representou um ano típico.

Nesse estudo, o período fluviométrico foi dividido em quatro classes de vazão seguindo abordagens adotadas por outros autores (Figueiredo, 1999; Salomão, 1999) na mesma estação, onde são apresentados os intervalos obtidos e a percentagem de ocorrência em relação ao período estudado:

(1) baixa vazão, baixo nível das águas = 214 - 550 m³.s⁻¹ - 44% do período (meses de setembro e outubro de 1999 e junho, julho, agosto e setembro de 2000);

(2) elevação da vazão, princípio das chuvas pesadas e início do aumento do nível das águas = 219 - 1507 m³.s⁻¹ - 20% do período (meses de novembro e dezembro);

(3) alta vazão, elevação da vazão, o nível mais alto das águas = 1507- 1214 m³.s⁻¹ - 16% do período (meses de janeiro, fevereiro e primeira quinzena de março);

(4) diminuição da vazão, diminuição do nível das águas = 1214- 457 m³.s⁻¹ - 20% do período (segunda quinzena de março, abril e maio) (Figura 3).

Os valores de condutividade variaram de 52 a 92 µS.cm⁻¹, com média de 66 µS.cm⁻¹ e coeficiente de variação de 17% (Figura 4). A condutividade apresentou seus maiores valores durante o período de elevação da vazão (92 µS.cm⁻¹) e representa o resultado da lixiviação dos solos pelas primeiras chuvas no início do período úmido. Os menores valores de condutividade foram observados durante o período de cheia do RPS (52 µS.cm⁻¹), devido ao efeito diluidor causado pelo grande aporte de água durante o período de chuvas (alta vazão). A correlação negativa, e significativa, observada entre a vazão e a condutividade ($r_s = -0,364$, $n=26$, $p<0,005$), reforça a importância do efeito diluidor, verificado no período de alta vazão.

A variação sazonal do pH situou-se em um intervalo entre 6,7 e 8,0, com média de 7,4 e coeficiente de variação de 3%. Os valores mais altos de pH observados no final do período de baixa vazão, ratificados por uma correlação negativa significativa

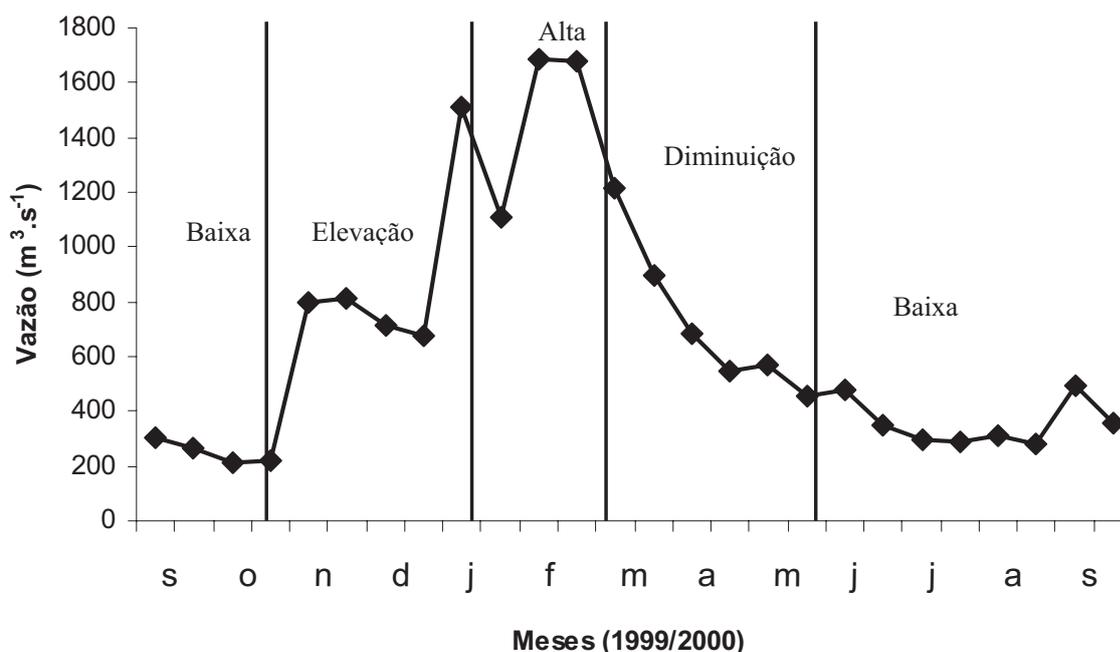


Figura 3: Variação temporal das vazões na porção inferior do rio Paraíba do Sul.

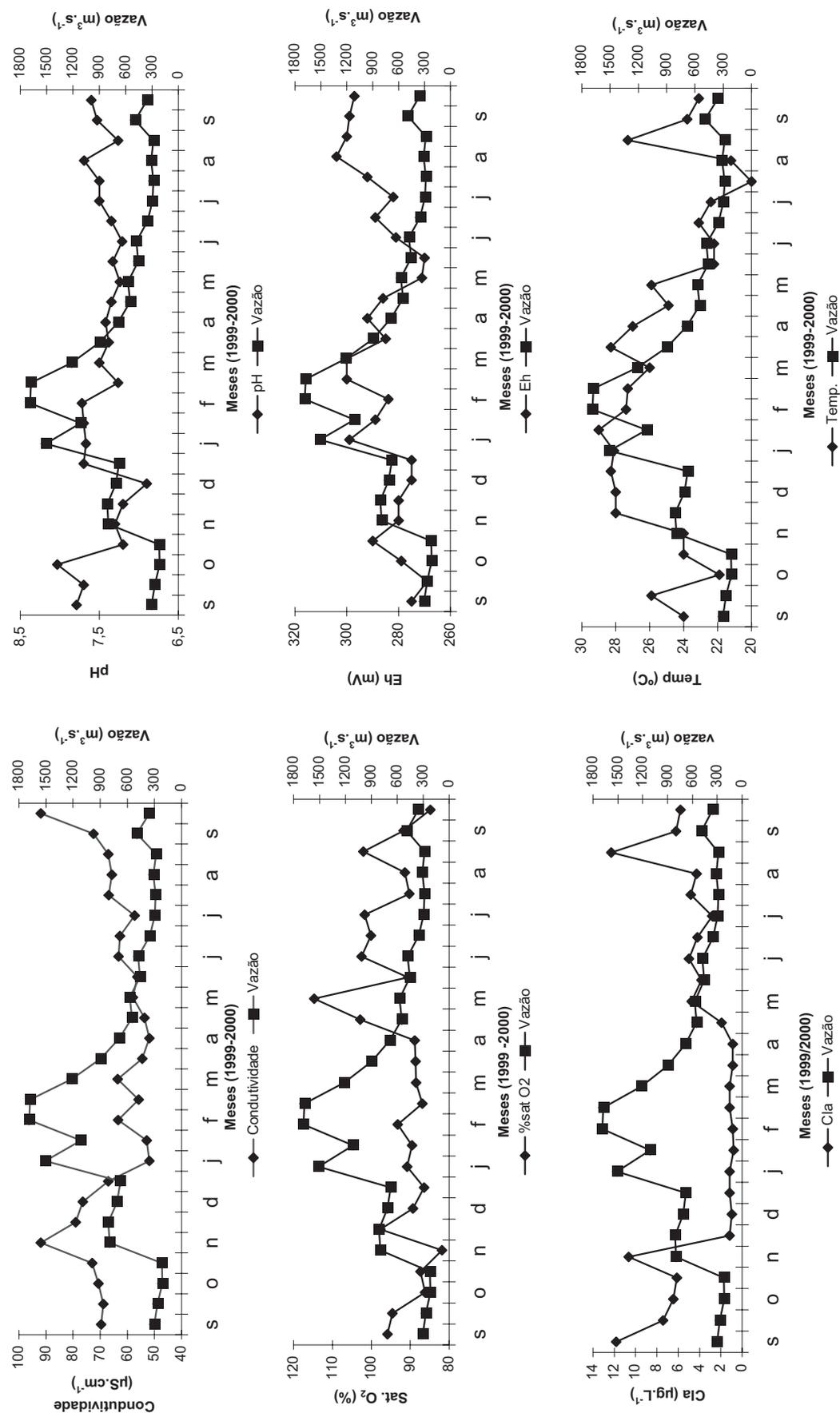


Figura 4: Variação temporal da condutividade, pH, percentagem de saturação de oxigênio, Eh, clorofila a (Cia) e temperatura na estação Campos durante períodos distintos de vazão.

($r_s = -0,369$, $n=26$, $p < 0,05$), aconteceram nos meses de setembro e outubro de 1999. A baixa capacidade de transporte do rio no período de baixa vazão, propiciando a diminuição da turbidez, facilita a penetração de luz na coluna d'água e o conseqüente desenvolvimento do fitoplâncton, que ao captar o CO_2 da água, conduz o aumento do pH, torna-a mais básica. Os menores valores foram observados no período de elevação da vazão, onde há a lixiviação dos solos com características ácidas da região, tendendo a gerar um aporte de águas com características ácidas.

Os valores de percentagem de saturação de oxigênio ao longo do período estudado apresentaram um intervalo de 82 a 115%, com média de 93% e coeficiente de variação de 8%. Os maiores valores foram observados no período de diminuição da vazão, nos meses de abril e maio de 1999 enquanto os menores ocorreram no início da elevação de vazão, no mês de novembro. Esse padrão fortalece a hipótese da formação de um material particulado em suspensão autóctone (fitoplâncton) no período de baixa vazão, que concomitante ao processo de fotossíntese tende a aumentar a concentração de oxigênio na água.

As concentrações de clorofila a (Cl_a) apresentaram valores entre 0,79 e 12,3 $\mu g \cdot L^{-1}$, com média de 4,18 $\mu g \cdot L^{-1}$ e coeficiente de variação de 83%. O padrão sazonal mostra uma tendência de redução das concentrações durante os maiores valores de vazão e uma aumento de concentração durante a baixa vazão, reforçando a hipótese de formação do MPS autóctone (Figura 3). Este comportamento foi observado anteriormente no estudo realizado por Figueiredo (1999).

Os valores de Eh variaram de 269 a 304 mV (Figura 4), com média de 286mV e coeficiente de variação de 4% (Tabela 3). O maior valor foi observado no período de baixa vazão, no mês de agosto de 1999, enquanto os menores foram observados no período de diminuição da vazão. Em geral o potencial redox de águas superficiais é positivo e pouco

variável sendo sua utilização, juntamente com o pH, valiosa para caracterização das formas químicas presentes no meio aquoso.

A concentração do material particulado total em suspensão (MPS) apresentou variações sazonais, sendo as suas maiores concentrações encontradas na estação de maior pluviosidade (Período Úmido) (Figura 5). O MPS é um parâmetro que tem demonstrado uma associação com a vazão e nossos resultados ($r_s = 0,949$, $n=26$, $p < 0,05$) reforçam este padrão que vem sendo descrito para vários sistemas fluviais. No período úmido e durante os eventos pluviométricos de alta intensidade há um incremento no aporte de partículas de origem alóctone, principalmente transportadas pelo escoamento superficial, o que torna esta variável importante no mecanismo regulador da concentração do MPS. O aumento da vazão provoca a disponibilização de outras fontes de MPS para o canal fluvial devido ao aumento de erosão das margens, inundações das áreas alagáveis tais como ilhas fluviais e meandros abandonados, e a ressuspensão do sedimento de fundo, principalmente o material de baixa densidade e fino conforme foi demonstrado pelo aumento do MPS e da área superficial juntamente com a vazão.

A faixa de variação observada para área superficial da porção total do material particulado em suspensão foi relativamente estreita, observando-se o maior valor (59,1 $m^2 \cdot g^{-1}$) em fevereiro, e o menor valor (47,1 $m^2 \cdot g^{-1}$) em abril (Figura 5). O valor médio no período foi de 52,6 $m^2 \cdot g^{-1}$ e o coeficiente de variação de 7%. Essa variável apresentou uma correlação positiva com a vazão ($r_s = 0,725$, $n=26$, $p < 0,05$) e concentração de MPS ($r_s = 0,691$, $n=26$, $p < 0,05$) que de certa forma expressa a dinâmica de transporte de material oriundo da bacia de drenagem e tipifica a maior abundância de MPS fino no período com maior intensidade pluviométrica. Na ocasião das altas vazões verifica-se um expressivo aumento na capacidade de transporte de material particulado em suspensão pelo rio; sendo assim esperava-se que frações

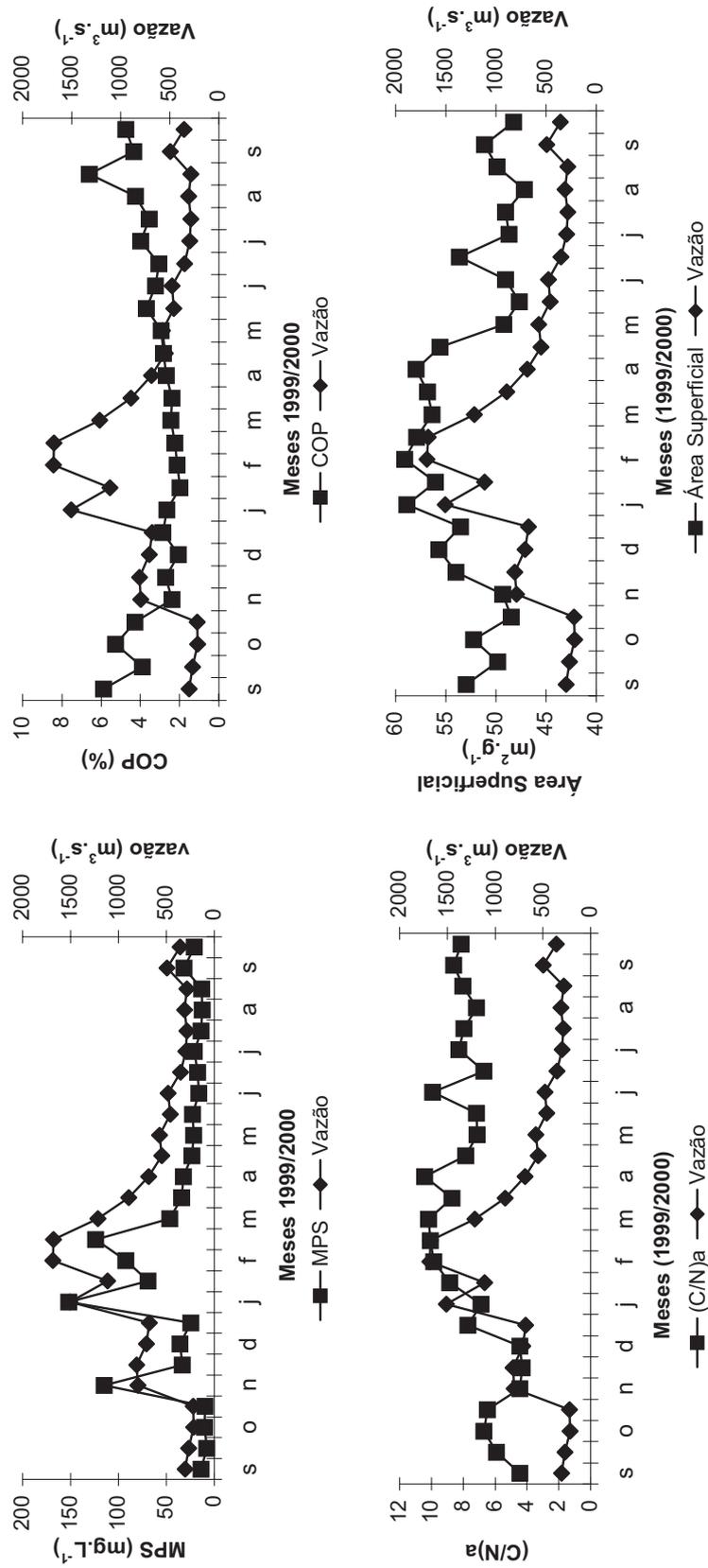


Figura 5: Variação temporal da concentração de MPS, carbono orgânico particulado, (C/N)a e área superficial na estação Campos durante períodos distintos de vazão.

maiores como silte e areia fina tivessem uma maior contribuição na formação do material particulado em suspensão, acarretando em menores valores de áreas superficiais nessas ocasiões. No entanto, os valores de área superficial nos meses de alta vazão não se mostraram significativamente inferiores em relação àqueles obtidos nos outros meses.

A maior (~7%) e menor (2%) concentração de carbono orgânico (COP) na fração total do material particulado em suspensão ocorreram no período de baixa e alta vazão em agosto e janeiro, respectivamente; e uma concentração média ao longo do período de 3% e um coeficiente de variação de 36% (Figura 5). A concentração de carbono orgânico particulado apresentou um padrão de sazonalidade inverso com a vazão ($r_s = -0,870$, $n=26$, $p < 0,05$), concentração de MPS ($r_s = -0,843$, $n=26$, $p < 0,05$), e área superficial ($r_s = -0,683$, $n=26$, $p < 0,05$). Esses resultados podem estar relacionados a ocorrência de uma maior produtividade primária na coluna d'água durante a época de seca, ou ainda uma maior influência dos esgotos domésticos, que poderia estar sendo mascarada pela diluição no período de alta vazão (Admiraal et. al., 1995; Salomão 1997; Carvalho, 1997; Figueiredo, 1999). A formação do MPS autóctone (fitoplâncton) na ocasião de baixa vazão é favorecida pela maior concentração de nutrientes e penetração de luz na coluna d'água devido e a menor energia e turbidez das águas. Salomão (1999), com base em dados de COP e clorofila a, afirmou que durante os períodos de baixa vazão a comunidade fitoplanctônica contribui em média com 44% do total de COP, enquanto, nos períodos de média e alta vazão a contribuição média do fitoplâncton no COP não ultrapassa a 10%. Reforçando a hipótese desse mecanismo, observou-se neste estudo que as maiores percentagens de saturação de O_2 e concentrações de Cla foram obtidas no período de baixa vazão.

A razão (C/N) variou entre 4 e 10, com média de 8 e coeficiente de variação de 24%. Pode-se observar que os menores valores

desta variável estão na elevação de vazão, confirmando a importância do escoamento superficial como aporte de material pobre em matéria orgânica que pode ter como importante fonte o material orgânico degradado do solo (húmus). Enquanto, os maiores valores estão na estação de baixa vazão, corroborando com a hipótese do material particulado com forte contribuição autóctone.

O intervalo de concentração de Hg em peso seco ($ng.g^{-1}$) variou entre 92,8 (novembro - período de elevação da vazão) e 290 $ng.g^{-1}$ em agosto de 2000, quando o RPS encontrava-se no período de baixa vazão (Figura 6). A concentração média ($n=26$) de Hg em peso seco ($ng.g^{-1}$) no material particulado em suspensão foi 189 $ng.g^{-1}$ com coeficiente de variação de 25%. As correlações negativas e significativas foram observadas entre a concentração de Hg (p/p) com a vazão ($r_s = -0,388$, $n=26$, $p < 0,05$) e com a concentração de MPS ($r_s = -0,432$, $n=26$, $p < 0,05$); enquanto uma correlação positiva significativa foi determinada entre Hg (p/p) e carbono orgânico particulado ($r_s = 0,419$, $n=26$, $p < 0,05$). O aumento da concentração de Hg com a diminuição da vazão é corroborado pela análise de correlação, que demonstra uma relação estreita da variável concentração com a ocorrência de processos característicos da estação seca, quando nesta há o predomínio do fluxo laminar e águas com maior transparência. Esse mecanismo tende a favorecer a proliferação do fitoplâncton (material fundamentalmente orgânico), que somado ao esgoto doméstico, pode estar servindo como substrato geoquímico importante para o transporte do metal. Além disso, temos a possibilidade da ocorrência do mercúrio na forma Hg^{2+} , tendo em vista a predominância dos mais altos valores de Eh nesta época do ano.

Estudos desenvolvidos em cinco lagos do Pantanal na área central do Brasil mostram correlações positivas significativas entre Hg e matéria orgânica (Lacerda et al., 1991), considerando as entradas do metal para esses lagos originários de deposição atmosférica.

Da mesma forma, resultados análogos são encontrados em rios da Bacia do rio Madeira (RO-Brasil). Por outro lado, para rios de águas claras da Amazônia que recebem Hg^0 diretamente de balsas mineradoras (Pfeiffer et al., 1993), ou sistemas fluviais que carregam Hg_0 originário de mineração em suas margens (Brabo, 1992), o transporte do metal sob essa condição físico-química, parece não ser prioritário através desse substrato (Lacerda & Salomons, 1998).

A concentração de Hg em base volumétrica considerando o material particulado em suspensão total apresentou uma faixa de variação de 1,49 a 22,5 $ng.L^{-1}$, sendo o menor valor obtido em setembro de 99 (período de baixa vazão) e a maior concentração encontrada em janeiro de 2000, quando o RPS encontrava-se no período de alta vazão (Figura 6). O valor médio ($n=26$) para o Hg na base volumétrica no MPS foi 6,47 $ng.L^{-1}$ com coeficiente de variação de 81%. As correlações positivas significativas entre a concentração de Hg (base volumétrica), e a vazão ($r_s = 0,861$, $n=26$, $p<0,05$), e a concentração de MPS ($r_s=0,919$, $n=26$, $p<0,05$), e com a área superficial ($r_s=0,678$, $n=26$, $p<0,05$) sinalizam a importância do tipo de material em suspensão no transporte de Hg. Por outro lado, foram obtidas correlações negativas significativas entre concentração de Hg (p/v) e carbono orgânico particulado (COP) ($r_s=-0,747$, $n=26$, $p<0,05$). Esse padrão demonstrado pelo Hg (p/v) em relação a vazão é o inverso do observado para o Hg (p/p).

A Figura 7 apresenta a variação temporal da vazão, transporte de material particulado em suspensão e de Hg na estação Campos durante períodos distintos de vazão. O transporte de material particulado em suspensão médio no período foi de 40 $kg.s^{-1}$ e o coeficiente de variação de 155%, enquanto o transporte médio de Hg no período foi de 6 $mg.s^{-1}$ e o coeficiente de variação de 143%. Nos meses de maior pluviosidade (novembro e março), verificam-se as maiores vazões anuais e o maior transporte de material

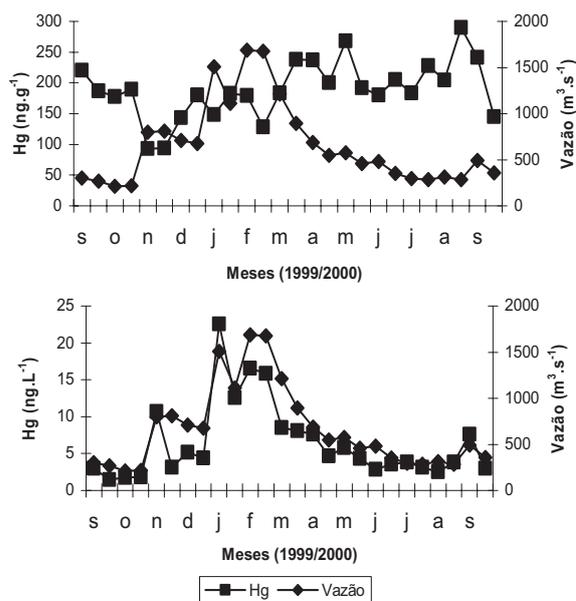


Figura 6: Variação temporal da vazão, transporte de MPS e transporte de Hg na estação Campos durante períodos distintos de vazão temporal nas concentrações de mercúrio no material particulado em suspensão.

particulado em suspensão e Hg ($mg.s^{-1}$). Os valores mais altos que representaram o transporte do material particulado em suspensão (229 $kg.s^{-1}$) e de Hg (34 $mg.s^{-1}$) foram obtidos em janeiro de 2000, mês com a terceira maior vazão do período 1507 $m^3.s^{-1}$ (a maior vazão ocorreu em fevereiro de 2000 e foi de 1686 $m^3.s^{-1}$). Por outro lado, na estação de baixa pluviosidade e vazão, observa-se os menores valores de transporte do material particulado em suspensão e Hg ($mg.s^{-1}$). No mês de outubro de 1999 obteve-se a menor vazão (215 $m^3.s^{-1}$), transporte de material particulado em suspensão (2 $kg.s^{-1}$) e Hg (0,376 $mg.s^{-1}$).

No caso específico do rio Paraíba do Sul, pode-se observar que apesar das maiores concentrações de Hg ($ng.g^{-1}$) em peso seco serem verificados no período de baixa vazão, as maiores concentrações de Hg ($ng.L^{-1}$) na coluna d'água considerando o MPS total, foram obtidas no período de maior vazão, indicando que essa variável e a concentração de MPS são aquelas que governam o transporte de Hg nesse sistema, cujas fontes principais são o aporte de material originado da erosão

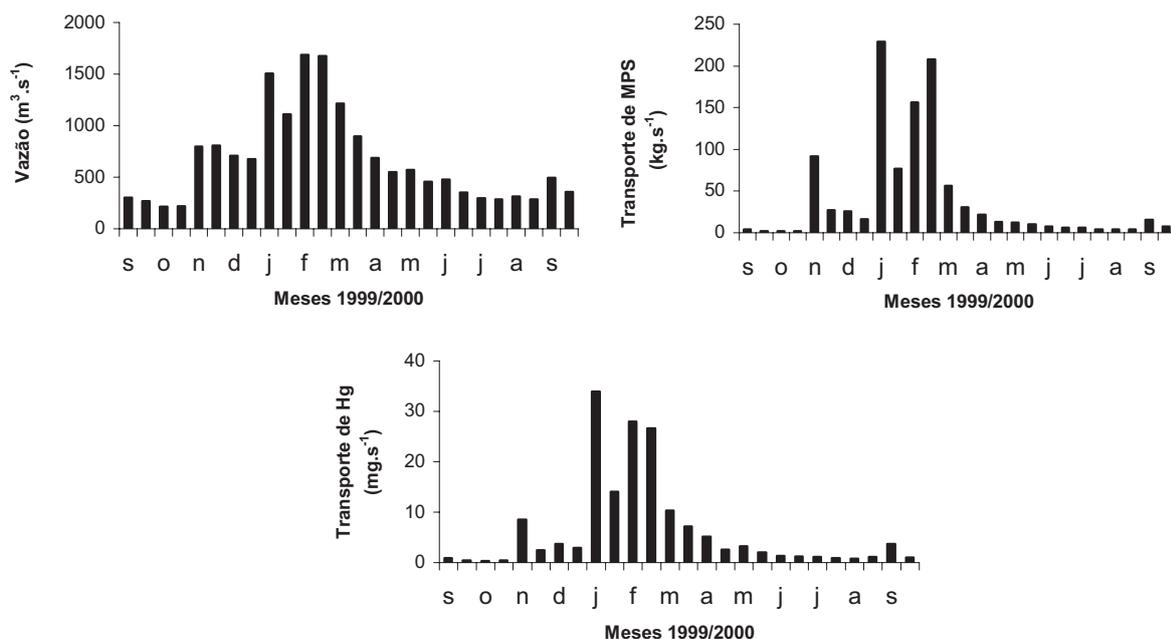


Figura 7: Variação temporal da vazão, transporte de MPS e transporte de Hg na estação Campos durante períodos distintos de vazão.

de solos e rochas da sua bacia de drenagem; o material remobilizado do sedimento de fundo, ilhas e áreas marginais; o esgoto doméstico e industrial e ainda o MPS de origem autóctone (fitoplâncton). Esse padrão foi observado também por Roulet et al., (2001) para os rios Tapajós e Amazonas.

A interdependência das variáveis como vazão, MPS e pluviosidade com vários metais (Al, Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd) na região do baixo RPS têm sido demonstradas por outros autores (Carvalho, 1997; Salomão, 1997; Salomão, 1999; Carvalho et al., 2002). Os padrões de transporte verificados para os

demais metais estudados se assemelham ao obtido para o Hg. Mason & Sullivan (1998) trabalhando durante os períodos de baixa e alta vazão no rio Anacostia (rio impactado de área urbana, Washington, EUA) verificaram que de forma semelhante ao observado neste estudo, no período de alta vazão há o maior transporte de Hg, com as concentrações desse metal (p/v) alcançando 3 a 5 vezes a observada durante o período de fluxo de base.

A Tabela 3 apresenta as contribuições em base volumétrica do MPS para cada fração isolada no processo de filtração tangencial. Os resultados do fracionamento revelaram

Tabela 3: Concentração de material particulado em suspensão, área superficial, Carbono orgânico, Hg em base volumétrica e gravimétrica nas frações isoladas através da ultrafiltração.

	MPS (mg.L ⁻¹)	AS (m ² .g ⁻¹)	C Orgânico (%)	(C/N) ^a	Hg (ng.L ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)
Julho/2001						
MPG	1,31	40,7	9,25	12,8	0,163	124
MPF	4,69	58,8	7,99	7,13	1,26	269
DUC	0,572	-	28,3	15,6	0,424	740
Janeiro/2002						
MPG	2,74	51,8	11,7	14,3	0,381	139
MPF	105	64,4	2,68	9,80	20,1	190
DUC	0,716	-	32,7	18,3	0,337	470

que as concentrações das frações na coluna d'água para a coleta de junho de 2001 e janeiro de 2002 foram respectivamente: MPG ($d > 63 \mu\text{m}$) = 1,31/2,74 mg.L⁻¹, MPF ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$) = 4,69/106 mg.L⁻¹ e DUC ($0,1 \mu\text{m} < d < 1000 \text{Da}$) = 0,572/0,716 mg.L⁻¹. O MPF ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$) se apresenta como a fração majoritária em volume com 78% em julho de 2001 e 97 %, em janeiro de 2002 enquanto o MPG ($d > 63 \mu\text{m}$) com 22% em julho de 2001 e 3% em janeiro de 2002.

As áreas superficiais das frações do MPS isoladas são apresentadas na Tabela 3. A área superficial foi maior na fração MPF ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$) (64,4 m².g⁻¹ em janeiro de 2002 e 58,8 m².g⁻¹ em julho de 2001) do que na fração MPG ($d > 63 \mu\text{m}$) (58,1 m².g⁻¹ em janeiro de 2002 e 40,7 m².g⁻¹ em julho de 2001). Observou-se que as áreas superficiais tenderam a ser maiores na amostragem realizada na estação chuvosa. Esse padrão indica uma maior importância do aporte de MPS (principalmente MPF) de origem alóctone no escoamento superficial presente na estação chuvosa, cuja composição química gera um particulado de maior área superficial com menor conteúdo de matéria orgânica e maior concentração de óxidos. Essa hipótese é razoável, levando-se em conta a elevada concentração de óxido de Fe nos solos da região (RADAMBRASIL, 1983).

As concentrações de carbono orgânico e a composição elementar atômica (C/N)_a nas frações do material particulado em suspensão obtidas através da ultrafiltração estão apresentadas na Tabela 3. A análise de carbono orgânico e razão (C/N)_a nas frações obtidas através da ultrafiltração mostrou que a fração do material dissolvido ultrafiltrado concentrado ($0,1 \mu\text{m} < d < 1000 \text{Da}$) apresentou as maiores concentrações de carbono orgânico e razão (C/N)_a (~30% e 17, respectivamente), seguido pelo MPG ($d > 63 \mu\text{m}$) (~10% e 14, respectivamente) e MPF ($63 < d < 0,1 \mu\text{m}$) (~3 a 8% e 9, respectivamente). O MPF que apresentou os menores valores de carbono orgânico, foi a única fração em que o COP foi menor no período de alta vazão, indicando

que essa fração tem aumentada ainda mais a influência inorgânica nesse período, sugerindo que os solos representam a fonte mais importante e atinge o sistema fluvial através do escoamento superficial. O MPG revelou a partir de observações visuais uma grande contribuição de detritos de vegetais como macrófitas e fitoplâncton, o que vem de encontro aos resultados obtidos para COP e (C/N)_a. A fração do DUC apresentou os maiores valores de COP e (C/N)_a, tendo como prováveis fontes processos de mineralização e coagulação de matéria orgânica dissolvida.

As frações do particulado isoladas a partir da ultrafiltração apresentaram a seguinte relação decrescente de concentrações de Hg em base gravimétrica (p/p): DUC = 470-740 ng.g⁻¹ > MPF = 190-269 ng.g⁻¹ > MPG = 124-139 ng.g⁻¹ (Tabela 3). As baixíssimas concentrações de Hg na fração DUP ($d < 1000 \text{Da}$) inviabilizou a sua determinação pelo equipamento disponível. A agregação de um grande número de ligantes nas macromoléculas orgânicas características do material dissolvido ultrafiltrado concentrado, potencializa a afinidade do Hg por esta fração. As concentrações de Hg em base volumétrica (p/v) nas respectivas frações foram: MPF ($63 \mu\text{m} < d < 0,1 \mu\text{m}$) 1,26-20,1 ng.L⁻¹ > DUC ($0,1 \mu\text{m} < d < 1000 \text{Da}$) 0,337-0,424 ng.L⁻¹ > MPG ($d > 63 \mu\text{m}$) 0,163-0,381 ng.L⁻¹ (Tabela 3). Das frações obtidas o MPF ($63 > d > 0,1 \mu\text{m}$) foi a mais importante para o transporte de Hg em ambas as estações pluviométricas, responsável por 68% na estação úmida e 97% na seca.

A relevância da fração MPF no transporte do Hg²⁺ tem sido reportada por outros autores como para os rios Amazonas e Tapajós, que representa 40 a 90% do total da concentração volumétrica de Hg na coluna d'água (0,6 – 29,7 ng.L⁻¹), respectivamente (Roulet et al., 2001).

A fração DUC ($0,1 \mu\text{m} < d < 1000 \text{Da}$) deste estudo de acordo, com sua faixa de tamanho de partícula, pôde ser enquadrada como representante da fração coloidal e

apresenta também uma importância relativa para a concentração de Hg na coluna d'água, uma vez que a concentração de Hg em peso foi a que apresentou maiores concentrações, e em base volumétrica em julho de 2001 e janeiro de 2002 foram responsáveis respectivamente, por 22% e 2% do Hg na coluna d'água. Em adição, em relação a essa fração pode se verificar que as concentrações obtidas são da mesma ordem de grandeza das obtidas para outros ambientes fluviais como: entre 0,4 e 81 ng.L⁻¹ para o rio Sacramento, Centro-Norte dos EUA (Roth et al., 2001) e entre 0,1 e 8,5 ng.L⁻¹ para os rios do Meio-Oeste dos EUA (Barbiaz et al., 2001) (Tabela 4).

A importância da fração dissolvido ultrafiltrado concentrado (0,1 μm < d < 1000 Da) em relação ao Hg dissolvido total convencional (d < 0,4 μm), comparado ao dissolvido verdadeiro (d < 1000 Da) tanto para sistemas fluviais tropicais como para temperados (Tabela 4) foi mostrada em vários trabalhos: com valor percentual de até 70% do Hg dissolvido total (d < 0,4 μm) em corpos hídricos do meio-oeste e do sudoeste dos EUA (Barbiaz et al., 2001); entre 35 e 87% em estudo realizado no estuário do rio Ochlockonee, Canadá (Guentzel et al., 1996); em torno de 90% em águas superficiais do Everglades na Flórida, EUA (Cai et al.,

1999) e até 93% do Hg total dissolvido em três estuários do Texas, EUA (Stordal et al., 1996).

Como na maioria dos casos observados na literatura, a fração dissolvida ultrafiltrada concentrada (0,1 μm < d < 1000 Da) representa a maior parte do Hg da fração dissolvida usual (d < 0,4 μm) (Barbiaz et al., 2001; Choe & Gill, 2001). Optou-se por determinar o coeficiente de partição (K_d) sendo esta mais uma forma de se verificar a extensão da associação de Hg ao particulado, segundo a fórmula: $(K_d(Hg) (L.g^{-1})) = Hg_p (ng.g^{-1}) / Hg_d (ng.L^{-1})$, onde Hg_p = Hg associado ao MPG (d > 63 μm) + Hg associado ao MPF (63 < d < 0,1 μm), e Hg_d = Hg associado ao dissolvido ultrafiltrado concentrado (fração coloidal - 0,1 μm < d < 1000 Da), (105,96 e 105,98 com média de log K_d(Hg) de ~6) foi da mesma ordem de grandeza daqueles reportados em outros rios do mundo: log K_d = 5 a 7 (Quémerais et al., 1998; no rio St. Lawrence, Quebec-Canada); Log K_d = 4 a 6 (Barbiaz et al., 2001; nos Everglades, Florida-EUA); Log K_d ~ 5 (Choe & Gill, 2001; no rio Trinity e Bahia Galveston, Texas-EUA). Os valores obtidos de K_d permitem inferir em um transporte de Hg preferencialmente associado ao MPS, ressaltando-se a importância da fração MPF (63 < d < 0,1 μm) devido a sua predominância no MPS.

Tabela 4: Concentrações de Hg em base volumétrica em frações isoladas por tamanho de partícula na coluna d'água de rios do Mundo.

Área de Estudo	MPS		DUC (0,1 < d < 1000 Da)	Fonte
	Grosso (d > 63 μm)	Fino (63 < d < 0,1 μm) (ng.L ⁻¹)		
RPS - Campos	0,163-0,381	1,26-20,1	0,337-0,424	Este estudo
Sacramento River	-	-	0,4 e 81 ^a	Roth et al (2001)
Rio Tapajós	-	-0,6-29,7 ^b		Roulet et al (2001)
Baptism River	0,1-0,8 ^c		4,4-8,5 ^d	Babiarz et al (2001)
East Creek	0,1 ^c		1,68	Babiarz et al (2001)
Everglades	2,9-8,6 ^c		0,6-1,9 ^d	Babiarz et al (2001)
Fish Creek	0,3-17,5 ^c		0,1-1,7 ^d	Babiarz et al (2001)
Hendrie Creek	2,4 ^c		0,4 ^d	Babiarz et al (2001)
Presque isle River	0,2-2,8 ^c		0,3-5,3 ^d	Babiarz et al (2001)
Tahquamenon River	0,4-5,4 ^c		0,9-2,7 ^d	Babiarz et al (2001)

^a fração coloidal 0,005 < d < 2 μm; ^b MPF 0,7 > d > 63 μm; ^c MPS d > 0,4 μm e ^d fração coloidal 0,4 < d < 0,01 μm.

CONCLUSÃO

O padrão sazonal agrupou algumas variáveis que se correlacionam positivamente com a vazão tais como a concentração de MPS, área superficial e Hg (p/v) e o segundo grupo composto pelas variáveis que se correlacionam negativamente com a vazão, a saber: condutividade, pH, Hg (p/p) e COP. Na estação chuvosa, observa-se a ressuspensão do material depositado em ilhas e áreas marginais, e do sedimento de fundo de maior granulometria com baixa concentração de oxi-hidróxidos e carbono orgânico que tende a ter um efeito diluidor na concentração de Hg (p/p) do MPS. E de forma oposta, o escoamento superficial que tem nessa época seu clímax, e tende a disponibilizar para o canal fluvial partículas de solo que concentram as contribuições de duas fontes difusas importantes que são o Hg originário dos fungicidas e o Hg resultante da precipitação atmosférica. Já na estação de seca, há uma tendência de formação de um MPS rico em material autóctone (fitoplâncton) favorecido pela elevada concentração de nutrientes, e maior penetração de luz na coluna d'água devido a baixa turbidez. Somado ao esgoto doméstico, essas fontes fundamentalmente orgânicas, seriam substratos geoquímicos importantes para o mercúrio, principalmente para o Hg²⁺. O somatório dessas fontes citadas vão reger o conteúdo do Hg na coluna d'água, tendendo a gerar maiores concentrações de Hg gravimétrico (ng.g⁻¹) na seca e maiores concentrações de Hg volumétrico (ng.L⁻¹) na cheia.

As frações do particulado isoladas a partir da ultrafiltração apresentaram a seguinte hierarquização em relação as concentrações de Hg em base massa: DUC (moléculas orgânicas complexas como ácidos húmicos

e fúlvicos e proteínas) > MPF (Zoôplancton, fitoplâncton, colóides (FeOOH), silte e argila) > MPG (Zoôplancton, fitoplâncton, areia fina, fragmentos de vegetais). A afinidade do Hg pela fração DUC se deve provavelmente a sua composição rica em macromoléculas orgânicas com grande número de ligantes.

Os resultados obtidos do K_d ~6 são da mesma ordem dos reportados em outros rios do mundo, reforçando que o Hg, tende a migrar na paisagem preferencialmente associado ao particulado. Sendo que o MPF foi a fração mais importante no transporte de Hg na coluna d'água responsável por 68% na cheia e 97% na seca.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais do CBB - UENF pela utilização de sua estrutura logística e analítica necessária para o desenvolvimento deste estudo. O presente trabalho faz parte do Instituto do Milênio Estuários: Transferência de materiais na interface continente – oceano (CNPq Proc. 420050/2005-1) e da Cooperação Brasil – Alemanha POLCAMAR; O impacto de poluentes da monocultura da cana-de-açúcar em estuários e águas costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável (CNPq/BMBF, Proc. 590002/2005-8). Carlos E Rezende é Pesquisador ID do CNPq (Proc. 306.188/2004-0). Este trabalho é a contribuição nº 101 do Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

REFERÊNCIAS

- ADMIRAAL, W.; TUBBING, G. M. J. & BREEBAART, L. (1995). Effects of phytoplankton on metal partitioning in the lower River Rhine. *Water Research*, 29:941-946.
- BARBIAZ, C. L.; HURLEY, J. P.; HOFFMAN, S. R.; ANDREN, A. W.; SHAFER, M. M. & AMSTRONG, D. E. (2001). Partitioning of total mercury and methyl mercury of the colloidal phase in fresh waters. *Environmental science and technology*, vol. 35, nº 24: 4773-4782.

- BARBIARZ, C. L.; HURLEY, J. P.; KRABBENHOFT, D. P.; GILMOUR, C. AND BRANFIREUN, B. A. (2003). Application of ultrafiltration and stable isotopic amendments to field studies of mercury partitioning to fiterable carbon in lake water and overland runoff. *The Science of the total Environment*, 304: 295-303.
- BASTOS W.R., MALM O., PFEIFFER W.R. & CLEARLY D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Ciência e Cultura*. 50(4): 255-260.
- BAYENS, W.; MEULEMAN, C.; MUHAYER, B. & LEERMAKERS, M. (1998). Behavior and speciation of mercury in the Scheldt estuary (water, sediments and benthic organisms). *Hidrobiologia*, 366: 63-79.
- BERNER, E.K. & BERNER, R.A. (1996). *Global Environment: Water, Air and Global Geochemical Cycles*. Prentice Hall, Inc. 453p.
- BONOTTO, D. M. & SILVEIRA, E. G. (2003). Preference ratios for mercury and other chemical elements in the Madeira river, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 15: 911-923.
- BRABO, E. E. (1992). *Contaminação por mercúrio dos Rios Crepori e Marupã Bacia do Tapajós, Pará*. T. MSc. Ctr Geociências, Universidade do Pará, Belém.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; AND TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemistry Society* 60, pp 309-319.
- CAI, Y; JAFFÉ, R. JONES, D. R. (1999). Interactions between dissolved organic carbon and mercury species in surface waters of florida everglades. *Applied Geochemistry*, 14: 395-407.
- CALASANS, C. V. C. (1998). *Origem e Dinâmica da matéria orgânica em um sistema Fluvio-Lacustre da Região Norte Fluminense*. Tese de Doutorado em Biociências e Biotecnologia. Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense –UENF, 120p.
- CANFIELD, D. E. (1997). The geochemistry of rivers particulates from the continental USA: Major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, Nº. 16, pp 3349 - 3365.
- CARROL, R. W. H.; WARWICK, J. J.; HEIM, K. J.; BONZONGO, J. C.; MILLER, J. R.; LYONS, W. B. (2000). Simulation of mercury transport and fate in the Carson River, Nevada. *Ecological Modelling*, 125: 255-278.
- CARVALHO, C. E. V.; SALOMÃO, M. S. M. B.; MOLISANE, M. M.; C. E. REZENDE E LACERDA, L. D. (2002). Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the total environment*, 284: 85-93.
- CARVALHO, C. E. V. (1997). *Distribuição Espacial, Temporal e Fluxo de Metais Pesados na Porção Inferior da Bacia de Drenagem do Rio Paraíba do Sul, RJ*. Tese de Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF), 164 p.
- CIDE (1997) - *Fundação Centro de Informações e dados do Rio de Janeiro*, 80p
- CHOE, K. Y. & GILL, G. A. (2001). Isolation of colloidal monomethyl mercury in natural waters using cross-flow ultrafiltration techniques. *Marine Chemistry*, 76: 305-318.
- FOSTER, I. D. L. & CHARLESWORTH, S. M. (1996). Heavy Metals in the Hydrological Cycle: Trends and Explanation. *Hydrological processes*, 10:227-261.
- DNAAE - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1983). *Boletim Fluviométrico F-5.02, Bacia do Paraíba do Sul*, 786pp.

- DNAEE e DBE/ Departamento nacional de águas e energia elétrica e DB environment (1995). Projeto Paraíba do Sul/ Relatório síntese da fase B Rio de Janeiro. Ministério das Minas e Energia, 60p
- FIGUEIREDO, R. O. (1999). Transporte de carbono e nitrogênio no baixo Paraíba do Sul: Fluxos e Processos, Campos, Brasil. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas, Área de Concentração: Ciências Ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Pós-graduação em Biociências e biotecnologia, UENF, CBB, LCA, 177p.
- GOLTERMAN, H. L.; CLYMO, R. S.; OHNSTAD, M. A. M. (1978). *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*, 2º ed., Oxford: Blacwell Scientific Publications. 215p.
- GUENTZEL, J. L.; POWELL, R. T.; LANDING, W. M. & MASON, R. P. (1996). Mercury associated with colloidal material in na estuarine and na open-ocean environment. *Marine Chemistry*, 55: 177-188.
- GUO, L. D.; HUNT, B. J.; SANTSCHI, P. H.; RAY, S. M. (2001). Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American oysters. *Environmental science technology*. 35: 885-893.
- HEDGES, J. I.; COWIE, G. L. AND RICHEY, J. E. (1994). Origins and processing of organic matter in the Amazon river as indicated by carboydrates and amino acids. *Limnology and oceanography*, 39 (4):743-761.
- HEDGES, J. I. & STERN, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations carbonate-containing solids. *Limnology Oceanography*, 29(3): 657-663.
- KAISER, K. AND GUGGENBERGER, G. (2000). The role of DOM sortion to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31: 711-725.
- KERSTEN, M. (1988). Geochemistry of priority polutants in anoxic sludges: Cd, As, Methyl-Hg and clhorinated organics. In: *Chemistry and Biology of solid wastes*. Salomons, W. & Forstner, U. Springer, Berlim, 183-189 p.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W.; PFEIFFER, W. C. & BASTOS, W.R. (1991). Mercury distribution in sediments profiles of remote high Pantanl Lakes, Central Brazil. *Ciência e Cultura*,43: 317-320.
- LACERDA, L. D. & SALOMONS, W. (1998). Mercury in Tropical Aquatic and terrestrial Systems. In: - Allan, R.; Förstner, U. and Salomons, W. (eds.) *Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb?* Springer-Verlag, Berlin, 47-77.
- MASON, R.P & SULLIVAN, K. A. (1998). Mercury and Methylmercury transport through na urban watershed. *Water Research*, 32(2): 321-330.
- MILLER, J. R. (1997). The role of fluvial geomorfhic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 101-118.
- NUSH, E. A. & PALME, G. (1975). Biologische methoden für die praxis der Gewisseruntersuchung. 1- Bestimmung des Chlorophyll a und Phaepigmentgehaltes in Oberflächenwasser. *GWF* 116(12): 562-565.
- PFEIFFER, W. C.; PETRICK, F. R.; MALM, O. & GUIMARÃES, J. R. D. (1993). Biogeochemistry of mercury in bottom sediments from Madeira River Basin, Rondonia. In: *Abrão, J. J.; Wasserman, J. C. Silva-Filho, E. V. (eds). Proc Int Symp Perspectives for environmental geochemistry in Tropical Countries*, pp 425-427.

- QUÉMERAIS, B.; COSSA, D.; RONDEAU, B.; PHAM, T.T. & FORTIM, P. B. (1998). Mercury distribution in relation to Iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, 213: 193-201.
- RADAMBRASIL (1983). Levantamento de Recursos Naturais, vol. 32, folha SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério das Minas e Energia, Rio de Janeiro, 1983, 780p. 6 mapas.
- ROSSO, T. C. A.; NEVES, C. F. & ROSMAN, P.C.C. (1991). O Estuário do Paraíba do Sul: Perspectivas em um cenário de variação de nível do mar. *Anais do IX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos e V Simpósio Luso-Brasileiro de Hidráulica e Recursos Hídricos*, Rio de Janeiro, 3: 578-586.
- ROTH, D.A.; TAYLOR, H. E.; DOMAGALSKI, J.; DILEANIS, P.; PEART, D. B.; ANTWEILER, R. C.; ALPERS, C. N. (2001). Distribution of Inorganic mercury in Sacramento River water and suspended colloidal sediment material. *Archives Environmental Contamination Toxicology* 40, 161-172.
- ROULET, M.; LUCOTTE, M.; CANUEL, R.; FARELA, N.; DE FREITOS GOCH, Y G.; PACHECO PELEJA, J. R.; GUIMARÃES, J. R. D.; MERGLER, D. AND AMORIM, M. (2001). Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnology Oceanography*, 46: 1141-1157.
- SALOMÃO, M.S.M.B. (1997). Dinâmica do Material Particulado em Suspensão e Metais Pesados Associados na Porção Inferior do Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro. Monografia em Ciências Biológicas, Área de Concentração: Ciências Ambientais. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 35 p.
- SALOMÃO, M.S.M.B. (1999). Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação apresentada para obtenção de título de Mestre em Biociências. Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 82 p.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer Verlag, Berlin, 297 pp.
- SERWICKA, E. M. (2000). Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catalysis today*, 56: 335-346.
- SIEGEL, SIDNEY. (1975). *Estatística não Paramétrica (para as ciências do comportamento)*. Editora McGraw-Hill, Inc. Cap. 9 - Medidas de correlação e suas provas de significância, pag. 220-269 e Cap. 8 – O caso de k amostras independentes, Pag. 197-218.
- SKOOG, D. A. & LEARY, J. L. (1992). *Principles of instrumental analysis*. Fourth Edition. Harcourt Brace College Publishers. Fort Worth, 220 p.
- STORDAL, M. C.; GILL, G. A.; WEN, L. S.; & SANTSCHI, P. H. (1996). Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: importance of colloidal forms. *Limnology Oceanography*, 56: 679-682.
- ZAR, J. H. (1996). *Biostatistical Analysis*. Ed. Prentice Hall, Inc. Third Edition. Cap 10: Multisample hypothesis: the analysis of variance pag. 179-208. Cap 18: Simple linear correlation, pag 371-406.

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: lmcr@qui.ufal.br