



Universidade de Brasília

Instituto de Geociências

Programa de Pós-graduação em Geologia

Origem e dinâmica do mercúrio em sedimentos da bacia do alto Madeira

Origin and dynamics of mercury in sediments
from the upper Madeira basin

JULIA MANÇANO QUINTARELLI

Dissertação de Mestrado N° 504

Orientador: Prof. Dr. Jérémie Garnier

Co-orientador: Dr. Myller de Sousa Tonhá

Brasília, 27/04/2023



Universidade de Brasília
Instituto de Geociências
Programa de Pós-graduação em Geologia

Origem e dinâmica do mercúrio em sedimentos da bacia do alto Madeira

Origin and dynamics of mercury in sediments
from the upper Madeira basin

JULIA MANÇANO QUINTARELLI

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Geologia – Instituto de Geociências
– IG da Universidade de Brasília –
UnB como requisito parcial
obrigatório para a obtenção do
título de Mestre em Geologia.

Área de concentração:
Geoquímica

Orientador: Prof. Dr. Jérémie
Garnier

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Adriana Maria Coimbra Horbe (IG/UnB);
Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos (UNIR);
Prof. Dr. Roberto Ventura Santos (Suplente IG/UnB).

Ficha catalográfica elaborada
automaticamente, com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)

MQ7o

Mançano Quintarelli, Julia

Origem e dinâmica do mercúrio em sedimentos da bacia do alto Madeira / Julia Mançano Quintarelli; orientador Jérémie Garnier; co-orientador Myller de Sousa Tonhá. -- Brasília, 2023.

85 p.

1. geoquímica ambiental. 2. mercúrio. 3. amazônia. I. Garnier, Jérémie, orient. II. de Sousa Tonhá, Myller, co orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio, confiança e dedicação do Professor Jeremie, ao Myller, meu co-orientador e amigo de laboratório por toda a parceria e ajuda no dia a dia. Ao João, por ser um ótimo parceiro de pesquisa e também por se tornar um bom amigo. Agradeço também ao Professor Henrique Roig, por juntamente com o Professor Jeremie, tornarem possível a minha ida para o trabalho de campo no Rio Madeira e me ensinar tanto lá. E por falar em campo, não poderia deixar de lado os agradecimentos ao Diogo, André e Osmair do projeto Spectrosed e ao Willian e sua equipe (HyBAm/IRD e SENAMHI) pela oportunidade, ensinamentos e excelente experiência de campo. Agradeço também a colaboração do pesquisador Jean Michel e dos parceiros da Universidade de Montpellier por ajudarem nas análises. Agradeço aos colegas do LAGEQ por me acolherem aqui e também pela leveza que vocês deram para o dia a dia, pelas risadas e por toda a colaboração que tivemos.

Não poderia deixar de agradecer ao suporte que a minha família me deu nesses dois longos e corridos anos de mestrado. Em especial ao meu esposo, minha mãe, meu pai, meu irmão e meus primos Felipe e Bruna. Vocês são a minha base e eu amo vocês mais do que consigo expressar! Agradeço também aos meus amigos de sempre: Adriel, Carol, Isaack, Juliana e Vinicius, que mesmo de longe sempre se fizeram presente. Agradeço, em especial, ao tio Márcio por não me deixar desistir quando tudo parecia perdido e caótico e a minha terapeuta Ione por me ajudar a manter a cabeça e as emoções no lugar nesse processo e me ajudar a ver o quanto eu sou capaz.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A bacia do rio Madeira é alvo de exploração de ouro por meio de garimpo desde o início do século XIX. Neste trabalho, amostras de sedimento (margem e centro) e água (dissolvido e particulado) do rio Madeira, a montante da cidade de Jaci-Paraná (Rondônia, BR), e seus principais afluentes (rios Beni, Madre de Diós e Mamoré) foram analisadas, bem como amostras de uma draga de garimpo de ouro no rio Madeira. A composição elementar das amostras sólidas naturais é homogênea, com variações apenas no grau de enriquecimento ou empobrecimento (principalmente nas amostras de sedimentos de centro). A assembleia mineralógica da fração fina é constituída de filossilicatos 2:1 e 1:1, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Ti, e quartzo, em diferentes proporções. A composição química e a análise isotópica do Sr dissolvido permitiram diferenciar os tributários e a proveniência dos elementos dissolvidos, onde $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,71$ em rios que drenam terrenos com rochas andinas e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,72$ em rios com contribuição do Escudo do Brasil Central. Os resultados de Hg dissolvido ficaram abaixo do limite de detecção do método. Nas amostras sólidas naturais, a concentração de Hg varia de 17,6 - 547,8 ng g⁻¹, enquanto em amostras contaminadas coletadas na draga, a concentração de Hg chega a 1.447,4 x 10³ ng g⁻¹. A concentração total de Hg tem um incremento de 2x entre MPS>margem>centro. Com base em análises químicas totais, as principais fases portadoras de Hg em sedimentos marginais parecem ser filossilicatos aluminosos e óxidos e hidróxidos de Fe e Al. No MPS, o Hg não parece estar associado somente às fases minerais e pode estar ligado também a grupos funcionais de enxofre da matéria orgânica. A amostra de rejeitos sólido da draga garimpeira é extremamente enriquecida em Hg (EF>91) quando comparada à concentração da crosta continental superior (0,05 ng g⁻¹) e extremamente poluída em Hg (Igeo>10). A avaliação de risco à saúde indica que os rejeitos são extremamente perigosos (HI>1) para adultos (HI>8) e crianças (HI>15). De acordo com o procedimento de extração sequencial aplicado, cerca de 26% do Hg presente nos rejeitos está sob a forma mais lábil (extração CH₃COOH 0,1 M + HCl 0,01 M) e pode ser mais facilmente mobilizado e acessível no meio ambiente. Embora a concentração extrema de Hg nos rejeitos descartados no rio, a concentração de Hg nos sedimentos do Rio Madeira permanece baixa. Essa característica pode ser explicada pela diluição desses materiais no grande volume de água e sedimentos transportados pelo rio Madeira. No entanto, apesar da diluição, um hotspot de Hg foi encontrado no rio Beni, com concentrações no sedimento 25x maiores que a média de todo o dataset. Essa amostra apresenta assinatura geoquímica semelhante à do rejeito, e composição química, com maior concentração de Ti, Th e Fe, característica de minerais pesados. Portanto, esse sedimento foi entendido como um hotspot antropogênico de Hg, composto por grande quantidade de material “sujo” descartado no rio pela atividade de garimpo.

Palavras-chave: garimpo; Amazônia; mercúrio; geoquímica ambiental; avaliação de risco.

ABSTRACT

The Madeira River basin is the target of gold exploration through artisanal and small-scale gold mining/gold panning since the early 19th century. In this work, samples of sediment (margin and center) and water (dissolved and particulate) from the Madeira River, upstream of the city of Jaci-Paraná (Rondônia, BR) and its main contributors (Beni, Madre de Diós, and Mamoré rivers) were analyzed, as well as samples from a gold panning dredge in the Madeira River. The elemental composition of solid samples is homogeneous in the natural samples, with variations only in the enrichment or depletion degree (especially in the center sediment samples). The mineralogical assemblage of the fine fraction consists of 2:1 and 1:1 phyllosilicates, oxides and hydroxides of Fe, Al, and Ti, and quartz, in different proportions. The chemical composition and isotopic analysis of dissolved Sr allowed differentiating the tributaries and the provenance of the dissolved elements, where $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.71$ in rivers draining Andean rocks and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0.72$ in rivers with Central Brazil Shield contribution. The dissolved Hg results were below the detection limit of the method. In natural solid samples, the concentration of Hg varies from 17.6 - 547.8 ng g⁻¹, while in contaminated samples collected in the dredge, the concentration of Hg reaches up to 1,447.4 x 10³ ng g⁻¹. The total Hg concentration has a 2x increment between MPS>margin>center. Based on total chemical analyses, the main carrier phases in margin sediments seems aluminous phyllosilicates and Fe and Al oxides and hydroxides. In MPS Hg does not seem to be closely associated with mineral phases and may be more likely linked to functional sulfur groups of organic matter. The solid tailings sample of the gold panning dredge is extremely enriched in Hg (EF>91) when compared to the concentration of the upper continental crust (0.05 ng g⁻¹) and extremely polluted by Hg (Igeo > 10). The health risk assessment indicates that the tailings are extremely dangerous (HI>1) for adults (HI>8) and children (HI>15). According to the sequential extraction procedure applied, around 26% of the Hg present in the tailings is under more labile form (CH₃COOH 0,1 M + HCl 0,01 M extraction) and may be more easily mobilized and accessible in the environment. Although the extreme Hg concentration in the tailings discarded in the river, Hg concentration in Madeira River sediments remains low. This feature may be explained by dilution in the huge volume of water and sediment transported by the Madeira River. However, despite the dilution, a Hg hotspot has been found in the Beni River, with concentrations in sediment 25x higher than the average of all dataset. This sample presents a geochemical signature similar to the tailing one, and chemical composition, with larger concentration of Ti, Th and Fe, characteristic of heavy minerals. This sediment has been interpreted as an anthropogenic Hg hotspot, composed by large amount of material soiled by gold panning activity discarded in the river.

Keywords: gold panning; amazon; Mercury; environmental geochemistry; risk assessment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Dinâmica do Hg na Amazônia (modificado de Crespo-Lopez et al. 2021)...	7
Figura 2:	Mapa com a localização dos pontos de coleta.....	11
Figura 3:	Mapa geológico simplificado 1:5.000.000 (modificado de Gómez Tapias et al. 2019).	13
Figura 4:	(a) coleta das amostras de água para traços; (b) coleta para análise de elementos maiores e isótopos de Sr, e para obtenção do material particulado suspenso.	14
Figura 5:	Laboratório de campo instalado no hotel para preparo das amostras de água e material particulado suspenso.....	15
Figura 6:	(a) coleta da amostra de sedimento de margem; (b) coleta da amostra de sedimento de fundo com amostrador artesanal.....	15
Figura 7:	(a) amostra draga com a representação das alíquotas separadas; (b) amostra do rejeito (pós-amálgama); (c) amostra de água do cadinho (pós queima da amálgama e recuperação do Hg).....	16
Figura 8:	Distribuição granulométrica das amostras com base no índice d90. As cores dos símbolos estão seguindo o padrão apresentado na figura 2.	24
Figura 9:	Diagrama composicional das amostras de sedimento e MPS na média dos compartimentos analisados. Destaque para a amostra SED-BEN4-c que é muito mais enriquecida do que as demais amostras naturais. As concentrações estão normalizadas para a UCC.	26
Figura 10:	Diagrama composicional de ETR normalizado para concentrações da UCC.	26
Figura 11:	Análise de principais componentes (PCA) de elementos dissolvidos e parâmetros físico-químicos. As cores das setas e pontos (b) são representativas dos diferentes rios (figura 9).	29
Figura 12:	Gráfico da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Sr (mg l^{-1}) nas águas dos rios amostrados e em rios das bacias do rio Negro, Tapajós e Solimões. Área em azul representa contribuição majoritariamente andina, enquanto a região vermelha representa contribuição do escudo.	
	¹ Este estudo; ^{1*} dados de outras campanhas obtidos pelo Spectroscop; ² Viers et al. (2008); ³ Santos et al. (2014); ⁴ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Roddaz et al. (2005).	31

Figura 13: Concentração de média de Hg (ng g^{-1}) nas amostras de sedimento (separadas por centro e margem) e MPS.	34
Figura 14: Esquema representativo da carga de Hg transportado pelos rios no período de março/2022 e um balanço de massa simplificado. Q=vazão; CSS=concentração de sólidos suspensos; C Hg = carga de Hg transportado.....	36
Figura 15: Distribuição das variáveis dentro da análise de principais componentes para as amostras de a) sedimento e b) material particulado suspenso (MPS).	37
Figura 16: Diagrama Hg x Al normalizado pelo Th para amostras de sedimento de centro, margem e material particulado suspenso (MPS)	40
Figura 17: Esquema de funcionamento da draga de garimpo com as concentrações de Hg obtidas nesses processos. 1=dragagem do sedimento de fundo e transporte para a esteira; 2=separação física do ouro. Retenção do material grosseiro, seguida de retenção dos minerais pesados (incluindo o ouro) nas esteiras de carpete e eliminação do estéril (minerais leves); 3= separação “química” do ouro a partir do concentrado obtido em “2”, com adição de Hg líquido para formação de amálgama de ouro+Hg; 4=queima da amálgama volatização do Hg e recuperação do ouro; o Hg também é recuperado pelo uso da retorta com condensação em água.	42
Figura 18: Diagrama composicional das amostras de sedimento rios e do rejeito. ...	43
Figura 19: Diagrama composicional de ETR normalizado para concentrações da UCC.	43
Figura 20: Análise de componentes principais dos sedimentos incluindo a amostra de rejeito. (a) diagrama das variáveis (elementos); (b) diagrama dos casos (pontos de coleta).	44
Figura 21: (a) Distribuição percentual dos resultados exibidos na tabela 8. (b) Distribuição percentual dos resultados exibidos na tabela 9. A distribuição das frações 100% a concentração de Hg total da amostra quantificada em data próxima à extração. A fração “perda” representa o que faltou para ter 100% de recuperação.....	47
Figura 22: Distribuição percentual das frações obtidas na extração nas duas condições de análise	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Protocolo de extração sequencial modificado de Bloom et al. (2003)	19
Tabela 2:	Siglas e valores utilizados para o cálculo das fórmulas 3 – 9.....	22
Tabela 3:	Assembleia mineralógica observada nos sedimentos de margem	24
Tabela 4:	assembleia mineralógica do material particulado suspenso	24
Tabela 5:	Concentração de Hg nas amostras sólidas. MPS= material particulado suspenso; SED=sedimento; m=margem indiscriminada; lm = margem esquerda; rm=margem direita; c=centro do rio. *SD – desvio padrão analítico.	32
Tabela 6:	concentrações de Hg em material particulado suspenso (MPS) e sedimento de estudos anteriores na área de estudo	33
Tabela 7:	Concentração de Hg nas amostras de água (dissolvido e material particulado suspenso (MPS)), sedimento e rejeito coletados na draga de garimpo.	41
Tabela 8:	resultados da SEP realizada no E1 com os resultados sem tratamento estatístico na F3. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações insatisfatórias. Valores em verde representam desvio padrão relativo e recuperações satisfatórias.	46
Tabela 9:	resultados da SEP realizada no E1 com os resultados com remoção dos valores discrepantes obtidos nas diferentes replicatas analíticas da F3 via teste T. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações insatisfatórias, enquanto valores em verde são satisfatórios.	46
Tabela 10:	resultados da SEP realizada no E2. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações satisfatórias.	48
Tabela A1.	Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) do rio Beni.	61
Tabela A2.	Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) do rio Madre de Diós	63
Tabela A3.	Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) dos rios Mamoré e Madeira.....	65
Tabela A4.	Química de elementos maiores, menores e traços em material particulado suspenso do rio Beni.....	67

Tabela A5.	Química de elementos maiores, menores e traços em material particulado suspenso dos rios Mamoré e Madeira	69
Tabela A6.	Química de cátions, ânions e parâmetros físico-químicos de amostras de água dos rios Beni e Madre de Diós.	71
Tabela A7.	Química de cátions, ânions e parâmetros físico-químicos de amostras de água dos rios Mamoré e Madeira	72
Tabela A8.	Dados utilizados para montar o gráfico da figura 16.....	73
Tabela A9.	Carga de Al, Fe, S, Th, ETR e Hg transportado pelos rios amostrados. Há um fator de $1,9 \pm 0,11$ entre dois pontos de coletas seguidos (BEN4 e BEN5).	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos.....	4
2	O MERCÚRIO.....	5
2.1	Caracterização geral do elemento.....	5
2.2	Ciclo biogeoquímico	6
2.3	Partição sólida	7
3	MATERIAIS E MÉTODOS	11
3.1	Caracterização regional da área de estudo.....	11
3.2	Amostragem	13
3.2.1	Amostras de água	16
3.2.1.1	Elementos maiores, traços e alcalinidade	16
3.2.1.2	Hg dissolvido	16
3.2.1.3	Isótopos de Sr.....	17
3.2.2	Amostras sólidas	17
3.2.2.1	Granulometria	17
3.2.2.2	Mineralogia	18
3.2.2.3	Elementos maiores e traços.....	18
3.2.2.4	Hg total	19
3.2.2.5	Extração química sequencial.....	19
3.2.3	Índices de avaliação de poluição e à saúde humana	20
3.2.4	Análise estatística	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1	Caracterização física, química e mineralógica das matrizes analisadas.	23
4.1.1	Granulometria	23

4.1.2	Mineralogia dos sólidos (sedimentos e SPM)	24
4.1.3	Composição química dos sólidos (sedimentos e MPS)	25
4.1.4	Composição química do dissolvido	27
4.1.5	Assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	29
4.2	Fontes e dinâmica do Hg na bacia: quanto, onde e como?	32
4.2.1	Hg total	32
4.2.2	Carga de Hg transportado em suspensão	35
4.2.3	Associações químicas e mineralógicas	37
4.3	Estudo de caso: draga garimpeira e avaliação de risco do rejeito	40
4.3.1	Amostras da draga de garimpo	40
4.3.2	Características mineralógicas e químicas do rejeito	42
4.3.3	Extração Sequencial (SEP) do Hg	45
4.3.3.1	Experimento 1 (E1): rejeito < 63µm não macerado	45
4.3.3.2	Experimento 2 (E2): rejeito < 63µm macerado	47
4.3.3.3	Considerações sobre o SEP	48
4.3.4	Índices de poluição e saúde	49
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
	APÊNDICES	61

1 INTRODUÇÃO

O rio Madeira, localizado na região sudeste da Amazônia, é o segundo maior afluente do rio Amazonas, drena uma área de 1.360.000 km² e tem descarga anual de aproximadamente 32.000 m³ s⁻¹ (Fillizola 1999; Latrubesse et al. 2005). Além disso, contribui com aproximadamente metade de toda a carga sedimentar em suspensão transportada pelo rio Amazonas (Latrubesse et al. 2005). A bacia do rio Madeira abrange territórios do Brasil, Bolívia e Peru e apresenta uma ampla variedade de condições climáticas, geomorfológicas e biológicas (Molina-Carpio et al. 2017).

Essa bacia é conhecida por hospedar atividade de extração de ouro via garimpos ou Mineração Artesanal e de Pequena Escala (MAPE). O garimpo/MAPE na região do rio Madeira é um fenômeno transfronteiriço, visto que os depósitos minerais não estão restritos às fronteiras estabelecidas pelos países (Cremers e Theije, 2013). Em Rondônia (BR), o garimpo iniciou na década de 1960, principalmente após a construção da BR364 que permitiu o acesso a lugares mais remotos desta região Amazônica (Coelho et al. 2016). Na Bolívia, a região andina é explorada para ouro desde os tempos pré-coloniais, entretanto, as partes baixas correspondentes à Amazônia boliviana começaram a ser exploradas bem mais tarde, com um forte e constante aumento nos últimos 30 anos (Salman et al. 2013).

A extração de ouro por essas minerações ditas “pequenas e artesanais” pode gerar um grande impacto na biodiversidade e na saúde dos ribeirinhos e garimpeiros, além de intensificarem a problemática do tráfico de ouro, mercúrio e lavagem de dinheiro. Um exemplo recente (dez/2022) foi a operação Hermes, da Polícia Federal e do Ibama, que investiga uma empresa em Paulínia (SP) que detém 90% do comércio de Hg e é acusada de movimentar uma organização criminosa de contrabando de Hg para garimpo ilegal de ouro no Brasil (Folha de São Paulo 2022).

A exploração de ouro no rio Madeira e seus tributários é flutuante, com épocas mais ou menos intensas, e isso varia de acordo com alguns fatores, como preço do ouro no mercado internacional e implementação de políticas que podem estimular ou inibir a ação dos garimpeiros (Cremers e Theije 2013). A cotação do ouro chegou a US\$ 2050,00/oz em março de 2022 (TradingView 2022), com um aumento de quase 600% nos últimos 20

anos. A respeito das políticas, estava em vigor, durante o período de coleta de amostra para este trabalho, o Decreto N° 25.780 de 29 de janeiro de 2021, que autorizava o garimpo de ouro nos corpos hídricos com mais de 60m de largura no estado de Rondônia e o uso de substância químicas mediante licenciamento ambiental. Este decreto ficou em vigor até julho de 2022, quando o Tribunal de Justiça do Estado de Rondônia (TJRO) suspendeu seus efeitos por inconstitucionalidade.

A Amazônia é um local particularmente vulnerável à exploração de ouro por garimpo/MAPE devido à baixa densidade demográfica e grandes áreas de floresta fechada, o que dificulta o acesso, controle, fiscalização, quantificação da extração e avaliação dos danos ambientais. A forma de extração de ouro da MAPE/garimpo ocorre principalmente por meio de dragas e balsas, remexendo e escavando o leito dos rios, e de desmonte hidráulico de solos. Independente da forma como o material é retirado do leito do rio ou do solo, o procedimento consiste em concentrar o material fino e denso ($d_{Au} = 19,3 \text{ g/cm}^3$) utilizando tapetes e fluxo de água e desse concentrado retirar o ouro por meio da amalgamação com mercúrio líquido (Hg^0). A amálgama formada é fundida em uma retorta ou a céu aberto, onde o Hg volatiliza e então condensa para ser reaproveitado, restando somente o ouro com algumas impurezas que serão removidas nas lojas (Cremers e Theije 2013; Veiga et al. 2002)).

O garimpo de ouro gera impactos físicos, químicos e biológicos no ambiente. Impactos físicos são gerados pelo procedimento de extração (ressuspensão de sedimentos, erosão, desmatamento) e impactos químicos incluem, principalmente, a liberação de Hg em grandes quantidades no meio ambiente (rios, solos e na atmosfera). Uma vez liberado e em contato com a água, sedimentos e biota, podem ser geradas interações biogeoquímicas que modificam a forma (especiação) e toxicidade do Hg. De acordo com Veiga (1997), em sistemas abertos (sem uso de retortas), cerca de 20% do Hg utilizado é perdido ao final da amalgamação, 70% se volatiliza durante a queima da amálgama (quando não há a utilização de métodos de recuperação, como retortas), e os 10% restantes saem na forma de vapor durante a purificação do ouro nas lojas. A problemática da contaminação ambiental por Hg oriunda da MAPE de ouro é uma questão antiga na América do Sul. Lacerda e Salomons (1998) relatam tais problemas em “Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?”.

A complexidade do ecossistema Amazônico e o conhecimento limitado do ciclo biogeoquímico do Hg nas florestas tropicais ainda são um desafio para a comunidade científica (Hacon et al. 2008). Estudar o mercúrio na Amazônia vai muito além de quantificar concentração total por dois fatores principais: i) não há valores definidos de background de Hg nas diferentes regiões da bacia amazônica, o que torna difícil quantificar contribuições antrópicas de naturais; ii) a forma do Hg (partição/espécie) determina a sua mobilidade, disponibilidade e toxicidade.

A definição de um valor *background* de Hg em solos e sedimentos na bacia Amazonica é um desafio para os pesquisadores, pela diversidade de contexto geológico, pedológico, e hidrogeoquímico (por exemplo, água branca mais básica ou água preta mais ácida). Além disso, não há medições antes da influência do garimpo e Hg é um elemento naturalmente complexo de ser estudado. Definir um valor *background* para os dias atuais também é muito complicado, pois a antropização ocorre há décadas e altera de maneira significativa o ciclo biogeoquímico do Hg em função de emissões de Hg diretas (e.g. garimpo, indústria, urbanização) e indiretas (e.g. incêndios naturais e criminosos, desmatamento, erosão de solo e sedimentos). Soma-se a isso o fato de as emissões antrópicas variarem ao longo do tempo e em intensidade, como por exemplo a oscilação das atividades de extração ilegal de ouro em função dos fatores econômicos, políticos e sociais.

Além disso há o questionamento relativo à origem (geológica e antrópica) do Hg, e sua capacidade de interferir negativamente no ambiente. A avaliação da forma do Hg (especiação), bem como suas fases portadoras (minerais e/ou matéria orgânica) pode dar informações sobre a sua proveniência e o risco associado a presença desse metal no meio.

Essas informações junto do conhecimento dos processos que influenciam a partição sólida do Hg, são de grande importância para compreender sua dinâmica, seja ela natural ou antrópica. Além disso, elas podem agregar conhecimento sobre o uso de ferramentas geoquímicas (i.e. mineralogia, composição química total e identificação de fases portadoras) acopladas a ferramentas estatísticas (e.g. análises de principais componentes) para melhorar o conhecimento relacionado a ocorrência e dinâmica do Hg na bacia amazônica, ajuda a tomada de decisão na área e gestão ambiental relacionadas a mercúrio na bacia Amazônica.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal entender a origem e dinâmica do Hg presente na fração fina (silte e argila) de sedimentos na bacia do Alto Madeira.

Como objetivos específicos tem-se:

- (a) Traçar a proveniência do material analisado (sólido e dissolvido) com base na composição química e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) para determinar as fontes de Hg e sua dinâmica;
- (b) Determinar a composição química e mineralógica de sedimentos e material em suspensão do rio Madeira e seus principais tributários;
- (c) Determinar a concentração de Hg nas águas, material em suspensão e sedimentos do rio Madeira e seus principais tributários;
- (d) Identificar as fases portadoras de Hg nas diferentes matrizes sólidas (partição sólida do Hg);
- (e) Quantificar a parte antropogênica de Hg nas águas, material em suspensão e sedimentos do rio Madeira e seus principais tributários;
- (f) Caracterizar a composição química do rejeito produzido em uma draga garimpeira do rio Madeira e avaliar os potenciais riscos ambientais e à saúde humana (índices EF, Igeo e HI) relacionados ao descarte e ao contato com o rejeito;
- (g) Avaliar a aplicabilidade do procedimento de extração sequencial em rejeito de garimpo como indicador de risco.

2 O MERCÚRIO

2.1 Caracterização geral do elemento

O mercúrio (Hg) é um metal de transição de ocorrência natural, de cor prateada, com número atômico 80 e massa atômica 200,59u. É considerado como elemento traço devido a sua baixa concentração na crosta continental (50 ng g^{-1} (Rudnick and Gao, 2003)). Seu ponto de fusão é $-38,83^{\circ}\text{C}$ e ebulição $356,73^{\circ}\text{C}$. É o único metal líquido em temperatura ambiente. É calcófilo (i.e., forte afinidade com o enxofre) e extremamente ativo biologicamente (Fitzgerald e Lamborg, 2013). Está presente na natureza em três estados de oxidação: Hg^0 (elementar), Hg^{+1} (mercuroso) e Hg^{+2} (mercúrico). Pode ocorrer na forma orgânica (e.g. metil mercúrio - MeHg) devido a processos de metilação. Tem sete isótopos estáveis com suas respectivas abundâncias: ^{196}Hg (0,16%), ^{198}Hg (10,04%), ^{199}Hg (16,94%), ^{200}Hg (23,14%), ^{201}Hg (13,17%), ^{202}Hg (29,73%) e ^{204}Hg (6,83%). O Hg apresenta fracionamento isotópico gerado por diferentes mecanismos, como fracionamentos dependentes de massa (MDF), por processos bióticos ou abióticos e fracionamento independente de massa (MIF), gerado por efeitos magnéticos ou por alterações no volume nuclear (Blum et al. 2014; Estrade et al. 2009). Recentemente, alguns estudos buscaram compreender processos geoquímicos e traçar fonte e sumidouros de Hg com base no estudo de seus isótopos (Goix et al. 2019; Schudel et al. 2019).

Fontes naturais de Hg incluem erupções vulcânicas, cinábrio (minério de Hg), carvão (intrusão de seleneto de Hg), dentre outras de origem hidrotermal (Natasha et al. 2020, Finkelman 2003). Fontes antrópicas incluem indústrias, plantas cloro-alcálicas, garimpo de ouro, queima de carvão, descarte incorreto de produtos que contém Hg (e.g. termômetros, lâmpadas, equipamentos eletrônicos), produção de cimento, entre outras (Natasha et al. 2020, Finkelman 2003).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS/WHO), o Hg é um dos dez principais elementos de grande preocupação para a saúde pública. É um elemento tóxico que pode bioacumular e biomagnificar na cadeia trófica (UNEP e WHO 2008). A exposição, mesmo em baixas concentrações, pode gerar sérios problemas para a saúde humana. As formas mais tóxicas para os organismos é o Hg^0 e MeHg, pois ambos podem facilmente ser assimilado pelos organismos vivos (cruzar as barreiras biológicas), e se distribuem amplamente pelo corpo, podendo ter efeitos neurológicos, nefrológicos,

cardíacos e genotóxicos (ATSDR 2022; Santos-Sacramento et al. 2021). A exposição ao MeHg ocorre principalmente por meio da alimentação, com o consumo de peixes e com o consumo de animais que consomem peixes, tais como mamíferos marinhos. A exposição ao Hg⁰ ocorre principalmente por meio de inalação durante atividades ocupacionais e também pelo uso de amálgamas dentárias (UNEP e WHO 2008).

2.2 Ciclo biogeoquímico

Crespo-Lopez et al. (2021) sintetizaram o ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg) na Amazônia (figura 1). Segundo os autores, a mineração artesanal de pequena escala/garimpo e a queima de biomassa são as principais fontes de Hg⁰ para a atmosfera nesse ambiente. O desmatamento também é um agravante, pois aumenta erosão de solo, remobilizando o Hg presente, e também reduzindo a capacidade da floresta tropical na retirada desse metal do ar, contribuindo para a manutenção das emissões de Hg⁰. Um outro agravante relacionado ao Hg atmosférico é a sua alta pressão de vapor, que faz com tenha um longo tempo de residência na atmosfera (1 a 2 anos) e que ele possa ser transportado por longas distâncias (O'Driscoll et al. 2005). Na atmosfera o Hg⁰ pode ser oxidado, transformando-se em Hg²⁺, que precipita com a chuva, e contamina o solo e corpos d'água, podendo passar por processos de metilação. Na forma metilada, o Hg tem alta capacidade de entrar na cadeia alimentar e bioacumular nos organismos de acordo com o seu nível trófico.

A metilação do Hg pode ocorrer tanto em ambientes aquáticos como em solos. Ela é um dos processos mais importantes e de maior relevância para o ciclo biogeoquímico, visto que nesse processo o Hg é transformado em CH₃Hg e torna-se mais biodisponível e tóxico. A metilação é realizada por de bactérias, e é potencializado em ambientes anóxicos, associado nestas regiões a ambiente de sedimento fino e acumulação de matéria orgânica como aqueles criados por represamento de água, ou planícies de inundação e reservatórios (Crespo-Lopez et al. 2021; O'Driscoll et al. 2005; Santos-Sacramento et al. 2021). Neste contexto, podemos destacar que lagos de represas são estruturas antrópicas que influenciam no ambiente e podem gerar condições ideais para a metilação. Os processos de metilação também podem ocorrer de forma abiótica (foto indução), mas a forma biótica por meio de bactérias redutoras é mais comum em ambientes de água doce (O'Driscoll et al. 2005). O CH₃Hg (metil mercúrio) pode ser acumulado nos organismos

e assim biomagnificar na cadeia trófica, ou seja, quanto maior a hierarquia na cadeia alimentar, maiores as concentrações de Hg.

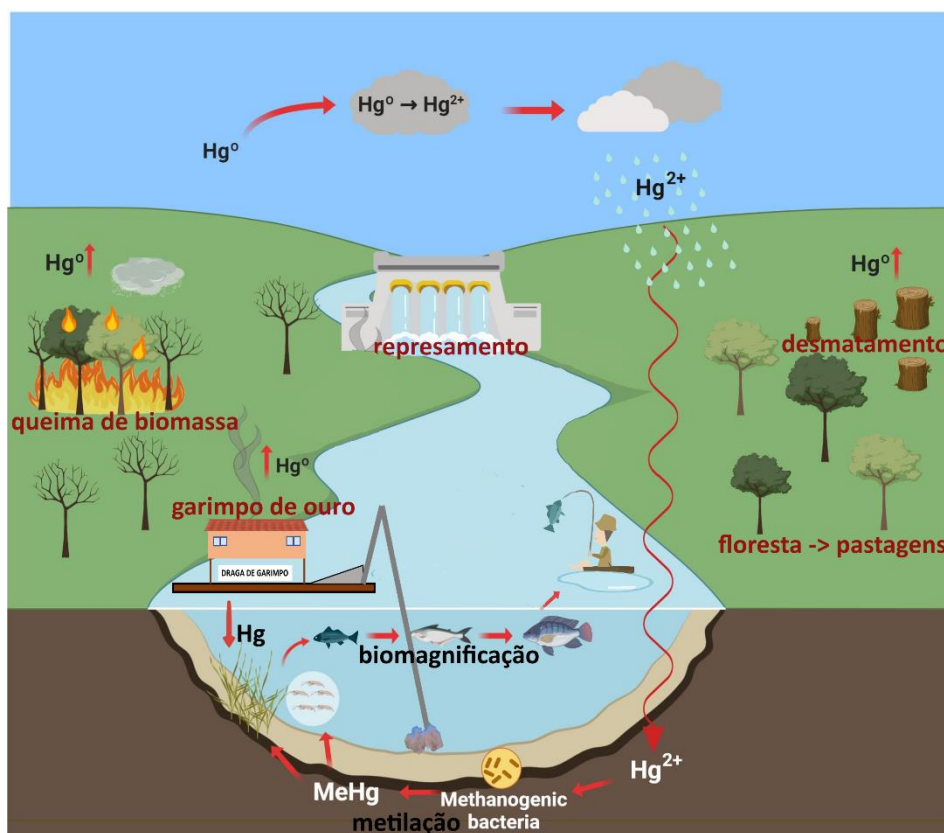


Figura 1: Dinâmica do Hg na Amazônia (modificado de Crespo-Lopez et al. 2021).

O ciclo biogeoquímico do Hg na Amazônia proposto por Crespo-Lopez et al. (2021) considera a contribuição antropogênica (direta e indireta) como a principal fonte de Hg nos ecossistemas superficiais. De fato, atualmente o ciclo biogeoquímico do Hg é alterado e potencializado pelas atividades humanas tais como garimpo, indústria, queima de biomassa e combustíveis fósseis. Além dessas fontes diretas, o desmatamento e a degradação e erosão de solo associados, assim como represamento de água para a geração de energia hidrelétrica, são atividades que alteram significativamente o ciclo natural do Hg.

2.3 Partição sólida

A identificação de fases portadoras e formas ou espécies de um metal é uma ferramenta extremamente útil para avaliação da dinâmica de metais em um sistema, visto que a concentração total de um metal no ambiente não é suficiente para inferir o risco biogeoquímico que ele oferece para o meio em que se encontra (Lock and Janssen, 2003).

Os resultados permitem avaliar as concentrações do metal nas diferentes formas e a força de retenção assim como os contextos geoquímicos em que um elemento ou grupo de elementos poderia ser liberado para o meio em que se encontra com base na mudança de condições químicas (redução de pH e mudança no estado de óxido-redução, por exemplo)

A partição sólida pode ser entendida como a quantificação das principais formas ou especiação de um elemento em um sólido (e.g. solos e sedimentos neste caso). Bacon e Davidson (2008) definem especiação química como a forma como o elemento está ligado aos componentes sólidos. A especiação de um metal influencia diretamente a sua mobilidade, disponibilidade ambiental e toxicidade no meio ambiente. No estudo da especiação química dos metais para avaliação da sua disponibilidade ambiental, e consequentemente o risco geoquímico associado, as extrações químicas sequenciais são uma das abordagens mais utilizadas (e.g., Khadhar et al 2020; Araújo et al. 2019; Pinedo-Hernández et al. 2015; Passos et al. 2010; Shi et al. 2005).

As extrações químicas sequenciais (SEP, abreviado do inglês *Sequential Extraction Procedure*) dos metais em geral têm seu primeiro registro nos anos 70, com a publicação de Tessier et al. (1979). Elas consistem na utilização de reagentes seletivos adicionados de forma sucessiva para liberar o metal alvo de diferentes fases do material analisado para a solução (Bacon e Davidson, 2008). De forma geral, os reagentes nos SEPs são escolhidos de forma que seja possível a extração (ou lixiviação) de formas químicas associadas a diferentes fases presentes no material (e.g. sedimentos e solos) seja por processos de troca iônica ou dissolução da fase portadora (Bacon e Davidson, 2008). As etapas do SEP visam representar alterações ambientais que podem afetar a amostra e assim as ligações dos elementos na matriz, como acidificação, redução, oxidação. Isso permite quantificar diferentes *pools* dos metais que podem ser afetados pelas modificações ambientais, por exemplo, mudança de condições físico-químicas (pH, O₂, força iônica) geradas por meio de aporte de uma carga orgânica tais como pelo lançamento de efluente, de drenagem ácida de minas, diagênese precoce, mudança de ambiente óxico para anóxico, dragagem de sedimentos em condição anóxica.

No caso específico do Hg, existem poucos estudos principalmente devido à dificuldade analítica. O interesse no desenvolvimento e uso de protocolos de extração sequencial para o Hg aumentou a partir do início dos anos 2000 e se materializou pela divulgação de

alguns protocolos como o de Bloom et al. (2003), Sahuquillo et al. (2003) e, anos mais tarde, o de Fernández-Martínez e Rucandio (2013). Apesar de promissora, essa metodologia para a avaliação da partição química do Hg ainda tem muitos pontos para serem melhorados.

O protocolo de Bloom et al. (2003) é o mais citado e aplicado dos três. Ele tem 5 frações que tem como objetivo obter a partição do Hg solúvel em água (F1; água deionizada), solúvel em ácido de estômago humano (F2; 0.1 M CH₃COOH + 0.01 M HCl, pH 2), Hg em compostos organo-quelados (F3; KOH 1M), Hg elementar (F4; HNO₃ 12M) e sulfetos de Hg (F5; água régia). O limite de detecção é de 0.1–5 ng g⁻¹ para cada uma das frações na técnica analítica utilizada (CVAFS), e pode ser utilizado para sedimentos e solos não contaminados, entretanto, os próprios autores relatam que os erros relacionados a não-especificidade e re-adsorção são mais importantes em amostras que apresentam concentrações menores que 100 x 10³ ng g⁻¹. Este valor de corte para o uso do protocolo limita fortemente as interpretações dos resultados obtidos. Os autores destacam a necessidade de mais pesquisa.

Além das SEPs, existem as determinações diretas das formas químicas do Hg por XAFS (Absorção de Raio-X de estruturas finas) e dessorção termal. Entretanto, o XAFS é uma técnica de custo extremamente elevado, de acesso restrito (necessidade de um sincrotron) e tem limite de quantificação alto, que permite a aplicação somente em amostras muito contaminadas (Bernaus et al. 2006; Kim et al. 2003). No caso da dessorção termal, ela tem um limite de detecção menor e permite diferenciar várias espécies com base nas suas diferentes temperaturas de dessorção, mas seu resultado é semi-quantitativo e ainda há a problemas relacionados à sobreposição de picos (Rumayor et al. 2016, Reis et al. 2012).

Os problemas relacionados a não especificidade e sobreposição de fases devido a interações sólido-solução (re-adsorções e oxidações) nas SEPs têm sido amplamente discutidos na literatura. Kim et al. (2003) compararam o SEP Bloom com análises XAFS, para amostras contaminadas com concentração de Hg variando de 132 a 7539 mg kg⁻¹. Eles observaram uma boa correlação na proporção de espécies insolúveis (HgS, m-HgS e HgSe) identificadas por meio do XAFS com a proporção extraída pela F5 (água régia), entretanto diferenças estatisticamente representativas (>10%) ocorreram nas amostras com espécies mais solúveis, talvez devido a efeitos relacionado a matriz, granulometria

ou grau de cristalinidade, tornando necessária a avaliação por meio de outras técnicas de microscopia.

Vasques et al. (2020) estudaram a aplicação do protocolo em solos tropicais por meio a adsorção de Hg em amostras sintéticas (goethita, Al-goethita, feridrita, hematita, bauxita e ácidos húmicos) e solos naturais. Entretanto, o problema da não especificidade das extrações foi evidente e de acordo com os autores não há como definir frações operacionais utilizando a SEP de Bloom et al (2003) no contexto amostral deles.

Guedron et al. (2009) estudaram a especiação do Hg em amostras de solo não contaminados e contaminados por antigas minerações de ouro na Guiana Francesa. Para minimizar os erros cumulativos que são intrínsecos de SEPs, os autores utilizaram as soluções do SEP Bloom de forma seletiva e não sequencial, juntamente de análises mineralógicas e químicas. As extrações seletivas por si só foram afetadas por conta de prováveis sobreposições de fases extraídas. Entretanto a combinação com outras técnicas melhorou bastante a determinação da especiação do Hg por conta da identificação das fases portadoras as quais ele estava associado nas diferentes frações.

As extrações químicas sequenciais, mesmo com suas limitações, podem dar muitas informações sobre o dinâmica do Hg em determinado meio, de acordo com as características das soluções reagentes. A forma como o mercúrio (Hg) está ligado em sua matriz e a sua facilidade ou dificuldade de liberação pode dar auxiliar na determinação da sua origem (antrópica ou natural), e da sua mobilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização regional da área de estudo

A área de estudo compreende a bacia do Alto rio Madeira, a partir da região da cidade de Jaci Paraná (a jusante da UHE Jirau) até a altura de Senã e Rurrenabaque, ambas na Bolívia (figura 2). Essa área é caracterizada por ter uma grande quantidade de garimpo/mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) de ouro por meio de dragas e balsas no leito dos rios. Para facilitar a compreensão dos dados obtidos nos gráficos que serão apresentados na seção 4, foi atribuída uma cor para cada rio amostrado (figura 2).

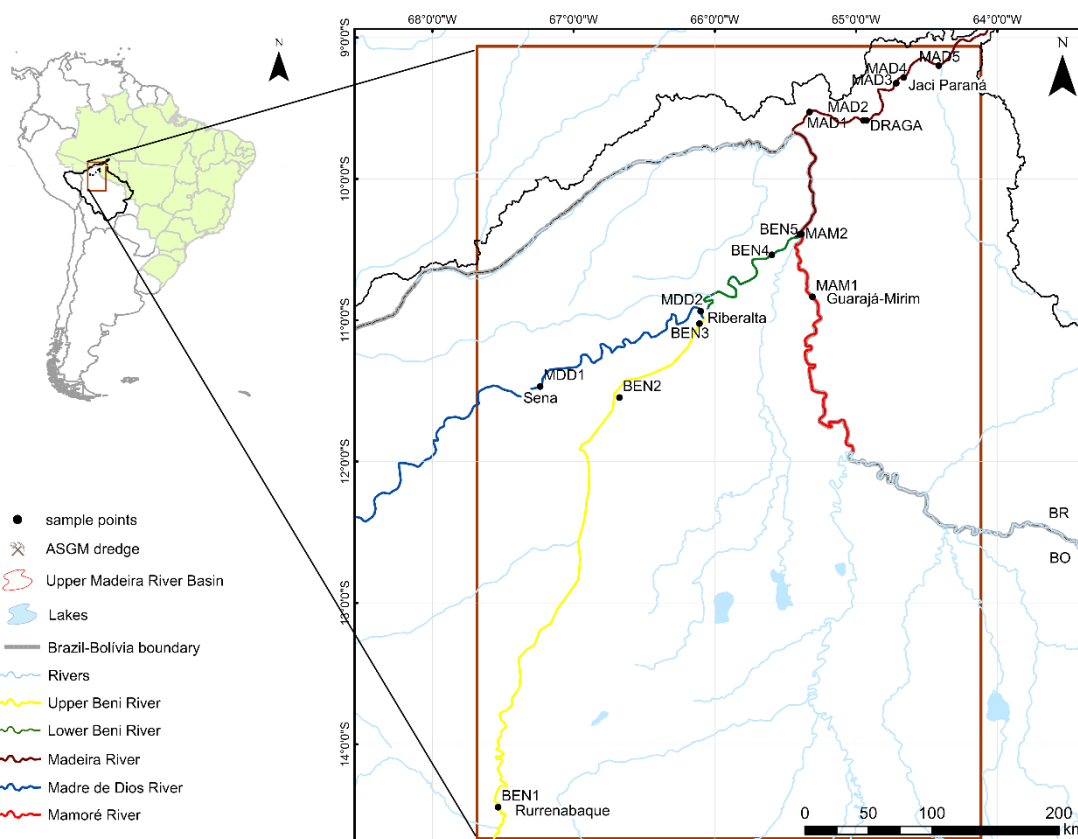


Figura 2: Mapa com a localização dos pontos de coleta.

A região tem predominantemente o clima tropical de monções (Am), também chamado de tropical úmido, mas também o clima tropical equatorial (Af) (classificação de Köppen-Geiger; Peel et al. 2007). Os meses de dezembro a março costumam ser os meses mais chuvosos, com até 50% de toda a precipitação anual, que varia em média de 1600 a 2200 mm/ano, podendo ser maiores ou menores por fenômenos climáticos como o El Niño e La Niña (Molina-Carpio et al. 2017).

Três de seus principais afluentes (Beni, Madre de Diós e Mamoré) têm nascentes nos Andes, fato que influencia diretamente sua morfologia, hidrologia, biogeoquímica e ecologia (Molina-Carpio et al. 2017). Os rios são caracterizados como rios de água branca (Elbaz-Poulichet et al. 1999), de acordo com a classificação proposta por Sioli (1983) para rios da região amazônica com grande quantidade de material em suspensão e com pH 6~7. A região do Andes centrais, na qual está inclusa as bacias dos rios Beni e Madre de Diós, fornecem cerca 2,57 – 3,44 GT de sedimentos por ano (Latrubesse and Restrepo, 2014).

A bacia do rio Madeira abrange três unidade morfo-estruturais principais: os Andes (zona subandina), o Escudo Brasileiro e a Planície Amazônica (Molina-Carpio et al. 2017; Queiroz et al. 2011). A geologia da bacia na área de estudo é composta por uma ampla variedade de unidades litoestratigráficas (figura 3). Compreende desde rochas do Pré-Cambriano (escudo do Brasil Central), até rochas do Fanerozoico, presente na zona do *foreland* subandino e cobertura sedimentar quaternária na área baixa da bacia. As rochas do escudo são rochas ígneas de composição granítica, gabróica e ultramáfica, e metamórficas de diversos graus, com intrusões alcalinas e graníticas. As rochas do compartimento andino são constituídas de principalmente de rochas vulcano-sedimentares, sedimentares siliciclásticas e vulcânicas de composição riolítica (Gómez Tapias et al. 2019).

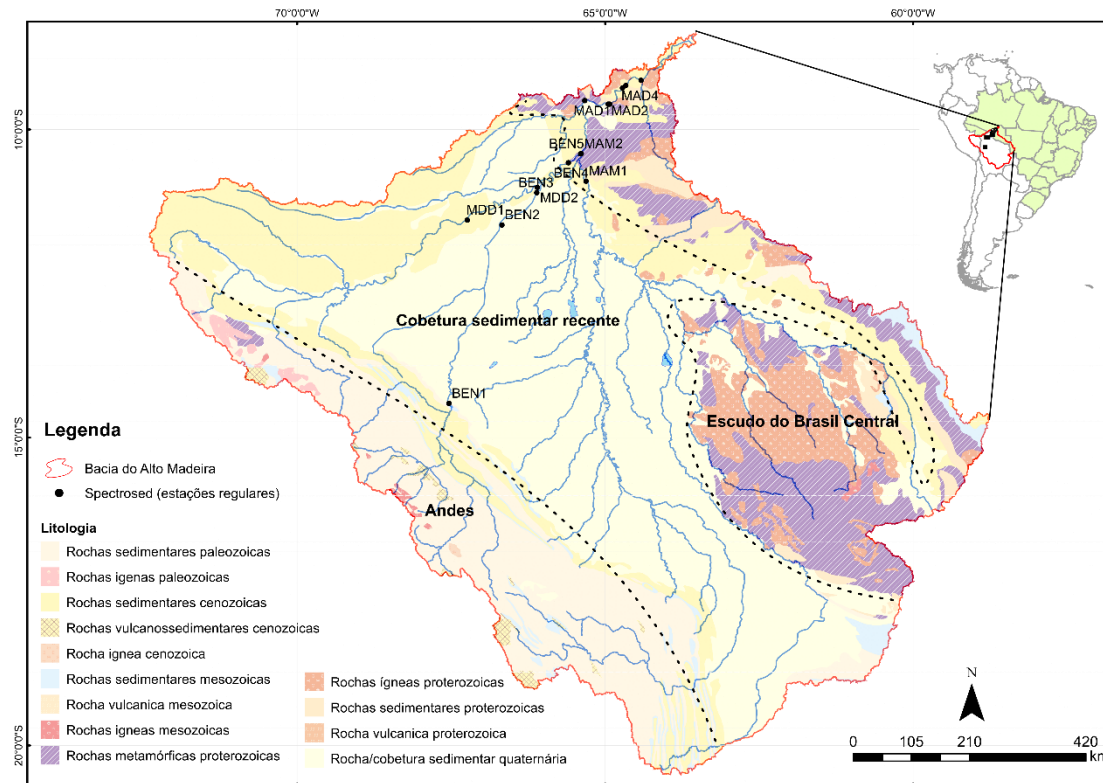


Figura 3: Mapa geológico simplificado 1:5.000.000 (modificado de Gómez Tapias et al. 2019).

Os solos da região no entorno dos pontos, são em maioria *acrisols* e *ferralsols* (WRB, 2022), equivalentes aos argissolos e latossolos, do sistema brasileiro de classificação de solos (SiBCS – Santos et al. 2018) e aos ultissolos e oxisolos da taxonomia de solos (USDA, 1999). Os *acrisols* são característicos de regiões de clima tropical e subtropical, são solos ácidos fortemente intemperizados, possuem um horizonte com argila de baixa atividade e alta saturação e bases (ISRIC 2023a). Os *ferralsols* são solos característicos de clima tropical úmido, profundamente intemperizados com limites difusos entre os horizontes e alta concentração de óxihidróxidos de Fe e Al e argilas de baixa atividade, possuem baixa fertilidade (ISRIC 2023b). Em menor proporção na área de estudo, existem os *fluvisols*, que ocupam as área de drenagem e são caracterizados por serem depósitos aluvionares sem horizontes definidos, e os *cambisols*, que ocorrem principalmente na parte próxima aos Andes e são solos mais recentes, com formação ainda incipiente e típicos de terrenos montanhosos (ISRIC 2023 c,d).

3.2 Amostragem

Em março de 2022, foram coletadas amostras de água superficial e sedimento (margem e/ou centro) de rio em 16 pontos na bacia do rio Madeira (figura 2). Seis das 16 estações (BE 1-5 e MDD 1-2) estão em território boliviano e as demais estão na região de fronteira

(MAM 1-2) e em território brasileiro (MAD 1-5). O acesso aos pontos de coleta foi feito com o apoio do IRD, SENAMHI e do projeto Spectrosed (UnB), que fazem medições recorrentes de parâmetros hidrológicos dos rios amostrados. Além dessas, houve a coleta de amostras em uma draga de garimpo no rio Madeira na altura de Velha Mutum (RO).

Neste trabalho, além dos dados obtidos pelas amostras coletadas, serão utilizados os dados de vazão e concentração de sólidos em suspensão do projeto Spectrosed.

As amostras de água superficial foram coletadas diretamente no rio com garrafas nalgene de PTFE de 1L e os parâmetros físico-químicos pH e condutividade foram medidos in loco com as sondas Lutron PH-222 e Lutron PCD-431, respectivamente.



Figura 4: (a) coleta das amostras de água para traços; (b) coleta para análise de elementos maiores e isótopos de Sr, e para obtenção do material particulado suspenso.

As amostras foram filtradas ainda em campo em unidade filtrante Sartorius e Nalgene com membrana de nitrocelulose 0,22 μm (MCE Membrane, MF-Millipore™) para a obtenção de alíquotas de água para análise dos elementos dissolvidos e do material particulado suspenso (MPS) retido na membrana.



Figura 5: Laboratório de campo instalado no hotel para preparo das amostras de água e material particulado suspenso.

Todos os materiais utilizados foram previamente limpos em solução ácida de HNO_3 (5% v/v), enxaguados com água MilliQ e secos em Clean Box para evitar a contaminação das amostras. Os reagentes utilizados são de alto grau de pureza (Suprapur, Merk).

As amostras de sedimento de fundo foram coletadas sempre que possível (época de cheia) com amostrador artesanal feito pela equipe do IRD e SENAMHI especialmente para esse campo (figura 6b), e as amostras da margem foram coletadas utilizando o próprio saco de armazenamento (figura 6a).



Figura 6: (a) coleta da amostra de sedimento de margem; (b) coleta da amostra de sedimento de fundo com amostrador artesanal.

Na draga de garimpo foi possível coletar (com a autorização dos responsáveis) amostra do sedimento de fundo (dragado; figura 7a), rejeito da concentração do ouro (pós-amalgama; figura 7b) e rejeito da recuperação do Hg (água do cadinho; figura 7c).



Figura 7: (a) amostra draga com a representação das alíquotas separadas; (b) amostra do rejeito (pós-amalgama); (c) amostra de água do cadinho (pós queima da amalgama e recuperação do Hg).

3.2.1 Amostras de água

A água filtrada foi separada em alíquotas para análise de elementos traços, Hg, isótopos de Sr (todas acidificadas com 0,5µL de HNO₃ suprapur Merk), ânions e alcalinidade (expressa em HCO₃).

3.2.1.1 Elementos maiores, traços e alcalinidade

A análise dos maiores e traços foi realizada por ICP-MS (Thermo Scientific – Universidade de Montpellier/França) para cátions maiores e traços e cromatografia iônica (881 Compact IC pro, Metrohm – LAGEQ/UnB/Brasil) para os ânions maiores. A qualidade da análise foi verificada com o material de referencia SLRS6-2 (cátion) e Perade (ânions). A alcalinidade foi obtida em laboratório (LAGEQ-IG-UnB) por meio de titulação com H₂SO₄ 0,16M e é expressa pelo íon HCO₃.

3.2.1.2 Hg dissolvido

O Hg dissolvido foi determinado por Absorção Atômica com Vapor a Frio (CVAAS) no equipamento Lumex® RA-915+ acoplado ao RP-91 no modo Single Path Cell, com solução redutora de SnCl₂ (0,4 mL SnCl₂:1mL amostra), solução de NaCl 1% (10 ml) e

taxa de fluxo de ar de 0,1 a 1,0 L/min. As curvas de calibração foram feitas a partir da solução padrão de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Fluka).

3.2.1.3 Isótopos de Sr

Aproximadamente 20ml de água filtrada foi evaporada e o resíduo foi dissolvido em 1ml de HNO_3 2M. Para separar os isótopos foi utilizada resina de troca iônica Eichrom Sr-Spec®. As razões isotópicas foram medidas com Espectrômetro de Massas de Ionização Termal (TIMS, Finnigan Mat 261; laboratório GET/Toulouse). O controle de qualidade foi realizado com a análise do padrão internacional NBS 987.

3.2.2 Amostras sólidas

As amostras de sedimento foram secas em temperatura ambiente em local limpo e protegido de poeira, peneiradas com peneira de aço inoxidável com trama de 230# (63 mm) e macerada em almofariz de ágata. As análises dos sedimentos foram realizadas na fração fina (exceto granulometria). Sabe-se que partículas de granulometria fina, principalmente na fração argila, possuem maior superfície específica o que potencializa a adsorção física (via eletroestática) de metais sobre as partículas, além de conter minerais que tem sítios específicos em que o Hg e outros metais podem ser adsorvidos quimicamente (via ligações covalentes) (Soares et al. 2015).

As membranas com material particulado suspenso foram preparadas em triplicata para análise da química total, Hg e mineralogia. As membranas foram secas em estufa limpa a 40°C e pesadas em balança de precisão.

3.2.2.1 Granulometria

O preparo para análise granulométrica consiste na remoção da fração maior que 1cm do sedimento, remoção da matéria orgânica com a adição de H_2O_2 na amostra úmida e dispersão do material com $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ em banho ultrassônico. A análise foi feita por difração a laser no equipamento Betterzise ST. As classes granulométricas foram classificadas de acordo com Wentworth (1992).

3.2.2.2 Mineralogia

A composição mineralógica da amostra total (<63 µm) e da fração argila (< 2µm) foi determinada por difração de raios-X com o difratômetro Rigaku®, Ultima IV (LDRX, UnB, Brasil) utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1,5406$ Å), operando em 45kV e 15mA. Foi utilizado intervalo 2 θ de 2° a 60° para a amostra total e 2° a 40° para as análises natural (N), glicolada (G) e aquecida (A) da fração argila, todas com varredura de 0,083°/1s. Os minerais foram identificados a partir de seus picos característicos no software Jade®.

As lâminas para a análise mineralógica total dos sedimentos foram montadas com o sedimento macerado. Para a fração argila cerca de 5g de sedimento foram misturados com $\approx$ 50mL de água destilada em um tubo de centrifuga e agitado manualmente suspender o material. Posteriormente a amostra é centrifugada a 750 rpm por 7 minutos a 30°C. O sobrenadante é transferido para outro tubo e então centrifugado a 3000 rpm por 30 minutos a 30°C. O sobrenadante novo é descartado e material decantado nessa última etapa é a fração argila, que é depositada em uma lâmina orientada (alisado em um mesmo sentido) e seca em temperatura ambiente. A amostra passou por solvatação com etilenoglicol para a identificação de argilominerais 2:1 expansivos e posteriormente aquecida para a análise de argilominerais que perdem a sua estrutura cristalina com o aumento da temperatura (e.g. caulinita). As amostras de material particulado suspenso foram analisadas sem preparo prévio, apenas com a fixação no suporte com fita adesiva.

3.2.2.3 Elementos maiores e traços

A concentração de elementos maiores e traços foi obtida por meio de digestão ácida total em sala limpa com ácidos ultrapuros bidestilados (Merk, Germany). O material (sedimento e membrana) foi digerido no frasco reacionário Savilex PFA em 4 etapas de ataque ácido com duração de 24h (no mínimo) a 130°C (exceto a última) e a solução foi evaporada entre cada uma delas: (1) solução 3:1 HF (40% v/v):HNO₃ (65% v/v); (2) solução 3:1 ml HCl (6 M, v/v):HNO₃(65%, v/v); e (3) solução 2:1 ml HNO₃ (65%, v/v):H₂O₂(35%, v/v). Por fim, a solução foi evaporada e o material restante foi redissolvido em 10ml de HCl (2M v/v) e diluído com água ultrapura MilliQ de acordo com o necessário para a análise (modificado de Tonhá et al. 2020). As soluções da digestão total foram analisadas por ICP-MS (Thermo Scientific – Universidade de

Montpellier/França). A qualidade das análises foi verificada pelo uso do padrão internacional NIST 1664a.

3.2.2.4 Hg total

A quantificação do Hg total foi feita no sedimento fino e no material em suspensão retido nas membranas (removido e macerado). A análise foi feita no material sólido seco por espectroscopia de absorção atômica com dessorção termal (TDAAS) (Lumex® RA-915+ acoplado ao Pyro, Laboratório de Química Analítica e Ambiental - Instituto de Química-UnB). Os parâmetros de funcionamento do equipamento foram: fluxo de ar de 1,0 + ou - 0,2 L/min, temperatura da primeira câmara de aquecimento de 680 a 740 °C, temperatura da segunda câmara de aquecimento de 600 a 770 °C e, temperatura da célula analítica de 680 a 730 °C. O material de referência PACS-3 foi utilizado como padrão para elaboração da curva analítica e o teste de exatidão foi realizado com o material de referência NIST 1646a, com recuperação média de 95%.

3.2.2.5 Extração química sequencial

A tabela 1 contém o passo a passo do procedimento de extração sequencial utilizado. Para mitigar possíveis problemas relacionados ao procedimento de Bloom et al. (2003) citados anteriormente no item 2, é proposta uma SEP modificada:

Tabela 1: Protocolo de extração sequencial modificado de Bloom et al. (2003)

Fração	Metodologia de extração	Fase Alvo
1	Pesar 0,5g de sedimento seco em um tubo de centrífuga de 15mL e adicionar 6,25mL de CH ₃ COOH 0,1 M + HCl 0,01 M (pH = 2). Deixar em agitação por 18h +- 4h. Centrifugar a 3000 rpm por 20 min. Filtrar a solução sobrenadante com filtro de nitrocelulose 0,45um e seringa. Adicionar 0,25 mL de BrCl 0,2 M à solução filtrada. Realizar o enxágue do resíduo (adicionar mais 6,25mL da mesma solução extratora, agitar vigorosamente, centrifugar e filtrar). A segunda alíquota resultante do enxágue deve ser adicionada à primeira. Caso necessário pode ser feita a diluição da solução com água ultrapura.	Hg fracamente adsorvido – solúvel em CH ₃ COOH 0,1 M + HCl 0,01 M
2	Ao resíduo da etapa 1 e em uma capela, adicionar 6,25 mL de HNO ₃ 6M ao resíduo da etapa 1. Deixar em agitação por 18h +- 4h. Centrifugar a 3000 rpm por 20 min. Verter a primeira alíquota para o frasco e adicionar 0,25 mL de BrCl 0,2 M à solução filtrada. Realizar o enxágue do resíduo (adicionar mais 6,25mL da mesma solução extratora, agitar vigorosamente e centrifugar). A segunda alíquota resultante do enxágue deve ser adicionada à primeira. O volume final é dissolvido para 15 mL usando água ultrapura.	Tudo o que não é sulfeto – HNO ₃ 6M
3	Enxaguar o resíduo da etapa 3 com água ultrapura e secar em estufa (40°C). Analisar o resíduo sólido seco por dessorção termal (TDAAS).	Residual/ Não solúvel em nas demais separações

A Fração 1 (F1) equivale à fração 2 de Bloom et al. (2003), enquanto a Fração 2 (F2) equivale à fração 4 de Bloom, modificada de acordo com estudos de Hall et al. (2005). A proporção sólido:solução utilizada foi a mesma de Pinedo-Hernandez et al. (2015) de modo a aumentar a quantidade de Hg extraído na solução.

Somente a amostra de rejeito passou pela extração devido a sua concentração de Hg total ser, teoricamente, suficiente ($>100 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$) para não haver interferências significativas. Foram feitos alguns testes com amostras naturais, mas a baixa concentração inviabilizou a análise da F1 e F2 por CVAAS.

As soluções obtidas na F1 e na F2 foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica com vapor frio – CVAAS com as mesmas configurações e protocolos utilizados na análise de Hg total dissolvido. A F3 foi analisada por TDAAS nas mesmas configurações dos sedimentos

3.2.3 Índices de avaliação de poluição e à saúde humana

Os índices para avaliação da magnitude do impacto ao ambiente e à saúde humana foram: fator de enriquecimento (EF, do inglês *enrichment factor*) e índice de geoacumulação (IGeo) e índice de risco à saúde humana (por meio de ingestão, inalação e contato com a pele) (Teixeira et al. 2021).

O fator de enriquecimento (EF) é obtido pela seguinte equação (1):

$$EF = \frac{C_{Hg}}{C_{Th}} \bigg/ \frac{B_{Hg}}{B_{Th}} \quad (1)$$

Os resultados dessa razão são interpretados da seguinte maneira (Acevedo-Figueroa et al. 2006, Sakan et al. 2009; Teixeira et al. 2021):

$EF \leq 1$ sem enriquecimento

$1 < EF \leq 3$ enriquecimento pobre

$3 < EF \leq 5$ enriquecimento moderado

$5 < EF \leq 10$ enriquecimento moderado a severo

$10 < EF \leq 25$ enriquecimento severo

$25 < EF \leq 50$ enriquecimento muito severo

$EF > 50$ enriquecimento extremamente severo

O índice de geoacumulação (IGeo) indica o nível de poluição em relação a um ambiente não poluído (ou background) e é obtido a partir da equação 2:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_{Hg}}{1.5 * B_{Hg}} \quad (2)$$

Os resultados dessa equação são interpretados da seguinte maneira (Nkinahamira et al. 2019; Teixeira et al. 2021):

- $I_{geo} \leq 0$ sem poluição
- $0 < I_{geo} \leq 1$ pouco poluído
- $1 < I_{geo} \leq 2$ poluição moderada
- $2 < I_{geo} \leq 3$ poluição moderada a severa
- $3 < I_{geo} \leq 4$ poluição severa
- $4 < I_{geo} \leq 5$ poluição severa a muito severa
- $I_{geo} > 5$ poluição muito severa

Nas equações acima C_{Hg} é a concentração de Hg na amostra; B_{Hg} é a concentração background de Hg na área de estudo; C_x é a concentração do elemento normalizador na amostra; B_x é a concentração background do elemento normalizador na área de estudo. O elemento normalizador deve ser um elemento estável nos processos geoquímicos superficiais e é utilizado para diminuir as diferenças relacionadas a tamanho de grão e mineralogia (Acevedo-Figueroa et al. 2006, Zahra et al. 2014, Teixeira et al. 2021). Todas as concentrações devem estar na mesma unidade de medida. O Th foi escolhido como elemento normalizador devido à sua baixa mobilidade em solos tropicais (Braun et al. 1998) e o background utilizado foram as concentrações determinadas para crosta continental superior (UCC) (Rudnick and Gao, 2003).

O índice de risco a saúde humana considera a dose média diária por ingestão (ADD_{ing}) (equação 3), inalação (ADD_{inh}) (equação 4) e contato com a pele (ADD_{der}) (equação 5) para determinar quocientes de risco (HQ) (equações 6, 7, 8) e então calcula o índice de risco (HI) (equação 9) para adultos e crianças nessas três rotas de exposição (Teixeira et al. 2021; Souza et al. 2017; USEPA 2001). HI maiores que 1 indicam risco (Liu et al. 2013; Souza et al. 2017).

$$ADD_{ing} = C * \frac{(ingR * EF * ED)}{(BW * AT)} * CF \quad (3)$$

$$ADD_{ing} = C * \frac{(inhR * EF * ED)}{(PEF * BW * AT)} \quad (4)$$

$$ADD_{der} = C * \frac{(SL * SA * ABS * EF * ED)}{(BW * AT)} * CF \quad (5)$$

$$HQ_{ing} = \frac{ADD_{ing}}{Rfd(Hg)} \quad (6)$$

$$HQ_{inh} = \frac{ADD_{inh}}{Rfd(Hg)} \quad (7)$$

$$HQ_{der} = \frac{ADD_{der}}{Rfd(Hg)} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ \quad (9)$$

Tabela 2: Siglas e valores utilizados para o cálculo das fórmulas 3 – 9.

ADD	Dose média diária (mg kg ⁻¹ d ⁻¹)			
C	Concentração de Hg (mg kg ⁻¹)			
IngR	Taxa de ingestão de solo (mg/dia)	100 (adultos)	200 (crianças)	USEPA 2001
InhR	Taxa de inalação (m ³ /dia)	20 (adultos)	7,6 (crianças)	Lu et al. 2014; USEPA, 2001
PEF	Fator de emissão de partícula	1,36*10 ⁹ m ² /kg		USEPA 2001
SL	Fator de aderência a pele (mg cm ⁻² /dia)	0,875 (adultos)	0,2 (crianças)	USEPA 2001
AS	Área de pele exposta (cm ²)	3202 (adultos)	732 (crianças)	USEPA 2001
ABS	Fator de absorção da pele	0,03		Lu et al. 2014
EF	Frequência de exposição (dias)	279		Moreira et al. 2018
ED	Duração da exposição (h)	24 (adultos)	4 (crianças)	Moreira et al. 2018
BW	Peso corporal	70 (adultos)	16 (crianças)	Moreira et al. 2018
AT	Tempo médio (sem efeito cangerígeno)	ED*365 dias		
CF	Fator de conversão kg/mg	10 ⁻⁶		USEPA 2001
Rfd	Dose de referência de absorção do Hg	Ing 1*10 ⁻⁴ Inh 7,66 * 10 ⁻⁵ Der 2,1 * 10 ⁻⁵		Li et al 2017; USEPA 2001

3.2.4 Análise estatística

Além da estatística básica (média, desvio padrão, desvio padrão relativo), foi aplicada a Análise de Componentes Principais (PCA) no software Statistica 10 para reduzir as informações do conjunto de dados e, desta forma, auxiliar na interpretação geoquímica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados analíticos de elementos maiores, menores, traços e parâmetros físicos químicos de todas as amostras, em todas as matrizes analisadas, estão no apêndice ao final desse documento. Nesta seção serão apresentadas as principais características dos materiais sólidos e dissolvidos dos rios para traçar as fontes dos materiais e posteriormente apresentar e discutir a dinâmica do Hg.

4.1 Caracterização física, química e mineralógica das matrizes analisadas.

Neste item serão apresentadas e discutidas as principais características granulométricas, mineralógicas e químicas das amostras coletadas a fim de caracterizar os rios amostrados, identificar a proveniência geológica das amostras e criar uma base para as discussões seguintes.

4.1.1 Granulometria

O índice utilizado para avaliar a granulometria foi o d90, que representa o diâmetro de 90% das partículas presentes na amostra. A granulometria (figura 8) dos materiais aumenta de acordo com o tipo de amostra: material particulado suspenso (MPS) < sedimento de margem < sedimento de centro. O material particulado suspenso é composto essencialmente de partículas finas com $d_{90} < 62 \mu\text{m}$ (silte+argila), o sedimento de margem é composto majoritariamente de partículas na granulometria areia muito fina e fina, enquanto os sedimentos de centro são mais grossos, com tamanho areia média e fina.

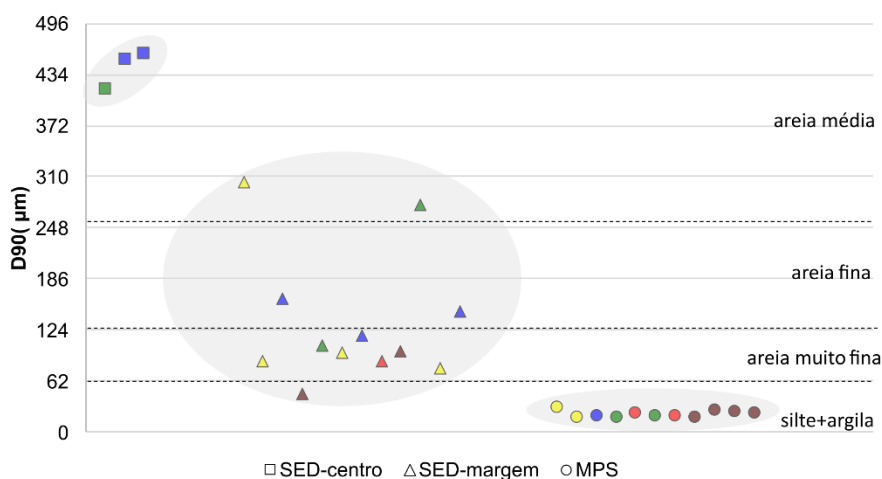


Figura 8: Distribuição granulométrica das amostras com base no índice d90. As cores dos símbolos estão seguindo o padrão apresentado na figura 2.

4.1.2 Mineralogia dos sólidos (sedimentos e SPM)

A assembleia mineralógica do sedimento de margem na fração fina ($<63\mu\text{m}$) é composta de quartzo, albita, rutilo, mica (majoritariamente mica branca), caulinita, clinocloro (clorita) e anfibólio pontualmente em diferentes proporções (Tabela 3). A fração argila ($<2\mu\text{m}$) destaca a presença de esmectita (argilomineral 2:1), corrensita (argilomineral interestratificado), goethita e gibbsita, além dos citados acima. Não foram realizadas análises na fração fina dos sedimentos de centro pela quantidade limitada de amostra. Entretanto, a amostra SED-BEN4-c chamou atenção por ter muitos minerais magnéticos vistos com imã de mão.

Tabela 3: Assembleia mineralógica observada nos sedimentos de margem

	Rio Beni (Penã Amarilla)	Rio Madre de Diós (El Senã)	Rio Beni (Cachuela Esperanza)	Rio Mamoré (Guarayamerin)	Rio Madeira (Jaci Paraná - Pós-UHE Jirau)	Classe mineral
	BEN2	MDD1	BEN4	MAM1	MAD5	
Quartzo	x	x	x	x	x	Tectossilicato
Rutilo	x	x	x			Óxido (Ti)
Albita	x	x	x			Tectossilicato
Mica branca (muscovita/illita)	x	x	x	x	x	Filossilicato 2:1
Clinocloro (clorita)	x	x	x	x	x	Filossilicato 2:1
Esmectita	x	x	x	x		Filossilicato 2:1 expansível
Corrensita	x	x	x		x	Filossilicato Interestratificado
Rectorita				x		Filossilicato Interestratificado
Caolinita	x	x	x	x	x	Filossilicato 1:1
Goethita	x	x	x	x	x	Óxido (Fe)
Gibbsita						Hidróxido (Al)
Anfibólio		x				
ilmenita		x				

O material particulado suspenso (MPS) representa a fração do sedimento essencialmente na fração fina ($<63\mu\text{m}$) que é transportado na parte superficial da coluna d'água. Nessas amostras foram identificados os seguintes minerais: quartzo, rutilo, albita, mica branca (muscovita/illita), clinocloro (clorita), biotita, caolinita e anfibólio (Tabela 4). Não foi possível uma análise detalhada somente da fração argila dessas amostras devido a quantidade limitada de amostra.

Tabela 4: assembleia mineralógica do material particulado suspenso

	Rio Beni (Penã Amarilla)	Rio Madre de Diós (El Senã)	Rio Beni (Cachuela Esperanza)	Rio Mamoré (Guarayamerin)	Rio Madeira (Jaci Paraná - Pós-UHE Jirau)	Classe mineral
	BEN2	MDD1	BEN4	MAM1	MAD5	
Quartzo	x	x	x	x	x	Tectossilicato
Rutilo	x	x	x	x		Óxido (Ti)
Albita	x	x	x	x		Tectossilicato
Mica branca (muscovita/illita)	x	x	x	x	x	Filossilicato 2:1
Clinocloro (clorita)	x	x	x	x	x	Filosilicato 2:1
Biotita	x	x	x		x	Filossilicato 2:1
Caolinita	x	x	x	x	x	Filosilicato 1:1
Anfibólio		x	x			

A assembleia mineralógica é muito semelhante entre os pontos de coleta analisados. Este resultado não era esperado, visto a diversidade geológica das diferentes sub-bacias do sistema da bacia do alto Madeira. Desta forma não foi possível diferenciar a fonte dos sedimentos com base na análise mineralógica qualitativa. A única e mais expressiva variação foi a ausência (não-identificação) de feldspato (representado pela albita – tabela 4) nas amostras do rio Mamoré e Madeira. Além disso, nota-se a presença de minerais importantes como fases potencialmente portadoras Hg (filossilicatos 1:1 e 2:1, e óxidos e hidróxidos de Fe e Al).

4.1.3 Composição química dos sólidos (sedimentos e MPS)

A composição química foi analisada somente na fração fina (<63µm) e os resultados analíticos estão nas tabelas A1 – A5 do Apêndice. Aqui a composição química é apresentada como a média dos pontos analisados normalizada para a concentração presente na crosta continental superior – UCC (Rudnick e Gao, 2003). Os dados são apresentados em um gráfico de distribuição na escala logarítmica, para avaliar o enriquecimento/empobrecimento dos elementos em relação a composição da UCC e às diferentes matrizes. As barras de erro são calculadas com base no desvio padrão da média de cada elemento.

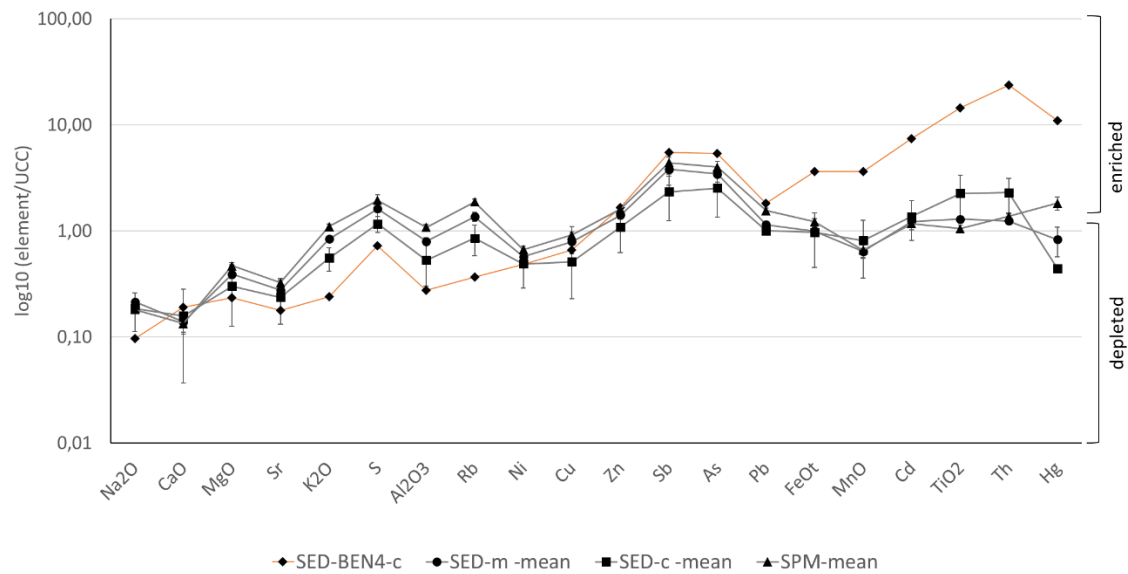


Figura 9: Diagrama composicional das amostras de sedimento e MPS na média dos compartimentos analisados. Destaque para a amostra SED-BEN4-c que é muito mais enriquecida do que as demais amostras naturais. As concentrações estão normalizadas para a UCC.

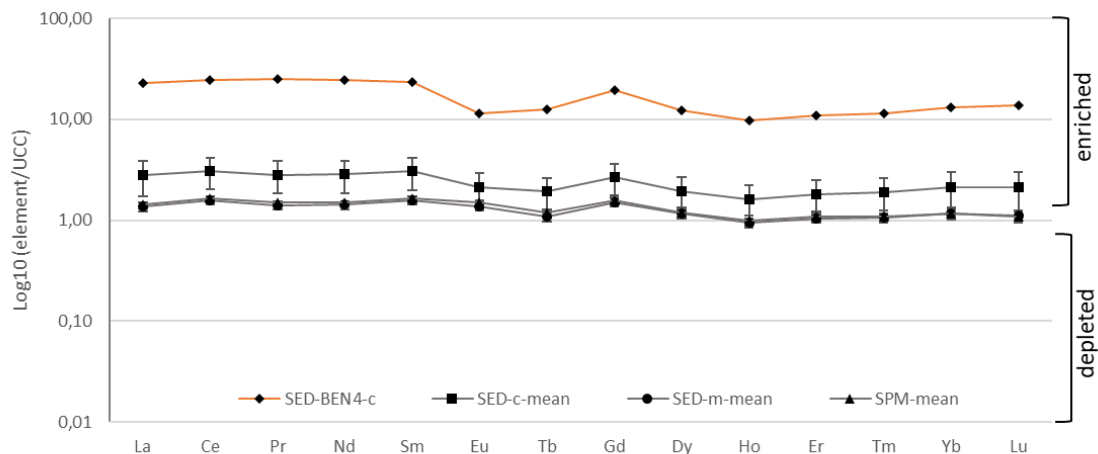


Figura 10: Diagrama composicional de ETR normalizado para concentrações da UCC.

A composição média ($n=14$) do material particulado suspenso (MPS) está representada na figura 9. As amostras são enriquecidas em Sb, As, Li, B, Cs, Sn, Rb, Hg, Zn, Pb e Th e depletadas em CaO, Na₂O, Sr, MgO, MnO e Ni em relação a UCC. A distribuição dos elementos varia pouco nas amostras (exceção do Sb, que apresenta um alto desvio padrão da média) mesmo com contribuições de rios diferentes. Estes resultados estão de acordo com Elbaz-Poulitchet et al. (1999) que analisaram material em suspensão das bacias do rio Beni e do rio Mamoré e também não observaram diferenças expressivas entre a

composição química nem mineralógica do material particulado entre as bacias. O padrão de elementos terras raras (figura 10) também é uniforme entre as amostras de MPS dos diferentes rios, com leve enriquecimento em elementos terras raras leve (ETRL) em relação aos pesados (ETRP).

A composição química dos sedimentos foi separada em três compartimentos: sedimentos de margem (SED-m; n=12), sedimentos de centro (SED-c; n=5) e amostra SED-BEN4-c (n=1) (figura 9). Os sedimentos de margem são mais enriquecidos em Sb, As, Sn, B e Li e empobrecidos em Sr, MgO, Na₂O, CaO e Hg. Os sedimentos de centro são enriquecidos em U, Th, Y, TiO₂, As, Sb, Sn, B e Li e empobrecidas em CaO, Na₂O, MgO, Sr e Hg. Nota-se que a amostra SED-BEN4-c se destaca das demais, principalmente por um maior enriquecimento em Hg, U, Th, Y, Cd, TiO₂, As, Sb, FeO, Mo, Sn, MnO, B, Pb e Zn e empobrecida em CaO, Na₂O, MgO, K₂O e Al₂O₃. Por esse motivo ela foi separada das demais para representação gráfica e cálculos de média. Essa amostra tem intensidades muito maiores de enriquecimento e empobrecimento comparada às demais. Pode-se destacar enriquecimento em Hg, FeO, MnO, enquanto as demais amostras são depletadas ou estáveis em relação a UCC.

O padrão de elementos terras raras (figura 10) dos sedimentos tem um padrão *flat*, com leve enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP. A concentração de ETR é levemente maior nos sedimentos coletados no centro em relação a margens. Nota-se um forte enriquecimento em ETR na SED-BEN4-c com aumento de aproximadamente 1265% comparada à média da $\sum$ ETR das demais amostras.

Apesar de todas as amostras sólidas corresponderem à fração fina (<63µm) e apresentarem composição bastante uniforme a nível de bacia (assim como visto na mineralogia), elas se distinguem entre o tipo de material (margem, centro e suspensão) e ainda mais em relação à amostra SED-BEN4-c. Isso indica que a fração fina é quimicamente diferente entre os compartimentos “margem” e “centro”.

4.1.4 Composição química do dissolvido

A composição química, pH e condutividade elétrica das amostras de água ponto a ponto estão dispostas nas tabelas A6 e A7 no apêndice.

As águas apresentam condutividade elétrica com valores médios de $113,9 \pm 23,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ no rio Beni e $72,4 \pm 1,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ no rio Madeira. O pH é próximo a neutralidade nos quatro rios analisados (6,2 – 7,5). Os cátions Ca e Si apresentam a maior dominância entre todos os rios e somam mais de 50% da composição dos cátions, enquanto os ânions dominantes são SO_4^{2-} e HCO_3^- . Para caracterizar melhor as diferenças composicionais entre os diferentes rios foi utilizada a análise de principais componentes (PCA).

Os resultados analíticos de Ca, Na, Mg, K, S, Si, B, Li, Sr, SO_4^{2-} e HCO_3^- dissolvidos foram utilizados juntamente de dados de pH e condutividade elétrica para compor as variáveis da PCA (figura 11). A PCA explica 77,2% da variância e permite destacar dois agrupamentos. O Fator 1 explica 51,42% das variáveis (figura 14a) e se caracteriza pelo grupo X (condutividade elétrica, HCO_3^- , Ca, Li, S, SO_4^{2-} , Mg e pH), enquanto o Fator 2 explica 25,78% das variáveis representadas pelo grupo Y (Na, K e B). O pH está incluído no grupo X, mas ele não varia significativamente nas amostras e seu vetor não é tão representativo para definir agrupamentos (vetor $< |0,5|$). O Sr e Si podem ser explicados pelos dois fatores, embora também não haja grande variação na concentração desses elementos entre as amostras.

O grupo X apresenta maiores concentrações de HCO_3^- , Ca, Li, S, SO_4^{2-} e Mg, além de maior condutividade elétrica. A condutividade elétrica reflete a maior quantidade de cátions dissolvidos, enquanto a composição química sugere águas mais alcalinas. As amostras (casos) que influenciam esse agrupamento são as do rio Beni antes da confluência com o rio Madre de Diós (BEN 1 – 3; *end-member* 2) e reflete o intemperismo de regiões mais altas dos Andes com maior presença de carbonatos (HCO_3^- e Ca+Mg) e evaporitos (Li, S, SO_4^{2-}).

O grupo Y é representado por maiores concentrações de K, Na e B e menor concentração dos cátions de forma geral, indicando águas menos mineralizadas que podem ser relacionadas à drenagem de terrenos mais antigos e lixiviados. As amostras (casos) que mais influenciam nesse agrupamento são as do rio Mamoré (MAM 1 e 2; *end-member* 3), que representam regiões do Escudo.

A figura 11b mostra também o *end-member* 1 representado pelo rio Madre de Diós. A distribuição das variáveis (figura 11a) indica menor concentração dos elementos

presentes nos grupos X e Y, em relação aos rios Beni (pré-confluência) e Mamoré, e maior concentração de Si principalmente em relação ao rio Beni (pré-confluência).

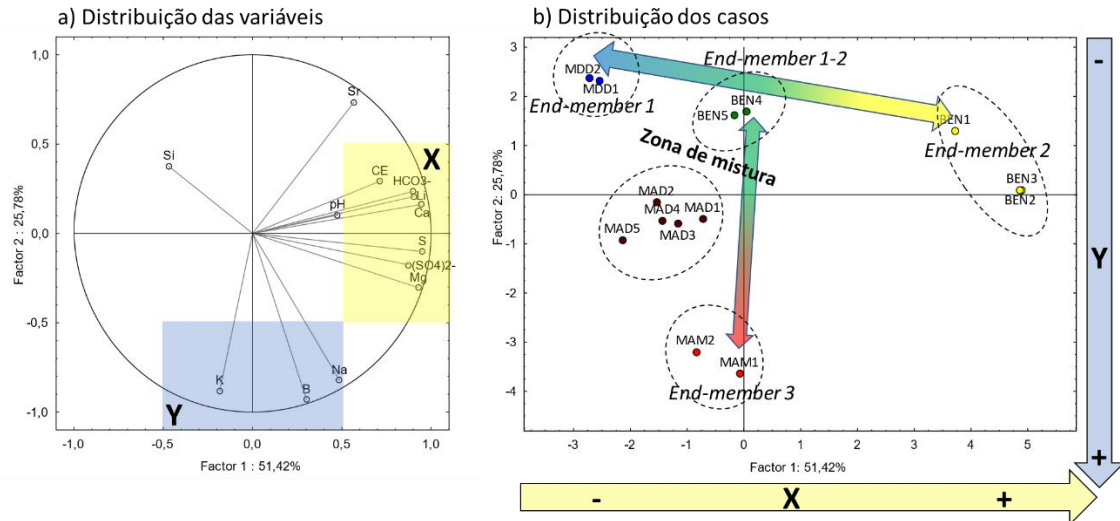


Figura 11: Análise de principais componentes (PCA) de elementos dissolvidos e parâmetros físico-químicos. As cores das setas e pontos (b) são representativas dos diferentes rios (figura 9).

Foram identificadas duas linhas de mistura (setas gradientes, figura 11b), um entre os *end-members* 1 e 2, que geram um *end-member* de composição intermediária representado pelas amostras do baixo Beni (BEN 4 e 5). Isso vai de encontro com a característica hidrológica da bacia, onde os rios Beni e Madre de Diós confluem para formar o baixo Beni. Esse novo *end-member* intermediário (*end-member* 1-2) forma uma nova linha de mistura juntamente do *end-member* 3 (rio Mamoré; MAM 1 e 2), que culminam na mistura final representada pelos pontos do rio Madeira (MAD 1 – 5), o rio principal da bacia.

Como esperado, devido a diversidade geológica e pedológica da bacia, as concentrações desses elementos dissolvidos e o valor de condutividade elétrica foram parâmetros eficazes para diferenciar quimicamente os diferentes rios analisados.

4.1.5 Assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

O estrôncio (Sr) é um elemento alcalino terroso que tem um único isótopo radiogênico (^{87}Sr), derivado do decaimento radioativo do ^{87}Rb (Santos et al. 2014; Pouilly et al. 2014). A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de águas superficiais é uma ferramenta eficiente para traçar proveniência (Lugli et al. 2022; Zieliński et al. 2018; Santos et al. (2014); Frei e Frei 2011; Viers et al. 2008). A relação da assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ com a proveniência é

válida, pois ao considerar um sistema fechado em que Rb e Sr são incorporados dentro dos minerais na sua formação, a quantidade de ^{87}Sr tende a aumentar ao longo do tempo geológico, enquanto a de ^{87}Rb diminui e os demais isótopos de Sr permanecem estáveis (Capo et al. 1998). Em geral rochas mais antigas apresentam razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevadas (ou seja, mais radiogênicas) do que rochas mais recentes. Considerando que o Sr não tem fracionamento significativo ao longo do intemperismo (Négrel 2006), a assinatura dos isótopos do Sr na fração dissolvida é dependente do tipo de terreno drenado (principalmente da idade das rochas). Este traçador é particularmente eficiente para avaliar proveniência em sistemas com bacias compostas por rochas de diferentes períodos geológico, como a bacia do rio Madeira que drena uma enorme variedade de terrenos, desde terrenos recentes (Andes) até terrenos mais antigos (Escudo do Brasil central e das Guianas) (Tapias Gómez et al. 2019). Os trabalhos publicados por Viers et al. (2008) e Santos et al. (2014) são exemplos de estudos que traçaram a proveniência e os processos de misturas a partir da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de águas superficiais da bacia Amazônica.

Para definir as assinaturas isotópicas do conjunto de amostras analisadas é proposto um biplot $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. Sr ($\mu\text{g l}^{-1}$) (figura 12) onde as amostras deste estudo (Tabela A8) são plotadas junto das amostras mensais do projeto Spectrosed e de assinaturas de Sr dissolvido de outros pontos da bacia Amazônica (rios Tapajós, Solimões e Negro, além dos rios Madeira e Beni) (Viers et al. 2008; Santos et al. 2014) e também um valor aproximado de rochas cratônicas e andinas (Roddaz et al. 2005). O rio Tapajós tem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,73$ (Santos et al. 2014) que drena terrenos do escudo brasileiro, enquanto o rio Solimões drena somente terrenos andinos e apresenta assinatura $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,70$ (Santos et al. 2014).

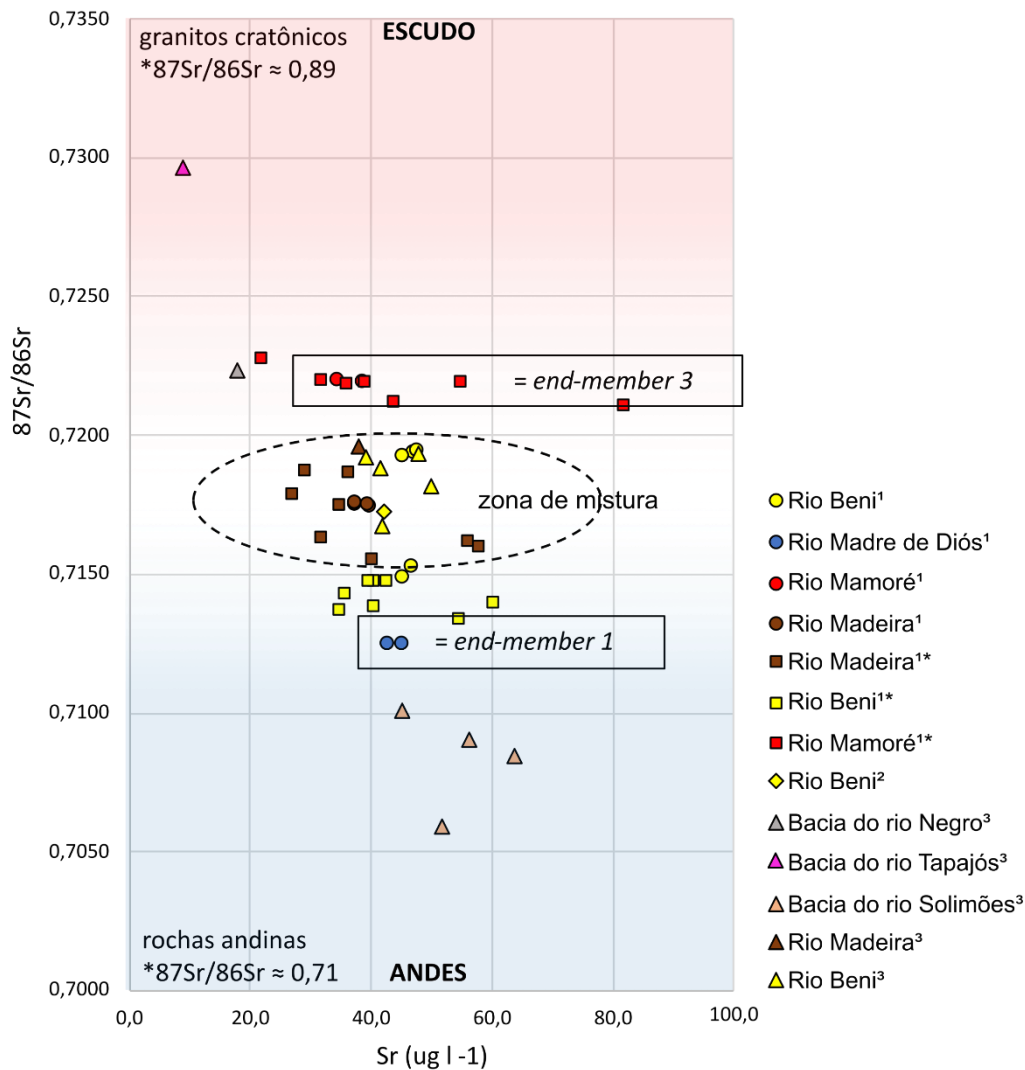


Figura 12: Gráfico da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs Sr (mg l^{-1}) nas águas dos rios amostrados e em rios das bacias do rio Negro, Tapajós e Solimões. Área em azul representa contribuição majoritariamente andina, enquanto a região vermelha representa contribuição do escudo. ¹Este estudo; ^{1*}dados de outras campanhas obtidos pelo Spectrosed; ²Viers et al. (2008); ³Santos et al. (2014); $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Roddaz et al. (2005).

As assinaturas isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ deste estudo (círculos) e as demais do projeto Spectrosed (quadrados), variam de 0,712 a 0,722 e geram dois end-members a nível de bacia que coincidem com os *end-members* 1 (Madre de Diós) e 3 (Mamoré), evidenciados pela PCA (item 4.1.4).

Esses dados permitem diferenciar duas principais contribuições na composição das águas referentes a diferentes terrenos geológicos (recentes e antigos) na composição da fração dissolvida da água. E por isso, as assinaturas isotópicas obtidas com a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são um bom traçador geoquímico para identificar proveniência na escala da bacia.

4.2 Fontes e dinâmica do Hg na bacia: quanto, onde e como?

4.2.1 Hg total

Nas amostras de águas naturais superficiais coletadas nos diferentes rios não foram detectados teores de Hg pelo método utilizado ($LD = 57,6 \text{ ng l}^{-1}$). Isso já era esperado, visto que na literatura as concentrações de Hg em água superficial são muito baixas, da ordem de 1 a 10 ng l^{-1} (Lechler et al. 2000; Maurice-Bourgoin et al. 2000; Vieira et al. 2018) e a técnica analítica disponível (CVAAS) tem limitações para analisar concentrações muito baixas (Franklin et al. 2012). Algumas exceções são expostas por Pfeiffer et al. (1991) que encontrou concentrações de Hg em água de 200 a 5100 ng l^{-1} , entretanto, as amostras analisadas não foram filtradas e passaram por um processo de digestão antes da análise.

Apesar das atividades garimpeiras estarem presentes a montante e em toda a área de estudo, o resultado obtido evidencia que uma pequena parte do Hg está na fase dissolvida em água natural com pH 5-7, e não mostra alteração da qualidade do compartimento dissolvido das águas superficiais. Estes resultados podem se explicar pela forte afinidade do Hg com a fase sólida. Além disso, não deve-se excluir a hipótese que o Hg dissolvido antrópico é muito diluído devido a enorme vazão dos rios analisados ($Q_{\text{madeira}} = 29130 \text{ m}^3/\text{s}$ no ponto MAD 1).

As amostras sólidas apresentaram concentrações relevantes de Hg, na média de $91,4 \pm 13 \text{ ng g}^{-1}$ nas amostras de material particulado suspenso, $41,6 \pm 11 \text{ ng g}^{-1}$ nas amostras de sedimento de margem e $22,2 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$ nas amostras do centro do rio (Tabela 5).

Tabela 5: Concentração de Hg nas amostras sólidas. MPS= material particulado suspenso; SED=sedimento; m=margem indiscriminada; lm = margem esquerda; rm= margem direita; c=centro do rio. *SD – desvio padrão analítico.

amostras	[Hg] (ng g^{-1})	*SD
MPS-BEN1	103,1	0
MPS-BEN2	84,6	8,8
MPS-BEN3	69,2	4,5
MPS-BEN4	84,2	3,1
MPS-BEN5	96,1	0,6
MPS-MDD1	84,7	5,1
MPS-MDD2	83,7	1,2
MPS-MAM1	105,7	8,1
MPS-MAM2	103,2	74,5

amostras	[Hg] (ng g ⁻¹)	*SD
MPS-MAD1	95,6	2,9
MPS-MAD2	118,6	2,2
MPS-MAD3	88,2	2,6
MPS-MAD4	85,4	4,1
MPS-MAD5	77,7	7,8
SED-BEN1-m	32,3	0,5
SED-BEN2-m	43,1	1,7
SED-BEN3-lm	51,5	4,6
SED-BEN3-rm	36,5	3,1
SED-BEN3-c	24	0,9
SED-BEN4-lm	30,2	0,9
SED-BEN4-rm	52,2	2,6
SED-BEN4-c	547,8	56,4
SED-MDD1-m	46,1	1,6
SED-MDD1-c	20,7	1,3
SED-MDD2-lm	17,6	1,5
SED-MDD2-rm	49,7	3
SED-MDD2-c	22,9	0,7
SED-MAM1-lm	37,1	2,1
SED-MAM2-c	21,1	0,9
SED-MAD2-lm	52,2	1,7
SED-MAD5-rm	50,7	3,9

A concentração de Hg nas amostras de sedimento de margem e centro são estatisticamente diferentes (teste T; $p < 0,05$), com concentrações cerca de duas vezes maiores nas amostras de margem.

Como apresentado, a amostra SED-BEN4-c tem composição química muito diferente das demais (maior teor de minerais magnéticos e pesados, maior enriquecimento nos ETR, FeO, MnO e TiO₂). Esta amostra apresenta também um teor elevado de Hg comparada às outras amostras (547,8 ng g⁻¹). Por isso, para evitar um falso viés, ela não foi considerada nos cálculos estatísticos da média.

A figura 13 apresenta as concentrações de Hg por rio amostrado em sedimento e MPS, além de concentrações de Hg determinadas nessas matrizes em outros estudos (Tabela 6).

Tabela 6: concentrações de Hg em material particulado suspenso (MPS) e sedimento de estudos anteriores na área de estudo

Rio	[Hg] MPS	[Hg] sedimento	Referência
Madeira	93,1 ± 15,6 ng g ⁻¹	51,5 ± 1,1 ng g ⁻¹	(este estudo)
Madeira		32 ng g ⁻¹	Horbe et al. (2019)
Madeira	159,27 ± 88,1 ng g ⁻¹	55,33 ± 30,4 ng g ⁻¹	Vieira et al. (2018)

Madeira		53,8 ng g ⁻¹	Bonotto et al. (2003)
Beni (Rurrenabaque)	103,1 ng g ⁻¹	32,3 ng g ⁻¹	(este estudo)
Beni (Rurrenabaque)	7 – 61 ng g ⁻¹		Maurice-Bourgoin et al. (2000)
Beni (Riberalta)	69,2 ng g ⁻¹	24,0 – 51,5 ng g ⁻¹	(este estudo)
Beni (Riberalta)	2 – 8 ng g ⁻¹		Maurice-Bourgoin et al. (2000)
Madeira	10 – 20 ng g ⁻¹		Maurice-Bourgoin et al. (2000)
Madeira	10,8 ± 4.4 ng/L		Nriagu et al. (1992)

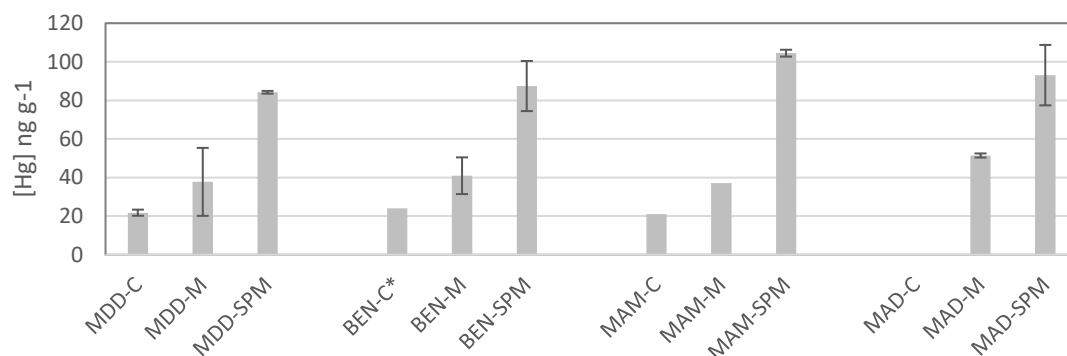


Figura 13: Concentração de média de Hg (ng g⁻¹) nas amostras de sedimento (separadas por centro e margem) e MPS.

Das amostras de sedimento analisadas, as maiores concentrações foram encontradas nos rios Beni e Madeira (figura 13). As amostras do rio Madeira, com $51,5 \pm 1,1$ ng g⁻¹ estão no mesmo range de valores encontrado por Horbe et al. (2019), Vieira et al. (2018) e Lechler et al. (2000). Das 17 amostras de sedimento, cinco apresentam concentrações acima da concentração da crosta continental superior, $[Hg]_{UCC}=50$ ng g⁻¹ (Rudnick and Gao, 2003). A concentração UCC foi escolhida como valor de referência de um “background global” devido a diversidade de ambientes e contextos geológicos da área de estudo e também por não existirem valores de *background* de Hg bem definidos nessa área, pois não há uma região completamente preservada da influência de Hg.

As amostras de material particulado suspenso apresentaram as maiores concentrações do conjunto de dados de amostras coletadas nos rios ($77,7 - 118,6$ ng g⁻¹) (figura 13). Essas amostras são cerca de 4 vezes maiores que a média dos sedimentos de centro (menores concentrações de Hg, exceto pela SED-BEN4-c). Não há variação expressiva nas concentrações de Hg entre o material particulado dos diferentes rios, inclusive no rio Mamoré (MAM), onde as atividades atuais de garimpo de ouro são supostamente menos intensas (comunicação local).

A época da coleta das amostras pode influenciar na maior concentração de Hg em materiais mais finos, visto que há um potencial acúmulo de Hg nos solos devido ao ciclo biogeoquímico do Hg (deposição atmosférica; intemperismo). Durante a época de chuvas a erosão do solo é mais intensa e aumenta a quantidade de material que é transportado pelos rios. O Hg acumulado nos solos está muito provavelmente associado aos argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe e Al e também à matéria orgânica (Grimaldi et al. 2018; Vasques et al. 2020; Soares et al. 2015; Lechler et al. 2000). Isso somado à dinâmica do rio (altas vazões e velocidade de corrente) faz com que o material seja transportado mais facilmente como material particulado suspenso e não deposite de imediato nas margens e/ou no fundo do rio, aumentando sua concentração no MPS.

A grande variação na concentração de Hg na fração fina ($<63\mu\text{m}$) dos diferentes tipos de sedimento (margem, centro e MPS) sugere que pode existir um controle (bio)geoquímico e mineralógico diferente para cada uma dessas matrizes que influencia na presença de Hg nesses materiais. De fato, a mineralogia e o compartimento orgânico particulado podem ter um papel importante no sequestro e transporte do Hg (Soares et al. 2015; Randall e Chattopadhyay 2013, Skyllberg 2010, Xia et al. 1999). Este ponto será abordado na seção 4.2.3.

4.2.2 Carga de Hg transportado em suspensão

As amostras de material particulado suspenso (MPS) permitem quantificar o Hg efetivamente transportado pelo rio por longas distâncias. Quando a concentração nessa matriz é olhada em termos de carga transportada (figura 14), em função da vazão (Q) e da concentração de sólidos em suspensão (CSS), percebe-se que o rio Beni (próximo a confluência com o rio Madeira) e o rio Madeira possuem as maiores cargas de Hg, com valores em torno de 176 g/dia, enquanto o rio Mamoré contribui com apenas 10% da carga sedimentar do rio Madeira. Logo, o rio Beni se destaca pois apesar de concentração em Hg semelhante tem a maior carga de material em suspensão, e, consequentemente, maior contribuição.

Em sistemas conservativos, o balanço de massa do Hg em um determinado ponto do rio, deve ser igual a soma das cargas dos seus afluentes imediatos. Por exemplo: a carga esperada no ponto BEN4, em teoria, é igual a soma das cargas de MDD1 e BEN2. Nesse caso específico notou-se o ganho de aproximadamente 30% em carga nesse espaço entre

os pontos. Esse acréscimo não permite afirmar se são antrópicos ou naturais, pois o balanço de massa proposto é simplificado e não conta precipitação, afluentes intermediários (vistos em imagem de satélite), *inputs* atmosféricos, erosão dos solos marginais, remobilização de sedimentos do leito do rio, nem adições de Hg antrópico via rejeito de garimpo.

Entretanto, a maior variação na carga é encontrada no próprio rio Beni, onde pontos com uma distância aproximada de 27km em linha reta dobram de carga sem a existência de um afluente nesse intervalo. Além disso, não foi apenas o Hg que dobrou de carga nesse intervalo, o balanço de massa foi testado para Al, Fe, S, Th e ETR, e todos eles apresentam o mesmo padrão, com um fator de acréscimo de $1,9 \pm 0,11$ entre os pontos BEN4 e BEN5 (Tabela A9). O principal fator que influencia é o aumento da carga de sedimentos em suspensão (CSS), que vai de 932 mg l^{-1} para 1536 mg l^{-1} . Desta forma, os resultados sugerem que este aumento seja principalmente relacionado a: 1) ressuspensão de sedimentos pela dinâmica do rio e/ou por dragagem do leito do rio (garimpo); 2) grande *input* externo por remobilização dos sedimentos via erosão dos solos marginais

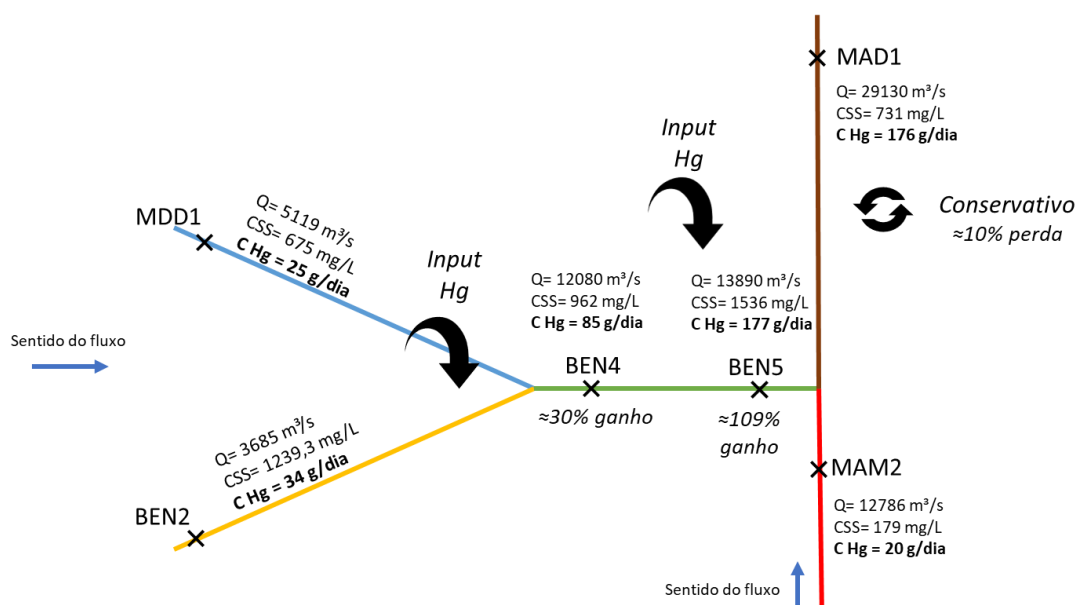


Figura 14: Esquema representativo da carga de Hg transportado pelos rios no período de março/2022 e um balanço de massa simplificado. Q=vazão; CSS=concentração de sólidos suspensos; C Hg = carga de Hg transportado.

É válido ressaltar, que as concentrações do Hg e dos outros elementos é relativamente constante entre os pontos BEN4 e BEN5 apesar do aumento da carga, o que pode indicar que a fonte desses elementos permanece a mesma. Então, além da influência antrópica, deve-se considerar também a possibilidade de existirem fontes de Hg potencialmente natural nos solos da Amazônia. Horbe et al. (2019) encontraram uma concentração média de 99 ng g^{-1} em oxissolos (ou *ferralsols*) e 217 ng g^{-1} em crostas lateríticas, indicando que o intemperismo desses solos/rochas pode agir como fonte de metais como o Hg. Grimaldi et al. (2008) encontraram de 300 a 800 ng g^{-1} de Hg em oxissolos (*ferralsols*), e 30 – 300 ng g^{-1} em ultissolos (*acrisols*) em regiões distantes de áreas de garimpo.

4.2.3 Associações químicas e mineralógicas

Para entender a relação do Hg com os demais elementos (Na, Ca, Mg, K, Al, P, Ti, S, Mn, Fe, Th e ETR) presentes na fração fina foi feita a análise de componentes principais. As variáveis foram selecionadas de acordo com potenciais fases portadoras de Hg (óxidos de Fe, Al e argilominerais) e considerando assembleia mineralógica das amostras (minerais primários resistentes, filossilicatos, óxidos).

Para as amostras de sedimento, dois fatores (ou componentes principais) foram capazes de explicar 82% da variância desses elementos (figura 15a).

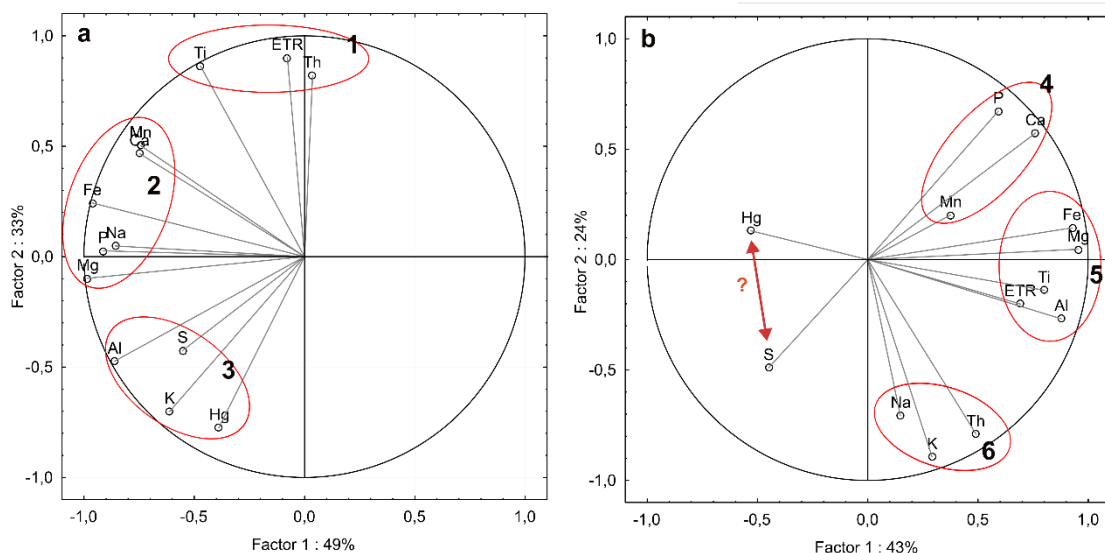


Figura 15: Distribuição das variáveis dentro da análise de principais componentes para as amostras de a) sedimento e b) material particulado suspenso (MPS).

Foram identificados cinco principais agrupamentos nesse conjunto de amostras. O grupo 1 contém Ti, Th e ETR, onde juntos indicam a presença de minerais primários. Durante o tratamento estatístico pode-se observar que as amostra de centro influenciaram diretamente o agrupamento de elementos vistos em 1. O grupo 2 (Fe, P, Mg, Na, Ca e Mn) e 3 (Al, S, K e Hg) parecem interagir entre si, e representam potencialmente óxidos e hidróxidos de Fe, e filossilicatos aluminosos secundários/neoformados (e.g., caulinita, esmectita, clorita, gibbsita, goethita).

A PCA evidenciou uma boa associação do Hg com Al, K e S nos sedimentos. Considerando os minerais identificados, esses elementos são característicos de hidróxidos de Al (gibbsita) e filossilicatos (caulinita, esmectita). Estes minerais apresentam maior capacidade de adsorção (CTC), portanto, sugere-se que pode haver Hg em concentração significativa adsorvido nestes minerais. Os argilominerais, principalmente os que possuem alta capacidade de troca catiônica (CTC), tais como a esmectita (filossilicato 2:1), além de óxihidroxidos de Al são conhecidos como potenciais sequestradores do Hg por possuírem os sítios específicos para a adsorção química (Soares et al. 2015).

Além disso, pode-se observar a proximidade do Hg com o enxofre (S) nas duas PCAs, isso pode ser relacionado ao sulfeto de Hg (HgS), comum em sistema hidrotermal. Porém esses minerais são facilmente alterados em ambiente oxidante. Uma segunda hipótese é a presença de matéria orgânica, a qual tem em torno de 0,1% de S. Além disso, o enxofre faz parte de um dos grupos funcionais (e.g., thiol) da matéria orgânica que se ligam fortemente ao Hg por complexação (Randall e Chattopadhyay 2013, Skyllberg 2010, Xia et al. 1999). Apesar de ainda não termos análises de carbono orgânico total (aguardando resultados), a presença de S levemente associado ao Hg nessas PCAs pode dar pistas dessa associação.

Já a PCA das amostras de material particulado suspenso (figura 15b) mostrou um padrão diferente do sedimento. Dois fatores foram capazes de explicar 67% da variância desses elementos. Os ETR e o Ti, que antes estavam associados a uma assembleia de minerais primários, nesta estão junto do Al, Fe e Mg (grupo 5). Este resultado sugere que esses elementos ocorrem principalmente associados aos filossilicatos, tais como a caulinita, illita ou muscovita, como observado na análise mineralógica (tabela 4). Tal associação é descrita na literatura e em perfis de intemperismo de granitos em ambientes tropicais

(Kanazawa e Kamitani 2006), onde são adsorvidos em argilominerais (ou seja, filossilicatos de granulometria argila) neoformados (Faria Júnior et al. 2018). Neste caso, por serem sedimentos em suspensão de granulometria essencialmente fina ($D_{90} < 63 \mu\text{m}$; silte+argila) e de baixa densidade devido a sua característica de transporte, não é esperado encontrar minerais densos.

O Hg tem concentração relativamente homogênea no conjunto de dados de MPS, por isso seu vetor não é tão expressivo, além disso, ele está agrupado com as demais como visto nos sedimentos, exceto pelo discreto agrupamento com o S. Ao considerar que as matrizes sólidas são essencialmente compostas por minerais, a distribuição de variáveis deve seguir um padrão mineralógico. O isolamento do Hg nessa análise pode indicar que ele não varia de acordo com a distribuição mineralógica no MPS, e sim com outros parâmetros, como por exemplo matéria orgânica, como explicado em parágrafo anterior. Entretanto, surpreende-se que o Hg esteja completamente oposto ao Al e ao Fe, elementos constituintes de importantes fases portadoras.

A normalização da composição dos sedimentos e MPS pelo Th mostra de maneira mais nítida a relação do Al com o Hg (figura 16). O Th foi escolhido como elemento normalizador pois é considerado pouco móvel em solos tropicais (Braun et al. 1998) e é um dos elementos mais utilizados para normalização geoquímica (Kobayashi et al. 2023).

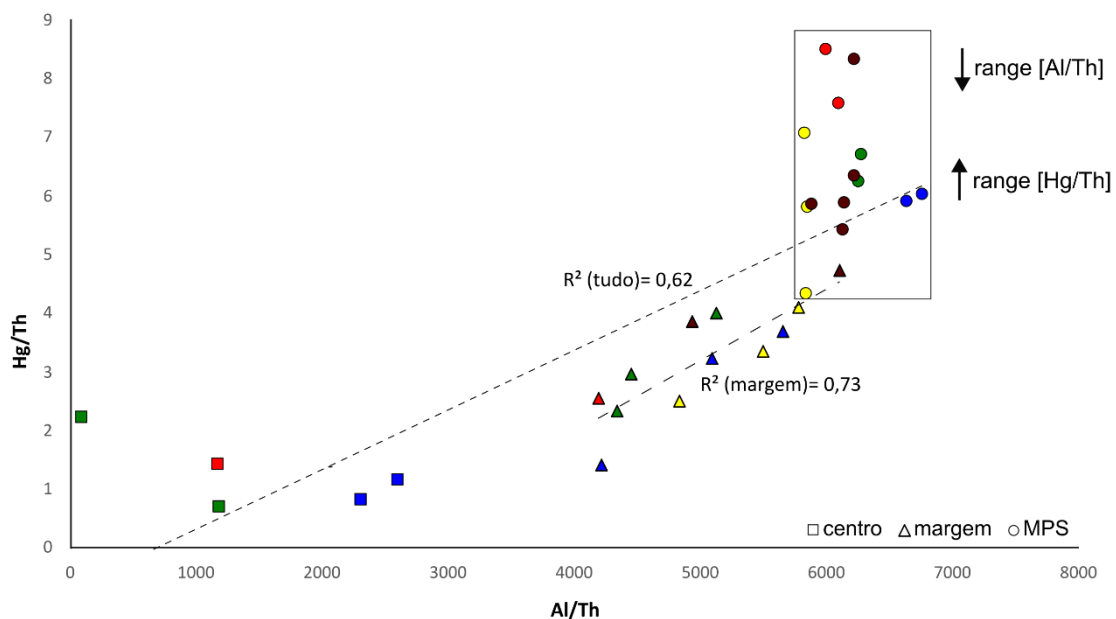


Figura 16: Diagrama Hg x Al normalizado pelo Th para amostras de sedimento de centro, margem e material particulado suspenso (MPS)

Na figura 16, pode-se ver que os três tipos de matriz não apresentam o mesmo padrão. Uma boa correlação ($r^2=0,72$) é observada considerando apenas a fração fina das amostras de margem. Entretanto, ao considerar todas as matrizes juntas, observa-se que há uma tendência positiva ($r^2=0,62$) que relaciona ao mesmo tempo granulometria (D_{90} centro > margem > MPS), Hg e Al. As amostras de MPS não possuem correlação entre Hg e Al, entretanto elas têm as maiores concentrações de Hg do conjunto de dados. Este resultado pode se explicar pelo fato que a razão Al/Th permaneça relativamente constante no MPS. Além disso, a concentração de Al nos MPS é mais alta. Este resultado sugere o Hg está associado majoritariamente à outras fases portadoras no MPS, tais como matéria orgânica.

Os minerais mais importantes com Al presentes nas amostras das 3 matriz são a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), esmectica ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), sendo a caulinita dominante. Embora o argilomineral predominante nos solos tropicais seja a caulinita, que tem baixa capacidade de troca catiônica, ela pode se tornar mais ativa no sequestro de Hg na presença ácidos húmicos (Arias et al. 2004; Grimaldi et al. 2008), o que pode explicar a boa correlação encontrada entre o Hg e Al na fração fina do sedimento de margem.

Após a normalização dos resultados de composição químicas dos sedimentos e MPS foi possível observar que o Hg está associado a diferentes fases portadoras a depender do tipo de matriz sólida, e que as fases portadoras podem ser diferentes e/ou ter proporções distintas em cada uma das matrizes.

4.3 Estudo de caso: draga garimpeira e avaliação de risco do rejeito

4.3.1 Amostras da draga de garimpo

As amostras coletadas na draga de garimpo estão divididas em três grupos: draga, rejeito e cadinho. As concentrações de Hg total estão expostas na tabela 7.

A amostra “SED-Draga” (figura 8a) representa o material dragado do leito do rio (figura 22, seta nº1), antes da passagem pelas esteiras (representada pelo plano inclinado na figura 22), ou seja, é a amostra natural desse conjunto de dados. Essa amostra foi dividida

em 4 compartimentos (SED-Draga-a; SED-Draga-b; SED-Draga-c; SED-Draga-d) pois ela é visualmente muito heterogênea (figura 7a). Os compartimentos sólidos apresentam concentração de 29 a 130 ng g⁻¹, enquanto o compartimento dissolvido é abaixo do limite de detecção no dissolvido, o que é similar às concentrações encontradas nas demais amostras naturais coletadas nos rios.

A amostra “rejeito” (figura 7b) corresponde a material separado nos ‘tapetes’ a partir dos sedimentos, que passou por processo de mistura com mercúrio para amalgamação do ouro (figura 22, processo 3). Desta forma, a amostra “rejeito” é composta por um concentrado de minerais pesados que teve contato com o Hg. O material tem um teor mais elevado de Hg (148,21 x 10³ ng g⁻¹) na fração fina (<63µm) em relação a amostra *bulk* (72,4 x 10³ ng g⁻¹), o que mostra que o Hg está preferencialmente concentrado na fração fina.

Por fim, a amostra “cadinho” (figura 7c) representa a água residual (compartimento dissolvido e sólido) após a recuperação do Hg liberado na queima da amálgama na retorta (figura 22, processo 4). O material sólido recuperado é extremamente contaminado ([Hg] = 1447,35 x 10³ ng g⁻¹) e o dissolvido também (40823,01 ng l⁻¹ - equivalente a 40,82 ppb). A nível de comparação, as amostras do compartimento dissolvido do rio Madeira têm concentrações de 1 – 10 ng l⁻¹ de acordo com a literatura citada no item 4.2.1, e na legislação brasileira para águas superficiais (CONAMA 357) o limite seguro é de 200 ng l⁻¹. A alta concentração de Hg no compartimento dissolvido mostra que há um fracionamento e parte do Hg recuperado da amálgama é ionizado, e/ou está no compartimento coloidal. Vale ressaltar que esta água é também diretamente descartada no rio sem nenhum tratamento prévio. Além disso, essa concentração leva a considerar os altos riscos para os trabalhadores da balsa (os quais não usam nenhum EPI) e para o meio ambiente.

Tabela 7: Concentração de Hg nas amostras de água (dissolvido e material particulado suspenso (MPS)), sedimento e rejeito coletados na draga de garimpo.

	média [Hg] ng g ⁻¹
SED-Draga-d - dissolvido	<LD
SED-Draga-c – MPS	129,96
SED-Draga b (<63µm)	34,85
SED-Draga a (<63µm)	28,85
Rejeito (<63 µm) - análise em dez22	148,21 x 10 ³
Rejeito (<63 µm) - análise em jan22	100,01 x 10 ³
Rejeito (bulk) -análise em jan22	72,41 x 10 ³
Cadinho – particulado	1447,35 x 10 ³
Cadinho – dissolvido	40823,01 ng l ⁻¹

A figura 17 ilustra, de forma simplificada, o procedimento de extração de ouro e rota do Hg dentro de uma draga de garimpo, utilizando como exemplo o processo observado em campo.

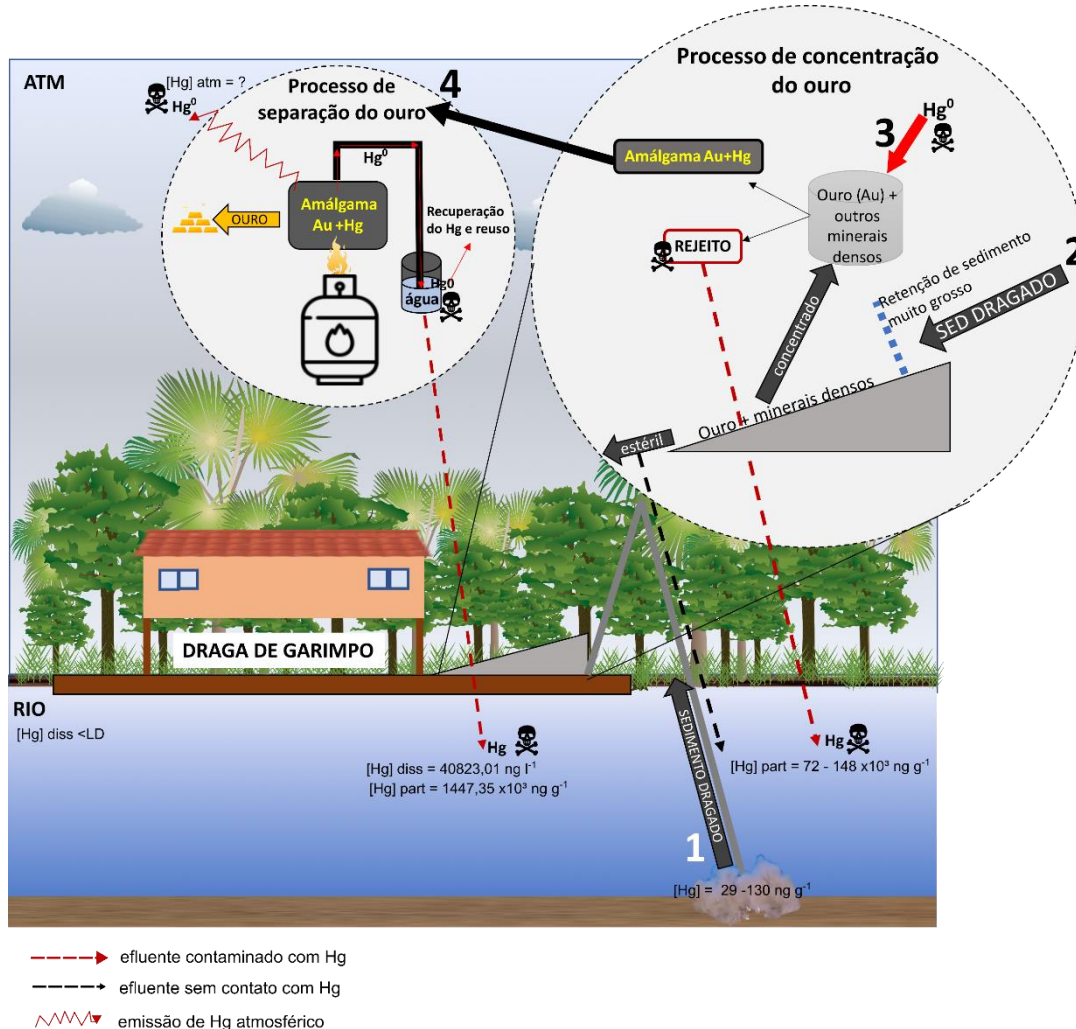


Figura 17: Esquema de funcionamento da draga de garimpo com as concentrações de Hg obtidas nesses processos. 1=dragagem do sedimento de fundo e transporte para a esteira; 2=separação física do ouro. Retenção do material grosseiro, seguida de retenção dos minerais pesados (incluindo o ouro) nas esteiras de carpete e eliminação do estéril (minerais leves); 3= separação “química” do ouro a partir do concentrado obtido em “2”, com adição de Hg líquido para formação de amálgama de ouro+Hg; 4=queima da amálgama volatilização do Hg e recuperação do ouro; o Hg também é recuperado pelo uso da retorta com condensação em água.

4.3.2 Características mineralógicas e químicas do rejeito

Como esperado, a assembleia mineralógica da fração fina do rejeito é constituída principalmente de zircão, rutilo, quartzo, magnetita, ilmenita, hematita, goethita, turmalina, cromita, pirita, granada e monazita.

Sua composição química foi representada juntos à composição dos sedimentos e materiais em suspensão para efeito comparativo (figuras 18 e 19). A amostra de rejeito é extremamente enriquecida em Hg comparativamente à UCC, e bem elevada em Th, Cd, TiO_2 , As, Sb, FeO, MnO, Pb e Zn. Há empobrecimento em CaO, Na_2O , MgO, Sr., K_2O Al_2O_3 , Rb e S. A composição química, rica em elementos pesados, reflete a assembleia mineralógica. A composição química de ETR tem enriquecimento expressivo nos ETR como um todo, apresentando uma depleção em Eu comparativamente aos demais. Surpreendentemente, a composição química (maiores, traços e ETR) tem bastante semelhança com a amostra SED-BEN4-c.

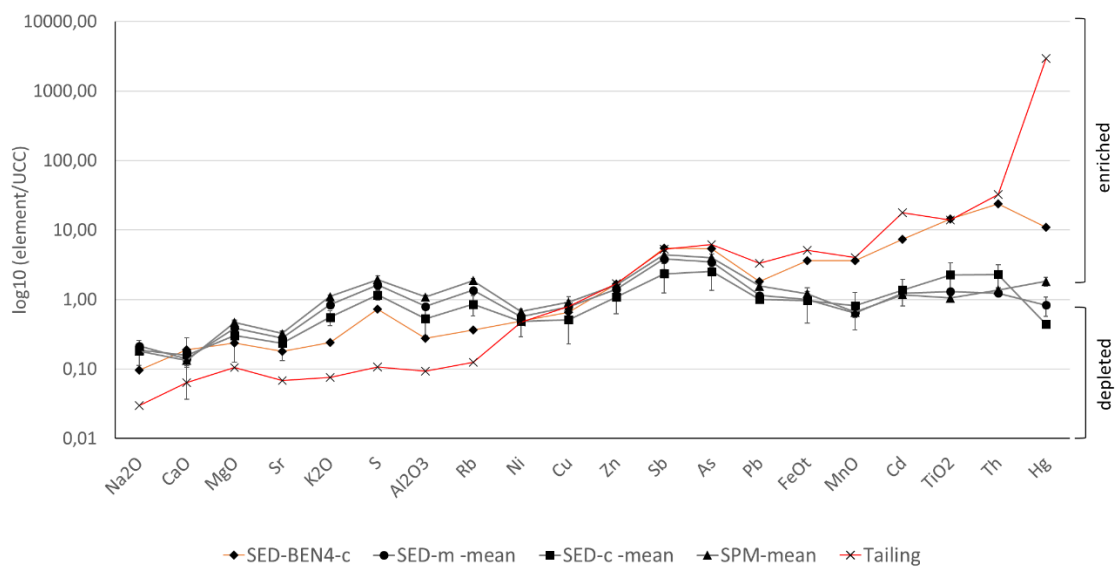


Figura 18: Diagrama composicional das amostras de sedimento rios e do rejeito.

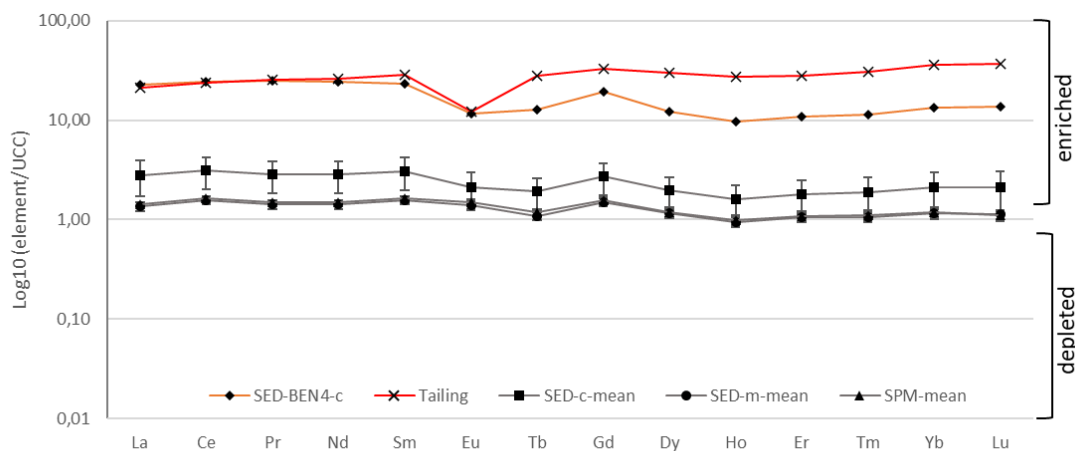


Figura 19: Diagrama composicional de ETR normalizado para concentrações da UCC.

A análise de componentes principais para as amostras de sedimento e rejeito foi feita com as mesmas variáveis, além de Pb. Dois fatores explicam 83% da variância desses elementos. A distribuição das variáveis (figura 20a) gerou dois grandes grupos: 1 (Fe, Mn, ETR, Ti, P, Th, Pb e Hg) e 2 (Ca, Mg, Na, S, Al e K). O grupo 1 é influenciado principalmente pelas amostras REJEITO e SED-BEN4-c (figura 20b) e está associado à presença de minerais primários e densos (como visto na mineralogia da amostra rejeito), além da alta concentração de Hg. O grupo G inclui as demais amostras de sedimento e as frações da amostra “sed-draga” (figura 8a; figura 22 - seta 1), confirmando que ela tem características composicionais similares às demais amostras naturais.

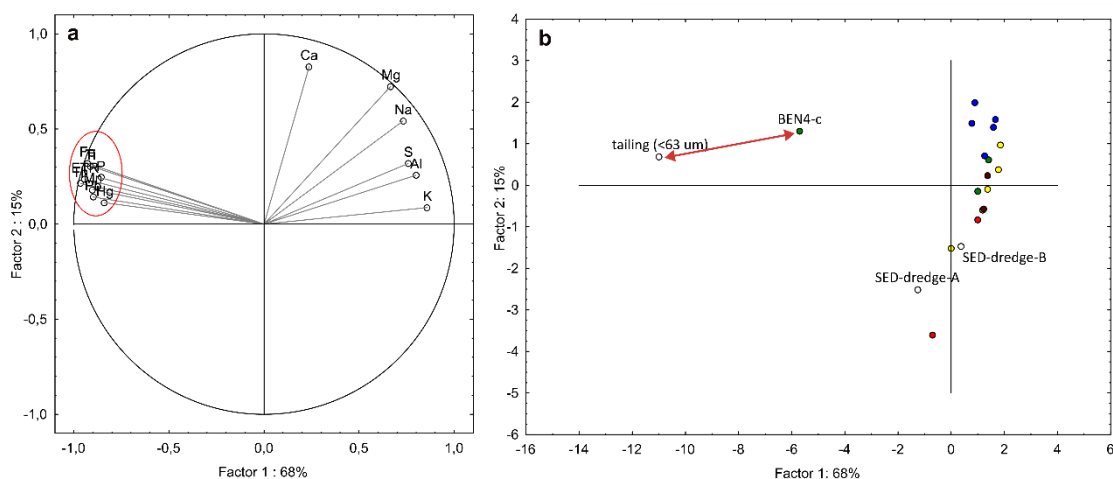


Figura 20: Análise de componentes principais dos sedimentos incluindo a amostra de rejeito. (a) diagrama das variáveis (elementos); (b) diagrama dos casos (pontos de coleta).

O grupo F relacionado com as amostras REJEITO e SED-BEN4-c, levanta a hipótese de que o alto teor de Hg da amostra SED-BEN4-c seja relacionado a garimpo/MAPE de ouro no rio Beni. Não era esperado nesta amostra, rica em minerais pesados, uma concentração tão alta de Hg. Após encontrar alta concentração de Hg na amostra de rejeito da balsa, a qual tem uma composição química e mineralógica parecida com amostra SED-BEN4-c, podemos sugerir a seguinte hipótese. Os minerais pesados, mais resistente ao intemperismo, são naturalmente presente nos sedimentos. Ao longo do seu transporte nos rios, parte desses minerais devem entrar no ciclo antrópico das dragas e balsas de MAPE, onde eles são contaminados por Hg. Esses minerais não apresentam alta superfície específica, nem capacidade de adsorver metais, tais como argilominerais e óxidos, mas devem apresentar fraturas onde podem se acumular o Hg elementar. Também deve-se considerar a capacidade do Hg formar amálgamas com outros metais além do ouro (Sharma et al. 2013, Herrera et al. 2009, Deiseroth 1997), que também estão presentes

em concentrações relevantes nesses minerais (e.g. Sn, Pb, Ag, Cu, Zn, As). O Hg associado a esses minerais deve, ao longo do transporte, ser liberado e se associar a demais materiais transportados pelos rios, mas parte continua concentrado nesta fração. O trecho do rio Beni em que essa amostra foi coletada tem corredeiras (pequenas cachoeiras) que podem atuar concentrando os minerais pesados por seleção granulométrica e por densidade, tornando-a um *hotspot* de contaminação de Hg. Como sugerido nas figuras 18 e 19, amostra rejeito e SED-BEN4-c são enriquecidas e empobrecidas nos mesmos elementos, mas em intensidades diferentes devido provavelmente à “diluição” do rejeito pelo sedimento do rio.

4.3.3 Extração Sequencial (SEP) do Hg

Foram realizados dois experimentos de SEP com o protocolo de Bloom et al. (2003) modificado (item 4.3.2.5) com dois preparos de amostra distintos: no rejeito peneirado (<63 μ m) e não macerado (E1) e rejeito peneirado e macerado (E2).

4.3.3.1 Experimento 1 (E1): rejeito < 63 μ m não macerado

O experimento 1 visou obter a partição sólida do Hg na fração fina do rejeito, sem a maceração, para manter o mais próximo possível das condições encontradas no rio.

O experimento foi realizado em triplicata e os resultados obtidos estão na tabela 8. Cerca de 25% ($\approx 37 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$) do Hg saiu na F1, considerada como a fração mais lábil, e 8% ($\approx 12 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$) na F2. A F3 apresentou uma expressiva variabilidade analítica que resultou em concentrações de Hg extremamente diferentes entre as replicatas (58,1 – 290,4 $\times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$), com um desvio padrão relativo de 118%. A F3 em teoria representa o Hg residual mais fortemente ligado na matriz. A média das replicatas apresentou uma excelente recuperação na SEP com 102%, mas vale ressaltar o desvio padrão elevado do procedimento, especialmente na extração da F3. A grande variação na F3 pode ser relacionada à heterogeneidade da amostra, visto que o rejeito é constituído majoritariamente de minerais pesados com alta concentração de metais que também podem formar amálgamas com o Hg líquido (Sharma et al. 2013, Herrera et al. 2009, Deiseroth 1997), além do Hg poder incrustar em microfraturas, gerando anomalias dentro de uma mesma amostra. A heterogeneidade pode ser vista na replicata R1, onde só a F3

concentrou $240,8 \times 10^3 \text{ ng g}^{-1}$ de Hg, quase o dobro da quantidade de Hg total quantificada na amostra. Neste contexto, esta suposta heterogeneidade dificulta o uso do SEP.

Tabela 8: resultados da SEP realizada no E1 com os resultados sem tratamento estatístico na F3. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações insatisfatórias. Valores em verde representam desvio padrão relativo e recuperações satisfatórias.

	F1 ng g^{-1}	F2 ng g^{-1}	F3 ng g^{-1}	HgT ng g^{-1}	ΣF ng g^{-1}	REC %
R1	$37,7 \times 10^3$	$11,8 \times 10^3$	$240,8 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$290,4 \times 10^3$	195,9
R2	$35,5 \times 10^3$	$13,0 \times 10^3$	$57,1 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$105,5 \times 10^3$	71,2
R3	$36,5 \times 10^3$	$10,9 \times 10^3$	$10,7 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$58,1 \times 10^3$	39,2
Média	$36,6 \times 10^3$	$11,9 \times 10^3$	$102,9 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$151,3 \times 10^3$	102,1
SD	1,1	1,1	121,7			
RSD%	3,1	8,8	118,3			

Para diminuir a influência da suposta heterogeneidade da amostra utilizou-se o teste T para eliminar as replicatas analíticas discrepantes. O resultado com o tratamento estatístico está expresso na tabela 9.

Tabela 9: resultados da SEP realizada no E1 com os resultados com remoção dos valores discrepantes obtidos nas diferentes replicatas analíticas da F3 via teste T. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações insatisfatórias, enquanto valores em verde são satisfatórios.

	F1 ng g^{-1}	F2 ng g^{-1}	F3* ng g^{-1}	HgT ng g^{-1}	ΣF^* ng g^{-1}	REC* %
R1	$37,7 \times 10^3$	$11,8 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$52,4 \times 10^3$	35,3
R2	$35,5 \times 10^3$	$13,0 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$51,6 \times 10^3$	34,8
R3	$36,5 \times 10^3$	$10,9 \times 10^3$	$2,3 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$49,7 \times 10^3$	33,5
Média	$36,6 \times 10^3$	$11,9 \times 10^3$	$2,8 \times 10^3$	$148,2 \times 10^3$	$51,2 \times 10^3$	34,6
SD	1,1	1,1	0,4			
RSD%	3,1	8,8	15,3			

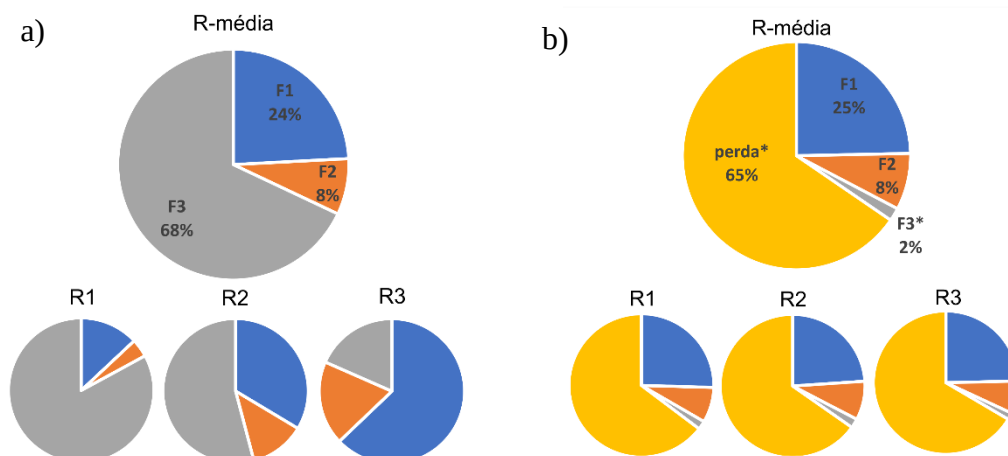


Figura 21: (a) Distribuição percentual dos resultados exibidos na tabela 8. (b) Distribuição percentual dos resultados exibidos na tabela 9. A distribuição das frações 100% a concentração de Hg total da amostra quantificada em data próxima à extração. A fração “perda” representa o que faltou para ter 100% de recuperação

Com este procedimento estatístico, as porcentagens da F1 e F2 mantiveram-se constantes, as repetições apresentam baixo desvio padrão e a F3 diminuiu consideravelmente (68% para 2%) (figura 21). No entanto, a recuperação da SEP caiu para 34,6%. A baixa recuperação pode ser vista graficamente com a perda no gráfico da figura 26b. O grande valor de perda após o tratamento estatístico evidencia a heterogeneidade intrínseca da amostra.

Para solucionar as inconsistências encontradas nesse experimento, foi realizado um novo experimento (E2) com a amostra previamente macerada.

4.3.3.2 Experimento 2 (E2): rejeito < 63 μ m macerado

Neste experimento, a amostra de rejeito peneirada e macerada passou pelo SEP. Cerca de 27% ($\approx 26500 \text{ ng g}^{-1}$) do Hg saiu na F1, 21% ($\approx 21000 \text{ ng g}^{-1}$) na F2 e 42% ($\approx 41900 \text{ ng g}^{-1}$) na F3 (figura 22).

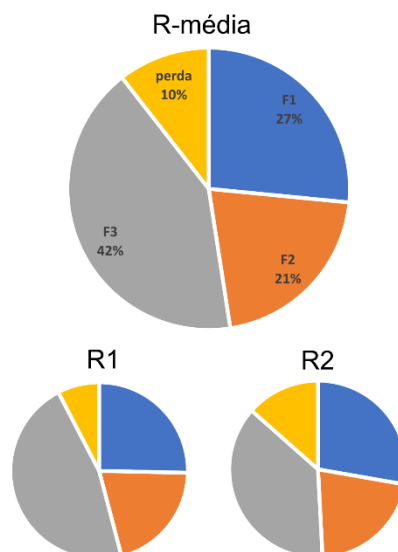


Figura 22: Distribuição percentual das frações obtidas na extração nas duas condições de análise

Nessa condição os problemas anteriores relacionados à heterogeneidade das amostras durante a SEP foram solucionados. Pode-se observar na tabela 10 a baixa variabilidade na concentração de Hg (baixo desvio padrão relativo), o que indica que a maior parte dos *hotspots* de Hg internos a amostra foram uniformizados após a maceração.

Tabela 10: resultados da SEP realizada no E2. Valores em vermelho representam desvio padrão relativo entre as alíquotas e recuperações satisfatórias.

	F1 ng g ⁻¹	F2 ng g ⁻¹	F3 ng g ⁻¹	Hg T ng g ⁻¹	ΣF ng g ⁻¹	REC %	Perda ng g ⁻¹
R1	25,3 x 10 ³	20,6 x 10 ³	46,5 x 10 ³	100,01 x 10 ³	92,4 x 10 ³	92,4	7,6 x 10 ³
R2	27,7 x 10 ³	21,4 x 10 ³	37,4 x 10 ³		86,5 x 10 ³	86,5	13,5 x 10 ³
média	26,5 x 10 ³	21,0 x 10 ³	41,9 x 10 ³		89,5 x 10 ³	89,5	10,5 x 10 ³
SD	1,7	0,6	6,4				
RSD %	6,4	2,9	15,4				

A recuperação (tabela 10) relativa à concentração de Hg total quantificada em TDAAS na semana da análise também superou em muito às obtidas no E1 (todas acima de 80%), podendo considerar que o procedimento de extração sequencial é válido nessas condições.

4.3.3.3 Considerações sobre o SEP

A F1 é a fração mais homogênea em ambos experimentos e representa o Hg mais lábil. Cerca de 26% do Hg total está nessa fração. Aparentemente a F1 não é afetada pela heterogeneidade da amostra e isso se relaciona com fato de esse Hg estar menos retido na amostra. Desconsiderando a perda atmosférica, cerca de 74% Hg tende a ser pouco lábil nas condições físico-químicas do rio Madeira. Entretanto, essa porcentagem pode mudar

a partir do momento em que o rejeito é descartado no rio e interage com os fatores físicos e hidrodinâmicos, que não foram considerados nessa análise. Logo, essa alta porcentagem de Hg pouco lábil não torna o uso de Hg no garimpo mais aceitável.

Os resultados mostram que as frações F2 e F3, que representam o Hg pouco ou não lábil, são altamente dependentes da homogeneização prévia da amostra. A porcentagem elevada de Hg na fração residual (F3), nos dois tipos de protocolo SEP, pode se explicar por uma provável superestimação desta fração devido a não completa extração do Hg associados aos óxidos nas frações anteriores.

O procedimento de extração sequencial modificado neste estudo teve como objetivo simplificar a quantidade de compartimentos analisados, mas ainda são necessários mais estudos para melhorar o desempenho da partição sólida do Hg por esse método. Deverão ser consideradas as características do rejeito obtido nessa região (i.e., assembleia mineralógica de minerais densos; granulometria; morfologia dos grãos), além de realizar análises mais detalhadas para entender como o Hg fica retido nos minerais. O Hg extraído na F3 pode estar retido de diversas formas, tais como: penetração em fraturas, formação de amálgamas com outros elementos; transformação para formas mais estáveis quimicamente (HgS; β -HgS; selenetos, etc) durante as etapas de extração; Hg na estrutura cristalina (geogênico).

4.3.4 Índices de poluição e saúde

A amostra de rejeito enquanto armazenada dentro da draga de garimpo tem um fator de enriquecimento extremamente severo para Hg (91,27), quando comparado com a concentração média da crosta continental superior (UCC; 50 ng g⁻¹). O índice de geoacumulação indicou uma poluição extremamente severa (10,95) por Hg na amostra.

O índice de avaliação de perigo a saúde humana conta com três rotas de exposição: ingestão, inalação e contato dermal. Índices de perigo (*hazard index* – HI) maiores ou iguais a 1 já indicam que a população exposta está em risco (Liu et al. 2013; Souza et al. 2017). O rejeito apresentou um HI de 8,09 para adultos e 15,64 para crianças, o que é extremamente elevado e põe em risco as pessoas que trabalham diretamente na draga.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir desse estudo, é possível concluir:

- i. O conjunto de amostras sólidas (margem, centro e material particulado suspenso (MPS)) não se diferenciam pela composição química e mineralógica entre os diferentes rios amostrados. Entretanto, há uma expressiva variação na composição química da fração fina ($<63\mu\text{m}$) entre os compartimentos analisados (i.e. margem, centro e MPS). O MPS é composto principalmente por filossilicatos e é enriquecido em Hg comparado aos demais. A fração fina do sedimento de margem é majoritariamente composta de filossilicatos/oxi-hidróxidos de Fe e Al, enquanto o sedimento de centro é enriquecido em um conjunto de elementos característico de minerais primários (e.g., U, Th, Y, TiO_2) e empobrecido em Hg. Por isso não é possível tratá-las com um único compartimento de sedimentos finos.
- ii. A composição química da água permitiu diferenciá-las em dois grandes grupos: águas de tendência mais alcalina e mineralizadas, e águas pouco mineralizadas. A assinatura isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água permitiu identificar a proveniência, que consequentemente está relacionada com a geologia/idade dos terrenos drenados por esses rios, onde assinaturas mais radiogênicas foram encontradas onde há predomínio de rochas do Escudo do Brasil Central, e assinaturas menos radiogênicas em rios com contribuição de rochas mais jovens presentes nos compartimentos Andinos.
- iii. Não foi encontrada relação entre a composição do dissolvido e o Hg dissolvido e particulado. Todas as amostras naturais apresentaram Hg dissolvido abaixo do limite de detecção do método, mesmo em rios com grande atividade de garimpo a montante. A alta vazão e a grande carga de sedimentos transportados pelos rios podem explicar a baixa relevância do compartimento dissolvido, em termos de teor de Hg, em relação ao compartimento sólido. Da mesma forma, não foi encontrada diferenças significativas de concentração de Hg particulado entre os diferentes rios estudados da bacia alto Madeira.
- iv. A concentração de Hg total tem a seguinte tendência: $\text{MPS} \gg \text{margem} \gg \text{centro}$, com um fator de aproximadamente 2x entre eles. A fase portadora de Hg nos sedimentos de margem é principalmente filossilicatos aluminosos e óxidos e hidróxidos de Fe e Al com base na forte correlação com Al e agrupamento observado na análise de principais componentes. No material em suspensão o Hg não parece ser tão associado

a fases minerais, podendo estar ligado a grupos funcionais de enxofre (S) da matéria orgânica, entretanto é necessário quantificar e caracterizar a matéria orgânica presente nessas amostras para fortalecer essa hipótese. Além da análise de principais componentes, que indicou essa possível associação, existe também o fato de a coleta ter sido feita no final da cheia, onde há mais erosão e lixiviação dos solos da bacia, cujo destino desse material na maioria das vezes são os rios. Os solos podem ser acumuladores (deposição atmosférica) e fontes de Hg no ambiente (naturais e antrópicas diretas e indiretas), a depender do contexto. O Hg presente nos solos pode ser adsorvido nos argilominerais ou complexado pela matéria orgânica. Dentre esses, o Hg se liga mais fortemente a matéria orgânica (Skylberg 2010), que é mais leve e mais facilmente transportada durante a erosão e consequente transporte na coluna d'água.

- v. Foi observado um aumento de cerca de 1,9 vezes na carga de Hg, Fe, Al, Th, S e ETR, transportado entre os pontos de coleta BEN4 e BEN5, que são geograficamente muito próximos entre si. Esse padrão de incremento se deve principalmente ao aumento na carga de sedimento em suspensão (932 mg l^{-1} para 1536 mg l^{-1}). Esse aumento na carga transportada em geral pode ser devido a fatores antrópicos e/ou naturais, como ressuspensão de sedimentos pela dinâmica natural do rio e/ou pela dragagem do leito do rio, input de sedimentos remobilizados pela erosão dos solos marginais, entre outros.
- vi. O caso da draga de garimpo estudada exemplifica o processo de uso do Hg nesse tipo de MAPE. Os rejeitos (pós amalgama “rejeito” e pós recuperação do Hg via retorta (“cadinho”)) contém de 100 a $1447 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ na fração sólida e $40823,01 \text{ ng l}^{-1}$ na fração dissolvida, e são descartados no rio sem nenhum tratamento prévio. Devido à grande vazão e à expressiva quantidade de sedimentos transportados pelo rio Madeira, a contaminação muita das vezes não é percebida claramente pois há muita diluição durante o transporte. Entretanto, ela não deve ser negligenciada, visto o potencial risco associado. A amostra do rejeito pós-amalgama (“rejeito”) tem um fator de enriquecimento em Hg classificado como extremamente severo, o mesmo se aplica para o índice de geoacumulação. O índice que avalia o risco à saúde humana mostrou-se extremamente elevado para adultos e crianças para as três rotas de exposição consideradas (inalação, ingestão e contato dermal), o que o torna muito perigoso para quem está em contato direto com ele ainda na draga. Além disso, a

avaliação da disponibilidade ambiental do Hg via SEP indica que cerca de 26% do Hg presente no rejeito está numa fração mais lábil, portanto mais facilmente disponível ambientalmente. Apesar de promissor, as SEP para Hg ainda requerem melhorias e adaptações para a matriz utilizada. Até o momento, não há na literatura nenhum procedimento completamente validado para amostras de sedimentos amazônicos nem para rejeito de garimpo.

- vii. Uma única amostra de sedimento, SED-BEN4-c, tem concentração de Hg (574,8 ng g⁻¹) e composição química anômalas que não se encaixam em nenhum dos compartimentos naturais citados no item (c). Essa amostra apresenta características químicas e mineralógicas muito distintas das demais amostras naturais. Seu enriquecimento em minerais magnéticos, ETR, Hg, FeO e MnO, a torna muito similar ao rejeito. Isso é visto mais claramente no agrupamento do rejeito com essa amostra na análise de principais componentes, que leva em consideração vários elementos e todas as amostras de sedimento. Tais fatos nos levam a caracterizar o ponto SED-BEN4-c como um *hotspot* representativo de contaminação por lançamento de rejeito de garimpo. Nas demais amostras naturais não foi possível observar uma influência direta do garimpo, pois suas concentrações são similares às encontradas em estudos anteriores por outros pesquisadores e também pela ausência de um valor background de Hg.

Por fim, o Hg presente no compartimento abiótico na Amazônia é amplamente estudado há muitos anos, entretanto, ainda é um desafio discernir sua origem e quanto dele está disponível para entrar no sistema biótico e gerar prejuízos à saúde humana e ao ambiente como um todo. Mas independente disso, é imprescindível que haja regulação, limitação e fiscalização de seu uso nas MAPEs, com conscientização dos garimpeiros para a utilização de EPIs adequados e descarte correto dos rejeitos contaminados com Hg.

Este estudo mostrou a alta variação de teores de Hg considerando sedimento de centro, margem e em suspensão dos rios e relacionado a granulometria em geral; (b) indicou um procedimento mais acurado para quantificar o Hg transportado pelo rio (peneiramento, normalização); e (c) mostrou teor elevado de Hg associado aos minerais não conhecidos como fase portadora de Hg em sedimento de rio, os quais foram provavelmente contaminados ao longo do transporte devido a sua “jornada” em balsa de MAPE.

Entender a dinâmica do Hg, sua relação com as fases portadoras e seus mecanismos de transporte, são informações importantes que agregam conhecimento sobre o ciclo do Hg em ambiente com garimpos/MAPE de ouro. Este estudo de mestrado contribui neste entendimento e destacou perspectivas de pesquisas para melhorar as técnicas analíticas e mais especificamente a sensibilidade dos protocolos de extração voltados para a identificação das fases lábeis associadas ao maior risco do Hg. Além disso é preciso adequá-los às amostras de ambientes tropicais com grande potencial de diluição da contaminação, pois a composição da matriz e a concentração de Hg total da amostra são determinantes no sucesso desses protocolos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo-Figueroa, D., Jiménez, B.D., Rodríguez-Sierra, C.J., 2006. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. *Environmental Pollution* 141, 336–342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.037>
- Araújo, P.R.M., Biondi, C.M., do Nascimento, C.W.A., da Silva, F.B.V., Alvarez, A.M., 2019. Bioavailability and sequential extraction of mercury in soils and organisms of a mangrove contaminated by a chlor-alkali plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 183, 109469. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109469>
- Arias, M., Barral, M.T., Da Silva–Carvalho, J., Mejuto, J. C., Rubinos, D., 2004. Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes. *Clay miner.* 39, 35–45. <https://doi.org/10.1180/000985543910118>
- ATSDR, 2022. Toxicological Profile for Mercury. US Department of Health and Human Services, Atlanta.
- Bacon, J.R., Davidson, C.M., 2008. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25–46. <https://doi.org/10.1039/B711896A>
- Bernaus, A., Gaona, X., Esbrí, J.M., Higuera, P., Falkenberg, G., Valiente, M., 2006. Microprobe Techniques for Speciation Analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almadén in Spain. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4090–4095. <https://doi.org/10.1021/es052392l>
- Bloom, N.S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., 2003. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta* 479, 233–248. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7)
- Blum, J.D., Sherman, L.S., Johnson, M.W., 2014. Mercury Isotopes in Earth and Environmental Sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 249–269. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-050212-124107>
- Brasil, 2005. CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília: Ministério do Meio Ambiente.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P., 1998. Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 273–299. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X)
- Capo, R., Stewart, B.W., Chadwick, O.A., 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem process: theory and methods. *Geoderma* 82, 197–225. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00102-X)
- Coelho, M.C.N., Wanderley, L.J., Costa, R.C., 2016. Small Scale Gold Mining In The XXI Century. Examples in the South-West Brazilian Amazon. *Anuário IGEO UFRJ* 39, 5. https://doi.org/10.11137/2016_3_05_14
- Cremers, L., Theije, M. de, 2013. Small-Scale Gold Mining in the Amazon, in: Cremers, L., Kolen, J., Theije, M. de (Eds.), *Small-Scale Gold Mining in the Amazon: The Cases of Bolivia, Brazil, Colombia, Peru, and Suriname*, Cuadernos Del CEDLA. Centre for Latin American Studies and Documentation, Amsterdam, The Netherlands.
- Crespo-Lopez, M.E., Augusto-Oliveira, M., Lopes-Araújo, A., Santos-Sacramento, L., Yuki Takeda, P., Macchi, B. de M., do Nascimento, J.L.M., Maia, C.S.F., Lima, R.R., Arrifano, G.P., 2021. Mercury: What can we learn from the Amazon? *Environment International* 146, 106223. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106223>
- Deiseroth, H.J., 1997. Alkali metal amalgams, a group of unusual alloys. *Progress in Solid State Chemistry* 25, 73–123. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81004-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81004-7)

- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.-L., Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia).
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2010. Measuring Hg Isotopes in Bio-Geo-Environmental Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 34, 79–93. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2009.00040.x>
- Faria Júnior, I.R., Luvizzoto, G.L., Godoy, A.M., 2018. Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para gerar concentrações de elementos terras raras do tipo ion adsorption clay (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil). *Geol. USP. Sér. cient.* 18, 59–74. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v18-140459>
- Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., 2013. Assessment of a sequential extraction method to evaluate mercury mobility and geochemistry in solid environmental samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.07.013>
- Filizola, N., 1999. O Fluxo De Sedimentos Em Suspensão Nos Rios Da Bacia Amazônica Brasileira. Aneel, Brasília.
- Finkelman, R.B., 2003. Mercury in Coal and Mercury emissions from Coal Combustion, in: Gray, J.E. (Ed.), *Geologic Studies of Mercury by the U.S. Geological Survey*. USGS, Virginia.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2014. Geochemistry of Mercury in the Environment, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, pp. 91–129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00904-9>
- Folha de São Paulo, 2022. PF e Ibama fazem operação contra mineração ilegal de ouro e crimes ambientais.
- Franklin, R.L., Bevilacqua, J.E., Favaro, D.I.T., 2012. Organic and total mercury determination in sediments by cold vapor atomic absorption spectrometry: methodology validation and uncertainty measurements. *Quím. Nova* 35, 45–50. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100009>
- Frei, K.M., Frei, R., 2011. The geographic distribution of strontium isotopes in Danish surface waters – A base for provenance studies in archaeology, hydrology and agriculture. *Applied Geochemistry* 26, 326–340. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.12.006>
- Goix, S., Maurice, L., Laffont, L., Rinaldo, R., Lagane, C., Chmeleff, J., Menges, J., Heimbürger, L.-E., Maury-Brachet, R., Sonke, J.E., 2019. Quantifying the impacts of artisanal gold mining on a tropical river system using mercury isotopes. *Chemosphere* 219, 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.036>
- Grimaldi, C., Grimaldi, M., Guedron, S., 2008. Mercury distribution in tropical soil profiles related to origin of mercury and soil processes. *Science of The Total Environment* 401, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.001>
- Guedron, S., Grangeon, S., Lanson, B., Grimaldi, M., 2009. Mercury speciation in a tropical soil association; Consequence of gold mining on Hg distribution in French Guiana. *Geoderma* 153, 331–346. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.017>
- Hacon, S., Barrocas, P.R.G., Vasconcellos, A.C.S. de, Barcellos, C., Wasserman, J.C., Campos, R.C., Ribeiro, C., Azevedo-Carlioni, F.B., 2008. An overview of mercury contamination research in the Amazon basin with an emphasis on Brazil. *Cad. Saúde Pública* 24, 1479–1492. <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2008000700003>
- Horbe, A.M.C., da Costa Lima, C.B., Garnier, J., 2019. Factors driving mercury variability and background values in a tropical region: The case of western Amazonia. *Journal of*

- South American Earth Sciences 95, 102279.
<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102279>
- ISRIC a, 2023. Acrisol [WWW Document]. ISRIC.org. URL
https://www.isric.org/sites/default/files/major_soils_of_the_world/set6/ac/acrisol.pdf
- ISRIC b, 2023. Ferrasol [WWW Document]. ISRIC.org. URL
https://www.isric.org/sites/default/files/major_soils_of_the_world/set6/fr/ferralsol.pdf
- ISRIC c, 2023. Fluvisol [WWW Document]. ISRIC.org. URL
https://www.isric.org/sites/default/files/major_soils_of_the_world/set4/fl/fluvisol.pdf
- ISRIC d, 2023. Cambisol [WWW Document]. ISRIC.org. URL
https://www.isric.org/sites/default/files/major_soils_of_the_world/set5/cm/cambisol.pdf
- IUSS Working Group WRB, 2022. World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, 4th ed. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna.
- Kanazawa, Y., Kamitani, M., 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, 1339–1343.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>
- Khadhar, S., Sdiri, A., Chekirben, A., Azouzi, R., Charef, A., 2020. Integration of sequential extraction, chemical analysis and statistical tools for the availability risk assessment of heavy metals in sludge amended soils. *Environmental Pollution* 263, 114543.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114543>
- Kim, C.S., Bloom, N.S., Rytuba, J.J., Brown, G.E., 2003. Mercury Speciation by X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Sequential Chemical Extractions: A Comparison of Speciation Methods. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5102–5108.
<https://doi.org/10.1021/es0341485>
- Kobayashi, H., Garnier, J., Mulholland, D.S., Quantin, C., Haurine, F., Tonha, M., Joko, C., Olivetti, D., Freydier, R., Seyler, P., Martinez, J.-M., Roig, H.L., 2023. Exploring a new approach for assessing the fate and behavior of the tailings released by the Brumadinho dam collapse (Minas Gerais, Brazil). *Journal of Hazardous Materials* 448, 130828.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130828>
- Kolen, J., Theije, M. de, Mathis, A., 2013. Formalizes Small-Scale Gold Mining in the Brazilian Amazon: An Activity Surrounded by Informality, in: Cremers, L., Kolen, J., Theije, M. de (Eds.), *Small-Scale Gold Mining in the Amazon: The Cases of Bolivia, Brazil, Colombia, Peru, and Suriname*, Cuadernos Del CEDLA. Centre for Latin American Studies and Documentation, Amsterdam, The Netherlands.
- Koppen, W., 1936. Das geographische System der Klimate [The geographic system of climates], in: Geiger, Rudolf (Eds.), *Handbuch Der Klimatologie*. Borntraeger, Berlin.
- Lacerda, L.D., Salomons, W., 1998. Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb? Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-58793-1>
- Latrubesse, E.M., Restrepo, J.D., 2014. Sediment yield along the Andes: continental budget, regional variations, and comparisons with other basins from orogenic mountain belts. *Geomorphology* 216, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.04.007>
- Latrubesse, E.M., Stevaux, J.C., Sinha, R., 2005. Tropical rivers. *Geomorphology* 70, 187–206. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2005.02.005>
- Lean, D., O'Driscoll, N., Rencz, A., 2005. The Biogeochemistry and Fate of Mercury in the Environment, in: Sigel, A., Sigel, H., Sigel, R. (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems, Volume 43 - Biogeochemical Cycles of Elements, Metal Ions in Biological Systems*. CRC Press, pp. 221–238. <https://doi.org/10.1201/9780824751999.ch9>

- Lechler, P., Miller, J.R., Lacerda, L.D., Vinson, D., Bonzongo, J.-C., Lyons, W.B., Warwick, J.J., 2000. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *The Science of The Total Environment* 260, 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00543-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00543-X)
- Li, F., Zhang, J., Jiang, W., Liu, C., Zhang, Z., Zhang, C., Zeng, G., 2017. Spatial health risk assessment and hierarchical risk management for mercury in soils from a typical contaminated site, China. *Environ Geochem Health* 39, 923–934. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9864-7>
- Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N., Feng, X., Jiang, G., 2011. Overview of Mercury in the Environment, in: Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N. (Eds.), *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1002/9781118146644.ch1>
- Lock, K., Janssen, C.R., 2003. Influence of Aging on Metal Availability in Soils, in: Ware, G.W. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, pp. 1–21. https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_1
- Lu, X., Zhang, X., Li, L.Y., Chen, H., 2014. Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China. *Environmental Research* 128, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2013.11.007>
- Lugli, F., Cipriani, A., Bruno, L., Ronchetti, F., Cavazzuti, C., Benazzi, S., 2022. A strontium isoscape of Italy for provenance studies. *Chemical Geology* 587, 120624. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120624>
- Maurice-Bourgoin, L., 2000. Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Science of The Total Environment* 260, 73–86. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00542-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00542-8)
- Molina-Carpio, J., Espinoza, J.C., Vauchel, P., Ronchail, J., Gutierrez Caloir, B., Guyot, J.-L., Noriega, L., 2017. Hydroclimatology of the Upper Madeira River basin: spatio-temporal variability and trends. *Hydrological Sciences Journal* 62, 911–927. <https://doi.org/10.1080/02626667.2016.1267861>
- Moreira, L.J.D., da Silva, E.B., Fontes, M.P.F., Liu, X., Ma, L.Q., 2018. Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environmental Pollution* 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.025>
- Natasha, Shahid, M., Khalid, S., Bibi, I., Bundschuh, J., Khan Niazi, N., Dumat, C., 2020. A critical review of mercury speciation, bioavailability, toxicity and detoxification in soil-plant environment: Ecotoxicology and health risk assessment. *Science of The Total Environment* 711, 134749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134749>
- Négrel, P., 2006. Water–granite interaction: Clues from strontium, neodymium and rare earth elements in soil and waters. *Applied Geochemistry* 21, 1432–1454. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.007>
- Passos, E. de A., Alves, J.C., dos Santos, I.S., Alves, J. do P.H., Garcia, C.A.B., Spinola Costa, A.C., 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal* 96, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.01.018>
- Peel, M.C., Finlayson, B.L., McMahon, T.A., 2007. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*
- Pfeiffer, W.C., Maima, O., Souzaa, C.M.M., de Lacerda, L.D., Silveirac, E.G., n.d. Mercury in the Madeira River ecosystem, Rondônia, Brazil.

- Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrete, J., Díez, S., 2015. Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere* 119, 1289–1295. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.044>
- Poder Judiciário do Estado de Rondônia (TJRO), 2022. Decreto estadual que autorizou garimpagem em rios de RO é inconstitucional, decide Pleno do TJRO [WWW Document]. Poder Judiciário do Estado de Rondônia - Tribunal de Justiça. URL <https://www.tjro.jus.br/noticias/item/16823-decreto-estadual-que-autorizou-garimpagem-no-rio-madeira-e-inconstitucional-decide-pleno-do-tjro>
- Pouilly, M., Point, D., Sondag, F., Henry, M., Santos, R.V., 2014. Geographical Origin of Amazonian Freshwater Fishes Fingerprinted by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratios on Fish Otoliths and Scales. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8980–8987. <https://doi.org/10.1021/es500071w>
- Queiroz, M.M.A., Horbe, A.M.C., Moura, C.A.V., 2011. Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários: Amazonas - Brasil. *Acta Amaz.* 41, 453–464. <https://doi.org/10.1590/S0044-59672011000400003>
- Randall, P.M., Chattopadhyay, S., 2013. Mercury contaminated sediment sites—An evaluation of remedial options. *Environmental Research* 125, 131–149. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2013.01.007>
- Reis, A.T., Coelho, J.P., Rodrigues, S.M., Rocha, R., Davidson, C.M., Duarte, A.C., Pereira, E., 2012. Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments. *Talanta* 99, 363–368. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.065>
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Héral, G., 2005. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth and Planetary Science Letters* 239, 57–78. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.08.007>
- Rondônia, 2021. Decreto Nº25.780 de 29 de janeiro de 2021. Governo do Estado de Rondônia, Porto Velho.
- Rudnick, R.L., Gao, S., n.d. Composition of the Continental Crust, in: *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Rumayor, M., Lopez-Anton, M.A., Díaz-Somoano, M., Maroto-Valer, M.M., Richard, J.-H., Biester, H., Martínez-Tarazona, M.R., 2016. A comparison of devices using thermal desorption for mercury speciation in solids. *Talanta* 150, 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.058>
- Sahuquillo, A., Rauret, G., Bianchi, M., Rehnert, A., Muntau, H., 2003. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Anal Bioanal Chem* 375, 578–583. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1732-x>
- Sakan, S.M., Đorđević, D.S., Manojlović, D.D., Predrag, P.S., 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *Journal of Environmental Management* 90, 3382–3390. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.013>
- Salman, T., Carrillo, F., Soruco, C., 2013. Cooperative Organization and Balsa Mining in Bolivia, in: Cremers, L., Kolen, J., Theije, M. de (Eds.), *Small-Scale Gold Mining in the Amazon: The Cases of Bolivia, Brazil, Colombia, Peru, and Suriname*, Cuadernos Del CEDLA. Centre for Latin American Studies and Documentation, Amsterdam, The Netherlands.
- Santos, H.G. dos, Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.A. de, Lumbreras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A., Araujo Filho, J.C. de, Oliveira, J.B. de, Cunha, T.J.F., 2018. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Embrapa, Brasília.

- Santos, R.V., Sondag, F., Cochonneau, G., Lagane, C., Brunet, P., Hattingh, K., Chaves, J.G.S., 2015. Source area and seasonal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in rivers of the Amazon basin: AMAZON RIVERS SOURCE SEDIMENTS. *Hydrol. Process.* 29, 187–197. <https://doi.org/10.1002/hyp.10131>
- Santos-Sacramento, L., Arrifano, G.P., Lopes-Araújo, A., Augusto-Oliveira, M., Albuquerque-Santos, R., Takeda, P.Y., Souza-Monteiro, J.R., Macchi, B.M., do Nascimento, J.L.M., Lima, R.R., Crespo-Lopez, M.E., 2021. Human neurotoxicity of mercury in the Amazon: A scoping review with insights and critical considerations. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208, 111686. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111686>
- Sharma, N., Thakur, A., Ahluwalia, P.K., 2013. Thermodynamic, surface and transport properties of liquid Hg–Pb and Hg–In amalgams. *Journal of Molecular Liquids* 188, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.10.004>
- Schudel, G., Kaplan, R., Adler Miserendino, R., Veiga, M.M., Velasquez-López, P.C., Guimarães, J.R.D., Bergquist, B.A., 2019. Mercury isotopic signatures of tailings from artisanal and small-scale gold mining (ASGM) in southwestern Ecuador. *Science of The Total Environment* 686, 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.004>
- Shi, J., Liang, L., Jiang, G., Jin, X., 2005. The speciation and bioavailability of mercury in sediments of Haihe River, China. *Environment International* 31, 357–365. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.008>
- Sioli, H. (Ed.), 1984. The Amazon: Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin, *Monographiae Biologicae*. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-6542-3>
- Skyllberg, U., 2010. Mercury Biogeochemistry in Soils and Sediments, in: *Developments in Soil Science*. Elsevier, pp. 379–410. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(10\)34013-X](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(10)34013-X)
- Soares, L.C., Egreja Filho, F.B., Linhares, L.A., Windmoller, C.C., Yoshida, M.I., 2015. Accumulation and oxidation of elemental mercury in tropical soils. *Chemosphere* 134, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.020>
- Souza, J.J.L.L. de, Fontes, M.P.F., Gilkes, R., Costa, L.M. da, Oliveira, T.S. de, 2018. Geochemical Signature of Amazon Tropical Rainforest Soils. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 42. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20170192>
- Tapias Gómez, J., Schobbenhaus, C., Montes Ramiréz, N.E., 2019. Geologic map of South America.
- Teixeira, R.A., Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Ramos, S.J., Dias, Y.N., Lima, M.W. de, de Souza Neto, H.F., Oliveira, E.S. de, Fernandes, A.R., 2021. Artisanal gold mining in the eastern Amazon: Environmental and human health risks of mercury from different mining methods. *Chemosphere* 284, 131220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131220>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tradingview, n.d. Cotação do ouro. TradingView. URL <https://br.tradingview.com/symbols/GOLD/> (accessed 11.12.22).
- UNEP, WHO, 2008. Guidance for Identifying Populations at Risk from Mercury Exposure. United Nations Environment Programme; World Health Organization, Geneva.
- USDA, 1999. Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, 2nd ed, Agriculture handbook / United States Department of Agriculture.

- Vasques, I.C.F., Egreja Filho, F.B., Morais, E.G., Lima, F.R.D., Oliveira, J.R., Pereira, P., Guilherme, L.R.G., Marques, J.J., 2020. Mercury fractionation in tropical soils: A critical point of view. *Chemosphere* 257, 127114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127114>
- Veiga, M.M. da, Silva, A.R.B., Hinton, J.J., 2002. O Garimpo de Ouro na Amazônia: Aspectos Tecnológicos, Ambientais e Sociais., in: Trindade, R. de B.E., Barbosa Filho, O. (Eds.), *Extração de Ouro – Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente*, 11. CETEM/MCT, Rio de Janeiro.
- Veiga, M.M., 1997. *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution in Latin America*. CETEM, Rio de Janeiro.
- Vieira, M., Bernardi, J.V.E., Dórea, J.G., Rocha, B.C.P., Ribeiro, R., Zara, L.F., 2018. Distribution and availability of mercury and methylmercury in different waters from the Rio Madeira Basin, Amazon. *Environmental Pollution* 235, 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.020>
- Viers, J., Roddaz, M., Filizola, N., Guyot, J.-L., Sondag, F., Brunet, P., Zouiten, C., Boucayrand, C., Martin, F., Boaventura, G.R., 2008. Seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 274, 511–523. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.011>
- Wentworth, C.K., 1922. A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology* 30, 377–392. <https://doi.org/10.1086/622910>
- Xia, K., Skjellberg, U.L., Bleam, W.F., Bloom, P.R., Nater, E.A., Helmke, P.A., 1999. X-ray Absorption Spectroscopic Evidence for the Complexation of Hg(II) by Reduced Sulfur in Soil Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 33, 257–261. <https://doi.org/10.1021/es980433q>
- Zahra, A., Hashmi, M.Z., Malik, R.N., Ahmed, Z., 2014. Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of The Total Environment* 470–471, 925–933. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.017>
- Zieliński, M., Dopieralska, J., Belka, Z., Walczak, A., Sienkiewicz, M., Jakubowicz, M., 2018. Strontium isotope identification of water mixing and recharge sources in a river system (Oder River, central Europe): A quantitative approach. *Hydrological Processes* 32, 2597–2611. <https://doi.org/10.1002/hyp.13220>

APÊNDICES

Tabela A1. Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) do rio Beni.

River	Beni								mean	std dev	RSD%
sample	BEN1-m	BEN2-m	BEN3-lm	BEN3-rm	BEN3-c	BEN4-rm	BEN4-c	BEN4-lm			
Li	55,2	64,4	64,6	49,0	40,2	59,4	20,5	49,4	50,4	14,6	29,1
B	44,3	51,9	58,3	40,9	50,8	42,3	72,3	39,7	50,1	11,0	22,0
Na	3992,9	5595,1	5559,9	5282,8	3926,6	5184,9	2355,8	5410,7	4663,6	1146,6	24,6
Mg	5654,8	6113,2	6090,4	4775,1	3653,4	6202,3	3528,0	5355,0	5171,5	1083,9	21,0
Al	62505,1	71186,0	72614,2	55197,4	41898,5	66929,3	22474,7	56142,8	56118,5	16868,2	30,1
P	517,6	613,5	586,6	540,8	586,1	616,9	1136,5	521,5	639,9	204,4	31,9
S	1303,2	1289,1	1234,8	1009,1	725,6	1080,9	451,6	573,2	958,4	334,2	34,9
K	20597,8	22932,2	23085,1	18030,0	13730,7	19561,1	5589,3	17097,3	17577,9	5744,7	32,7
Ca	2769,5	4204,2	2466,9	2196,6	1861,6	3879,6	4875,2	3844,7	3262,3	1081,2	33,1
Ti	4487,6	4609,0	4421,2	4396,1	7424,4	5086,5	55618,3	5202,6	11405,7	17892,5	156,9
V	72,7	83,8	84,4	65,3	67,8	92,0	308,8	77,9	106,6	82,2	77,1
Cr	51,3	59,7	61,7	46,9	48,6	60,9	159,2	51,7	67,5	37,5	55,5
Mn	496,0	489,1	461,8	351,0	373,8	577,0	2812,6	392,7	744,2	839,1	112,7
Fe	33065,1	37041,3	36603,1	29954,9	31570,8	38579,8	127784,2	32792,5	45923,9	33208,5	72,3
Co	12,5	13,7	13,3	10,6	10,1	14,7	16,4	11,2	12,8	2,1	16,7
Ni	24,7	27,9	28,7	22,3	21,3	29,9	22,9	24,8	25,3	3,2	12,5
Cu	21,4	21,2	21,0	16,7	12,5	27,1	18,5	20,4	19,9	4,2	21,3
Zn	87,3	173,7	96,5	80,9	77,0	94,2	111,8	82,0	100,4	31,6	31,5
As	19,4	21,3	20,5	17,4	14,4	18,7	26,0	12,9	18,8	4,1	21,7
Se	2,2	2,2	1,9	2,0	5,2	2,1	21,8	2,0	4,9	6,9	139,9
Rb	117,3	135,4	136,5	104,3	75,6	117,5	30,8	96,9	101,8	35,0	34,4
Sr	78,2	88,2	84,6	73,1	60,6	94,5	57,1	87,2	77,9	13,5	17,3
Y	23,6	20,6	18,4	20,9	49,3	19,3	244,8	22,6	52,4	78,4	149,6
Mo	0,5	0,6	0,6	0,4	0,4	1,0	2,3	0,7	0,8	0,6	73,5
Ag	0,1	0,1	<LD	<LD	0,4	<LD	0,8	0,1	0,3	0,3	94,2
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7	0,1	0,2	0,2	101,8
Sn	3,1	3,7	3,7	2,9	2,9	3,3	5,7	2,9	3,5	0,9	26,7
Sb	2,3	2,3	2,2	1,9	1,4	1,5	2,2	1,2	1,9	0,4	23,1
Cs	7,2	9,3	9,4	6,6	4,4	7,5	1,9	6,0	6,5	2,5	38,2
Ba	478,3	483,9	484,7	384,8	293,9	523,1	167,3	439,4	406,9	120,9	29,7
La	40,4	40,4	38,6	40,9	124,3	42,5	708,8	44,5	135,1	233,7	173,0
Ce	95,9	94,8	91,0	95,5	268,6	100,4	1528,7	103,5	297,3	501,2	168,6
Pr	9,8	9,6	9,2	9,7	27,4	10,2	177,2	10,6	33,0	58,6	177,8
Nd	37,6	36,6	35,4	36,7	104,0	39,0	659,2	40,1	123,6	217,7	176,2
Sm	7,4	7,0	6,9	7,1	19,4	7,6	109,3	7,7	21,5	35,7	165,7
Eu	1,4	1,3	1,3	1,2	2,6	1,4	11,6	1,4	2,8	3,6	129,3
Tb	0,8	0,7	0,7	0,7	1,7	0,7	8,9	0,8	1,9	2,8	151,7
Gd	6,1	5,7	5,5	5,7	14,3	6,0	77,3	6,2	15,8	25,0	157,7
Dy	4,8	4,2	3,9	4,3	10,0	4,2	48,1	4,8	10,5	15,3	145,6

River		Beni									
sample	BEN1-m	BEN2-m	BEN3-lm	BEN3-rm	BEN3-c	BEN4-rm	BEN4-c	BEN4-lm	mean	std dev	RSD%
Ho	0,8	0,7	0,7	0,7	1,7	0,7	8,0	0,8	1,8	2,5	142,3
Er	2,6	2,3	2,1	2,3	5,6	2,1	24,9	2,6	5,6	7,9	142,2
Tm	0,4	0,3	0,3	0,3	0,8	0,3	3,4	0,3	0,8	1,1	144,0
Yb	2,6	2,2	2,0	2,3	6,2	2,0	26,6	2,5	5,8	8,5	146,3
Lu	0,4	0,3	0,3	0,4	1,0	0,3	4,2	0,4	0,9	1,4	149,6
Tl	0,6	0,7	0,7	0,5	0,4	0,6	0,2	0,5	0,5	0,2	33,1
Pb	21,7	22,3	22,4	18,2	17,2	20,8	30,9	16,8	21,3	4,5	21,1
Th	12,9	13,0	12,6	12,4	35,3	13,1	249,3	12,9	45,2	82,8	183,3
U	3,2	3,0	2,8	3,1	7,7	2,8	47,5	3,0	9,1	15,6	170,9

All concentration in mg kg⁻¹ , except as noted next to the element. The letters in the sample names means the position of sampling in the river (c=center; m= indiscriminate margin; rm= right margin; lm=left margin)

Tabela A2. Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) do rio Madre de Diós

River		Madre de Diós						
sample	MDD1-m	MDD1-c	MDD2-rm	MDD2-lm	MDD2-c	mean	std dev	RSD%
Li	65,6	53,7	63,1	42,3	46,2	54,2	10,2	18,8
B	45,9	65,0	34,7	39,1	46,2	46,2	11,6	25,1
Na	5299,3	6253,8	5611,0	5894,9	5628,3	5737,4	357,5	6,2
Mg	6830,3	6854,8	7226,5	5457,5	6398,3	6553,4	679,3	10,4
Al	73089,8	60573,8	76620,8	52618,0	52698,5	63120,2	11258,9	17,8
P	713,3	673,8	736,5	536,2	562,3	644,4	90,2	14,0
S	1250,0	841,0	1052,3	945,4	776,0	973,0	187,1	19,2
K	19183,0	15551,5	19735,0	14247,0	14063,4	16556,0	2718,5	16,4
Ca	4971,4	6736,6	5271,9	5562,3	6796,8	5867,8	847,0	14,4
Ti	5919,8	12537,5	6097,8	6244,1	11475,3	8454,9	3265,8	38,6
V	105,4	129,2	109,0	80,0	108,5	106,4	17,5	16,5
Cr	65,7	74,7	67,1	49,3	65,2	64,4	9,3	14,4
Mn	631,2	982,7	689,0	482,4	877,9	732,6	199,0	27,2
Fe	42235,1	50765,1	42261,1	31505,0	44523,4	42257,9	6948,6	16,4
Co	15,0	16,7	16,1	10,6	14,6	14,6	2,4	16,5
Ni	31,0	31,6	31,8	21,7	28,5	28,9	4,2	14,7
Cu	31,7	20,8	30,9	19,7	20,1	24,6	6,1	24,8
Zn	97,0	98,4	96,1	70,9	89,4	90,4	11,4	12,6
As	21,6	17,8	15,9	11,4	12,2	15,8	4,2	26,6
Se	2,6	4,1	2,6	2,2	3,4	3,0	0,8	25,2
Rb	116,5	93,6	118,8	78,6	79,6	97,4	19,4	19,9
Sr	104,7	107,3	109,7	96,9	99,5	103,6	5,4	5,2
Y	23,5	45,6	25,5	24,8	32,0	30,3	9,2	30,3
Mo	1,5	1,1	1,2	0,6	1,0	1,1	0,3	28,0
Ag	<LD	<LD	<LD	0,1	<LD	0,1	0,0	44,7
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	14,9
Sn	3,6	4,7	3,5	2,5	3,2	3,5	0,8	22,5
Sb	1,2	1,0	1,1	0,9	0,9	1,0	0,2	15,6
Cs	8,0	5,3	7,6	4,4	4,6	6,0	1,7	28,3
Ba	570,9	513,7	588,0	408,9	411,3	498,6	85,3	17,1
La	48,0	90,6	46,8	47,5	91,3	64,9	23,8	36,8
Ce	112,6	216,2	109,3	110,2	192,7	148,2	52,0	35,1
Pr	11,5	22,6	11,2	11,4	19,9	15,3	5,5	35,9
Nd	44,1	86,6	42,5	43,1	76,3	58,5	21,3	36,3
Sm	8,6	16,9	8,3	8,2	14,2	11,2	4,0	36,1
Eu	1,6	2,7	1,6	1,5	2,3	2,0	0,5	27,0
Tb	0,9	1,7	0,9	0,8	1,2	1,1	0,4	34,5
Gd	6,8	12,9	6,9	6,6	10,4	8,7	2,8	32,4
Dy	5,0	9,6	5,2	5,1	6,9	6,4	1,9	30,6
Ho	0,9	1,8	0,9	0,9	1,2	1,1	0,4	33,8
Er	2,6	5,2	2,8	2,8	3,6	3,4	1,1	32,1

River		Madre de Diós						
sample	MDD1-m	MDD1-c	MDD2-rm	MDD2-lm	MDD2-c	mean	std dev	RSD%
Tm	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5	0,4	0,2	33,7
Yb	2,4	5,2	2,6	2,6	3,5	3,3	1,1	34,7
Lu	0,4	0,8	0,4	0,4	0,5	0,5	0,2	35,8
Tl	0,6	0,5	0,7	0,4	0,4	0,5	0,1	22,5
Pb	21,7	18,1	20,2	13,4	15,3	17,8	3,4	19,2
Th	14,4	26,3	13,6	12,5	20,2	17,4	5,8	33,4
U	3,7	6,0	3,1	2,8	4,3	4,0	1,3	31,9

All concentration in mg kg⁻¹ , except as noted next to the element. The letters in the sample names means the position of sampling in the river (c=center; m= indiscriminate margin; rm= right margin; lm=left margin)

Tabela A3. Química de elementos maiores, menores e traços em sedimentos (m=margem indiscriminada, lm= margem esquerda, rm=margem direita) dos rios Mamoré e Madeira.

River	Mamoré					Madeira				
sampl e	MAM1- lm	MAM2- c	mean	std dev	RSD%	MAD2-lm	MAD5-rm	mean	std dev	RSD%
Li	52,2	12,9	32,5	27,8	85,5	56,7	56,0	56,3	0,4	0,8
B	35,2	24,6	29,9	7,5	25,0	40,7	40,5	40,6	0,1	0,2
Na	5016,6	2279,6	3648,1	1935,4	53,1	4796,3	4951,3	4873,8	109,6	2,2
Mg	5003,9	1177,0	3090,5	2706,0	87,6	5827,1	5492,9	5660,0	236,3	4,2
Al	61067,7	17672,8	39370,3	30684,9	77,9	66945,3	65569,8	66257,6	972,7	1,5
P	553,7	198,5	376,1	251,2	66,8	557,8	500,2	529,0	40,7	7,7
S	542,2	554,0	548,1	8,3	1,5	1159,6	633,0	896,3	372,4	41,5
K	19625,4	8335,3	13980,3	7983,3	57,1	20339,8	19752,7	20046,3	415,1	2,1
Ca	2184,7	906,8	1545,8	903,7	58,5	3086,4	2358,4	2722,4	514,8	18,9
Ti	4232,3	3386,9	3809,6	597,8	15,7	4854,6	4219,4	4537,0	449,1	9,9
V	74,9	23,7	49,3	36,2	73,5	86,8	84,1	85,4	1,9	2,2
Cr	51,7	22,0	36,9	21,0	57,0	61,0	57,9	59,5	2,2	3,7
Mn	377,7	288,5	333,1	63,1	18,9	622,6	407,1	514,9	152,4	29,6
Fe	29917,1	9772,9	19845,0	14244,0	71,8	37276,0	31800,2	34538,1	3872,0	11,2
Co	11,3	4,6	8,0	4,8	59,9	14,7	11,6	13,1	2,2	16,8
Ni	23,9	10,5	17,2	9,4	54,8	29,4	25,7	27,6	2,6	9,4
Cu	13,6	4,0	8,8	6,8	77,6	23,3	18,9	21,1	3,1	14,7
Zn	76,1	27,9	52,0	34,1	65,6	96,4	81,9	89,2	10,3	11,6
As	10,0	4,4	7,2	4,0	55,3	18,4	11,3	14,8	5,0	33,9
Se	1,9	2,0	2,0	0,1	4,5	2,0	2,0	2,0	0,0	1,5
Rb	114,0	39,2	76,6	52,9	69,1	122,7	118,0	120,3	3,3	2,8
Sr	78,9	35,7	57,3	30,5	53,3	87,6	80,6	84,1	5,0	5,9
Y	19,7	19,2	19,5	0,4	1,9	21,3	19,3	20,3	1,4	7,0
Mo	0,3	<LD	0,3	0,2	70,7	0,8	0,9	0,8	0,1	12,9
Ag	<LD	<LD	<LD	-	-	<LD	c	<LD	-	-
Cd	0,1	0,1	0,1	0,0	43,7	0,1	0,1	0,1	0,0	20,7
Sn	3,4	3,1	3,2	0,2	5,5	3,9	3,3	3,6	0,4	11,9
Sb	0,9	0,4	0,6	0,4	57,9	1,7	1,1	1,4	0,4	30,8
Cs	7,3	1,4	4,4	4,2	96,0	8,3	7,7	8,0	0,4	5,3
Ba	457,5	229,1	343,3	161,5	47,0	499,0	487,7	493,4	8,0	1,6
La	40,5	42,9	41,7	1,6	3,9	40,2	34,2	37,2	4,2	11,3
Ce	96,7	104,9	100,8	5,8	5,8	95,4	80,7	88,0	10,4	11,8
Pr	9,8	10,5	10,2	0,5	4,9	9,7	8,2	8,9	1,1	12,4
Nd	37,1	39,6	38,4	1,8	4,6	36,9	31,1	34,0	4,1	12,0
Sm	7,1	7,3	7,2	0,2	2,2	7,2	6,1	6,7	0,8	12,1
Eu	1,3	0,9	1,1	0,3	25,3	1,4	1,2	1,3	0,1	10,7
Tb	0,7	0,7	0,7	0,0	0,3	0,7	0,7	0,7	0,1	9,9
Gd	5,6	5,7	5,7	0,1	1,0	5,9	5,1	5,5	0,6	11,0
Dy	4,1	4,0	4,1	0,1	2,3	4,5	3,9	4,2	0,4	9,2
Ho	0,7	0,7	0,7	0,0	3,3	0,8	0,7	0,7	0,1	7,5

River	Mamoré					Madeira				
sample	MAM1-lm	MAM2-c	mean	std dev	RSD%	MAD2-lm	MAD5-rm	mean	std dev	RSD%
Er	2,2	2,1	2,2	0,1	2,6	2,4	2,2	2,3	0,2	7,3
Tm	0,3	0,3	0,3	0,0	1,4	0,3	0,3	0,3	0,0	6,6
Yb	2,2	2,3	2,3	0,0	1,3	2,3	2,1	2,2	0,2	7,3
Lu	0,3	0,4	0,3	0,0	2,5	0,3	0,3	0,3	0,0	8,2
Tl	0,5	0,2	0,4	0,2	65,4	0,6	0,6	0,6	0,0	4,6
Pb	17,4	17,8	17,6	0,3	1,7	21,5	17,1	19,3	3,1	16,2
Th	14,6	15,0	14,8	0,3	1,9	13,6	10,7	12,2	2,0	16,5
U	3,0	3,1	3,0	0,0	1,3	3,0	2,5	2,8	0,3	12,2

All concentration in mg kg⁻¹. The letters in the sample names means the position of sampling in the river (c=center; m= indiscriminate margin; rm= right margin; lm=left margin)

Tabela A4. Química de elementos maiores, menores e traços em material particulado suspenso do rio Beni.

River	Beni					Madre de Diós								
sample	BEN1	BEN2	BEN3	BEN4	BEN5	mean	std dev	RSD%	MDD1	MDD2	mean	std dev	RSD%	
Li	76,9	77,0	84,1	74,6	79,0	78,3	3,6	4,6	80,8	78,1	79,4	1,9	2,4	
B	51,6	72,1	64,8	51,8	49,2	57,9	10,0	17,3	37,2	44,3	40,7	5,0	12,3	
Na	4780,1	4332,2	4618,8	4532,7	4343,1	4521,4	189,8	4,2	4052,1	4400,7	4226,4	246,5	5,8	
Mg	6114,9	6864,5	7473,3	6991,4	7020,9	6893,0	492,2	7,1	7852,2	7808,7	7830,5	30,8	0,4	
Al	85348,2	85491,3	93563,7	84605,7	90147,5	87831,3	3881,7	4,4	95610,1	94555,4	95082,8	745,8	0,8	
P	547,7	634,2	704,7	671,8	680,3	647,7	61,4	9,5	810,3	839,1	824,7	20,4	2,5	
S	1410,9	1140,0	1430,6	1326,8	1287,8	1319,2	116,2	8,8	1037,2	1015,8	1026,5	15,1	1,5	
K	25585,5	26246,4	28641,0	24453,2	26164,0	26218,0	1532,1	5,8	24600,8	24535,9	24568,3	45,9	0,2	
Ca	2326,9	2739,9	3021,1	3502,1	3178,9	2953,8	445,7	15,1	4785,0	4856,6	4820,8	50,6	1,0	
Ti	3900,6	3653,2	4110,9	4125,6	4001,1	3958,3	193,3	4,9	4149,5	4609,0	4379,2	325,0	7,4	
V	103,6	104,2	114,4	108,8	111,4	108,5	4,6	4,3	135,6	135,5	135,5	0,1	0,0	
Cr	71,5	69,0	76,5	68,3	71,0	71,3	3,2	4,5	79,2	78,4	78,8	0,6	0,7	
Mn	483,4	436,3	513,6	513,5	436,9	476,8	38,7	8,1	550,0	595,7	572,9	32,4	5,7	
Fe	40779,8	39484,9	44618,8	41969,4	42191,4	41808,8	1905,8	4,6	48484,0	48556,1	48520,0	51,0	0,1	
Co	16,0	13,6	15,4	14,6	13,8	14,7	1,0	6,9	16,6	16,6	16,6	0,0	0,2	
Ni	32,4	29,4	32,6	30,5	30,6	31,1	1,4	4,4	36,6	35,9	36,3	0,5	1,3	
Cu	25,5	22,1	25,8	26,2	25,8	25,1	1,7	6,7	35,7	35,7	35,7	0,0	0,0	
Zn	115,4	100,7	112,0	103,1	106,2	107,5	6,1	5,7	114,6	111,1	112,9	2,5	2,2	
As	22,7	20,8	24,1	19,3	20,1	21,4	2,0	9,1	17,9	18,5	18,2	0,4	2,1	
Se	1,5	2,1	2,3	2,2	2,2	2,1	0,3	16,2	2,3	2,6	2,4	0,2	9,4	
Rb	135,7	161,2	176,0	151,5	152,0	155,3	14,8	9,5	161,8	156,7	159,3	3,7	2,3	
Sr	92,6	97,2	105,9	100,6	101,5	99,5	5,0	5,0	120,9	121,0	120,9	0,0	0,0	
Y	15,6	17,8	20,8	20,2	20,0	18,9	2,2	11,6	21,9	23,0	22,5	0,7	3,2	
Mo	0,6	0,5	0,6	0,7	0,7	0,6	0,1	14,1	1,3	1,2	1,2	0,0	3,0	
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	<LD	<LD	<LD	-	-	
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	12,9	0,1	0,1	0,1	0,0	16,8	
Sn	4,5	4,5	5,4	4,2	4,3	4,6	0,5	10,6	4,6	4,5	4,5	0,1	2,3	
Sb	2,6	2,2	2,5	1,9	1,9	2,2	0,3	15,3	1,3	1,3	1,3	0,0	0,4	
Cs	12,6	13,6	14,8	11,5	12,1	12,9	1,3	9,9	12,1	11,9	12,0	0,2	1,4	
Ba	563,7	548,2	596,3	573,0	577,2	571,7	17,7	3,1	709,4	733,5	721,4	17,0	2,4	

River	Beni					Madre de Diós								
sample	BEN1	BEN2	BEN3	BEN4	BEN5	mean	std dev	RSD%	MDD1	MDD2	mean	std dev	RSD%	
La	40,4	44,4	48,6	42,4	43,1	43,8	3,0	7,0	43,9	45,4	44,6	1,1	2,4	
Ce	92,8	102,2	112,1	98,9	100,7	101,3	7,0	6,9	101,9	105,5	103,7	2,6	2,5	
Pr	9,7	10,5	11,5	10,1	10,3	10,4	0,7	6,5	10,4	10,8	10,6	0,3	2,5	
Nd	37,1	39,9	43,9	38,5	39,1	39,7	2,6	6,5	39,8	41,4	40,6	1,2	2,9	
Sm	7,2	7,6	8,5	7,4	7,5	7,6	0,5	6,3	7,8	8,2	8,0	0,3	3,5	
Eu	1,4	1,4	1,6	1,4	1,4	1,4	0,1	5,5	1,6	1,6	1,6	0,1	3,6	
Tb	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,1	7,2	0,8	0,9	0,9	0,0	2,1	
Gd	5,5	5,8	6,5	6,0	6,0	6,0	0,4	6,4	6,4	6,7	6,6	0,2	3,8	
Dy	3,6	3,9	4,5	4,2	4,3	4,1	0,4	8,8	4,7	4,9	4,8	0,2	3,4	
Ho	0,6	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,1	10,1	0,8	0,9	0,8	0,0	3,3	
Er	1,8	2,0	2,4	2,3	2,3	2,1	0,2	10,7	2,4	2,6	2,5	0,1	3,4	
Tm	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	11,5	0,3	0,3	0,3	0,0	3,2	
Yb	1,7	2,0	2,3	2,2	2,1	2,0	0,2	11,6	2,3	2,4	2,3	0,1	3,1	
Lu	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	11,8	0,3	0,3	0,3	0,0	3,9	
Tl	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,9	0,1	5,8	0,8	0,9	0,8	0,1	6,9	
Pb	27,5	26,5	30,1	24,7	26,3	27,0	2,0	7,3	27,4	26,8	27,1	0,4	1,5	
Th	14,7	14,6	16,0	13,5	14,4	14,6	0,9	6,1	14,1	14,2	14,2	0,1	0,6	
U	2,8	2,7	3,1	2,8	2,8	2,8	0,1	5,2	2,9	3,0	3,0	0,1	3,5	

All concentration in mg kg-1 , except as noted next to the element. The letters in the sample names means the position of sampling in the river (s=superficial sample; b=bottom sample).

Tabela A5. Química de elementos maiores, menores e traços em material particulado suspenso dos rios Mamoré e Madeira

River	Mamoré					Madeira							
sample	MAM1	MAM2	mean	std dev	RSD%	MAD1	MAD2	MAD3	MAD4	MAD5	mean	std dev	RSD%
Li	66,0	73,7	69,9	5,5	7,8	80,6	75,4	74,5	76,1	74,6	76,3	2,5	3,3
B	35,5	45,3	40,4	6,9	17,2	54,1	47,9	49,3	48,1	41,0	48,1	4,7	9,8
Na	3669,4	4739,8	4204,6	756,9	18,0	4314,7	4849,6	4651,1	4391,7	4209,2	4483,2	261,9	5,8
Mg	6042,3	7041,0	6541,6	706,2	10,8	7212,8	6946,6	6993,0	6889,7	7051,3	7018,7	123,7	1,8
Al	74888,6	83376,6	79132,6	6002,0	7,6	94183,7	88734,8	88936,3	89283,7	88087,9	89845,3	2464,0	2,7
P	766,8	770,7	768,7	2,8	0,4	713,2	702,7	719,7	716,4	705,0	711,4	7,3	1,0
S	1224,9	1440,0	1332,5	152,1	11,4	1112,6	1237,9	1005,3	1093,2	1150,7	1119,9	84,8	7,6
K	23158,4	25780,9	24469,6	1854,4	7,6	26858,8	26143,7	25560,6	25672,0	25659,6	25978,9	541,4	2,1
Ca	2940,0	3208,8	3074,4	190,1	6,2	3295,8	3271,2	3290,2	4250,9	3455,8	3512,8	419,3	11,9
Ti	3245,5	4194,5	3720,0	671,0	18,0	3945,2	4250,3	4196,6	4036,6	4020,1	4089,8	128,2	3,1
V	101,8	107,8	104,8	4,2	4,0	116,1	113,3	113,5	115,1	117,1	115,0	1,6	1,4
Cr	64,7	68,5	66,6	2,7	4,0	73,7	71,8	72,0	72,2	73,3	72,6	0,8	1,1
Mn	468,5	703,0	585,7	165,8	28,3	439,8	512,3	527,0	465,6	507,5	490,4	36,4	7,4
Fe	38188,8	41152,3	39670,5	2095,5	5,3	43663,8	43046,0	43106,3	42845,9	43567,1	43245,8	352,6	0,8
Co	12,1	15,0	13,5	2,0	15,0	13,8	14,2	14,4	13,7	14,2	14,1	0,3	2,1
Ni	26,6	29,6	28,1	2,2	7,7	31,3	30,9	30,9	30,9	31,4	31,1	0,3	0,8
Cu	17,0	18,5	17,8	1,1	6,0	25,3	25,4	25,5	25,2	25,0	25,3	0,2	0,8
Zn	89,3	100,7	95,0	8,0	8,5	114,1	108,0	110,4	122,3	105,2	112,0	6,6	5,9
As	14,5	14,2	14,4	0,2	1,4	20,0	19,5	19,5	19,0	18,9	19,4	0,4	2,3
Se	2,1	2,7	2,4	0,4	18,2	2,6	2,6	2,5	2,4	2,4	2,5	0,1	4,8
Rb	142,9	148,9	145,9	4,3	2,9	170,8	162,4	161,8	162,1	164,2	164,3	3,8	2,3
Sr	90,7	97,5	94,1	4,8	5,1	109,2	105,2	105,5	106,1	106,5	106,5	1,6	1,5
Y	22,9	27,9	25,4	3,5	13,9	23,3	25,1	23,3	23,6	26,0	24,3	1,2	5,1
Mo	0,6	0,7	0,7	0,0	6,3	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,7	0,0	6,1
Ag	0,2	<LD	0,2	0,1	70,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD		
Cd	0,1	0,1	0,1	0,0	25,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	3,5
Sn	4,6	4,6	4,6	0,0	0,9	4,6	4,5	4,4	4,4	4,5	4,5	0,1	2,2
Sb	1,1	1,2	1,1	0,1	8,1	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7	1,8	0,1	3,9
Cs	10,6	10,7	10,7	0,1	0,7	13,2	11,8	12,0	12,3	12,5	12,4	0,6	4,5
Ba	500,3	551,7	526,0	36,4	6,9	621,5	617,1	621,6	616,2	608,8	617,0	5,2	0,8
La	42,2	44,7	43,4	1,8	4,1	46,5	44,5	45,7	45,0	45,1	45,3	0,7	1,6

River	Mamoré					Madeira							
sample	MAM1	MAM2	mean	std dev	RSD%	MAD1	MAD2	MAD3	MAD4	MAD5	mean	std dev	RSD%
Ce	99,5	106,1	102,8	4,7	4,5	108,2	103,6	106,0	103,9	105,7	105,5	1,9	1,8
Pr	10,1	10,8	10,4	0,5	4,7	11,0	10,6	10,8	10,6	10,8	10,8	0,2	1,6
Nd	38,4	41,1	39,7	1,9	4,8	42,0	40,3	41,3	40,4	40,8	41,0	0,7	1,7
Sm	7,3	7,9	7,6	0,4	5,8	8,0	7,8	8,1	7,8	8,0	7,9	0,1	1,4
Eu	1,4	1,5	1,5	0,1	7,4	1,6	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5	0,0	1,5
Tb	0,8	0,9	0,9	0,1	10,8	0,9	0,9	0,9	0,8	0,9	0,9	0,0	2,8
Gd	6,0	6,8	6,4	0,5	8,2	6,5	6,6	6,5	6,3	6,6	6,5	0,1	1,6
Dy	4,7	5,5	5,1	0,6	11,9	4,9	5,1	4,9	4,9	5,3	5,0	0,2	3,6
Ho	0,8	1,0	0,9	0,1	12,6	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,0	4,2
Er	2,5	3,1	2,8	0,4	13,6	2,6	2,8	2,6	2,6	2,8	2,7	0,1	4,1
Tm	0,3	0,4	0,4	0,1	14,7	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,0	4,5
Yb	2,4	2,9	2,7	0,4	14,5	2,5	2,6	2,5	2,5	2,7	2,6	0,1	4,1
Lu	0,3	0,4	0,4	0,1	15,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,0	3,8
Tl	0,6	0,7	0,7	0,0	5,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,0	4,4
Pb	24,3	24,5	24,4	0,2	0,7	27,7	25,9	26,5	26,7	26,2	26,6	0,7	2,5
Th	12,5	13,7	13,1	0,8	6,4	15,1	14,3	15,1	14,5	14,4	14,7	0,4	2,8
U	2,6	3,1	2,9	0,4	12,5	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	0,1	2,0

All concentration in mg kg-1 , except as noted next to the element. The letters in the sample names means the position of sampling in the river (s=superficial sample; b=bottom sample).

Tabela A6. Química de cátions, ânions e parâmetros físico-químicos de amostras de água dos rios Beni e Madre de Diós.

River	Beni					Madre de Diós							
Sample	BEN1	BEN2	BEN3	BEN4	BEN5	mean	std dev	RSD%	MDD1	MDD2	mean	std dev	RSD%
pH	7,4	7,5	6,9	6,7	6,7	7,0	0,4	5,5	7,0	6,2	6,6	0,6	8,6
CE (uS/cm)	102,8	112,6	145,1	126,8	82,6	114,0	23,7	20,8	60,8	105,0	82,9	31,3	37,7
Li	6,1	4,4	4,5	2,4	2,7	4,0	1,5	37,9	1,6	1,4	1,5	0,1	9,2
B	9,6	9,9	10,0	6,1	6,5	8,4	2,0	23,2	4,2	4,6	4,4	0,3	6,3
Na	2364,5	2554,7	2398,6	1845,0	1888,3	2210,2	322,1	14,6	1462,6	1582,8	1522,7	85,0	5,6
Mg	3460,4	3948,8	3798,2	2228,0	2648,8	3216,9	747,2	23,2	1197,1	1271,8	1234,5	52,8	4,3
Al	13,9	11,0	6,6	4,8	7,3	8,7	3,7	41,8	10,6	10,6	10,6	0,0	0,1
Si	3847,8	3665,9	3495,7	3881,1	4084,7	3795,0	223,8	5,9	3780,4	4080,5	3930,5	212,2	5,4
P	3,5	6,1	5,0	9,5	11,2	7,1	3,2	45,3	8,1	13,7	10,9	3,9	36,0
S	6925,3	6191,9	6049,1	3573,8	3894,1	5326,8	1495,9	28,1	1952,1	2224,0	2088,1	192,3	9,2
K	954,4	1278,4	1236,9	1186,3	1285,3	1188,2	136,6	11,5	1008,8	1179,1	1094,0	120,4	11,0
Ca	8114,3	9466,2	9063,0	6902,3	7825,9	8274,3	1018,8	12,3	5678,5	5846,5	5762,5	118,8	2,1
V	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	29,6	0,4	0,5	0,5	0,0	7,8
Cr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	15,2	0,1	0,1	0,1	0,0	30,3
Mn	0,8	6,1	18,7	3,6	5,1	6,9	6,9	100,9	0,7	3,0	1,9	1,6	86,2
Fe	16,8	80,2	4,1	5,8	5,3	22,4	32,7	145,7	17,3	7,4	12,4	6,9	56,2
Co	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	33,0	0,0	0,0	0,0	0,0	37,7
Ni	0,5	0,8	0,6	0,6	0,7	0,6	0,1	17,4	0,3	0,6	0,5	0,2	45,1
Cu	0,6	1,5	1,1	1,2	2,2	1,3	0,6	43,5	1,1	13,8	7,5	9,0	120,5
Zn	0,6	1,2	2,4	11,2	22,0	7,5	9,2	122,5	10,7	8,8	9,7	1,4	14,2
As	0,8	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6	0,1	17,5	0,5	0,6	0,5	0,1	14,5
Rb	1,9	1,3	1,2	1,4	1,6	1,5	0,3	17,8	1,7	1,7	1,7	0,0	1,3
Sr	46,9	47,3	45,1	44,9	46,6	46,2	1,1	2,3	42,6	45,1	43,8	1,8	4,1
Y	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	31,9	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4
Mo	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,1	26,5	0,4	0,5	0,5	0,0	9,1
Pb	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	85,4	0,0	0,1	0,1	0,1	89,2
U	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	67,6	0,0	0,0	0,0	0,0	43,0
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-	<LD	<LD	-	-	-
F- (mg/L)	<LD	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	13,2	<LD	0,1	-	-	-
Cl- (mg/L)	0,7	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5	0,1	29,6	0,3	0,2	0,2	0,1	42,7
NO-3 (mg/L)	0,8	1,8	1,4	2,0	0,8	1,4	0,5	39,0	1,1	1,3	1,2	0,1	8,6
PO4 (mg/L)	0,7	0,6	0,6	0,6	<LD	0,6	0,0	6,3	<LD	<LD	-	-	-
SO4 (mg/L)	18,1	24,0	24,2	14,5	6,2	17,4	7,5	43,0	8,2	7,2	7,7	0,7	8,9
HCO3 (mg/L)	12,0	15,4	15,4	10,6	12,0	13,0	2,2	16,8	10,2	8,9	9,6	1,0	10,1
Concentrations in ng g-1ng g-1 , except when noted next to the element.													

Tabela A7. Química de cátions, ânions e parâmetros físico-químicos de amostras de água dos rios Mamoré e Madeira

River	Rio Mamoré					Rio Madeira							
Sample	MAM1	MAM2	mean	std dev	RSD%	MAD1	MAD2	MAD3	MAD4	MAD5	mean	std dev	RSD%
pH	6,5	6,7	6,6	0,1	2,1	7,5	7,3	6,8	7,1	-	7,2	0,3	4,2
CE (uS/cm)	76,0	79,4	77,7	2,4	3,1	73,6	72,2	72,8	73,0	70,2	72,4	1,3	1,8
Li	2,0	1,6	1,8	0,2	13,1	1,8	2,2	1,8	1,8	1,8	1,9	0,2	10,4
B	15,6	13,1	14,3	1,8	12,4	9,3	8,8	8,5	8,8	10,0	9,1	0,6	6,5
Na	3079,2	2780,8	2930,0	211,0	7,2	2057,9	2250,6	2021,3	2013,9	2017,0	2072,2	101,3	4,9
Mg	2908,5	2583,1	2745,8	230,1	8,4	2358,4	2354,9	2266,2	2266,8	2182,3	2285,7	73,3	3,2
Al	11,2	11,1	11,1	0,1	0,8	8,4	7,5	6,0	5,3	8,8	7,2	1,5	20,9
Si	3865,0	3663,5	3764,3	142,5	3,8	3763,8	4067,5	3741,8	3733,2	3744,8	3810,2	144,2	3,8
P	11,3	14,8	13,0	2,5	18,9	11,3	7,6	9,5	7,9	8,4	9,0	1,5	16,8
S	4080,7	3743,3	3912,0	238,6	6,1	3390,6	3594,3	3349,4	3439,2	3226,0	3399,9	134,4	4,0
K	1654,5	1533,3	1593,9	85,7	5,4	1369,4	1341,5	1335,1	1324,3	1335,3	1341,1	17,0	1,3
Ca	6574,3	5830,2	6202,3	526,2	8,5	6489,4	6568,0	6153,4	6152,9	5860,0	6244,8	286,9	4,6
V	0,4	0,4	0,4	0,0	5,7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,0	8,4
Cr	0,2	0,1	0,2	0,0	9,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	18,6
Mn	35,3	33,0	34,1	1,6	4,8	14,6	18,4	26,7	25,0	18,6	20,6	5,0	24,3
Fe	69,1	40,8	55,0	20,0	36,4	19,4	14,1	12,8	13,7	33,4	18,7	8,6	46,1
Co	0,1	0,1	0,1	0,0	12,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	7,6
Ni	1,0	0,9	0,9	0,1	7,5	1,0	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	0,1	8,5
Cu	2,0	1,9	2,0	0,1	5,9	2,9	2,2	2,8	2,0	2,2	2,4	0,4	16,7
Zn	5,9	3,5	4,7	1,7	36,1	12,1	3,8	32,6	3,6	2,3	10,9	12,8	117,4
As	0,6	0,6	0,6	0,1	10,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,0	3,4
Rb	2,2	2,1	2,2	0,1	3,0	1,7	1,7	1,6	1,6	1,7	1,7	0,1	3,3
Sr	38,5	34,1	36,3	3,1	8,5	39,7	39,2	37,3	37,3	36,8	38,0	1,3	3,4
Y	0,2	0,2	0,2	0,0	2,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	15,7
Mo	0,3	0,3	0,3	0,0	6,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,0	1,8
Pb	0,0	0,0	0,0	0,0	27,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,8
U	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,6
Hg	<LD	<LD	-	-	-	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-	-	-
F- (mg/L)	0,1	<LD	-	-	-	<LD	<LD	0,1	<LD	0,1	0,1	0,0	10,4
Cl- (mg/L)	1,5	1,2	1,3	0,3	18,6	0,5	0,8	0,7	0,6	1,9	0,9	0,5	59,2
NO-3 (mg/L)	5,0	1,5	3,3	2,4	75,0	1,8	1,4	5,2	2,1	1,1	2,3	1,6	71,7
PO4 (mg/L)	<LD	0,6	-	-	-	0,6	0,6	<LD	0,6	0,8	0,7	0,1	12,6
SO4 (mg/L)	16,1	14,1	15,1	1,4	9,2	11,4	2,6	13,4	7,2	5,8	8,1	4,3	53,4
HCO3 (mg/L)	9,4	8,9	9,1	0,4	4,0	10,0	8,9	10,2	9,4	9,4	9,6	0,5	5,7

Concentrations in ng g-1mg g-1 , except when noted next to the element.

Tabela A8. Dados utilizados para montar o gráfico da figura 16

	87Sr/86Sr	Sr (mg l-1)	Rio/bacia hidrográfica
W-BEN1	0,7195	46,9	Beni / Madeira
W-BEN2	0,7195	47,3	Beni / Madeira
W-BEN3	0,7193	45,1	Beni / Madeira
W-BEN4	0,7149	44,9	Beni / Madeira
W-BEN5	0,7153	46,6	Beni / Madeira
W-MDD1	0,7125	42,6	Madre de Diós / Madeira
W-MDD2	0,7125	45,1	Madre de Diós / Madeira
W-MAM1	0,7219	38,5	Mamoré / Madeira
W-MAM2	0,7221	34,1	Mamoré / Madeira
W-MAD1	0,7175	39,7	Madeira /Madeira
W-MAD2	0,7175	39,2	Madeira
W-MAD3	0,7176	37,3	Madeira
W-MAD4	0,7176	37,3	Madeira
¹ Viers et al. (2018)	0,7173	42,1	Beni / Madeira
	0,7192	38,9	Beni / Madeira
	0,7189	41,4	Beni / Madeira
	0,7194	47,6	Beni / Madeira
	0,7182	49,8	Beni / Madeira
Santos et al. (2014)	0,7168	41,8	Beni / Madeira
	0,7224	17,8	- /Negro
	0,7296	8,8	- /Tapajós
	0,7059	51,5	- /Solimões
	0,7085	63,7	- /Solimões
	0,7091	56,1	- /Solimões
	0,7101	45,1	- /Solimões
	0,7196	37,7	Madeira / Madeira

Tabela A9. Carga de Al, Fe, S, Th, ETR e Hg transportado pelos rios amostrados. Há um fator de $1,9 \pm 0,11$ entre dois pontos de coletas seguidos (BEN4 e BEN5).

		Carga Al	Carga Fe	Carga S	Carga Th	Carga ETR	Carga Hg
		ton/dia	ton/dia	ton/dia	kg/dia	kg/dia	g/dia
MDD1	Rio Madre de Diós	28,54	14,47	0,31	4,22	66,70	25,28
BEN2	Rio Beni (montante)	33,75	15,59	0,45	5,77	87,54	33,47
BEN4	Rio Beni pós confluência	84,98	42,16	1,33	13,58	216,39	84,57
							* $1,9 \pm 0,11$
BEN5	Rio Beni pós confluência	166,20	77,79	2,37	26,49	403,61	176,99
MAM2	Rio Mamoré	16,47	8,13	0,28	2,70	46,06	20,39
MAD1	Rio Madeira	173,31	80,35	2,05	27,84	434,48	175,95