

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO-UENF  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
CENTRO DE BIOCÊNCIAS E BIOTECNOLOGIA  
LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**Geoquímica do Hg em sedimentos tropicais: Lagos de Várzea- AM e da Bacia de  
Campos-RJ.**

Beatriz Ferreira Araújo

Campos dos Goytacazes, setembro de 2016.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO-UENF  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
CENTRO DE BIOCÊNCIAS E BIOTECNOLOGIA  
LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**Geoquímica do Hg em sedimentos tropicais: Lagos de Várzea- AM e da Bacia de Campos-RJ.**

Tese apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção de título de Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Carlos Eduardo de Rezende  
Co-orientador : Dr. Marcelo Gomes de Almeida

Campos dos Goytacazes, setembro de 2016.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO-UENF  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
CENTRO DE BIOCÊNCIAS E BIOTECNOLOGIA  
LABORATÓRIO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS

**Geoquímica do Hg em sedimentos tropicais: Lagos de Várzea- AM e da Bacia de Campos-RJ.**

Tese apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção de título de Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 19 de setembro de 2016.

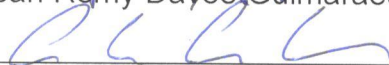
Comissão examinadora:



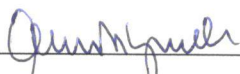
Prof. Dr. Marcelo Correa Bernardes (Instituto de Geociências- UFF)



Prof. Dr. Jean Remy Dayee Guimarães (IBCCF-UFRJ)



Prof. Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle (LCA-UENF)



Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende-Orientador (LCA-UENF)



Dr. Marcelo Gomes de Almeida – Co-orientador (LCA-UENF)

*Dedico aos meus pais Ney e Neusa pelo amor, dedicação, confiança e apoio em todos os momentos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Dr. Carlos Eduardo de Rezende pelo grande aprendizado, confiança depositada em meu trabalho, acolhimento e atenção. Sinto-me orgulhosa por participar do seu grupo de pesquisa e muito grata por todas as oportunidades que me proporcionou.

Ao meu co-orientador Dr. Marcelo Almeida por todo apoio, ensinamentos, amizade e dedicação em todas as etapas desse trabalho.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais da UENF e a todos os profissionais do setor. À Pós Graduação em Ecologia e Recursos Naturais.

Aos técnicos do laboratório de Ciências Ambientais Cristiano Peixoto, Ari Gobo, Alcemir Bueno e Ana Paula Pedrosa.

Ao meu comitê de acompanhamento Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle e Dr<sup>a</sup> Cristina Maria Magalhães e Souza

Ao Projeto Habitats – Heterogeneidade Ambiental da Bacia de Campos coordenado pelo CENPES/PETROBRAS pela possibilidade de coleta e análise do material.

Ao projeto CARBAMA e ao Dr. Marcelo Correa Bernardes por conceder as amostras dos lagos de várzea amazônicos.

À CAPES e a FAPERJ pelas bolsas concedidas.

Ao Dr. Holger Hintelmann e a todos da Trent University que contribuíram pelo desenvolvimento das análises.

Agradeço a toda minha família, Esther, Jussara e Ana Beatriz, meus sobrinhos (Arthur, Julia, Carolina, Ana Lara e Izabella) e cunhados (José Amilto e Tiago). Muito obrigada pelo suporte incondicional, por todo o amor, confiança e incentivo, fundamentais para que eu conseguisse essa conquista. Amo vocês.

Ao Thiago Rangel por toda sua paciência, amizade e companheirismo em cada pedacinho dessa jornada, desde a elaboração do projeto até a defesa, muito obrigada!

Aos meus amigos Frederico Brito, Bráulio Cherene, Diogo Quitete, Marcos Franco, Pedro Gatts, Cynara Fragoso, Emilane Lima, Iris Heringer, Roger Carvalho, Bianca Liguori, Adailles Florence, Rathika Balthasar, Eric Mickee, Pedro Campeão e Philippe Duarte, pela ajuda, conselhos e risadas.

Em especial a amiga Cristiane Vergílio pelo companheirismo, amizade incondicional e por sempre acreditar em mim.

Ao amigo e irmão Jomar Marques sempre companheiro e incentivador em todos os momentos. As amigas Palloma Carvalho, Michelle Coelho e Karine Dias minhas irmãs de república, pelo companheirismo e conselhos.

Enfim agradeço a todos meus amigos e a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	IX
RESUMO .....	X
ABSTRACT.....	XII
1. Introdução.....	1
1.1 Mercúrio.....	1
1.1.1 Mercúrio em sistemas aquáticos .....	2
1.1.2 Mercúrio nos oceanos .....	3
1.1.3 Metilmercúrio .....	5
1.1.4 Composição isotópica do Hg .....	7
1.1.5 Matéria Orgânica como traçadores de Hg .....	10
1.2 Matéria orgânica sedimentar em ecossistemas marinhos.....	10
1.2.1 Composição da matéria orgânica sedimentar marinha.....	11
1.2.2 Biomarcadores Orgânicos Geoquímicos: Lignina.....	12
1.2.2.1 Lignina em Sedimentos Marinhos.....	16
1.2.3 Composição elementar e isotópica.....	17
1.3 Histórico do Hg na Bacia de Campos.....	18
1.4 Histórico de Mercúrio na Bacia Amazônica .....	18
1.5 As mudanças do uso da terra relacionadas a dinâmica do mercúrio .....	19
2. Objetivo Geral.....	21
2.1 Objetivos Específicos .....	22
3. Perguntas .....	22
4. Justificativa .....	22

5. Resultados .....	23
5.1 Distribuição e Fracionamento do Hg em Sedimentos do rio Paraíba do Sul –RJ Brasil Araujo, B. F., Almeida, M. G. D., Rangel, T. P., & Rezende, C. E. D. (2015) . Química Nova, 38(1), 30-36.....	23
5.2 Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil Beatriz Ferreira Araujo, Holger Hintelmann , Brian Dimock , Marcelo Gomes de Almeida and Carlos Eduardo de Rezende(Manuscrito submetido para Chemosphere ).....	23
5.3 Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in continental shelf and slope, Campos Basin-RJ Brazil. Beatriz Ferreira Araujo, Marcelo Gomes de Almeida, Thiago Pessanha Rangel and Carlos Eduardo de Rezende (Manuscrito em preparação) .....	23
5.4 Mercury Speciation Seasonal Variability and Hg stable isotope ratios in sediments from Amazon floodplain lakes – Brazil Beatriz Ferreira Araujo, Holger Hintelmann , Brian Dimock , Rodrigo de Lima Sobrinho, Marcelo Correa Bernardes, Marcelo Gomes de Almeida, , Alex V. Krusche, FabianoThompson , Thiago Pessanha Rangel, Fabiano Thompson and Carlos Eduardo de Rezende (Manuscrito submetido para Limnology and Oceanography) .....	23
6. Considerações Finais .....	134
7. Referências Bibliográficas .....	136



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Espécies de Hg no oceano (Lamborg et al., 2014).....	4
--	---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo biogeoquímico do mercúrio (seta preta: fontes geológicas e seta vermelha: fontes antropogênicas (Selin et al., 2009).....	2
Figura 2. Ciclo biogeoquímico do metilmercúrio (Li & Cai, 2013) .....	6
Figura 3. Gráfico $\Delta^{199}\text{Hg}$ versus $\delta^{202}\text{Hg}$ (Blum et al., 2014). .....	9
Figura 4. Estrutura da Lignina (Delgado et al., 2012) .....	14
Figura 5. Produtos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (Thevenot et al., 2010).....	15

## RESUMO

Os objetivos desse estudo foram avaliar a dinâmica do mercúrio (Hg) em sedimentos tropicais de Lagos de Várzea- AM e da Bacia de Campos - RJ e a relação entre o Hg e os fenóis de lignina nos sedimentos da Bacia de Campos. Amostras de sedimento superficial (0-2 cm) foram coletadas nas duas áreas de estudo. A amostragem no rio Paraíba do Sul (RPS) foi realizada na porção final do baixo Paraíba do Sul, sendo distribuída ao longo de 4 regiões: porção fluvial, manguezal e estuário, totalizando 20 pontos de amostragem. Os lagos de várzea amazônicos (Cabaliana, Janauaca, Mirituba, Canaçari e Curuai) foram coletados na bacia amazônica central entre os municípios de Manaus e Santarém em duas estações vazante e chuvosa. As amostras da Bacia de Campos foram coletadas em 9 transectos, sendo as isóbatas de amostragem variando de 25 a 3000m, totalizando 104 pontos. Análises de mercúrio total (Hg total), monometilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), isótopos de Hg, fenóis de lignina, composição isotópica do carbono entre outras análises geoquímicas (granulometria, carbono orgânico, enxofre total e carbonato) foram realizadas. As concentrações de Hg total variaram de 1 a 158  $\text{ng g}^{-1}$ , 69 a 3290  $\text{ng g}^{-1}$  e 2 a 52  $\text{ng g}^{-1}$  para os sedimentos do RPS, lagos de várzea e Bacia de Campos, respectivamente. Os resultados de isótopos de Hg nos lagos de várzea amazônicos apontam que a periodicidade de inundação influencia diretamente no comportamento do Hg nas duas estações. Durante a estação chuvosa ficou claro a contribuição dos rios e solos adjacentes para os sedimentos dos lagos. Por outro lado, as fontes de Hg durante a vazante não ficaram tão evidentes. No caso da Bacia de Campos nota-se que o Hg transportado do RPS para o oceano é em parte retido nos manguezais e plataforma continental, sendo uma pequena fração exportada para o talude. Além disso, a composição isotópica do Hg nos sedimentos da plataforma continental dos transectos D e I foi similar as observadas no estuário e mangue do rio Paraíba do Sul, demonstrando que o RPS e possivelmente os rios adjacentes a parte norte da bacia, estão exportando Hg para essa região. Outra evidência dessa contribuição foi observada na correlação positiva do Hg Total com o somatório dos fenóis de lignina na plataforma continental da bacia de Campos. Além disso, a ausência ou correlação negativa do Hg Total com os fenóis de lignina no talude apontam para a importância de fontes de matéria orgânica de origem marinha como principais suportes geoquímicos do Hg no transporte da coluna d'água para os sedimentos.

PALAVRAS CHAVE: Mercúrio, Fenóis de Lignina, Lagos de Várzea Amazônicos, rio Paraíba do Sul e Bacia de Campos

## ABSTRACT

The aims of this study are evaluate the mercury dynamics in the floodplain lakes-AM and Campos Basin sediments and the relation between Hg and lignin phenols in Campos Basin sediments. Surface sediment samples (0-2cm) were collected in the study areas. The Paraiba do Sul river (PSR) sampling was held at the end portion of this river, covering 4 regions: fluvial portion, mangrove and estuary, totaling 20 stations. Amazonian floodplain lakes (Cabaliana, Janauacá, Mirituba, Canaçari and Curuai), Samples were collected in the central Amazon basin between the cities of Manaus and Santarem in two campaigns, which represented two different hydrological seasons: dry (falling water - FW) and raining (rising water - RW). Samples of the Campos Basin were collected in 9 transects, sampling isobaths were from 25 to 3000 m, totaling 104 stations. Analysis of total mercury (THg), monomethylmercury ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), Hg stable isotopes, lignin phenols, carbon isotopic composition and other geochemical analysis (particle size, organic carbon, total sulfur and carbonate) were performed. Total mercury concentrations ranged from 1 to 158  $\text{ng.g}^{-1}$ , 69 to 3290  $\text{ng.g}^{-1}$  and 2 to 52  $\text{ng.g}^{-1}$  for the Paraíba do Sul river, floodplain lakes and Campos Basin sediments, respectively. Hg concentrations in floodplain lakes are markedly different in the two seasons and are likely controlled by hydrological events. According to isotope rates, to the floodplain lakes during the rising water season receives a contribution from the rivers and soils. On the other hand, the source of mercury during the period of falling waters is still unclear. In Campos Basin area, the Hg transported from PSR to the ocean is partly retained in the mangroves and continental shelf, and a small fraction exported to the slope. In addition, mercury found on the shelf, especially along the "D" and "I" transects in the northern part of the basin, is depleted in heavy isotopes resulting in more negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  compared to the slope. Isotope ratios observed in the "D" and "I" shelf region are very comparable to those detected in the estuary and adjoining mangrove forest, which suggests that Hg exported from rivers may be the dominating source of Hg in near coastal regions along the northern part of the shelf. Other evidence of this contribution was observed in the positive correlation between THg and lignin phenols in the continental shelf of the Campos basin. On the other hand, the lack or negative correlation of THg and lignin phenols in slope show the importance of organic matter from marine sources as the main geochemical support in the transport from water column to the sediment.

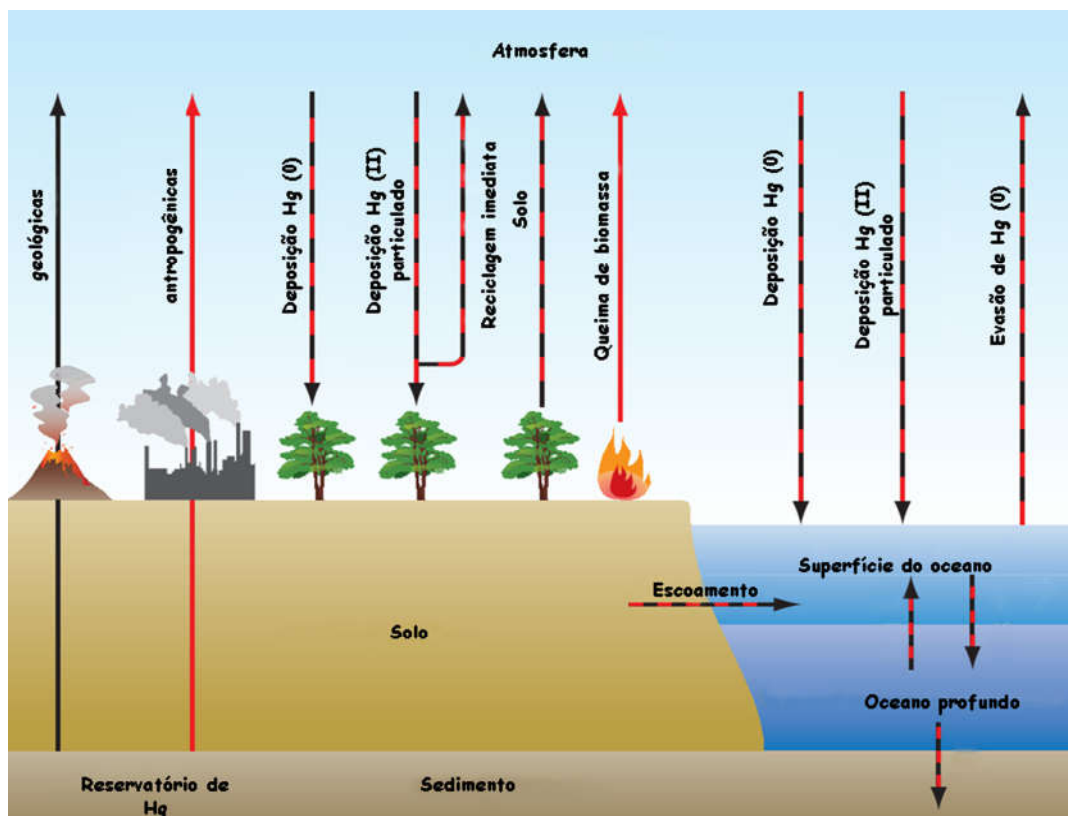
KEY WORDS: Mercury, Lignin phenols, Amazon floodplain lakes, Paraíba do Sul river and Campos Basin.

## **1. Introdução**

Os sistemas aquáticos se destacam por serem considerados “receptores finais” de materiais orgânicos e inorgânicos provenientes principalmente de diferentes fontes (Milliman & Farnsworth, 2013). Esses materiais podem ter diversas fontes (naturais ou antropogênicas) e serem facilmente alterados durante o transporte em quantidade e qualidade com a mudança do uso e cobertura do solo. Nesse contexto elementos como o mercúrio (Hg), considerado um poluente global devido sua ampla distribuição e elevada toxicidade (Yu et al., 2012), pode ter seu ciclo biogeoquímico alterado pela mudança do uso do solo ocasionando graves conseqüências ao meio ambiente.

### **1.1 Mercúrio**

O mercúrio é um metal traço proveniente de fontes naturais (ex. erupções vulcânicas e intemperismo) e antropogênicas (ex: atividades industriais e agrícolas; queima de combustíveis fósseis). As fontes de emissão de mercúrio para o ambiente assim como sua dispersão determinam seu ciclo local, regional e global. O ciclo global compreende a visão integrada dos níveis de mercúrio nas diferentes matrizes ambientais, fatores biogeoquímicos que contribuem para a conversão entre as espécies químicas e o seu fluxo nos reservatórios considerando médias a níveis globais (Selin et al., 2009). Além disso, esse ciclo é regido principalmente pela circulação atmosférica de mercúrio elementar a partir de fontes terrestres para os oceanos onde esse elemento pode ser transportado por quilômetros (Boening, 2000; Fu et al., 2012, Subir et al., 2012). Por outro lado, os ciclos locais e regionais são termos relativos à área na qual a emissão atmosférica abrange geralmente de 100 a 200 km a partir da fonte (Sonke, 2013). O ciclo biogeoquímico natural do mercúrio envolve vias como transporte atmosférico, deposição terrestre e oceânica e re-emissão. Outras etapas a serem consideradas são o transporte fluvial e o escoamento superficial (Figura 1).



**Figura 1.** Ciclo biogeoquímico do mercúrio (seta preta: fontes geológicas e seta vermelha: fontes antropogênicas ( Adaptado de Selin et al., 2009).

### 1.1.1 Mercúrio em sistemas aquáticos

O mercúrio possui um complexo ciclo no ambiente aquático com efeitos ecológicos e toxicológicos fortemente dependentes das espécies químicas presentes, as quais são controladas por fatores físicos, químicos e biológicos (Ullrich et al., 2001). Observações e modelagens de sistemas aquáticos mostram que existem muitas semelhanças em relação à química, transporte e destino do Hg em sistemas aquáticos (UNEP, 2013), no entanto, com diferenças óbvias em escala e importância relativa dos diferentes processos. No ambiente aquático o mercúrio inorgânico pode ser encontrado nas formas dissolvida e particulada (Yin et al., 2013). Contudo duas etapas desse balanço de massa devem ser considerados (Driscoll et al., 2013), a saber: 1) Redução do mercúrio inorgânico a mercúrio elementar, o qual pode ser reemitido para a atmosfera; e 2) Deposição do Hg em sedimentos através da forte associação do Hg inorgânico a ligantes do particulado na coluna d'água.

Fatores como pH, força iônica, potencial redox, teores de oxigênio dissolvido, sulfeto, carbono orgânico dissolvido (COD) e o material particulado em suspensão (MPS) controlam a especiação de mercúrio em solução (Babiarz et al., 2001). Além disso, efeitos

climáticos são determinantes na biogeoquímica de bacias hidrográficas influenciando diretamente na especiação e transporte em nível regional (Gabriel & Williamson, 2004).

Uma vez nos sistemas fluviais, o Hg pode alcançar áreas costeiras e oceanos abertos (Mason et al., 2012). No entanto, relativamente pouco desse mercúrio atinge o mar aberto, sendo a maior parte retida em sedimentos de barragens, estuários, e zonas costeiras. Cossa e colaboradores (1988) observaram no estuário de St. Lawrence no Canadá que 50 a 80% do Hg é removido da coluna d'água na zona estuarina e sugeriram que essa remoção foi atribuída à associação do Hg à superfície de colóides orgânicos e sua posterior coagulação.

### **1.1.2 Mercúrio nos oceanos**

O oceano tem um importante papel no ciclo global do mercúrio, atuando tanto como um meio de dispersão como uma via de exposição (Batrakova et al., 2014). A principal entrada de Hg para os oceanos é a deposição atmosférica úmida e seca, representando 90% de todo o aporte (Mason et al., 1994; Mason & Sheu, 2002; Sunderland & Mason, 2007; Soerensen et al., 2010). Outras fontes relevantes incluem entradas costeiras (rios, estuários), águas subterrâneas, sedimentos e fontes hidrotermais (Sunderland & Mason, 2007). Dentre as citadas, as contribuições de Hg através de rios são mais significativas para zonas costeiras. Por outro lado, ressurgências e correntes podem ser importantes transportadores de Hg para os oceanos abertos; esse transporte pode ser via partículas da superfície para zonas profundas (Poissant et al., 2002).

O transporte de Hg de uma bacia hidrográfica para o oceano reflete a interação de fatores geológicos, climatológicos e hidrológicos (Meng et al., 2014). Estima-se que os rios transportem cerca de 2800 toneladas/ano de Hg, mas apenas cerca de 380 t chega a zonas oceânicas, sendo que a grande maioria fica retida nos estuários (UNEP, 2013). Na atmosfera seu tempo de residência é relativamente longo variando de 6 a 24 meses, podendo ser transportado por mais de 1000 km até ser depositado na superfície de solos ou oceanos (Schroeder & Munthe, 1998; Dastoor & Larocque, 2004).

Modelagens sugerem que a deposição de Hg total nos oceanos em 2008 foi 3.700 t. Por outro lado, no ano de 2010 foi estimada uma emissão média por fontes antropogênicas de 1.960t (1.010-4.070) para a atmosfera (UNEP, 2013). Um dos grandes desafios atuais é a discriminação das fontes de Hg, já que o ciclo biogeoquímico global possui complexas interações. O Brasil é o sétimo país com maiores emissões de Hg no mundo. Nessa mesma classificação a China, Índia e Estados Unidos ocupam os



primeiros lugares (UNEP,2013). De acordo com o mapeamento do Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (UNEP), estima-se um aumento nos níveis mundiais de mercúrio de 1.480 t emitidas em 2005 para 1.850 t em 2020, atingindo regiões até então pouco afetadas como alguns países da América do Sul (UNEP, 2013)

De acordo com Lamborg et al., (2014), as concentrações médias do Hg total no oceano variam de <0,2 – 10pM sendo fracionados em diferentes formas químicas (Tabela 1). No ambiente marinho o  $Hg^{2+}$  apresenta uma complexa biogeoquímica, resultando em três principais processos (1) redução a  $Hg^0$  e emissão para a atmosfera; (2) metilação ( $CH_3Hg^+$  ou  $(CH_3)_2Hg$ ) e (3) transformação do  $Hg^{2+}$  na coluna de água por meio de degradação biológica. Além disso, nesse ambiente o Hg inorgânico ( $Hg^{2+}$ ) pode ser transportado lateralmente e verticalmente pela circulação oceânica e sedimentado associado ao MPS (Mason et al., 2012). No compartimento sedimentar, o mercúrio pode estar associado a sulfetos, carbonatos e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn (Smith et al.,1996). A biodisponibilidade, dinâmica e toxicidade do Hg no sedimento, também podem ser afetadas por alguns fatores como oxigênio dissolvido, potencial redox, pH e temperatura (Förstner et al., 1993).

**Tabela 1.** Espécies de Hg no oceano (Adaptado de Lamborg et al., 2014).

Espécies	Concentração típica/ Porcentagem do total	Comentário
Hg Total	<0,2- 10pM	Conteúdo total
$Hg^{2+}$	50 - 100%	Forma dominante
$Hg^0(g)$	<5-50%	Gás dissolvido
$CH_3Hg^+$	<20%	comumente bioacumulado em teias alimentares
$(CH_3)_2Hg$	<20%	Gás dissolvido, origem desconhecida

A redução do  $Hg^{2+}$  a  $Hg^0$  é um processo significativo, que muitas vezes resulta na supersaturação da água do mar em comparação à atmosfera (Mason et al., 2012). A fotorredução química é mais comum no oceano aberto onde a penetração da luz é profunda e existe menos produtividade biológica (Lamborg et al., 2014). A reemissão do

mercúrio nos oceanos é uma etapa muito importante. Quaisquer alterações na eficiência de redução em águas superficiais podem ocasionar em graves impactos para esse ecossistema, já que esse processo atua reduzindo a disponibilidade marinha de mercúrio para as teias alimentares (Lamborg et al., 2014)

Os sedimentos marinhos profundos são considerados importantes depósitos de mercúrio. Por meio da formação de complexos estáveis com a matéria orgânica, o Hg particulado pode ser sedimentado podendo permanecer por longos períodos (dezenas a milhares de anos), taxa esta determinada pelo fluxo carbono orgânica (bomba biológica) (Amos et al., 2013). Lamborg et al., 2014 estimaram taxas de mercúrio enterrado em sedimentos marinhos observando as correlações entre mercúrio e a matéria orgânica em sedimentos (Fitzgerald et al., 2007), juntamente com as estimativas de carbono orgânico enterrado em plataformas continentais e zonas abissais do oceano. Os autores sugeriram que o Hg pode ser enterrado em sedimentos abissais globais e nas plataformas continentais e que processos de subducção de sedimentos marinhos e atividades vulcânicas proporcionam eventualmente o retorno do Hg para o ciclo global (Lamborg et al., 2014).

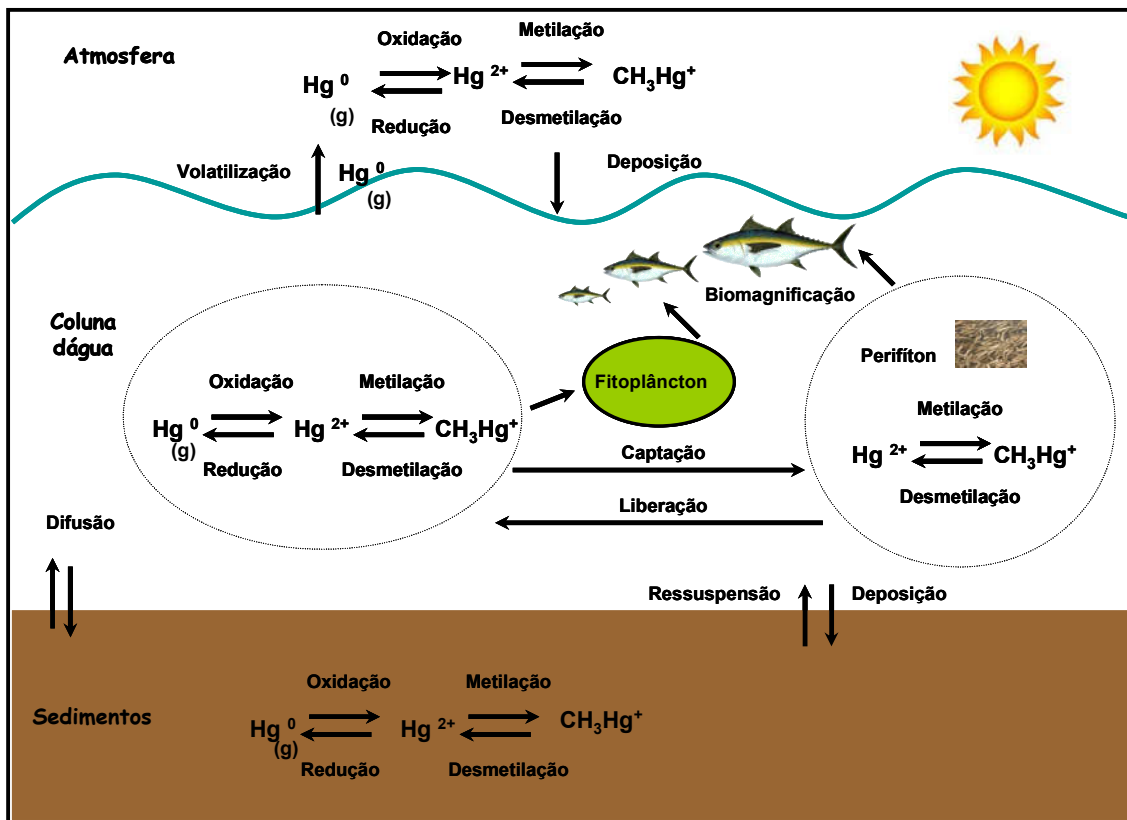
As concentrações de Hg total em sedimentos marinhos variam muito, dependendo da proximidade da fonte (natural ou antropogênica). No geral, baixos níveis de Hg ( $<50 \text{ ng.g}^{-1}$ ) são encontrados em regiões distantes de fontes fluviais e antropogênicas, onde a deposição atmosférica é a principal fonte (Selin et al., 2008).

### **1.1.3 Metilmercúrio**

As vias de entrada e o destino do Hg em sistemas aquáticos são pontos muito importantes a serem considerados, somado ao fato da sua capacidade de metilação dentro desse compartimento. O metilmercúrio é a forma mais tóxica por bioacumular e biomagnificar ao longo da cadeia trófica, apresentando assim risco à saúde humana principalmente por meio da ingestão de peixes, frutos do mar e derivados (Mason et al., 2000). Dada a sua importância para a saúde humana e ambiental, é fundamental o entendimento da sua distribuição espacial, produção e destino nos ecossistemas aquáticos (Chen et al., 2008).

O metilmercúrio geralmente está presente no ambiente aquático em baixas concentrações, mas pode em algumas condições alcançar cerca de 30% do mercúrio total (Sonke, 2013). O Hg em ecossistemas aquáticos pode sofrer metilação nos diferentes compartimentos (Figura 2). Cabe ressaltar que os processos de metilação e desmetilação

e suas taxas determinam se o ambiente atuará como fonte ou sumidouro de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . O mercúrio metilado por esses diferentes processos pode ser absorvido por peixes em diferentes escalas de tempo (UNEP, 2013). No entanto, processos biogeoquímicos, físicos e ecológicos regulam a bioacumulação de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  na cadeia alimentar aquática (Chen et al., 2008). Cerca de 85% do estoque total de mercúrio na biota está na forma de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , por outro lado, nas águas este valor raramente ultrapassa 10% e, em sedimentos, este valor varia de 0,1 a 1,5% do estoque de Hg total (Bisinoti & Jardim, 2004).



**Figura 2.** Ciclo biogeoquímico do metilmercúrio (Adaptado de Li & Cai, 2013)

Em ambientes de água doce e marinha, o mercúrio inorgânico é transformado em metilmercúrio principalmente em sedimentos, entretanto, no oceano aberto essa conversão pode ocorrer preferencialmente na coluna d' água em profundidades intermediárias, entre 200 e 1000 metros (Senn et al., 2010). Dessa forma, os níveis de

$\text{CH}_3\text{Hg}^+$  são mais elevados nas águas profundas de muitos oceanos, provavelmente como resultado da decomposição de compostos orgânicos (UNEP, 2013). Em alguns casos, a atmosfera pode ser uma fonte significativa de metilmercúrio (Morel et al., 1998)

As bactérias sulfato redutoras são amplamente consideradas metiladoras primárias de mercúrio em sedimentos aquáticos, no entanto tem sido demonstrado a capacidade de metilação do mercúrio em presença de bactérias redutoras de ferro (Fleming et al., 2006, Yu et al., 2012) e metanogênicas (Hamelin et al., 2011). Embora seja demonstrado que a metilação biótica ocorra principalmente em ambientes anóxicos, evidências sugerem também que pode acontecer em ambientes oxigenados (neve no Ártico e água do mar) (Constant et al., 2007; Lehnher et al., 2011). A desmetilação do  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  ocorre por meio de reações bióticas e abióticas. A degradação microbiana de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  é a via dominante de desmetilação, por outro lado, processos como fotodegradação e desmetilação oxidativa também são consideradas (Marvin-DiPasquale et al., 2000). Esses processos têm grande relevância toxicológica, pois é uma forma de reduzir a quantidade de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  que estaria disponível no sedimento para ser incorporada na cadeia alimentar (Hines et al., 2012). A metilação pode ser regulada por fatores como concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  e as atividades das bactérias envolvidas (Ramond, 2011). Nos ambientes aquáticos, os sedimentos estuarinos e costeiros são de alta produção de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  devido as condições biogeoquímicas *in situ*, como o alto teor de matéria orgânica e de sulfato. Em adição, esses sedimentos estão também sujeitos a flutuações significativas no nível de água e salinidade que resultam em transições redox, proporcionando a transferência de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a partir de sedimentos superficiais para a coluna d'água através de difusão passiva, advecção e ressuspensão (Chen et al., 2008).

#### **1.1.4 Composição isotópica do Hg**

Recentemente avanços analíticos têm permitido a detecção de isótopos estáveis de elementos mais pesados (número atômico >40) incluindo o Hg (Bergquist & Blum, 2007). Dessa forma, novas abordagens, como o fracionamento isotópico de mercúrio têm sido propostas para a identificação de fontes e sumidouros desse elemento (Yin et al., 2013; Mil-Homens et al., 2012). Os isótopos de mercúrio podem ser usados como marcadores estáveis para avaliar a transferência de material entre os compartimentos e investigar processos biológicos em que o elemento está envolvido (Foucher & Hintelmann, 2006). O Hg possui variações significativas na composição isotópica, devido a sua capacidade de volatilidade e reatividade nos ambientes naturais. Este elemento

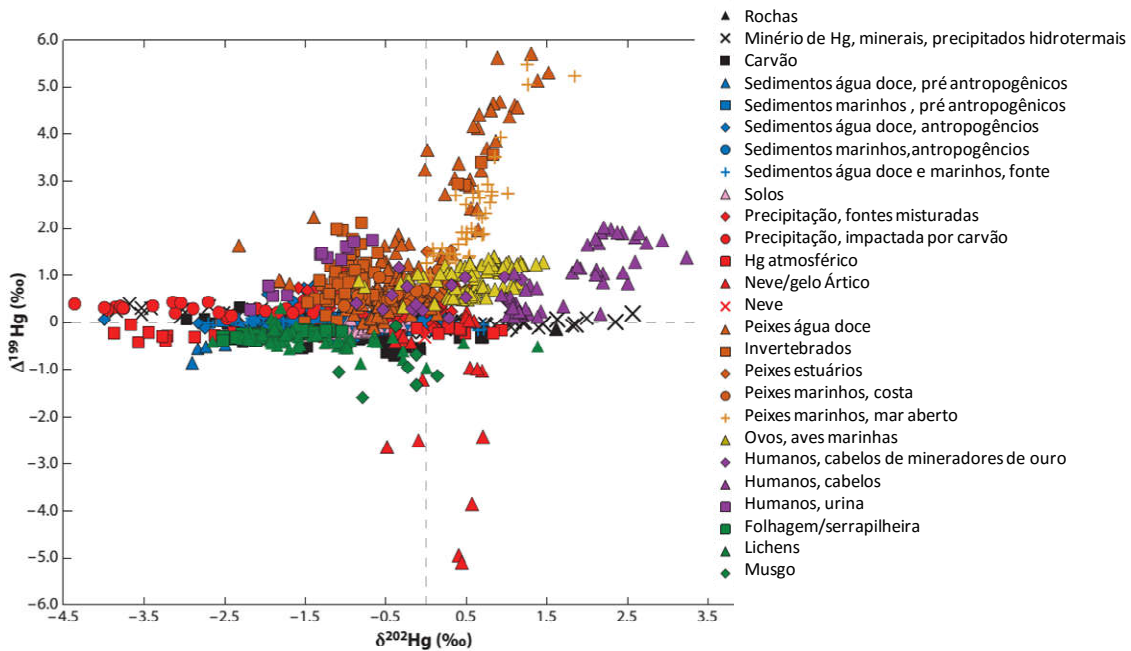
possui sete isótopos estáveis com diferentes percentuais de abundância na natureza  $^{196}\text{Hg}$  (0,16%),  $^{198}\text{Hg}$  (0,1%),  $^{199}\text{Hg}$  (16,9%),  $^{200}\text{Hg}$  (23,1%),  $^{201}\text{Hg}$  (13,2%),  $^{202}\text{Hg}$  (29,7%) e  $^{204}\text{Hg}$  (6,8%), que podem ser fracionados como resultado de interações orgânicas e inorgânicas (Bergquist & Blum, 2009)

As variações isotópicas resultam da separação gradual de pesado/leve ou par/ímpar dos isótopos de Hg durante os numerosos processos físico-químicos que esse elemento sofre durante seu ciclo biogeoquímico. Como resultado, uma medição isotópica de Hg dá origem a quatro assinaturas de isótopos úteis ( $\delta^{202}\text{Hg}$ ,  $\Delta^{199}\text{Hg}$ ,  $\delta^{200}\text{Hg}$ ,  $\Delta^{201}\text{Hg}$ ), que podem caracterizar a sua fonte, e ou caminho para as transformações que sofreu no passado mais recente ou geológico (Sonke et al., 2013).

Dois tipos de fracionamento podem ocorrer no ciclo do Hg: (1) o fracionamento massa dependente (FMD), conhecido por ocorrer durante transformações redox, ciclismo biológico e volatilização de Hg e (2) o fracionamento massa independente (FMI) produzido por reações fotoquímicas o qual permanece inalterado por transformações biológicas e químicas sem luz (Estrade et al., 2009).

Estudos tem sido desenvolvidos em diversas matrizes ambientais como : sedimentos marinhos (Gehrek et al., 2011, Foucher et al., 2013; Blum et al., 2013), sedimentos e solos (Yin et al., 2014, Estrade et al., 2010; Feng & Chen, 2013) , material biológico (Bergquist, & Blum, 2007; Senn et al., 2010; Jackson et al., 2008).

A figura 3 mostra diversas assinaturas isotópicas do  $\Delta^{199}\text{Hg}$  e  $\delta^{202}\text{Hg}$  para diferentes matrizes ambientais, proveniente de trabalhos que vêm sendo realizados ao longo da última década (Blum et al., 2014) O campo da geoquímica isotópica do Hg está rapidamente emergindo para ser uma área de pesquisa importante, pois métodos analíticos estão agora bem estabelecidos para medir os isótopos de Hg em muitas matrizes (Yin et al., 2014).



**Figura 3.** Gráfico  $\Delta^{199}\text{Hg}$  versus  $\delta^{202}\text{Hg}$  (Blum et al., 2014).

A composição isotópica de Hg para diferentes tipos de matrizes possui uma variação  $> 10\text{‰}$  para  $\Delta^{199}\text{Hg}$  e  $> 8\text{‰}$  para o  $\delta^{202}\text{Hg}$ . Nota-se que um FMI positivo pode ser observado organismos aquáticos (peixes de água doce e marinhos, invertebrados), isso é reflexo do metilmercúrio produzido microbiologicamente e fotodregado (Bergquist & Blum 2007). Por outro lado, valores de  $\Delta^{199}\text{Hg}$  altamente negativos foram observados em amostras de neve a partir do Ártico coletadas durante os eventos de depleção de mercúrio na atmosfera (Sherman et al. 2010). Valores altamente negativos de  $\delta^{202}\text{Hg}$  foram observados para a deposição atmosférica e precipitação (área impactada por carvão) (Fu et al. 2010).

O FMD que ocorre dentro de mamíferos, resulta em valores mais elevados  $\delta^{202}\text{Hg}$  em cabelo humano do que nos peixes que eles consomem (Laffont et al 2009, 2011; Sherman et al., 2013). Esse fracionamento pode ser devido para a retenção de metilmercúrio isotopicamente pesado em cabelo humano, como resultado da preferencial desmetilação *in situ* e excreção dessa espécie isotopicamente leve (Sherman et al., 2013). Sherman et al (2010) descobriram que os isótopos ímpares são preferencialmente reduzidos e emitidos como Hg (0). Dessa forma, a redução do Hg (II) e deposição em líquens, musgos e folhas maduras resulta em valores negativos  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (Blum et al., 2014)

Em contraste com a FMI positivo, muito poucos tipos de amostras apresentam grande FMI negativo.  $^{199}\text{Hg}$  altamente negativos foram observados apenas nas amostras de neve no Ártico coletadas durante os eventos de depleção de mercúrio na atmosfera (Sherman et al. 2010).

### **1.1.5 Matéria Orgânica como traçadores de Hg**

Aproximadamente 90% da deposição continental de Hg fica retida nos solos (Fitzgerald, 1995). Uma vez depositado, o Hg associa-se preferencialmente a matéria orgânica terrestre (MOT) formando complexos que podem então ser transportados do solo para os rios, através do escoamento superficial ou lixiviação, alcançando os oceanos (Pickhardt & Fisher, 2007; Caron et al., 2008).

No entanto, a identificação e a origem da matéria orgânica (MO) nesses ambientes é crítica devido a alta heterogeneidade da MOT, a mistura com a MO autóctone e ao seu grau de degradação (Teisserenc et al., 2010). Devido a tais características, os métodos convencionais como a assinatura isotópica não são suficientes para se definir a origem da MO, sendo necessária portanto, a utilização de análises mais específicas (Fry, 1991; Kendall et al., 2001). Nesse contexto, os fenóis de lignina juntamente com outros marcadores permitem identificar a origem e o estado de degradação dessa matéria orgânica de origem terrestre (Hedges & Mann, 1979)

Em síntese, a determinação de fenóis oriundos da lignina, juntamente com a composição elementar e isotópica, compõe um importante grupo de ferramentas para caracterizar as fontes de MO de plantas terrestres, possibilitando assim, identificar fontes de material com diferentes origens e processos de diagênese recente para os ambientes aquáticos (Wysocki et al., 2008). Vários estudos têm observado que os níveis de Hg total transportado para ambientes aquáticos estão relacionados com a concentração e/ou qualidade da MOT (Kainz et al., 2003; Sanei & Goodarzi, 2006). Teisserenc e colaboradores (2010) observaram uma estreita relação entre o mercúrio total e a lignina em sedimentos recentes de lagos no Canadá.

## **1.2 Matéria orgânica sedimentar em ecossistemas marinhos**

As plataformas continentais representam importantes componentes no ciclo do carbono global, “estocando” cerca de 90% do carbono orgânico (Corg) total (Hedges & Keil, 1995). Essas regiões são consideradas interfaces ativas entre os ecossistemas

terrestres e oceânicos, recebendo uma grande descarga de materiais fluviais principalmente de matéria orgânica de origem terrestre (MOT) (Bianchi & Allison, 2009).

Globalmente, aproximadamente 55 a 80% do fluxo de matéria orgânica de origem terrestre é remineralizada ao longo das margens continentais (Burdige, 2005). O restante é preservada, incorporada e/ou distribuída nesses ambientes. Os padrões de transporte, reatividade e estocagem de Corg de origem terrestre no oceano não são uniformes podendo variar drasticamente de acordo com suas propriedades físico-químicas (Blair & Aller, 2012). Dessa forma, compreender, quantificar e prever o destino desse carbono orgânico entregue aos oceanos ainda é um desafio na biogeoquímica marinha, considerando: a evolução da superfície da Terra e o ciclo elementar do carbono. Nesse contexto, o compartimento sedimentar é um importante acumulador e preservador de matéria orgânica nos oceanos, fornecendo um registro cronológico. Assim, a caracterização da distribuição da matéria orgânica sedimentar nos oceanos pode proporcionar uma melhor compreensão do material orgânico nesses ecossistemas. No entanto, características intrínsecas (estrutura molecular, densidade, reatividade e matriz) e condições ambientais durante o seu transporte irão determinar o destino do carbono orgânico nos oceanos (Hu et al., 2013).

### **1.2.1 Composição da matéria orgânica sedimentar marinha**

A matéria orgânica preservada no sedimento é uma mistura complexa de diferentes fontes e em diferentes estágios diagenéticos (Wang & Druffel, 2001). Esse material é proveniente de diversas fontes e ecossistemas (materiais autóctones, alóctones de origem terrestre, produtos de transformações químicas) que se sobrepõe em sedimentos, solos e processos intempéricos originado de rochas sedimentares de uma infinidade de escalas temporais e espaciais, podendo diferir amplamente na composição molecular, isotópica e elementar (Zonneveld et al., 2010; Blair & Aller, 2012). Em geral, os sedimentos contêm teores de MO que podem variar de 1 a 8 %, contudo quando associados as partículas litogênicas essa porcentagem pode diminuir de ~0.2% a 3% (Mayer, 1994). As diferenças entre as formas e as associações entre MO e matrizes inorgânicas podem ser importantes na determinação da reatividade e potencial do substrato orgânico preservados em sedimentos marinhos (Keil et al., 1994).

A matéria orgânica preservada na maioria dos sedimentos marinhos está intimamente associada com superfícies minerais, podendo diminuir as taxas de remineralização significativamente; acredita-se que parte dessa resistência durante o



transporte das bacias de drenagem para o oceano seja atribuída a proteção mineral (Keil et al., 1994). Outro fator que contribui para essa preservação no caso de sedimentos profundos são as condições hipóxicas ou anóxicas e a baixa bioturbação, permitindo a estratificação do sedimento, que reflete em mudanças no fluxo de material dentro da matriz sedimentar (Arndt et al., 2013).

De acordo com Lee e colaboradores (2004) durante o transporte ao longo do percurso continente-oceano o carbono orgânico pode ser altamente degradado por microorganismos no solo, rios, estuários e na coluna d'água marinha. Além disso, durante a sua permanência prolongada na camada de mistura sedimentar marinha, o Corg pode ser oxidado completamente a dióxido de carbono, transformado em novos compostos orgânicos por microorganismos bentônicos, alterado por processos físicos e químicos, ou "enterrados" sem alteração. Em uma escala global, apenas uma pequena fração da produção e exportação de carbono orgânico atinge o fundo do mar (Hedges & Keil, 1995). Zonneveld e colaboradores (2010) estimaram que na coluna d'água superior somente cerca de 1 % da MO autóctone pode ser transferida para a biosfera profunda. No entanto, apesar das diferenças de composição original e de transformação, a matéria orgânica detrítica encontrada em sedimentos normalmente contém proporções semelhantes de compostos identificáveis: 10-20% de carboidratos, 10% de compostos nitrogenados (aminoácidos) e 5-15% de lipídios (Hedges & Oades, 1997; Burdige, 2007). A porção restante da matéria orgânica é molecularmente descaracterizada, sendo constituída por coleção de compostos quimicamente complexos, que possuem relativa resistência à degradação biológica e alto peso molecular (lignina, carbono negro, substâncias húmicas) (Arndt et al., 2013).

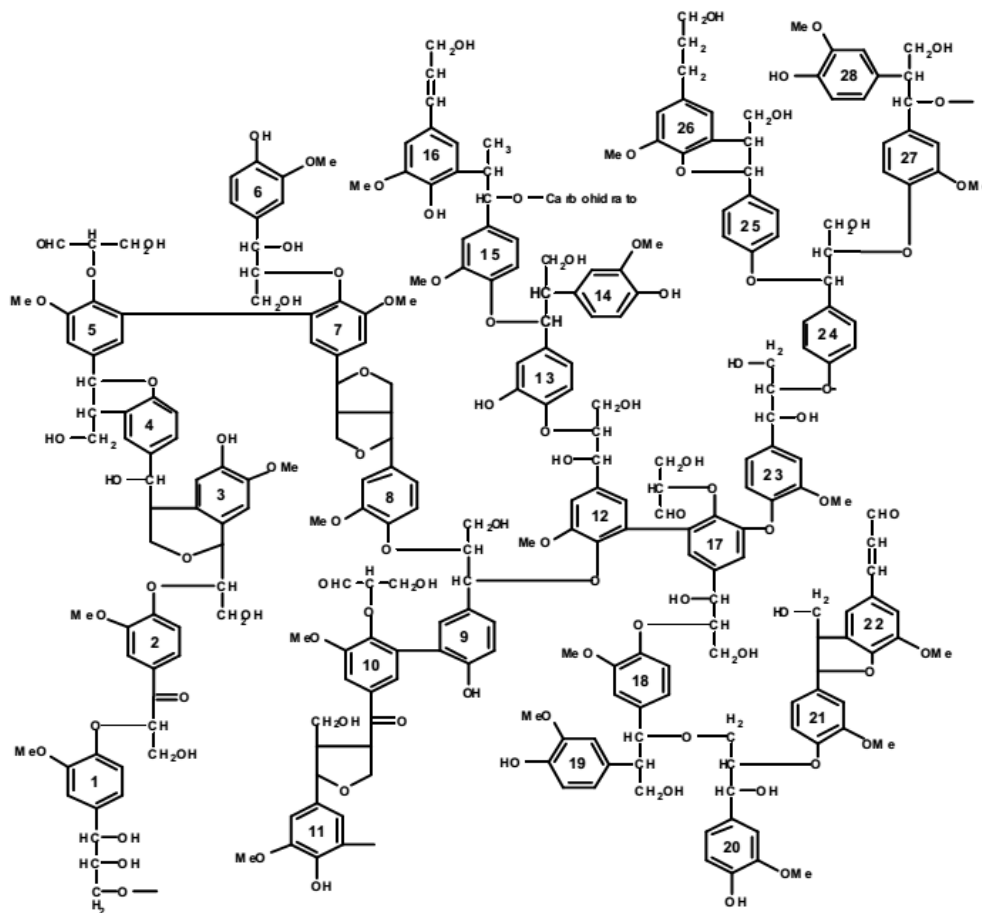
### **1.2.2 Biomarcadores Orgânicos Geoquímicos: Lignina**

Dentre os diversos marcadores de matéria orgânica terrestre, a lignina destaca-se por ser um biomacropolímero encontrado exclusivamente em plantas vasculares, além de ser abundante e resistente à diagênese e a ação microbiológica (Göni & Hedges, 1992). Vários trabalhos têm utilizado a lignina como ferramenta para determinar fontes e destino da matéria orgânica em sedimentos marinhos (Onstad et al., 2000; Goñi et al., 2000; Dittmar & Lara, 2001; Bianchi et al., 2002; Gordon & Goñi, 2003; Loh et al., 2008; Rezende et al., 2010). Nas últimas quatro décadas, as pesquisas sobre lignina como traçador foram realizadas a partir da bacia de drenagem, foz do rio e plataforma continental, e até mesmo para mar aberto. Como a sua característica original é possuir

estabilidade relativamente alta, a lignina encontrada no sedimento mostra-se um bom biomarcador, o qual tem sido utilizado como um indicador não só para mudanças de paleovegetação e paleoclima mas também para rastrear as atividades humanas nos últimos séculos ( Li et al., 2012).

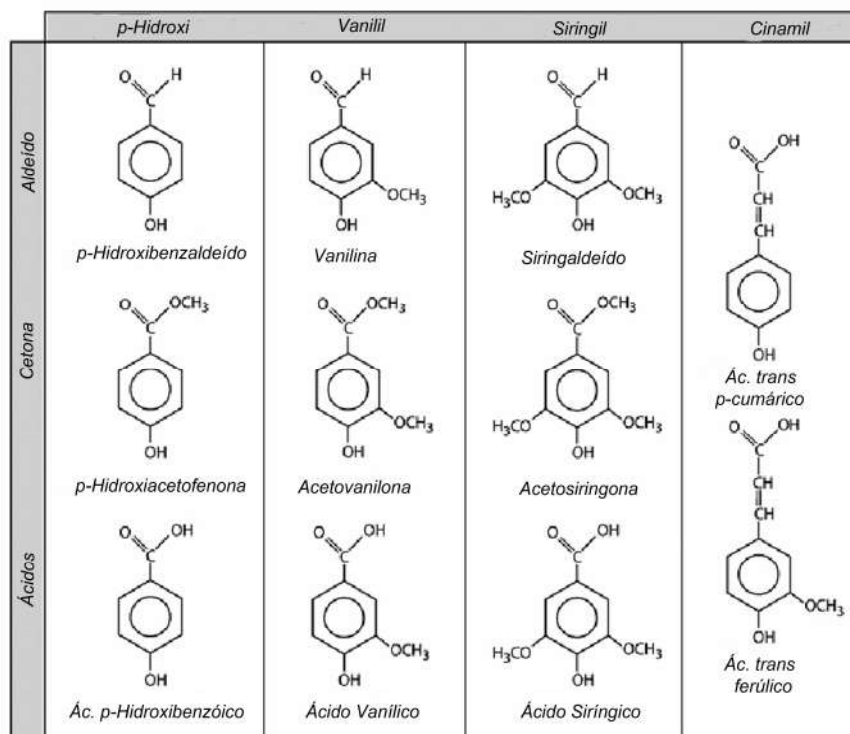
A lignina é o mais abundante composto aromático proveniente de plantas nos ecossistemas terrestres. Essa molécula foi descoberta por um químico e botânico francês em 1838 (Li et al., 2012), sendo reconhecida como um macropolímero natural irregular, heterogêneo, amorfo e insolúvel. A estrutura da molécula de lignina possui um elevado conteúdo de carbono em comparação a outros polissacarídeos de plantas lenhosas e materiais vegetais, conseqüentemente possui alto peso molecular, com uma estrutura constituída por polifenóis tridimensionais (Tao & Guan, 2003).

Compostos de lignina são produzidos em abundância em tecidos de plantas vasculares (Hedges & Mann, 1979). Sua estrutura consiste de anéis aromáticos com cadeias laterais e grupos de -OH e -OCH<sub>3</sub> ligados por meio de fortes ligações covalentes (éter alquil-aril e C-C) (Figura 4). As ligninas são sintetizadas por co-polimerização oxidativa dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico que contribuem em proporções variáveis resultando em diferentes tipos de lignina (Thevenot et al., 2010) (Figura 4). A mineralização da lignina é mais lenta do que a de outros biopolímeros (Hatcher et al., 1995). Dessa forma, a capacidade de estabilidade prolongada da lignina e de suas características biogeoquímicas fornece um marcador ideal e específico para plantas vasculares ou um indicador de fonte de matéria orgânica terrestre (TOM) e seu grau de degradação em ambiente lacustres e marinhos (Hedges & Mann, 1979).



**Figura 4.** Estrutura da Lignina (Delgado et al., 2012)

A lignina constitui até um terço de todos os materiais lenhosos de plantas (Brown, 1969). Através da oxidação alcalina a molécula de lignina é quebrada formando aldeídos, cetonas e ácidos fenólicos. Dessa forma, pode ser dividida em três grupos fenólicos: o vanilil (V), siringil (S) e o cinamil (C), e um quarto grupo p-hidroxifenil (P). Os três grupos (V, S e C) são encontrados exclusivamente em plantas superiores, enquanto o p-hidroxifenil também pode ser verificado em algas (Figura 5). Todos os fenóis são formados em padrões de abundância que refletem a taxonomia vegetal, tipo de tecido, e conteúdo de lignina (Hedges & Ertel, 1982). Dependendo do tipo de vegetal, a composição e a relação entre esses grupos se modificam, podendo indicar a prevalência de certos táxons vegetais ao longo do tempo em um determinado ambiente (Hedges & Mann 1979).



**Figura 5.** Produtos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (Adaptado de Thevenot et al., 2010)

Os fenóis do grupo vanilil (V) são produtos da degradação de ligninas de angiospermas e gimnospermas, independente do tipo de tecido. Já os fenóis do grupo siringil (S) podem ser encontrados em tecidos de plantas angiospermas lenhosas e os fenóis do grupo cinamil (C) estão presentes em quantidades consideráveis somente em tecidos de plantas angiospermas não lenhosas. Dessa forma, as razões S/V versus C/V fornece um índice de qualidade da matéria orgânica, cujos maiores valores de S/V estão relacionados ao material oriundo de tecido lenhoso de angiospermas e maiores valores de C/V estão relacionados ao material vegetal foliar de angiospermas. Valores de ambas as razões próximas a zero indicam contribuição de gimnospermas (Hedges et al., 1988)

A razão entre as forma ácidas e aldeídicas dos fenóis do grupo vanilil e siringil  $(Ac/Al)_{v,s}$  indicam o grau de degradação da lignina durante a diagênese (Hedges & Mann, 1979; Goñi & Hedges, 1992; Farella et al., 2001). Geralmente quanto maior for a razão  $(Ac/Al)_{v,s}$  maior será o grau de oxidação microbiana da lignina (Farella et al., 2001). A soma dos fenóis vanilil, siringil e cinamil ( $\Sigma 8$ ), ou mais tipicamente a soma dos grupos vanilil e siringil ( $\Sigma 6$ ) é usado como um marcador para a entrada de matéria orgânica terrígena em ambientes marinhos (Thevenot et al., 2010)

### 1.2.2.1 Lignina em Sedimentos Marinhos

A presença de fenóis de lignina em sedimentos marinhos pode ser atribuída ao material terrestre transportado, geralmente na forma de restos de plantas vasculares (Ertel & Hedges, 1984). Além disso, essa molécula pode ser encontrada no ambiente aquático na coluna de água, na forma dissolvida (MOD) e particulada (MOP) da matéria orgânica sendo eventualmente depositada em sedimentos (Goñi & Hedges, 1992; Ertel & Hedges, 1984). Uma vez no ambiente aquático a composição e a concentração da lignina pode mudar devido a transformações diagenéticas (ex: oxidação) e incorporação de carbono (Requejo et al., 1991).

Apesar da relativa resistência da lignina à biodegradação em condições anaeróbicas devido a formação de monômeros carboxilados resistentes, em condições aeróbicas esta molécula pode sofrer oxidação devido à ação de bactérias e fungos (Gõni & Hedges, 1992; Li et al., 2012 ). Durante a degradação os teores de lignina diminuem significativamente, mas os parâmetros da vegetação mudam muito pouco (Mayer et al., 2009). O grupo Cinamil em particular, é mais afetado pela degradação diagenética, devido sua relativa instabilidade nas ligações de éster, e das fontes não lignínicas que podem relativamente aumentar a degradação (Hernes et al., 2007). Por outro lado, o grupo Siringil é mais susceptível a degradação biológica em comparação ao grupo Vanilil, conseqüentemente, a diminuição da razão S/V, em combinação com a de outros produtos de oxidação da lignina (POLs) é frequentemente utilizada como um indicador para os processos de degradação (Opsahl & Benner, 1995). A lignina supostamente constitui 1/3 de todo o material lenhoso liberado para solos através da degradação vegetal, sendo transformado por uma série de processos diagenéticos (Hedges & Oades, 1997). Contudo, apenas uma fração da lignina inicial é estimada para permanecer no solo, uma parte é remineralizada a CO<sub>2</sub> e liberada na atmosfera e outra pode ser transportada via águas subterrâneas ou o escoamento superficial através das bacias de drenagem podendo alcançar os oceanos (Jex et al., 2014)

A lignina tem sido amplamente aplicada como um indicador da MOT no ambiente marinho desde a década de 1970. Os primeiros estudos focados em ambientes profundos foram determinados a partir de características estabelecidas de lignina em plantas e solos, determinando parâmetros básicos para indicações das suas fontes (Li et al., 2012). Um dos primeiros trabalhos da análise de lignina marinha foi à caracterização da MOT para sedimentos marinhos no Golfo do México (Hedges & Parker, 1976), onde foi

identificado uma reduzida entrada desse biomarcador para sedimentos com aumento de distância da costa. De acordo com Requejo (1991), as concentrações de lignina são geralmente mais elevadas em proximidade com a foz de grandes rios, sugerindo que o transporte de rios é a principal fonte de plantas vasculares para os sedimentos marinhos. Em adição, estudos posteriores demonstraram a influência da associação do tamanho de grão (como um fator primário da preservação da lignina com a distância da costa, ou seja, quanto menor o tamanho do grão maior a preservação (Gough et al. , 1993; Loh et al., 2008). Os estudos sistemáticos sobre os conteúdos e a distribuição da lignina em sedimentos de diferentes regiões são importantes na geoquímica marinha para conferir a evolução da vegetação e as mudanças ambientais (Zhang et al., 2014).

### 1.2.3 Composição elementar e isotópica

A composição elementar é útil para avaliar assinaturas de fontes e estados de alteração da MO. Este método é adequado para análises de fontes porque existem distintos padrões de abundância dos elementos biogênicos em diferentes tipos de organismos (Hedges, 1990). As relações existentes entre os diferentes constituintes envolvidos na composição elementar da MO, como por exemplo, a relação (C/N)<sub>a</sub> podem indicar qualitativamente as fontes envolvidas (Rezende et al., 2010).

A presença de compostos primários como proteínas, celulose e ligninas na composição da matéria orgânica influencia diretamente a razão (C/N)<sub>a</sub> dos sedimentos. Portanto, plantas vasculares apresentam razão (C/N)<sub>a</sub> superior a 20 enquanto as plantas não vasculares, como fitoplâncton, apresentam razão (C/N)<sub>a</sub> entre 4 e 10 e as bactérias abaixo de 5. As razões com valores entre 10 e 20 sugerem a presença de uma mistura de plantas vasculares e não vasculares ou de degradação biológica (Meyer, 1994).

Nos estuários devido à mistura de água doce com a água marinha ocorre uma ampla faixa de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (Cloern et al., 2002), conseqüentemente existe uma sobreposição das assinaturas isotópicas da matéria orgânica influenciada pelas misturas das fontes e pelas modificações em que a MO sofre no ambiente estuarino. Com o uso da composição isotópica é possível identificar o tipo de fonte como, por exemplo, de plantas do tipo C3 ou C4 e com o uso da razão (C/N)<sub>a</sub> é possível identificar o estado em que se encontra a MO (degradabilidade) e também pode-se inferir sobre sua origem (McCallister et al., 2006). Juntas, a composição isotópica e elementar tem sido usadas como uma importante ferramenta para investigar as fontes, o caminho e o ciclo da matéria orgânica

no ambiente aquático e detectar e compreender as causas das mudanças ambientais (Canuel et al., 1995; MacCallister et al., 2006; Bouillon et al., 2008; Prasad et al., 2009).

### **1.3 Histórico do Hg na Bacia de Campos**

Apesar da entrada de Hg para os oceanos ser predominantemente através da deposição atmosférica e a contribuição de rios ser considerada pequena em escala global, que limita-se a 10% em regiões oceânicas (Mason & Sheu, 2002), esta via possui uma contribuição significativa no balanço de massa do Hg em escala local (Sunderland & Mason, 2007). Alguns estudos têm observado enriquecimento de Hg em águas (Cossa et al., 2004, Martin & Thomas, 1994) e sedimento da margem continental (Araújo et al., 2010), que de acordo com os autores, pode ter como principais fontes as contribuições oriundas das bacias de drenagem adjacentes, deposição atmosférica, processos diagenéticos do sedimento e ressurgências. A Bacia de Campos, litoral norte do Estado do Rio de Janeiro, possui duas principais entradas de mercúrio: (1) uma fonte representada pelas atividades de exploração e produção de petróleo e (2) uma fonte a partir do rio Paraíba do Sul (Araujo et al., 2010)

O rio Paraíba do Sul é um rio de médio porte, que drena uma das regiões mais desenvolvidas do país, abrangendo parte dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, onde deságua na Bacia de Campos. Este rio tem sido estudado ao longo das últimas décadas, principalmente devido ao uso de Hg em fungicidas nas plantações de cana-de-açúcar da região assim como pela atividade de garimpo desenvolvida no rio Muriaé, Paraíba do Sul e Pomba (Lacerda et al., 1993, Almeida et al., 2007, Almeida e Souza, 2008). Estudos na sua bacia de drenagem têm mostrado concentrações significativas em sedimentos superficiais (Lacerda et al., 1993), em frações do material particulado em suspensão, principalmente na fração coloidal (Almeida et al., 2007) e em peixes topo de cadeia como a espécie *Hoplias malabaricus* (Rodrigues, 2003). Estes resultados sinalizam que o transporte deste elemento para o oceano se processa principalmente na forma particulada associado a diferentes suportes geoquímicos.

### **1.4 Histórico de Mercúrio na Bacia Amazônica**

O histórico do Hg no rio Amazonas deve-se tanto a fontes antropogênicas quanto naturais. Uma das mais importantes é a mineração do ouro, onde o mercúrio

residual é descartado nas margens e leitos dos rios, no solo, ou é lançado pra atmosfera durante o processo de queima do amálgama (Malm, 1998). No entanto, essas concentrações estão também relacionadas a fontes naturais como a formação geológica da bacia sedimentar a 2,5 bilhões de anos no chamado ciclo Transamazônico que em associação a derrames basálticos sobre o oceano, promoveu a mineralização de diversos metais, entre eles o Hg (Dall'Agnol & Rosa-Costa 2008). Como o ciclo do mercúrio é dinâmico, processos diversos (incêndios florestais, ressuspensão de partículas, afloração do lençol freático, entre outros) podem contribuir para a emissão e disponibilização natural desse elemento para o ambiente (Marins et al.,2004;Siqueira & Aprile, 2012). Em adição, deve-se levar em consideração que devido a alta afinidade do Hg com a MO, a dinâmica desse elemento também pode estar associada aos altos teores de matéria orgânica presentes na Bacia do Amazonas (Oliveira et al., 2007). Além disso, as características das águas e sedimentos dos rios da Bacia Amazônica como baixo pH da água e alta concentração de matéria orgânica dissolvida promovem condições propícias para o processo de metilação do Hg por bactérias (Souza & Barbosa,2000). Muitos autores vêm relatando a contaminação de populações ribeirinhas, através da ingestão de peixes na Bacia do Amazonas (Brabo et al., 1999; Silva et al., 2006; Bastos & Lacerda, 2004).

### **1.5 As mudanças do uso da terra relacionadas a dinâmica do mercúrio**

A bacia Amazônica e a bacia do rio Paraíba do Sul possuem impactos em comum em diferentes escalas, como queimadas, substituição da mata nativa por monoculturas e pastagens, urbanização e garimpo do ouro (Câmara, 1990; Lacerda et al.,2004 ). Essas atividades podem intensificar os fluxos de Hg de origem natural e antropogênica para os corpos hídricos e atmosfera, podendo gerar graves consequências para o ecossistema.

A bacia do Paraíba do Sul sofre queimadas periódicas devido à cultura de cana de açúcar, importante atividade agrícola na região, que por razões de produtividade é queimada na pré-colheita e pastagens que configuram a paisagem predominante desta bacia (Ditmar et al.,2012). Da mesma forma, a bacia amazônica possui altos níveis de incêndios florestais por causas naturais e acidentais (Cochrane et al.,1999), sendo um dos principais objetivos a expansão agrícola (monoculturas e pastagens)(Davidson et al., 2015). Por meio das queimadas quantidades significativas de Hg podem ser mobilizadas



dos solos para atmosfera, por meio da oxidação da MO e da degradação de complexos de Hg com Fe (Lacerda et al., 2004). Cabe ressaltar que a atmosfera é a principal via de transporte das emissões de Hg (Mason & Sheu, 2002; Driscoll et al., 2013). Esse elemento pode permanecer nesse compartimento por meses e ser transportado por longas distâncias (~200 km a partir da fonte de emissão) (Subir *et al.*, 2012). Dessa forma a atmosfera atua como uma fonte difusa significativa para solos, bacias de drenagem e oceanos (Pirrone et al., 2010)

A substituição da mata nativa por pastagens e/ou monoculturas leva a uma maior exposição da superfície do solo, conseqüentemente maior desgaseificação do Hg depositado (Zhang & Lindberg, 1999). Além disso, as áreas de pastagens contribuem para a ocorrência de maiores processos erosivos potencializando o transporte desse elemento para as bacias de drenagem (Roulet et al., 1999). Como mencionado anteriormente, a bacia do rio Paraíba do Sul está historicamente associada ao cultivo da cana-de-açúcar. Além disso, as pastagens (naturais e cultivadas) vêm sendo um dos principais usos da terra na região, devido à expansão agrícola (Ribas, 2012). Da mesma forma, a floresta amazônica tem sido cada vez mais sujeita a substituição da sua mata nativa por pastagens e monoculturas como, por exemplo, o cultivo de soja (Matricardi et al., 2013).

A urbanização por sua vez contribui com fluxos antropogênicos de Hg principalmente através de resíduos industriais e domésticos, os quais geralmente são descarregados diretamente nos corpos hídricos (Marins et al., 2004) . A bacia do rio Paraíba do Sul está localizada em uma das regiões mais urbanizadas do Brasil, estando totalmente susceptível a impactos antrópicos. O problema da urbanização na Amazônia também é preocupante, a partir da década de 70 essa região experimentou uma das maiores taxas de crescimento urbano do Brasil, alcançando perto de 70% de crescimento nos anos 2000 (Kampel et al., 2001). O crescimento da população urbana nas duas áreas geralmente não é acompanhado de uma implementação de infra-estrutura adequada, ou seja, resultando na falta de saneamento sanitário e tratamento de despejos o que pode contribuir para um maior fluxo de mercúrio para o meio ambiente.

Outra atividade realizada nas duas bacias que causou um impacto significativo, foi o garimpo do ouro, principalmente na Amazônia (Malm et al., 1998 Lacerda et al., 1993), cujo processo de amalgamação e posterior purificação pode liberar Hg para atmosfera, sistemas aquáticos e solos. O ambiente amazônico sofreu um impacto muito grande com as práticas de garimpo de ouro nos anos 80. De acordo com Lacerda (1997) e Artaxo et al. (2000) as atividades de mineração liberaram nos últimos 30 anos, entre 2000 e 3000

toneladas de Hg. A prática no garimpo na Bacia do Paraíba do Sul durante a década de 80, foi menos intensa, mas alguns estudos mostraram que o impacto foi significativo (Lima, 1990; Câmara, 1990; Lacerda et al., 1993; Souza, 1994).

Embora as concentrações elevadas de Hg no ambiente amazônico tenham sido atribuídas por muito tempo ao garimpo de ouro, vários indícios têm apontado para um fenômeno natural, já que foi observado altos teores de Hg nos solos amazônicos associados a complexos de Fe (Roulet & Lucotte, 1995; Lechler et al., 2000, Roulet et al., 2001). Além disso, estudos sobre as características climáticas há 30.000 anos na Amazônia associam o clima seco a significativas emissões de Hg, ocasionado principalmente através dos incêndios florestais que emitem Hg dos solos e biomassa vegetal para a atmosfera. Esse Hg tende a se acumular preferencialmente nos corpos hídricos, áreas inundáveis e igarapés (Bisinoti & Jardim, 2004).

Nesse contexto, o ciclo do Hg no ambiente amazônico destaca etapas importantes na atmosfera (principal via de transporte ligado ao ciclo hidrológico) e nos solos (longo tempo de residência devido às ligações estáveis com compostos de Fe) (Wasserman et al., 2001). O processo de organificação do Hg nos corpos aquáticos amazônicos, também é considerado crítico, principalmente nos bancos de macrófitas, responsáveis por grande parte da produção de  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (Guimarães et al., 2000) e pela potencial transferência pela cadeia alimentar.

O Hg no rio Paraíba do Sul se encontra predominantemente ligado ao material particulado em suspensão fino e ao carbono orgânico, sendo considerada a principal via de transporte para as regiões costeiras (Almeida et al., 2007). O manguezal presente no RPS devido suas características redutoras tende a formar complexos estáveis com o Fe e contribui para os processos de metilação (Araujo et al., 2015)

## **2. Objetivo Geral**

Avaliar a dinâmica do mercúrio em sedimentos de Lagos de Várzea- AM e da Bacia de Campos-RJ.

## 2.1 Objetivos Específicos

- Determinar o mercúrio total, metilmercúrio e isótopos de Hg nos sedimentos das áreas estudadas.

- Estimar a contribuição da matéria orgânica terrígena (MOT) sobre a dinâmica do Hg na margem continental da Bacia de Campos através do uso dos fenóis de lignina e composição isotópica do carbono e razão (C/N) em sedimentos.

## 3. Perguntas

- O uso dos isótopos de mercúrio é uma importante ferramenta para traçar fontes e processos desse elemento nos sedimentos da Bacia de Campos e Lagos de Várzea?
- Os fenóis de lignina atuam como um suporte geoquímico para Hg no transporte do continente para os sedimentos da plataforma continental e talude da Bacia de Campos?
- É possível estabelecer um limite da contribuição do aporte continental de Hg e MOT para a Bacia de Campos através das ferramentas utilizadas nesse estudo (fenóis de lignina, isótopos de Hg, composição isotópica do C ?

## 4. Justificativa

Este estudo contribuirá no entendimento do ciclo biogeoquímico do Hg na Bacia de Campos e nos lagos de várzea amazônicos, considerando o histórico do uso de mercúrio nas duas áreas.

Além disso, proporcionará uma melhor compreensão dos fatores que controlam as fontes e destino da matéria orgânica de origem terrígena para os sedimentos das Bacias de Campos. Por meio de ferramentas como a composição orgânica no nível elementar, isotópico e molecular, a investigação de fontes de MOT pode contribuir na compreensão das diferenças no aporte de Hg entre a interface continente–oceano profundo, levando–se em consideração a quantidade e qualidade desta.

## 5. Resultados

Os resultados dessa tese serão apresentados na forma de artigos científicos a seguir:

### **5.1 Distribuição e Fracionamento do Hg em Sedimentos do rio Paraíba do Sul –RJ**

**Brasil** Araujo, B. F., Almeida, M. G. D., Rangel, T. P., & Rezende, C. E. D. (2015) . *Química Nova*, 38(1), 30-36.

### **5.2 Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil**

Beatriz Ferreira Araujo, Holger Hintelmann , Brian Dimock , Marcelo Gomes de Almeida and Carlos Eduardo de Rezende (Manuscrito submetido para *Chemosphere* )

### **5.3 Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in continental shelf and slope, Campos Basin-RJ Brazil.**

Beatriz Ferreira Araujo, Marcelo Gomes de Almeida, Thiago Pessanha Rangel and Carlos Eduardo de Rezende (Manuscrito em preparação)

### **5.4 Mercury Speciation Seasonal Variability and Hg stable isotope ratios in sediments from Amazon floodplain lakes – Brazil**

Beatriz Ferreira Araujo, Holger Hintelmann , Brian Dimock , Rodrigo de Lima Sobrinho, Marcelo Correa Bernardes, Marcelo Gomes de Almeida, , Alex V. Krusche, Fabiano Thompson , Thiago Pessanha Rangel, Fabiano Thompson and Carlos Eduardo de Rezende (Manuscrito submetido para *Limnology and Oceanography*)

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DO Hg EM SEDIMENTOS DO RIO PARAÍBA DO SUL – RJ, BRASIL****Beatriz Ferreira Araujo\***, **Marcelo Gomes de Almeida**, **Thiago Pessanha Rangel** e **Carlos Eduardo de Rezende<sup>#</sup>**  
Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 28013-600 Campos – RJ, Brasil

Recebido em 09/04/2014; aceito em 13/08/2014; publicado na web em 06/10/2014

DISTRIBUTION AND FRACTIONATION OF Hg IN SEDIMENTS FROM THE PARAÍBA DO SUL RIVER – RJ, BRAZIL. Mercury distribution and fractionation were determined in sediments from the Paraíba do Sul River – RJ, Brazil. Total mercury concentration ranged from 1 to 158 ng g<sup>-1</sup>. Hg associated with the weakly bound fraction was dominant in the estuarine areas (main - 60% and secondary - 55%); followed by fluvial end member (48%) and mangrove (18%). These results reinforce the mercury availability to fluvial and estuarine areas and emphasize the key role played by mangroves as an efficient biogeochemical barrier. In conclusion, the continuous reduction of the mangrove ecosystem around the world can exacerbate the damage resulting from the mercury accumulation.

Keywords: mercury; sediments; Paraíba do Sul river.

**INTRODUÇÃO**

O mercúrio (Hg) é um metal presente em baixas concentrações no ambiente, proveniente de fontes naturais e antropogênicas.<sup>1</sup> Este elemento tem sido listado como um poluente global devido a sua ampla distribuição, elevada toxicidade e significativo tempo de residência nos compartimentos ambientais.<sup>2</sup> As fontes de emissão de mercúrio para o ambiente, assim como sua magnitude, determinam seu ciclo local, regional e global. O ciclo global compreende a visão integrada dos níveis de mercúrio nas diferentes matrizes ambientais, fatores biogeoquímicos que contribuem para a conversão entre as espécies e o seu fluxo nos reservatórios considerando médias mundiais.<sup>3</sup> Por outro lado, os ciclos locais e regionais são termos relativos à área na qual a deposição atmosférica abrange geralmente de 100 a 200 km a partir da fonte.<sup>4</sup> Nesse contexto, o rio Paraíba do Sul no estado do Rio de Janeiro é um sistema onde historicamente o uso do mercúrio tem sido documentado devido à atividade agrícola e garimpo de ouro. A atividade agrícola tornou-se a mais importante fonte de Hg para esta porção inferior da bacia através da utilização de fungicidas organomercuriais,<sup>5</sup> enquanto o garimpo teve início na década de 80 e até hoje tem sido documentado esporadicamente. Assim, os impactos da utilização de fungicidas organomercuriais e do garimpo na região estão totalmente inseridos dentro dos ciclos local e regional do mercúrio, respectivamente. Além disso, a queima promovida durante o corte de cana de açúcar acelera o processo de remobilização do Hg do solo para a atmosfera, contribuindo para a ampla distribuição desse elemento na região.<sup>6</sup> Apesar do pouco tempo de operação, o garimpo promoveu um impacto significativo do mercúrio em sedimentos de rios da bacia do Paraíba do Sul.<sup>6</sup> Outro estudo realizado por Lacerda e colaboradores<sup>7</sup> na plataforma continental nas estações em frente a desembocadura do rio Paraíba do Sul observou concentrações de Hg no sedimento de 145±30 ng g<sup>-1</sup> acima do limite TEL estabelecido pelo NOAA 2008 (130 ng g<sup>-1</sup>), o qual pode promover efeitos adversos à comunidade biológica.<sup>8</sup>

O mercúrio pode ser encontrado no ambiente aquático nas formas dissolvida e particulada, com dois principais estados de oxidação: mercúrio elementar (Hg<sup>0</sup>) e o íon mercúrico (Hg<sup>+2</sup>), forma mais abundante com forte afinidade por ligantes orgânicos e inorgânicos.<sup>3</sup> Essas diferentes espécies apresentam solubilidade,

reatividade e toxicidade diferentes, consequentemente, comportam-se distintamente, provocando impactos nos ecossistemas através da formação de espécies inertes no ambiente (ex: HgS) e espécies extremamente reativas (ex: metilmercúrio).<sup>9</sup> As formas reativas de mercúrio (Hg<sup>+2</sup>) liberadas para o ambiente podem ser convertidas, através de processos biológicos, em metilmercúrio (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>), uma forma orgânica tóxica para biota. A capacidade do metilmercúrio de biomagnificar na cadeia alimentar em meio aquático é uma das maiores razões para a preocupação sobre a emissão/mobilização do mercúrio no ambiente.<sup>10</sup> A acumulação dessas espécies nos sedimentos depende essencialmente de fatores como o aporte, transporte e transformações físico-químicas, que resultam no seu potencial de biodisponibilidade.<sup>11</sup> Nesse contexto, a especiação do Hg é mediada por processos diagenéticos recentes nos sedimentos, que podem ser controlados por fatores bióticos (ex. bioturbação, metilação mediada por bactérias) e abióticos (ex. mudanças de pH e potencial de oxidação-redução).<sup>12</sup> Além disso, fatores como a natureza geoquímica (ex.: tamanho das partículas, quantidade e qualidade da matéria orgânica (MO) e espécies complexantes) estão diretamente relacionados ao comportamento deste elemento no ambiente.<sup>13</sup>

A extração sequencial de mercúrio em sedimentos tem sido muito estudada, uma vez que o conhecimento das formas químicas tem um papel fundamental na toxicidade e na capacidade de bioacumulação nos organismos.<sup>11,14</sup> A concentração de Hg total nos sedimentos é considerada insuficiente para estimar o impacto desse elemento no ambiente, podendo ou não se associar a diversos suportes geoquímicos, aos quais possuem diferentes mobilidades, biodisponibilidade e potenciais de toxicidade.<sup>15</sup> Neste contexto, o fracionamento geoquímico operacional funciona seletivamente de acordo com os reagentes e/ou processos usados no isolamento das espécies químicas de interesse e tem como objetivo medir seletivamente a distribuição de metais em solos e sedimentos, constituindo uma ferramenta importante de verificação da disponibilidade associada a cada metal.<sup>15-17</sup> No presente estudo, estamos considerando duas frações: 1) o Hg fracamente ligado, o qual é representado por espécies inseridas na fração não-litogênica (retidas nos sítios de troca catiônica, associadas a carbonatos e fracamente adsorvidas à matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn)<sup>18</sup> e 2) a extração total, que compreende todo Hg contido no sedimento (abrangendo as associações entre o Hg e seus diferentes suportes geoquímicos incluindo a fração litogênica). O objetivo do presente estudo é determinar a distribuição e o fracionamento do Hg nos sedimentos da Porção inferior do rio

\*e-mail: bfaraujo@yahoo.com.br

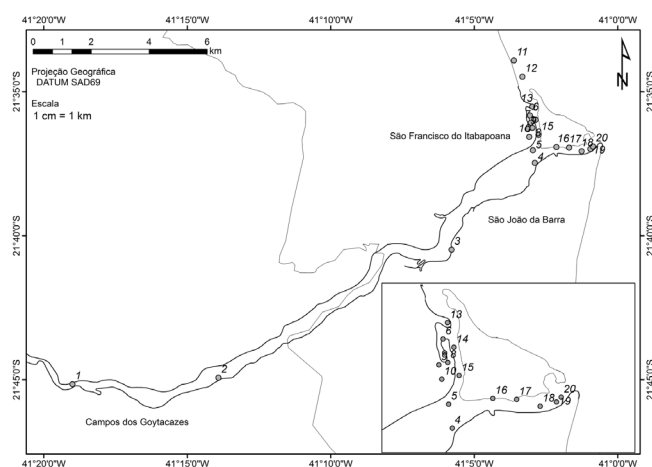
<sup>#</sup>e-mail alternativo para correspondência: crezende@uenf.br

Paraíba do Sul (RPS), levando-se em consideração seus suportes geoquímicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Área de estudo e amostragem

A bacia do Paraíba do Sul drena uma das regiões mais desenvolvidas do país, abrangendo parte dos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Estado do Rio de Janeiro, onde deságua no Oceano Atlântico. Engloba cerca de 180 municípios, 36 dos quais estão parcialmente inseridos na bacia, percorrendo uma área total de 57.300 km<sup>2</sup> com uma extensão de 1145 km.<sup>19</sup> A amostragem foi realizada na porção final do Baixo Paraíba do Sul em agosto de 2006, sendo distribuída ao longo de 4 regiões: porção fluvial, manguezal e estuário, dividido em estuário principal e estuário secundário, cada qual com 5 pontos de coleta, totalizando 20 pontos de amostragem (Figura 1).



**Figura 1.** Localização das 20 estações amostradas na porção fluvial, mangue e estuário do rio Paraíba do Sul

### Processamento das amostras

Os sedimentos foram coletados com auxílio de draga com uma profundidade variando de 0,7 a 3,5 m de profundidade da coluna d'água, integrando 5 sub-amostras de 0-10 cm de profundidade em um raio de 10 m, acondicionadas em sacos plásticos e conservados em freezer. No laboratório as sub-amostras foram homogêneas formando-se um total de 20 amostras compostas. Os sedimentos foram separados por via úmida na fração <2 mm (frações areia, silte e argila), com auxílio de peneira e água ultra pura,<sup>20</sup> sendo posteriormente acondicionados em tubos tipo falcon e liofilizados. Após essa etapa as amostras foram moídas e homogêneas em moinho de bolas (*Fritsch Pulverisette 6 Classic Line*) a 500 rpm durante 10 min. A fração <2 mm foi escolhida pois tem grande importância ecotoxicológica, retratando as condições a que os organismos estão expostos. Todas as análises foram realizadas para as 20 amostras compostas, utilizando-se triplicatas analíticas a cada 5 amostras.

### Parâmetros físico-químicos

Em todas as estações de coleta (20 pontos) foram determinados os seguintes parâmetros físico-químicos na superfície da coluna d'água com medição direta no campo: pH (potenciômetro portátil com eletrodo de Ag/AgCl, marca Digimed modelo DM-PV); condutividade e temperatura (Conduvímeter portátil com eletrodo, marca WTW modelo LF96).

### Reagentes

Utilizaram-se reagentes com grau e pureza analítica (Merck) e as soluções foram preparadas com água ultra pura (Millipore Milli-Q Gradient A10 System).

### Granulometria

A granulometria foi realizada nas 20 amostras na fração <2 mm e determinada através do analisador de partículas por difração a laser (Shimadzu SALD-3101). Com os resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica.<sup>21</sup>

### Carbono orgânico

O carbono orgânico foi determinado em um Analisador Elemental CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II), após as amostras serem descarboxadas com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> diretamente nos recipientes de prata. As análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão de aproximadamente 95% através do padrão certificado marinho (NIST 2702).<sup>22</sup>

### Metais

#### Al, Fe e Mn

A determinação do Al, Fe e Mn totais foi realizada a partir de 0,3 g de amostras secas, as quais foram acondicionadas em bombas de teflon com a adição de ácidos concentrados (7 mL de HNO<sub>3</sub> [65%], 6 mL de HF [48%] e 3 mL de HCl [37%]) por 12 h em bloco digestor (130 °C) e outra adição de 7 mL de água régia (HCl:HNO<sub>3</sub>; 3:1) por mais de 12 h. Após essa etapa, as amostras foram secas e retomadas em 10 mL de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O extrato foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a 25 mL com HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.<sup>23</sup> A fração reativa dos metais (Al, Fe e Mn) foi obtida a partir da adição da solução ácida (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>) em um período de 24 h com posterior centrifugação e separação do sobrenadante, o qual foi filtrado.<sup>24</sup> A determinação das concentrações de metais totais (compreende todas as formas de associações dos metais a matriz elementar) e reativos (engloba os metais com ligações fracas ao sedimento como retidos nos sítios de troca catiônica, associados a carbonatos e fracamente adsorvidos à matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn) foi realizada utilizando-se o IPC-AES (Varian-Liberty Series II), trabalhando com os seguintes limites de detecção: Mn 0,1 µg g<sup>-1</sup>; Fe 0,2 µg g<sup>-1</sup> e Al 0,2 µg g<sup>-1</sup>.

#### Hg

A extração do mercúrio total foi baseada na metodologia descrita por Bastos e colaboradores,<sup>25</sup> onde em 1 g de sedimento foram adicionados 2 mL de água deionizada e 5 mL de água régia, os tubos de vidro com dedo frio foram levados em bloco digestor por 60 min a 60 °C, foram então adicionados 5 mL de KMnO<sub>4</sub> a 5%, retornando ao bloco de digestor por mais 30 min. Após o resfriamento, os extratos foram titulados com NH<sub>2</sub>OH.HCl a 12%. A extração do Hg reativo foi feita a partir da acidificação de 1 g de amostra com 40 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e posterior centrifugação.<sup>24</sup> No sobrenadante obtido foi adicionado 5 mL de KMnO<sub>4</sub> a 5% e NH<sub>2</sub>OH.HCl a 12%. O extrato final para as duas etapas foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido até 25 mL com água ultra pura. A leitura foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC. O coeficiente de variação analítico entre réplicas foi inferior a 10% e a exatidão calculada através de padrão certificado (NIST 1646a) ficou acima de 90% para todos os metais. O limite de detecção do método foi de 0,5 ng g<sup>-1</sup>.

## Análises estatísticas

O tratamento estatístico foi aplicado através de dois tipos de testes: Correlação de Spearman (correlação não paramétrica) e análise de componentes principais, obtidos por intermédio do programa Statistics for Windows versão 7.0 (StatSoft, Inc).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de condutividade, pH e temperatura variaram de 61 a 51300  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; 6,6 a 8,8 e 20,8 a 22,8 °C, respectivamente (Tabela 1). A grande variabilidade observada nos valores de condutividade e pH pode ser explicada pelo gradiente do rio para o oceano (Figura 1), onde mudanças são esperadas devido à influência marinha. Esses parâmetros podem controlar a especiação de metais em solução através de mudanças na força iônica e concentração de íons  $\text{H}^+$ , na qual pode propiciar uma passagem dos metais na forma particulada para dissolvida, tornando-os mais disponíveis.<sup>26</sup>

A fração silte+argila foi predominante na região do mangue (65%), seguida da porção fluvial (41%), estuário principal (21%) e secundário (13%) (Tabela 2). A predominância de sedimentos mais finos na região do mangue é explicada pela barreira física que este ecossistema desempenha no transporte de sedimentos, assim como por processos de floculação de coloides orgânicos e inorgânicos.<sup>27-29</sup> Em contrapartida, os menores teores de silte+argila observados nos estuários secundário e principal podem ser atribuídos à maior influência marinha. O mesmo padrão de distribuição granulométrica foi observado em trabalhos anteriores realizados nesta região.<sup>6,30</sup>

Os teores de carbono orgânico (Corg) variaram de 0,05 a 2,77%, sendo os maiores valores observados no mangue ( $1,77 \pm 0,97\%$ ) e os menores no estuário secundário ( $0,33 \pm 0,39\%$ ) (Tabela 2). Os manguezais estão entre os ecossistemas mais produtivos quando comparados a outros terrestres ou aquáticos, além disso essa região

possui uma cobertura vegetal densa.<sup>31</sup> Por outro lado, na porção fluvial a vegetação original foi totalmente suprimida pela ocupação humana, sendo composta por pastagens e plantações de cana-de-açúcar.<sup>32</sup>

Em relação aos metais, os valores de Al, Fe e Mn variaram de 3,2 a 27,8  $\text{mg g}^{-1}$ ; 3,1 a 52,1  $\text{mg g}^{-1}$  e 50 a 1050  $\mu\text{g g}^{-1}$  (total), e de 0,4 a 4,2  $\text{mg g}^{-1}$ ; 0,6 a 18,2  $\text{mg g}^{-1}$ ; 18 a 985  $\mu\text{g g}^{-1}$  (reativo), respectivamente (Tabela 2). As maiores concentrações médias de Al foram encontradas no mangue, seguido da porção fluvial, estuário principal e secundário. Por outro lado, esse padrão foi diferente para o Fe e o Mn. Os valores de Fe foram maiores no mangue e porção fluvial, sendo a menor concentração média observada no estuário secundário. As maiores concentrações médias de Mn foram obtidas na porção fluvial, seguida de mangue e estuário principal. As percentagens médias das frações reativas de Al, Fe e Mn em relação a suas concentrações totais obtidas para as regiões foram, respectivamente: estuário secundário (15%; 35% e 95%) > mangue (12%; 33% e 95%) > porção fluvial (11%; 27% e 87%) > estuário principal (6%; 22% e 48%) (Tabela 2).

Os valores mais elevados de Al, Fe e Mn e suas frações reativas foram observados com o aumento da fração Silte+argila, o que era esperado já que partículas finas possuem grande área superficial e apresentam em sua maioria concentrações significativas de substratos geoquímicos reativos.<sup>6</sup> Além da influência granulométrica, as baixas concentrações observadas nas regiões do estuário principal e secundário refletem a influência marinha que estes canais sofrem.<sup>29</sup> As concentrações médias dos metais totais Al, Fe e Mn foram comparadas com estudos anteriores realizados na mesma área, sendo as coletas realizadas entre novembro de 1999 e setembro de 2000<sup>6</sup> e 1995.<sup>30</sup> As concentrações relatadas por Almeida e Souza<sup>6</sup> foram mais elevadas em todas as regiões em comparação ao presente estudo, com exceção da porção fluvial onde os valores de Fe e Mn foram muito similares. Molisani e colaboradores<sup>30</sup> encontraram concentrações superiores aos dois estudos, no entanto deve-se considerar que os autores utilizaram uma fração diferente (<63  $\mu\text{m}$ ) dos estudos em questão.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos e coordenadas dos pontos da área de estudo

Região	Pontos	Latitude	Longitude	Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	pH	Temperatura (°C)
Porção Fluvial	1	21S 45' 09"	41W 18' 59"	83	7	22,8
	2	21S 44' 56"	41W 13' 55"	85	6,9	20,8
	3	21S 40' 29"	41W 05' 47"	85	7,1	22,1
	4	21S 37' 28"	41W 02' 53"	148	7	21,4
	5	21S 37' 02"	41W 02' 57"	61	6,9	21,1
Mangue	6	21S 33' 55"	41W 03' 37"	4130	7,2	21,7
	7	21S 34' 29"	41W 03' 19"	3950	7,1	21,3
	8	21S 35' 31"	41W 02' 58"	3210	6,9	21,2
	14	21S 35' 58"	41W 02' 52"	3490	7	21
	15	21S 36' 30"	41W 02' 46"	108	7,1	20,9
Estuário Secundário	9	21S 35' 49"	41W 03' 04"	3040	6,7	21,8
	10	21S 36' 05"	41W 03' 02"	4300	6,8	21,9
	11	21S 36' 16"	41W 02' 58"	4430	6,7	21,8
	12	21S 36' 18"	41W 03' 08"	9310	6,6	21,8
	13	21S 36' 34"	41W 03' 05"	3650	6,7	21,7
Estuário Principal	16	21S 36' 55"	41W 02' 08"	26500	7,9	21
	17	21S 36' 57"	41W 01' 42"	32300	8	21
	18	21S 37' 04"	41W 01' 16"	51300	8	21,4
	19	21S 36' 59"	41W 00' 57"	45700	8,1	21,4
	20	21S 36' 54"	41W 00' 52"	43700	8,8	22,8

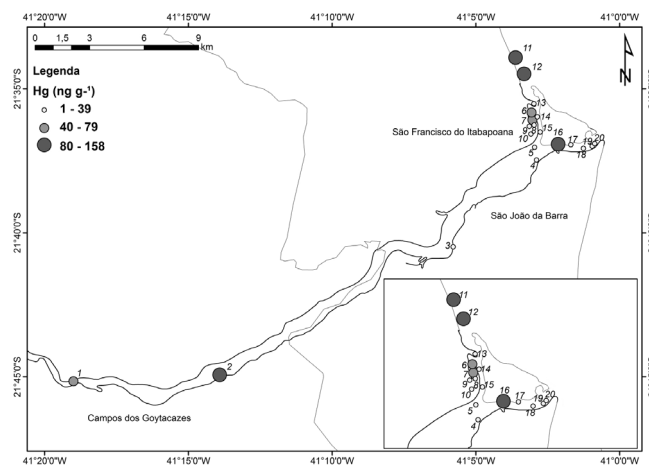
**Tabela 2.** Concentrações médias, medianas, desvio padrão (DP) e intervalo de Silte+argila, Corg, Al, Fe, Mn e Hg total e reativo nos sedimentos do rio Paraíba do Sul

Regiões		Silte+argila (%)	Carbono Orgânico (%)	Al Total (mg g <sup>-1</sup> )	Fe Total (mg g <sup>-1</sup> )	Mn Total (µg g <sup>-1</sup> )	Hg Total (ng g <sup>-1</sup> )	Al Reativo (mg g <sup>-1</sup> )	Fe Reativo (mg g <sup>-1</sup> )	Mn Reativo (µg g <sup>-1</sup> )	Hg Reativo (ng g <sup>-1</sup> )
Porção Fluvial	Média± DP	40 ± 25	0,64 ± 0,71	14,8 ± 9,1	21,3 ± 17,0	372 ± 385	56,1 ± 57,0	1,7 ± 0,9	5,7 ± 4,0	325 ± 375	26,9 ± 26,8
	Mediana	31	0,34	13,2	14,1	246	29,3	1,1	4,2	213	18,5
	Intervalo	14-74	0,25-1,92	4,1-17,0	12,3-51,9	94-1050	22,2-158,3	1,1-3,2	3,1-13,1	52-985	10 - 74,3
Mangue	Média±DP	65 ± 28	1,77 ± 0,97	18,6 ± 7,0	29,1 ± 17,0	300 ± 281	73,3 ± 45,1	2,3 ± 1,0	9,4 ± 5,0	258 ± 302	13,8 ± 15,7
	Mediana	84	2,12	14,4	28,9	258	74,3	2,2	9,9	212	5,6
	Intervalo	23-84	0,18 - 2,69	12,8-27,8	4,7-45,8	50-769	5,2-117	0,8-3,7	2,1-14,8	18-769	0,5-35,9
Estuário Secundário	Média±DP	13 ± 16	0,33 ± 0,39	5,1 ± 3,0	8,2 ± 3,0	142 ± 78	15,3 ± 12,3	1,2 ± 0,5	3,1 ± 2,2	117 ± 91	8,3 ± 7,4
	Mediana	9	0,25	4,3	8,1	120	17,4	1,2	3,1	62	12
	Intervalo	1-41	<0,05-1,00	3,2-11,4	3,1-12,4	61-230	1,20-29,4	0,5-1,5	0,7-5,3	53-218	0,5-14,3
Estuário Principal	Média±DP	21 ± 36	0,62 ± 1,20	10,3 ± 8,3	14,1 ± 21,2	225 ± 360	30,2 ± 56,1	1,4 ± 2,1	5,3 ± 8,1	208 ± 369	17,3 ± 34,4
	Mediana	4	0,08	7,1	4,3	62	6,3	0,9	1,3	42	0,5
	Intervalo	<1-86	<0,05-2,77	3,41-24,5	3,2-52,1	52-868	1,10-130	0,4-4,2	0,6-18,2	25-868	0,5-78,8

Essa tendência de diminuição nas concentrações desses metais nos últimos anos ou a mudança no aporte desses metais para o sistema no período em questão pode estar relacionada a melhoria no tratamento de efluentes das empresas ao longo da Bacia e ao implemento de fiscalização por órgãos ambientais. Neste período várias indústrias da região, principalmente as sucro-alcooleiras, pararam suas atividades produtivas e houve também uma redução da área de plantio de cana, que em geral pode representar uma forte contribuição para vários dos elementos analisados através dos insumos agrícolas utilizados neste tipo de atividade.

A fração reativa em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> extrai os metais correspondentes à fração não-litogênica na qual se inserem os retidos nos sítios de troca catiônica, associados a carbonatos, fracamente adsorvidos a matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn).<sup>18,33</sup> Pode-se inferir que os sedimentos analisados apresentam-se enriquecidos de oxi-hidróxidos de Mn-Fe-Al devido à comparação das frações reativas com as concentrações totais. O Mn foi o metal que apresentou maior percentagem de óxidos, seguido do Fe e do Al. Este resultado pode ser justificado pelo Mn ser um metal facilmente mobilizado em condições anóxicas ou por mudanças no pH. Por outro lado, se as condições são invertidas este gera um precipitado de elevada área superficial. O mesmo comportamento também é observado para o Fe, no entanto, este elemento é menos sensível em comparação ao Mn.<sup>34</sup> Em relação às frações reativas, a ordem obtida pelo presente estudo foi a mesma observada por Almeida & Souza<sup>6</sup>, onde os autores encontram as maiores porcentagens médias de Al, Fe e Mn reativos no estuário secundário (25%, 47%, 71%), seguido da porção fluvial (18%, 48%, 71%) e estuário principal (21%, 56%, 65%), respectivamente. No entanto, comparando-se os valores, as concentrações de Al e Fe foram maiores e as de Mn menores (Tabela 2). Além disso, em um estudo de relações entre mercúrio e oxi-hidróxidos em sedimentos de nove lagos fluviais do Pantanal realizado por Hylander *et al.*,<sup>35</sup> os autores observaram porcentagens médias de 15%, 50% e 80% para Al, Fe e Mn, respectivamente. Em comparação ao presente estudo a percentagem média de Al está similar (12%), sendo mais elevada para Fe (31%) e menor para Mn (96%). Vale ressaltar que os sedimentos do Pantanal possuem origem litogênica e pedologia distinta em sua bacia de drenagem comparação ao rio Paraíba do Sul. Em adição, o extrator do presente estudo foi diferente (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) do extrator utilizado por Almeida e Souza<sup>6</sup> (cdb-citrato, ditionato e bicarbonato) e do utilizado por Hylander *et al.*<sup>35</sup> (ácido oxálico).

As concentrações de Hg total na área de estudo variaram de 1,1 a 158 ng g<sup>-1</sup>. A região do mangue apresentou elevadas concentrações médias de Hg Total (73,3 ± 45,1 ng g<sup>-1</sup>), seguido da porção fluvial (56,1 ± 57,0 ng g<sup>-1</sup>), estuário principal (30,2 ± 56,1 ng g<sup>-1</sup>) e secundário (15,3 ± 12,3 ng g<sup>-1</sup>) (Tabela 2). Os pontos localizados na porção fluvial (ponto 2: 158 ng g<sup>-1</sup>) e no canal principal (ponto 16: 130 ng g<sup>-1</sup>), apresentaram as maiores concentrações de Hg total (Figura 2).

**Figura 2.** Mapa com as concentrações de Hg total nos pontos amostrados no rio Paraíba do Sul

Os ambientes de manguezal propiciam condições favoráveis para retenção de metais.<sup>29</sup> Nesses ambientes o mercúrio tende a formar compostos insolúveis, principalmente na forma de sulfetos e complexos estáveis com a matéria orgânica, se ligando à superfície das partículas do sedimento, permitindo a acumulação deste elemento nesta região.<sup>11</sup> Vários estudos tem caracterizado este ecossistema como uma barreira biogeoquímica para diversos poluentes devido aos intensos processos biogeoquímicos e termodinâmicos (ex: mudanças no potencial oxi-redução nos ciclos de maré) que ocorrem na interface água-sedimentos.<sup>28,36</sup> Outro fator importante é que nesta região existe uma riqueza de matéria orgânica associada a altos teores de sedimentos finos, justificando as elevadas concentrações de Hg encontradas no mangue em comparação às demais regiões (Tabela 2). Vários trabalhos têm relatado o mesmo padrão observado,<sup>6,34,36</sup> assim



como a alta variabilidade encontrada dentro desta região parece ser típica de ambientes de mangue.<sup>27</sup>

Os estuários secundário e principal estão sujeitos a um possível efeito de diluição dos sedimentos de origem terrestre por sedimentos marinhos ocasionando valores mais baixos nas concentrações de Hg (Tabela 2). Esta diluição ocorre devido à predominância de frações minerais grosseiras como a areia, diminuindo sua área superficial e o potencial de adsorção da matéria orgânica e, conseqüentemente, do Hg. A maior homogeneidade observada no estuário principal, com exceção do ponto 16, é devido a uma maior vazão, impedindo dessa forma o aporte dos sedimentos marinhos (Figura 2). Vale ressaltar que o estuário secundário sofre influência direta do mangue, justificando as concentrações um pouco mais elevadas, em comparação ao estuário principal, apesar do menor fluxo e maior influência marítima nesta área. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de Hg Total (2 e 16) estão localizados em área urbana e sujeitos a influências antropogênicas pela proximidade de residências e uma indústria de substâncias químicas. Além disso, estão associados aos maiores teores da fração silte-argila.

Os resultados do fracionamento, entre a fração reativa e total, do mercúrio no rio Paraíba do Sul, levando em consideração a média das regiões, mostram que o Hg na fração fracamente ligada foi maior para estuário principal (60%), estuário secundário (55%) e porção fluvial (48%). Por outro lado, a região do mangue apresentou uma grande diferença entre as frações com aproximadamente 81% do Hg associado à fração fortemente ligada (Tabela 2).

O fracionamento é uma boa ferramenta na compreensão do potencial de remobilização dos metais, e conseqüentemente sua disponibilidade para interações com a água e organismos aquáticos.<sup>17</sup> O mercúrio, cuja extração indica uma maior ocorrência na fase residual, não estaria disponível às reações de oxidação-redução e solubilização. Por outro lado, o mercúrio cuja extração indica predominância das fases geoquímicas (ex.: oxidável, redutível e lixiviável) representa um risco inerente ao meio ambiente, pois é sensível a pequenas variações dos valores de pH e do potencial de oxidação-redução na coluna d'água,<sup>16,36</sup> podendo ser incorporado por organismos.

O Hg na fração fracamente ligada foi mais elevado para as regiões da porção principal, estuário secundário e porção fluvial (Tabela 2), indicando que a maior parte do mercúrio total nessas regiões está disponível para reações com o meio aquático, ou seja, pode vir a ser incorporado pela comunidade biológica. Uma premissa importante do método utilizado no presente estudo com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> é simular o pH ácido de sistemas digestivos dos organismos mamíferos,<sup>15,37</sup> onde dessa forma o Hg assimilado pode ser liberado e incorporado, representando um potencial risco para a biota, principalmente a bentônica que está diretamente em contato com o sedimento.

O Hg na região do mangue representou 81% na fração fortemente ligada. Este fato pode ser explicado por essa região ser um ambiente anóxico e muito redutor com grande quantidade de sulfeto, o qual substitui o equilíbrio de adsorção de outras espécies complexantes como Mn/Fe/argila/compostos húmicos, forçando a transferência do Hg destas fases para o meio e a formação de sulfeto pouco solúvel.<sup>38,39</sup> Além disso, os altos teores de carbono orgânico dissolvido e substâncias húmicas contribuem na formação de compostos complexos estáveis com Hg.<sup>36</sup> Adicionalmente, manguezais são regiões de deposição preferencial de partículas finas e tendem a ter condições especiais próprias devido entre outros fatores à decomposição de matéria orgânica como potencial redox redutor, biota própria e disponibilidade de ânions S<sup>2-</sup>, o que favorece a conversão do Hg em um composto mais estável termodinamicamente e pouco solúvel, o HgS ( $K_{ps,HgS}=10^{-52}$ ).<sup>40</sup>

Em comparação a outros estudos, Shi e colaboradores<sup>37</sup> encontraram no rio Haihe e Dagou na China cerca de 47% do Hg total na

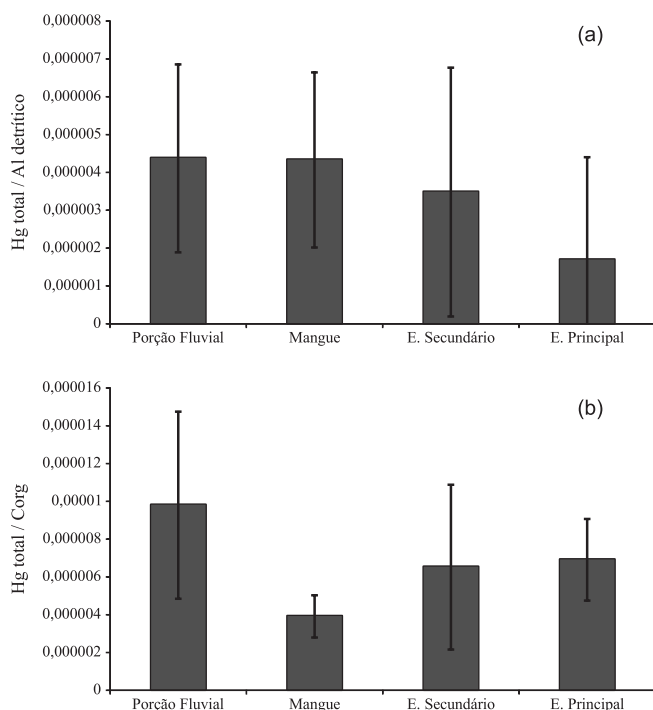
fração elementar e 39% ligado a complexos de enxofre. Essas duas frações possuem baixa mobilidade, sendo consideradas indisponíveis nos sedimentos. Deve-se levar em consideração que esses rios (Haihe e Dagou) são caracterizados por receber grandes aportes de efluentes domésticos, agrícolas e industriais, sendo caracterizados como ambientes anóxicos. Em adição, Ding et al.<sup>11</sup> também observaram que as formas químicas predominantes do Hg em regiões do manguezal são Hg<sup>0</sup> e HgS.

De acordo com a correlação de Spearman, realizada através do programa *Statistic 7.0*, considerando o Corg, Silte+argila e razões de Hg, Fe, Al e Mn reativo/total, foram observados coeficientes de correlação significativos e positivos entre o Hg reativo/total e silte-argila ( $r_s=0,92$ ,  $n=20$ ,  $p<0,01$ ), e Mn reativo/total e Corg ( $r_s=0,60$ ,  $n=20$ ,  $p<0,01$ ). A correlação positiva com a fração silte+argila reforça o que tem sido descrito na literatura sobre a importância desta fração no controle e acumulação de Hg nos sedimentos. Este resultado ainda corrobora o transporte de partículas fluviais, onde as partículas maiores se encontram principalmente depositadas na porção fluvial, enquanto as menores partículas provavelmente são transportadas para a zona estuarina.<sup>30,41</sup> A correlação significativa positiva do Hg total com o Corg sinaliza para a importância da matéria orgânica como suporte geoquímico e na distribuição do Hg nos sedimentos desta área de estudo, demonstrando a formação de complexos orgânicos estáveis com o Hg.<sup>6</sup>

Com a finalidade de minimizar o efeito de diluição promovido pelas frações mais grossas nas amostras de sedimento, foi usada a normalização por Al.<sup>42</sup> A normalização usada nesse trabalho considerou a razão (Hg total / Al detrítico). O Al foi escolhido por ser um elemento com baixa reatividade e ocorrer naturalmente em abundância nos alumino-silicatos e, como pode ser observado, apresentou baixas concentrações na fração reativa. As razões médias de Hg/Al total mostraram um padrão de distribuição similar com o do Hg total (<2 mm), com exceção do estuário secundário onde as razões foram superiores ao estuário principal (Figura 3a). A normalização realizada através da razão Hg total /Corg ressalta a importância de outros suportes geoquímicos na dinâmica do Hg (Figura 3b). Um exemplo seria o sulfeto, que nas áreas de manguezal apresentam maiores concentrações devido a sulfato redução e, conseqüentemente, formam complexos estáveis com o Hg.

As relações atômicas de Corg:Fe estão baseadas no pressuposto de que a preservação de Corg está sendo mediada pelos teores de Fe nos sedimentos. Lalonde e colaboradores<sup>43</sup> examinaram sedimentos coletados a partir de uma ampla gama de ambientes e determinou-se que 21% do carbono orgânico total está diretamente associado ao ferro. Os cálculos dos autores indicam que a simples adsorção de MO em superfícies reativas de óxido de Fe resulta em uma razão molar entre Corg:Fe= 1, para as espécies co-extraídas, com base na capacidade de adsorção máxima de óxidos de Fe reativos para a MO natural. No entanto, a co-precipitação e/ou quelatação de compostos orgânicos com Fe gera baixa densidade em estruturas orgânicas enriquecidas, gerando razões de Corg:Fe entre 6 e 10. As relações atômicas do Corg:Fe total e Corg:Fe reativo para o presente estudo foram de 1 e 5 (porção fluvial); 3 e 8 (mangue), 2 e 5 (estuário secundário) e 2 e 6 (estuário principal), respectivamente. De acordo com nossos resultados, o mangue excede largamente a capacidade máxima de adsorção de óxidos de Fe, sendo consistente com a formação de quelatos de Corg:Fe que é tipicamente observada em sedimentos anóxicos. Estas estruturas organometálicas parecem ser particularmente estáveis em condições anaeróbicas e resistem a degradação.<sup>43</sup>

Comparando-se as concentrações de Hg total deste estudo com estudos anteriores no rio Paraíba do Sul, os resultados obtidos pelo nosso estudo (1-158 ng g<sup>-1</sup>) está dentro da faixa encontrada por Lacerda e colaboradores<sup>7</sup> (50-145 ng g<sup>-1</sup>) e Almeida e Souza<sup>6</sup> (12 a



**Figura 3.** Normalização do Hg total e Al detrítico ( $Hg\ total / Al\ detrítico$ ) (a) e  $Hg/Corg$  (b) nos sedimentos do rio Paraíba do Sul

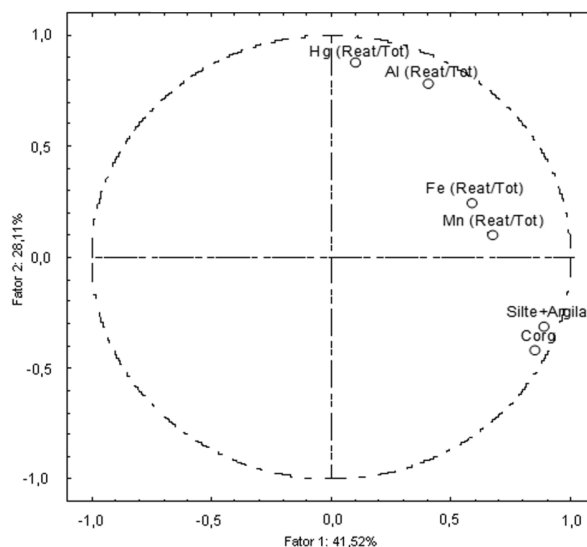
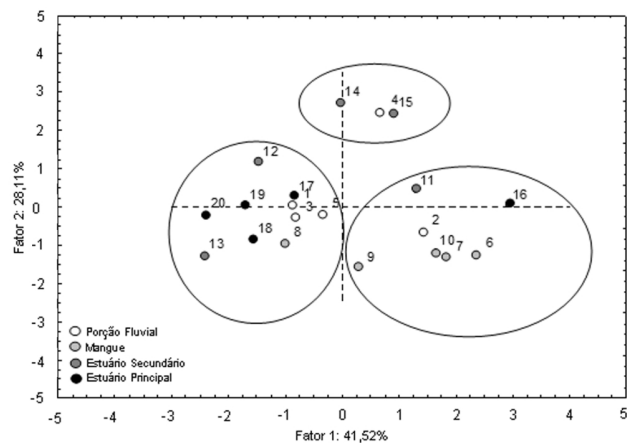
$167\ ng\ g^{-1}$ ). Em comparação ao último estudo,<sup>6</sup> pode-se inferir que apesar de vários eventos terem ocorrido no intervalo entre as coletas (2000-2006), tais como o derramamento de efluentes de uma indústria de celulose em 2003 no rio Pomba (afluente do rio Paraíba do Sul) e ruptura da barragem de rejeito de uma mineradora de bauxita na sub-bacia do rio Muriaé em 2006 e 2007, não houve um incremento aparente nas concentrações de Hg observadas no presente estudo.

Os valores de Hg encontrados por Yáñez e colaboradores<sup>44</sup> em sedimentos do estuário de Lengua-Chile são mais elevados de 2 a 3 ordens de grandeza ( $500-129.000\ ng\ g^{-1}$ ) do que os obtidos neste estudo. Estas concentrações são características de ambientes extremamente poluídos devido ao histórico de rejeitos industriais. As concentrações de Hg no presente estudo estão dentro da média de nível de base estabelecido por Marins e colaboradores<sup>45</sup> de  $30\ ng\ g^{-1}$  para a Foz do rio Paraíba do Sul considerando a média das regiões do mangue, estuário primário e secundário ( $39,3\ ng\ g^{-1}$ ). Além disso, os valores observados pelo presente estudo encontram-se abaixo dos limites de TEL e PEL estabelecidos pelo NOAA<sup>8</sup> para sedimentos de marinhos e de água doce, ou seja, não representa um risco à comunidade biológica.

Provavelmente, as potenciais fontes antropogênicas para o Hg na bacia do RPS seriam a atividade extrativista de ouro aluvionar desenvolvida no Norte Fluminense (entre os anos de 1986 e 1987 e até o presente existem autuações de atividade ilegal de garimpo) e a utilização de fungicidas organo-mercuriais na cultura de cana-de-açúcar que perdurou pelas décadas de 70 e 80.<sup>5</sup> Esta contaminação somada à contribuição natural e ao aporte atmosférico pode gerar uma fonte difusa de Hg para esta bacia, através do material de origem terrestre para o canal fluvial através do escoamento superficial.<sup>6</sup>

De acordo com a análise de componentes principais (PCA), pode-se destacar 3 grupos distintos (Figura 4). O 1º grupo é representado por pontos com maiores teores de carbono orgânico e silte-argila e, conseqüentemente, maior capacidade de retenção de metais. Este fato pode ser justificado pela forte interação da matéria orgânica com vários metais através dos grupos funcionais tais como ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois e tióis.<sup>46</sup> Esse grupo é representado principalmente pelo manguezal, com exceção do ponto 8, demonstrando

a importância desse ambiente na acumulação de metais. Vale ressaltar que os pontos 2, 16 e 11 referentes à porção fluvial, estuário principal e secundário, respectivamente, acompanharam essa tendência de acumulação. Deve-se destacar que os pontos 2 e 16 foram coletados próximos a áreas urbanas e sujeitos a um menor hidrodinamismo. O 2º grupo (pontos 4, 14 e 15) apresentou valores similares principalmente para Al e Hg; esse agrupamento é representado pelo fator 2 (28, 11%). O 3º grupo está representado pelos pontos restantes da porção fluvial, estuário secundário, estuário principal e mangue (somente o ponto 8) que apresentaram os valores inversamente proporcionais ao grupo 1, ou seja, com baixa tendência de acumulação explicado pelos menores teores de silte-argila e carbono orgânico.



**Figura 4.** Análise de componentes principais para as 4 regiões da área estudada

## CONCLUSÃO

As concentrações totais de mercúrio no RPS foram maiores na região do mangue e na porção fluvial comparativamente aos estuários principal e secundário. A faixa de concentração de Hg obtida neste estudo compreendeu 1 a  $158\ ng\ g^{-1}$ , sendo considerada baixa em comparação a áreas classificadas como contaminadas, apesar do histórico de garimpo e do uso de fungicidas organomercuriais na bacia de drenagem desse corpo hídrico. Embora as concentrações totais de Hg observadas no rio Paraíba do Sul sejam comparáveis a níveis de base regionais, não caracterizando um ambiente contaminado, deve-se levar em consideração a importância do fracionamento do Hg

nessa região considerando o potencial toxicológico desse elemento.

A fração fracamente ligada na qual se inserem o Hg associado a sítios de troca catiônica, a carbonatos, a matéria orgânica e a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, foi superior nas regiões do rio Paraíba do Sul (~48 a 60%), contrariamente ao observado no mangue (~19 %). Dessa forma, ficou claro que o mercúrio fracamente ligado teve um padrão diferenciado do Hg total nos sedimentos, indicando que esta variável é indispensável para identificar os principais sítios de ligação e tipos de associações deste elemento. Além disso, esse mercúrio disponível pode ser potencialmente incorporado pela biota, resultando em um processo de biomagnificação em escala regional.

De forma oposta, os dados apresentados mostram que cerca de 81% do mercúrio na região do mangue está associado à fração fortemente ligada ao sedimento, não sendo mobilizado facilmente nestas condições ambientais. O caráter redutor e a disponibilidade de sulfetos nas águas intersticiais dessa região suportam a acumulação desse elemento como HgS ou mesmo como Hg<sup>0</sup> no sedimento, já que são formas que seriam termodinamicamente estáveis nestas condições ambientais. Estes resultados reforçam o papel chave que os manguezais desempenham na interface entre o continente e o oceano como eficientes barreiras biogeoquímicas no transporte de poluentes. No entanto, vários estudos têm apontado para a redução destas áreas ao longo das regiões costeiras tropicais e subtropicais (~35% entre 1980 e 2000).<sup>47</sup> Desta forma, a redução destas áreas promovem uma potencial amplificação nos riscos na transferência de vários poluentes para a população humana assim como reduz drasticamente as comunidades de invertebrados e vertebrados marinhos que se utilizam deste ecossistema como abrigo e fonte de recursos energéticos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense pela disponibilidade da infra-estrutura. Agradecem ao INCT-TMCOcean sobre a Transferência de material na Interface Continente-Oceano (CNPq: 573.601/08-9). C. E. Rezende recebe apoio financeiro do CNPq (506.750/2013-2) e FAPERJ (E-26/110.032/2011). Os autores são gratos a vários alunos de graduação e pós-graduação que têm atuado conjuntamente nos projetos de pesquisa do rio Paraíba do Sul.

## REFERÊNCIAS

- Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in Hydrocycle*, Springer-Verlag: New York, 1984.
- Selin, *Environ. Toxicol. Chem.* (2013), doi:10.1002/etc.2374
- Selin, N. E.; *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2009**, *34*, 43.
- Sonke, J. E.; Heimbürger, L. E.; Dommergue, A.; *C. R. Geosci* **2013**, *345*, 213.
- Câmara, V. M.; Campos, R. C.; Perez, M. A.; Tambelini, A. T.; Klein, C. H.; *Cadernos de Saúde Pública* **1986**, *2*, 359.
- Almeida, M. G.; Souza, C. M. M.; *Geochim. Bras.* **2008**, *22*, 140.
- Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V.; Rezende, C. E.; Pfeiffer, W. C.; *Mar. Pollut. Bull.* **1993**, *26*, 220.
- Buchman, M. F. NOAA Screening Quick Reference tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration 2008.
- Driscoll, C. T.; Mason, R. P.; Chan, H. M.; Jacob, D. J.; Pirrone, N.; *Environ. Sci. Technol.*; **2013**, *47*, 4967.
- Yu, X.; Li, H.; Pan, K.; Yan, Y.; Wang, W. X.; *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, *64*, 1699.
- Ding, Z. H.; Liu, J. L.; Li, L. Q.; Lin, H. N.; Wu, H.; Hu, Z. Z.; *Mar. Pollut. Bull.* **2009**, *58*, 1319.
- Fernández-Martínez, R.; Rucandio, I.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2013**, *97*, 196
- Lin, Y.; Larssen, T.; Vogt, R. D.; Feng, X.; *Appl. Geochem.* **2010**, *25*, 60.
- Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *631*, 1.
- Bloom, N. S.; Preus, E.; Katon, J.; Hiltner, M.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 233.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, *51*, 844.
- Hass, A.; Fine, P.; *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **2010**, *40*, 365.
- Leventhal, J.; Taylor, C.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 2621.
- Ovalle, A. R. C.; Silva, C. F.; Rezende, C. E.; Gatts, C. E. N.; Suzuki, M. S.; Figueiredo, R. O.; *J. Hydrol.* **2013**, *481*, 191.
- Folk, R. L.; *Sedimentology* **1966**, *6*, 73.
- Blott, S. J.; Croft, D. J.; Pye, K.; Saye, S. E.; Wilson, H. E.; *Particle size analysis by laser diffraction*, Geological Society: London, 2004.
- Brodie, C. R.; Leng, M. J.; Casford, J. S.; Kendrick, C. P.; Lloyd, J. M.; Yongqiang, Z.; Bird, M. I.; *Chem. Geol.* **2011**, *282*, 67.
- Kersten, M.; Forstner, U.; *Trace Element Speciation, Analytical Methods and Problems*; Batley, G. E., eds.; CRC Press: Boca Raton, 1989.
- Allen, H. E.; Fu, G.; Deng, B.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, *17*, 1441.
- Bastos, W. R.; Malm, O.; Pfeiffer, W. C.; Cleary, D.; *Cienc. Cult.* **1998**, *50*, 255.
- Babiarz, C. L.; Benoit, J. M.; Shafer, M. M.; Andren, A. W.; Hurley, J. P.; Webb, D. A.; *Biogeochemistry* **1998**, *41*, 237.
- Harbison, P.; *Mar. Pollut. Bull.* **1986**, *17*, 246.
- Lacerda, L. D.; Martinelli, L. A.; Rezende, C. E.; Mozeto, A. A.; Ovalle, A. R. C.; Victoria, R. L.; Nogueira, F. B.; *Sci. Total Environ.* **1988**, *75*, 169.
- Lewis, M.; Pryor, R.; Wilking, L.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 2328.
- Molisani, M. M.; Salomão M. S. M. B.; Ovalle A. R. C.; Rezende C. E.; Lacerda L. D.; Carvalho C. E. V.; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, *63*, 682.
- Bernini, E.; Rezende, C. E.; *Acta Bot. Bras.* **2004**, *18*, 491.
- Figueiredo, R. O.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; Martinelli, L. A.; *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2011**, *6(2)*, 7.
- Di Toro, D. M.; Mahony, J. D.; Hansen, D. J.; Scott, K. J.; Hicks, M. B.; Mayr, S. M.; Redmond, M. S.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1990**, *9*, 1487.
- Marchand, C.; Allenbach, M.; Lallier-Vergès, E.; *Geoderma* **2011**, *160*, 444.
- Hylland, L. D.; Meili, M.; Oliveira, L. J.; Silva, E. D. E.; Guimarães, J. R. D.; Araújo, D. M.; Neves, R. P.; Stachin, R.; Barros, A. J. P.; Silva, G. D.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *260*, 97.
- Bayen, S.; *Environ. Int* **2012**, *48*, 84.
- Shi, J.; Liang, L.; Jiang, G.; Jin X.; *Environ. Int* **2005**, *31*, 357.
- Gu, B.; Bian, Y.; Miller, C. L.; Dong, W.; Jiang, X.; Liang, L.; *PNAS* **2011**, *108*, 1479.
- Skyllberg, U.; Drott, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1254.
- Marins, R. V.; Lacerda, L. D.; Paraquetti, H. H. M.; Paiva, E. C.; Villas Boas, R. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, *61*, 57.
- Almeida, M. G.; Rezende, C. E.; Souza, C. M. M.; *Geochim. Bras.* **2007**, *21*, 111.
- Mudrock, A.; Azcue, J. M.; *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995, cap. 2
- Lalonde, K.; Mucci, A.; Ouellet, A.; Gélinas, Y.; *Nature* **2012**, *483*, 198.
- Yáñez, J.; Guajardo, M.; Miranda, C.; Soto, C.; Mansilla, H. D.; Flegal, A. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2013**, *73*, 16.
- Marins, R. V.; Paula Filho, F. J.; Maia, S. R. R.; Lacerda, L. D.; Marques, W. S.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 763.
- Ravichandran, M.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 319.
- MEA (Millenium Ecosystem Assessment); *Ecosystems and human well-being: synthesis*, Island Press: Washington, 2005.

1           **Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and**  
2           **continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil**

3  
4  
5   Beatriz Ferreira Araujo<sup>1,\*</sup>, Holger Hintelmann<sup>2</sup>, Brian Dimock<sup>2</sup>, Marcelo Gomes de  
6   Almeida<sup>1</sup>, Thiago Pessanha Rangel and Carlos Eduardo de Rezende<sup>1</sup>.

7  
8   <sup>1</sup>*Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia,*  
9   *Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, CEP: 28013-*  
10   *602 -Campos dos Goytacazes/RJ, Brazil*

11   <sup>2</sup>*Trent University, Water Quality Centre, 1600 West Bank Drive, Peterborough, ON,*  
12   *Canada*

13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20           \*Corresponding author: Beatriz Ferreira Araujo

21           e-mail: bfaraujo@yahoo.com.br

22           Carlos Eduardo de Rezende

23           e-mail: crezende@uenf.br

24           Phone: +55 22 27397032

25

26           **Abstract**

27           Mercury (Hg) may originate from both anthropogenic and natural sources. Its  
28 accumulation in the marine environment poses a potential risk because Hg can be easily  
29 converted into more toxic monomethylmercury (MMHg). The measurement of spatial  
30 and temporal variations of Hg isotope ratios in sediments may enable source  
31 identification and tracking of environmental processes. In this study we establish the  
32 distribution of mercury concentrations and mercury isotope ratios in surface sediments  
33 of three transects along the continental shelf and slope in Campos Basin-RJ-Brazil. The  
34 shelf showed on average lower total Hg concentrations ( $9.2 \pm 5.3 \text{ ng.g}^{-1}$ ) than the slope  
35 ( $24.6 \pm 8.8 \text{ ng.g}^{-1}$ ). MMHg average concentrations of shelf  $0.15 \pm 0.12 \text{ ng.g}^{-1}$  and slope  
36  $0.13 \pm 0.06 \text{ ng.g}^{-1}$  were not significantly different. The shelf region showed more  
37 negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values ranging from -0.59 to -2.19 ‰ and from -0.76 to  
38 0.08 ‰, respectively. In contrast, the slope region exhibited  $\delta^{202}\text{Hg}$  values from -0.29 to  
39 -1.82 ‰ and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values from -0.23 to 0.09 ‰. Mercury found on the shelf,  
40 especially along the “D” and “I” transects in the northern part of the basin, is depleted in  
41 heavy isotopes resulting in more negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  compared to the slope. Isotope ratios  
42 observed in the “D” and “I” shelf region are very comparable to those detected in the  
43 estuary and adjoining mangrove forest, which suggests that Hg exported from rivers  
44 may be the dominating source of Hg in near coastal regions along the northern part of  
45 the shelf.

46   **Key Words:** Mercury isotopes, Monomethylmercury, Campos Basin, continental shelf

47

48

49

50

51

52 **1. Introduction**

53

54 Mercury (Hg) is a global pollutant due to its ability to undergo long-range  
55 transport from source regions to remote parts of the world, and its ubiquitous presence  
56 in aquatic ecosystems (Selin *et al.*, 2009). Owing to its unique chemical and physical  
57 characteristics, mercury can undergo a variety of environmental reactions and processes,  
58 leading to a complex geochemical cycle. Much of the mercury originating from both  
59 anthropogenic and natural sources is eventually exported to the marine environment  
60 (Mason & Sheu, 2002). There, due to its affinity to particulate matter, mercury is readily  
61 scavenged from the water column and deposited to bottom sediments particularly in  
62 estuaries and coastal areas (Lamborg *et al.*, 2016).

63 The global open oceans contribute about  $\sim 3.0 \times 10^6$  kg year<sup>-1</sup> of global Hg<sup>0</sup>  
64 emissions to the atmosphere (Discroll *et al.*, 2013). Hence, oceans become reservoirs in  
65 the global Hg cycling derived from various inputs of mercury. Although coastal areas  
66 are under considerably higher Hg stress, Hg export to the open ocean areas is not  
67 negligible (Amos *et al.*, 2014). Direct atmospheric deposition is the primary source of  
68 Hg to the ocean whereas riverine discharge, mobilization from sediments, groundwater,  
69 and submarine hydrothermal inputs contribute lesser amounts (Mason *et al.*, 2012).

70 In addition, the accumulation of Hg in the marine environment (e.g., sediments)  
71 is a potential risk because Hg can be easily converted into methylmercury (MMHg),  
72 which is neurotoxic and bioaccumulative in aquatic food webs (Fitzgerald *et al.*, 2007).  
73 Mercury can become methylated by a number of biotic and abiotic means, with  
74 biological methylation likely dominating in the environment (Lamborg *et al.*, 2006).  
75 Major sources of MMHg in the ocean are the production in sediments on the continental

76 margin (Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006), deep-sea deposits and hydrothermal  
77 vents and formation in oxic and low-oxygen regions of the water column, presumably  
78 through heterotrophic microbial activity (Lehnherr et al., 2011). However, questions  
79 remain unanswered regarding the relative significance of biotic and abiotic  
80 contributions of Hg to marine environments (Fitzgerald et al., 2007).

81 In this context, Hg isotope ratios are an effective tool for tracing sources and  
82 processes of Hg in the environment (Foucher et al., 2009). Fractionation of stable Hg  
83 isotopes has been demonstrated for geological (Smith et al., 2005), biological (Kritee et  
84 al., 2007) and photochemical (Bergquist & Blum, 2007) processes. Spatial and temporal  
85 variations in Hg isotope ratios in sediments have been measured in many studies to  
86 identify sources and to characterize processes (Das et al., 2013, Feng et al., 2010;  
87 Jackson et al., 2008; Foucher et al., 2009; Gehrke et al., 2009). Mercury has seven  
88 stable isotopes that increase in atomic mass from 196 to 204, with approximate isotopic  
89 abundances ranging from 0.15% ( $^{196}\text{Hg}$ ) to 29.86% ( $^{202}\text{Hg}$ ) (DeLaeter et al., 2003).

90 The Campos Basin (CB) is the most important region of offshore petroleum  
91 production in Brazil. The region is also of ecological significance because upwelling  
92 events of the cold and nutrient rich South Atlantic Central Water (SACW) result in  
93 areas of high productivity in the water column (Campos et al. 2000). Hg is commonly  
94 associated with barite ( $\text{BaSO}_4$ ) as a component of spent drilling mud that is discharged  
95 during drilling (Neff, 2002, Trefry & Smith 2003 Pozebon et al., 2005). Trefry et al.,  
96 2007 showed considerably Total Hg ( $48\text{--}558 \text{ ng.g}^{-1}$ ) close to drilling sites in Gulf of  
97 Mexico. Furthermore, the chemical composition of the discharged produced water is  
98 complex and highly variable, compound by dispersed oil and dissolved metals including  
99 Hg (Vegueira et al., 2002)

100           The Paraíba do Sul River (PSR) , is the major freshwater supply to the South-  
101 eastern Brazilian coast, traversing three states (São Paulo, Minas Gerais and Rio de  
102 Janeiro with an area of approximately 57,300 km<sup>2</sup> and a length of 1,500 km (Ovalle et  
103 al., 2013). It is estimated that PSR sediments reach the external continental shelf of  
104 Campos Basin with a mean sediment flux of 1.0-2.0 × 10<sup>6</sup> tons *per* year (Lacerda et al.,  
105 2004). The PSR has received many impacts, including the deforestation of the margins,  
106 leading to erosion; the use of agricultural pesticides; domestic sewage discharge and  
107 solid waste disposal and the construction of numerous dams (Wanderley et al., 2014).  
108 The basin of the Paraíba do Sul River originate mostly from two major sources: from  
109 mercury uses in the lower agriculture, where it was widely used as fungicide in the  
110 sugar cane plantations until 1980, when its use was banned and from the early 1980s  
111 onwards, from gold mining which uses Hg to amalgamate fine gold particles from river  
112 sediments (Lacerda *et al.*, 1993, Araujo et al., 2015 )

113           Campos Basin may be impacted by two main sources of mercury: I) exploration  
114 and production of oil and II) export related to activities on the Paraíba do Sul River  
115 (Araujo et al., 2010). Here, we conducted an investigation to establish the distribution of  
116 Hg concentrations and Hg isotopic composition in surface sediments of Campos Basin  
117 including estuary region of Paraíba do Sul River , along three transects (25 - 3000m  
118 water depth) crossing the depositional profile, along the continental sheld and slope, of  
119 the studied marginal basin. Moreover we suggest a hypothesize that mercury  
120 transported from rivers can be an important source for the Campos Basin sediments.

121  
122  
123  
124  
125



## 126 2. MATERIAL AND METHODS

127

### 128 2.1 Study Area

129

130 The Campos Basin, in the Southeastern Brazilian Continental Margin (SEBCM),  
131 extends from the Vitoria High (20°S) to the Cabo Frio High (24°S), covering an area of  
132 approximately 100,000 km<sup>2</sup> (Viana *et al.* 1998). The shelf has a mean width of 100 km  
133 and the continental slope is 40 km wide, and is characterized by a complex system of  
134 submarine channels and canyons. The shelf break varies from 80 m water depth in the  
135 northern area to 130 m water depth in the south with an average depth of 110 m (Vianna  
136 *et al.*, 1998). The average gradient of the slope is very gentle (2.5°), but both the upper  
137 (110 – 600 m) and the lower (1200 – 2000 m) slopes have steeper gradients. In the north  
138 (at approximately 1500 m water depth) the base of the slope is shallower than in the  
139 south (at approximately 2000 m) due to the occurrence of a submarine cone connected  
140 to the Almirante Camara submarine canyon (Viana *et al.*, 1998). This basin is  
141 influenced by the Coastal Water, Brazil Current and South-Atlantic Central Water  
142 (SACW) (Calado *et al.* 2010). The interaction between these three water masses,  
143 coupled to a complex circulation pattern marked by the meandering of the Brazil  
144 Current, are responsible for the sedimentation patterns in the shelf and slope region in  
145 Campos Basin (Mahiques *et al.* 2004). In deeper regions of the basin are observed the  
146 Antarctic Intermediate Water (550 – 1200 m depth) and the North-Atlantic Deep Water  
147 (NADW) (1500 – 3000 m depth) (Reid, 1989). The sedimentology of Campos Basin is  
148 heterogeneous composed of sand, shelf mud, carbonate banks and pelagic muds (Vianna  
149 *et al.*, 1998). Shelf muds derived from the discharge of the Paraíba do Sul river develop

150 small mud ponds and large accumulations along the inner shelf about 150 km south of  
151 the river mouth (Vianna et al., 1998).

152

## 153 *2.2 Sampling*

154

155 The study area is located in the Campos Basin in the state of Rio de Janeiro.  
156 Three transects of superficial sediments from 25 to 3000 m were sampled : A (located  
157 to the south and close to an upwelling area), D (located opposite the mouth of the  
158 Paraíba do Sul River) and I (located north near the top of Vitória-ES) (Figure 1). We  
159 also collected superficial sediments (0 - 2 cm) from the estuary (six samples) and  
160 mangrove (five samples) of Paraíba do Sul river in 2008 and 2014, respectively.  
161 (Figure 1)

162

163 Figure 1

164

165 The sediment samples were collected onboard the in different Research Vessels  
166 (R/V) Gyre, Miss Emma McCall and/or Luke Thomas in 2009, through Habitats  
167 Project – Campos Basin Environmental Heterogeneity coordinated by  
168 CENPES/PETROBRAS. A box-corer was used to collect undisturbed 0 - 2 cm layers of  
169 the sediment. Sampling isobaths were 25, 50, 75, 100, 150, 400, 700, 1000, 1300, 1900,  
170 2500 and 3000 m. The samples were stored at -20 °C, wet separated for their <2.0 mm  
171 fraction, freeze-dried (-50 °C for 72 h), ground and homogenized.

172

173

174

175 2.3 *Geochemical Measurements*

176

177 The grain size was measured with a particle analyzer (Shimadzu SALD-310).  
178 Organic carbon (OC) was determined using a Flash 2000 (Organic Elemental Analyzer  
179 – Thermo Scientific) elemental analyzer after removal of inorganic carbon with 1.0 M  
180 HCl (modified from Hedges and Stern, 1984). The total sulfur content (Total S) was  
181 determined based on the USEPA method 3052 (1996), after digestion in a microwave  
182 system model Mars Xpress (CEM) and measurement using an ICP-OES Varian Model  
183 720 ES. These analysis were performed at Laboratório de Ciências Ambientais at  
184 Universidade Estadual do Norte Fluminense –Campos dos Goytacazes –RJ- Brazil.

185

186 2.4 *Total Mercury (THg) and Monomethylmercury (MMHg) Analysis*

187 To decrease the effect of contamination all the recipients were subjected to a  
188 rigorous cleaning protocol. Moreover all unbagged equipment was handled with gloved  
189 hands and in clean areas. Clean areas are countertops covered by a Teflon overlay  
190 within a Hg-free laminar flow-hood.

191 The THg and MMHg analysis were performed at at the Trent University-  
192 Canada in the Water Quality Centre (WQC). To determine the concentrations of total  
193 Hg (THg), samples of approximately 0.5 g (dry weight) were digested with a  
194 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7:3) mixture by gradually heating from 40°C to 200°C over a period of  
195 no less than 3 hours. Acid digests were then cooled and diluted to 20 mL. Sample  
196 digests were analyzed for total mercury by cold-vapor atomic fluorescence spectrometry  
197 (CVAFS) using a Tekran 2600 system based on EPA Method 1631.  
198 Monomethylmercury (MMHg) was isolated by distillation, followed by GC/AFS  
199 measurement using a Tekran 2700 system based on EPA method 1630. THg and

200 MMHg determinations of certified reference materials (NIST SRM 1944 and IAEA-  
201 405) were within 90 - 110% and 80 - 95% of the certified valued, respectively, and  
202 coefficients of variation of triplicate analyses were < 10 %.

203

#### 204 *2.5 Mercury Isotope Ratio Analysis*

205

206 Hg isotope ratios were determined using a MC-ICP-MS instrument (Neptune,  
207 Thermo-Fisher, Germany) at the Trent University Water Quality Centre (WQC).  
208 Sample solutions (Hg concentrations varied from 0.5 to 2 ng/mL) were analyzed using a  
209 continuous flow cold vapor (CV) generation system after stannous chloride reduction  
210 (Foucher and Hintelmann 2006). The Faraday cups were positioned to measure five Hg  
211 isotopes ( $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ). Mass dependent fractionation (MDF) of  
212 Hg isotopes was expressed using the delta notation ( $\delta^x\text{Hg}$ , in ‰):

213

$$214 \quad \delta^x\text{Hg}(\text{‰}) = \left\{ \left( \frac{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}}{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}}{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

215

216 where  $x = 199, 200, 201, 202$  and “standard” represents the NIST SRM 3133 Hg  
217 solution. Mass independent fractionation (MIF) of both odd and even Hg isotopes was  
218 defined by the deviation from the theoretically predicted MDF and expressed as (in ‰):

219

$$220 \quad \Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2)$$

$$221 \quad \Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - 0.502 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (3)$$

$$222 \quad \Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (4)$$

223

224           Reproducibility of the isotopic data was assessed by measuring replicate sample  
225 digests once every 10 samples. We also analyzed an UM-Almadén Hg solution as  
226 secondary standard in addition to the bracketing standard NIST 3133. Our repeated  
227 measurements of UM-Almadén Hg gave long-term (n = 24) average  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$   
228 values of  $-0.48 \pm 0.16$  and  $-0.02 \pm 0.05$  ‰, respectively, consistent with previously  
229 reported values (Blum and Bergquist, 2007).

230

231

## 232 2.6 *Statistical Analysis*

233           Non-parametric statistic was conducted using the Mann-Whitney test to compare  
234 shelf and slope regions and *Spearman Correlation* was used to evaluate the relationship  
235 among variables. The PERMANOVA multivariate analysis was performed to test the  
236 difference among the shelf, slope, mangrove and estuary.

237

238

## 239 **3. RESULTS**

240

### 241 3.1. *Geochemical Parameters*

242           The silt+clay, organic carbon (OC) and total sulfur (Total S) contents ranged  
243 from 0.05 to 95 %, 0.07 to 1.43 % and 0.01 to 0.18 % for all transects, respectively  
244 (Table 1). The results showed that the superficial sediments consisted predominantly of  
245 silt-clay in the slope (400 - 3000m). The OC content was higher in the “A” and “I”  
246 transects and the Total S average values were similar for all transects.

247 Table 1

248

249 3.2 Total Mercury and MMHg and Mercury Isotope Composition in Sediment

250

251 THg and MMHg average concentrations in transect “A” were 19.8 (3.3 - 33.2)  
252  $\text{ng.g}^{-1}$  and 0.18 (0.02 - 0.40)  $\text{ng.g}^{-1}$ ; in transect “D” 23.5 (3.3 - 51.6)  $\text{ng.g}^{-1}$  and 0.11  
253 (0.03 - 0.29)  $\text{ng.g}^{-1}$ ; and in transect “I” 26.1 (1.6 - 38.2)  $\text{ng.g}^{-1}$  and 0.09 (0.02 - 0.16)  
254  $\text{ng.g}^{-1}$ , respectively (Figure 2 and Table 3). The shelf showed lower THg average  
255 concentrations ( $9.2 \pm 5.3 \text{ ng.g}^{-1}$ ) than the slope ( $24.6 \pm 8.8 \text{ ng.g}^{-1}$ ). The MMHg average  
256 concentrations of shelf  $0.15 \pm 0.12 \text{ ng.g}^{-1}$  and slope  $0.13 \pm 0.06 \text{ ng.g}^{-1}$  were not  
257 significantly different (Mann-Whitney test,  $p > 0.05$ ).

258 The THg and MMHg concentrations in mangrove sediments were significantly  
259 higher and varied from 45.8 to 152 ( $82.5 \pm 49.4$ )  $\text{ng.g}^{-1}$  and from 0.20 to 1.38 ( $0.79 \pm$   
260  $0.52$ )  $\text{ng.g}^{-1}$ , respectively. The estuary showed THg concentration from 5.5 to 132 ( $54.1$   
261  $\pm 48.1$ )  $\text{ng.g}^{-1}$  and MMHg values from 0.01 to 0.40 ( $0.10 \pm 0.14$ )  $\text{ng.g}^{-1}$  (Table 3).

262 Contents of THg, Silt+clay and Total S content showed significant differences  
263 between shelf and slope regions (Mann-Whitney test). Significant spearman correlations  
264 were found between OC and THg (0.467,  $p < 0.05$ ,  $n = 33$ ), OC and MMHg (0.378,  $p <$   
265  $0.05$ ,  $n = 33$ ) and silt+clay and OC (0.46,  $n=33$ ,  $p<0.05$ ).The mercury isotope  
266 composition in the sediments is presented in Table 2.  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values vary  
267 from -0.32 to -2.19 ‰ ( $-0.96 \pm 0.58$  ‰) and -0.76 to 0.09 ‰ ( $-0.11 \pm 0.12$  ‰) for all  
268 transects, respectively (Table 3). No significant differences were observed among the  
269 three transects for  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$ . On the other hand, the delta values (MDF and  
270 MIF) between slope and shelf regions, especially for the “D” and “I” transect, are  
271 significantly different. Typically, the shelf region showed much more negative  $\delta^{202}\text{Hg}$   
272 values ranging from -0.59 to -2.19 ‰ (mean:  $-1.60 \pm 0.56$  ‰  $n = 10$ ) and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values  
273 from - 0.76 to 0.08 ‰ (mean:  $-0.35 \pm 0.30$  ‰  $n = 10$ ) In contrast, the slope region

274 exhibited  $\delta^{202}\text{Hg}$  values from -0.29 to -1.82 ‰ (mean:  $-0.40 \pm 0.50$  ‰ n = 19) and  
275  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from -0.23 to 0.09 ‰ (mean:  $-0.02 \pm 0.08$  ‰ n = 19 ).

276

## 277 **4. DISCUSSION**

### 278 *4.1 Geochemical parameters*

279

280 The silt+clay enrichment observed in the slope region is associated with the  
281 transport of fine material and low density over long distances, as described in other  
282 studies (Araujo et al., 2010; Souza et al., 2010, Wanderley et al., 2014). The transport  
283 of fine particles has been demonstrated be an important role in delivering Hg to oceanic  
284 sediments and the organic carbon content into this particles also has a strong affinity to  
285 bind Hg (Yin et al., 2015). Thus, the significative spearman correlation observed in our  
286 study between silt+clay and OC may indicate that this fraction contributes in the Hg  
287 transportation for the in Campos Basin.

288 We should take into consideration that the sedimentation rates between shelf and  
289 slope are different and reflect the Hg deposition in the sediments. According Godoy et  
290 al., 2006 the sedimentation rate in the slope region was estimated around 1.7 cm  
291 K.year<sup>-1</sup> for the superficial layers (until 70 cm) in a core collected 2450m depth, this  
292 represents around 1200 years in 0-2cm of sediment. . On the other hand ,the Campos  
293 Basin shelf showed a sedimentation rate around 550 cm K.year<sup>-1</sup> in samples collected  
294 79 m depth , with a gradual decrease toward the outer shelf 100 cm cm K.year<sup>-1</sup> depth,  
295 this represents around 4 years of deposition in 0-2cm of sediment. (Figueiredo et al.,  
296 2013). Hence, the Hg concentrations from the slope are older than the shelf.  
297 *4.2 Total Hg e MMHgTHg* in the Campos Basin sediments was comparable to the background  
298 commonly found in ocean sediments around the world (20 - 100 ng.g<sup>-1</sup>) (Mason et al.,

299 2002). Although the major source of mercury in the open ocean is atmospheric  
300 deposition (Fitzgerald et al., 2007), we should consider the contribution from rivers,  
301 especially in near-shore regions. An estimated 90% of river-derived Hg is buried in  
302 sediments at ocean margins (Chester, 1990). Lacerda et al., (1993) described the  
303 influence of the Paraíba do Sul plume on the export of mercury to continental shelf  
304 sediments. Moreover, radioisotope studies suggest that the Paraíba do Sul plume can  
305 impact regions as far as 14 to 20 km offshore during the rainy season, with mixing rates  
306 of  $2.6 \text{ km.d}^{-1}$  that spread over a large area (Souza et al., 2010). It is therefore  
307 conceivable that mercury is also exported to the open ocean, mainly due to the effects of  
308 currents and hydrodynamic processes. In fact, Lamborg et al., 2014 reported that the  
309 North Atlantic Deep Water current, which occupies the water column from about 1500  
310 to 4000 m depth, is anomalously enriched in mercury relative to the deep waters of the  
311 South Atlantic, Southern and Pacific oceans, probably as a result of the incorporation of  
312 anthropogenic mercury. Zheng et al., 2014 and Lamborg et al., 2014 concluded that  
313 the deep North Atlantic is a notable location of current pollution Hg storage (approx.  
314 25% of total). Moreover, Sunderland & Mason 2007 affirmed that in addition to  
315 atmospheric deposition, regional-scale variability in air sea exchange of mercury,  
316 particulate settling, and lateral and vertical seawater flow are all important for  
317 determining the direction and rate of of mercury concentrations in the open ocean.

318 MMHg represents less than 1 % of the THg in all transects. Only in the “A”  
319 transect was MMHg higher in the upper slope (400 – 1900 m) compared to the shelf  
320 region. The “A” transect is located in an upwelling area and is characterized by high  
321 productivity and organic matter availability, which may contribute to higher  
322 methylation rates. The Hg methylation is affected by the bioavailability of Hg(II) and  
323 by the activity of Hg-methylating microbes, both of which are significantly influenced



324 by biogeochemical changes across salinity and productivity gradients (Hollweg et al.,  
325 2010). Upwelling zones have been related with a Hg supply to ocean's surface waters  
326 (Cossa et al., 2004; Soerensen et al., 2010, Figueiredo et al., 2013). Furthermore,  
327 upwelling regions have been of the great importance to Hg biogeochemical cycle due to  
328 the high productivity and large organic matter deposition in these areas (Silva et al.,  
329 2011) suggesting that lateral transport is an important source of Hg to the South of  
330 Campos Basin. In addition, Figueiredo *et al.*, (2013) found a relationship between  
331 mercury and organic carbon in shelf sediments from the south of Campos Basin,  
332 suggesting that upwelling processes and primary production may play a role controlling  
333 Hg input and distribution and depositional settings along the continental shelf. The  
334 "D" transect, is closest to the Paraíba do Sul river. Although its drainage basin is altered  
335 by human influence such as gold mining and use of organo-mercurial fungicides in  
336 sugar cane plantations in the 80s (Lacerda et al., 1993), no significant differences in  
337 THg and MMHg concentrations were observed relative to others transects.

338                 Significant spearman correlations between OC and THg, OC and  
339 MMHg and Silt+Clay and THg were observed in this study. We should also  
340 considerate that other processes such as adsorption on Fe and Mn oxyhydroxides may  
341 also play an effective role in the sequestration of Hg (Gagnon et al., 1997). Lamborg et  
342 al., 2016 suggested that the components of marine particles that most influence the  
343 sorption of Hg may not only be the organic matter, long thought to be dominant, but  
344 also calcium carbonate. This finding, as well as the suggestion that other phases such as  
345 biogenic silica and lithogenic material are unimportant, suggests that Hg scavenging  
346 and associated particle cycling may be regionand time-dependent as the dominant  
347 materials in marine particles change as a result of local biogeochemistry and ecosystem  
348 structure. In addition, Das et al., 2013 , found a strong correlation between Hg and

349 other metals concentration in salt marsh sediments (e.g. Fe, Co, Pb, Cu, Zn, Nd, and Th  
350 ) with correlation coefficients between 0.72 and 0.83, all related to sediment size  
351 distribution as well. In comparison, MMHg concentrations in Campos Basin are lower  
352 than in coastal polluted sediment from the Mediterranean Sea, where MMHg  
353 concentrations vary from 0.43 to 2.34 ng.g<sup>-1</sup> (Ogrinc, 2007). The elevated MMHg levels  
354 likely originate from the Adriatic Sea, which is influenced by several anthropogenic  
355 sources of Hg. The MMHg concentrations from Campos Basin were similar to other  
356 oceanic areas such as the Mid-Atlantic shelf (Hollweg et al., 2010) and the continental  
357 shelf of southern New England (Hammerschmidt & Fitzgerald, 2006) (Table 2).

358 In relation to the THg and MMHg in estuary and mangrove areas, Araujo et al.,  
359 2015, found a higher mercury availability in the fluvial and estuarine areas compared to  
360 mangroves in PRS and emphasized the importance of this environment to act as a  
361 geochemical barrier for Hg and that the continuous reduction of the Paraíba do Sul  
362 river mangrove forest could result in increased transport of Hg to the ocean.

363

364

#### 365 *4.3 Isotope ratios of mercury*

366 Generally speaking, two main factors may affect Hg isotope ratios in  
367 environmental samples and must be considered when interpreting differences in Hg  
368 isotope composition: Hg isotope fractionation during geochemical cycling and the  
369 mixing of Hg from different sources with distinct isotope signatures (Yin et al., 2015).  
370 According to Blum et al., 2014, marine sediments that were deposited before modern  
371 increases in anthropogenic Hg emissions (i.e. pre-1850), often display limited MIF  
372 ( $\Delta^{199}\text{Hg} = 0.00 \pm 0.13 \text{ ‰}$ , n = 51) and a moderate range in  $\delta^{202}\text{Hg}$  values (mean = -1.00  
373  $\pm 0.48 \text{ ‰}$ , n = 51). Younger marine sediments that were influenced by anthropogenic  
374 sources, but not directly associated with a point source of Hg contamination, may have

375 similar but more variable  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (mean =  $0.03 \pm 0.13 \text{ ‰}$ , n = 191) and  $\delta^{202}\text{Hg}$  values  
376 (mean =  $-0.91 \pm 0.64 \text{ ‰}$ , n = 191). In comparison,  $\delta^{202}\text{Hg}$  values in the slope region of  
377 Campos Basin are comparable to values found in other oceanic regions, despite the fact  
378 , these areas do not have the similar physiography, sedimentation control and regime of  
379 currents . Similar  $\delta^{202}\text{Hg}$  averages were observed for pre-anthropogenic Mediterranean  
380 background ( $-0.76 \text{ ‰} \pm 0.16 \text{ ‰}$ ) and sapropel samples ( $-0.91 \text{ ‰} \pm 0.15 \text{ ‰}$ ) (Gehrke et  
381 al., 2009). Moreover, Mil-Homens et al., 2013 found an average of  $-0.59 \text{ ‰} \pm 0.04 \text{ ‰}$  in  
382 sediments from the central Portuguese Margin at 2084 m water depth.

383 Most striking were the observed differences in Hg isotope composition between  
384 sediments from the shelf and slope ( $p < 0.05$ ) as illustrated in Figure 3. Hg found on the  
385 shelf, especially along the “D” and “I” transects, is depleted in heavy isotopes resulting  
386 in more negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  compared to the slope. Values are very comparable to those  
387 detected in the estuary and adjoining mangrove forest, which suggests that the shelf Hg  
388 may be exported from rivers and is the dominating source of Hg in near coastal regions  
389 along the northern part of the shelf. The “D” transect in particular is directly influenced  
390 by the Paraíba do Sul River. On the other hand, the “I” transect is influenced by smaller  
391 rivers (Anchieta, Itapemirin, Itabapoana), streams and coastal lagoons, which all have  
392 similar regional geochemistry. The “I” transect was the most variable. It appears that the  
393 riverine export of Hg extended beyond the shelf into the upper slope, where more  
394 negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  values were observed down to 700 water depth. The multivariate  
395 analysis PERMANOVA, confirmed a significant difference between slope and shelf ,  
396 estuary and mangrove ( $P < 0.005$ ) (Table 4)

397 Interestingly, Hg in the shelf region along the “A” transect shows more positive  
398 values, which suggest that this area is less influenced by exports from rivers or that  
399 other geochemical processes are dominant. It is noteworthy, that there is a steep drop

400 near the coast in the “A” transect, which may prevent exported Hg loaded particles to  
401 settle near shore, explaining the mixed character of Hg at this location. Furthermore,  
402 the shelf in the southern region of the Campos Basin is wider (around 120 km) than to  
403 the north part (around 42km) influencing the deposition of the transported material  
404 along the shelf.

405 Table 3.

406 Most of the sampling stations in the Campos Basin slope showed near zero or  
407 slightly positive MIF ( $\Delta^{199}\text{Hg}$ ). Other marine sediments have also demonstrated positive  
408  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values, including the Central Portuguese Margin ( $+0.09 \pm 0.04\text{‰}$ ) (Mil-Homens  
409 et al., 2014), mid-Pleistocene sapropels from the Mediterranean Sea ( $+0.11 \pm 0.03 \text{‰}$ )  
410 (Gehrke et al., 2009) and pre-mining sediments in the San Francisco Bay region ( $+0.17$   
411  $\pm 0.03\text{‰}$ ) (Donovan et al., 2013). One possible explanation for positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values  
412 in oceanic sediments could be Hg associated with atmospheric deposition, which  
413 represents a significant source in the biogeochemical cycle of Hg in oceans (Fu et al.  
414 2010). In addition, we cannot exclude that post-depositional MIF processes may also  
415 alter the  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values in sediments (Blum et al., 2014). As with the  $\delta^{202}\text{Hg}$  along the  
416 “D” and “I” transects, MIF is also distinctly different in the shelf region compared to  
417 the slope.

418 Values for  $\Delta^{199}\text{Hg}$  on the shelf are much more negative and similar to  $\Delta^{199}\text{Hg}$   
419 found in the estuary and mangrove forest, supporting the idea that Hg is exported from  
420 rivers and that the Hg is fractionated as a result of processes or sources originating in  
421 riverine settings. Differences between slope and shelf were much less pronounced in  
422 transect “A”, with  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values being indistinguishable between slope and shelf along  
423 this transect. This area is also influenced by upwelling phenomena that could influence  
424 Hg processes. The presence of meanders, cyclonic and anticyclonic eddies in the

425 middle portion of the southern continental shelf can create upward and downward  
426 movements as well as lateral transport of water masses (Mahiques et al., 2005). Thus,  
427 the type and amount of material transported to the seafloor are associated with the  
428 oceanographic forcing in the region and can influence the Hg deposition in this part of  
429 the Basin (Figueiredo et al., 2013)

430 Figure 3

431 Table 4

432

### 433 **5. CONCLUSIONS**

434 Understanding the sources and fate of Hg is critical to assessing the  
435 environmental risks associated with this element in marine ecosystems. Although the  
436 Campos Basin experiment a multitude of human influences such as industrialization,  
437 gold mining and use of organo-mercurial fungicides in sugar cane plantations in the 80s,  
438 the total Hg and MMHg concentrations in CB sediments are comparable to background  
439 levels, and are not expected to pose a risk for biota.

440 Using Hg isotope ratios, we estimate that riverine delivery of Hg could be an  
441 important source of Hg input to the northern part of the shelf in the Campos Basin. This  
442 work further demonstrated that Hg isotope ratios can be used as a tool to differentiate  
443 sources and processes of Hg in the environment.

444

### 445 **5. ACKNOWLEDGMENTS**

446

447 The authors thank PETROBRAS for providing samples and supporting the  
448 chemical analyses. B.F. Araujo acknowledges a PhD's fellowship from CAPES and  
449 FAPERJ. The authors are also grateful to the *Laboratório de Ciências Ambientais* of the

450 *Centro de Biociências e Biotecnologia* at the *Universidade Estadual do Norte*  
451 *Fluminense* for the use of its infrastructure. Thanks are also extended to INCT-  
452 TMCOcean on the Continent-Ocean Materials Transfer (CNPq: 573.601/08-9). C.E.  
453 Rezende received financial support from CNPq (506.750/2013-2) and FAPERJ (E-  
454 26/110.032/2011).  
455  
456

457 **6. REFERENCES**

458

459 Amos, H. M., Jacob, D. J., Kocman, D., Horowitz, H. M., Zhang, Y.,  
460 Dutkiewicz, S., Horvat, M., Corbitt, E. S., Krabbenhoft, D. P. & Sunderland, E. M.  
461 (2014). Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and  
462 sediment burial. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9514-9522.

463 Araujo, B. F., Almeida, M. G., Salomão, M. S. M. B., Gobo, R. R., Siqueira, V.  
464 C., Ovalle, A. R. C., & Rezende, C. E. (2010). Distribuição de Hg total e suas  
465 associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem  
466 continental Brasileira: bacia de Campos–Rio de Janeiro. *Química Nova*, 33(3), 501-507.

467 Araujo, B. F., de Almeida, M. G., Rangel, T. P., & de Rezende, C. E. (2015).  
468 Distribuição e fracionamento do Hg em sedimentos do rio Paraíba do Sul –RJ  
469 Brasil. *Química Nova*, 38(1), 30-36.

470 Beldowski, J., Miotk, M., Beldowska, M., & Pempkowiak, J. (2014). Total,  
471 methyl and organic mercury in sediments of the Southern Baltic Sea. *Marine Pollution*  
472 *Bulletin*, 87(1), 388-395.

473 Bergquist, B. A., & Blum, J. D. (2007). Mass-dependent and-independent  
474 fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318(5849),  
475 417-420.

476 Blum, J. D., Sherman, L. S., & Johnson, M. W. (2014). Mercury isotopes in  
477 earth and environmental sciences. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42,  
478 249-269.

479 Blum, J. D., & Bergquist, B. A. (2007). Reporting of variations in the natural  
480 isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(2), 353-  
481 359.

482 Brown, G., Sleeper, K., Johnson, M. W., Blum, J. D., & Cizdziel, J. V. (2013).  
483 Mercury concentrations, speciation, and isotopic composition in sediment from a cold  
484 seep in the northern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 77(1), 308-314.

485 Calado L, da Silveira ICA, Gangopadhyay A, de Castro BM (2010) Eddy-  
486 induced upwelling off Cape Saõ Tome' (22 S, Brazil). *Continental Shelf Research*,  
487 30(10–11):1181–1188.

488 Campos, E. J., Velhote, D., & da Silveira, I. C. (2000). Shelf break upwelling  
489 driven by Brazil Current cyclonic meanders. *Geophysical Research Letters*, 27(6), 751-  
490 754.

491 Canário, J., Vale, C., & Caetano, M. (2005). Distribution of  
492 monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary  
493 (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50(10), 1142-1145.

494 Chester, R. (1990). The transport of material to the oceans: relative flux  
495 magnitudes. In *Marine Geochemistry* (pp. 149-191). Springer Netherlands.

496 Cossa, D., Cotté-Krief, M. H., Mason, R. P., & Bretaudeau-Sanjuan, J. (2004).  
497 Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental  
498 margin. *Marine Chemistry*, 90(1), 21-29.

499 De Laeter, J. R., J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K.J.R.  
500 Rosman, and P.D.P. Taylor. 2003. Atomic weights of the elements: review 2000  
501 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 75: 683–800.

502 Donovan, P. M., Blum, J. D., Yee, D., Gehrke, G. E., & Singer, M. B. (2013).  
503 An isotopic record of mercury in San Francisco Bay sediment. *Chemical Geology*, 349,  
504 87-98.

505 Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013).  
506 Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environmental Science &*



507 *Technology*, 47(10), 4967-4983.

508 Feng, X., Foucher, D., Hintelmann, H., Yan, H., He, T., & Qiu, G. (2010).  
509 Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope  
510 compositions. *Environmental Science & Technology*, 44(9), 3363-3368.

511 Figueiredo, T. S., Albuquerque, A. L. S., Sanders, C. J., Cordeiro, L. G., &  
512 Silva-Filho, E. V. (2013). Mercury deposition during the previous century in an  
513 upwelling region; Cabo Frio, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1), 389-393.

514 Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., & Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine  
515 biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews*, 107(2), 641-662.

516 Foucher, D., & Hintelmann, H. (2006). High-precision measurement of mercury  
517 isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively  
518 coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384(7-8),  
519 1470-1478.

520 Foucher, D.; Ogrinc, N.; Hintelmann, H. (2009) Tracing mercury contamination  
521 from the Idrija mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio  
522 measurements. *Environmental Science & Technology*, 43(1), 33-39.

523 Fu, X., Feng, X., Zhang, G., Xu, W., Li, X., Yao, H., & Liu, N. (2010). Mercury  
524 in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations,  
525 sea/air flux, and implication for land outflow. *Journal of Geophysical Research:*  
526 *Atmospheres (1984–2012)*, 115(D6).

527 Gagnon, C., Pelletier, É., & Mucci, A. (1997). Behaviour of anthropogenic  
528 mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry*, 59(1), 159-176.

529

530 Gehrke, G. E., Blum, J. D., & Meyers, P. A. (2009). The geochemical behavior  
531 and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean  
532 sapropel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6), 1651-1665.

533 Godoy, M. L. D., Godoy, J. M., Kowsmann, R., Dos Santos, G. M., & Da Cruz,  
534 R. P. (2006). <sup>234</sup>U and <sup>230</sup>Th determination by FIA-ICP-MS and application to  
535 uranium-series disequilibrium in marine samples. *Journal of environmental*  
536 *radioactivity*, 88(2), 109-117.

537 Hammerschmidt, C. R., & Fitzgerald, W. F. (2006). Methylmercury in  
538 freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environmental Science &*  
539 *Technology*, 40(24), 7764-7770.

540 Hedges JI, Stern JH (1984) Carbon and nitrogen determinations of carbonate-  
541 containing solids. *Limnology and Oceanography*, 29(3): 657-663.

542 Hollweg, T. A., Gilmour, C., & Mason, R. P. (2010). Mercury and  
543 methylmercury cycling in sediments of the mid-Atlantic continental shelf and  
544 slope. *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2703-2722.

545 Jackson, T. A., Whittle, D. M., Evans, M. S., & Muir, D. C. (2008). Evidence for  
546 mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury  
547 by natural processes in aquatic ecosystems. *Applied Geochemistry*, 23(3), 547-571.

548 Jerez Veguería, S. F., Godoy, J. M., & Miekeley, N. (2002). Environmental impact in  
549 sediments and seawater due to discharges of Ba, <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, V, Ni and Pb by produced  
550 water from the Bacia de Campos oil field offshore platforms. *Environmental Forensics*, 3(2),  
551 115-123.

552 Kritee, K., Blum, J. D., Johnson, M. W., Bergquist, B. A., & Barkay, T. (2007).  
553 Mercury stable isotope fractionation during reduction of Hg (II) to Hg (0) by mercury  
554 resistant microorganisms. *Environmental Science & Technology*, 41(6), 1889-1895.

555 Lacerda, L. D., Carvalho, C. E. V., Rezende, C. E., & Pfeiffer, W. C. (1993).  
556 Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE  
557 Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26(4), 220-222.

558 Lacerda, L. D., Rezende, C. E., Ovalle, Á. R., & Carvalho, C. E. V. (2004).  
559 Mercury distribution in continental shelf sediments from two offshore oil fields in  
560 southeastern Brazil. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 72(1),  
561 178-185.

562 Lamborg, C. H., Von Damm, K. L., Fitzgerald, W. F., Hammerschmidt, C. R., &  
563 Zierenberg, R. (2006). Mercury and monomethylmercury in fluids from Sea Cliff  
564 submarine hydrothermal field, Gorda Ridge. *Geophysical Research Letters*, 33(17)  
565 L17606, doi:10.1029/2006GL026321.

566 Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., & Bowman, K. L. (2016). An  
567 examination of the role of particles in oceanic mercury cycling. *Phil. Trans. R. Soc.*  
568 *A*, 374(2081), 20150297.

569 Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., Bowman, K. L., Swarr, G. J., Munson,  
570 K. M., Ohnemus, D. C., Lam P. J. , Heimbürger, L., Rijkenberg, M. J. A. & Saito, M.  
571 A. (2014). A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column  
572 measurements. *Nature*, 512(7512), 65-68.

573 Lehnerr, I., Louis, V. L. S., Hintelmann, H., & Kirk, J. L. (2011). Methylation  
574 of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature Geoscience*, 4(5), 298-302.

575 Mahiques M.M., Tessler M.G., Maria Ciotti A., da Silveira .I.C.A., Sousa  
576 S.H.M.E., Figueira R.C.L., Tassinari C.C.G., Furtado V.V., Passos R.F. (2004).  
577 Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope  
578 off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*, 24(15):1685–1697.

579 Mazrui, N. M., Jonsson, S., Thota, S., Zhao, J., & Mason, R. P. (2016).  
580 Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in  
581 marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194, 153-162.

582 Mil-Homens, M., Blum, J., Canario, J., Caetano, M., Costa, A.M., Lebreiro,  
583 S.M., Trancoso, M., Richter, T., de Stigter, H., Johnson, M., Branco, V., Cesario, R.,  
584 Mouro, F., Mateus, M., Boer, W., Melo, Z., (2013). Tracing anthropogenic Hg and Pb  
585 input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese  
586 Margin. *Chemical Geology*, 336, 62-71.

587 Neff, J. M. (2002). Fates and effects of mercury from oil and gas exploration and  
588 production operations in the marine environment. Prepared under contract for American  
589 Petroleum Institute and the Ad Hoc Upstream Industry Mercury Working Group.

590 Ogrinc, N., Monperrus, M., Kotnik, J., Fajon, V., Vidimova, K., Amouroux, D.,  
591 Kocman D, Tessier E., Žižek, S & Horvat, M. (2007). Distribution of mercury and  
592 methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine*  
593 *Chemistry*, 107(1), 31-48.

594 Ovalle, A. R. C., Silva, C. F., Rezende, C. E., Gatts, C. E. N., Suzuki, M. S., &  
595 Figueiredo, R. O. (2013). Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul  
596 River, southeastern Brazil. *Journal of hydrology*, 481, 191-203.

597 Pozebon, D., Lima, E. C., Maia, S. M., & Fachel, J. M. (2005). Heavy metals  
598 contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, 84(1), 53-61.

599 Reid JL (1989) On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean:  
600 flow patterns, tracers, and transports. *Progress in Oceanography*, 23:149–244

601 Selin, N. E. (2009). Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual*  
602 *Review of Environment and Resources*, 34(1), 43.

603           Skyllberg, U., Bloom, P. R., Qian, J., Lin, C. M., & Bleam, W. F. (2006).  
604   Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-  
605   coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science & Technology*, 40(13),  
606   4174-4180.

607           Smith, C. N., Kesler, S. E., Klaue, B., & Blum, J. D. (2005). Mercury isotope  
608   fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology*, 33(10), 825-828.

609           Soerensen, A. L., Sunderland, E. M., Holmes, C. D., Jacob, D. J., Yantosca, R.  
610   M., Skov, H., ... & Mason, R. P. (2010). An improved global model for air-sea  
611   exchange of mercury: High concentrations over the North Atlantic. *Environmental*  
612   *science & technology*, 44(22), 8574-8580.

613           Souza, T. A., Godoy, J. M., Godoy, M. L. D., Moreira, I., Carvalho, Z. L.,  
614   Salomão, M. S. M., & Rezende, C. E. (2010). Use of multitracers for the study of water  
615   mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *Journal of Environmental*  
616   *Radioactivity*, 101(7), 564-570.

617           Trefry, J. H., Trocine, R. P., McElvaine, M. L., & Rember, R. D. (2002).  
618   Concentrations of total mercury and methylmercury in sediment adjacent to offshore  
619   drilling sites in the Gulf of Mexico. *Final Report to the Synthetic Based Muds Research*  
620   *Group*.

621           Trefry, J. H., Trocine, R. P., & Proni, J. R. (1985). Drilling-fluid discharges into  
622   the northwestern Gulf of Mexico. *Wastes in the Ocean*, 4, 195-222.

623           Trefry, J. H., Trocine, R. P., McElvaine, M. L., Rember, R. D., & Hawkins, L.  
624   T. (2007). Total mercury and methylmercury in sediments near offshore drilling sites in  
625   the Gulf of Mexico. *Environmental geology*, 53(2), 375-385.

626 U.S. EPA (1998). Method 1630, Methyl mercury in water by distillation,  
627 aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. *US Environmental Protection Agency,*  
628 *Washington, DC.*

629 U.S. EPA. Method 1631: (1999). Mercury in Water by Oxidation, Purge and  
630 Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Washington (DC)7 Office of  
631 Water, Engineering and Analysis Division (4303); U.S. EPA 821-R-95-027.

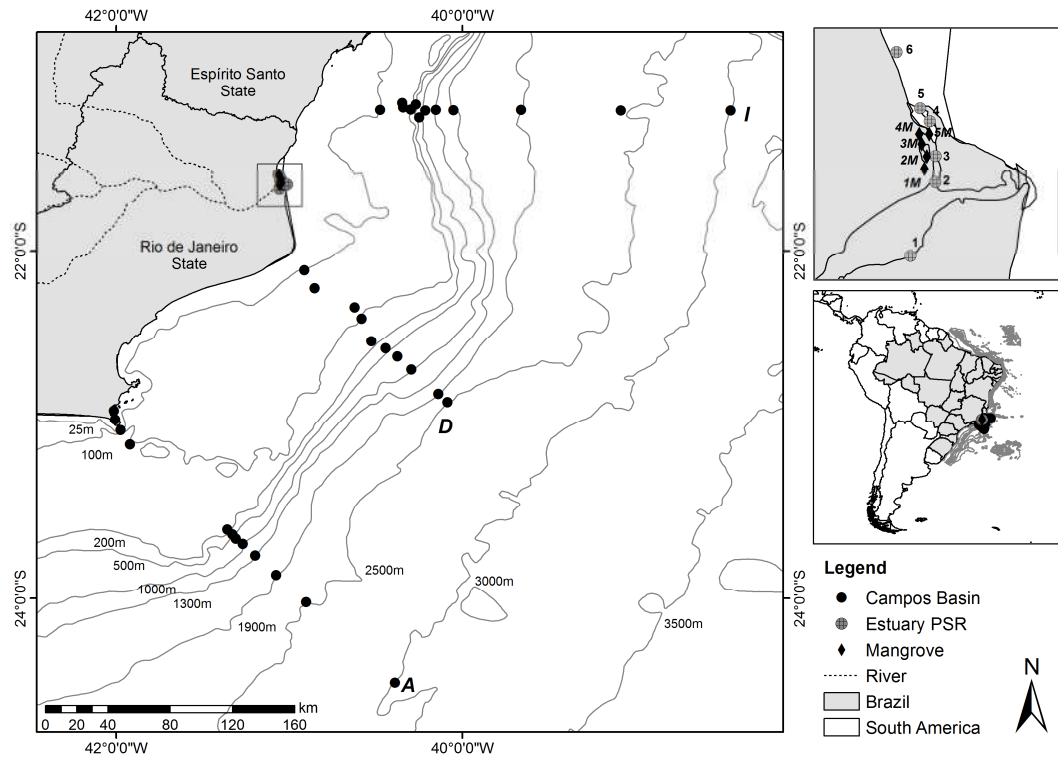
632 Viana AR, Faugeres JC, Kowsmann RO, Lima JAM, Caddah LFG, Rizzo JG  
633 (1998) Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin,  
634 offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, 115(1–4):133–157.

635 Yin, R., Feng, X., Chen, B., Zhang, J., Wang, W., & Li, X. (2015). Identifying  
636 the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments  
637 using Hg isotopic composition. *Environmental Science & Technology*, 49(3), 1347-  
638 1355.

639 Wanderley, C. V., Godoy, J. M., Godoy, M. L. D., Rezende, C. E., Lacerda, L.  
640 D., Moreira, I., & Carvalho, Z. L. (2014). Evaluating sedimentation rates in the estuary  
641 and shelf region of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil. *Journal of the*  
642 *Brazilian Chemical Society*, 25(1), 50-64.

643 Zhang, Y., Jaeglé, L., & Thompson, L. (2014). Natural biogeochemical cycle of  
644 mercury in a global three-dimensional ocean tracer model. *Global Biogeochemical*  
645 *Cycles*, 28(5), 553-570.

646



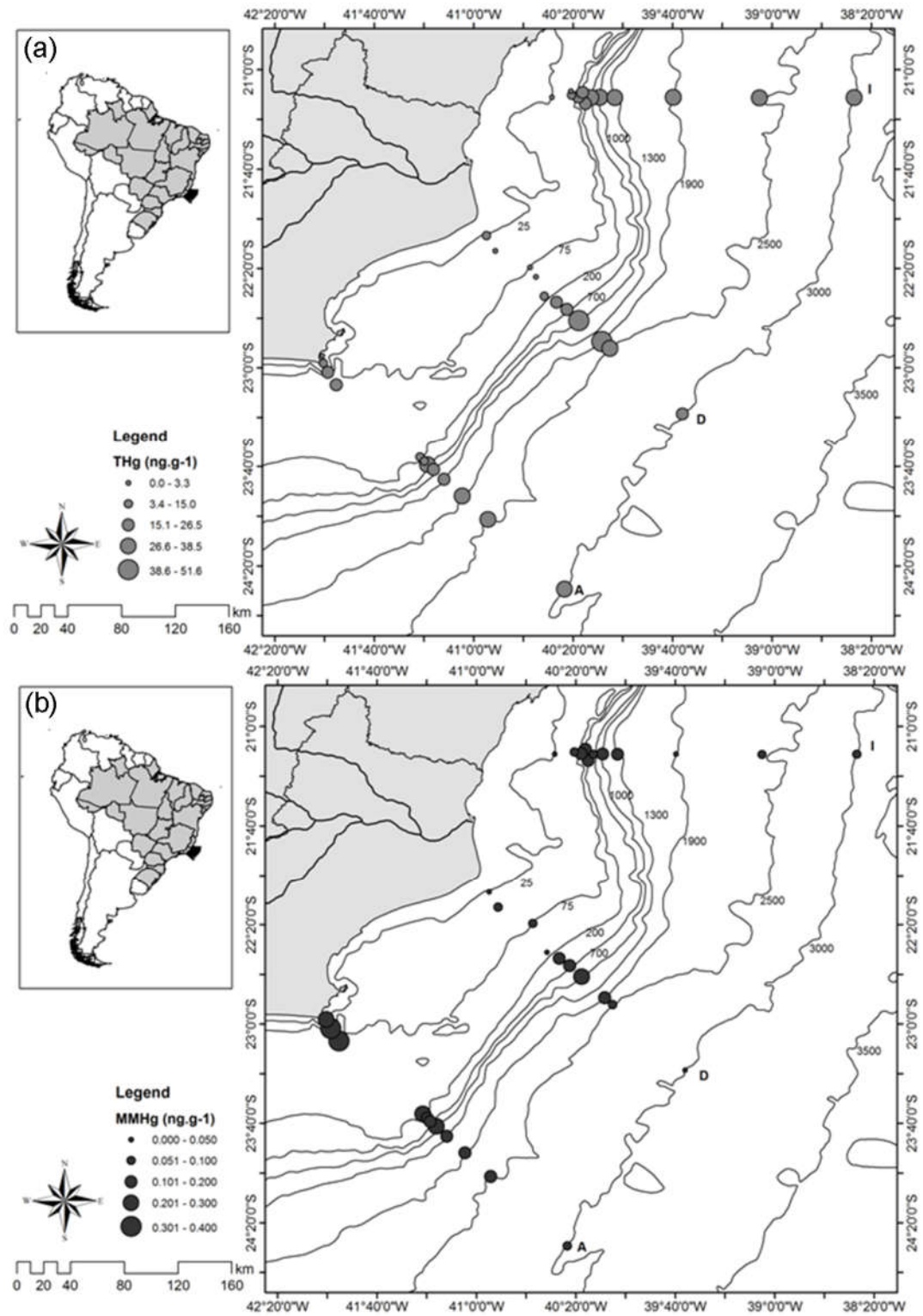
647

648

649

Figure 1.

650



651

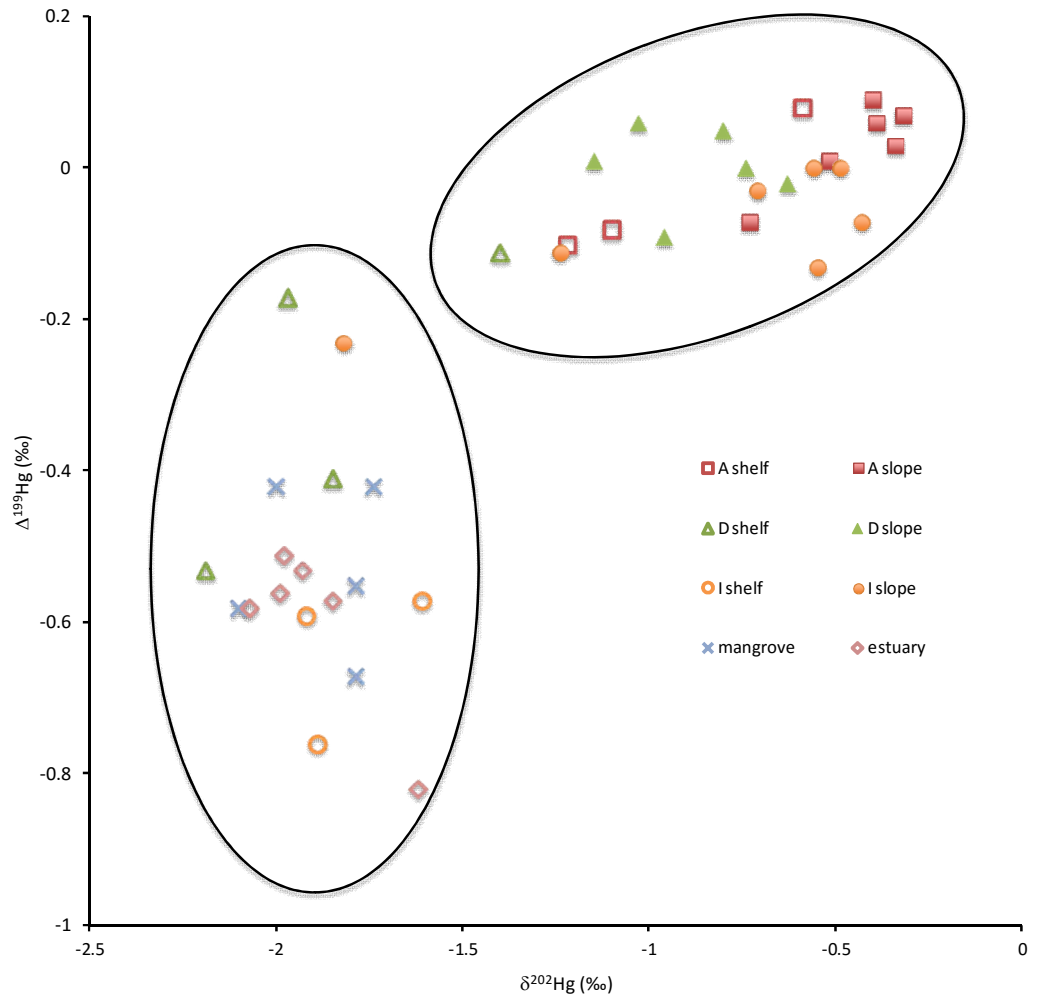
652

Figure 2.

653

654





655  
656

657

658

659

Figure 3.

660

661

662

663

664

665

666 Table 1: Silt-clay, organic carbon and total sulfur contents in surface sediments from  
 667 Campos Basin.

	Depth (m)	A			D			I		
		Silt-clay (<63µm) (%)	OC (%)	Total S (%)	Silt- clay(<63µm) (%)	OC (%)	Total S (%)	Silt-clay (<63µm) (%)	OC (%)	Total S (%)
Shelf	25	0.1	0.05	0.08	32.2	0.77	0.12	0.1	0.07	0.01
	50	1.94	0.15	0.03	0.10	0.08	0.03	29.8	0.76	0.10
	75	57.5	1.43	0.11	0.10	0.03	0.17			
	100	75.1	1.35	0.13				56.2	0.55	0.07
	150	22.9	0.72	0.10	50.3	0.50	0.13	36.9	0.59	0.08
	Average	31.5	0.74	0.09	20.7	0.35	0.11	30.8	0.49	0.06
	Min –Max	(0.10- 75.1)	- 1.43)	(0.03- 0.13)	(0.10-50.3)	0.77)	0.17)	(0.10- 56.2)	- 0.76)	(0.01 - 0.10)
Slope	400	57.8	0.57	0.07	72.8	0.60	0.10	91.9	1.40	0.17
	700	90.9	1.26	0.11	90.3	0.91	0.11	90.8	1.18	0.18
	1000	94.6	1.07	0.12				94.3	1.14	0.15
	1300	86.3	0.58	0.1	93.6	0.73	0.16	88.4	0.81	0.13
	1700	95.6	0.70	0.11	82.9	0.53	0.12	93.4	0.60	0.13
	2500	95.4	0.64	0.11	34.7	0.35	0.10	72.5	0.44	0.11
	3000	95.1	0.48	0.11	92.0	0.52	0.12	39.3	0.24	0.08
	Average	85.0	0.75	0.10	74.5	0.59	0.12	79.2	0.82	0.13
Min –Max	(57.8- 95.6)	- 1.43)	(0.07 - 0.12)	(34.7- 93.6)	0.91)	0.16)	(39.3 - 94.2)	- 1.40)	(0.08 - 0.18)	

668

669

670 Table 2: Comparison of THg and MMHg concentrations from this study with those  
 671 measured in other marine settings.  
 672

Location	Total Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	MMHg (ng.g <sup>-1</sup> )	Depth (m)	Comments	References
Campos Basin - Southeast Brazil	23.0±12.4 (1.7 - 51.6)	0.13 ± 0.09 (<0.01 - 0.41)	25 - 3000	continental shelf and slope	This Study
mid-Atlantic continental shelf	0.62 - 69.4	0.08 - 0.96	16 - 819	continental shelf and slope	Hollweg et al., 2010
southern New England	6.7- 34.1	0.01- 0.31	59-131	continental shelf	Hammerschmid & Fitzgerald, 2006
Northeast Gulf of Mexico	50 (31-67)	0.91(0.2 -1.9)	868	cold seep and background sites	Brown et al., 2013
Mediterranean Sea - Western and Eastern Basins	40.2 - 77.9	0.43-2.34	910- 4063	Deep sea - slope	Ongrinc et al., 2007
Southern Baltic Sea	103 (5.8 - 225)	0.26 (0.06 - 0.94)	<100	Industrialized catchment area	Beldowski et al., 2014

673

674

675 Table 3. Total mercury concentrations and mercury isotope ratios of sediments from Campos Basin, the Paraíba do Sul river estuary and  
 676 mangroves.

THg (ng.g <sup>-1</sup> )	MMHg (ng.g <sup>-1</sup> )	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)	THg (ng.g <sup>-1</sup> )	MMHg (ng.g <sup>-1</sup> )	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)	THg (ng.g <sup>-1</sup> )	MMHg (ng.g <sup>-1</sup> )	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)	THg (ng.g <sup>-1</sup> )	MMHg (ng.g <sup>-1</sup> )	$\delta^{202}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{199}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{200}\text{Hg}$ (‰)	$\Delta^{201}\text{Hg}$ (‰)
A						D						I						Mangrove PSR					
3.3	<0.01					13.3	0.05	-1.85	-0.41	-0.1	-0.32	1.7	0.02					45.8	0.2	-2.00	-0.42	0.04	-0.24
8.3	0.22	-1.22	-0.10	-0.01	-0.16	3.3	0.07	-1.97	-0.17	0.08	-0.07	15	0.08	-1.61	-0.57	0.00	-0.47	152.1	0.75	-1.79	-0.67	-0.13	-0.37
20	0.34	-1.1	-0.08	-0.02	-0.08	3.3	0.08	-2.19	-0.53	-0.15	-0.48							40.1	0.38	-2.1	-0.58	-0.31	-0.54
18.3	0.41	-0.59	0.08	0.01	-0.09							19.9	0.14	-1.89	-0.76	0.01	-0.54	57.7	1.26	-1.74	-0.42	0.14	-0.34
13.9	0.22					11.7	0.04	-1.40	-0.11	0.06	-0.09	22.2	0.12	-1.92	-0.59	-0.04	0.46	116.7	1.38	-1.79	-0.55	0.11	-0.61
A						D						I						Estuary PSR					
11.6	0.18					23.3	0.16	-1.03	0.06	0.04	-0.14	23.3	0.16	-1.82	-0.23	-0.12	-0.07	39.5	0.01	-1.93	-0.53	0.05	-0.47
18.3	0.12	-0.73	-0.07	-0.06	0.14	26.6	0.17	-0.8	0.05	0.00	-0.1	34.9	0.08	-1.24	-0.11	-0.01	-0.21	7.5	0.02	-1.62	-0.82	-0.01	-0.51
26.6	0.2	-0.34	0.03	0	0.07	51.6	0.29	-0.96	-0.09	-0.05	0.14	35	0.13	-0.55	-0.13	-0.07	-0.28	132.5	0.4	-2.07	-0.58	-0.02	-0.53
26.3	0.14	-0.52	0.01	-0.02	0.05							33.3	0.13	-0.49	0.00	0.01	-0.07	5.5	0.01	-1.99	-0.56	-0.04	-0.51
28.2	0.12	-0.39	0.06	0.03	-0.08	48.2	0.16	-0.74	0	0.01	0.08	38.2	0.04	-0.71	-0.03	0.03	0.00	60	0.11	-1.85	-0.57	-0.03	-0.49
30	0.16	-0.4	0.09	0.07	-0.14	31.6	0.05	-1.15	0.01	0.02	-0.01	31.6	0.06	-0.56	0.00	0.02	0.00	79.8	0.1	-1.98	-0.51	-0.11	-0.16
33.3	0.07	-0.32	0.07	0.06	-0.17	21.6	0.03	-0.63	-0.02	0.00	0.00	31.6	0.07	-0.43	-0.07	-0.01	-0.01						

677

678

679

680

681 Table 4: PERMANOVA of spatial Hg distribution on shelf, slope, mangrove and  
682 estuary of Campos Basin

683

Factors	MS	Pseudo- <i>F</i>	p
Spatial	22,757	25,601	0,0001*

684

Pairwise tests

Groups	<i>t</i>	p
Shelf, Slope	5.0617	0.0001*
Shelf, Mangrove	1.3065	0.2144
Shelf, Estuary	1.5867	0.131
Slope, Mangrove	7.8556	0.0001*
Slope, Estuary	8.7943	0.0001*
Mangrove, Estuary	0.31598	0.8209

685

686

687

688

689

690

691

692

693 **List of Figures**

694

695 Figure 1: Sampling stations of surface sediments (0 - 2 cm) collected from Campos  
696 Basin, the Paraíba do Sul river estuary and mangroves.

697 Figure 2: THg (a) and MMHg (b) concentrations along three transects of Campos  
698 Basin.

699 Figure 3. Relationship between  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\delta^{202}\text{Hg}$  in sediment samples from Campos  
700 Basin, mangroves and the RPS estuary.

# **Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in shelf and continental slope, Campos Basin-RJ Brazil**

Beatriz Ferreira Araujo<sup>1</sup>, Marcelo Gomes de Almeida<sup>1</sup>, Thiago Pessanha Rangel<sup>1</sup> and Carlos Eduardo de Rezende<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes/RJ, Brazil*

## **Abstract**

The TOM plays a major role in the transport of contaminants from the watershed to the global marine systems ocean. In this context, contaminants as mercury (Hg) can be transported to the oceans, considering that the biogeochemical cycling of Hg is closely linked to the cycling of organic matter (OM). Our objective is to characterize the role of TOM in the transfer of Hg to Campos Basin, considering two areas continental shelf and slope in 9 transects, in particular the relationship between the Hg and the lignin as an organic geochemical support during the transport from continent to the ocean. Organic carbon (OC),  $\delta^{13}\text{C}$  values and lignin yields in surface sediments over our study area varied from 0.06% to 1.98% , -27.6 to -21.2 ‰ and 47.6 to 1289  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$  for all transects, respectively. The depletion of lignin observed with the increase of the depth, is

expect due the photodegradation and/ or microbial degradation that occur during the transport. The positive correlation between total Hg and lignin in shelf region may indicate that the TOM through the proxy lignin can be an important geochemical support for the Hg in the transport from land to the continental shelf. On the other hand, the slope region displayed a negative or lack of correlation between both variables. These findings stress the need to take action to properly managing watersheds in the sense of limiting massive remobilization of fresh soil organic matter after logging or agriculture practices in order to limit terrigenous mercury inputs to Campos Basin, considering the mercury use in the past and the agricultural practices in the region.

## **Introduction**

Continental margins are important in the global carbon cycle as the main repository of inputs of terrestrial organic matter (TOM) to marine sediments (Berner, 1989; Hedges & Keil, 1995). The TOM plays a major role in the transport of contaminants from the watershed to the global marine systems ocean (Teisserenc et al 2010; Liu et al., 2000). In this context, contaminants as mercury (Hg) can be transported to the oceans, considering that the biogeochemical cycling of Hg is closely linked to the cycling of organic matter (OM) through the dissolved organic matter (DOM) that binds strongly with Hg in natural ecosystems and affects bioavailability (Ravichandran, 2004).

Mercury is a toxic and bioaccumulating trace metal whose emissions to the environment have increased significantly as a result of anthropogenic activities such as mining and fossil fuel combustion (Lamborg et al., 2014). Rivers discharge  $28 \pm 13$  Mmol year<sup>-1</sup> of mercury (Hg) to ocean margins (Amos et al., 2014), an amount comparable to atmospheric deposition to the global oceans ( $10 - 29$  Mmol y<sup>-1</sup>) (Sunderland & Mason,

2007). Most of the Hg discharged by rivers is sequestered by burial of benthic sediment in estuaries or the coastal zone, but some is evaded to the atmosphere and some is exported to the open ocean or ocean margin sediment by particle settling on short timescales (Zhang et al., 2015)

Lignin biomarkers have been used to evaluate both TOM fluxes and quality reaching sediments (Dittmar & Lara, 2001; Hedges et al., 1997). Since the 1970s the lignin has been widely applied as an indicator of TOM in marine environment. In general, lignin compounds are intrinsically stable and relatively resistant to microbial degradation, (Meyers,1997). This biopolimer is among the most specific tracers for terrigenous organic matter because it is a major component of terrestrial vascular plants but essentially absent from marine organisms (Goni & Hedges, 1995; Hedges & Mann, 1979). Lignin alkaline oxidation by copper oxide (CuO) produces short-chain phenols present in the parent lignin macropolymer. These major are grouped into four major monomer families: vanillyl (V), syringyl (S), cinnamyl (C) and p-hydroxyphenols (P) which ones allow discrimination between different types of vascular plant tissues, and have been used to decipher sources and relative degradation state of organic matter in several natural ecosystems, depending on the relative proportions of these monomeric subunits (Dittmar & Lara, 2001; Hedges and Mann, 1979). Recent studies have highlighted the potential use of biomarkers in describing TOM associated with Hg dynamics (Caron et al. 2008; Teisserenc et al. 2011, Teisserenc et al., 2014, Kainz & Lucotte 2006; Sanei & Goodarzi 2006; Ouellet et al. 2009)

The fate of terrigenous OM that enters estuaries and the coastal ocean is a subject of long-standing debate and current research (Hedges & Ertel, 1982; Hedges et al., 1997; Bianchi, 2011; Cowie et al., 2014). In this study we are using different tools as mercury,



stable C isotopic compositions and total lignin phenol in order to establish the extent of terrigenous OM inputs in Campos Basin. Our objective is to characterize the role of TOM in the transfer of Hg to Campos Basin, considering two areas continental shelf and slope, in particular the relationship between the Hg and the lignin as an organic geochemical support during the transport from continent to the ocean.

## **2. Material and Methods**

### *2.1 Study Area*

The Campos Basin, in the southeastern Brazilian continental margin covers an area of approximately 100,000 km<sup>2</sup> (Viana *et al.* 1998). This Basin has ecological significance because of the presence of areas of relatively high productivity in the water column, due to upwelling events of the cold and nutrient rich South Atlantic Central Water (SACW), and is the most important region of offshore petroleum production in the country (Oliveira *et al.*, 2013). The shelf has a mean width of 100 km and the continental slope is 40 km wide, and is characterized by a complex system of submarine channels and canyons. The inner to middle shelf in the Campos Basin is covered with siliciclastic to bioclastic sands. The modern outer shelf is dominated by quartzo-feldspathic sand with secondary carbonate, derived from red and green algae. (Viana *et al.*, 1998). The transition from the slope to the continental rise is marked by the presence of the São Paulo Plateau, extending from 2,000 to 3,500 m depths with a low gradient (Oliveira *et al.*, 2013). This Basin is influenced by the Coastal Water, Brazil Current and South-Atlantic Central Water (Calado *et al.* 2010). The interaction between these three water masses, coupled to a complex circulation pattern,

marked by the meandering of this basin are responsible for the sedimentation patterns in the shelf and slope from the Campos Basin (Mahiques et al. 2004). In deeper portions of the basin, the Antarctic Intermediate Water (550–1,200 m depth) and the North-Atlantic Deep Water (1,500–3,000 m depth) are observed (Reid 1989).

## 2.2 Sampling

The study took place during a field trip of the project HABITATS (Campos Basin Environmental Heterogeneity by CENPES/ PETROBRAS) in 2009, being divided into 9 transects: A, B, C, D, E, F, G, H and I (Figure 1). The sediment samples were collected onboard the R/Vs Gyre, Miss Emma McCall and/or Luke Thomas, using a box-corer that allowed the recovery of undisturbed 0–2 cm layer of the sediment. Sampling isobaths were 25, 50, 75, 100 and 150m (continental shelf) and 400, 700, 1000, 1300, 1900, 2500 and 3000m (slope) around 104 samples. The samples were stored at -20 °C, separated by wet on their fraction <2.0 mm, freeze-dried (-50°C for 72 h) ground and homogenized.

Figure 1.

## 2.3 Geochemical measurements and C stable isotopes.

The grain size was measured through particle analyzer (Shimadzu SALD-310). Total organic carbon (TOC) and  $\delta^{13}\text{C}$  isotope were determined using elemental analyzer **Flash 2000 (Organic Elemental Analyzer – Thermo Scientific)** coupled to a mass spectrometer **Delta V Advantage (Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS- Conflo IV interface – Thermo Scientific)** after removal of inorganic carbon with 1 M HCl (Hedges & Stern, 1984). The carbonate was determined by treating the samples with HCl (1,0 M) at room temperature over night. The carbonate content was calculated by the weight difference

before and after treatment described by Leventhal & Taylor (1990) and the final values are expressed in percentage (%).

#### *2.4 Total Mercury*

To determine the Total Hg (THg) samples of about 0.5g (dry weight) were digested with a HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7:3) mixture gradually heated from 40 °C to 200 °C over a period no less than 3 hours. Acid digests were then cooled and brought up 20 mL. Sample digests were analyzed for total mercury by cold-vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) using the Tekran 2600 based on EPA Method 1631. Standard reference material NIST SRM 1944 was within 90–110% and coefficients of variation of triplicate analyses were <10%.

#### *2.5 Lignin analysis*

Lignin-derived phenols (V-series: vanillin, acetovanillone and vanillic acid); syringyl phenols (S-series: syringaldehyde, acetosyringone and syringic acid); cinnamyl phenols (C-series: p-coumaric and ferulic acids) were measured using alkaline CuO oxidation in a microwave digestion system (Goñi & Hedges, 1992, Goñi & Montgomery, 2000) Briefly, freeze dried sediment was reacted with CuO, Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and NaOH in N<sub>2</sub>-pressurized Teflon vessels for 90 min at a temperature of 150 °C. After the oxidation, recovery standards (ethyl vanillin, trans-cinnamic acid) were added, solid residues were separated by centrifugation, and the aqueous hydrolysates were acidified with

concentrated HCl to pH 1. Oxidation products were then extracted twice into ethyl acetate, dried under N<sub>2</sub>, and redissolved in pyridine. Immediately prior to injection, samples were derivatized with bis trimethylsilyl trifluoroacetamide (BSTFA) +1% trimethylchlorosilane (TMCS) for 60 minutes at 75 °C.

Quantification of oxidation products was by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS-QP2010Plus- Shimadzu) with the MS operating in selective ion monitoring mode. Chromatographic separation was achieved on a 30 m × 250 μm DB1 (30m x 0.32mm x 1μm) capillary column, using an initial temperature of 65 °C, a temperature ramp of 4 °C/min and a final temperature of 300 °C. External calibrations were performed to test the response of the GC-MS and were highly linear ( $R^2 = 0.99$ ) over the concentration ranges measured in the samples. On average, the error in the yields of CuO products is 5–20% of measured value, with the highest errors associated with the compounds with lowest yields. The detection limit for individual CuO oxidation products was about 0.20μg.100mgCO<sup>-1</sup> sediment and total lignin yields (Λ8) were calculated as the sum of the detected vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols.

## ***2.7 Statistical analyses***

Pearson correlation was applied to check the significance between the THg and Λ8 in the shelf and slope, using the Statistic program 8.0 (StatSoft, Inc).

## **3. Results and Discussion**

### *3.1 Geochemical parameters and THg in sediments*

The Silt-Clay and carbonate content varied from 0.05 to 98.4 %, and 1.58 to 85.1% , with an average value of  $42.8 \pm 23.1\%$  and  $0.62 \pm 0.44\%$  respectively (n = 104). The shelf and slope showed values ranging from 0.05 to 91.3 % and 10.1 – 96.5 Silt-Clay and and 1.58 to 85.1 and 20.6 to 79.0 % (Table 1,2 and 3). On the slope, sediments above < 400 m are generally finer (< 63  $\mu\text{m}$ ) for all transects.

Spatial analysis of THg contents in Campos Basin sediment of the present study are presented in table 1, 2 and 3. The Hg concentrations ranged from 1.64 to 51.6  $\text{ng.g}^{-1}$  for all transects. The shelf showed lower Hg average ( $9.2 \pm 5.3 \text{ ng.g}^{-1}$ ) than the slope ( $24.6 \pm 8.8 \text{ ng.g}^{-1}$ ).

### 3.2 Organic carbon and isotopic composition of $\delta^{13}\text{C}$

Organic carbon (OC) and  $\delta^{13}\text{C}$  values content in surface sediments over our study area varied from 0.06% to 1.98% and -27.6 to -21.2 ‰ for all samples (n= 104). Comparing both regions, the slope average ( $0.7 \pm 0.43$  ;  $-21.9 \pm 0.4$  ) were slightly higher in OC but heavier in the carbon isotopic composition than the shelf ( $0.45 \pm 0.39$  ; -23.3 – 1.13), respectively (Table 1,2 and 3).

The higher OC contents observed in the upper slope (Table 1, 2 and 3) can be attributed to a combination of hydrodynamic processes (winnowing, cross-margin transport and sorting), enhanced preservation associated with low  $\text{O}_2$  availability (Cowie et al 2014). Moreover, the fine sediment and/or to sorption of OM onto finer particles, considering the higher silt-clay content in this region can contribute for this enrichment. (Hedges & Keil, 1995). On the other hand, some stations on the shelf presented low organic carbon contents, due to coarse-grained texture and a possible extensive reworking and/or

winnowing of OM from carbonate sand deposits on the mid- and outer shelf, or to dilution of nearshore muds with organic-poor terrestrial clays (Sousa et al., 2006).

Sedimentary organic matter along the Campos Basin displayed molar carbon:nitrogen ratios (C:N)<sub>a</sub> that ranged from 7 to 12 (Table 1,2 and 3). There was not marked variability in this ratios between the regions. Marine OM typically has  $\delta^{13}\text{C}$  values ranging from  $-19\text{‰}$  to  $-21\text{‰}$  (Fry & Sherr, 1989). Terrestrial C<sub>3</sub> plants have an average  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $-27\text{‰}$  ( $-33\text{‰}$  to  $-22\text{‰}$ ), while for the C<sub>4</sub> plant it is from  $-9\text{‰}$  to  $-16\text{‰}$  with a mean value of  $-13\text{‰}$  (Pancost & Boot, 2004). Some samples from continental shelf receive inputs of organic carbon derived from both terrestrial and marine source. However, the stations from H and I transects, located closer to the cost (25 m water depth), showed lighter isotopes ( $-27.4\text{‰}$  and  $-26.1$ , respectively) which may reflect a somewhat greater terrigenous input locally. The slope presented the most depleted  $\delta^{13}\text{C}$  ( $< -23\text{‰}$ ) isotopes indicating a predominance of marine influence such as phytoplankton origin. In the land-ocean interface there is an overlap of isotopic signatures of organic matter influenced by mixing the sources and changes that the OM suffer in this environment.

Carreira et al., 2015, in a study in the inner shelf at Campos Basin under the influence of Paraíba do Sul river, observed the presence of  $^{13}\text{C}$ -depleted OM with respect to the river suspended matter and terrestrial end-members, such as forest litterfall and aquatic macrophytes. This suggests that a major fraction of the material found in several sampling stations has undergone extensive degradation and is of recalcitrant nature. The  $\delta^{13}\text{C}$  reflects the distribution of large and reworked OM debris spread out over the shelf, whereas the latter might be associated with finer sediments trapped in the river.

The  $\delta^{13}\text{C}$  compositions determined in this study showed a strong predominance of marine OM across both shelf and slope, a similar pattern with previous studies in continental margins (Kurian et al., 2013, Carreira et al. 2015, Burdige, 2005). The regression between Hg ( $\text{ng.g}^{-1}$ ) and the  $\delta^{13}\text{C}$  in the Campos Basin, shows that the highest Hg concentrations are associated with heavier signatures observed in the slope (Figure 2b). The results indicate that the Hg is mostly associated marine OM on the slope region, this corroborate with the significant Pearson correlation between THg and OC on the slope ( $r=0.6, p<0.05, n=60$ ).

Figure 2a and 2b

### 3.3 Lignin phenols

Lambda 8 indicators are commonly used to estimate the relative amount of TOM in sediments (Houel et al., 2006). Lambda corresponds to the sum of vanillyl, syringyl and cinnamyl phenols per 100 mg of OC. In the present study lignin yields ranged from 47.6 to 1289 ( $262 \pm 173$ )  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$  for all transects and generally decreased from the inner shelf to the slope (Table 1, 2 and 3). The continental shelf showed a  $\Lambda 8$  average significantly ( $364 \pm 197 \mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) higher than the slope ( $187 \pm 102 \mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ). The depletion of lignin content ( $\Lambda 8$ ) observed with the increase of the depth, more evident from 1900m to 3000m, is expected due to the photodegradation and/or microbial degradation that occur during the transport (Opsahl & Benner, 1995). In addition, other process that can explain this pattern is the hydrodynamic sorting, that can lead to the retention of coarse

plant debris in the delta and estuary, and the preferential delivery of fine soil OM to offshore sediments (Zhang et al., 2014).

We should take into consideration that the sedimentation rates between shelf and slope are different and reflect the OM and Hg deposition in the sediments. According Vivalvi et al., (1997) to the sedimentation rate at Campos Basin slope ranged from 1,04 to 1,81 cm K.year<sup>-1</sup>, slower than the shelf. Hence, the Hg concentrations from the slope are older than the shelf.

The regression between the  $\Lambda 8$  and the coast distance (Figure 3a), showed reduction of the lignin phenols along the increase of the distance. This distribution is consistent with decreasing contributions of vascular plant debris considering the degradation processes during the transport to deep ocean. Similar patterns along the Campos Basin were also found using other terrestrial and marine biomarkers such as lipid (Oliveira et al., 2013 ; Carreira et al 2015) in nearshore sediment were higher than those in the offshore region. It must be considered that Campos Basin shelf is relatively broad (200 km), that may result in extensive remobilization and decomposition before burial (Blair & Aller, 2012).

The highest  $\Lambda 8$  value was observed in D transect for the 25m depth (1289  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) this station is located close to the mouth of Paraíba do Sul river, receiving huge loads of TOM. Others studies in marine areas reported lower or similar contents such as shelf and slope from South China Sea (30 to 1120  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) ( Zhang et al, 2014) , shelf and slope from Arabic Sea ( $\leq 200 \mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) (Cowie et al., 2014 ), Northeast Atlantic Ocean (60 to 480  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) (Gough et al., 1993), East Sea shelf China (120 – 240  $\mu\text{g}/100\text{mg.OC}$ ) (Li et al., 2013).



### Figure 3

The acid/aldehyde (Ad/Al)<sub>v</sub> ratio has been proposed as an index for the oxidative degradation of lignin phenols (Hedges and Mann, 1979). In general, values < 0.4 are considered fresh, and samples with values > 0.4 have undergone some degree of degradation (Goñi et al., 1993; Hedges et al., 1988.). The (Ad/Al)<sub>v</sub> ratios in Campos Basin ranged from 0.17 to 4.93 (Table 1, 2 and 3), which suggest a mixture of fresh and degraded material. This large offset might be interpreted as a signature of highly degraded lignin. The differences in the preservation efficiency of sediment OC can be controlled by many pre- and post-depositional factors such as OC sources, redox, particle size, bio/geopolymerization, and sediment mixing, and accumulation rates (Burdige, 2006). The transects A and B showed the lowest ratio averages (0.71 and 0.41, respectively), the A transect is located in an upwelling area and does not have a significant contribution of a medium size river.

The different groups of lignin-phenols did show difference decay in Campos Basin sediment. The small amount of C group in sediment may in part have been due to their lower inputs of OC sources that contain C phenols or greater susceptibility over V and S phenols (Hedges and Parker, 1976). The C/V and S/V ratios allow for distinguishing between different vegetation sources, such as woody and non-woody tissues as well as gymnosperm and angiosperm tissues, respectively (Hedges and Mann, 1979; Tesi et al., 2008). The averages ratios of S/V and C/V were  $0.92 \pm 0.33$  and  $0.53 \pm 0.22$ , respectively. (Table 1, 2 and 3). As seen in Figure 3b, no consistent pattern in these ratios occurred from the shelf to the slope. A similar pattern was observed in sediments of the East China Sea (Zhang et al., 2014) Washington margin (Hedges and Mann, 1979) and the Gulf of Mexico

(Gordon and Goñi, 2004). The interpretation of such ratios should be done cautiously; although lignin is generally resistant to degradation (Cowie et al., 1992; Klap et al., 1998), several studies suggest that syringyl and cinnamyl phenols are more reactive than vanillyl phenols (Goñi et al., 1993; Opsahl and Benner, 1995) mainly due to photo-oxidation during the transport (Hedges and Weliky, 1989; Benner et al., 1990).

Campos Basin is a passive margin with a wide shelf influenced mainly by a medium river (Paraíba do Sul) and small rivers (Anchieta, Itapemirim, Itabapoana, Macaé, Das Ostras, São João), streams, coastal lagoons, which discharge organic matter to the ocean. The Paraíba do Sul river, whose drainage basin is altered by human influence, has been studied for the last decades, due to its significant OM contribution from land to the ocean (Carreira et al., 2015, Dittmar et al., 2012) and pollutants such as mercury (Lacerda et al., 1993). It has been observed through radioisotopes that its plume can reach long distances from 14 to 20 km offshore during the rainy season, with mixing rates of  $2.6 \text{ km} \cdot \text{d}^{-1}$  that spread over a large area (Souza et al., 2010). Based on that, it is possible that the mostly lignins deposited on the shelf and slope sediments originated from fluvial organic matter, largely supplied from the Paraíba do Sul River, however, we should not neglect the contributions of these small rivers along the study area.

The Pearson Correlation between Total Hg and  $\lambda_8$  is presented in figure 4. The continental shelf in A, B, D, E, F and H transects showed a significant positive correlation. On the other hand, the slope region displayed a negative or lack of correlation between both variables. This result may indicate that the TOM through the proxy lignin can be an important geochemical support for the Hg in the transport from land to the continental shelf. Conversely, from the slope probably other geochemical supports are acting in this transport to the sediments, such as the autochthonous production in the water

column, with a low influence of terrestrial sources. Furthermore, within the ocean the transport of Hg can happen through water masses vertically and downward particle scavenging, which is intimately connected with the biological pump (UNEP, 2013). We believe that the slope region receives Hg principally through aerial deposition. The atmospheric deposition has been recognized as a most important source for open ocean, since the sedimentary and geothermal sources are thought to be only locally important, and fluvial discharges have limited influence (Cossa et al., 2004; Mason et al., 2012; Amos et al., 2014, Bratkič et al., 2016).

Furthermore, the Hg transport by currents as North Atlantic Deep Water could be an important source for the slope sediments. Several authors have been showed that this currency can transport Hg for long distances (Lamborg et al., 2014)

#### Figure 4

Previous studies have shown the potential use of biomarkers in describing TOM associated with Hg dynamics in different matrices (eg. sediments, soils and water column) (Tesseirenc et al., 2001; Caron et al., 2008;Ouellet et al.2009) through the association between  $\Lambda 8$  and THg. It was demonstrated that most of the Hg associated with the SPM is associated with TOM and can be transported to aquatic environments following the erosion (Caron et al., 2008). Thus, the Hg-TOM complexes can be transported from rivers to oceans. According to that, the deforestation and erosion processes due to the land use changes in the Paraíba do Sul drainage basin and others small rivers are may cause an input of TOM into Campos Basin and contribute with the Hg transport to this basin .

#### **4. Conclusion**

Our results confirm a mixed marine and terrigenous OM inputs to some points on the shelf sediments, but little terrigenous OM on the slope, indicating nearshore retention of terrigenous OM or, more likely, efficient remineralisation and replacement with autochthonous marine OM. This study indicates that TOM plays an important role in controlling Hg distribution in the shelf sediments. Much of the land-derived organic carbon that enter the continental shelf in Campos Basin seem ultimately derived from riverine inputs from Paraíba do Sul river and small rivers from Espírito Santo and Rio de Janeiro states. On the other hand, the slope region showed low lignin concentration indicating a not significant terrigenous contribution. These findings stress the need to take action to properly managing watersheds in the sense of limiting massive remobilization of fresh soil organic matter after logging or agriculture practices in order to limit terrigenous mercury inputs to Campos Basin, considering the mercury use in the past and the agricultural practices in the region.

#### **5. Acknowledgments**

The authors thank PETROBRAS for providing samples and supporting the chemical analyses. B.F. Araujo acknowledges a PhD's fellowship from CAPES and FAPERJ. The authors are also grateful to the *Laboratório de Ciências Ambientais* of the *Centro de Biociências e Biotecnologia* at the *Universidade Estadual do Norte Fluminense* for the use of its infrastructure. Thanks are also extended to INCT-TMCOcean on the Continent-Ocean Materials Transfer (CNPq: 573.601/08-9). C.E. Rezende received financial support from CNPq (506.750/2013-2) and FAPERJ (E-26/110.032/2011).

## 6. References

- Amos, H. M., Jacob, D. J., Streets, D. G., & Sunderland, E. M. (2013). Legacy impacts of all-time anthropogenic emissions on the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2), 410-421.
- Berner, R. A. (1989). Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Global and Planetary Change*, 1(1), 97-122.
- Benner, R., Weliky, K., & Hedges, J. I. (1990). Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 1991-2001.
- Bianchi, T. S. (2011). The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: A changing paradigm and the priming effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(49), 19473-19481.
- Blair, N. E., & Aller, R. C. (2012). The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment. *Annual Review of Marine Science*, 4, 401-423.
- Bratkič, A., Vahčić, M., Kotnik, J., Woodward, E. M. S., & Horvat, M. (2016). Mercury presence and speciation in the South Atlantic Ocean along the 40° S transect. *Global Biogeochemical Cycles*.
- Burdige, D. J. (2006). *Geochemistry of marine sediments* (Vol. 398). Princeton: Princeton University Press.
- Burdige, D. J. (2005). Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A re-assessment. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4).

Calado, L., Da Silveira, I. C. A., Gangopadhyay, A., & De Castro, B. M. (2010). Eddy-induced upwelling off Cape São Tomé (22 S, Brazil). *Continental Shelf Research*, 30(10), 1181-1188.

Carreira, R. S., Cordeiro, L. G., Oliveira, D. R., Baêta, A., & Wagener, A. L. (2015). Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. *Journal of Marine Systems*, 141, 80-89.

Caron, S., Lucotte, M., & Teisserenc, R. (2008). Mercury transfer from watersheds to aquatic environments following the erosion of agrarian soils: a molecular biomarker approach. *Canadian Journal of Soil Science*, 88(5), 801-811.

Cossa, D., Cotté-Krief, M. H., Mason, R. P., & Bretaudeau-Sanjuan, J. (2004). Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. *Marine Chemistry*, 90(1), 21-29.

Cowie, G. L., & Hedges, J. I. (1992). Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment. *Limnology and Oceanography*, 37(4), 703-724.

Cowie, G., Mowbray, S., Kurian, S., Sarkar, A., White, C., Anderson, A., Vergnaud, B., Johnstone, G., Brear, S., Woulds, C., & Naqvi, S. W. A. (2014). Comparative organic geochemistry of Indian margin (Arabian Sea) sediments: estuary to continental slope. *Biogeosciences*, 11(23), 6683-6696.

Dittmar, T., & Lara, R. J. (2001). Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9), 1417-1428.

Dittmar, T., Rezende, C. E., Manecki, M., Niggemann, J., Ovalle, A. R. C., Stubbins, A., & Bernardes, M. C. (2012). Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nature Geoscience*, 5(9), 618-622.

Fry, B., & Sherr, E. B. (1989).  $\delta^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. In *Stable isotopes in ecological research* (pp. 196-229). Springer New York.

Goñi, M. A., & Hedges, J. I. (1995). Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(14), 2965-2981.

Goñi, M. A., & Montgomery, S. (2000). Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples. *Analytical Chemistry*, 72(14), 3116-3121.

Gordon, E. S., & Goni, M. A. (2004). Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. *Marine Chemistry*, 92(1), 331-352.

Gough, M. A., Fauzi, R., Mantoura, C., & Preston, M. (1993). Terrestrial plant biopolymers in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(5), 945-964.

Hedges, J. I., Blanchette, R. A., Weliky, K., & Devol, A. H. (1988). Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(11), 2717-2726.

Hedges, J. I., & Ertel, J. R. (1982). Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54(2), 174-178.

Hedges, J. I., Keil, R. G., & Benner, R. (1997). What happens to terrestrial organic matter in the ocean?. *Organic geochemistry*, 27(5), 195-212.

Hedges, J. I., & Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine chemistry*, 49(2), 81-115

Hedges, J. I., & Mann, D. C. (1979). The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(11), 1803-1807.

Hedges, J. I., & Parker, P. L. (1976). Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(9), 1019-1029.

Hedges, J. I., & Stern, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography*, 29(3), 657-663.

Hedges, J. I., & Weliky, K. (1989). Diagenesis of conifer needles in a coastal marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2659-2673.

Houel, S., Louchouart, P., Lucotte, M., Canuel, R., & Ghaleb, B. (2006). Translocation of soil organic matter following reservoir impoundment in boreal systems: Implications for in situ productivity. *Limnology and Oceanography*, 51(3), 1497-1513.



Kainz, M., & Lucotte, M. (2006). Mercury concentrations in lake sediments—revisiting the predictive power of catchment morphometry and organic matter composition. *Water, air, and soil pollution*, 170(1-4), 173-189.

Klap, V. A., Boon, J. J., Hemminga, M. A., & van Soelen, J. (1998). Chemical characterization of lignin preparations of fresh and decomposing *Spartina anglica* by pyrolysis mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 28(11), 707-727.

Kurian, S., Nath, B. N., Kumar, N. C., & Nair, K. K. C. (2013). Geochemical and Isotopic signatures of surficial sediments from the western continental shelf of India: inferring provenance, weathering, and the nature of organic matter. *Journal of Sedimentary Research*, 83(6), 427-442.

Lacerda, L. D., Carvalho, C. E. V., Rezende, C. E., & Pfeiffer, W. C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 26(4), 220-222.

Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., Bowman, K. L., Swarr, G. J., Munson, K. M., Ohnemus, D. C., Lam, P.J., Heimbürger, L. Rijkenberg, M.J.A. & Saito, M. A. (2014). A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature*, 512(7512), 65-68.

Leventhal J, Taylor C. 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:2621-2625.

Liu, K. K., Atkinson, L., Chen, C. T. A., Gao, S., Hall, J., Macdonald, R. W., & Talaue, L. (2000). Exploring continental margin carbon fluxes on a global scale. *Eos, Transactions, American Geophysical Union (Volume 81 Number 52)*.

Li, X., Bianchi, T. S., Allison, M. A., Chapman, P., & Yang, G. (2013). Historical reconstruction of organic carbon decay and preservation in sediments on the East China Sea shelf. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 118*(3), 1079-1093.

Mahiques, M. M., Tessler, M. G., Ciotti, A. M., da Silveira, I. C. A., e Sousa, S. H. D. M., Figueira, R. C. L., Tassinari, C.C.G., Furtado, V.V. & Passos, R. F. (2004). Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf*

Mason, R. P., Choi, A. L., Fitzgerald, W. F., Hammerschmidt, C. R., Lamborg, C. H., Soerensen, A. L., & Sunderland, E. M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research, 119*, 101-117.

Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry, 27*(5), 213-250.

Oliveira, D. R., Cordeiro, L. G., & Carreira, R. S. (2013). Characterization of organic matter in cross-margin sediment transects of an upwelling region in the Campos Basin (SW Atlantic, Brazil) using lipid biomarkers. *Biogeochemistry, 112*(1-3), 311-327.

Opsahl, S., & Benner, R. (1995). Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(23), 4889-4904.

Ouellet, J. F., Lucotte, M., Teisserenc, R., Paquet, S., & Canuel, R. (2009). Lignin biomarkers as tracers of mercury sources in lakes water column. *Biogeochemistry*, 94(2), 123-140.

Pancost, R. D., & Boot, C. S. (2004). The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, 92(1), 239-261.

Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review. *Chemosphere*, 55(3), 319-331.

Reid, J. L. (1989). On the total geostrophic circulation of the South Atlantic Ocean: flow patterns, tracers, and transports. *Progress in Oceanography*, 23(3), 149-244.

Sanei, H., & Goodarzi, F. (2006). Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: the physical–geochemical aspects. *Applied Geochemistry*, 21(11), 1900-1912.

Sousa, S. H.M., Passos, R. F., Fukumoto, M., Silveira, I. C. A., Figueira, R. C. L., Koutsoukos, E. A. M., Mahiques, M. M., Rezende, C. E. (2006) Mid-lower bathyal benthic foraminifera of the Campos Basin, Southeastern Brazilian margin: Biotopes and controlling ecological factors. *Marine Micropaleontology*, 61(1), 40-57.

Souza, T. A., Godoy, J. M., Godoy, M. L. D., Moreira, I., Carvalho, Z. L., Salomão, M. S. M., & Rezende, C. E. (2010). Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *Journal of environmental radioactivity*, *101*(7), 564-570.

Sunderland, E. M., & Mason, R. P. (2007). Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, *21*(4).

Teisserenc, R., Lucotte, M., Canuel, R., Moingt, M., & Obrist, D. (2014). Combined dynamics of mercury and terrigenous organic matter following impoundment of Churchill Falls Hydroelectric Reservoir, Labrador. *Biogeochemistry*, *118*(1-3), 21-34.

Teisserenc, R., Lucotte, M., & Houel, S. (2011). Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry*, *103*(1-3), 235-244.

Teisserenc, R., Lucotte, M., Houel, S., & Carreau, J. (2010). Integrated transfers of terrigenous organic matter to lakes at their watershed level: A combined biomarker and GIS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(22), 6375-6386.

Tesi, T., Langone, L., Goni, M. A., Turchetto, M., Miserocchi, S., & Boldrin, A. (2008). Source and composition of organic matter in the Bari canyon (Italy): dense water cascading versus particulate export from the upper ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, *55*(7), 813-831.

U.S. EPA (1998). Method 1630, Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. *US Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

U.S. EPA. Method 1631: (1999). Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Washington (DC)7 Office of Water, Engineering and Analysis Division (4303); U.S. EPA 821-R-95-027.

Viana, A. R., Faugères, J. C., Kowsmann, R. O., Lima, J. A. M., Caddah, L. F. G., & Rizzo, J. G. (1998). Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. *Sedimentary Geology*, 115(1), 133-157.

Vicalvi, M. A.; *Boletim de Geociências da PETROBRAS* 1997, 11, 132.

Zhang, Y., Jacob, D. J., Dutkiewicz, S., Amos, H. M., Long, M. S., & Sunderland, E. M. (2015). Biogeochemical drivers of the fate of riverine mercury discharged to the global and Arctic oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(6), 854-864.

Zhang, Y., Kaiser, K., Li, L., Zhang, D., Ran, Y., & Benner, R. (2014). Sources, distributions, and early diagenesis of sedimentary organic matter in the Pearl River region of the South China Sea. *Marine Chemistry*, 158, 39-48.

Figure 1. Sampling locations for sediments on the Campos Basin.

Figure 2.  $\delta^{13}\text{C}$  values versus depth (a) regression between  $\delta^{13}\text{C}$  and Total Hg (b) in the sediments from Campos Basin

Figure 3. Coast distance x  $\Lambda 8$  (a) and S/V x C/V (b) in the shelf and slope sediments.

Figure 4. Regression between Total Hg and  $\Lambda 8$  for shelf and slope regions in all transects A (a), B(b), C(c), D(d), E(e), F(f), G(g), and I(i).

Table 1. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in A, B and C transects.

Table 2. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in D, E and F transects.

Table 3. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in G, H and I transects.

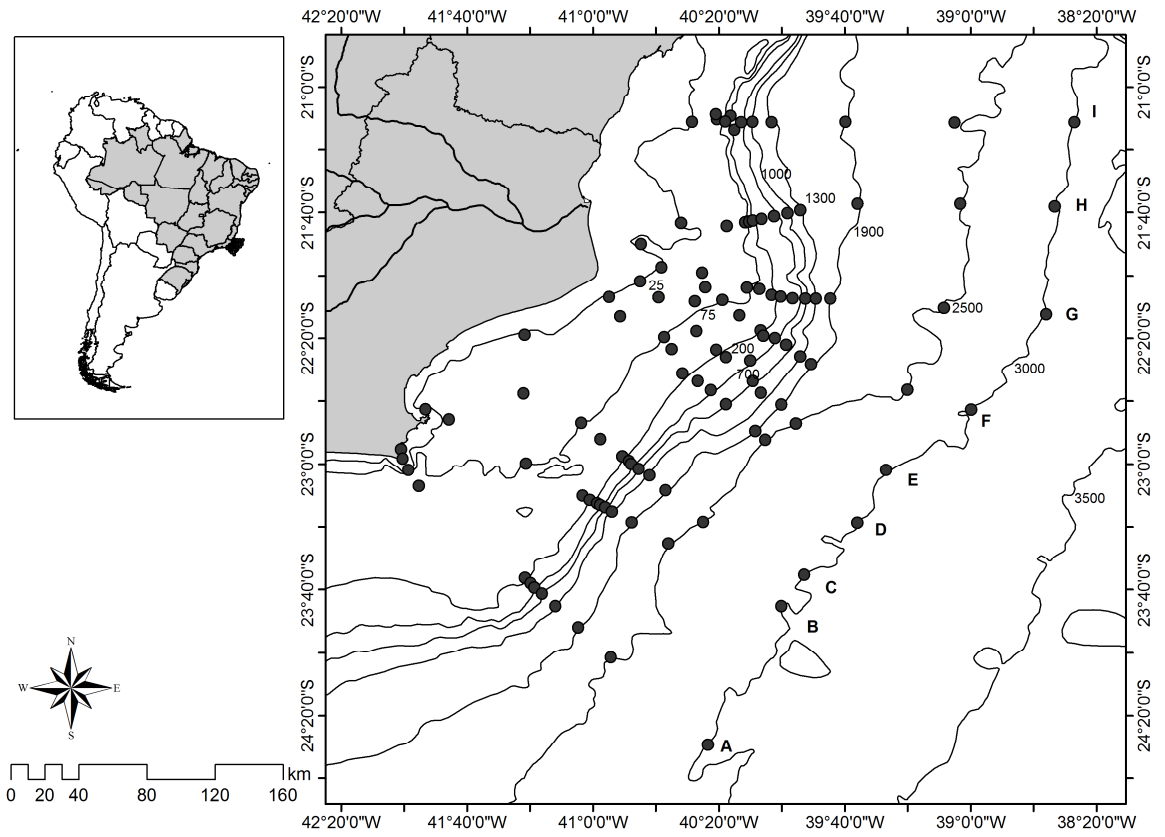


Figure 1

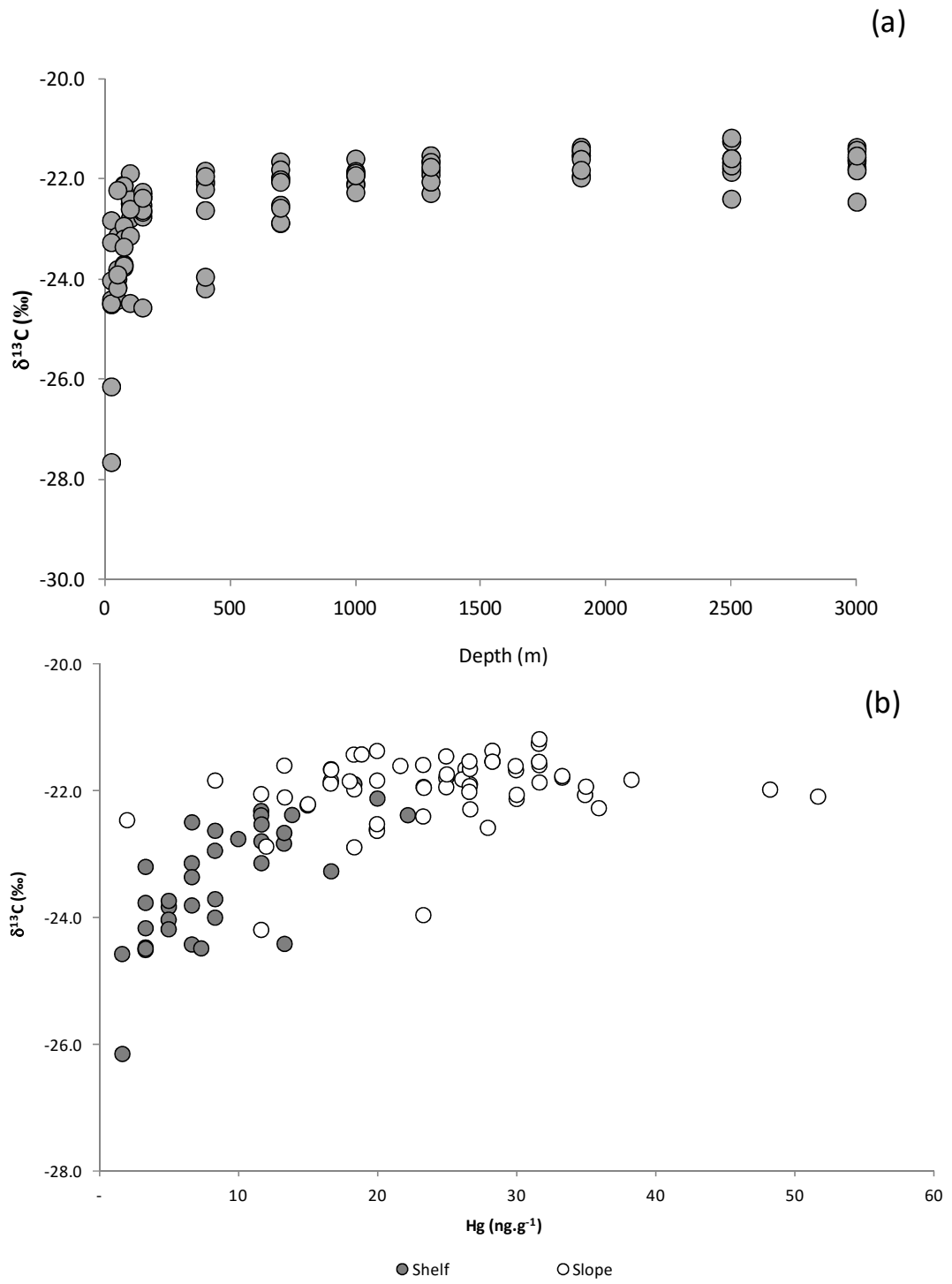
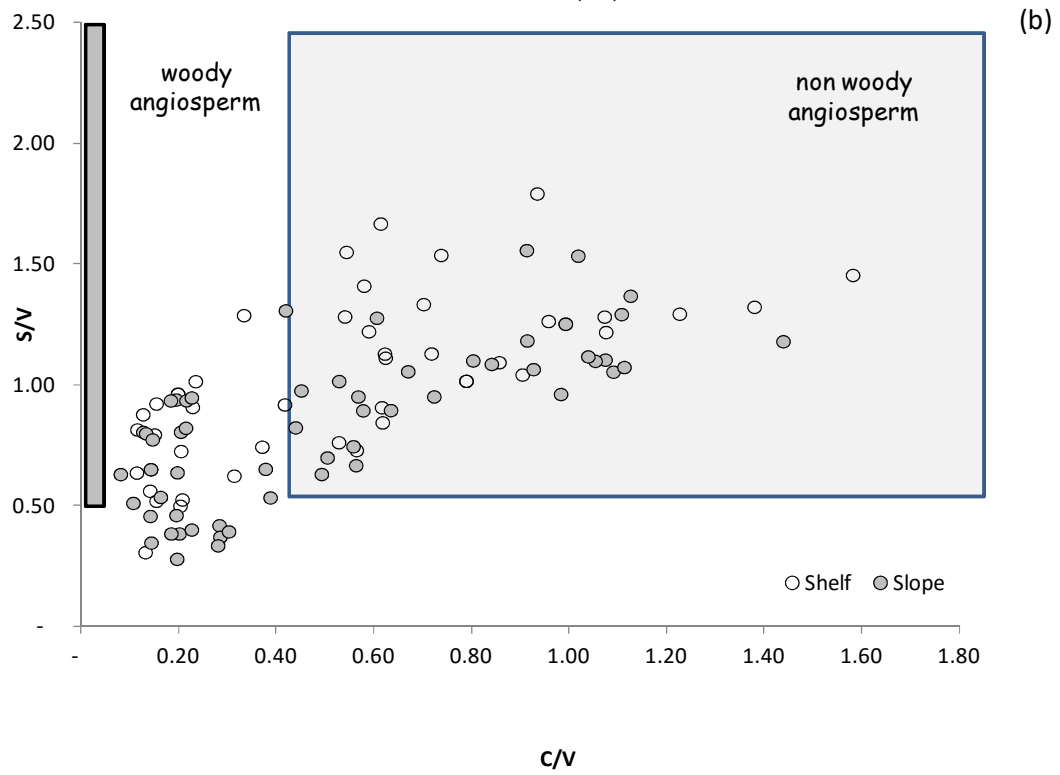
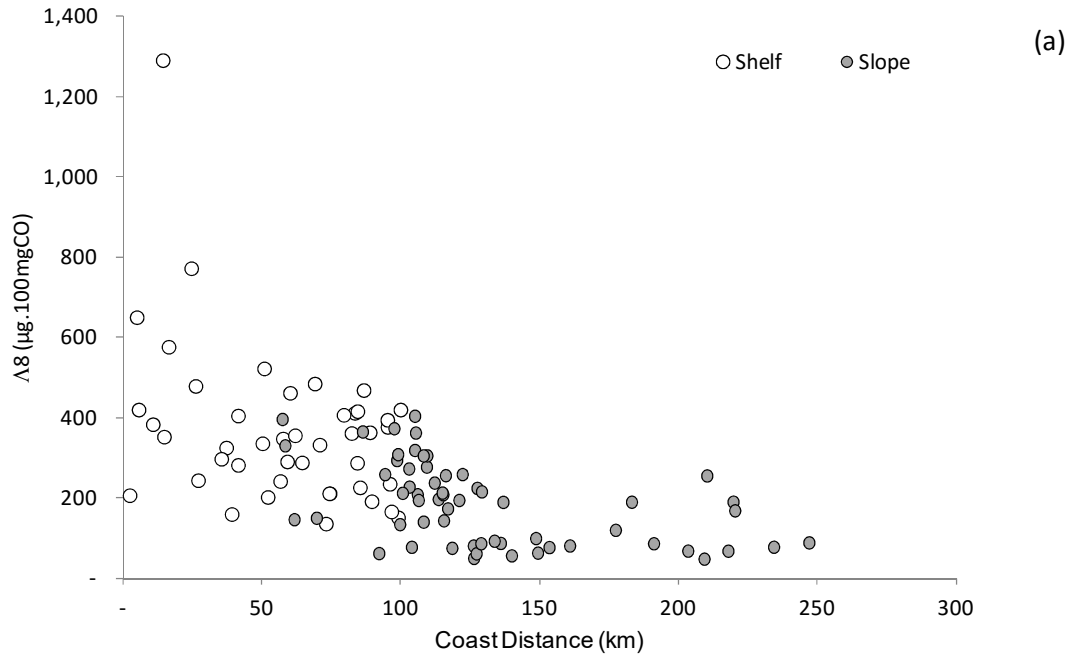


Figure 2.





Figure

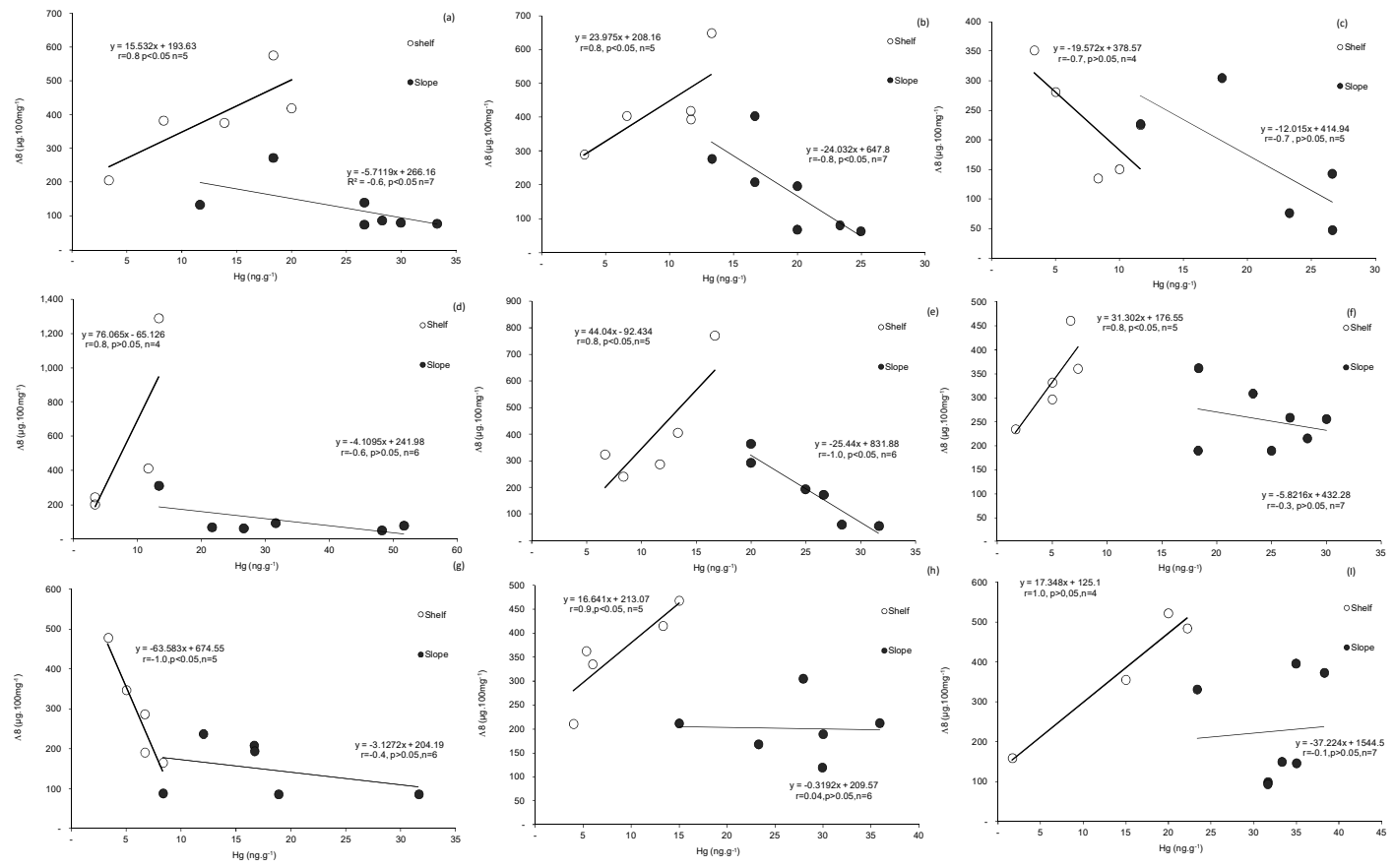


Figure 4

Table 1. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in A, B and C transects.

		Depth (m)	Coast distance (km)	Silt-Clay (%)	Total Hg (ng.g-1)	OC (%)	Carbonate (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	C/N(a)	(Ac/Al) <sub>v</sub>	S/V	C/V	S		V		C		A8		
													$\mu\text{g.100mg OC}$	$\mu\text{g.100mg OC}$	$\mu\text{g.100mg OC}$	$\mu\text{g.100mg OC}$	$\mu\text{g.100mg OC}$	$\mu\text{g.100mg OC}$			
A	Shelf	A1	25	2	0.10	3.3	0.18	46.54	-24.5	7.97	0.17	0.31	0.13	44.1	143.0	18.7	205.8				
		A2	50	11	1.94	8.3	0.15	6.35	-24.0	5.79	1.28	1.27	0.96	150.3	118.7	113.6	382.7				
		A3	75	6	57.50	20.0	1.43	24.25	-22.1	9.96	0.30	0.96	0.20	187.0	193.9	38.3	419.2				
		A4	100	16	75.10	18.3	1.35	22.31	-21.9	7.78	0.30	0.64	0.11	209.8	328.8	37.1	575.7				
		A5	150	95	22.90	13.9	0.72	75.02	-22.4	9.43	0.4	0.6	0.14	130.9	217.7	27.5	376.0				
		A6	400	100	57.76	11.6	0.57	35.66	-24.2	7.40	0.60	1.29	0.33	65.7	51.0	16.9	133.6				
	Slope	A7	700	103	90.94	18.3	1.26	31.05	-22.0	6.89	0.41	0.51	0.11	86.3	168.3	17.8	272.4				
		A8	1000	108	94.61	26.6	1.07	31.24	-21.9	6.99	0.26	0.81	0.20	56.2	69.6	14.2	139.9				
		A9	1300	118	86.27	26.3	0.58	32.11	-21.6	5.69	1.31	0.39	0.20	18.2	47.1	9.4	74.7				
		A10	1900	136	95.62	28.2	0.70	43.14	-21.5	5.95	1.80	0.35	0.14	20.3	58.3	8.3	86.9				
		A11	2500	161	95.44	30.0	0.64	56.66	-21.7	8.46	0.59	0.42	0.28	19.9	47.3	13.3	80.5				
		A12	3000	234	94.99	33.3	0.48	70.86	-21.8	8.71	0.51	0.37	0.28	17.4	46.7	13.3	77.4				
	Average $\pm$ SD			64.4 $\pm$ 36.8	19.8 $\pm$ 9.31	0.76 $\pm$ 0.42	39.6 $\pm$ 20.0	-22.4 $\pm$ 1.09	7.59 $\pm$ 1.40	0.71 $\pm$ 0.53	0.73 $\pm$ 0.31	0.3 $\pm$ 0.2	83.8 $\pm$ 69.2	124 $\pm$ 89.6	27.3 $\pm$ 28.9	235 $\pm$ 167					
	Min- Max			0.10 - 95.6	3.32-33.3	0.15 - 1.43	6.35 - 75.0	-21.5 - -24.5	5.69 - 9.96	0.17 - 1.80	0.31 - 1.29	0.11 - 0.96	17.4 - 209	46.6 - 328	8.3 - 113	74.7 - 575					
B	Shelf	B1	25	5	91.83	13.3	1.64	32.08	-22.8	8.96	0.35	1.02	0.23	293.4	288.6	67.4	649.4				
		B2	50	41	10.03	6.6	0.31	19.19	-23.1	7.26	0.34	0.92	0.15	179.8	194.6	29.8	404.2				
		B3	75	59	10.69	3.3	0.19	11.98	-23.8	5.43	0.38	0.73	0.20	109.2	150.1	30.6	289.9				
		B4	100	95	14.56	11.7	0.64	78.52	-22.8	7.63	0.4	0.9	0.2	162.4	174.8	36.5	393.8				
		B5	150	100	34.28	11.6	0.99	80.78	-22.3	8.33	0.30	0.96	0.20	187.0	193.9	38.3	419.2				
		B6	400	105	95.48	16.7	1.92	31.46	-21.8	7.58	0.31	0.94	0.19	177.9	189.2	36.7	403.8				
	Slope	B7	700	106	97.46	16.7	1.98	31.33	-21.6	7.96	0.20	0.65	0.14	75.7	116.1	16.5	208.2				
		B8	1000	109	97.71	13.3	1.76	33.03	-21.6	7.48	0.38	0.94	0.21	120.7	128.8	27.6	277.1				
		B9	1300	113	96.78	20.0	1.31	28.98	-21.8	6.96	0.41	0.95	0.23	85.7	90.3	20.4	196.4				
		B10	1900	126	96.49	23.3	0.74	39.01	-21.9	6.00	0.34	0.98	0.45	32.4	33.1	14.9	80.4				
		B11	2500	149	95.95	24.9	0.49	58.72	-21.8	6.70	0.31	1.09	0.84	23.3	21.4	18.0	62.7				
		B12	3000	218	80.18	20.0	0.39	69.02	-21.4	9.79	0.57	0.39	0.30	15.7	39.8	12.0	67.5				
	Average $\pm$ SD			68.5 $\pm$ 38.4	15.1 $\pm$ 6.4	1.03 $\pm$ 0.66	42.8 $\pm$ 23.0	-22.2 $\pm$ 0.71	7.50 $\pm$ 1.19	0.4 $\pm$ 0.1	0.9 $\pm$ 0.2	0.3 $\pm$ 0.2	121 $\pm$ 82.2	135 $\pm$ 79.8	29.1 $\pm$ 15.1	286 $\pm$ 175					
	Min- Max			10.0 - 97.7	3.3 - 24.9	0.19 - 1.98	11.9 - 80.7	-21.3 - -23.8	5.43 - 9.79	0.2 - 0.6	0.4 - 1.1	0.1 - 0.8	15.7 - 293	21.4 - 288	12.1 $\pm$ 67.4	62.7 - 649					
C	Shelf	C1	25	15	4.07	3.3	0.08	13.59	-24.5	5.57	3.45	1.30	1.23	129.41	99.88	122.42	351.72				
		C2	50	41	0.75	5.0	0.11	11.87	-23.8	6.42	0.47	0.88	0.13	123.34	140.29	17.67	281.30				
		C3	75	73	6.21	8.3	0.53	78.75	-22.9	8.89	0.49	0.50	0.20	39.71	79.29	16.04	135.04				
		C4	100	85	34.50	11.6	0.76	74.49	-22.4	7.89	0.40	0.52	0.15	70.15	134.59	20.62	225.36				
		C5	150	99	10.34	10.0	0.47	85.07	-22.7	9.08	0.41	0.80	0.15	61.62	77.43	11.59	150.64				
		C6	400	103	90.44	11.6	1.44	39.58	-22.0	7.42	0.39	0.94	0.18	100.37	107.16	19.58	227.11				
	Slope	C7	700	105	97.10	26.1	1.74	36.42	-21.8	7.83	0.38	0.81	0.13	132.95	164.77	20.77	318.49				
		C8	1000	109	98.44	18.0	1.61	35.83	-21.8	7.52	4.38	1.25	0.99	117.85	93.96	93.20	305.01				
		C9	1300	115	96.36	26.6	1.11	30.76	-21.9	6.62	0.62	0.54	0.16	45.22	84.18	13.64	143.04				
		C10	1900	127	96.55	24.9	0.60	38.92	-21.4	5.61	2.50	0.90	0.58	81.53	89.07	53.42	224.02				
		C11	2500	153	91.66	23.3	0.39	58.56	-21.6	5.63	0.66	0.28	0.20	14.56	51.81	10.13	76.51				
		C12	3000	209	96.13	26.6	0.50	68.17	-21.6	9.77	0.29	0.70	0.50	15.15	21.62	10.89	47.65				
	Average $\pm$ SD			60.2 $\pm$ 44.1	16.2 $\pm$ 8.9	0.78 $\pm$ 0.56	47.6 $\pm$ 24.7	-22.3 $\pm$ 0.94	7.35 $\pm$ 1.42	1.1 $\pm$ 1.4	0.8 $\pm$ 0.3	0.4 $\pm$ 0.4	77.3 $\pm$ 45.4	95.9 $\pm$ 40.7	32.4 $\pm$ 38.1	205 $\pm$ 102					
	Min- Max			0.75 - 98.4	3.3 - 26.6	0.08 - 1.74	11.8 - 85.1	-21.4 - -24.4	5.57 - 9.77	0.3 - 4.4	0.3 - 1.3	0.1 - 1.2	14.5 - 132	21.6 - 164	10.1 - 122	47.7 - 351					

Table 2. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in D, E and F transects.

		Depth (m)	Coast distance (km)	Silt-Clay (%)	Total Hg (ng.g-1)	OC (%)	Carbonate (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CN(a)	(Ac/Al) <sub>v</sub>	SV	C/V	S µg.100mg OC	V µg.100mg OC	C µg.100mg OC	A8 µg.100mg OC	
D	Shelf	D1	25	14	32.22	13.3	0.77	20.02	-24.4	8.35	0.28	0.63	0.31	416.19	665.60	208.11	1289.90
		D2	50	27	0.05	3.3	0.08	6.79	-24.2	6.07	3.07	1.22	1.07	90.03	73.81	79.33	243.17
		D3	75	52	0.05	3.3	0.43	13.17	-23.2	6.94	0.27	0.53	0.21	61.22	116.20	23.98	201.40
		D4	100														
		D5	150	74	50.34	11.7	0.50	80.55	-22.5	9.06	1.63	0.72	0.43	137.58	191.22	83.12	411.93
		D6	400	83	72.81	13.3	0.60	36.30	-22.1	5.92	4.93	0.90	0.63	110.02	122.70	77.77	310.48
	Slope	D7	700	92	90.27	26.6	0.91	33.20	-22.0	7.10	0.28	0.83	0.44	22.44	27.20	11.93	61.57
		D8	1000	104	93.58	51.6	0.73	34.94	-22.1	5.70	0.56	0.65	0.38	24.83	38.00	14.33	77.17
		D9	1300														
		D10	1900	126	82.87	48.2	0.53	50.98	-22.0	6.48	0.34	1.28	0.61	21.96	17.17	10.39	49.51
		D11	2500	134	34.70	31.6	0.35	66.03	-21.2	7.49	0.26	0.40	0.23	22.83	56.72	12.79	92.34
		D12	3000	203	92.01	21.6	0.52	73.14	-21.6	10.81	0.36	0.34	0.28	14.11	41.90	11.71	67.72
	Average ± SD			<b>54.9 ± 36.8</b>	<b>22.4 ± 17.1</b>	<b>0.54 ± 0.23</b>	<b>41.5 ± 25.4</b>	<b>-22.5 ± 0.82</b>	<b>7.39 ± 1.60</b>	<b>1.1 ± 1.5</b>	<b>0.75 ± 0.31</b>	<b>0.46 ± 0.3</b>	<b>92.1 ± 121</b>	<b>135 ± 193</b>	<b>53.3 ± 62.7</b>	<b>280 ± 344</b>	
	Min- Max			<b>0.05 - 93.6</b>	<b>3.3 - 51.6</b>	<b>0.08 - 0.91</b>	<b>6.79 - 80.5</b>	<b>-21.2 - -24.4</b>	<b>5.70 - 10.8</b>	<b>0.3 - 4.93</b>	<b>0.3 - 1.28</b>	<b>0.2 - 1.07</b>	<b>14.1 - 416</b>	<b>17.2 - 665</b>	<b>10.4 - 208</b>	<b>49.5 - 1289</b>	
E	Shelf	E1	25	24	28.17	16.7	0.30	20.42	-23.9	5.85	0.76	1.22	0.59	335.53	274.36	161.49	771.38
		E2	50	37	0.05	6.7	0.08	7.68	-23.8	5.30	2.38	1.13	0.72	128.87	113.94	81.69	324.50
		E3	75	57	1.01	8.3	0.14	6.83	-23.7	6.00	0.32	0.82	0.11	101.97	124.87	14.26	241.10
		E4	100	64	8.75	11.7	0.21	27.69	-23.1	5.62	1.54	1.28	1.07	109.97	85.67	91.82	287.46
		E5	150	79	6.44	13.3	0.54	30.73	-22.7	8.51	1.2	1.1	0.6	169.1	149.7	87.3	406.1
		E6	400	86	60.51	20.0	0.42	39.64	-22.6	5.71	0.95	1.06	0.67	141.42	133.74	89.48	364.63
	Slope	E7	700	98	60.27	20.0	0.45	28.80	-22.5	6.46	1.18	0.95	0.72	104.48	109.60	79.18	293.27
		E8	1000	106	90.24	24.9	0.83	37.76	-21.9	6.23	1.36	1.18	0.91	74.17	62.60	57.16	193.93
		E9	1300	117	90.80	26.6	0.59	40.87	-21.5	6.13	2.95	1.06	1.09	58.03	54.96	59.90	172.88
		E10	1900	127	95.72	28.2	0.56	50.37	-21.4	5.59	0.56	0.46	0.19	16.99	36.77	7.14	60.90
		E11	2500	140	83.95	31.6	0.45	65.19	-21.9	8.03	1.45	0.64	0.20	19.44	30.42	5.97	55.83
		E12	3000														
	Average ± SD			<b>47.8 ± 39.5</b>	<b>18.9 ± 8.35</b>	<b>0.42 ± 0.22</b>	<b>32.3 ± 17.3</b>	<b>-22.6 ± 0.84</b>	<b>6.31 ± 1.02</b>	<b>1.33 ± 0.76</b>	<b>0.99 ± 0.25</b>	<b>0.62 ± 0.33</b>	<b>114 ± 87.4</b>	<b>106 ± 68.5</b>	<b>66.8 ± 45.9</b>	<b>288 ± 196</b>	
	Min- Max			<b>0.05 - 95.7</b>	<b>6.65 - 31.6</b>	<b>0.08 - 0.83</b>	<b>6.83 - 65.1</b>	<b>-21.3 - -23.9</b>	<b>5.30 - 8.51</b>	<b>0.32 - 2.94</b>	<b>0.46 - 1.28</b>	<b>0.11 - 1.08</b>	<b>17.1 - 335</b>	<b>30.4 - 274</b>	<b>5.96 - 161</b>	<b>55.8 - 771</b>	
F	Shelf	F1	25	35	0.05	5.0	0.08	1.58	-24.1	6.86	2.08	0.85	0.62	101.87	120.42	74.28	296.57
		F2	50	60	1.82	6.7	0.10	8.36	-24.4	5.54	2.17	1.46	1.58	166.25	114.18	180.48	460.91
		F3	75	71	4.35	5.0	0.19	20.48	-23.7	7.07	1.36	1.09	0.86	123.11	112.45	96.26	331.82
		F4	100	82	9.01	7.3	0.14	20.74	-24.5	5.41	0.97	0.91	0.62	129.83	142.90	87.95	360.68
		F5	150	96	0.05	1.6	0.07	27.12	-24.6	6.60	2.25	1.32	1.38	83.77	63.26	87.23	234.26
		F6	400	99	63.70	23.3	0.55	33.63	-23.9	7.00	2.1	1.3	1.3	109.2	86.6	113.0	308.8
	Slope	F7	700	105	33.67	18.3	0.37	20.59	-22.9	7.46	2.00	1.18	1.44	118.14	99.97	143.77	361.87
		F8	1000	116	64.28	30.0	0.52	29.69	-22.1	6.45	2.11	1.37	1.13	100.22	73.15	82.31	255.68
		F9	1300	122	65.64	26.7	0.47	30.29	-22.3	6.46	3.26	1.29	1.11	98.35	76.00	84.11	258.46
		F10	1900	129	95.68	28.2	0.58	44.20	-21.5	5.52	3.09	1.11	1.07	74.89	67.73	72.71	215.33
		F11	2500	183	89.58	25.0	0.45	71.27	-21.7	8.42	3.26	1.07	1.11	63.94	59.48	66.16	189.57
		F12	3000	220	57.61	18.3	0.27	79.04	-21.4	8.21	3.06	1.10	1.05	66.20	60.16	63.34	189.70
	Average ± SD			<b>40.5 ± 36.4</b>	<b>16.2 ± 10.5</b>	<b>0.32 ± 0.19</b>	<b>32.2 ± 22.9</b>	<b>-23.1 ± 1.28</b>	<b>6.75 ± 0.98</b>	<b>2.31 ± 0.73</b>	<b>1.17 ± 0.18</b>	<b>1.10 ± 0.29</b>	<b>102 ± 29.3</b>	<b>89.6 ± 27.6</b>	<b>95.9 ± 34.8</b>	<b>288 ± 81</b>	
	Min- Max			<b>0.05 - 95.7</b>	<b>1.6 - 30.1</b>	<b>0.07 - 0.58</b>	<b>1.58 - 79.0</b>	<b>-21.4 - -24.6</b>	<b>5.41 - 8.42</b>	<b>0.97 - 3.26</b>	<b>0.85 - 1.46</b>	<b>0.62 - 1.58</b>	<b>63.9 - 166</b>	<b>59.5 - 142</b>	<b>63.3 - 180</b>	<b>189 - 460</b>	

Table 3. Coast distance, Silt-Clay, Total mercury, Organic carbon, Carbonate,  $\delta^{13}\text{C}$ , C/Na, ratios and lignin phenols in the sediments from Campos Basin in G, H and I transects.

		Depth (m)	Coast distance (km)	Silt-Clay (%)	Total Hg (ng g <sup>-1</sup> )	OC (%)	Carbonate (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	CN(a)	(Ac/Al) <sub>v</sub>	SV	C/V	S µg.100mg OC	V µg.100mg OC	C µg.100mg OC	A8 µg.100mg OC	
G	Shelf	G1	25	26	0.05	3.3	0.08	5.88	-24.5	5.49	0.91	1.55	0.54	239.71	154.51	83.86	478.08
		G2	50	57	0.05	5.0	0.09	6.64	-24.2	5.53	2.74	1.13	0.62	142.54	126.08	78.35	346.97
		G3	75	84	11.21	6.7	0.55	54.09	-23.4	9.45	1.93	1.67	0.61	145.74	87.33	53.53	286.60
		G4	100	89	36.23	6.7	0.56	68.17	-22.5	8.50	2.08	1.34	0.70	83.88	62.82	44.03	190.73
		G5	150	97	3.31	8.3	0.44	84.51	-22.6	9.83	2.88	1.41	0.58	78.02	55.27	31.99	165.29
	Slope	G6	400														
		G7	700	112	23.48	12.0	0.45	21.00	-22.9	8.95	1.45	1.31	0.42	113.87	86.95	36.38	237.20
		G8	1000	115	75.17	16.6	0.63	33.19	-21.9	6.29	3.87	1.56	0.91	93.50	59.98	54.72	208.19
		G9	1300	121	77.18	16.7	0.69	37.19	-21.7	7.17	2.84	1.54	1.02	83.83	54.58	55.54	193.94
		G10	1900	129	94.59	18.9	0.67	47.57	-21.4	7.02	0.88	0.63	0.49	25.61	40.50	19.93	86.04
		G11	2500	191	93.55	31.6	0.50	66.64	-21.6	8.08	1.09	0.75	0.56	27.89	37.33	20.79	86.01
		G12	3000	247	10.15	8.3	0.14	72.79	-21.8	7.17	1.09	0.67	0.56	26.45	39.56	22.25	88.25
Average ± SD				<b>38.7 ± 38.7</b>	<b>12.1 ± 8.3</b>	<b>0.44 ± 0.22</b>	<b>45.2 ± 26.8</b>	<b>-22.5 ± 0.92</b>	<b>7.59 ± 3.8</b>	<b>0.98 ± 0.9</b>	<b>1.3 ± 0.3</b>	<b>0.7 ± 0.2</b>	<b>96.4 ± 63.8</b>	<b>70.3 ± 40.5</b>	<b>45.5 ± 22.1</b>	<b>212 ± 123</b>	
Min- Max				<b>0.05 - 94.5</b>	<b>3.3 - 31.6</b>	<b>0.08 - 0.69</b>	<b>5.88 - 84.5</b>	<b>-21.4 - -24.5</b>	<b>0.9 - 12.9</b>	<b>0.88 - 3.8</b>	<b>0.8 - 1.7</b>	<b>0.4 - 1.1</b>	<b>25.6 - 239</b>	<b>29.3 - 154</b>	<b>19.9 - 83.9</b>	<b>76.0 ± 478</b>	
H	Shelf	H1	25	50	2.09	6.0	0.07	2.36	-27.65	5.52	2.43	0.76	0.53	111.71	146.30	77.13	335.14
		H2	50	74	0.48	4.0	0.19	68.64	-23.90	7.79	1.63	1.02	0.79	76.36	75.02	59.15	210.53
		H3	75	84	43.05	13.3	0.67	59.85	-22.13	5.13	1.5	0.85	0.34	161.1	190.2	63.8	415.2
		H4	100	87	15.95	15.0	0.61	76.29	-22.41	8.57	1.86	0.86	0.38	180.23	208.97	78.63	467.82
		H5	150	89	14.54	5.3	0.92	77.17	-22.25	11.63	1.05	0.83	0.29	142.05	171.46	49.05	362.56
	Slope	H6	400	94	67.64	15.0	0.76	46.63	-22.20	8.32	2.3	0.92	0.52	97.4	106.0	55.0	258.3
		H7	700	101	83.70	27.9	0.63	39.22	-22.57	6.87	0.20	0.65	0.14	76.92	118.01	16.75	211.68
		H8	1000	108	86.22	35.9	0.86	37.24	-22.26	5.57	4.38	1.25	0.99	117.85	93.96	93.20	305.01
		H9	1300	115	86.34	30.0	0.98	35.86	-22.05	7.97	2.79	1.12	1.04	75.26	67.25	69.82	212.34
		H10	1900	137	90.29	29.9	0.72	53.06	-21.60	8.36	3.27	0.96	0.98	61.86	64.22	63.08	189.16
		H11	2500	177	81.04	23.3	0.48	74.48	-22.39	9.93	1.9	1.1	0.8	41.7	40.8	37.0	119.5
		H12	3000	220	25.43	2.0	0.17	72.93	-22.45	9.49	2.5	1.1	0.9	57.8	55.7	54.6	168.0
Average ± SD				<b>49.7 ± 36.2</b>	<b>17.3 ± 11.8</b>	<b>0.59 ± 0.30</b>	<b>0.59 ± 22.5</b>	<b>-22.8 ± 1.61</b>	<b>7.93 ± 1.9</b>	<b>2.1 ± 1.1</b>	<b>0.9 ± 0.1</b>	<b>0.6 ± 0.3</b>	<b>100 ± 43.4</b>	<b>111 ± 56</b>	<b>59.7 ± 20.1</b>	<b>271 ± 1306</b>	
Min- Max				<b>0.48 - 90.2</b>	<b>2.1 - 35.9</b>	<b>0.07 - 0.98</b>	<b>2.36 - 77.1</b>	<b>-21.6 - -27.65</b>	<b>0.9 - 11.6</b>	<b>0.2 - 4.4</b>	<b>0.6 - 1.2</b>	<b>0.1 - 1.0</b>	<b>41.7 - 180</b>	<b>56.1 - 209</b>	<b>16.7 - 93.2</b>	<b>119 - 467</b>	
I	Shelf	I1	25	39	0.05	1.7	0.07	2.90	-26.14	5.88	2.6	1.0	0.9	53.8	53.6	51.5	158.9
		I2	50	62	29.80	15.0	0.76	67.18	-22.22	8.67	3.55	0.73	0.56	113.14	154.74	87.20	355.08
		I3	75														
		I4	100	51	56.25	19.9	0.55	50.16	-22.60	6.39	1.23	0.75	0.37	183.80	246.64	91.27	521.71
		I5	150	69	36.92	22.2	0.59	57.62	-22.37	6.74	1.93	0.92	0.42	190.59	207.13	86.25	483.97
	Slope	I6	400	58	91.95	23.3	1.40	44.41	-21.94	7.06	0.4	0.8	0.2	111.5	138.2	81.2	330.9
		I7	700	57	90.84	34.9	1.18	39.49	-22.05	6.48	0.45	0.80	0.13	163.96	204.79	27.03	395.78
		I8	1000	62	94.28	35.0	1.14	36.55	-21.92	6.37	0.34	0.82	0.21	59.03	71.68	15.31	146.02
		I9	1300	70	88.41	33.3	0.81	35.16	-21.75	6.34	0.53	0.46	0.14	42.89	93.54	13.17	149.60
		I10	1900	97	93.35	38.2	0.60	51.30	-21.81	7.47	1.44	0.54	0.39	103.76	193.89	75.02	372.66
		I11	2500	149	72.47	31.6	0.44	78.24	-21.17	9.40	0.24	0.39	0.18	24.34	63.04	11.57	98.95
		I12	3000	210	39.25	31.6	0.24	83.86	-21.53	8.68	0.66	0.53	0.37	25.39	51.30	16.91	93.60
Average ± SD				<b>63.1 ± 32.5</b>	<b>26.1 ± 10.9</b>	<b>0.71 ± 0.40</b>	<b>49.7 ± 22.4</b>	<b>-22.3 ± 1.32</b>	<b>7.22 ± 1.1</b>	<b>2.1 ± 1.0</b>	<b>0.7 ± 0.2</b>	<b>0.3 ± 0.2</b>	<b>97.4 ± 61.5</b>	<b>134 ± 71.3</b>	<b>50.5 ± 34.1</b>	<b>282 ± 157</b>	
Min- Max				<b>0.05 - 94.2</b>	<b>1.7 - 38.2</b>	<b>0.07 - 1.40</b>	<b>2.90 - 83.8</b>	<b>-21.1 - -26.15</b>	<b>5.88 - 9.40</b>	<b>0.2 - 3.5</b>	<b>0.4 - 1.0</b>	<b>0.13 - 0.9</b>	<b>24.3 - 190</b>	<b>51.3 - 246</b>	<b>11.5 - 91.3</b>	<b>93.6 - 521</b>	

1 **Mercury speciation Seasonal Variability and Hg stable isotope ratios in sediments**  
2 **from Amazon floodplain lakes - Brazil**

3  
4 Beatriz Ferreira Araujo<sup>1</sup>, Holger Hintelmann<sup>2</sup>, Brian Dimock<sup>2</sup>, Rodrigo de Lima  
5 Sobrinho<sup>3</sup>, Marcelo Correa Bernardes<sup>3</sup>, Marcelo Gomes de Almeida<sup>1</sup>, Alex V.  
6 Krusche<sup>4</sup>; Thiago Pessanha Rangel<sup>1</sup>, Fabiano Thompson<sup>5</sup> and Carlos Eduardo de  
7 Rezende<sup>1</sup>

8  
9 <sup>1</sup>*Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia,*  
10 *Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos*  
11 *Goytacazes-RJ, Brazil*

12 <sup>2</sup>*Trent University, Water Quality Centre, 1600 West Bank Drive, Peterborough, ON,*  
13 *Canada*

14 <sup>3</sup>*Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação*  
15 *em Geoquímica, Outeiro São João Baptista s/n Centro - Niterói, RJ-Brazil*

16 <sup>4</sup>*Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av.*  
17 *Centenário, 303, Piracicaba, SP-Brazil*

18 <sup>5</sup>*Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia, Centro de Ciências da*  
19 *Saúde,*

20 \*Corresponding author: Beatriz Ferreira Araujo

21 e-mail: [bfaraujo@yahoo.com.br](mailto:bfaraujo@yahoo.com.br)

22 Carlos Eduardo de Rezende

23 e-mail: [crezende@uenf.br](mailto:crezende@uenf.br)

24 Phone: +55 22 27397032

25

26 **Abstract**

27

28 In this study, Hg concentrations and isotope ratios were measured to better  
29 characterize the geochemical processes related to Hg cycling in this area. We  
30 investigated the mercury dynamics in sediments and soils five floodplain lakes of the  
31 central Amazon basin (Cabaliana, Janauaca, Canaçari, Mirituba and Curuai) during two  
32 hydrological seasons: rising water (RW) and falling water (FW). Concentrations of total  
33 mercury (THg) and methylmercury (MMHg) were significantly elevated during the FW  
34 season, ranging from 978 to 3290 ng/g and 8.39 to 44.2 ng/g, respectively. The surface  
35 sediments of the floodplain lakes showed negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  ranging from -5.78 to -4.83  
36 ‰ (mean:  $-5.26 \pm 0.36$  ‰) and positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from 0.11 to 0.21 ‰ (mean;  $0.15 \pm 0.03$   
37 ‰) during the falling water season.  $\delta^{202}\text{Hg}$  values significantly increased during the  
38 rising water season, ranging from -1.40 to 0.89 ‰. MIF (Mass dependent  
39 fractionation) was reversed showing negative  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from -0.34 to 0.18 ‰. Hg  
40 concentrations are markedly different in the two seasons and are likely controlled by  
41 extreme hydrological events. According to isotope rates, to the floodplain lakes during  
42 the rising water season receives a contribution from the rivers and soils. On the other  
43 hand, the source of mercury during the period of falling waters is still unclear.  
44 Considering the complexity and the variety of sources contributing Hg to the Amazon  
45 basin, we suggest future studies, including to explore sediment profiles to gain a better  
46 understanding of the cycling of this element in these floodplain lakes.

47

48 **Key words:** mercury, monomethylmercury, mercury isotope ratios, floodplain lakes,  
49 amazon.

50

51        **1. INTRODUCTION**

52

53        Every year, the Amazon River and its tributaries, which together drain the  
54        Amazonian Basin, overflow and flood the adjacent forest, forming extensive wetlands.  
55        Large areas of standing water, called floodplain lakes, are formed from the river during  
56        the rainy season and high water levels, which eventually drain into rivers in their  
57        respective sub-basins (Sioli 1984, Forsberg et al. 1988, Mertes et al. 1995), ).  
58        Approximately 44% of the area within the Amazon basin is subject to flooding by the  
59        Amazon River and its tributaries (Guyot et al. 2007).

60        This seasonal flood pulse, which is the driving force for river –floodplain systems  
61        responds to the rate of rise and fall (Junk 1989), creates distinct hydrological periods  
62        and inundates an extensive floodplain occupied by a complex mosaic of wetland  
63        habitats including alluvial forests, grasslands, and open water environments (Mertes et  
64        al. 1995).

65        This process significantly affect hydrology, ecology, morphometry and  
66        geochemistry of these systems, and enable the regular exchange of a large amount of  
67        material between lentic and lotic ecosystems, causing variations in thermal  
68        stratification, mixing dynamics, and the distribution of a series of limnological  
69        parameters (eg. pH, dissolved organic carbon (DOC), dissolved oxygen, and electric  
70        conductivity) that have a strong influence on the biogeochemistry of mercury (Melack,  
71        1984; Melack & Fisher, 1990; Roulet et al., 1998; Guimarães et al., 2000). Lakes may  
72        continue to exchange water with the river through channels, even when water is  
73        receding and during droughts (Junk 1997).

74



75 Mercury (Hg) is recognized as a global pollutant due to its ability to be  
76 transported long distances from its original source, and its ubiquitous presence in  
77 aquatic ecosystems and food webs is an important environmental and human-health  
78 issue (Fitzgerald and Clarkson 1991). The form of mercury of greatest environmental  
79 concern is methylmercury (MeHg), as it is a highly potent neurotoxin which  
80 bioaccumulates in the food chain (Morel 1998).

81 The high toxicity of mercury and its widespread distribution in the ecosystems  
82 are among the major environmental problems of the Amazon. The concern about Hg  
83 cycling in this ecosystem increased in the 1980's during the gold rush in the Brazilian  
84 Amazon (Guimarães et al. 2000). High mercury levels were found in different  
85 compartments, attributed mainly to gold mining activities (Malm et al. 1998; Akagi and  
86 Naganuma 2000) However, some authors later suggested that Amazonian soils have  
87 high natural mercury concentrations that could explain the Hg values measured in the  
88 region (Wasserman et al. 2003; Roulet and Luccote 1995). Moreover, other authors  
89 hypothesized that the atmospheric transport of anthropogenic mercury could be  
90 responsible for the widespread contamination of the Amazon basin (Roulet et al. 1998;  
91 Lacerda 1995). Additionally, the deforestation for cattle-raising and agriculture  
92 occurred at high rates since the early 1970s, increasing soil erosion and probably  
93 contributing directly (and indirectly) to mercury dispersion (Hacon et al. 2008). So the  
94 mercury cycling within the Amazon basin is likely to be derived from both natural and  
95 anthropogenic sources. Notwithstanding those information, the sources of Hg in the  
96 Amazon are still a subject of debate complicated by the large variation in background  
97 mercury concentrations and/or large-scale transport of mercury throughout the region  
98 (Lechler et al. 2000).

99 In this context the research into Hg stable isotope biogeochemistry is offering  
100 new insight into the behavior of Hg (Yin et al.2014). Mercury has seven natural stable  
101 isotopes:  $^{196}\text{Hg}$  (0.15 %),  $^{198}\text{Hg}$  (9.97 %),  $^{199}\text{Hg}$  (16.87 %),  $^{200}\text{Hg}$  (23.10 %),  $^{201}\text{Hg}$   
102 (13.18 %),  $^{202}\text{Hg}$  (29.86 %), and  $^{204}\text{Hg}$  (6.87 %) of which six are sufficiently abundant  
103 (7 - 30 %) for precise measurement of isotope ratios (Blum & Bergquist 2007). This  
104 element has active redox chemistry, a volatile form ( $\text{Hg}^0$ ), and a tendency to form  
105 covalent bonds, thus kinetic effects may also play an important role in mercury isotopic  
106 fractionation (Run-Sheng et al. 2010). In the environment, Hg can undergo both mass  
107 dependent fractionation (MDF) and mass independent fractionation (MIF). MDF occurs  
108 during a variety of chemical, physical, and biological processes, and has been used to  
109 better understand the processes controlling Hg transport, transformation and  
110 bioaccumulation (Blum et al., 2014). Mass-independent fractionation (MIF) can also  
111 provide clues about sources and transformations of Hg in environmental compartments  
112 (e. g. photochemical processes and photoreduction and MeHg photodegradation ( Blum  
113 et al., 2013, Tsui et al., 2013 )Particular sources of Hg to the environment may have  
114 distinguishable isotopic signatures, allowing Hg from those sources to be traced.  
115 Variations of both mass-dependent (MDF, represent as  $\delta^{202}\text{Hg}$ ) and mass-independent  
116 fractionation (MIF, represent as  $\Delta^{199}\text{Hg}$ ) (range of 10% for both) are found among  
117 different source materials on the earth (Balogh et al. 2015)

118 Characterizing the Hg isotopic fractionation in aquatic systems is critical for  
119 better understanding the mobility, toxicity, transformation, and biogeochemical cycle of  
120 Hg in such ecosystems (Chen et al. 2010). Analyzing the spatial and temporal variations  
121 of Hg isotopic ratios in the environment and linking it to isotope fractionation caused by  
122 natural processes and human activities can provide valuable information about sources  
123 and biogeochemical cycling of the Hg (Jackson et al. 2008). The main goal of our study

124 is to determine mercury dynamics in surface sediments from Amazon floodplain lakes  
125 during the two different seasons of falling (FW) and rising water (RW) using Hg  
126 isotope ratio measurements to better characterize the geochemical processes relating to  
127 Hg cycling in this area.

128

## 129 **2. MATERIALS AND METHODS**

130

### 131 *2.1 Study Site*

132

133 The Amazon basin covers an area of  $6.3 \times 10^6 \text{ km}^2$  and extends over eight  
134 South American countries, with 63% of this area being in Brazil (Salati and Vose 1984).  
135 It is the largest river system on earth, interlaced by numerous large and small rivers  
136 (Goulding 2003). The length of the Amazon was estimated to be ca. 7,000 km, and the  
137 river is up to 5 km wide just below the mouth of the Negro River (Sioli 1984). The  
138 amount of material transported by the river is regulated by seasonal rains. The rise and  
139 fall of water lead to periodic flooding, creating wetlands totaling approximately  $2.3 \times$   
140  $10^5 \text{ km}^2$  (Junk 1997). These floodplain lakes have a complex hydrology, characterized  
141 by periodic flooding, and aquatic interfaces between creeks and the main river). Two  
142 extreme seasons can be classified with high waters during the period from May to July,  
143 when the river flow is at its maximum and low waters with minimal flow of water  
144 between the months of October and November. The period of heavy frequent rainfalls  
145 and increasing river water levels is in the months from December to April, while the  
146 dryer period between high and low water seasons is in the months of August and  
147 September (Sioli 1984).

148

149

## 150 2.2 *Sampling*

151

152           Surface sediment samples were collected in five floodplain lakes in the central  
153 Amazon basin between the cities of Manaus and Santarém.(Figure 1) The sampled lakes  
154 were Cabaliana, Janauaca, Mirituba, Canaçari and Curuai (Table 1). Mais informações  
155 sobre os lagos   Samples were collected in two campaigns, which represented two  
156 different hydrological seasons: dry (falling water - FW) between August and  
157 September, 2010 and raining (rising water - RW) between January and February, 2011.  
158 Additionally, soils and river sediments samples were collected during the FW season:  
159 four soil samples close to the Amazon river and lakes in October 2009, two soil samples  
160 close to the Madeira river in October 2011 and 6 riverine sediments samples from the  
161 Negro, Tapajós, Xingu and Pará rivers between September and November 2011.

162

163 Table 1

164

165           All sediment samples) were collected in plastic bottles with screw caps using a  
166 Van Veen grab sampler. At each location, two dredged samples of approximately 5 g of  
167 surface layer were taken from the top 2 cm. On the ship, samples were stored and  
168 transported frozen (-20°C) to the lab, where they were immediately freeze-dried (-50°C  
169 for 72h). The duplicates were homogenized and crushed prior to chemical analysis.

170

171 Figure 1

172

## 173 2.3 *Geochemical measurements*

174

175           Organic carbon (OC) and  $\delta^{13}\text{C}$  were measured using a Flash 2000 organic  
176 elemental analyzer interfaced with a Delta V advantage isotope ratio mass spectrometer  
177 at the Laboratório de Ciências Ambientais (UENF- RJ-Brazil). The average precision  
178 was  $\pm 0.1 \text{ mg C g}^{-1}$  for TC.  $\delta^{13}\text{C}$  values are reported in the standard delta notation  
179 relative to Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) standard. The analytical precision (as the  
180 standard deviation for repeated measurements of the internal standards) was  $\pm 0.06 \%$   
181 for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ .

182

#### 183 *2.4 Mercury and Monomethylmercury Concentration.*

184

185           To determine the concentrations of total Hg (THg), samples of approximately  
186 0.5 g (dry weight) were digested with a  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  (7:3) mixture by gradually  
187 heating from 40 °C to 200 °C over a period of no less than 3 hours. Acid digests were  
188 then cooled and brought up 20 mL as final volum. Sample digests were analyzed for  
189 total mercury by cold-vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS) using the  
190 Tekran 2600 based on EPA Method 1631. Monomethylmercury (MMHg) was isolated  
191 by distillation, followed by GC/AFS measurement using a Tekran 2700 system based on  
192 EPA method 1630. THg and MMHg determinations of certified reference materials  
193 (NIST SRM 1944 and IAEA-405) were within 90 - 110 % and 80 - 95 % of the certified  
194 valued, respectively, and coefficients of variation of triplicate analyses were  $< 10 \%$ .

195

196

197

198

199 2.5 Mercury Isotope Measurements.

200

201 Hg isotope ratios were determined using a Neptune MC-ICP-MS instrument  
202 (Thermo-Fisher, Germany) at the Water Quality Centre (WQC) at Trent University.  
203 Sample solutions (Hg concentrations varied from 0.5 to 2 ng/mL) were analyzed using a  
204 continuous flow cold vapor (CV) generation system after stannous chloride reduction  
205 (Foucher and Hintelmann 2006). The Faraday cups were positioned to measure five Hg  
206 isotopes ( $^{198}\text{Hg}$ ,  $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{202}\text{Hg}$ ). Mass dependent fractionation (MDF) of  
207 Hg isotopes was expressed using the delta notation ( $\delta^x\text{Hg}$ , in ‰) as defined:

208

$$209 \quad \delta^x\text{Hg}(\text{‰}) = \left\{ \left( \frac{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}}{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{sample}} / \left( \frac{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}}{\delta^x\text{Hg}/\delta^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{standard}} - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

210

211 Where  $x = 199, 200, 201, 202$ , “standard” represents the NIST SRM 3133 Hg  
212 solution. Mass independent fractionation (MIF) of both odd and even Hg isotopes was  
213 defined by the deviation from the theoretically predicted MDF and expressed as (in ‰):

214

$$215 \quad \Delta^{199}\text{Hg} = \delta^{199}\text{Hg} - 0.252 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (2)$$

$$216 \quad \Delta^{200}\text{Hg} = \delta^{200}\text{Hg} - 0.502 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (3)$$

$$217 \quad \Delta^{201}\text{Hg} = \delta^{201}\text{Hg} - 0.752 \times \delta^{202}\text{Hg} \quad (4)$$

218

219 Reproducibility of the isotopic data was assessed by measuring replicate sample digests  
220 every 10 samples. We also analyzed the UM-Almadén as a secondary standard in  
221 addition to the bracketing standard NIST 3133. Our repeated measurements of UM-  
222 Almadén Hg gave long-term ( $n = 24$ ) average  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values of  $-0.48 \pm 0.16$   
223 and  $-0.02 \pm 0.05$  ‰, respectively, consistent with previously reported values (Blum and

224 Bergquist 2007).T- Test was applied to compare statistical significance between the  
225 seasons and among the floodplain lakes

226

227

### 228 3. RESULTS AND DISCUSSION

229

#### 230 3.1. Organic carbon content and stable isotopic composition

231

232 The total organic carbon (TOC) and  $\delta^{13}\text{C}$  values in the floodplain lakes ranged  
233 from 1.3 to 2.5 % and -31.9 to -27.6 ‰ for falling water and from 1.5 to 3.5 % and -  
234 32.9 to 27.9 ‰ for rising water, respectively There was no significant difference  
235 between the two seasons according to the T test ( $p>0.05$ ). The TOC in the river  
236 sediments and the soils varied from 0.3 to 4.63 % and from 1.6 to 4.3 %; and  $\delta^{13}\text{C}$   
237 from -30.3 to -28.5 and -30.3 to -21.8‰ , respectively (Table 2).

238 Along the longitudinal transect, from upstream to downstream, these parameters  
239 show significant differences. The OC content was the lowest in the downstream Lake  
240 Curuai and the highest in Lake Cabaliana for both seasons ( Table 2). Similarly,  $\delta^{13}\text{C}$   
241 were significantly less negative in the downstream lakes ( $p < 0.001$ ). These results are  
242 in good agreement with previous studies in the central Amazon basin (Martinelli et al.  
243 2003). According to Sobrinho et al. (2016) the increasing trend in  $\delta^{13}\text{C}$  from upstream  
244 to downstream lakes may be caused by an increased contribution of  $\text{C}_4$  macrophytes to  
245 the SOM (soil organic matter), whose abundance increases in open water lakes and  
246 floodplains.

247

248 Table 2

249

250 *3.2 Total Hg and Monomethylmercury*

251

252 THg and MMHg concentrations obtained during the FW season ranged from 978  
253 to 3290 ng /g and 8.39 to 44.2 ng/g , respectively. During the RW season, THg ranged  
254 from 69 to 109 ng/g and MMHg from 0.62 to 4.78 ng/g (Figure 2). The rivers  
255 sediments had THg and MMHg values ranging from 36 to 1025 ng/g and 0.30 to 26.1  
256 ng/g. The THg concentrations in the soils varied from 20 to 119 ng/g and the MMHg  
257 from 0.45 to 1.01 ng/g.

258

259 Table 3

260 Figure 2

261

262 Hg concentrations were markedly different in the two seasons and are likely  
263 controlled by hydrological events. The higher Hg concentration in the FW season can  
264 be attributed to the large loads of fine particles washed from the soils and alluvial  
265 sediments and transported downstream to the floodplain (Almeida et al. 2014). On the  
266 other hand, the dilution by rainfall during the rising water period may not only decrease  
267 Hg concentrations in the floodplain areas, but could also remobilize and export Hg to  
268 other areas. Moreover, the deposited mercury is incorporated into sediment rich in  
269 allochthonous organic matter. Under anaerobic conditions, inorganic Hg may be  
270 converted into MMHg, accumulated by detritivorous organisms and biomagnify in the  
271 food chain (Ullrich et al. 2001).

272 A study conducted in Puruzinho lake (Madeira River Basin) distinguishing  
273 between the different dry and wet seasonal periods, observed THg concentrations



274 ranging from 32.2 to 146.4 ng/g . Although the authors did not find a significant  
275 difference in the THg concentrations between both seasons, they concluded that the  
276 distribution of Hg is mainly controlled by import of Madeira river water during  
277 flooding, while the predominant process in the dry season was the remobilization of  
278 total Hg due to the resuspension of bottom sediments (Almeida et al. 2014). Likewise,  
279 Roulet et al. 2001 found no difference for THg and MMHg concentrations (Table 3)  
280 between the wet and dry season in sediments from lake Piranga (Tapajós Basin).  
281 According to the authors, the inundation had a clear effect on the methylation of Hg at  
282 the surface of semi-aquatic shoreline sediments (macrophyte zone) and semi-terrestrial  
283 forest soils, where MMHg concentrations and burdens appeared to be 3 times higher  
284 immediately following inundation (Roulet et al. 2001). Other potential parameters  
285 affecting levels of Hg in the region are the geomorphological characteristics of the  
286 lakes, the mainstream hydrology and the local precipitation regimes that can control  
287 sediment exchanges between the floodplain and rivers. Furthermore, the size of the  
288 flooded area and its proximity to the source influence the Hg dynamics of these lakes.

289         Sobrinho et al. 2016 observed higher lignin phenols (indicator of vascular plant  
290 detritus) and branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (tracers of soil organic  
291 matter) values during the FW in the same samples. The authors suggest that the litter  
292 and the superficial soils are preferentially deposited in the floodplain during receding  
293 waters. Moreover, Abril et al. 2013 found that the extreme heterogeneity in the  
294 floodplains was related to the connections between the waters and vegetation at all  
295 spatial and temporal scales.

296 The Canaçari and Mirituba lakes showed one of highest THg and MMHg  
297 concentrations in the FW. These lakes are directly influenced by the Madeira river,  
298 which has been impacted by anthropogenic activities for the last 30 years, including

299 deforestation for agriculture projects, damming for a hydroelectric power plant, and  
300 alluvial gold extraction (Bastos et al. 2007). There is ample evidence suggesting that  
301 this river is exporting Hg to these lakes, considering that high Hg concentrations were  
302 reported in different environmental matrices (Dorea et al.2007; Bastos et al. 2015;  
303 Gomes et al. 2006). On the other hand, high THg and MMHg concentrations were also  
304 observed in Cabaliana Lake during the FW (2,045 ng/g and 40.5 ng/g, respectively).  
305 This lake is influenced directly by Negro river. Studies performed in this river have  
306 reported elevated Hg concentrations in distant areas and even in the absence of gold  
307 mining activities, which may suggest that higher than normal Hg concentration could be  
308 considered natural for this river (Fadini and Jardim 2001). A significant correlation was  
309 observed between THg and MMHg for the lakes and riverine sediments ( $p < 0.05$ )  
310 (Figure 3) , suggesting that inorganic Hg during this period is highly bioavailable and  
311 readily converted to MMHg. On the other hand no correlation was observed between  
312 THg and TOC.

313

314 Figure 3

315

### 316 3.3 Mercury isotopes

317

318 The delta values for MIF and MDF of Hg isotopes in surface sediments of the  
319 Amazon floodplain lakes are presented in Table 4. The surface floodplain lakes  
320 sediments showed negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  ranging from -5.78 to -4.83 ‰ (mean:  $-5.26 \pm 0.36$   
321 ‰) and positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from 0.11 to 0.21 ‰ (mean;  $0.15 \pm 0.03$  ‰) during the falling  
322 water season.  $\delta^{202}\text{Hg}$  values significantly increase during the rising water season,  
323 ranging from -1.40 to 0.89 ‰ (mean:  $-1.14 \pm 0.22$  ‰). MIF was reversed showing

324 negative  $\Delta^{199}\text{Hg}$  from -0.34 to 0.18 ‰ (mean:  $-0.28 \pm 0.08$  ‰). Large MIF of odd Hg  
325 isotopes has been reported in precipitation and direct atmospheric Hg samples. For  
326 instance, Gratz et al. 2010 reported positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (from +0.04 to +0.52 ‰) in  
327 precipitation and negative  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (from -0.21 to +0.06 ‰) in gaseous Hg samples in the  
328 Great Lakes region (U.S.A.).

329         The significant increase of Hg concentration in lake sediments during the FW  
330 season is remarkable and was consistently observed at all locations. While we currently  
331 are not able to identify the source of Hg, we speculate that Hg maybe transported by  
332 particles from elsewhere and settled in lakes. The Hg isotope signature is unexpectedly  
333 negative for sediments. Other papers have typically reported values between 0 and -2.5  
334 ‰ (Blum et al. 2014). However, it is possible that Hg from solution was adsorbed onto  
335 particles and fractionated Hg isotopes in the process. For example, Jiskra et al. (2012),  
336 found that light isotopes are preferentially adsorbed onto goethite resulting in a shift  
337 towards more negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  values. Likewise, light Hg isotopes preferably also bind  
338 with thiol sites in organic matter (Wiederhold et al. 2010). Such processes could remove  
339 light isotopes from water and lead to an increase in Hg concentration and more negative  
340  $\delta^{202}\text{Hg}$  values. Future studies need to explore sediment profiles to determine if these  
341 results are temporary or lead to layering of sediments with varying Hg concentrations  
342 and Hg isotope ratios. Alternatively, subsequent flooding during RW seasons may  
343 remove the material with high Hg concentrations and very negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  from lakes  
344 and export to elsewhere. Other authors reported highly negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  and slightly  
345 positive  $\Delta^{199}\text{Hg}$  values in precipitation collected downwind of anthropogenic point  
346 sources, potentially representing Hg associated with fly ash (Rolison et al. 2013).  
347 Sediments collected during FW exhibit similar signatures, which could indicate that the  
348 Hg captured in these sediments originates from point sources, and was transported via

349 the atmosphere. Other compartments frequently showing very negative  $\delta^{202}\text{Hg}$  values  
350 are tree foliage (Demers et al. 2013) and other plant derived environmental samples  
351 (Yin et al. 2013). Although the TOC concentration in sediment was not different in the  
352 studies lakes during the two FW and RW seasons, our data can also not exclude a  
353 difference in TOC quality. In fact, a recent study on organic biomarkers (lignin phenols)  
354 in the same samples highlighted the importance of the organic matter input from the  
355 vegetation to the floodplains lakes (Sobrinho et al. 2016) indicating that the quality of  
356 the organic matter may be influencing the transport by suspended particulate matter rich  
357 in lignin phenols.

358 Hg isotope ratios in river sediments ranged from -2.14 to 1.23 ‰ (mean:  $-1.58 \pm$   
359  $0.17$  ‰) for  $\delta^{202}\text{Hg}$  and -0.51 to -0.05 ‰ (mean:  $-0.28 \pm 0.17$  ‰) for  $\Delta^{199}\text{Hg}$ . Finally,  
360 the soil samples showed regionally distinct  $\delta^{202}\text{Hg}$  values ranging from -1.85 to -1.58  
361 ‰ (mean  $-1.71 \pm 0.19$  ‰) near the Madeira River and between -2.17 and -2.99 ‰  
362 (mean  $-2.60 \pm 0.34$  ‰) near the Rio Negro.  $\Delta^{199}\text{Hg}$  was not regionally distinct and  
363 varied from -0.63 to -0.14 ‰ ( $-0.42 \pm 0.14$  ‰). The Madeira River carries suspended  
364 sediments derived from the tributaries draining the Andes, where high rainfall and steep  
365 slopes contribute to the release of stored sediment (Meade et al. 1985). This difference  
366 in origin could explain the difference in observed  $\delta^{202}\text{Hg}$  values.

367

368 Table 4

369

370 Variations in the isotopic composition of Hg in the sediments are likely due to a  
371 combination of different factors including different sources of Hg and the subsequent  
372 fractionation resulting from various physicochemical reactions in the water column and  
373 in sediments (Das et al. 2015). The contribution from the rivers and soils to the

374 floodplain lakes during the rising water season is evident (Figure 4). On the other hand,  
375 the source of mercury during the period of falling waters is still unclear. Roddaz et al.  
376 2014 found a chemical stratification of the SPM in Curuai Lake measuring Nd/Sr  
377 isotopic compositions and conclude that during flooding season, the deeper waters  
378 contain coarser suspended sediments derived from the Solimões River. By contrast, the  
379 dry season was characterized by finer suspended sediments derived from the Madeira  
380 River, from where it first spread out into the floodplain lake system and was  
381 subsequently again removed with the next flooding.

382

383 Figure 4

384

385         The Amazonian forest has been widely recognized as a major component of the  
386 regional and global hydroclimate system, hosting the largest area of tropical rain forest  
387 and is considered as the prime contributor to land surface evapotranspiration (ET). In  
388 addition to the significant influence on the global hydrological cycle, these sizable water  
389 fluxes are associated with energy fluxes that drive tropical convection and have a  
390 corresponding impact on global atmospheric circulation (Hasler and Avissar 2007).  
391 Consequently, we suggest that the same processes may also explain the seasonal  
392 differences in Hg concentration in the studied lakes. In addition, atmospheric Hg can be  
393 taken up by stomata (gaseous elemental Hg) and/or absorbed by leaf surfaces  
394 (particulate, reactive gaseous and Hg in wet deposition). Subsequent throughfall,  
395 litterfall or direct dry deposition can then move Hg from air to forest (Lindberg et al.  
396 1992). Forest canopies and soil regulate the magnitude and timing of the delivery of Hg  
397 to downstream aquatic ecosystems through these processes (Gong et al., 2014).  
398 Zocatelli et al. (2013) showed that the Amazon River transports OM, which is adsorbed

399 onto fine mineral particles, to the Curuai Lake during periods of high water and  
400 establishes an effective connection to the mainstream. Moreover, Hg can be re-emitted  
401 to the atmosphere and or can leach with dissolved organic matter (DOM) into runoff or  
402 soil solution (Kocman et al. 2011). Thus, forests have a strong influence on regional Hg  
403 cycling.

404 Previous laboratory studies of aqueous solutions with natural organic matter  
405 demonstrated that MIF is caused by photochemical reduction of  $\text{Hg}^{2+}$  and MMHg  
406 photodegradation to  $\text{Hg}^0$  (Bergquist and Blum 2007). When  $\Delta^{199}\text{Hg}$  vs  $\Delta^{201}\text{Hg}$  is  
407 plotted for the Hg remaining in solution, a slope of 1.36 is associated with the  
408 methylmercury photodemethylation and 1.00 for  $\text{Hg}^{2+}$  photoreduction process  
409 (Bergquist and Blum 2007). As shown in Figure 5 the relationship between  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  
410  $\Delta^{201}\text{Hg}$  for Hg in the floodplain lakes (FW and RW), soils and rivers is characterized by  
411 a slope of 1.06, which suggests that the observed MIF is most likely a result of  
412 photochemical reduction of  $\text{Hg}^{2+}$ .

413 Our results suggest that Hg dynamics in the amazon floodplain lakes is driven by  
414 extreme events. The high concentrations of MMHg and THg in the lakes and rivers  
415 observed during the FW period are a serious concern for this environment considering  
416 the possibility of Hg assimilation by biota and its subsequent biomagnification in the  
417 food web of the Amazon basin. Considering the complexity of Hg sources in the  
418 Amazon basin, additional studies are required to improve our understanding of the Hg  
419 cycle in these floodplain lakes.

420 Figure 5

421

422

423

424 **4. REFERENCES**

425

426 Abril, G., J.M.Martinez , L. F. Artigas, P. Moreira-Turcq, M. F. Benedetti, L. Vidal,  
427 T.Meziane, J.H. Kim, M. C. Bernardes, N. Savoye, J. Deborde, P. Albéric, M. F.  
428 L.Souza, E. L.Souza, and F. Roland. 2014. Amazon River carbon dioxide outgassing  
429 fuelled by wetlands. *Nature*. 505: 395-398.

430

431 Akagi, H. and A. Naganuma. 2000. Human Exposure to Mercury and the  
432 Accumulation of Methylmercury that is Associated with Gold Mining in the Amazon  
433 Basin, Brazil. *J. Health Sci.* 46: 323-328.

434

435 Almeida, R. D., J. V. E. Bernardi, R. C. Oliveira, D. P. D. Carvalho, A. G. Manzatto, L.  
436 D. Lacerda, and W. R. Bastos. 2014. Flood pulse and spatial dynamics of mercury in  
437 sediments in Puruzinho lake, Brazilian Amazon. *Acta Amaz.* 44: 99-105.

438

439 Balogh, S. J., Tsui, M. T. K., Blum, J. D., Matsuyama, A., Woerndle, G. E., Yano, S., &  
440 Tada, A. (2015). Tracking the fate of mercury in the fish and bottom sediments of  
441 minamata Bay, Japan, using stable mercury isotopes. *Environmental science &*  
442 *technology*, 49(9), 5399-5406.

443

444 Bastos, W. R., R.de Almeida, J. G. Dórea, and A. C. Barbosa. 2007. Annual flooding  
445 and fish-mercury bioaccumulation in the environmentally impacted Rio Madeira  
446 (Amazon). *Ecotoxicology*. 16: 341-346.

447

448 Bastos, W. R., J. G. Dórea, J. V. E. L. C. BernardiLauthartte, M. H. Mussy, L. D.  
449 Lacerda, and O. Malm. 2015. Mercury in fish of the Madeira river (temporal and spatial  
450 assessment), Brazilian Amazon. *Environ. Res.* 140: 191-197.  
451

452 Bergquist, B. A., and J. D. Blum. 2007. Mass-dependent and-independent fractionation  
453 of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science.* 318: 417-420.  
454

455 Blum, J. D., and B. A. Bergquist. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic  
456 composition of mercury. *Anal. Bioanal. Chem.* 388: 353-359.  
457

458 Blum, J. D.; Popp, B. N.; Drazen, J. C.; Choy, C. A.; Johnson, M. W. Methylmercury  
459 production below the mixed layer in the North Pacific Ocean. *Nat. Geosci.* 2013, 6,  
460 879–884.  
461

462 Blum, J. D., L. S. Sherman, and M. W. Johnson. 2014. Mercury isotopes in earth and  
463 environmental sciences. *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.* 42: 249-269.  
464

465 Chen, J., H. Hintelmann, and B. Dimock. 2010. Chromatographic pre-concentration of  
466 Hg from dilute aqueous solutions for isotopic measurement by MC-ICP-MS. *J. Anal.*  
467 *Atom. Spectrom.* 25: 1402-1409.  
468

469 Das, R., W. Landing, M. Bizimis, L. Odom, and J. Caffrey. 2015. Mass Independent  
470 Fractionation of Mercury Isotopes as Source Tracers in Sediments. *Procedia Earth and*  
471 *Planetary Science.* 13: 151-157.  
472



473 Demers, J. D., J. D. Blum, and D. R. Zak. 2013. Mercury isotopes in a forested  
474 ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury  
475 cycle. *Global Biogeochem. Cy.* 27: 222-238.

476

477 Donovan, P. M.; Blum, J. D.; Demers, J. D.; Gu, B.; Brooks, S. C.; Peryam, J.  
478 Identification of multiple mercury sources to stream sediments near Oak Ridge, TN,  
479 USA. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 3666-3674.

480

481 Dórea, J. G., and A. C. Barbosa. 2007. Anthropogenic impact of mercury accumulation  
482 in fish from the Rio Madeira and Rio Negro rivers (Amazônia). *Biol. Trace Elem.*  
483 *Res.* 115: 243-254.

484

485 Fadini, P. S., and W. F. Jardim. 2001. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by  
486 naturally occurring mercury?. *Sci. Total Environ.* 275: 71-82.

487

488 Feng, X.; Foucher, D.; Hintelmann, H.; Yan, H.; He, T.; Qiu, G. Tracing mercury  
489 contamination sources in sediments using mercury isotope compositions. *Environ. Sci.*  
490 *Technol.* 2010, 44, 3363-3368.

491

492 Fitzgerald, W. F., and T. W. Clarkson. 1991. Mercury and monomethylmercury: present  
493 and future concerns. *Environ. Health Persp.* 96: 159-166.

494

495 Forsberg, B. R., Devol, A. H., Richey, J. E., Martinelli, L. A., & Dos Santos, H. (1988).  
496 Factors controlling nutrient concentrations in Amazon floodplain lakes. *Limnology and*  
497 *Oceanography*, 33(1), 41-56.

498

499 Foucher, D., and H.Hintelmann. 2006. High-precision measurement of mercury isotope  
500 ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled  
501 plasma mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 384: 1470-1478.

502

503 Foucher, D.; Ogrinc, N.; Hintelmann, H. Tracing mercury contamination from the Idrija  
504 mining region (Slovenia) to the Gulf of Trieste using Hg isotope ratio measurements.  
505 *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 33–39.

506

507 Gehrke, G. E.; Blum, J. D.; Marvin-DiPasquale, M. Sources of mercury to San  
508 Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes. *Geochim.*  
509 *Cosmochim. Acta* 2011, 75, 691–705.

510

511 Gomes, J. D. O., E. D. Nascimento, R. D. Almeida, W. R. Bastos, J. V. E. Bernardi, and  
512 P. R. H. B. Barros. 2006. Distribuição espacial das concentrações de mercúrio em  
513 sólidos em suspensão no Alto Rio Madeira, Rondônia. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* 1: 131-  
514 135.

515

516 Gong, P., X. P. Wang, Y. G. Xue, B. Q. Xu, and T. D. Yao. 2014. Mercury distribution  
517 in the foliage and soil profiles of the Tibetan forest: Processes and implications for  
518 regional cycling. *Environ. Pollut.* 188: 94-101.

519

520 Goulding, M., R. Barthem, and E.Ferreira. 2003. *The Smithsonian Atlas of the Amazon.*  
521 Washington DC. ed. Smithsonian Institution.

522

523 Gratz, L.; G. Keeler, J. D. Blum, and L. S. Sherman. 2010. Isotopic composition and  
524 fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. *Environ. Sci.*  
525 *Technol.* 44: 7764–7770.

526

527 Guimarães, J. R. D., M. Meili, L. D. Hylander, E. D. C. Silva, M. Roulet, J. B. N.  
528 Mauro, and de R. A. Lemos. 2000. Mercury net methylation in five tropical flood plain  
529 regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface  
530 sediments and flooded soils. *Sci. Total Environ.* 261: 99-107.

531

532 Guyot, J. L., J. M. Jouanneau, L. Soares, G. R. Boaventura, N. Maillet, and C. Lagane.  
533 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena.* 71:  
534 340-356.

535

536 Hacon, S., P. R. Barrocas, A. C. S. D. Vasconcellos, C. Barcellos, J. C. Wasserman, R.  
537 C. Campos, C. Ribeiro, and F. B. Azevedo-Carlioni. 2008. An overview of mercury  
538 contamination research in the Amazon basin with an emphasis on Brazil. *Cad. Saúde*  
539 *Publica.* 24: 1479-1492.

540

541 Hasler, N., and R. Avissar. 2007. What controls evapotranspiration in the Amazon  
542 basin?. *J. Hydrometeorol.* 8: 380-395.

543

544 Jackson, T. A., D. M. Whittle, M. S. Evans, and D. C. Muir. 2008. Evidence for mass-  
545 independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by  
546 natural processes in aquatic ecosystems. *Appl. Geochem.* 23: 547-571.

547

548 Jiskra, M., D. Saile, J. G. Wiederhold, B. Bourdon, E. Björn, and R. Kretzschmar. 2014.  
549 Kinetics of Hg (II) exchange between organic ligands, goethite, and natural organic  
550 matter studied with an enriched stable isotope approach. *Environ. Sci. Technol.* 48:  
551 13207-13217.

552

553 Junk, W. J. 1997. General aspects of floodplain ecology with special reference to  
554 Amazonian floodplains. In *The Central Amazon Floodplain*, p. 3-20. Springer Berlin  
555 Heidelberg.

556

557 Kocman, D., P. Vreča, V. Fajon, and M. Horvat. 2011. Atmospheric distribution and  
558 deposition of mercury in the Idrija Hg mine region, Slovenia. *Environ. Res.* 111: 1-9.

559 Lacerda, L.D. 1995. Amazon mercury emissions. *Nature.* 374: 21–22.

560

561 Lechler, P. J., J. R. Miller, L. D. Lacerda, D. Vinson, J. C. Bonzongo, W. B. Lyons, and  
562 J. J. Warwick. 2000. Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and  
563 fish of the Madeira River basin, Brazilian Amazon: a function of natural  
564 enrichments?. *Sci. Total Environ.* 260: 87-96.

565

566 Lindberg, S. E., T. P. Meyers, G. E. Taylor, R. R. Turner, and W. H. Schroeder. 1992.  
567 Atmosphere–surface exchange of mercury in a forest: Results of modeling and gradient  
568 approaches. *J. Geophys. Res.* 97: 2519-2528.

569

570 Malm, O. 1998. Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian  
571 Amazon. *Environ. Res.* 77: 73-78.

572 Martinelli, L. A., R. L. Victoria, P. B. De Camargo, M. D. C. Piccolo, L. Mertes, J. E.  
573 Richey, and B. R. Forsberg. 2003. Inland variability of carbon–nitrogen concentrations  
574 and  $\delta^{13}\text{C}$  in Amazon floodplain (várzea) vegetation and sediment. *Hydrol. Process.* 17:  
575 1419-1430.

576

577 Maurice-Bourgoin, L., J. L. Guyot, P. Seyler, J. Quintanilla, and P. Courau. 1997.  
578 Mercury distribution in Madeira and Amazon rivers drainage basin. In *Freshwater*  
579 *contamination*. ed. *Freshwater contamination*.

580

581 Meade, R.H., T. Dunne, and J.E. Richey. 1985. Storage and remobilization of  
582 suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science.* 228: 488–490.

583

584 Mertes, L. A., Daniel, D. L., Melack, J. M., Nelson, B., Martinelli, L. A., & Forsberg,  
585 B. R. (1995). Spatial patterns of hydrology, geomorphology, and vegetation on the  
586 floodplain of the Amazon River in Brazil from a remote sensing  
587 perspective. *Geomorphology*, 13(1), 215-232.

588 Morel, F. M., A. M. Kraepiel, and M. Amyot. 1998. The chemical cycle and  
589 bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29: 543-566.

590

591 Mortillaro, J. M., F. Rigal, H. Rybarczyk, M.C. Bernardes, G. Abril, and T. Meziane.  
592 2012. Particulate organic matter distribution along the Lower Amazon River: addressing  
593 aquatic ecology concepts using fatty acids. *PLOS ONE.* 7: e46141.

594

595 Pfeiffer W.C.; O. Malm, C.M.M. Souza, L.D. Lacerda, E.G. Silveira, and W.R. Bastos.  
596 1991. Mercury in the Madeira river ecosystem, Rondonia, Brazil. *Forest Ecol. Manag.*  
597 38: 239 -245.

598

599 Roddaz, M., J. Viers, P. Moreira-Turcq, C. Blondel, F. Sondag, J. L. Guyot, and L.  
600 Moreira. 2014. Evidence for the control of the geochemistry of Amazonian floodplain  
601 sediments by stratification of suspended sediments in the Amazon. *Chem. Geol.* 387:  
602 101-110.

603

604 Rolison, J. M., W. M. Landing, W. Luke, M. Cohen, and V. J. M. Salters. 2013.  
605 Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal  
606 environment. *Chem. Geol.* 336: 37-49.

607

608 Roulet, M., and M. Lucotte. 1995. Geochemistry of mercury in pristine and flooded  
609 ferralitic soils of a tropical rain forest in French Guiana, South America. In *Mercury as*  
610 *a Global Pollutant*. Springer Netherlands. 80: 1079-1088.

611

612 Roulet, M., M. Lucotte, R. Canuel, N. Farella, Y. G. De Freitas Goch, J. R. Pacheco  
613 Peleja, D. Mergler, and M. Amorim. 2001. Spatio-temporal geochemistry of mercury  
614 in waters of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil. *Limnol. Oceanogr.* 46: 1141-1157.

615

616 Roulet, M., M. Lucotte, N. Farella, G. Serique, H. Coelho, C. S. Passos, and  
617 M. Amorim. 1998. Effects of recent human colonization on the presence of mercury in  
618 Amazonian ecosystems. *Water Air Soil Poll.* 112: 297-313.

619

620 Run-Sheng, Y. I. N., F. E. N. G. Xin-Bin, D. Foucher, S. H. I. Wen-Fang, Z. H. A. O.  
621 Zhi-Qi, and W. A. N. G. Jing. 2010. High precision determination of mercury isotope  
622 ratios using online mercury vapor generation system coupled with multicollector  
623 inductively coupled plasma-mass spectrometer. *Chinese J. Anal. Chemi.* 38: 929-934.

624 Salati, E., and P. B. Vose. 1984. Amazon basin: a system in equilibrium. *Science.* 225:  
625 129-138.

626

627 Sioli, H. 1984. *The Amazon, Limnology and Landscape ecology of a mighty tropical*  
628 *river and its basin.* ed. H. J. Dumont.

629

630 Sobrinho, R. L., M. C. Bernardes, G. Abril, J. H. Kim, C. I. Zell, J. M. Mortillaro, T.  
631 Meziane, P. Moreira-Turcq, and J. S. Sinninghe Damsté. 2016. Spatial and seasonal  
632 contrasts of sedimentary organic matter in floodplain lakes of the central Amazon  
633 basin. *Biogeosciences.* 13: 467-482.

634

635 Tsui, M. T. K.; Blum, J. D.; Finlay, J. C.; Balogh, S. J.; Kwon, S. Y.; Nollet, Y. H.  
636 Photodegradation of methylmercury in stream ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 2013, 58,  
637 13–22.

638

639 Ullrich, S. M., T. W. Tanton, and S. A. Abdrashitova. 2001. Mercury in the aquatic  
640 environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 31:  
641 241-293.

642

643 U.S. EPA. Method 1630. 1998. Methyl mercury in water by distillation, aqueous  
644 ethylation, purge and trap, and CVAFS. US Environmental Protection Agency,  
645 Washington, DC.

646

647 U.S. EPA. Method 1631. 1999. Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and  
648 Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Washington (DC)7 Office of Water,  
649 Engineering and Analysis Division (4303); U.S. EPA 821-R-95-027.

650

651 Wasserman, J. C., S. Hacon, and M. A. Wasserman. 2003. Biogeochemistry of mercury  
652 in the Amazonian environment. *Ambio*. 32: 336-342.

653

654 Wiederhold, J. G., C. J. Cramer, K. Daniel, I. Infante, B. Bourdon, and R. Kretzschmar.  
655 2010. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg (II) species and  
656 thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* 44: 4191-4197.

657

658 Yin, R., X. Feng, J. Wang, P. Li, J. Liu, Y. Zhang, and T. Hu. 2013. Mercury speciation  
659 and mercury isotope fractionation during ore roasting process and their implication to  
660 source identification of downstream sediment in the Wanshan mercury mining area, SW  
661 China. *Chem. Geol.* 336: 72-79.

662

663 Yin, R., X. Feng, X. Li, B. Yu, and B. Du. 2014. Trends and advances in mercury stable  
664 isotopes as a geochemical tracer. *TrEAC*. 2: 1-10.

665



666 Zocatelli, R., P. Moreira-Turcq, M.C. Bernardes, B. Turcq, R. C. Cordeiro, S. Gogo,  
667 J.R. Disnar, and M. Boussafir. 2013. Sedimentary evidence of soil organic matter input  
668 to the Curuai Amazonian floodplain. *Org. Geochem.* 63: 40-47.

669

670

671

## 672 **5. ACKNOWLEDGMENTS**

673 We acknowledge support for sample collection from CARBAMA Project  
674 (Carbon cycle in the Amazon River, funded by the French National Research Agency,  
675 grant no.08-BLANC-0221) and its Coordinator G. Abril for field and scientific  
676 assistance. The authors are also grateful to the *Laboratório de Ciências Ambientais* of  
677 the *Centro de Biociências e Biotecnologia* at the *Universidade Estadual do Norte*  
678 *Fluminense* for the use of its infrastructure. Thanks are also extended to INCT-  
679 TMC Ocean on the Continent-Ocean Materials Transfer (CNPq: 573.601/08-9). C.E.  
680 Rezende received financial support from CNPq (506.750/2013-2) and FAPERJ (E-  
681 26/110.032/2011). Thanks Professor Cristina Maria de Sousa Magalhães for the rio  
682 Madeira soil samples.

683

684

## 685 **List of Figures**

686 Figure 1: Sampling locations for sediments and soils in the Amazonian Basin.

687

688 Figure 2: Total Hg and MMHg concentrations during Falling and Rising Water seasons.

689

690 Figure 3: Relationship between THg and MMHg in the sediments from the Amazon  
 691 floodplain.

692

693 Figure 4: Relationship between  $\delta^{202}\text{Hg}$  and  $\Delta^{199}\text{Hg}$  (a) in sediments and soils from the  
 694 Amazon Basin.

695

696 Figure 5: Relationship between  $\Delta^{199}\text{Hg}$  and  $\Delta^{201}\text{Hg}$  in sediment samples from Amazon  
 697 floodplain lakes.

698

699

700 Table 1: Geomorphological and hydrological characteristics of the five floodplain lakes

	Cabaliana	Januaca	Mirituba	Canaçari	Curuai
Latitude(S)	3° 18'46"	3° 23'20"	3° 20'50"	2° 58'60"	2° 09'44"
Longitude(W)	60° 40'15"	60° 16'26"	58° 23'60"	58° 15'40"	55° 27'53"
Shape	Ellipsoid	Ravine/Dendritic	Round	Ellipsoid	Triangular
Wetland vegetation type	Forests	Forests	Forests/Woodlands	Forests/Woodlands	Woodlands/ Shrub
Water	Black	Black	White	Black	White
Conductivity ( $\mu\text{S}$ )	10-80	33-71	43-65	10-54	41-69
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	28-34	29-33	28-34	29-34	30-36
Water pH	5.0-7.5	6.1-8.0	6.2-8.5	5.9-9.4	7.3-10.1

701

702 Table 2: Total organic carbon (TOC) and  $\delta^{13}\text{C}$  values for the 5 floodplain lakes during  
 703 two seasons.  
 704

		OC (%)	$\delta^{13}\text{C}$
Floodlain Lakes - Falling Water	Cabaliana	2.1	-31.2
	Janauaca	2.5	-31.9
	Mirituba	1.9	-28.9
	Canaçari	1.4	-29.4
	Curuai	1.3	-27.6
Floodlain Lakes -Rising Water	Cabaliana	3.5	-32.9
	Janauaca	1.5	-31.2
	Canaçari	2.5	-29.9
	Curuai	2.3	-27.9
Amazon rivers	Para river	0.3	-30.3
	Tapajós river	3.2	-30.3
	Negro river 1	3.5	-29
	Negro river 2	3.2	-29.3
	Xingu river 1	4.3	-28.5
	Xingu river 2	3.4	-29.2
Soils	S1	2.3	-30.3
	S2	2.1	-29.1
	S3	4.2	-27.4
	S4	4.3	-28.7
	S5	1.6	-26.2
	S6	1.7	-21.8

705  
 706  
 707  
 708  
 709  
 710

711 Table 3: THg and MMHg concentration in different sediments and soils from the  
 712 Amazon Basin.

Location	THg (ng/g)	MMHg (ng/g)	Comments	References
Amazon floodplain lakes	69 – 3290	0.62 - 44.2	Sediments	This Study
Amazon rivers (Tapajós, Negro, Pará and Xingu)	36 - 1025	0.30 - 26.1	Sediments	This Study
Amazon and Madeira (not flooded)	20 - 118	0.45 - 1.01	Soils	This Study
Puruzinho lake, Brazilian Amazon	32 - 146	–	Sediment - Flood pulse	Almeida et al. 2014
Lake Piranga, Tapajós river	237	0.49	Sediment - Wet season	Roulet et al. 2001
Lake Piranga, Tapajós river	237	0.43	Sediment - Dry season	Roulet et al. 2001
Enseada Igapó (inundated forest) litter layer	160	5.91	Wet season	Roulet et al. 2001
Enseada Igapó (inundated forest) litter layer	185	3.5	Dry season	Roulet et al. 2001
Negro River	81 - 320	–	Soils	Fadini and Jardim, 2001
Madeira River basin, Brazilian Amazon	245 - 439	–	Soils	Lechler et al. 2000
Madeira River basin, Brazilian Amazon	232 - 406	–	Sediments	Lechler et al., 2000
Madeira - Mutum Paraná river	210 - 19,800	–	Sediments Gold mining area (< 74 µm)	Pfeiffer et al. 1991

713

714

715 Table 4: Mercury isotope ratios and concentrations in sediment and soil samples from  
 716 the Amazon Basin.

	Station	THg	MMHg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
		(ng/g)	(ng/g)	(‰)	(‰)	(‰)	(‰)
Floodplain Lakes	Canaçari – RW	69	0.62	-1.25	-0.34	-0.02	-0.35
	Canaçari – FW	3290	40.5	-4.83	0.21	0.04	0.08
	Curuai – RW	76	2.45	-1.40	-0.18	-0.04	-0.11
	Curuai – FW	1092	20.4	-5.47	0.17	0.02	0.04
	Cabaliana – RW	109	3.66	-1.02	-0.36	-0.11	-0.19
	Cabaliana – FW	2054	44.2	-5.08	0.11	0.01	0.02
	Januaca – RW	90	4.78	-0.89	-0.24	0.02	-0.19
	Januaca – FW	978	8.39	-5.16	0.14	0.03	0.03
	Mirituba – FW	1953	38.0	-5.78	0.16	0.01	0.06
	Amazon rivers and Lakes	Para river	36	0.30	-1.39	-0.19	-0.10
Tapajós river		759	19.3	-2.14	-0.35	-0.07	-0.03
Negro river 1		208	0.15	-1.55	-0.51	0.02	-0.45
Negro river 2		169	0.24	-1.71	-0.43	-0.05	-0.37
Xingu river 1		1025	25.6	-1.46	-0.05	0.00	-0.09
Xingu river 2		854	26.1	-1.23	-0.15	-0.03	-0.37
Soils	S1	20	0.51	-2.17	-0.50	-0.03	-0.49
	S2	39	0.79	-2.99	-0.63	-0.15	-0.59
	S3	68	1.01	-2.66	-0.27	-0.21	-0.15
	S4	19	0.68	-2.58	-0.14	-0.02	-0.01
	S5	119	0.75	-1.58	-0.49	0.02	-0.52
	S6	95	0.45	-1.85	-0.51	-0.04	-0.48

717

718

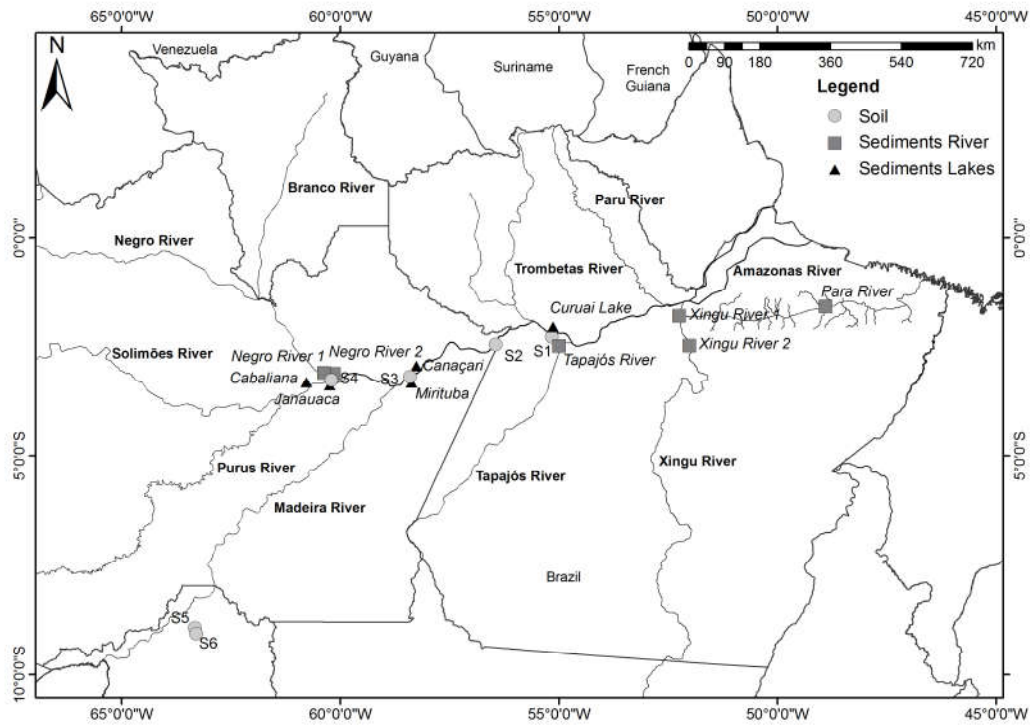
719

720

721

722

723



724

725 Figure 1

726

727

728

729

730

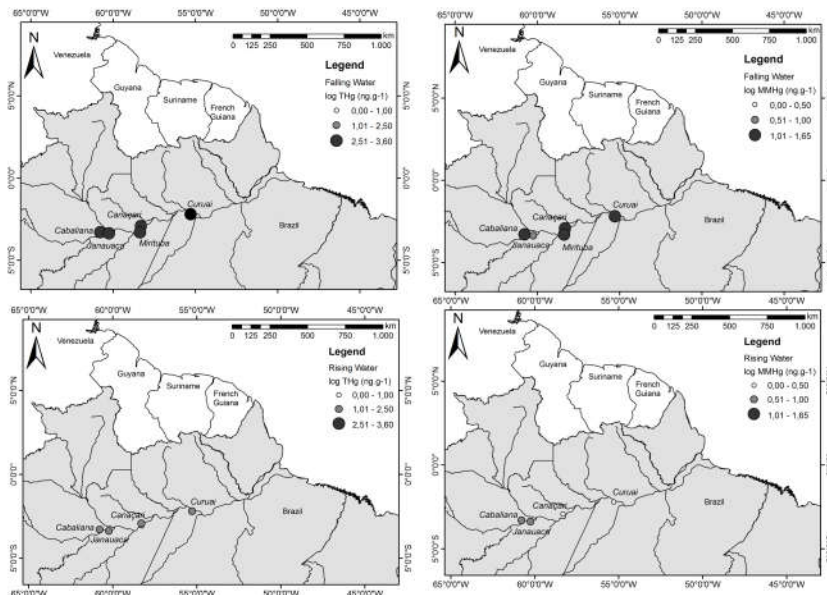
731

732

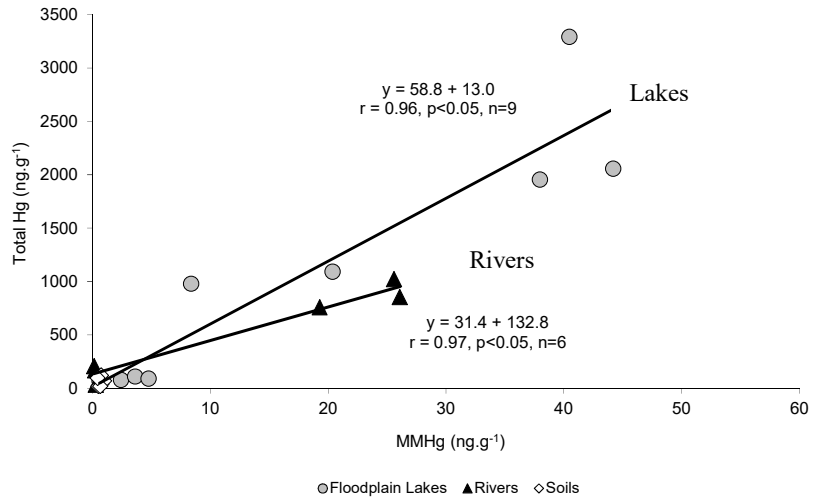
733

734 Figure 2

735



736



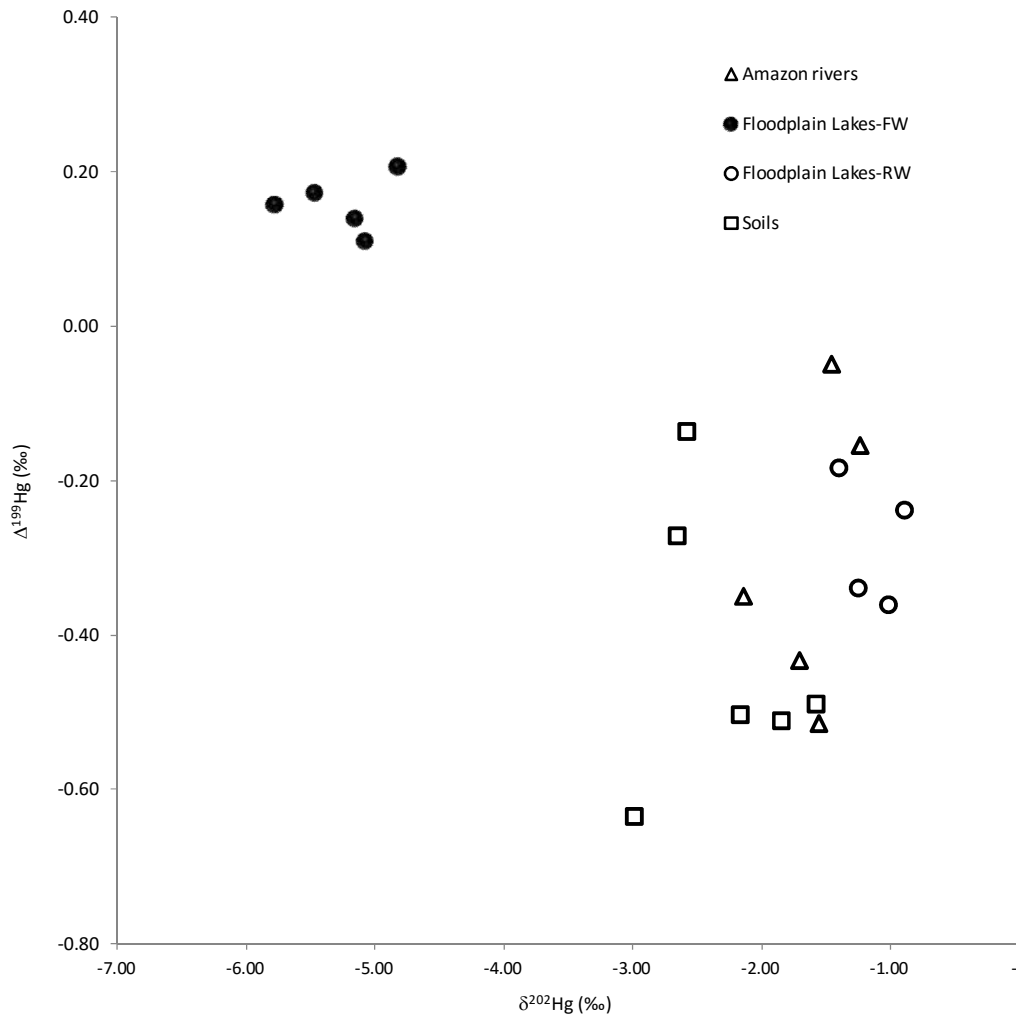
737

738

739 Figure 3

740

741



742

743

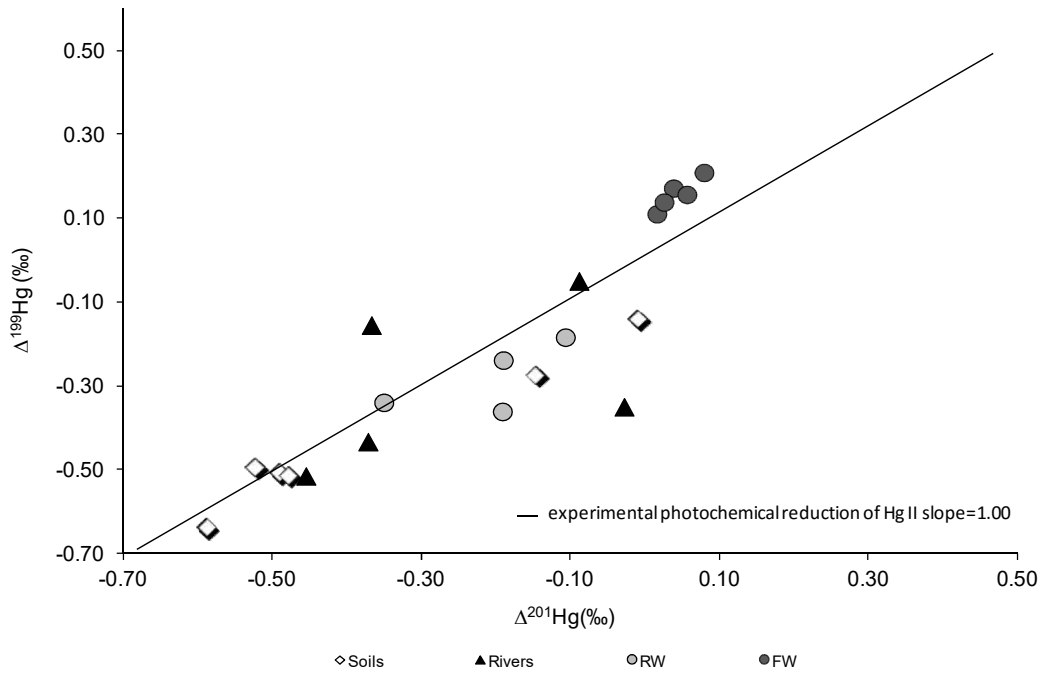
744

745 Figure 4



746

747



748

749

750

751

752 Figure 5

753

754

755

## 6. Considerações Finais

Os resultados de isótopos de Hg nos lagos de várzea amazônicos apontam que a periodicidade de inundação influencia diretamente o comportamento do Hg nas duas estações. Durante a estação chuvosa ficou claro a contribuição dos rios e solos adjacentes para os sedimentos dos lagos. Por outro lado, as fontes de Hg durante a vazante não ficaram tão evidentes. As suposições que apontam para essa diferença de concentrações e razões isotópicas de Hg nessa estação são a contribuição via atmosfera, devido ao dinâmico ciclo hidrológico amazônico e a qualidade da matéria orgânica transportada principalmente pelo MPS.

No caso da Bacia de Campos nota-se que o Hg transportado pelo RPS para o oceano é em parte retido nos manguezais e plataforma continental, sendo uma pequena fração exportada para o talude. Esse fato é corroborado pelos resultados do fracionamento do Hg no manguezal do RPS, onde cerca de 81% do mercúrio foi mensurado na fração fortemente ligada ao sedimento, não sendo remobilizado facilmente nestas condições ambientais. Além disso, as razões isotópicas de FMD e FMI nos sedimentos da plataforma continental da Bacia de Campos, para os transectos D e I, foram similares as observadas no estuário e mangue do rio Paraíba do Sul, demonstrando que o RPS e possivelmente os rios adjacentes ao transecto I, estão exportando Hg para essa região, ou seja, o fracionamento do Hg observado é resultado de processos e fontes originados de fontes riverinas. Outra evidência dessa contribuição foi observada na correlação positiva do Hg Total com o somatório dos fenóis de lignina na plataforma continental da bacia de Campos. O transecto A apresentou um comportamento diferenciado dos demais transectos, isso se deve ao fato de não ter uma influência significativa de rios e podendo estar relacionado com a morfologia da área que possui um declive mais acentuado, explicando a mistura de fontes de isótopos de Hg.

Ainda que as concentrações de Hg no talude da Bacia de Campos tenham sido um pouco mais elevadas em comparação à plataforma continental, acredita-se que esse Hg tenha origem predominantemente de fontes atmosférica e/ou natural (emissões do assoalho oceânico). Esse fato pode ser justificado através dos resultados dos isótopos de Hg ( $\Delta^{199}\text{Hg}$ ) nessa região, que foram similares aos valores reportados para deposição atmosférica, a qual representa a fonte mais significativa para mercúrio nos oceanos (Fu et al., 2012). Além disso, a ausência ou correlação negativa do Hg Total com os fenóis de lignina no talude apontam para a importância de fontes de matéria orgânica de origem marinha como principais suportes geoquímicos do Hg no transporte da coluna d'água para

os sedimentos. Outro ponto relevante é que o processo de integração de Hg no sedimento da região do talude é amplificado quando comparado a plataforma, pois reflete longos períodos de sedimentação e processos (ex: menos efeitos hidrodinâmicos e bioturbativos) que favorecem a preservação desse elemento nesse compartimento.

As altas concentrações de  $\text{CH}^3\text{Hg}^+$  encontradas na estação vazante dos lagos de várzea amazônicos são preocupantes, considerando o potencial risco de assimilação da biota e bioacumulação ao longo da cadeia trófica. Por outro lado, os valores observados nos sedimentos da Bacia de Campos são considerados baixos ( $<60\text{ng. g}^{-1}$ ) quando comparados a ambientes contaminados, apesar do histórico do uso de Hg na Bacia do Paraíba do Sul pelo garimpo de ouro aluvionar e utilização de organomercuriais em plantações de cana de açúcar.

Por meio desse estudo pode-se concluir que a lignina é um suporte geoquímico para o mercúrio na plataforma continental da Bacia de Campos, sendo considerada uma ferramenta útil para compreensão do transporte desse elemento na interface continente oceano. Da mesma forma o uso dos isótopos de Hg contribuiu fortemente para o melhor entendimento dos processos biogeoquímicos e possíveis fontes de Hg para as áreas de estudo.

O conhecimento dos processos e transformação do Hg no ambiente amazônico necessita de estudos mais aprofundados que englobem as variações espaciais e temporais nos diferentes compartimentos ambientais, levando-se em consideração a dimensão e heterogeneidade desse ecossistema, assim como o intenso uso desse elemento nesse ecossistema e a mistura de fontes (antropogênica e natural).

Considerando as pressões antrópicas que as duas áreas de estudo vêm sofrendo, juntamente com a complexidade intrínseca de cada bacia e as mudanças climáticas globais, torna-se necessário compreender os ciclos locais e regionais na intenção de prever e buscar soluções para reduzir riscos e mitigar o impacto do mercúrio nesses ambientes.

## 7. Referências Bibliográficas

Almeida, M.G., Rezende, C.E., Souza, C.M.M. (2007) Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul,RJ, Brasil *Geochimica Brasiliensis*, 21(1): 111 – 129.

Almeida, M. G., Souza, C. M. M. (2008). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar, e interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* , 22: 140-158.

Amos, H. M., Jacob, D. J., Streets, D. G., & Sunderland, E. M. (2013). Legacy impacts of all - time anthropogenic emissions on the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(2), 410-421.

Araujo, B. F., de Almeida, M. G., Salomão, M. S. M. B., Gobo, R. R., Siqueira, V. C., Ovalle, Á. R. C., & de Rezende, C. E. (2010). Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental brasileira: Bacia de Campos–Rio de Janeiro. *Quim. Nova*, 33(3), 501-507.

Arndt, S., Jørgensen, B. B., LaRowe, D. E., Middelburg, J. J., Pancost, R. D., & Regnier, P. (2013). Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-science reviews*, 123, 53-86.

Artaxo, P., de Campos, R. C., Fernandes, E. T., Martins, J. V., Xiao, Z., Lindqvist & Maenhaut, W. (2000). Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. *Atmospheric Environment*,34(24), 4085-4096.

Babiarz, C. L., Hurley, J. P., Hoffmann, S. R., Andren, A. W., Shafer, M. M., & Armstrong, D. E. (2001). Partitioning of total mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters. *Environmental science & technology*,35(24), 4773-4782.

Bastos, W.R. & Lacerda, L.D. (2004) A contaminação por mercúrio na Bacia do Rio Madeira: uma breve revisão. *Geochimica Brasiliensis*, 18: 99-114.

Batrakova, N., Travnikov, O., & Rozovskaya, O. (2014). Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review. *Ocean Science Discussions*, 11(1), 1-45.

Bergquist, B. A., & Blum, J. D. (2009). The odds and evens of mercury isotopes: applications of mass-dependent and mass-independent isotope fractionation. *Elements*, 5(6), 353-357.

Bergquist, B. A., & Blum, J. D. (2007). Mass-dependent and-independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318(5849), 417-420.

Bianchi, T. S., & Allison, M. A. (2009). Large-river delta-front estuaries as natural "recorders" of global environmental change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(20), 8085-8092.

Bianchi, T. S., Mitra, S., & McKee, B. A. (2002). Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. *Marine Chemistry*, 77(2), 211-223.

Bisinoti, M. C., & Jardim, W. F. (2004). O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, 27(4), 593-600.

Blair, N. E., & Aller, R. C. (2012). The fate of terrestrial organic carbon in the marine environment. *Annual Review of Marine Science*, 4, 401-423.

Blott, S. J.; Croft, D. J.; Pye, K.; Saye, S. E. & Wilson, H. E. (2004). Particle size analysis by laser diffraction. *Geological Society, London, Special Publications 2004*, v. 232, p. 63-73

Blum, J. D., & Bergquist, B. A. (2007). Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(2), 353-359.

Blum, J. D., Popp, B. N., Drazen, J. C., Choy, C. A., & Johnson, M. W. (2013). Methylmercury production below the mixed layer in the North Pacific Ocean. *Nature Geoscience*, 6(10), 879-884.

Boening, D. W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40(12), 1335-1351.

Bouillon, S.; Connolly, R.M.; Lee, S.Y. (2008). Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. *Journal of Sea Research*, 59: 44-58.

Brabo, E. S, Santos E.C. O, Jesus, I. M, Mascarenhas A.F., Faial, K. F. (1999) Níveis de mercúrio em peixes consumidos pela Comunidade Indígena de Sai Cinza, Município de Jacareacanga, Estado do Pará – Brasil. *Cad Saúde Pública*; 15(2): 325-31.

Brown, S. A. (1969). Biochemistry of lignin formation. *Bioscience*, 19(2), 115-121.

Burdige, D. J. (2005). Burial of terrestrial organic matter in marine sediments: A re - assessment. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4).

Burdige, D. J. (2007). Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets?. *Chemical reviews*, 107(2), 467-485.

Câmara, V. M. (1990). O caso de Campos-RJ Estudos do quadro de morbidade causado pela exposição progressiva dos trabalhadores aos fungicidas organo-mercuriais. *Riscos e Conseqüências do Uso do Mercúrio. Seminário Nacional*, 229-246.

Canuel, E.A.; Cloern, J.E.; Ringelberg, D.B.; Guckert, J.B.; Rau, G.H. (1995). Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the food web of San Francisco Bay. *Limnology and Oceanography*, 40: 67-81.

Caron, S., M. Lucotte, and R. Teisserenc. (2008). Mercury transfer from watersheds to aquatic environments following the erosion of agrarian soils: a molecular biomarker approach. *Canadian Journal of Soil Science*. 88: 801–811.

Chen, C., Amirbahman, A., Fisher, N., Harding, G., Lamborg, C., Nacci, D., Taylor, D. (2008). Methylmercury in marine ecosystems: spatial patterns and processes of production, bioaccumulation, and biomagnification. *Ecohealth*, 5(4), 399-408.

Cloern, J.E.; Canuel, E.A.; Harris, D. (2002). Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography*, 47: 713-729.

Cochrane, M. A., & Schulze, M. D. (1999). Fire as a recurrent event in tropical forests of the eastern Amazon: effects on forest structure, biomass, and species composition. *Biotropica*, 31(1), 2-16.

Constant, P., Poissant, L., Villemur, R., Yumvihoze, E., & Lean, D. (2007). Fate of inorganic mercury and methyl mercury within the snow cover in the low arctic tundra on the shore of Hudson Bay (Québec, Canada). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 112(D8).

Cossa, D., Cotte - Krief, M.H., Mason, R.P., Bretaudeau-Sanjuan, J. (2004) Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. *Marine Chemistry* 90: 21– 29.

Cossa, D., Gobeil, C., & Courau, P. (1988). Dissolved mercury behavior in the Saint Lawrence estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26(2), 227-230

Dall’Agnol, R.; Rosa-Costa, L.T. (2008). A formação do continente Amazônico. *Scientific America Brasil, Coleção Amazônia*. Ed. Duetto, São Paulo, SP. p. 6-13.

Dastoor A.P. & Y. Larocque, (2004) Global circulation of atmospheric mercury: a modeling study, *Atmos. Environ.* 38 147–161

Davidson, E. A., de Araújo, A. C., Artaxo, P., Balch, J. K., Brown, I. F., Bustamante, M. M. Coe, M. T. , DeFries, R. S., Keller, M., Longo, M. , Munger, J. W. ,Schroeder, W. ,Soares-Filho, B. S. . Souza, C. M. & Wofsy, S. C.(2012). The Amazon basin in transition. *Nature*, 481(7381), 321-328.

Delgado, N., Ysambertt, F., Chávez, G., Bravo, B., Márquez, N., & Bullón, J. (2012). Síntesis Asistida Por Microondas De Derivados Acilados De Lignina De Diferentes Masas Molares Con Posible Actividad Superficial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(3).

Dittmar, T., & Lara, R. J. (2001). Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9), 1417-1428.

Dittmar, T., Rezende, C. E., Manecki, M., Niggemann, J., Ovalle, A. R. C., Stubbins, A., & Bernardes, M. C. (2012). Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. *Nature Geoscience*, 5(9), 618-622.

Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental science & technology*, 47(10), 4967-4983.

Ertel, J. R., & Hedges, J. I. (1984). The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10), 2065-2074.

Estrade, N., Carignan, J., & Donard, O. F. (2010). Isotope tracing of atmospheric mercury sources in an urban area of northeastern France. *Environmental science & technology*, 44(16), 6062-6067.

EIA/RIMA, (2002). Bacia de Campos - FPSO P-50 Atividade de produção e escoamento de petróleo e gás natural- Campo de Albacora Leste, Relatório de Impacto Ambiental.HABTEC Engenharia Ambiental / PETROBRAS, 85 pp.

Environmental Protection Agency. (1996) Method 3052: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (compact disc). *Washington*.



Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P., & Roulet, M. (2001). Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry*, 32(12), 1443-1458.

Feng, X., Yin, R., Yu, B., & Du, B. (2013). Mercury isotope variations in surface soils in different contaminated areas in Guizhou Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 58(2), 249-255.

Flemming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected Sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(1), 457-464.

Fitzgerald, W. F., Lamborg, C. H., & Hammerschmidt, C. R. (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews*, 107(2), 641-662.

Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. (1993). Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science and Technology*, 28(8-9):307-316.

Foucher, D., & Hintelmann, H. (2006). High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384(7-8), 1470-1478.

Foucher, D., Hintelmann, H., Al, T. A., & MacQuarrie, K. T. (2013). Mercury isotope fractionation in waters and sediments of the Murray Brook mine watershed (New Brunswick, Canada): Tracing mercury contamination and transformation. *Chemical Geology*, 336, 87-95.

Fry, B. (1991). Stable isotope diagrams of freshwater food webs. *Ecology*, 72: 2293-2297.

Fu, X., Feng, X., Zhu, W., Rothenberg, S., Yao, H., & Zhang, H. (2010). Elevated atmospheric deposition and dynamics of mercury in a remote upland forest of southwestern China. *Environmental Pollution*, 158(6), 2324-2333.

Fu, X., Feng, X., Sommar, J., & Wang, S. (2012). A review of studies on atmospheric mercury in China. *Science of the Total Environment*, 421, 73-81.

Gabriel, M. C., & Williamson, D. G. (2004). Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(3-4), 421-434.

Gehrke, G. E., Blum, J. D., & Marvin-DiPasquale, M. (2011). Sources of mercury to San Francisco Bay surface sediment as revealed by mercury stable isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3), 691-705.

Goñi, M.A. & Montgomery, S. (2000). Alkaline CuO oxidation with microwave digestion system: lignin analyses of geochemical samples. *Analytical Chemistry*. 72: 3116-3121.

Goñi, M. A., & Hedges, J. I. (1992). Lignin dimers: Structures, distribution, and potential geochemical applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(11), 4025-4043.

Goñi, M. A., Yunker, M. B., Macdonald, R. W., & Eglinton, T. I. (2000). Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sediments from the Mackenzie River and Beaufort Shelf. *Marine Chemistry*, 71(1), 23-51.

Gordon, E. S., & Goñi, M. A. (2003). Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(13), 2359-2375.

Gough, M. A., Fauzi, R., Mantoura, C., & Preston, M. (1993). Terrestrial plant biopolymers in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(5), 945-964.

Guimaraes, J. R. D., Meili, M., Hylander, L. D., e Silva, E. D. C., Roulet, M., Mauro, J. B. N., & de Lemos, R. A. (2000). Mercury net methylation in five tropical flood plain regions of Brazil: high in the root zone of floating macrophyte mats but low in surface sediments and flooded soils. *Science of the Total Environment*, 261(1), 99-107.

Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y., & Planas, D. (2011). Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton. *Environmental science & technology*, 45(18), 7693-7700.

Hatcher, P. G., Nanny, M. A., Minard, R. D., Dible, S. D., & Carson, D. M. (1995). Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*, 23(10), 881-888.

Hedges, J. I. (1990). Compositional indicators of organic acid sources and reactions in natural environments. *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*. E. M. Perdue. & E. T. Gjessing (Eds.). *Dahlem Konferenzen*, 43-63.

Hedges, J. I., Blanchette, R. A., Weliky, K., & Devol, A. H. (1988). Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: a controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(11), 2717-2726.

Hedges, J. I., & Ertel, J. R. (1982). Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54(2), 174-178.

Hedges, J. I., & Keil, R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49(2), 81-115.

Hedges, J. I., & Mann, D. C. (1979). The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(11), 1803-1807.

Hedges, J. I., & Oades, J. M. (1997). Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic geochemistry*, 27(7-8), 319-361.

Hedges, J. I., & Parker, P. L. (1976). Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(9), 1019-1029.

Hedges, J.I. & Stern, J.H. (1984). Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids, *Limnology and Oceanography*. 29 (3): 657–663.

Hernes, P. J., Robinson, A. C., & Aufdenkampe, A. K. (2007). Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter “freshness”. *Geophysical Research Letters*, 34(17).

Hines, M. E., Poitras, E. N., Covelli, S., Faganeli, J., Emili, A., Žižek, S., Horvat, M. (2012). Mercury methylation and demethylation in Hg-contaminated lagoon sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 113, 85–95.

Hu, L., Shi, X., Guo, Z., Wang, H., & Yang, Z. (2013). Sources, dispersal and preservation of sedimentary organic matter in the Yellow Sea: The importance of depositional hydrodynamic forcing. *Marine Geology*.

Jackson, T. A., Whittle, D. M., Evans, M. S., & Muir, D. C. (2008). Evidence for mass-independent and mass-dependent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems. *Applied Geochemistry*, 23(3), 547-571

Jex, C. N., Pate, G. H., Blyth, A. J., Spencer, R. G., Hernes, P. J., Khan, S. J., & Baker, A. (2014). Lignin biogeochemistry: from modern processes to Quaternary archives. *Quaternary Science Reviews*, 87, 46-59.

Junk, W. J., & Piedade, M. T. F. (1997). Plant life in the floodplain with special reference to herbaceous plants. In *The central Amazon floodplain* (pp. 147-185). Springer Berlin Heidelberg.

Kainz M, Lucotte M, Parrish C. (2003). Relationships between organic matter composition and methyl mercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. *Can J Fish Aquat Sci*, 60: 888–896.

Kampel, S. A., Câmara, G., & Monteiro, A. M. V. (2001). Análise espacial do processo de urbanização da Amazônia. *São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*.

Keil, R. G., Tsamakis, E., Fuh, C. B., Giddings, J. C., & Hedges, J. I. (1994). Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), 879-893.

Kendall, C., Silva, S. R. and Kelly, V. J. (2001). Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes*, 15: 1301-1346

Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Rezende C.E., Pfeiffer, W.C. (1993). Mercury in sediments from the Paraíba do Sul river continental shelf, S.E. Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 26(4):220-222.

Lacerda, L. D., Bidone, E. D., Guimaraes, A. F., & Pfeiffer, W. C. (1994). Mercury concentrations in fish from the Itacaiúnas-Parauapebas River system, Carajás region, Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 66(3), 373.

Lacerda, L. D., & Marins, R. V. (1997). Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2), 223-229.

Lacerda, L. D., de Souza, M., & Ribeiro, M. G. (2004). The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental pollution*, 129(2), 247-255.

Laffont, L., Sonke, J. E., Maurice, L., Monrroy, S. L., Chincheros, J., Amouroux, D., & Behra, P. (2011). Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury. *Environmental science & technology*, 45(23), 9910-9916.

Lalonde, J. D., Poulain, A. J., & Amyot, M. (2002). The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer. *Environmental science & technology*, 36(2), 174-178.

Lamborg, C., Bowman, K., Hammerschmidt, C., Gilmour, C., Munson, K., Selin, N., & Tseng, C. M. (2014). Mercury in the Anthropocene ocean. *Oceanography*, 27(1), 76-87.

Lee, N., Amy, G., Croue, J. P., & Buisson, H. (2004). Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, 38(20), 4511-4523.

Lehnherr, I., Louis, V. L. S., Hintelmann, H., & Kirk, J. L. (2011). Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature geoscience*, 4(5), 298-302.

Leventhal, J. e Taylor, C. (1990). Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2621–2625.

Li, X., Zhang, T., Sun, S., Lan, H., & Yu, T. (2012). Lignin in marine environment and its analysis—A review. *Journal of Ocean University of China*, 11(4), 501-506.

Lima, E. C. R. (1990). *Riscos e conseqüências do uso do mercúrio: A situação do Rio de Janeiro In: Riscos e conseqüências do uso do mercúrio. Finep* (pp. 268-274). CNPQ/MS/IBAMA, Rio de Janeiro.

Liu, G., Li, Y., & Cai, Y. O. N. G. (2012). Adsorption of mercury on solids in the aquatic environment. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, First Edition, edited by G. Liu, Y. Cai, N. O'Driscoll, John Wiley & Sons, Inc, 367-387

Loh, P. S., Reeves, A. D., Harvey, S. M., Overnell, J., & Miller, A. E. J. (2008). The fate of terrestrial organic matter in two Scottish sea lochs. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3), 566-579.

Malm, O. (1998). Gold mining as a source of mercury exposure in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*, 77(2), 73-78.

Marins, R. V., de Paula Filho, F. J., Maia, S. R. R., de Lacerda, L. D., & Marques, W. S. (2004). Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27, 763-770.

Martin, J.-M., Thomas, A.J., (1994). The global insignificance of telluric input of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni and Zn) to ocean margins. *Marine Chemistry*, 46: 165– 178.

Marvin-DiPasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R. S., Thomas, M., Krabbenhoft, D., Gilmour, C. C. (2000). Methyl-mercury degradation pathways: A

comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 34(23), 4908–4916

Mason, R. P., Laporte, J. M., Andres, S. (2000). Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38(3), 283–297.

Mason, R. P., Choi, A. L., Fitzgerald, W. F., Hammerschmidt, C. R., Lamborg, C. H., Soerensen, A. L., & Sunderland, E. M. (2012). Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental research*, 119, 101-117.

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., & Morel, F. M. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), 3191-3198

Mason, R. P., Lawson, N. A., & Sheu, G. R. (2001). Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air–sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 48(13), 2829-2853.

Mason RP, Sheu G-R. (2002). Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global biogeochemical cycles*, 16(4), 40-1.

Matricardi, E. A., Skole, D. L., Pedlowski, M. A., & Chomentowski, W. (2013). Assessment of forest disturbances by selective logging and forest fires in the Brazilian Amazon using Landsat data. *International journal of remote sensing*, 34(4), 1057-1086.

Mayer, L. M. (1994). Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4), 1271-1284.

Mayer, L. M., Schick, L. L., Bianchi, T. S., & Wysocki, L. A. (2009). Photochemical changes in chemical markers of sedimentary organic matter source and age. *Marine Chemistry*, 113(1), 123-128.

McCallister, S.L.; Bauer, J.E.; Ducklow, H.W.; Canuel, E.A. (2006). Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, 37: 454-468.

Meng, M., Shi, J. B., Yun, Z. J., Zhao, Z. S., Li, H. J., Gu, Y. X & Jiang, G. B. (2014). Distribution of mercury in coastal marine sediments of China: Sources and transport. *Marine pollution bulletin*, 88(1), 347-353.

Milani, E.J., Brandão, J.A.S., Zalán, L.P.V., Gamboa, L. A.P. (2000). Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. *Revista Brasileira de Geofísica* 18(3): 351-396.

Milliman, J. D., & Farnsworth, K. L. (2013). *River discharge to the coastal ocean: a global synthesis*. Cambridge University Press.

Mil-Homens, M., Blum, J., Canário, J., Caetano, M., Costa, A.M., Lebreiro, S.M., Trancoso, M., Richter, T., de Stigter, H., Johnson, M., Branco, V., Cesário, R., Mouro, F., Mateus, M., Boer, W., Melo, Z., (2013). Tracing anthropogenic Hg and Pb input using stable Hg and Pb isotope ratios in sediments of the central Portuguese Margin. *Chemical Geology*, 336, 62-71.

Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29, 543–566.

Oliveira, L. C. D., Serudo, R. L., Botero, W. G., Mendonça, A. G. R., Santos, A. D., Rocha, J. C., & da Silva, F. (2007). Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio Negro-AM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Química Nova*, 30(2), 274-280.

Onstad, G. D., Canfield, D. E., Quay, P. D., & Hedges, J. I. (2000). Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20), 3539-3546.



Opsahl, S., & Benner, R. (1995). Early diagenesis of vascular plant tissues: lignin and cutin decomposition and biogeochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(23), 4889-4904

Ovalle, A. R. C., Silva, C. F., Rezende, C. E., Gatts, C. E. N., Suzuki, M. S., & Figueiredo, R. O. (2013). Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of hydrology*, 481, 191-203.

Pickhardt, P.C.; Fisher, N.S. (2007). Accumulation of inorganic and methylmercury by freshwater phytoplankton in two contrasting water bodies. *Environmental Science and Technology*, 41: 125-131.

Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., & Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13), 5951-5964.

Poissant, L. ; Dommergue, A. ; Ferrari, C. P. (2002). Mercury as a global pollutant. *Journal de Physique IV*, 12: 143-160

Prasad, M.B.K.; Ramanathan, A.L. (2009). Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by stable isotopes and lignin phenols. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84: 617- 624.

Primo, W. S. (2000). Distribuição de mercúrio e carbono orgânico em solos e sedimentos da região Norte do Estado do Rio de Janeiro. *Distribuição de mercúrio e carbono orgânico em solos e sedimentos da região Norte do Estado do Rio de Janeiro*.

Ramond, J. B., Petit, F., Quillet, L., Ouddane, B., Berthe, T. (2011). Evidence of methylmercury production and modification of the microbial community structure in estuary sediments contaminated with wastewater treatment plant effluents. *Marine Pollution Bulletin*, 62(5), 1073–1080.

Requejo, A. G., Brown, J. S., Boehm, P. D., & Sauer, T. C. (1991). Lignin geochemistry of North American coastal and continental shelf sediments. *Organic geochemistry*, 17(5), 649-662.

Rezende, C. E., Pfeiffer, W. C., Martinelli, L. A., Tsamakidis, E., Hedges, J. I., & Keil, R. G. (2010). Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay–RJ, Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(3), 479-486.

Ribas, L. M. (2012). *Caracterização de fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil* (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais)-Laboratório de Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 114p).

Rodrigues, M. T. (2003) Distribuição de Mercúrio em *Hoplias malabaricus* na Porção Inferior no Paraíba do Sul Tese de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) 49p

Roulet, M., Lucotte, M., Farella, N., Serique, G., Coelho, H., Passos, C. S. & Amorim, M. (1999). Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, air, and soil pollution*, 112(3-4), 297-313.

Sanei H, & Goodarzi F. (2006). Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment: the physical–geochemical aspects. *Appl Geochem*. 21: 1900-1912.

Selin, N. E. (2009). Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annual Review of Environment and Resources*, 34(1), 43.

Selin, N. E., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaeglé, L., & Sunderland, E. M. (2008). Global 3 - D land - ocean - atmosphere model for mercury: Present - day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(2).

Senn, D. B., Chesney, E. J., Blum, J. D., Bank, M. S., Maage, A., & Shine, J. P. (2010). Stable isotope (N, C, Hg) study of methylmercury sources and trophic transfer in the northern Gulf of Mexico. *Environmental science & technology*, 44(5), 1630-1637.

Sherman, L. S., & Blum, J. D. (2013). Mercury stable isotopes in sediments and largemouth bass from Florida lakes, USA. *Science of the Total Environment*, 448, 163-175.

Sherman, L. S., Blum, J. D., Johnson, K. P., Keeler, G. J., Barres, J. A., & Douglas, T. A. (2010). Mass-independent fractionation of mercury isotopes in Arctic snow driven by sunlight. *Nature Geoscience*, 3(3), 173-177.

Schroeder, W. H. & Munthe, J.(1998) .Atmospheric mercury an overview, *Atmos. Environ.*, 29, 809–822

Silva, D. S., Lucotte, M., Roulet, M., Poirier, H., Mergler, D., & Crossa, M. (2006). Mercúrio nos peixes do rio Tapajós, Amazônia Brasileira. *InterfacEHS*,1(1)

Siqueira, G. W., & Aprile, F. M. Distribuição de mercúrio total em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica–Brasil *Acta Amazonica* : 42(2) 2012: 259 – 268.

Smith,S.L., Macdonald, D.D., Keenleyside, K., Ingersoll, C.G., Field, L. J. (1996). A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystem . *Journal of Great Lakes Research*,22 (3):624-638

Soerensen, A. L., Sunderland, E. M., Holmes, C. D., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Skov, H & Mason, R. P. (2010). An improved global model for air-sea exchange of mercury: High concentrations over the North Atlantic. *Environmental science & technology*, 44(22), 8574-8580.

Sonke (2013) A stable isotope perspective on tracing natural and anthropogenic Hg emissions at the global scale *In* : The 11<sup>th</sup> Internacional Conference on Mercury as a Global Pollutant. Edinburgh-Scotland

Sonke, J. E., Heimbürger, L. E., & Dommergue, A. (2013). Mercury biogeochemistry: Paradigm shifts, outstanding issues and research needs.*Comptes Rendus Geoscience*, 345(5), 213-224.

Souza, C. M. M. (1994). *Avaliação ambiental dos riscos do mercúrio, em áreas de garimpo no Brasil* (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis, IBCCF, UFRJ, p 127.

Souza, J. R., & Barbosa, A. C. (2000). Contaminação por mercúrio e o caso da Amazônia. *Química nova na escola*, 12, 3-7

Subir, M., Ariya, P. A., & Dastoor, A. P. (2012). A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II. Mercury surface and heterogeneous chemistry—A missing link. *Atmospheric Environment*, 46, 1-10.

Sunderland, E. M., & Mason, R. P. (2007). Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(4).

Swank, W.T., Crossley Jr., D.A., 1988. Introduction and site description. In: Swank, W.T., Crossley Jr., D.A. (Eds.), *Forest Hydrology and Ecology at Coweeta*. Springer-Verlag, New York, pp. 3 – 16

Tao, Y. Z., & Guan, Y. T. (2003). Study of chemical composition of lignin and its application. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 11(1), 42-55.

Teisserenc R, Lucotte M, Houel S. (2010). Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments. *Biogeochemistry*. 1-10.

Thevenot, M., Dignac, M. F., & Rumpel, C. (2010). Fate of lignins in soils: a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 42(8), 1200-1211.

Ullrich, S. M., Tanton, T. W., & Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental science and technology*, 31(3), 241-293.

UNEP (2013) Global mercury assessment - Sources, emission, releases and environmental transport. Report: Division of Technology, Industry and Economics (DTIE), *Chemicals Branch*, Geneva, Switzerland 32p

U.S. EPA (1996). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based sediments, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods – SW-846*. USEPA, Washington, DC, USA.

U.S. EPA (1998). Method 1630, Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS. *US Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

U.S. EPA. Method 1631: (1999). Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. Washington (DC)7 Office of Water, Engineering and Analysis Division (4303); U.S. EPA 821-R-95-027.

Yin, R., Feng, X., Li, X., Yu, B., & Du, B. (2014). Trends and advances in mercury stable isotopes as a geochemical tracer. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2, 1-10.

Yin, R., Feng, X., Wang, J., Bao, Z., Yu, B., & Chen, J. (2013). Mercury isotope variations between bioavailable mercury fractions and total mercury in mercury contaminated soil in Wanshan Mercury Mine, SW China. *Chemical Geology*, 336, 80-86.

Yu, R. Q., Flanders, J. R., Mack, E. E., Turner, R., Mirza, M. B. Barkay, T. (2012). Contribution of coexisting sulfate and iron reducing bacteria to methylmercury production in freshwater river sediments. *Environmental Science and Technology*, 46(4), 2684–2691.

Wang, X. C., & Druffel, E. R. (2001). Radiocarbon and stable carbon isotope compositions of organic compound classes in sediments from the NE Pacific and Southern Oceans. *Marine chemistry*, 73(1), 65-81.

Wysocki, L. A., Filley, T. R., Bianchi, T. S. (2008). Comparison of two methods for the analysis of lignin in marine sediments: CuO oxidation versus tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *Organic Geochemistry*, 39: 1454–1461.

Zhang, H. A., & Lindberg, S. E. (1999). Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D17), 21889-21896.

Zhang, Y., Kaiser, K., Li, L., Zhang, D., Ran, Y., & Benner, R. (2014). Sources, distributions, and early diagenesis of sedimentary organic matter in the Pearl River region of the South China Sea. *Marine Chemistry*, 158, 39-48.

Zonneveld, K. A. F., Versteegh, G. J. M., Kasten, S., Eglinton, T. I., Emeis, K. C., Huguet, C., Koch, B. P., de Lange, G. J., de Leeuw, J. W, Middelburg, J. J., Mollenhauer, G., Prahl, F. G., Rethemeyer, J. & Wakeham, S. G. (2010). Selective preservation of organic matter in marine environments; processes and impact on the sedimentary record. *Biogeosciences*, 7(2).