

DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DE Hg<sub>TOTAL</sub> EM UM RESERVATÓRIO NA  
AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL

**INÁCIO ABREU PESTANA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO  
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2015

FICHA CATALOGRÁFICA  
Preparada pela Biblioteca do Centro de Biociências e Biotecnologia  
da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

590 / 2015

Pestana, Inácio Abreu

Dinâmica espaço-temporal de Hg<sub>TOTAL</sub> em um reservatório na Amazônia Ocidental, Brasil. / Inácio Abreu Pestana. -- Campos dos Goytacazes, 2015.  
xiv, 39 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Biociências e Biotecnologia. Laboratório de Ciências Ambientais.

Área de concentração: Ecologia de Ecossistemas  
Orientador: Souza, Cristina Maria Magalhães de  
Bibliografia: f. 40-43

1. Geoquímica de mercúrio 2. Reservatório 3. Material particulado em suspensão 4. Hidrelétricas 5. Mercúrio I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro II. Título

577.275  
P476d

# DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DE Hg<sub>TOTAL</sub> EM UM RESERVATÓRIO NA AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL

**INÁCIO ABREU PESTANA**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção do título  
de mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza  
Co-orientador: Prof. Wanderley Rodrigues Bastos

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

MARÇO – 2015

# DINÂMICA ESPAÇO-TEMPORAL DE Hg<sub>TOTAL</sub> EM UM RESERVATÓRIO NA AMAZÔNIA OCIDENTAL, BRASIL

## INÁCIO ABREU PESTANA

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,  
como parte das exigências para a obtenção do título  
de mestre em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em: 08/07/15

Comissão Examinadora:



Prof<sup>o</sup>. Olaf Malm (Dr. em Biofísica) – UFRJ



Prof<sup>a</sup>. Marina Satika Suzuki (Dr.<sup>a</sup> em Biotecnologia e Biotecnologia) – UENF



Dr. Marcelo Gomes de Almeida (Dr. em Ecologia e Recursos Naturais) – UENF



Prof<sup>a</sup>. Cristina Maria Magalhães de Souza (Dr.<sup>a</sup> em Biofísica) – UENF (Orientadora)

[...] Dizem os habitantes dessas regiões que preferem beber as águas barrentas do Madeira às águas transparentes, cristalinas, mas traiçoeiras e doentias de seus afluentes. [...]

-Dr. Oswaldo Gonçalves Cruz, 1910

Aos meus amados pais, Conceição e Vilmar  
E aos meus amados irmãos: Bia, Bertrand e Bruno.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que confiaram no meu futuro e me deram todo o tipo de apoio que eu precisaria, sem hesitar, para que eu pudesse concluir esse curso.

Agradeço aos meus irmãos, que fizeram valer a expressão “amor incondicional”, entendendo minhas ausências e fazendo o possível para que o tempo parasse quando estávamos juntos.

Agradeço a todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais por ter me proporcionado horas de conhecimento inesquecíveis, por me mostrar que a Ecologia é uma ciência integradora em que várias perspectivas são possíveis.

Agradeço a Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria Magalhães de Souza por me ajudar a compreender o ambiente abiótico sob um ponto de vista mais crítico, ter disposição e paciência para discutir comigo as mais diversas teorias dentro da ciência, acreditar que eu pudesse me tornar um pesquisador competente, por me oferecer um modelo de profissional que eu almejo ser, pelos diversos momentos divertidos que tivemos juntos, pelo carinho, parceria e amizade.

Agradeço a Prof. Dr. Wanderley Rodrigues Bastos, pela co-orientação, pelas valiosas dicas e pela sempre pronta disponibilidade em todos os momentos que precisei.

Agradeço aos amigos de laboratório que, por diversas vezes, cederam seu tempo livre para me ajudar nas análises, pela companhia e risadas.

Aos amigos da turma de Ciências Biológicas de 2009 que, ao se formarem comigo em 2013, me deixaram bens inestimáveis: amizades e memórias.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais (UENF) e ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UNIR), pelo suporte logístico e determinações químicas.

À FAPERJ (26/111.368/2012) e CNPq pelo fomento para desenvolvimento desse projeto.

À CAPES e FAPERJ pela concessão da bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

Lista de Abreviações.....	IX
Lista de Tabelas.....	X
Lista de Figuras.....	XI
Resumo.....	XII
Abstract.....	XIII
Este estudo.....	XIV
1. Introdução Geral.....	15
2. Ciclagem de Mercúrio.....	16
3. Reservatórios de Hidrelétricas.....	18
3.1 Limnologia.....	18
3.2 Influência do Alagamento na dinâmica de Hg.....	19
3.3 Estudos de Caso.....	19
4. Isótopos Estáveis.....	23
<b>“Spatial-temporal dynamics of Hg<sub>Total</sub> in a reservoir in the Western Amazon, Brazil”</b>	<b>26</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>2. Materials and Methods.....</b>	<b>26</b>
2.1 Study Area.....	27
2.2 Sampling.....	27
2.3 Sample preparation.....	27
2.4 Solubilization of samples.....	27
2.5 Determination of Hg <sub>Total</sub> .....	28
2.6 Determination of Fe <sub>Total</sub> .....	28
2.7 Elemental and Isotopic Composition.....	28
2.8 Dissolved Organic Carbon and Nitrogen.....	28
<b>3. Results.....</b>	<b>28</b>
3.1 Hg <sub>Total</sub> concentrations in the sampled matrices.....	28
3.1.1 <i>Suspended Particulate Matter</i> .....	28
3.1.2 <i>Sediment Profiles</i> .....	29
3.1.3 <i>Aquatic Macrophytes</i> .....	29
3.2 Isotopic and Elemental Composition.....	29
3.2.1 <i>Suspended Particulate Matter</i> .....	29
3.2.2 <i>Sedimentary Profiles</i> .....	29
3.2.3 <i>Aquatic Macrophytes</i> .....	30
<b>4. Discussion.....</b>	<b>30</b>
4.1 Dynamics of Hg <sub>Total</sub> in the HPP-Samuel reservoir.....	31
4.2 Hg sources for the HPP-Samuel reservoir.....	32
4.3 Hg impacts on the biota and associated risks.....	33
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>6. Acknowledgments.....</b>	<b>33</b>
<b>7. Bibliographic References.....</b>	<b>36</b>
<b>8. Supplementary Material.....</b>	<b>38</b>
5. Considerações Finais.....	39
6. Referências Bibliográficas.....	



## LISTA DE ABREVIações

- MPS** – Material particulado em suspensão
- NOX** – Número de oxidação
- r** – Coeficiente de correlação
- p** – Probabilidade da hipótese nula ( $H_0$ ) de um teste estatístico ser verdadeira
- R** – Coeficiente de determinação
- RO** – Rondônia
- RJ** – Rio de Janeiro
- HPP** – Hydroelectric Power Plant
- SPM** – Suspended particulate matter
- NIST** – National Institute of Standards and Technology
- $\delta^{13}\text{C}$**  – Resultado de  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{amostra}}/^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Pee Dee}} - 1) * 100$
- v/v** – Volume por volume
- TOC** – Total Organic Carbon
- DW** – Dried weight
- (C:N) $\alpha$**  – Razão atômica de carbono sobre nitrogênio
- ‰** – Partes por mil
- Sed.** – Sedimento
- C<sub>3</sub> metabolism** – Plantas que produzem fosfoglicerato como primeiro composto da fotossíntese
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- WHO** – World Health Organization
- NOAA** – National Oceanic and Atmospheric Administration
- WHO** – World Health Organization
- LCA** – Laboratório de Ciências Ambientais
- FAPERJ** – Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
- CNPq** – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- UNIR** – Universidade Federal de Rondônia
- UENF** – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

## LISTA DE TABELAS

### *Introdução Geral*

<b>Tabela 1</b> – Concentrações de Hg <sub>Total</sub> encontradas em reservatórios de hidrelétricas....	21
<b>Tabela 2</b> – Variação da assinatura isotópica e elementar das 5 principais fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático (Finlay & Kendall, 2007).....	24
<b>Tabela 3</b> – Variação da assinatura isotópica e elementar das 4 principais fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático amazônico (Kim <i>et al.</i> , 2012).....	24

### *Artigo*

<b>Table 1</b> – Characteristics of the sampling points.....	27
<b>Table 2</b> – Limits established by legislation and guidelines.....	32

## LISTA DE FIGURAS

### *Artigo*

<b>Fig. 1</b> – Positioning of the sampling stations in the HPP-Samuel Reservoir .....	27
<b>Fig. 2</b> – Hg <sub>Total</sub> concentration in the SPM .....	28
<b>Fig. 3</b> – Hg <sub>Total</sub> concentration determined in the sedimentary profiles collected on the sampling points stations during ebbing (May/2012) .....	28
<b>Fig. 4</b> – Hg <sub>Total</sub> concentration in the different tissues of macrophytes during the ebbing period (May/2012) .....	29
<b>Fig. 5</b> – Isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and elemental (C:N)a variations in the SPM. The circles represent the samples from the lake, the squares represent the samples from the igarape and the triangles represent the samples from the river .....	29
<b>Fig. 6</b> – Isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and elemental (C:N)a variation in the sedimentary profiles during ebbing (May/2012) .....	29
<b>Fig. 7</b> – Isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and elemental (C:N)a variations in the tissues of <i>E. crassipes</i> (filled symbols, continuous line) and <i>Oryza spp.</i> (open symbols, dashed line) during ebbing (May/2012) and high water (Feb/2013) .....	30
<b>Fig. 8</b> – SPM concentration in the water column .....	30
<b>Fig. 9</b> – Regression between Fe and Hg in the sediment (n=37) and SPM (n=8) .....	31
<b>Fig. 10</b> – Regression between the (C:N)a ratio (in the water column) and Hg (in the SPM) N=12 .....	31
<b>Fig. 11</b> – Isotopic and elemental signature in the Amazon region (in light gray with no borders, adapted from Kim et al., 2012) and the isotopic and elemental signature determined in the matrices of this study in the HPP-Samuel.....	31

### *Supplementary Material*

<b>Fig. 1</b> – Grain size of surface sediment.....	36
<b>Fig. 2</b> – Flow seasonal variation of HPP-Samuel reservoir (Almeida, 2012).....	36
<b>Fig. 3</b> – Fe <sub>Total</sub> concentration in sediment profiles.....	37
<b>Fig. 4</b> – Fe <sub>Total</sub> concentration in SPM.....	37

## RESUMO

O represamento de rios para a construção de reservatórios de hidrelétricas gera uma série de implicações no ciclo biogeoquímico do Hg. A modificação da hidrodinâmica de um curso natural pode levar a formação de ambientes de deposição de Hg, carregado pela coluna d'água, e representar uma exposição de risco para a biota. O objetivo desse trabalho foi avaliar a influência da sazonalidade na dispersão de Hg<sub>Total</sub> no reservatório da UHE-Samuel (Porto Velho/RO). As campanhas de coleta foram realizadas ao longo de 3 anos, compreendendo os períodos limnológicos característicos da região: Águas baixas (out/2011), Vazante (mai/2012) e Águas Altas (fev/2013). Perfis sedimentares, material particulado em suspensão (MPS) e macrófitas aquáticas (*Eicchornia crassipes* e *Oryza spp.*) foram coletados e, em cada uma dessas matrizes, foram determinadas concentrações de Hg (QuickTrace – CETAC) e a assinatura isotópica e elementar de C e N (Thermo Finnigan Delta V Advantage e Flash 2000 Elemental Analyzer). Os resultados mostraram uma influência majoritária da bacia de drenagem na composição do MPS em todos os períodos, com pequena influência autóctone do reservatório durante o período de A. Baixas. Os pontos localizados no interior do reservatório apresentaram as maiores concentrações de Hg associados ao MPS, no período de A. Altas, sugerindo que a hidrodinâmica desse ambiente favorece a permanência do MPS fino, que tem maior capacidade de adsorção de Hg em suspensão. A concentração de Hg nos perfis sedimentares foram 10x menores que o MPS, indicando que as partículas grosseiras, com baixos teores de Hg, devem se depositar para formar o sedimento de fundo. A matéria orgânica dissolvida na coluna d'água favorece o aumento da afinidade do MPS ao Hg, dentro do reservatório. As macrófitas aquáticas apresentaram maiores concentrações de Hg nas raízes, comparativamente às folhas, e contribuem para a formação do MPS durante o período de A. Baixas. O transporte de Hg nesse ambiente é majoritariamente dependente da bacia de drenagem do rio Jamari, que é a principal fonte de entrada de Hg no ambiente, através do MPS. Esse Hg é pouco retido no reservatório e, a maior parte do metal, é exportada à jusante da barragem, potencialmente incorporado pela biota.

## ABSTRACT

Damming rivers for the construction of hydroelectric reservoirs results in a series of impacts on the biogeochemical Hg cycle. Modifying the hydrodynamics of a natural watercourse can result in the formation of Hg accumulation that are carried by the water column and represent an exposure risk for biota. The objective of this study was to evaluate the influences of seasonality on the dispersion of Hg<sub>Total</sub> in the HPP-Samuel reservoir (Porto Velho/Brazil). Sampling campaigns were performed over 16 months during 3 of the characteristic limnological periods of the region: low water (Oct/2011), ebbing (May/2012) and high water (Feb/2013). Sediment profiles, suspended particulate matter (SPM) and aquatic macrophytes (*Eicchornia crassipes* and *Oryza spp.*) were collected, and their Hg concentrations and isotopic and elemental signatures of C and N were determined. The results showed that the drainage basin significantly influenced the SPM compositions during all periods, with a small autochthonous influence from the reservoir during low water. The points located inside the reservoir had the highest SPM Hg concentrations during the high water period, suggesting that the hydrodynamics of this environment favored the suspension of fine SPM, which has a higher Hg adsorption capacity in suspension. The Hg concentration in the sedimentary profiles was 10 times lower than that in the SPM, which indicated that large particles with low Hg concentrations must be deposited to form the bottom sediment. The dissolved organic matter in the water column appeared to increase the affinity of SPM to Hg within the reservoir. The aquatic macrophytes had higher Hg concentrations in their roots than in their leaves and appeared to contribute to the formation of SPM during the low water period. In this environment Hg transport mainly depends on the drainage basin of the Jamari River which is the primary entry source for Hg in the environment through the SPM. A small amount of Hg is retained in the reservoir, but most of the Hg is exported to downstream the dam and is potentially incorporated into biota.

## ESTE ESTUDO

O objetivo desse estudo foi verificar a influência da sazonalidade na circulação de Hg em um transecto do rio Jamari até a barragem do Reservatório da UHE-Samuel, fazendo uma avaliação simultânea da contribuição de diferentes fontes de Hg para o reservatório.

Essa dissertação é composta de (1) uma introdução geral, onde é abordado o tema da contaminação de mercúrio em reservatórios de hidrelétricas e o uso de isótopos estáveis em estudos ambientais e (2) um artigo científico, submetido à revista *Environmental Science and Pollution Research*, que contém os resultados desse trabalho.

## 1. Introdução Geral

A ciclagem de Hg na Amazônia é estudada desde a década de 80. Os primeiros estudos trabalhavam na hipótese de que a mineração de ouro, que utiliza massivamente o Hg para separar e amalgamar o valioso metal nos sedimentos, representava a principal fonte de emissão de Hg para o ecossistema aquático (Martinelli *et al.*, 1988; Pfeiffer e Lacerda, 1988; Malm *et al.* 1995).

Os estudos de Roulet *et al.* (1995, 1998, 1999, 2000), entretanto, indicaram a lixiviação e erosão de grande quantidade de Hg dos solos da bacia Amazônica. Os autores identificam o solo da região como o principal reservatório e fonte do metal para os ecossistemas aquáticos da região e argumentam que as entradas de Hg originadas pela mineração de ouro representariam menos de 3% de todo o Hg presente nos primeiros 20cm do solo.

Nesse sentido, as pesquisas atuais sobre a dinâmica de Hg na região Amazônica consideram um *pool* do metal proveniente de fontes antrópicas e naturais em que a atmosfera e os solos se sobressaem como importantes reservatórios e como vetores predominantes para sua dispersão (Mason *et al.* 1994).

No contexto da ciclagem de Hg no ecossistema, os lagos naturais e artificiais alternam sazonalmente entre sua função de sumidouro e fonte para o metal. A barragem de rios para a construção de reservatórios para geração de energia elétrica afeta particularmente a dinâmica do metal dentro do ecossistema aquático: o alagamento dos solos favorece a liberação de Hg e matéria orgânica dos mesmos para a coluna d'água, favorecendo sua disponibilidade e promovendo condições para sua metilação. Além disso, o aumento do espelho d'água faz com que o Hg seja mais eficientemente captado pelo reservatório e solos adjacentes, através da deposição atmosférica. Por último, a erosão dos solos na bacia de drenagem dos rios que alimentam o reservatório e dos solos adjacentes podem contribuir como fontes alóctones de contaminação (Castilhos e Rodrigues, 2008).

O acúmulo e circulação de Hg nesses reservatórios pode levar a uma bioacumulação ao longo da cadeia trófica e ser transferido para as populações humanas. Ainda, ele pode ser exportado à jusante da barragem em quantidades significativas, favorecendo sua dispersão nos mais variados compartimentos do ambiente. Todas essas particularidades tornam o estudo desses ambientes relevante, tanto para o entendimento da dinâmica do metal quanto para avaliação de risco para os diferentes elos bióticos.

## 2. Ciclagem de Mercúrio

O Hg, ao longo do seu ciclo, se apresenta sob diversas formas químicas. Algumas de suas espécies são mais representativas em um compartimento ecossistêmico que outro, o que gera uma diferenciação entre eles em termos da mobilidade e reatividade do Hg.

Na atmosfera a grande parte do Hg encontra-se na forma metálica ( $\text{Hg}^0$ ). Sob essa forma, sua reatividade é reduzida e o metal pode ser transportado por longas distâncias. Quando o Hg é oxidado ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ele se precipita através dos processos de deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre continuamente, exceto durante os períodos de chuva, que em latitudes médias representa 2 a 5% de um período anual, significando que a deposição seca predomina entre 95 a 98% de um período anual. O Hg contido em cinzas produzidas por queimadas que atinge o ecossistema é também considerado uma forma de deposição seca. Em climas tropicais, entretanto, a deposição úmida pode contribuir com uma fração significativa da deposição total de Hg. A região Amazônica é um exemplo onde a deposição úmida pode ser um mecanismo relevante na transferência de Hg entre atmosfera e crosta, devido à alta umidade e as chuvas diárias (Lindberg *et al.*, 2007).

A presença de uma forma gasosa no ciclo do Hg maximiza a difusão do elemento (na sua forma metálica ou como dimetilmercúrio) no ecossistema, quando comparado com outros elementos que não apresentam essa característica. Devido a isso, diferenciação da contribuição de diferentes fontes de emissão de Hg para o ambiente se torna uma tarefa complexa (Manson *et al.*, 1994; Munthe *et al.*, 2007).

No ambiente aquático, o Hg transita entre a fase dissolvida na coluna d'água, o material particulado em suspensão (MPS) e o sedimento. Na fase dissolvida, ele apresenta uma grande afinidade e estabilidade com cloretos, podendo também formar complexos com a água e/ou com outros íons, dependendo das condições físico-químicas e disponibilidade de ligantes. A matéria orgânica (carbono orgânico dissolvido e/ou ácidos húmicos) também apresenta alta afinidade com o Hg, formando complexos com o metal e mantendo-o na coluna d'água. Ambientes lacustres com alta produtividade primária favorecem a exposição do Hg à biota, dado a elevada concentração de matéria orgânica na água (Meili *et al.*, 1991).

Maurice-Bourgoin *et al.* (2000) determinaram as concentrações de Hg nas frações dissolvida ( $5,8-8,6 \text{ ng.L}^{-1}$ ) e particulada ( $10-20 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ) no rio Madeira no período de Águas Baixas e verificaram que, comparativamente, o transporte de Hg por esse rio é majoritariamente realizado através da fase particulada.

O Hg se associa à fração particulada através de interações eletrostáticas fracas ou ligações fortes, determinando seu fracionamento na coluna d'água (Lacerda *et al.*, 2004).



A formação dos sedimentos depende da contínua deposição do MPS, o que identifica a estreita relação entre esses dois compartimentos. A deposição do MPS e a ressuspensão dos sedimentos pode ocorrer através de forçantes físicas, químicas ou biológicas, sendo afetada por fatores como pH, temperatura, mudanças no potencial redox e disponibilidade de nutrientes e agentes complexantes. Esses fatores, por sua vez, flutuam sazonalmente, potencializando a dinâmica de Hg no ecossistema (Ullrich *et al.*, 2001).

Por exemplo, no período de Águas Baixas, quando há grande produção primária e simultânea decomposição do material orgânico, há a produção de um perfil clinogrado de oxigênio na coluna d'água, que leva a liberação de Hg pelos sedimentos. Com o aumento do carbono orgânico dissolvido na coluna d'água, a formação de complexos com o Hg é favorecida, aumentando a disponibilidade do mesmo para a biota. Por outro lado, a grande carga de material particulado arrastado para os corpos d'águas através da erosão dos solos no período de Águas Altas altera a distribuição do Hg na coluna d'água, favorecendo sua adsorção ao MPS. Isso ocorre porque os compostos de Hg possuem baixa solubilidade e porque as cargas negativas superficiais do MPS favorecem os processos de adsorção (Ullrich *et al.*, 2001).

A formação de uma zona anóxica próxima ao sedimento, associada com a comunidade microbiana e o carbono orgânico disponível, favorece o processo de metilação do Hg inorgânico, gerando uma espécie orgânica (metilmercúrio ou dimetilmercúrio) altamente tóxica que pode se biomagnificar na cadeia trófica. Guimarães *et al.* (1995) estimaram a taxa de metilação em amostras de sedimento superficial do rio Madeira e seus tributários, encontrando as maiores taxas no reservatório de Samuel e a jusante do mesmo ( $6,9 \times 10^{-1} \% \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  e  $6,6 \times 10^{-1} \% \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente).

Lechler *et al.*, (2000) e Roulet *et al.*, (2000) verificaram maiores concentrações de Hg com aumento da profundidade de perfis sedimentares da região do rio Madeira e do rio Tapajós relacionando o metal com os processos do intemperismo. Silveira *et al.* (2000) observaram que, embora as concentrações de Hg nos sedimentos superficiais no rio sejam baixas, a concentração do metal no MPS é alta, novamente sugerindo a relação do Hg na região com os processos de intemperismo/erosão. Gomes (2006) também verificou um significativo transporte de Hg no MPS no rio Madeira e atribuiu isso às práticas agropecuárias, como queimadas e produção de soja, que aumentam a erosão dos solos. Ainda, Roulet *et al.* (1998) atribuem à erosão/lixiviação os níveis de Hg encontrados no rio Tapajós, próximo à região de Santarém, uma vez que o gradiente do Hg dissolvido na coluna d'água num transecto montante-jusante de áreas de garimpo era inexistente.

Em solos distantes de emissões antrópicas e vulcânicas, os níveis de Hg encontram-se abaixo de 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>. Nesses solos, a totalidade do Hg é encontrada nos primeiros 20cm, majoritariamente sob a forma inorgânica (97-99%), sendo grande parte na forma iônica e menor parte na forma metálica (USEPA, 2001). O padrão de distribuição do Hg em perfis de solo mostra relação com as fontes do metal para o ambiente: quando acumulado na camada orgânica, a fonte é associada com a deposição atmosférica e, quando acumulado na camada mineral, a fonte é associada aos processos do intemperismo e laterização (Lacerda *et al.* 2004).

Assim como nos sedimentos e MPS, a dinâmica do Hg em solos é influenciada pelo conteúdo de matéria orgânica, além da granulometria e composição mineral do solo. O acúmulo de Hg é favorecido em solos argilosos com a presença de óxidos de Fe e Al (Oliveira *et al.*, 2007). Por outro lado, Roulet & Lucotte (1995) encontraram altas concentrações de Hg (comparáveis a regiões próximas às áreas de garimpo) em solos pobres em matéria orgânica, sugerindo mecanismos naturais para o acúmulo de Hg nesses solos.

Os solos da bacia do rio Madeira apresentam concentrações de Hg mais elevadas do que a média mundial (0,1 ppm). Lechler *et al.* (2000) encontraram valores entre 0,245 e 0,439 mg.kg em solos à jusante de Porto Velho. Esse Hg pode alcançar o curso d'água através do escoamento superficial associado ao uso do solo e desmatamento.

### 3. Reservatórios de Hidrelétricas

#### 3.1 Limnologia

Em termos da Limnologia, os reservatórios podem ser entendidos como híbridos entre rios e lagos e podem ser subdivididos de acordo com a influência hidrodinâmica que recebem em cada uma de suas porções (Castilhos & Rodrigues, 2008).

O compartimento fluvial caracteriza a porção mais a montante do reservatório, onde as características hidrodinâmicas e limnológicas do rio que sustenta o alagamento do reservatório são mantidas: porção estreita, rasa, com alta turbidez, baixa produtividade primária e com alta carga de MPS.

O compartimento de transição caracteriza a área intermediária do reservatório, onde o MPS se sedimenta e os nutrientes trazidos pelo rio fomentam uma alta produção primária.

O compartimento lacustre, área mais larga do reservatório e próxima à barragem tem baixa quantidade de MPS e baixa produtividade primária, uma vez que o plâncton e macrófitas aquáticas presentes no compartimento de transição funcionam como uma barreira à passagem de nutrientes.

A estratificação vertical da coluna d'água (térmica, óxica) é mais pronunciada na zona lacustre, mas é transiente. Essa estratificação está intimamente relacionada com a renovação e circulação de águas no reservatório, que depende de procedimentos operacionais, morfologia do reservatório e sazonalidade de inundação dos tributários. A circulação de águas promovida por esses mecanismos, junto à ação dos ventos, tende a manter uma turbulência contínua na área lacustre.

Durante o período de Águas Altas, quando há uma grande entrada de material alóctone no reservatório, pela intensificação dos efeitos de erosão e lixiviação, produzem mudanças nas comunidades planctônicas por aumentar a mistura vertical da coluna d'água e diminuir a penetração de luz. Nesse período, há uma maior representatividade de partículas biológicas no MPS (Junk, 1986).

### 3.2 Influência do Alagamento na dinâmica de Hg

A decomposição da vegetação, previamente existente na área alagada de um reservatório, pode afetar intensamente a dinâmica de Hg entre o sedimento e a coluna d'água. O aumento do carbono orgânico dissolvido na coluna d'água, resultante dessa decomposição, é utilizado como substrato pela comunidade bacteriana presente nos sedimentos, deplecionando o oxigênio e diminuindo o pH dessa região. Nessas condições, a dissociação do Hg associado a ânions com baixo NOX ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) é favorecida assim como a solubilidade do Hg na coluna d'água (Gilmor & Henry, 1991).

O alagamento de reservatórios cujo MPS é formado principalmente por partículas finas (silte+argila), como é o caso dos reservatórios do rio Madeira, tem menos impacto sobre as taxas de assoreamento, uma vez que a grande parte das que partículas finas ficam em suspensão tempo o suficiente para passar por toda a região lacustre do reservatório e serem exportadas à jusante (Forsberg & Kemenes, 2006).

### 3.3 Estudos de Caso

As primeiras usinas hidrelétricas construídas na Amazônia Legal foram a Usina de Paredão (Nome oficial: Coaracy Nunes, 1975) e a Usina de Curuá-Una (Nome oficial: Silvio Braga, 1977). Essas usinas cobriam uma área de menos de 100km<sup>2</sup> e seus impactos econômicos e ambientais eram pequenos. Com a construção da hidrelétrica de Tucuruí (1984), com área de 2.430km<sup>2</sup>, os estudos dos impactos do alagamento de áreas terrestres e represamento de rios tomaram maior força na Amazônia, em diferentes áreas de pesquisa (Eletronorte, 2015).

Estudos a respeito da dinâmica de Hg em reservatórios Amazônicos diferem dos estudos realizados em outros reservatórios do Brasil e fora do país: os solos amazônicos possuem naturalmente altas concentrações de Hg, além do extenso uso do mesmo em atividades de garimpo na região (Roulet *et al.* 2000).

Estudos de longo prazo em reservatórios sem contaminação antrópica de Hg possibilitam verificar a influência da deposição atmosférica contínua sobre os solos e sedimentos da área e as associações do Hg natural com seus possíveis suportes geoquímicos. Por exemplo, Hylander *et al.* (2006) verificaram que houve um aumento nas concentrações de Hg entre o ano de 1999 e 2002 no reservatório de Lago Manso (Mato Grosso/Brasil), tanto no sedimento quanto no solo adjacente. Esse aumento, mesmo que sutil, em uma área sem entradas antrópicas de Hg, identifica a influência a longo prazo da deposição atmosférica. No mesmo reservatório, o Hg apresentou correlações altas com a matéria orgânica ( $r=0,98$ ), em comparação com os oxihidróxidos de Fe, Al e Mn no sedimento, sugerindo que o transporte de Hg do solo adjacente para os sedimentos seja a principal via de entrada do Hg para aquele reservatório (Tabela 1).

Outro aspecto estudado nesse reservatório é a incorporação do Hg pelos peixes. Hylander *et al.* (2006) verificaram um aumento na concentração de Hg nos peixes à jusante do reservatório e indicam esse padrão como reflexo da exportação de mais de 1/3 do Hg presente na coluna d'água à jusante do reservatório (através de partículas inorgânicas, dissolvido na coluna d'água e pelo fitoplâncton). Esse dado salienta a importância dos estudos pós-barragem e a influência dos vertedouros na ressuspensão de sedimentos (Tabela 1).

Os reservatórios do complexo da hidrelétrica de La Grande (Quebec/Canadá), também sem influências antrópicas de Hg, apresentam um padrão muito semelhante na distribuição de Hg nos solos e sedimentos. Louchouart *et al.* (1993) observaram maiores concentrações de Hg na camada superficial dos sedimentos ( $200\text{ng.g}^{-1}$ ), decrescendo com a profundidade ( $60\text{ ng.g}^{-1}$ ). Os valores são altos, comparados com os observados em Lago Manso. É interessante salientar que, nesses dois casos, a principal entrada de Hg para os reservatórios consiste no escoamento superficial dos solos de floresta adjacentes, o que leva a reflexão sobre a influência do desmatamento na desagregação dos solos e, por sua vez, no arraste de partículas ricas em Hg para os corpos d'água. Novamente, a relação com oxihidróxidos de Fe foi baixa, comparativamente com a relação com a matéria orgânica (Tabela 1).

Os balanços de massa de Schetagne *et al.* (2000) estimam que, em média, 78% de Hg é exportado na fase dissolvida, 21% é exportada na fase particulada e 1% pelo

fitoplâncton, em outro reservatório do complexo de La-Grande. Esse particionamento na coluna d'água representa um grande risco de exposição ao Hg pela biota do complexo, dado que na fase dissolvida o Hg é prontamente absorvido. Isso foi observado na comparação da concentração de Hg nos peixes dentro do reservatório e à jusante da barragem, onde as concentrações foram maiores. Os autores identificam a filtragem do Hg dissolvido pelo plâncton e seu posterior consumo pelos peixes como a principal via de entrada de Hg na cadeia íctica (Tabela 1).

Tabela 1 – Concentrações de Hg<sub>Total</sub> encontradas em reservatórios de hidrelétricas

Reservatório	Matrizes	Subdivisão	Concentração de Hg (ng.g <sup>-1</sup> )	Fontes de Contaminação*	Referência	
Lago Manso	Solo	1999	25	Sem contaminação pontual	Hylander <i>et al.</i> (2006)	
	Sedimento	1999	25			
	Solo	2002	35			
	Sedimento	2002	29			
	Dourado	Reservatório	700			
	Pintado	Jusante da barragem	800			
		Reservatório	300			
		Jusante da barragem	500			
Cabonga	Sedimento	Superficial (0-2cm)	150	Sem contaminação pontual	Louchouart <i>et al.</i> (1993)	
La-Grande 2		Fundo (20-22cm)	50			
		Superficial (0-2cm)	200			
		Fundo (20-22cm)	60			
Caniapiscau*	Fração dissolvida (<0.45µm)	Julho	1,43	Sem contaminação pontual	Schetagne <i>et al.</i> (2000)	
		Agosto	1,20			
		Setembro	1,14			
	Outubro	0,97				
	MPS (0.45-0.50 µm)	Julho	0,26			
		Agosto	---			
Setembro		0,44				
		Outubro	0,25			
Ribeirão das Lajes	Sedimento	Montante	138	Levemente impactado por atividades antrópicas	Palermo <i>et al.</i> (2004)	
		Intermediário	144			
		Barragem	153			
	MPS	Montante	202			
		Intermediário	50			
		Barragem	99			
Tucuruí	MPS	Montante (Chuvoso)	221	Atividades de Garimpo (À montante de Serra Pelada)	Malm <i>et al.</i> (2004)	
		Montante (Seca)	810			
		Jusante (Chuvoso)	748			
		Jusante (Seca)	630			
Tucuruí	Solo	Serapilheira	84	Atividades de Garimpo (À montante de Serra Pelada)	Aula <i>et al.</i> (1995)	
		Humus (0-2cm)	71			
		Camada Amarela (2-50cm)	94			
	Sedimento	Camada Vermelha (<50cm)	13			
		Superficial	10-120			
	MPS		59-300			
		<i>Eichhornia crassipes</i>	Raiz			75
			Parte Aérea			30
	<i>Spirus cubensis</i>	Raiz	66			
		Parte Aérea	32			
Samuel	MPS	rio Jamari	599	Atividades de Garimpo na bacia do rio Madeira. Solo com altas concentrações de Hg.	Almeida (2012)	
		Montante	491			
		Intermediário	805			
		Barragem	708			

\*Dados em ng.L<sup>-1</sup>

A hidrodinâmica de um reservatório é outro fator importante na dinâmica de circulação do Hg, principalmente aquele associado ao MPS. Esse aspecto foi estudado no reservatório de Ribeirão das Lajes (Rio de Janeiro/Brasil), ligeiramente impactado por Hg. Palermo *et al.* (2004) mostraram uma clara diferenciação na concentração de Hg ao longo do reservatório (Montante, próximo à entrada do Rio; na porção intermediária, mais aberta do reservatório; e próximo à barragem). Os autores mostram que o MPS é majoritariamente

depositado próximo à barragem, embora isso não implique em diferenças significativas na concentração de Hg no sedimento, sugerindo que a maioria do MPS depositado deve ser grosseiro. Os autores argumentam que as diferenças na concentração de Hg entre montante e barragem se deve a diferenças na composição do MPS, que possui maiores teores de matéria orgânica no ponto a montante, favorecendo a adsorção de Hg, além da gradual deposição do MPS ao longo do reservatório (Tabela 1).

A sazonalidade certamente é um parâmetro fundamental na compreensão da dinâmica de Hg em um reservatório. O aumento das chuvas desencadeia maiores taxas de erosão, maior transporte de partículas, contaminantes e nutrientes. Nesse contexto, a produtividade primária resulta basicamente do balanço entre a quantidade de nutrientes inorgânicos no ambiente e a penetração de luz na coluna d'água, mitigada pela quantidade de partículas em suspensão. Malm *et al.* (2004) estudaram a influência da sazonalidade na concentração de Hg no reservatório de Tucuruí (Pará/Brasil). Esse reservatório recebe contribuições do rio Itacaiúnas, que drena a área de Serra Pelada, a maior área de mineração de ouro na década de 1980. Os autores verificaram que a concentração de Hg a montante do reservatório aumenta na estação seca. Na porção à jusante, a concentração de Hg diminui na estação seca. As maiores concentrações foram encontradas na seca e mais próximas à barragem, identificando a relação do Hg com o tamanho de partícula, que se torna menor e mais homogêneo nessas situações (Tabela 1).

Aula *et al.* (1995), estudando a dinâmica de Hg no mesmo reservatório, encontraram concentrações 2 vezes menores no MPS ( $300\text{ng.g}^{-1}$ ) no ponto mais à jusante do reservatório, no período chuvoso. A diferença de 9 anos entre esses estudos pode sugerir mudanças na quantidade e qualidade do MPS que circula dentro do reservatório. Aula *et al.* (1995) também observaram dois padrões indicando influência antrópica na contaminação de Hg no reservatório: uma diminuição da concentração de Hg com aumento da profundidade em perfis sedimentares e maiores concentrações dentro do reservatório, comparativamente aos solos adjacentes. Foram observadas boas correlações com a matéria orgânica, tanto no MPS ( $r=0,78$ ) e sedimento ( $r=0,89$ ), sugerindo que este é um parâmetro importante no transporte e acúmulo nesse reservatório. Todas as macrófitas estudadas apresentaram maiores concentrações de Hg em suas raízes, e os autores argumentam que isso estaria relacionado com a complexação do metal com grupos sulfidrilas de proteínas ancoradas nas raízes (Tabela 1).

O Reservatório de Samuel (Rondônia/Brasil) também foi estudado sob os aspectos hidrodinâmicos e sazonais. O reservatório é localizado na bacia do rio Madeira, área histórica e intensamente explorada pelo garimpo de ouro. Almeida (2012) observou que

uma diminuição da concentração de MPS levava a um aumento na concentração de Hg associada a essa matriz. Além disso, foi observado também que a concentração de MPS decrescia em direção à barragem, sugerindo uma gradual deposição de partículas mais grosseiras. A variação sazonal influenciou a concentração de Hg no MPS, seguindo um padrão geral: Enchente < Águas Altas < Vazante ≤ Águas Baixas, sugerindo que há diluição das concentrações de Hg no período em que há maior intensidade de chuvas, dado o grande arraste de partículas do solo para o corpo d'água (Tabela 1).

#### 4. Isótopos Estáveis

Os isótopos estáveis são utilizados amplamente como ferramentas na área da Ecologia na identificação de fontes, inferência de processos e no aprimoramento de modelos derivados de outros dados. Quimicamente, isótopos são átomos com o mesmo número de prótons, mas com diferente número de nêutrons. Os isótopos estáveis recebem esse nome por serem energeticamente estáveis e, por tanto, não decaem. Os isótopos utilizados em estudos ecológicos são geralmente de elementos leves, pela abundância desses elementos em organismos vivos e porque a adição de um único nêutron nesses elementos representa um grande aumento de massa para eles. Esse ganho em massa favorece a diferenciação isotópica por mecanismos químicos, físicos e biológicos, além de permitir maior resolução analítica (Sulzman, 2007; Martinelli *et al.*, 2009).

O número de elétrons na eletrosfera de um átomo controla sua reatividade e, portanto, o comportamento químico de dois isótopos é qualitativamente o mesmo. Entretanto, como a massa atômica determina a energia de vibração do núcleo, diferenças nessa massa levam a diferenças na velocidade de reação e na força de ligação feita por dois isótopos, o que faz com que eles sejam quantitativamente diferentes. Partindo do princípio que a energia cinética de um elemento é constante, quando os parâmetros ambientais são fixos, o isótopo com maior massa terá menor velocidade, quando comparado ao isótopo mais leve. Conseqüentemente, o isótopo mais pesado vibra mais lentamente e, por isso, forma ligações mais estáveis e fortes. Essas diferenças levam a fracionamentos: diferenças isotópicas entre a fonte e produto oriundo de determinado composto que passa por uma reação química, geralmente fazendo com que o produto tenha maior quantidade do isótopo leve (forma ligações mais rapidamente) em detrimento do isótopo pesado (forma ligações mais vagorosamente) (Sulzman, 2007; Martinelli *et al.*, 2009).

A utilização dos isótopos estáveis em ambientes aquáticos propicia a visualização de processos que não podem ser observados diretamente e, além disso, consegue-se

discernir entre as diversas fontes potenciais de nutrientes e matéria orgânica, mesmo em ambientes com alto grau de complexidade espacial (Finlay & Kendall, 2007; Martinelli *et al.*, 2009).

Existem 5 principais fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático: duas fontes alóctones (detrito de plantas terrestres e solos); duas fontes autóctones (macrófitas aquáticas e algas) e bactérias heterotróficas e fungos, que dependem da mistura das fontes citadas anteriormente. A variação no  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , além da razão atômica (C:N)<sub>a</sub> dessas fontes mostram sobreposição no que tange a literatura global (Tabela 2).

Tabela 2 - Variação da assinatura isotópica e elementar das 5 principais fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático (Finlay & Kendall, 2007).

Fonte de Matéria Orgânica	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	(C:N) <sub>a</sub>
<b>Bactéria Heterotrófica</b>	Semelhante ao substrato	-15 à +20	4 à 8
<b>Autótrofos de água doce</b>			
Perifiton	-35 à -18		5 à 8
Fitoplâncton	-32 à -23	-15 à +20	5 à 12
Macrófitas	-27 à -20		10 à >50
<b>Matéria Orgânica do solo</b>			
C3	-32 à -22		
C4	-16 à -9	0 à +5	8 à >25
<b>Plantas Terrestres</b>			
C3	-32 à -22		
C4	-16 à -9	-3 à +7	15 à >50

Entretanto, essas sobreposições diminuem quando a área de estudo é mais restrita, mostrando resolução suficiente para a discriminação entre fontes. A Tabela 3 identifica a variação isotópica e elementar para o ambiente Amazônico (Kim *et al.*, 2012).

Tabela 3 - Variação da assinatura isotópica e elementar das 4 principais fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático amazônico (Kim *et al.*, 2012).

Fonte de Matéria Orgânica	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	(C:N) <sub>a</sub>
<b>Autótrofos de água doce</b>		
Perifiton/Fitoplâncton	-34 à -28	4 à 10
<b>Matéria Orgânica do solo</b>		
C3	-30 à -15	9 à 28
C4	-16 à -12	18 à 85
<b>Plantas Terrestres</b>		
C3	-35 à -27	13 à 330
C4	-16 à -9	14 à 48

Nesse tipo de ambiente mais restrito, onde há menores sobreposições entre assinaturas isotópicas e elementares das fontes de matéria orgânica, a assinatura isotópica de uma matriz ambiental pode ser conjugada com a concentração de um contaminante de interesse e identificar, não somente a fonte da matéria orgânica da matriz em questão, mas também do contaminante.



**Título:**

Spatial-temporal dynamics and sources of Hg<sub>Total</sub> in a reservoir in the  
Western Amazon, Brazil

<sup>1</sup>Darcy Ribeiro State University of Northern Rio de Janeiro (Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro), Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil

<sup>2</sup>Federal University of Rondônia (Universidade Federal de Rondônia), Porto Velho, RO, Brazil

<sup>3</sup>Federal University of Rio de Janeiro (Universidade Federal do Rio de Janeiro), Rio de Janeiro, RJ, Brazil

\*inacio@uenf.br; +55 (22) 99767-0315

## Abstract

Damming rivers for the construction of hydroelectric reservoirs results in a series of impacts on the biogeochemical Hg cycle. Modifying the hydrodynamics of a natural watercourse can result in the formation of Hg deposits that are carried by the water column and represent an exposure risk for biota. The objective of this study was to evaluate the influences of seasonality on the dispersion of Hg<sub>Total</sub> in the HPP-Samuel reservoir (Porto Velho/Brazil). Sampling campaigns were performed over 16 months during 3 of the characteristic limnological periods of the region: low water (Oct/2011), ebbing (May/2012) and high water (Feb/2013). Sedimentary profiles, suspended particulate matter (SPM) and aquatic macrophytes (*Eichhornia crassipes* and *Oryza spp.*) were collected, and their Hg concentrations and isotopic and elemental signatures of C and N were determined. The results showed that the drainage basin significantly influenced the SPM compositions during all periods, with a small autochthonous influence from the reservoir during low water. The points located inside the reservoir had the highest SPM Hg concentrations during the high water period, suggesting that the hydrodynamics of this environment favored the suspension of fine SPM, which has a higher Hg adsorption capacity in suspension. The Hg concentration in the sedimentary profiles was 10 times lower than that in the SPM, which indicated that large particles with low Hg concentrations must be deposited to form the bottom sediment. The dissolved organic matter in the water column appeared to increase the affinity of SPM to Hg within the reservoir. The aquatic macrophytes had higher Hg concentrations in their roots than in their leaves and appeared to contribute to the formation of SPM during the low water period. In this environment, Hg transport mainly depends on the drainage basin of the Jamari River, which is the primary entry source for Hg in the environment through the SPM. A small amount of Hg is retained in the reservoir, but most of the Hg is exported downstream of the dam and is potentially incorporated into biota.

Keywords: mercury geochemistry, reservoir, pollution, suspended particulate matter, sediment, macrophyte

## 1. Introduction

Damming rivers to construct hydroelectric reservoirs results in a series of impacts on the biogeochemical Hg cycle. Increasing the flooded area maximizes the direct inputs of Hg into the environment through wet and dry atmospheric deposition. In addition, flooding the reservoir area remobilizes the Hg adsorbed to soil particles, and the lentic hydrodynamics of the reservoir favors the deposition of Hg on the bottom sediment. Increasing organic matter concentrations favor Hg circulation through the formation of complexes in the water column (Forsberg and Kemenes 2006).

The erosion of Amazonian soils rich in Hg associated with Fe and Al oxides-hydroxides may represent one of the main sources of suspended particulate matter (SPM) in the aquatic environment. The effects of the hydrodynamics on the banks of the reservoir supplement the effects of rain in the region, intensify the erosion process and contribute to Hg contamination in this environment (Forsberg et al. 1999; Lechler et al. 2000; Roulet et al. 2000; Siqueira and Azevedo 2012).

Studies regarding the Hg dynamics in hydroelectric lakes along the Madeira River showed alterations in Hg cycling and indicated that Hg biomagnification was occurring in the ichthyic trophic chain and significant levels in the water and plankton, which demonstrated the availability and dispersion of Hg in these

areas (Kasper et al. 2012; Feranside 2014). Understanding Hg circulation within these environments is important for identifying risky situations and adopting preventive measures.

The objective of this study was to evaluate the influences of seasonality on the dispersion of Hg<sub>Total</sub> in the Hydroelectric Power Plant (HPP)-Samuel Reservoir. Higher Hg concentrations were expected to occur during the high water period because this period is associated with intensified erosion processes that drag particles containing contaminants from the soil to the reservoir.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Study Area

This study was performed in the HPP-Samuel Reservoir (08°45'S, 63°26'W), which is located in the city of Porto Velho, Rondonia, Brazil. The HPP-Samuel Reservoir has a surface area of 580 Km<sup>2</sup> during high water and 140 Km<sup>2</sup> during low water. This reservoir was constructed in 1988 by damming the Jamari River, which is a tributary of the Madeira River, and it is influenced by water draining from adjacent forest rivers (*Igarape*) (Santos 1995; SEDAM 2002).

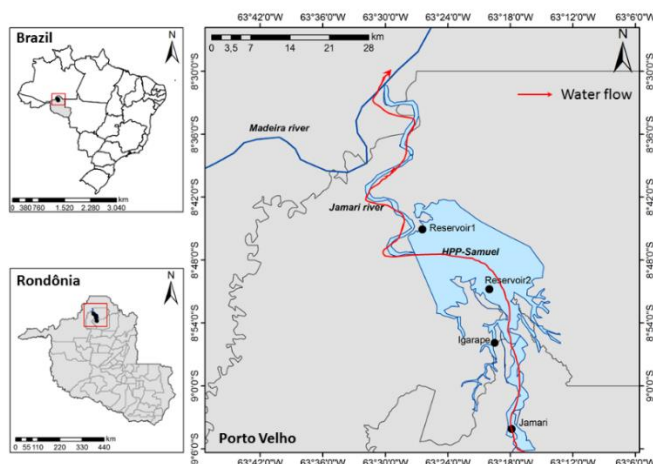
Sampling campaigns were performed over 16 months and included 3 of the characteristic limnological periods of the region: low water (Oct/2011), ebbing (May/2012) and high water (Feb/2013). These sampling

**Table 1** – Characteristics of the sampling points

Point label		Reservoir1	Reservoir2	Igarape	Jamari
Distance from the dam (Km)		1.5	16.5	26.5	41.5
Distance from the shore (Km)		0.5	12	-----	-----
Maximum depth (m)		28	22	17	12
pH*		6.3 - 6.9	6.2 - 6.8	6.0 - 6.5	6.4 - 6.5
Electrical Conductivity* ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )		21.0 - 21.9	20.3 - 26.0	14.0 - 25.6	23.0 - 31.0
Temperature* ( $^{\circ}\text{C}$ )		30.0 - 31.2	29.3 - 31.4	29.3 - 32.0	30.1 - 33.0
Georeference (UTM)	Longitude	451495.72 m E	463316.71 m E	464255.73 m E	467237.79 m E
	Latitude	9032633.96 m S	9022127.97 m S	9012692.61 m S	8997537.74 m S
Observations		Reservoir area closest to dam and margins	Reservoir most wide area. It drains waters from Japiin and São Marcos Igarapes.	Mouth of São Marcos Igarape. Farm properties around.	Under the Jamari river bridge (BR-364); cattle breeding around.

\*Intervals corresponding to all of the sampling periods.

periods encompassed the dry season, the end of the rainy season and the rainy season, respectively (Supplementary material, Fig.1). Samples were collected at 4 points in the HPP-Samuel Reservoir (Fig. 1) along transect from the Jamari River to the dam of the reservoir. All of the points were georeferenced using a GPS receptor (Trimble GeoExplorer XT 500) (Table 1).

**Fig. 1** – Positioning of the sampling stations in the HPP-Samuel Reservoir.

## 2.2 Sampling

Water samples were collected at a depth of  $\pm 0.3$  m and passed through a  $63\mu\text{m}$  sieve before immediately storing in 2 L polyethylene flasks that were previously rinsed. These samples were protected from light and processed in the laboratory. The sedimentary profiles and macrophytes (*Oryza spp.* and *Eichhornia crassipes*) samples were only acquired during the second and third year of sampling (May/2012 and Feb/2013). All samples were stored in the refrigerator after triage until the analytical procedures were performed.

## 2.3 Sample preparation

The water samples were processed in a GF/F filter vacuum ( $0.7\mu\text{m}$  porosity), and the SPM mass per filtered volume in  $\text{mg.L}^{-1}$  was obtained.

The sedimentary profiles were sectioned every 2 cm, and the fraction less than  $63\mu\text{m}$  was separated by applying ultra-pure water (Milli-Q, Millipore).

The macrophytes were dismembered at the root and leaves and washed with deionized water to remove any coarse materials. Later, the samples were dried by lyophilization and homogenized using a mortar and pestle.

## 2.4 Solubilization of samples

Dry aliquots of 0.3 g SPM and 0.5 g sediment were solubilized in 8 mL Aqua Regia (3 HCl 37%: 1 HNO<sub>3</sub> 65%), and 0.2 g aliquots of the roots and leaves from the macrophytes were solubilized in 4 mL of ultrapure water + 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%+ 6 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 97%:HNO<sub>3</sub> 65%(1:1) (adapted from Bastos et al. 1998).

All of the extracts were processed in a Mars Xpress Microwave (CEM), for 25 minutes (10 min, until reaching 95°C, and 15 min, at a constant temperature of 95°C and 1600 W power, adapted from Santos et al., 2005). The final extract was filtered through a Whatman 40 filter paper and brought to a volume of 50 mL with ultrapure water in a volumetric flask.

## 2.5 Determination of Hg<sub>Total</sub>

The Hg<sub>Total</sub> concentration was determined by using an Hg Analyzer (Quick Trace M-7500 from CETAC; adapted from Bastos et al. 1998). The recovery of Hg in the sediment samples (NIST 2702) was 93%, and the recovery in plant samples (NIST 1515) was 90%. The limit of detection for Hg in the sediments, soils and SPM was  $0.4\text{ ng.g}^{-1}$ , and the limit of detection for Hg in the plant samples was  $1\text{ ng.g}^{-1}$ . The results are shown in  $\text{ng.g}^{-1}$  of dried weight (DW). An approximate conversion to volumetric basis ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) was made using Hg concentration ( $\text{ng.g}^{-1}$ , in SPM) and SPM concentration ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

## 2.6 Determination of $Fe_{Total}$

Determining the total Fe for the sediment and SPM was based on the methodology described by Pozebon et al. (2005). This determination was performed by using ICP-AES (Varian-Liberty Series II), with a limit of detection for Fe of  $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . The exactness was calculated by using certified standards (NIST 2702 and NIST 1646a) and remained above 93%, and the analytical coefficient of variation among repetitions was less than 10%.

## 2.7 Elemental and Isotopic Composition

The elemental compositions of carbon and nitrogen were determined from a mass of approximately 1.0 mg of SPM and plant material in an Sn capsule. For the sediment and soil samples, approximately 10 mg were weighed. The carbon and nitrogen concentrations were determined by using an Elemental Flash 2000 Analyzer (Organic elemental analyzer - ThermoScientific) with limits of detection for C and N of 0.05% and 0.02%, respectively.

The isotopic determination of carbon (isotopic ratio  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) was determined using an isotopic mass spectrometer (Thermo Finnigan Delta V Advantage) with a precision of 0.1‰. The results were expressed relative to the Pee Dee carbonate formation (Belemnite). The level of analytical reproducibility for the same samples was at least 95% (Meyers 1994; Cloern et al. 2002; Kennedy et al. 2005).

## 2.8 Dissolved Organic Carbon and Nitrogen

A 50 mL aliquot of water filtered in GF/F (0.7  $\mu\text{m}$  porosity) was stored in amber glass flasks containing 5% (v/v) of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  10% to determine the dissolved organic carbon and nitrogen contents by using a total organic carbon analyzer (Shimadzu, TOC-V CPH).

## 3. Results

### 3.1 $Hg_{Total}$ concentrations in the sampled matrices

#### 3.1.1 Suspended Particulate Matter

The  $Hg_{Total}$  concentration varied between 119 and  $636 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . The highest values occurred during the high water period within the lake and the lowest values were observed along the Jamari River during the ebbing period. The high water period showed a gradual increase between the points (Jamari>Igarape>Reservoir1>Reservoir2). The  $Hg_{Total}$  data from the low water period were similar between the points. Reservoir2 showed a gradual increase as follows: low water>ebbing water>high water (Fig. 2).

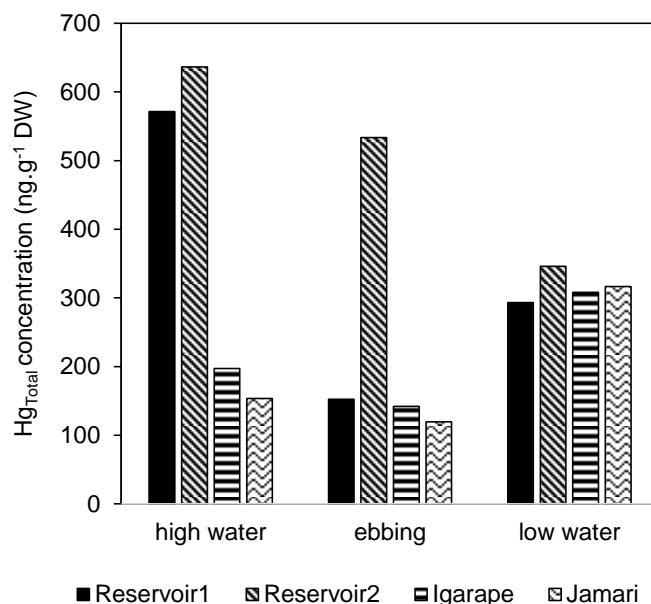


Fig. 2 –  $Hg_{Total}$  concentration in the SPM

#### 3.1.2 Sediment Profiles

The  $Hg_{Total}$  concentration in the sedimentary profile samples varied between  $7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $85 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Reservoir2 and the Jamari showed similar  $Hg_{Total}$  concentrations between the upper and lower portions of the profile. Reservoir1 showed a concentration that was approximately 2 times lower in the lower portion of the profile than in the upper portion. The Igarape showed a concentration that was approximately 1.3 times higher in the lower portion of the profile than in the upper portion (Fig. 3).

The following decreasing trend was observed in the  $Hg$  concentrations in the upper portion of the sedimentary profiles: Igarape>Reservoir1>Jamari>Reservoir2.

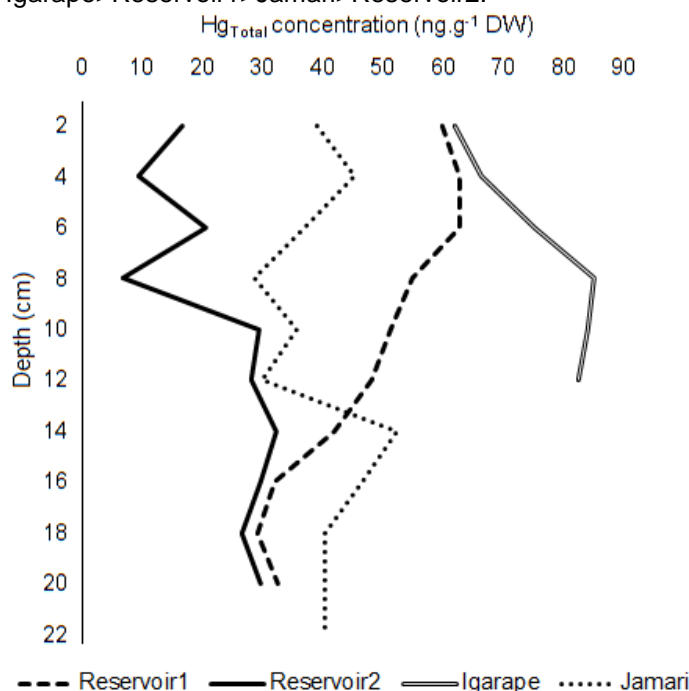
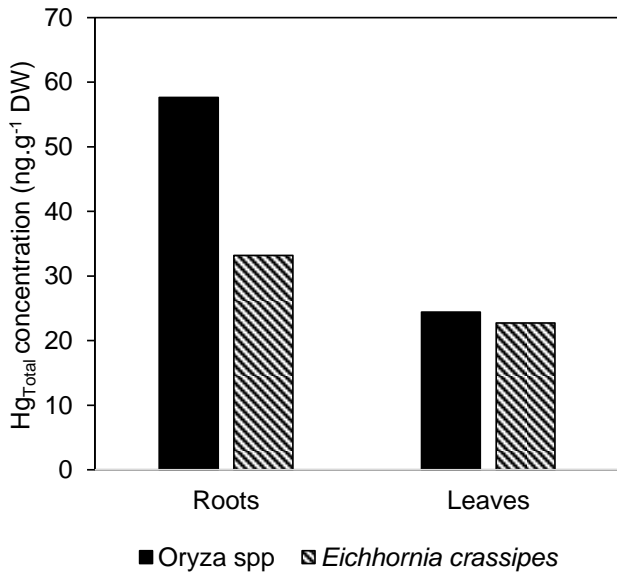


Fig. 3 –  $Hg_{Total}$  concentration determined in the sedimentary profiles collected on the sampling points stations during ebbing (May/2012).

### 3.1.3 Aquatic Macrophytes

The  $Hg_{Total}$  concentration determined in the tissues of the macrophytes varied between  $12 \text{ ng.g}^{-1}$  and  $58 \text{ ng.g}^{-1}$ . The highest  $Hg_{Total}$  concentrations were observed in the roots of the macrophytes (*Oryza spp*:  $37 \text{ ng.g}^{-1}$ ; *E. crassipes*:  $58 \text{ ng.g}^{-1}$ ). The Root:Leaf ratios for the  $Hg_{Total}$  concentrations in the macrophytes were 2.4 and 1.5 for *Oryza spp.* and *E. crassipes*, respectively (Fig. 4).

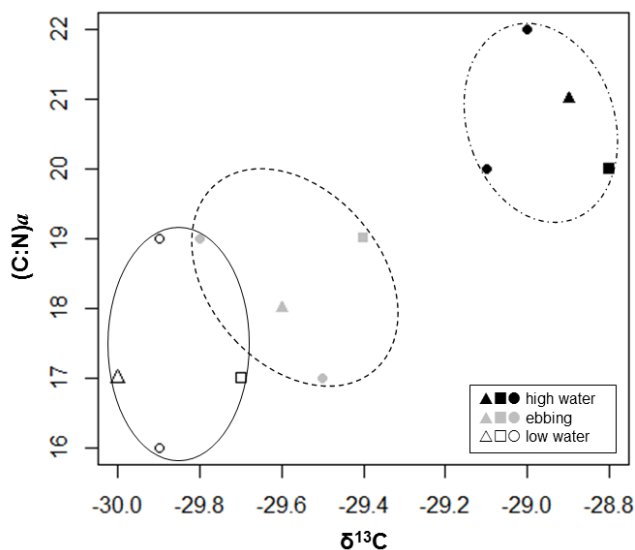


**Fig. 4** –  $Hg_{Total}$  concentration in the different tissues of macrophytes during the ebbing period (May/2012).

### 3.2 Isotopic and Elemental Composition

#### 3.2.1 Suspended Particulate Matter

The (C:N)<sub>a</sub> ratio and the  $\delta^{13}C$  varied between 16 and 22 and between  $-30\text{‰}$  and  $-28.8\text{‰}$ , respectively. The lowest values for the (C:N)<sub>a</sub> ratio and  $\delta^{13}C$  were observed during low water, and the highest values were observed during high water. During ebbing, intermediate values were observed between the two periods for these two variables, which were partially grouped with those that occurred during low water. Generally, the data were grouped according to the limnological period and independent of their sampling location (Fig. 5).

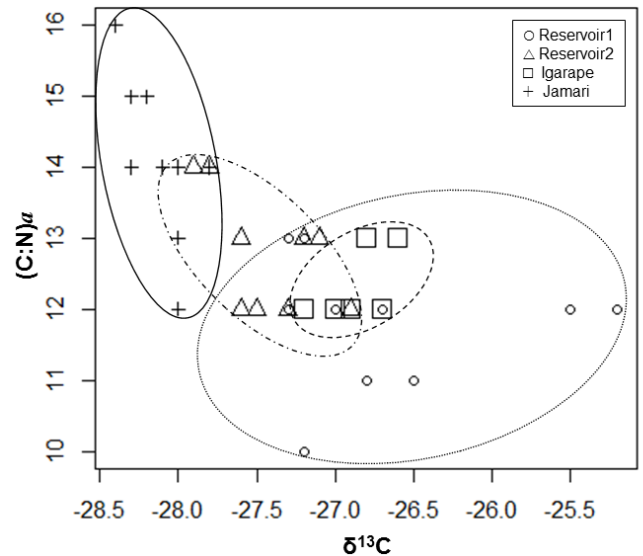


**Fig. 5** – Isotopic ( $\delta^{13}C$ ) and elemental (C:N)<sub>a</sub> variations in the SPM. The circles represent the samples from the lake,

the squares represent the samples from the igarape and the triangles represent the samples from the river.

#### 3.2.2 Sedimentary profiles

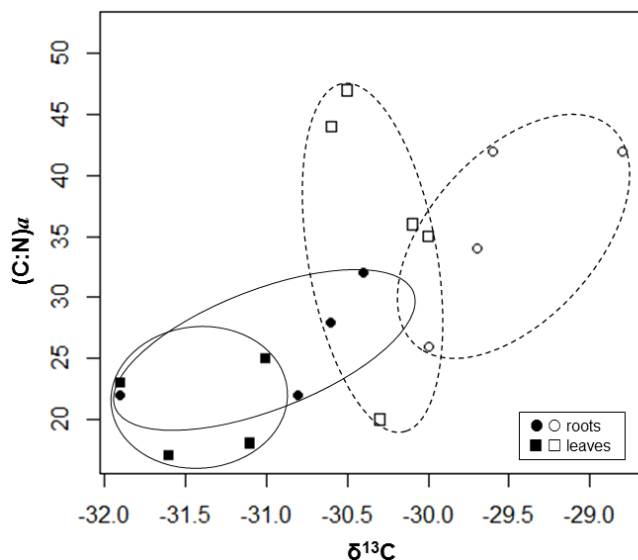
The (C:N)<sub>a</sub> ratio and the  $\delta^{13}C$  varied between 10 and 16 and between  $-28.4\text{‰}$  and  $-25.2\text{‰}$ , respectively. The isotopic and elemental signatures of the end points of the transect traced in this study (Reservoir1 and Jamari) were grouped separately. The signature of the Igarape was completely grouped within the interval of variation of Reservoir1. Reservoir2 showed an intermediate signature between Reservoir1 and Jamari. The  $\delta^{13}C$  of Jamari was similar to the SPM during the high water period. However, the (C:N)<sub>a</sub> ratio was lower in the sediment (Fig. 6).



**Fig. 6** – Isotopic ( $\delta^{13}C$ ) and elemental (C:N)<sub>a</sub> variation in the sedimentary profiles during ebbing (May/2012).

#### 3.2.3 Aquatic Macrophytes

The (C:N)<sub>a</sub> ratio and  $\delta^{13}C$  varied between 17 and 32 and between  $-31.9\text{‰}$  and  $-30.4\text{‰}$ , respectively, for *Eichhornia crassipes*. The primary tissues of *Eichhornia crassipes* showed distinct isotopic and elemental signatures, with higher (C:N)<sub>a</sub> ratios in the roots than in the leaves. The  $\delta^{13}C$  of the root showed values that were similar to those observed in the SPM during low water but with a higher (C:N)<sub>a</sub> ratio. Generally, data are grouped according to the organ of the macrophyte (Fig. 7).



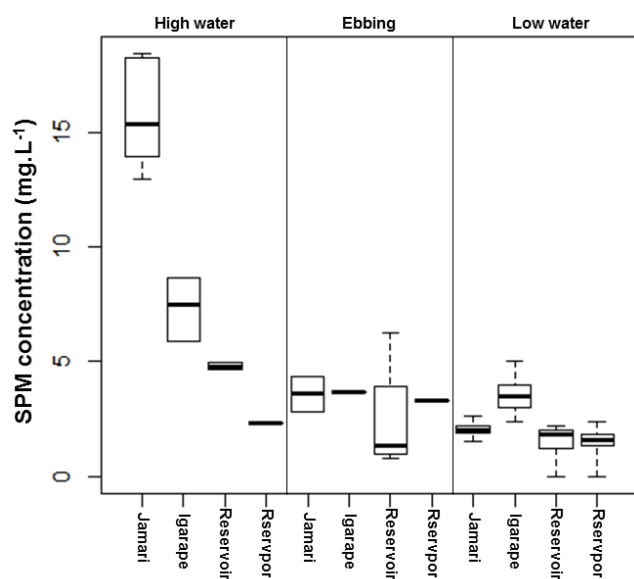
**Fig. 7** – Isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and elemental (C:N)<sub>a</sub> variations in the tissues of *E. crassipes* (filled in symbols, continuous line) and *Oryza spp.* (open symbols, dashed line) during ebbing (May/2012) and high water (Feb/2013).

The (C:N)<sub>a</sub> ratio and the  $\delta^{13}\text{C}$  varied between 20 and 47 and between -30.6‰ and -28.8‰, respectively, for *Oryza spp.* The (C:N)<sub>a</sub> ratios were similar in the roots and leaves, with a narrower interval for the roots. The roots showed the greatest variation in  $\delta^{13}\text{C}$ , with an interval that was similar to that observed for the SPM during low water/ebbing periods. This macrophyte showed slightly greater  $\delta^{13}\text{C}$  values than *E. crassipes* and slightly higher (C:N)<sub>a</sub> ratios. In general, the data were grouped according to the macrophyte organ (Fig. 7).

#### 4. Discussion

##### 4.1 Dynamics of $\text{Hg}_{\text{Total}}$ in the HPP-Samuel reservoir

The gradual increase in the Hg concentration closer to the dam in the high water period (Fig. 2) was inversely proportional ( $r=-0.81$ ,  $p=0.18$ ) to the SPM concentration during this period (Fig. 8).



**Fig. 8** – SPM concentration in the water column.

From a hydraulic viewpoint, the progressive increase in the area of the Jamari in the direction of the reservoir or the decrease of its flow rate results in a decrease in the competence (maximum particle size transported) and capacity (maximum quantity of particles transported) of the river, due to a decrease in water turbulence. Consequently, the coarse SPM with low Hg adsorption area is no longer transported horizontally while the fine SPM with higher associated Hg concentrations continues to be transported (Christofolletti 1981).

Other authors (Nogueira et al. 1999; Cavenaghi 2003; Cabral et al. 2009) have identified the same distribution pattern for SPM in hydroelectric reservoirs, which suggests progressive sedimentation of the coarsest particles, downstream of the Jamari.

The Hg associated with SPM in the reservoir has two destinations: The Hg can be (1) deposited and immobilized in the sediments or (2) exported downstream of the dam.

The Hg concentrations in the sedimentary profiles were 10 times lower than those of the SPM, suggesting that the hydrodynamic differences between the Jamari and the reservoir area result in the spatial different sedimentation of the coarsest particles, which are poor in Hg, while the fine particles remain in suspension (Figs. 2 and 3).

While studying the HPP-Samuel reservoir, Malm (2008) observed that the Hg concentration in the SPM upstream ( $554 \text{ ng.g}^{-1} \pm 198$ ) and downstream ( $667 \text{ ng.g}^{-1}$ ) of the dam during the high water period were similar, which supports this hypothesis. Additionally, while studying the Jamari, Reuther (1994) observed that the Hg concentrations in the SPM varied minimally over its course ( $105 \text{ ng.g}^{-1} \pm 35$ ) during low water. It suggest that the river flow rate is capable of carrying a heterogeneous SPM and that the reservoir would acted as a hydrodynamic barrier for the differentiation of this SPM between deep and surface waters even during the dry period.

Reservoir1 had an Hg concentration that was approximately 2 times lower in the lower portion of the profile relative to the upper portion, which suggest that this is the area with the greatest deposition of fine SPM in the reservoir. In fact, this area has the greatest fraction of coarse material in sediment composition among the points (9% of fine sand + very fine sand; Supplementary material, Fig.2); the other points was characterized in a combination of silt+clay+colloid, reinforcing this hypothesis (data not showed). By contrast, Igarape had an Hg concentration that was 1.3 times higher in the lower portion, which suggested Hg post-depositional migration or bedrock influence.

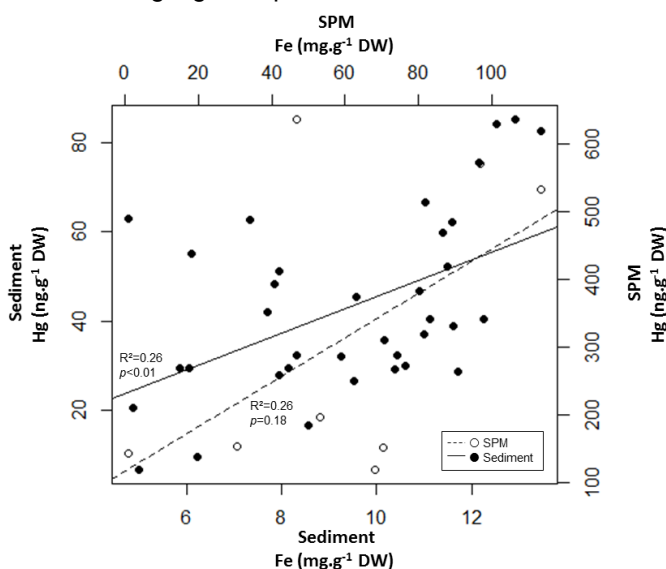
Observing the more wide portion of the reservoir (Fig. 2 and 8, Reservoi2), a direct relationship was identified between the SPM concentration and the associated Hg concentration in the following direction: low water < ebbing < high water ( $r=0.69$ ,  $p=0.52$ ).

In addition, Mortatti et al. (1992) observed a gradual increase in the SPM load that was carried by the

Jamari River among the low water (2.75 mg.L<sup>-1</sup>), ebbing (11 mg.L<sup>-1</sup>) and high water periods (36 mg.L<sup>-1</sup>). According to Christofoletti (1981), this increasing resulted from the intensifying effects of rains on the disintegration of soil particles and riverbanks and the resuspension of sediments. These changes resulted from the higher water flow rate and turbulence, which increased the competence and capacity of the river. The elevated concentrations of Fe and Al oxides and hydroxides in these soils result in the accumulation of Hg, which can be transported in water during the rainy season (Roulet et al. 2000).

This point of the reservoir (Reservoir2) is also influenced by the water in the Japiin and São Marcos *Igarapes*, which have lentic hydrodynamics and an elevated dissolved organic matter concentrations. Because an organic matter increase of 1% results in a specific surface area increase of 7 m<sup>2</sup> in SPM (Kiehl 1997), these *Igarapes* contribute to increasing Hg concentration in the reservoir, mainly during high water (Fig. 2).

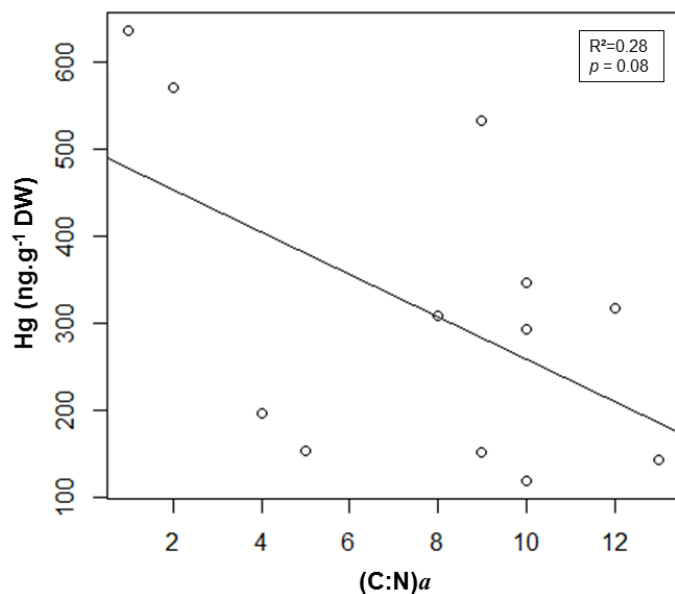
One of the geochemical supports for Hg transport in aquatic systems is Fe oxides and hydroxides, which have a large surface area and affinity for Hg (Schwertmann and Cornell 2003) and can be used as tracers of soil influence. The regression between the Fe<sub>Total</sub> (Supplementary material, Fig. 3 e 4) and Hg<sub>Total</sub> concentrations in the SPM and sediment indicate the participation of Fe in its transport (Fig. 9). The difference in the angular coefficient of the lines suggests a slightly higher affinity of Hg to Fe in the SPM compared with the sediment. Using a simple explanation of the model (R<sup>2</sup>=0.26, for both matrices), it is clear that other variables, such as dissolved organic matter in the water column, may be influencing Hg transport in this environment.



**Fig. 9** – Regression between Fe and Hg in the sediment (n=37) and SPM (n=8).

The higher affinity of Hg to the SPM compared with the sediment (Fig. 9) may result from the interactions between the dissolved organic matter and the SPM. The increase in the Hg concentration in the SPM with a decrease in the (C:N)<sub>a</sub> ratio in the water column suggests

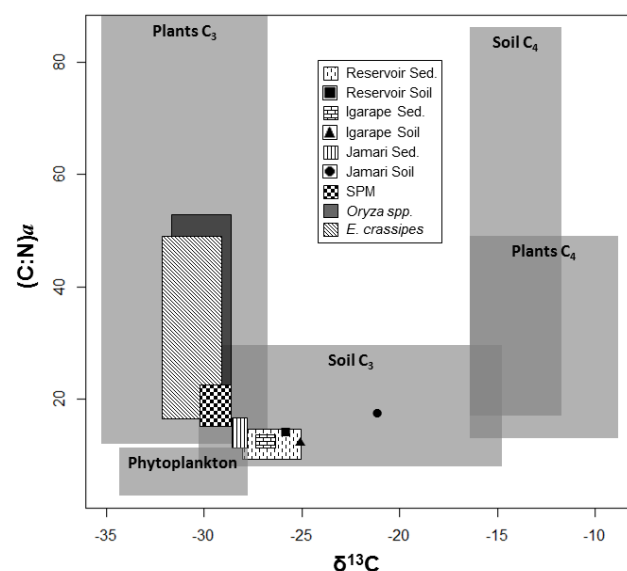
that higher quality organic matter may favor the adsorption of Hg onto SPM. Once the organic matter is associated with SPM, it increases the fractions of negative surface charges due to the presence of anionic functional groups, which provide additional sites for Hg adsorption (Fig. 10) (Schuster 1991; Gu et al. 1994; Backstrom et al. 2003).



**Fig. 10** – Regression between the (C:N)<sub>a</sub> ratio (in the water column) and Hg (in the SPM). N=12.

#### 4.2 Hg sources for the HPP-Samuel reservoir

The (C:N)<sub>a</sub> ratio and δ<sup>13</sup>C were used as tracers of the origins of organic matter. Fig. 11 shows the limits of the primary sources of organic matter for the aquatic environment based previous studies conducted in the Amazon basin (Hedges et al. 1986; Meyers 1994; Martinelli et al. 2003, adapted from Kim et al. 2012) and the isotopic and elemental variations found in this study.



**Fig. 11** – Isotopic and elemental signature in the Amazon region (in light gray with no borders, adapted from Kim et al., 2012) and the isotopic and elemental signature determined in the matrices of this study in the HPP-Samuel.

The superposition of the isotopic and elemental variations of the sedimentary profile of the Igarape with

The variation of the  $\delta^{13}\text{C}$  in the SPM (Fig. 5) comprises an interval between the isotopic signature of the phytoplankton and the plants with a  $\text{C}_3$  metabolic pathway. However, the (C:N)<sub>a</sub> ratio is characteristic of plants with  $\text{C}_3$  metabolism and of the soils in which these plants are present. The composition of the SPM is determined by the relative contributions of the disintegrated materials from the soils, leached organic matter and autochthonous production. Thus, the elemental and isotopic composition can be described as the seasonal variations of the relative contributions of each of these sources to the composition of the SPM. Therefore, these data suggest relatively major contributions of the phytoplankton and autochthonous organic matter (low (C:N)<sub>a</sub> ratio and lighter  $\delta^{13}\text{C}$ ) during the low water period. The allochthonous organic matter more degraded (high (C:N)<sub>a</sub> ratio and heavier  $\delta^{13}\text{C}$ ) carried by the Jamari, contributes more to the SPM composition during high water.

The isotopic and elemental signatures of the sedimentary profiles collected from the Jamari (Fig. 6) are similar to those of the SPM during high water, which supports the hypothesis that these materials carried by the Jamari contribute to the formation of particulates during this period. The lower (C:N)<sub>a</sub> ratio observed in the sedimentary profile when compared with the SPM can be justified by the presence of microbial communities in the sediments ( $10^8$  to  $10^9$  cel.g<sup>-1</sup> DW, Carvalho and Paranhos, 2010).

The sedimentary profile signature of the point further downstream (Reservoir1) has a heavier  $\delta^{13}\text{C}$  and a lower (C:N)<sub>a</sub> ratio than the SPM during the low water period. The heavier  $\delta^{13}\text{C}$  indicates that a coarse material, resulted from erosive processes, have a greater representation in the sediment composition, while the lower (C:N)<sub>a</sub> ratio indicates higher influence from the autochthonous organic matter during the formation of the SPM. This organic matter is most likely used in the water column (decomposed, absorbed, consumed) because of its higher (C:N)<sub>a</sub> ratio compared with the sediments.

Reservoir1 shows the similarities among these environments. By contrast, the amplitude of the variation of Reservoir2 covers the areas of Jamari and Reservoir1, which indicates that this point has intermediate characteristics between the two environments, as expected based on its geographical location.

In general, the macrophytes had higher (C:N)<sub>a</sub> ratios, higher amplitudes, higher averages and smaller  $\delta^{13}\text{C}$  values than the SPM and sediment profiles. The roots of both macrophytes covered portions of the intervals of variation of  $\delta^{13}\text{C}$  in the SPM during the low water period, which suggested a contribution to the composition of the SPM during this period (Fig. 7).

#### 4.3 Hg impacts on the biota and associated risks

The ratios of the Root:Leaf Hg concentration were 2.4 (*Oryza sp.*) and 1.5 (*E. crassipes*). The higher Hg concentration in the roots suggested the formation of stable complexes with sulfhydryl protein groups that are anchored to the macrophyte root cells and prevent the effective absorption and translocation of Hg to the xylem vessels (Berlin et al. 2007). This strategy is used to minimize damage to the photosynthetic apparatus present in the leaves. In addition, the broad contact surface of the roots contribute to the adsorption of Hg through non-specific electrostatic interactions (Tangahu et al. 2011). The lower Root:Leaf ratio in the *E. crassipes* plants potentially resulted from the liberation of Hg in the aerial portion in the form of water vapor through the stomata (Windham et al., 2001) or from the smaller contact area of the root with the environment relative to *Oryza spp.* (Figura 4).

Plants of *E. crassipes* and *Oryza spp.* that were exposed to 1 and 20.06  $\mu\text{g.L}^{-1}$  of Hg respectively, already showed differences in the concentrations of molecules involved in their antioxidant defense systems (Ali et al. 2002; Narang et al. 2008). This finding demonstrates the sensitivity of these species and suggests that a

**Table 2** – Limits established by legislation and guidelines

Environmental Control Agency	Geographical Coverage of the Legislation	Hg limit concentration ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Reference
<b>Water</b>			
National Council on the Environment	Brazil	2	CONAMA (2005)
Environmental Protection Agency	USA	1.44	USEPA (2009)
<b>Maximum concentration in this study</b>		<b>0.001</b>	<b>This study</b>
<b>Sediment/SPM</b>			
<b>Hg limit concentration (<math>\text{ng.g}^{-1}</math>)</b>			
National Oceanic and Atmospheric Administration	USA	486	NOAA (2008)
<b>Maximum concentration in this study</b>		<b>636.36</b>	<b>This study</b>



physiological response to immobilize the metal and mitigate the action of the oxygen reactive species at the cellular level occurs, even at low metal concentrations, such as those found in this study.

The Hg<sub>Total</sub> concentration in the water on a volumetric basis ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) was 100 times lower than the limit concentration defined by the Brazilian environmental control agency (CONAMA 2008) and USA Environmental Protection Agency (USEPA 2009) (Table 2).

By contrast, the NOAA (2008), a USA environmental control agency, determined that adverse effects on the biota (Probable Effects Level – PEL) likely occur at Hg concentrations greater than  $486\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  in sediments. The Hg concentrations in the sediments were below the PEL and represented little to no risk to the biota. However, the transport and sedimentation of SPM downstream from the dam may represent a real impact on the biota because this matrix exceeds the maximum limit of Hg stipulated by the NOAA (Table 2).

### 5. Conclusion

The dynamics of Hg in the HPP-Samuel Reservoir are directed by the seasonal flooding cycle of the Jamari River, which influences two fundamental parameters in the control of sedimentation and export of Hg, the primary productivity of the reservoir and its hydrodynamics. The drainage basin of the Jamari River is the primary source of entry for Hg in the reservoir, especially in high water period, which retains only a small amount of Hg in the sediments. Although impacts of Hg in the reservoir are minimal or undetectable, the export of Hg downstream of the dam represents a real risk to the biota.

### 6. Acknowledgments

The authors thank the Wolfgang C. Pfeiffer Laboratory of Environmental Biogeochemistry at Federal University of Rondônia (Laboratório Biogeoquímica Ambiental Wolfgang C. Pfeiffer da Universidade Federal de Rondônia) for the field logistics and the Laboratory of Environmental Sciences of the State University of the North of Rio de Janeiro (Laboratório de Ciências Ambientais, LCA, da Universidade Estadual Norte Fluminense, UENF) for the carbon and nitrogen elemental and isotopic analyses and for the mercury analyses. C.M.M. Souza received financial support from the Carlos Chagas Filho Research Support Foundation of the State of Rio de Janeiro (Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro, FAPERJ; C-26/111.368/2012).

### 7. Bibliographic References

Ali MB, Chun HS, Lee CB (2002) Response of Antioxidant Enzymes in Rice (*Oryza sativa* L. cv. Dongjin) under Mercury Stress. *Journal of Plant Biology*. 45(3):141-147

Bäckström M, Dario M, Karlsson S, Allard B (2003) Effects of a fulvic acid on the adsorption of mercury and cadmium on goethite. *Sci Total Environ*, 304(1-3): 257–268

Bastos WR, Malm O, Pfeifer W. C, Cleary D (1998) Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon Brazil. *Ciência e Cultura*, 50:255-260

Berlin M, Zalups RK, Fowler BA (2007) Mercury. In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg LT. *Handbook on the Toxicology of Metals* 3rd edition. Elsevier, New York

Cabral JBP, Fernandes LA, Becegato VA, Silva SA (2009) Sediment concentration in suspension: Cachoeira Dourada Reservoir —GO/MG, Brazil. *Mercator-Revista de Geografia da UFC* 8:1-16 (in portuguese)

Carvalho KDC, Paranhos R (2010) Analysis of bacterial abundance in the study of microbial ecology of marine sediments. *Oecologia Australis*, 14(2):415- 43 (in portuguese)

Cavenaghi AL (2003) Characterization of the quality of waters and sediments related to the occurrence of aquatic plants in five reservoirs in the basin of the Tietê River. Thesis, Universidade Estadual Paulista (in portuguese)

Christofolletti A (1981) Fluvial geomorphology: The fluvial channel. Edgard Blücher, São Paulo (in portuguese)

Cloern JE, Canuel EA, Harris D (2002) Stable carbon and nitrogen isotopes composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and Oceanography* 47:713–729.

CONAMA. Legislation N° 357/2005 - Provides for the classification of bodies of water and environmental guidelines for their framework, as well as establishes the conditions and standards of disposing of wastewater and gives other providences. Date of the Legislation: 03/17/2005 - Publication DOU no. 053, 03/18/2005, pages. 58-63 (in portuguese)

Fearnside PM (2014) Impacts of Brazil's Madeira River dams: Unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia. *Environmental Science & Policy* 38:164-172

Forsberg BR, Kemenes A (2006) Technical report about hydrobiogeochemical studies with specific attention to mercury dynamics (Hg) In: *Pareceres Técnicos dos Especialistas Setoriais—Aspectos Físicos/Bióticos. Relatório de Análise do Conteúdo dos Estudos de Impacto Ambiental (EIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) dos Aproveitamentos Hidrelétricos de Santo Antônio e Jirau no, Rio Madeira, Estado de Rondônia. Ministério Público do Estado de Rondônia, Porto Velho,*

- Rondônia, Brazil. 2 Volumes. Part B, Vol. I, Parecer 2. pp. 1–32 (in portuguese)
- Forsberg M, Forsberg B, Zeidermann V (1999) Mercury contamination in humans linked to river chemistry in the Amazon Basin. *Ambio*. 28:519-521.
- Gu B, Schmitt J, Chen Z, Llang L, Maccarthy JF (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanism and models. *Environ. Sci. Technol.* 28:38-46
- Hedges J I, Clark WA, Quay P D, Richey JE, Devol AH, Santos UM (1986) Composition and fluxes of organic matter in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.* 31: 717–738.
- Kasper D, Palermo EFA, Branco CWC, Malm O (2012) Evidence of elevated mercury levels in carnivorous and omnivorous fishes downstream from an Amazon reservoir. *Hydrobiologia*. 694:87-98
- Kennedy P, Kennedy H, Papadimitriou S (2005) The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 19:1063-1068.
- Kiehl EJ (1977) Interpretation of the properties of soils. Didactic Text. ESALQ/ USP, Piracicaba. (in portuguese)
- Kim JH, Zell C, Moreira-Turcq P, Pérez MAP, Abril G, Mortillaro JM, Weijers JWH, Meziane T, Sinninghe Damsté JS (2012) Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter properties, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90:163-180
- Lechler PJ, Miller JR, Lacerda LD, Vinson D, Bonzongo JC, Lyons WB, Warwick JJ (2000) Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water and fish of the Madeira River Basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichments? *Sci Tot Environ.* 260: 87-96.
- Malm O (2008) Evaluation of the environmental quality and human exposure to contaminants in the drainage basin of the Jamari River (tributary of the Madeira River with various types of anthropic impact. Technical Report. Programa Piloto para Proteção das Florestas Tropicais do Brasil, Phase 2 (PPG-7). (in portuguese)
- Martinelli LA, Victoria RL, de Camargo PB, de Cassia Piccolo M, Mertes L, Richey JE, Devol AH, Forsberg BR (2003) Inland variability of carbon–nitrogen concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  in Amazon floodplain (várzea) vegetation and sediment. *Hydrol. Process.* 17:1419–1430.
- Meyers P (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114:289-302.
- Mortatti J, Probst JL, Ferreira JR (1992) Hydrological and geochemical characteristics of the Jamari and Jiparana river basins (Rondonia, Brazil). *GeoJournal* 26(3):287-296
- Narang U, Bhardwaj R, Thukral AK, Gard SK (2008) Mercury-Induced Lipid Peroxidation and Changes in Antioxidants in *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. *Plant Stress* 2(1):70-74
- NOAA. 2008. NOAA Screening Quick Reference Table, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p.
- Nogueira MG, Henry R, Maricatto FE (1999) Spatial and temporal heterogeneity in the Jurumirim Reservoir, São Paulo, Brazil. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 4:107–120.
- Pozebon D, Lima EC, Maia SM, Fachel JMG (2005) Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*. 84:53-61.
- Reuther R (1994) Mercury accumulation in sediments and fish from rivers affected by alluvial gold mining in the Madeira river basin, Brazil. *Ambio*, 19:11-15
- Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Farella N, Courcelles M, Guimaraes J, Mergler D, Amorim M (2000) Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in central Amazon. *Chemical Geology*. 165, 243-266.
- Santos EJ, Herrmann AB, Frescura VLA, Curtius AJ (2005) Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. *J. Anal. At. Spectrom.* 20:538-543
- Santos GM (1995) Impacts of Samuel Power Plant on the fish community of Jamari river (Rondônia, Brazil). *Acta Amazônica* 25:247–280 (in portuguese)
- Schuster E (1991) The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes-a review of the literature. *Water, Air, and Soil Pollution* 56:667-680.
- Schwertmann U, Cornell RM (2003) *The Iron Oxides*, 2nd ed. John Wiley, New York

SEDAM, 2002. Atlas Geoambiental de Rondônia.  
Secretaria de Desenvolvimento Ambiental, Porto Velho.

Siqueira AG, Azevedo AA (2012) Monitoring of the Marginal Slopes of the Reservoir of the Porto Primavera Dam: Periodic Monitoring Report, Related to the Period 2010 – 2011. IPT Technical Report no. 126.687-205. (in portuguese)

Tangahu BV, Abdullah SRS, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M (2011) A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. International Journal of Chemical Engineering. 2011:1-31

USEPA (2009) Environmental Protection Agency. National recommended water quality criteria. 22p.

Windham L, Weis JS, Weis P (2001) Patterns and Process of Mercury Release from Leaves of Two Dominant Salt Marsh Macrophytes, *Phragmites australis* and *Spartina alterniflora*. Estuaries. 24:787-795

8. Supplementary Material

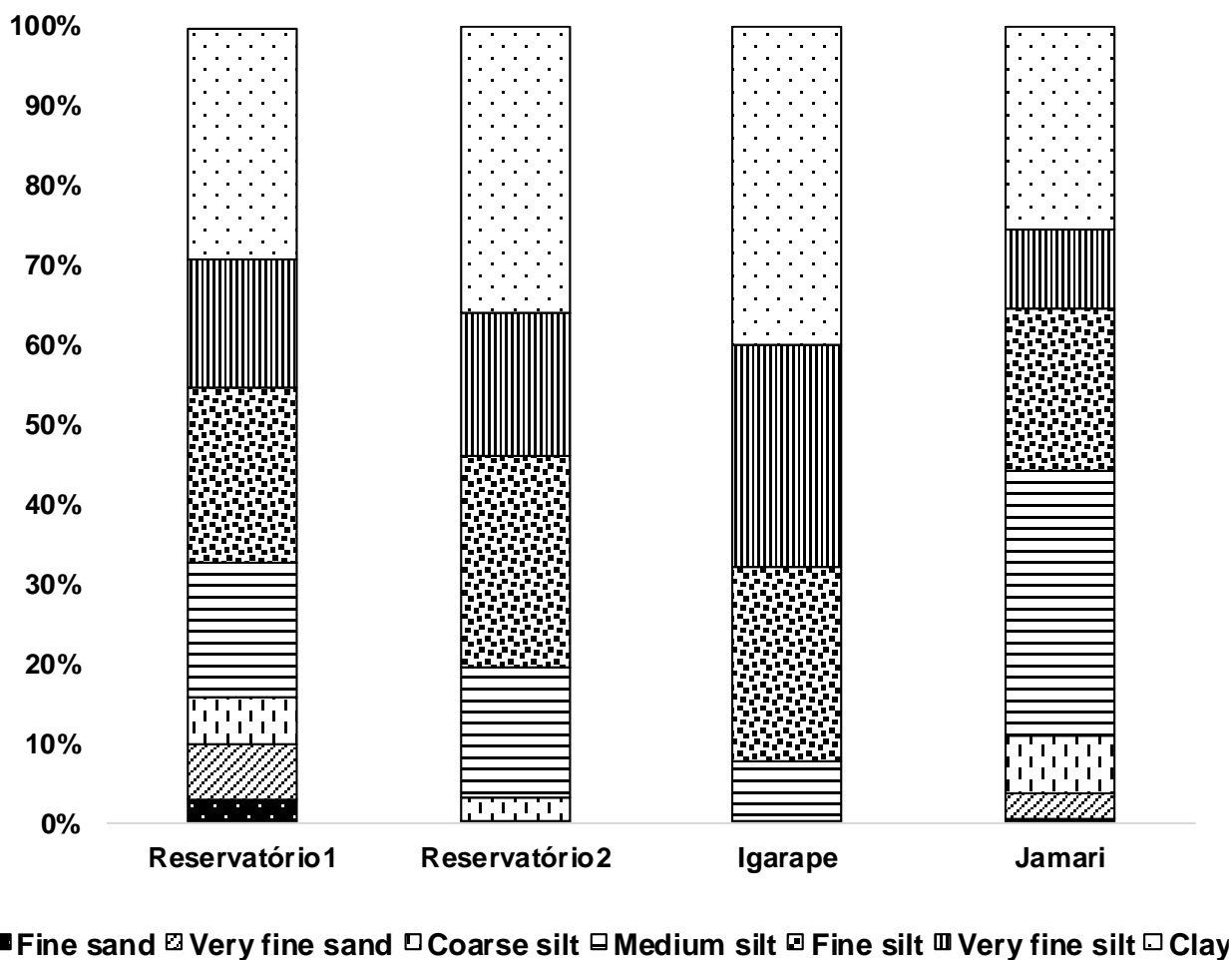


Fig. 1 - Grain size of surface sediment

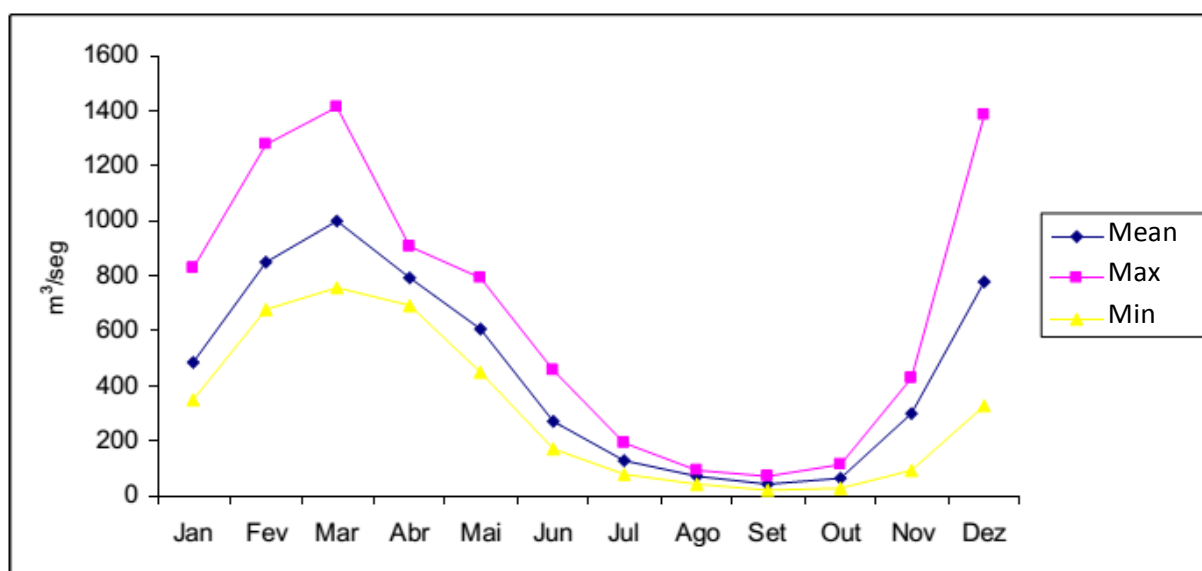
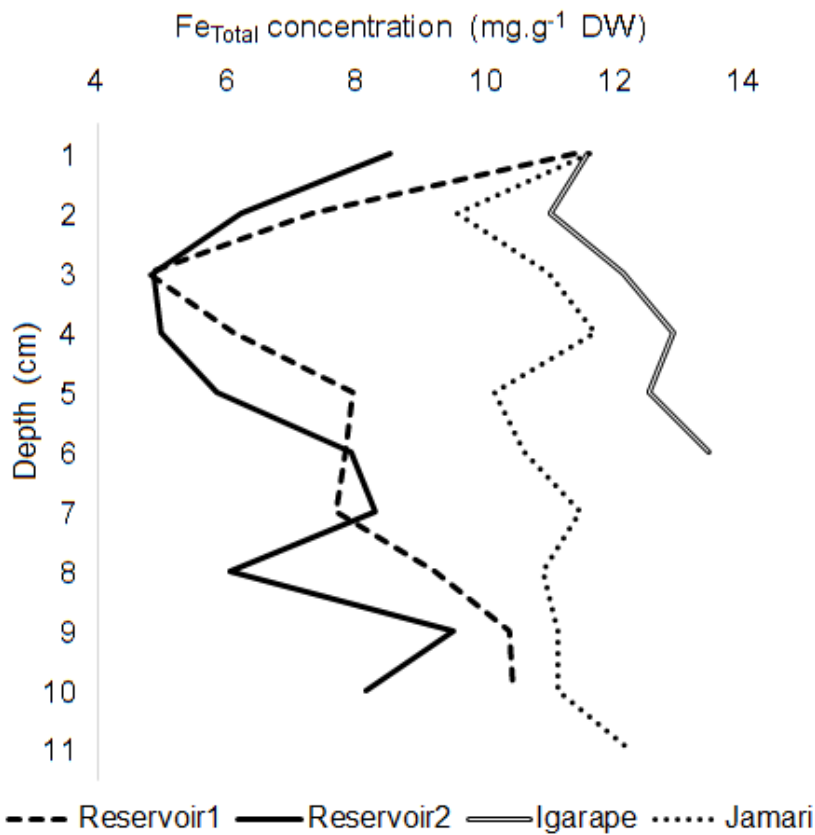
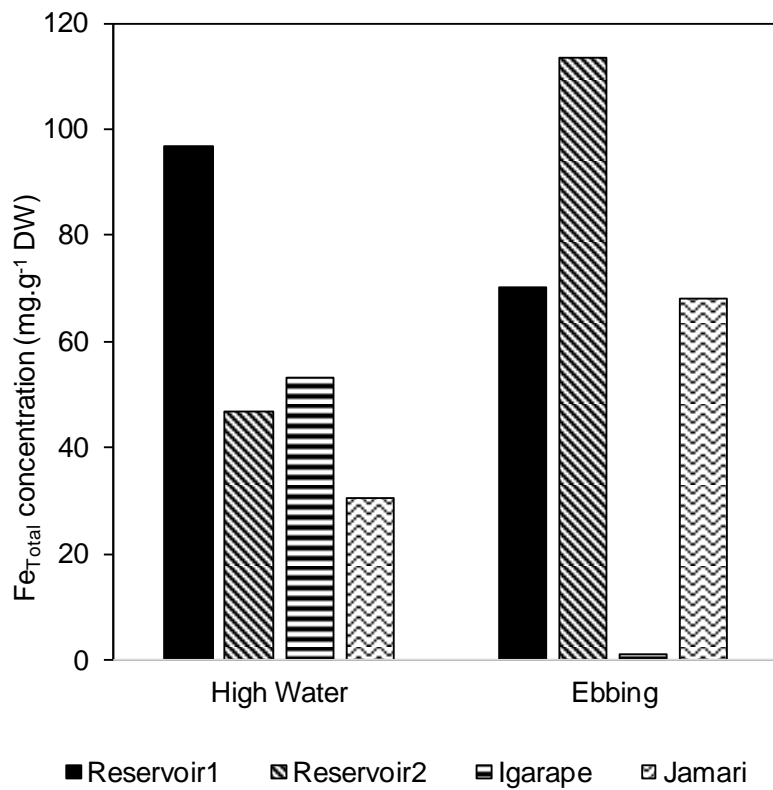


Fig. 2 – Flow seasonal variation of HPP-Samuel reservoir (Almeida, 2012).



**Fig. 3** – Fe<sub>Total</sub> concentration in sediment profiles



**Fig. 4** – Fe<sub>Total</sub> concentration in SPM

## 5. Considerações Finais

O estudo do Reservatório da UHE-Samuel reforça as conclusões de outros pesquisadores que identificam os solos como um compartimento acumulador de Hg para a região Amazônica (Roulet *et al.*, 1995, 1998, 1999, 2000; Manson *et al.*, 1994). Certamente que a circulação de Hg na atmosfera foi alterada pelas emissões oriundas do garimpo, assim como os rios da região foram contaminados, mas é a capacidade dos solos de integrar essas fontes que o qualifica como um bom sumidouro e fonte do metal. Isso é reiterado através da comparação das assinaturas isotópicas coletadas nas matrizes do reservatório com àquelas da bacia Amazônica (Kim *et al.*, 2012), em que todas são incluídas dentro na amplitude de variação dos solos da região.

As mudanças hidrodinâmicas causadas pelo represamento do rio Jamari, no que tange a circulação do MPS e o Hg associado, cria pontos críticos de impactos próximos à barragem, onde esse material (em suspensão ou sedimentado) se concentra. Entretanto, a remobilização dos sedimentos pelos vertedouros é ainda mais crítica para a biota à jusante da barragem, assim como descrito por Schetagne *et al.* (2000). Os trabalhos de Malm (2008) e Kasper *et al.* (2012) no reservatório da UHE-Samuel, em conjunto, mostram a exportação de Hg inorgânico e Hg orgânico à jusante desse reservatório, deixando claro que as águas profundas próximas à barragem constituem um ponto estratégico na avaliação dos riscos.

A influência dos oxihidróxidos de Fe e a matéria orgânica na coluna d'água no transporte de Hg esclarecem apenas uma pequena parte da circulação do metal no reservatório. Uma melhor caracterização do MPS seria necessária para avaliar os mecanismos que regem suas associações com o Hg, principalmente no que tange sua diferenciação granulométrica.

O reservatório da UHE-Samuel, assim como outros reservatórios, são bons locais para o estudo da dinâmica do Hg: são mais estáveis e possuem a circulação mais restrita que um lago, além de terem regiões hidrodinâmicas distintas dentro de sua área. Esses modelos, se explorados e comparados, sem dúvida contribuirão para o melhor entendimento da dinâmica do Hg em ecossistemas aquáticos.

## 6. Referências Bibliográficas

Almeida R (2012) Estudo da Origem, Mobilização e Organificação do Mercúrio no Reservatório da UHE - Samuel, RO. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Rondônia

Aula I, Braunschweiler H, Malin I (1995) The watershed flux of mercury examined with indicators in the Tucuruí reservoir in Para, Brazil. *Sci Total Environ* 175:97–107

Castilhos ZC e Bidone ED (1999) Freshwater mercury aquatic criteria protective of human health and commercial fish. Case study: Tapajós River Basin, Amazon, Brazil MERCURY AS A GLOBAL POLLUTANT-International Conference, 5, 1999, Rio de Janeiro, Abstracts. p. 398.

Castilhos ZC e Rodrigues APC (2008) Avaliação da Potencial Acumulação de Mercúrio em Peixes dos Reservatórios (previstos) de Jirau e Santo Antônio, Rio Madeira, RO. Série Estudos e Documentos. CETEM/MCT

CRUZ O (1910). Considerações gerais sobre as condições sanitárias do rio Madeira. Rio de Janeiro. Papelaria Americana.

Eletronorte (2015) UHE: Tucuruí, Curuá-Una e Coaracy Nunes <http://www.eln.gov.br/opencms/opencms/aEmpresa/regionais/>. Acessado em 23/02/2015.

Finlay JC, Kendall C (2007) Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. Em: Michener RH, Lajtha K. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2nd edn. Blackwell Publishing, p. 283–333

Forsberg BR e Kemenes A (2006) Parecer Técnico sobre Estudos Hidrobiogeoquímicos, com atenção específica à dinâmica do Mercúrio (Hg). In: Pareceres Técnicos dos Especialistas Setoriais—Aspectos Físicos/Bióticos. Relatório de Análise do Conteúdo dos Estudos de Impacto Ambiental (EIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) dos Aproveitamentos Hidrelétricos de Santo Antônio e Jirau no Rio Madeira, Estado de Rondônia. Ministério Público do Estado de Rondônia, Porto Velho, RO. 2 Vols. Parte B, Vol. I, Parecer 2, p. 1-32.

Gilmour CC e Henry EA (1991) Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.*, 71(2/4): 131-170

Gomes JPO, Nascimento EL, Almeida R, Bastos WR, Bernardi JVE, Barros PRHB (2006) Distribuição espacial das concentrações de mercúrio em sólidos em suspensão no Alto Rio Madeira, Rondônia. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, 1(2): 131-135.

Guimarães JRD, Malm O, Pfeiffer WC (1995) A simplified radiochemical technique for measurements of net mercury methylation rates in aquatic systems near gold mining areas, Amazon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 175: 151-162.

Hylander LD, Gröhn J, Tropp M, Vikström A, Wolpher H, de Castro e Silva E, Meili M, Oliveira LD (2006) Fish mercury increase in Lago Manso, a new hydroelectric reservoir in tropical Brazil. *Journal of Environmental Management* 81, 155–166.

Junk WJ (1986) Temporary fat storage, an adaptation of some fish species to the water level fluctuations and related environmental changes of the Amazon River. *Amazoniana*, 9: 315–351.

Kasper D, Palermo EFA, Branco CWC, Malm O (2012) Evidence of elevated mercury levels in carnivorous and omnivorous fishes downstream from an Amazon reservoir. *Hydrobiologia*. 694:87-98

Kim JH, Zell C, Moreira-Turcq P, Pérez MAP, Abril G, Mortillaro JM, Weijers JWH, Meziane T, Sinninghe Damsté JS (2012) Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter properties, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 90:163-180

Lacerda LD, Souza M, Ribeiro MG (2004) The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon *Environmental Pollution*, 129: 247-255.



Lechler PJ, Miller JR, Lacerda LD, Vinson D, Bonzongo JC, Lyons WB, Warwick JJ (2000) Elevated mercury concentrations in soils, sediments, water, and fish of the Madeira River Basin, Brazilian Amazon: a function of natural enrichment? *Sci Total Environ*, 260: 87–96.

Lindberg S, Bullock R, Ebinghaus R, Engstrom D, Feng X, Fitzgerald W, Pirrone N, Prestbo E, Seigneur C (2007) A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *AMBIO*, 36(1): 19-32.

Louchouart P, Lucotte M, Mucci A, Pichet P (1993) Geochemistry of Mercury in Two Hydroelectric Reservoirs in Quebec, Canada. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50(2), 269.

Malm O, Castro MB, Bastos WR, Branches FJP, Guimarães JRD, Zuffo CE, e Pfeiffer WC (1995) An assessment of mercury pollution in different gold mining areas, Amazon Brazil. *Sci. Total Environ.* 175: 127-140.

Malm O, Palermo EFA, Santos HSB, Rebelo MF, Kehrig HA, Oliveira RB, Meire RO, Pinto FN, Moreira LPA, Guimarães JRD, Torres JPM, Pfeiffer WC (2004). Transport and cycling of mercury in Tucuruí reservoir, Amazon, Brazil: 20 years after fulfillment. *RMZ Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1195-8

Malm, O (2008) Avaliação da qualidade ambiental e exposição humana a contaminantes na bacia de drenagem do rio Jamari (aflluente do rio madeira com diversos tipos de impacto antrópico). Relatório Técnico. Programa Piloto para Proteção das Florestas Tropicais do Brasil, Fase 2 (PPG-7).

Martinelli LA, Ferreira JR, Forsberg BR, e RL Victoria (1988) Mercury contamination in the Amazon: A gold rush consequence. *Ambio* 17:252-254.

Martinelli LA, Ometto JPHB, Ferraz ES, Victoria RL, Camargo PB, Moreira MZ (2009) *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis*. São Paulo: Oficina de Textos. 1 ed. São Paulo: oficina de Textos. v. 1, p. 144.

Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FMM (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta* 58:3191-3198.

Maurice-Bourgoin L, Quiroga I, Chincheros J, Courau P (2000) Mercury distribution in waters and fishes of the upper Madeira rivers and mercury exposure in riparian Amazonian populations. *The Science of the Total Environment*, 260: 73–86.

Meili M, Iverfeldt A, Hakanson L (1991) Mercury in surface water of Swedish forest lakes – concentrations, speciation, and controlling factors. *Water, Air & Soil Pollution*, 56: 439-453.

Munthe J, Bodaly RA, Branfireun BA, Driscoll CT, Gilmour CC, Harris R, Horvat M, Lucotte M, Malm O (2007) Recovery of mercury-contaminated fisheries. *AMBIO*, 36(1): 33-44.

Oliveira LC, Serudo RL, Botero WC, Mendonça AGR, Santos A, Rocha JC, Neto FSC (2007) Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio Rio NegroAM: influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. *Química Nova*, 30 (2): 274-280.

Palermo EFA, Kehrig HA, Branco CWC, Malm O (2004) Mercury and methylmercury in suspended particulated matter and sediments of a slightly impacted reservoir of Brazil. *RMZ. Materials and Geoenvironment*, v.51, p.1289-91

Pfeiffer WC e Lacerda LD (1988) Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environ. Technol. Lett.* 9: 325-330.

Roulet M e Lucotte M (1995) Geochemistry of mercury in pristine and flooded ferralitic soils of tropical rain forest in French Guyana, South America. *Water, Air and Soil Pollution* 80: 1079–1088.

Roulet M, Lucotte M, Saint-Aubin A, Tran S, Rhéault I, Farella N, Silva EJ, Dezencourt J, Sousa Passos CJ, Guimarães JRD, Mergler D, Amorim M (1998) The geochemistry of mercury in

central Amazonian soils developed on the Alter-do-Chão formation of the lower Tapajós River Valley, Para State, Brazil. *The Science of the Total Environment* 223: 1–24.

Roulet M, Lucotte M, Farella N, Serique G, Coelho H, Sousa Passos CJ, Silva EJ, Andrade PS, Mergler D, Guimarães JRD, Amorim M (1999) Effects of recent human colonization on the presence of mercury in Amazonian ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution* 112: 297–313.

Roulet M, Lucotte M, Canuel R, Farella N, Courcelles M, Guimarães JRD, Mergler D, Amorim M (2000) Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chemistry Geology*, 165: 243-266.

Schetagne R, Doyon JF, Fournier JJ (2000) Export of mercury downstream from reservoirs. *Sci Total Environ* 260:135–145

Silveira EG, Bastos WR, Malm O, Bonotto DM (2000) The presence of mercury in bottom sediments and rocks from Madeira river, Brazil. *Geociências*, 19(2): 283-289.

Sulzman, EW (2007) *Stable isotope chemistry and measurement: a primer*. Em: Michener RH, Lajtha K. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2nd edn. Blackwell Publishing, p. 1-21

Ullrich SM, Tanton TW, Abdrachitova SA (2001) Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31 (3): 241-293.

USEPA (2001) *Methylmercury water quality criteria*. Washington DC.