

Análise isotópica de mercúrio como ferramenta para compreensão de fontes antropogênicas na contaminação ambiental.

Mercury isotope analysis as a tool for understanding anthropogenic sources of environmental contamination

Yan Ribeiro de Almeida Fernandes
Bolsista PCI, Biólogo, M.Sc em Geografia.

Zuleica Carmen Castilhos
Supervisora, Bioquímica, D. Sc em Geociências.

Resumo

O Brasil é signatário da Convenção de Minamata, que exige o decréscimo de emissões e liberações de fontes antropogênicas de mercúrio (Hg) para o ambiente como forma de proteção à saúde humana e dos ecossistemas. Portanto, é necessário compreender a contribuição relativa de fontes antropogênicas e naturais desse elemento na natureza. No Brasil, uma importante fonte antropogênica de uso intencional de Hg é a mineração artesanal e em pequena escala (MAPE) de ouro, que ocorre essencialmente na Amazonia, onde a população indígena e ribeirinha tem no consumo de peixes preponderante, quando não única, fonte de proteínas. O Hg liberado para o meio ambiente é metilado a metilmercúrio, uma neurotoxina, que se acumula e biomagnifica nos peixes, podendo representar riscos à saúde humana. O objetivo geral deste trabalho foi compreender as potenciais aplicações dos isótopos de Hg na identificação das fontes emissoras, com ênfase na MAPE de ouro. Para tanto, foi realizado um levantamento bibliográfico preliminar em dois indexadores de artigos, onde foram encontrados 8.329 artigos sobre isótopos de Hg, sendo 1.325 relacionados também à mineração de ouro. Esse estudo iniciou com o entendimento dos conceitos básicos da área e evoluiu para a análise da razão de fracionamento de isótopos de Hg em áreas relacionadas a MAPE de ouro. Concluímos que essa é uma poderosa ferramenta para os estudos ambientais, podendo contribuir para a formulação de políticas públicas mais efetivas voltadas para a redução da poluição por Hg, em especial, na Amazonia.

Palavras-chave: isótopos de mercúrio; poluição; pequena mineração de ouro; Amazônia.

Abstract

Brazil is a signatory to the Minamata Convention, which requires a reduction of mercury emissions and releases into the environment to protect human health and ecosystems. Therefore, understanding the relative contribution of anthropogenic and natural sources of mercury in nature is essential. In this context, the main objective of this study was to explore the potential applications of mercury isotopes in identifying emission sources, with a focus on small-scale gold mining. A preliminary literature review was conducted using two article indexers, yielding a total of 8,329 articles on Hg isotopes, 1,325 of which were also related to gold mining. From two articles, significant current insights into Hg isotopes and their potential applications for identifying Hg emission sources in various environmental matrices based on specific isotopic signatures were gathered. Thus, Hg isotopic composition

analysis emerged as a powerful tool in environmental studies, with the potential to support more effective public policies that target major sources of pollution to reduce Hg emissions.

Key words: Mercury isotopes; pollution; small-scale gold mining; Amazon.

1. Introdução

O mercúrio (Hg) é um metal líquido ou gasoso à temperatura ambiente, considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como uma das dez substâncias ou grupo de substâncias tóxicas de maior preocupação para a saúde pública. É um elemento encontrado na natureza, tendo como principal fonte litogênica o minério de cinábrio (Kulikova et al. 2019). Sua liberação para o meio ambiente pode ocorrer por fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais são processos geogênicos, tais como processos erosivos/intempéricos e atividades vulcânicas. As fontes antropogênicas são a principal fonte de contaminação desse elemento para o ambiente (Pavithra et al., 2022; CETESB, 2022). Entre elas, as principais são a fabricação e descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes, termômetros, barômetros, processos metalúrgicos, fungicidas, inseticidas e, sobretudo, a mineração artesanal e em pequena escala (MAPE) de ouro (CETESB, 2022; Minamata Convention on Mercury, 2023). No Brasil, a MAPE de ouro ocorre essencialmente na Amazônia, e foi estimada uma perda de mais de 200 toneladas de mercúrio associadas à produção legalizada e ilegal de ouro, no ano de 2016 (Castilhos e Domingos, 2024).

Uma vez no meio ambiente, o Hg pode ser transferido entre os compartimentos ambientais e sofrer processos de oxidação-redução, principalmente na atmosfera, com posterior deposição seca e úmida sobre os solos e recursos hídricos. No meio aquático, o Hg é metilado resultando em metilmercúrio (MeHg) em um processo mediado por bactérias sulfato-redutoras e metanogênicas presentes nos sedimentos de fundo (Pavithra et al., 2022). O MeHg é a forma mais tóxica (neurotóxica e teratogênica) do Hg e por isso, de maior preocupação. Devido a capacidade de bioacumulação e biomagnificação na rede trófica (Scheuhammer et al., 2007; Castilhos et al., 2015), atinge os maiores teores em peixes de topo de cadeia.

Atualmente, um dos grandes desafios para a mitigação da contaminação ambiental por Hg é a identificação das fontes emissoras e a compreensão do comportamento desse elemento no meio ambiente a partir de cada fonte. O poder discriminatório da técnica de isótopos estáveis baseia-se nos efeitos de fracionamento isotópico, isto é, nos processos que provocam alterações nas abundâncias relativas dos isótopos entre reagentes e produtos em certas reações (Caxito e Silva, 2015). Nesse sentido, os processos químicos, físicos e biológicos produzem razões isotópicas específicas que podem ser indicativas da origem, do grau de pureza e dos processos de fabricação aos quais os produtos foram submetidos. Em que pese os altos custos, essa técnica vem tendo ampla aplicação em estudos ambientais em todo o mundo.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é compreender as potenciais aplicações dos isótopos de Hg na identificação das fontes emissoras, com ênfase na mineração artesanal e em pequena escala de ouro.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a. Realizar um levantamento bibliográfico sobre estudos ambientais com isótopos de Hg;
- b. Levantar as principais aplicações dos isótopos de Hg na identificação de fontes de contaminação antrópica e dominar os conceitos básicos da área,
- c. Identificar as mais relevantes publicações sobre isótopos de Hg aplicados à pequena mineração de ouro.

3. Material e Métodos

Uma revisão bibliográfica preliminar foi realizada a fim de organizar as informações atuais sobre isótopos de Hg e suas aplicações na identificação das fontes emissoras, com ênfase na mineração artesanal e em pequena escala de ouro. Para tal, foram realizadas buscas em dois indexadores de artigos científicos: SciELO e Google Acadêmico. As palavras-chave utilizadas, em português e em inglês foram: isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala; *Mercury isotopes*; *contamination*; *small-scale gold mining*.

Foram estudados artigos para a compreensão dos processos físico-químicos básicos dos isótopos estáveis, buscando a compreensão dos conceitos dessa área de estudo. Na sequência, foram selecionados dois artigos recentes que relacionam as razões isotópicas de Hg em diversas matrizes ambientais e biológicas, tendo como fonte antropogênica atividades de mineração.

4. Resultados e Discussão

A partir do levantamento bibliográfico, foram encontrados 8.329 resultados (Tabela 1). Desse total, 84% (7.004) corresponderam a busca por "isótopos de mercúrio" e "*Mercury isotopes*". Ao incluir outras palavras-chave de interesse da pesquisa como "contaminação", "mineração de ouro em pequena escala", ou "*contamination*" e "*small-scale gold mining*" os resultados diminuíram para 1325, aproximadamente 16% do total de resultados encontrados. Esse dado pode indicar que embora exista uma vasta literatura abordando o tema dos isótopos de Hg, apenas uma pequena parte aborda o assunto relacionando-o com a MAPE de ouro. Isso pode ser uma consequência da maior execução desse tipo de pesquisa em países desenvolvidos pelos altos custos e necessidade de equipamentos sofisticados, ou ainda pelo fato da MAPE de ouro não ser uma fonte existente em seus territórios. Chama a atenção também que no Scielo os resultados sejam quase insignificantes quando comparados aos obtidos pelo google acadêmico.

Tabela 1. Número de artigos obtidos a partir do levantamento bibliográfico utilizando as palavras-chave selecionadas em dois sistemas indexadores.

Termos	Indexador	Número de artigos científicos
Isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala	SciElo	1

Mercury isotopes; contamination; small-scale gold mining	SciElo	1
Isótopos de mercúrio	SciElo	0
Mercury isotopes	SciElo	5
Isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala	Google Acadêmico	3
Mercury isotopes; contamination; small-scale gold mining	Google Acadêmico	1.320
Isótopos de mercúrio	Google Acadêmico	39
Mercury isotopes	Google Acadêmico	6.960
Total	-	8.329

4.1 Razão isotópica e fracionamento isotópico de Hg

A partir do estudo de artigos aqui referenciados foi possível conhecer que a razão relativa de um determinado isótopo em uma amostra é geralmente expressa como a razão entre esse isótopo e outro isótopo estável do mesmo elemento (Caxito e Silva, 2015). Normalmente, o segundo isótopo é o mais leve e abundante do elemento. Portanto, as análises são reportadas como a razão entre o isótopo pesado e o isótopo leve. Nesse sentido, a interpretação dos resultados foca na diferença relativa entre amostras analisadas sob condições iguais, e não nos valores absolutos de cada medição. As razões isotópicas são normalmente representadas através da notação δ , em valores de ‰ (per mil), como demonstrado na Equação 1:

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 1000 \text{ (Equação 1)}$$

Onde R_{amostra} é a razão isotópica medida na amostra e $R_{\text{padrão}}$ é a mesma razão de um padrão, que geralmente é um material de referência do laboratório (calibrado a partir de um padrão internacional). Portanto, valores δ são reportados em comparação a um padrão internacionalmente reconhecido, que é arbitrariamente fixado em 0‰. No caso do Hg, um padrão amplamente utilizado é o NIST SEM 3133 (Figueiredo, 2018). Valores de δ negativo significam que a amostra é enriquecida no isótopo leve (ou empobrecida no isótopo pesado), por outro lado valores positivos de δ apontam que a amostra é enriquecida no isótopo pesado do elemento em questão, em relação ao padrão utilizado.

O Hg possui sete isótopos estáveis (Figura 1) com uma diferença de massa aproximada de 4% (Figueiredo, 2018). Neste elemento observam-se dois tipos de fracionamento isotópico em amostras naturais: o fracionamento dependente da massa (FDM) e o fracionamento independente da massa (FIM) (Blum e Bergquist, 2007). O FDM é frequentemente utilizado para rastrear fontes e processos, enquanto o FIM tem sido empregado para identificar reações fotoquímicas em ambientes aquáticos (Eckley et al., 2023).

Quadro 1. Isótopos estáveis do Hg e suas respectivas abundâncias (fonte: Figueiredo, 2018).

Isótopos estáveis de Hg	Abundância
196Hg	0.15
198Hg	9.97
199Hg	16.87
200Hg	23.10
201Hg	13.18
202Hg	29.86
204Hg	6.87

O FDM ocorre durante reações cinéticas e de equilíbrio e é comumente representado utilizando o $\delta^{202}\text{Hg}$. O processo de FIM é caracterizado pelo desvio na escala do FDM, o que acarreta no enriquecimento de isótopos ímpares do Hg no meio (Figueiredo, 2018). Blum e Bergquist (2007) propuseram a nomenclatura do FIM do Hg e seguiu a mesma já utilizada para os elementos O e S. A razão $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ é utilizada para estabelecer valores teóricos para o $\delta^{199}\text{Hg}$, $\delta^{200}\text{Hg}$, $\delta^{201}\text{Hg}$, $\delta^{204}\text{Hg}$ e com base na metodologia proposta por Young, Galy e Nagahara (2002) foram calculadas as constantes que devem ser utilizadas para calcular o $\Delta^{\text{xxx}}\text{Hg}$.

4.2 Utilização da composição isotópica de Hg na identificação de fontes poluidoras

Em um estudo de Goix et al. (2019), o principal objetivo foi traçar as fontes e quantificar a contaminação por Hg resultante da MAPE de ouro em um sistema fluvial tropical na bacia do Rio Oyapock, na Guiana Francesa. Para entender as fontes de Hg no ambiente foram realizadas análises da composição isotópica de Hg a partir de amostras de água, sedimentos fluviais, solo e Hg metálico líquido utilizado no processo de amalgamação do ouro. Além da determinação de Hg total (HgT), foram realizadas também análises de especiação. Os autores integraram as análises isotópicas e modelos estatísticos como a regressão linear múltipla (MLR) e o modelo de mistura binária, permitindo estimar a contribuição de Hg antropogênico, isto é, todo Hg proveniente da pequena mineração de ouro (Hg líquido ou oriundo da erosão/desmatamento); e distinguir essas diferentes origens antropogênicas desse elemento. A assinatura isotópica do Hg, integrada aos modelos estatísticos utilizados no estudo, permitiram avaliar que os sedimentos amostrados estão contaminados pelos garimpos de ouro, sendo 78% do HgT de origem antropogênica. Além disso, dentro desse percentual, mais da metade do Hg antropogênico (66-74%) teve origem no Hg líquido utilizado durante o processo de amalgamação de ouro. O restante do percentual de Hg antropogênico apresentou como principal fonte a erosão causada pela atividade decorrente do desmatamento e movimento de solos, que, por sua vez, são ricos em Hg.

Em outro estudo, Eckley et al. (2023), utilizaram a análise dos isótopos de Hg para rastrear a origem desse elemento em sedimentos fluviais, água e tecido de peixe, diferenciando a contaminação de uma mina de Hg abandonada de outras fontes. O fracionamento isotópico do Hg mostrou que os rejeitos da mina ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-0,36\text{‰} \pm 0,03\text{‰}$) possuíam composição isotópica distinta em relação ao background de solos ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-2,30\text{‰} \pm 0,25\text{‰}$), permitindo a identificação da contribuição da mina nas diferentes matrizes ambientais. De forma análoga, diferenças na composição isotópica foram observadas entre a água do rio afetada pelos rejeitos ($\delta^{202}\text{Hg}$ ligado a partículas: $-0,58\text{‰}$; dissolvido: $-0,91\text{‰}$) e a água de um rio de referência ($\delta^{202}\text{Hg}$ ligado a partículas: $-2,36\text{‰}$;

dissolvido: -2,09‰). No sedimento, a composição isotópica do Hg indicou que a proporção de Hg relacionada ao despejo da mina aumentou com as concentrações de HgT. No entanto, em peixes, a relação entre a concentração de HgT e a origem do Hg foi mais complexa. Embora os sedimentos e a água indiquem nesse estudo uma alta proporção de isótopos de Hg relacionado à mina, os peixes com concentrações mais altas de HgT apresentaram uma menor proporção de Hg proveniente da mina, sugerindo que a origem desse elemento nos tecidos dos peixes pode ser mais influenciada pela disponibilidade de MeHg e seus hábitos alimentares. Ou seja, mesmo que um peixe apresente alta concentração de HgT nos tecidos, não significa, necessariamente, que a maior parte desse Hg venha da mina. Isso pode ocorrer pelo fato de que o Hg inorgânico liberado pela mineração possui menor biodisponibilidade para a formação de MeHg em comparação com fontes atmosféricas de Hg. Portanto, embora o Hg inorgânico proveniente da mina esteja presente no ambiente, ele pode não ser tão facilmente convertido em MeHg quanto o Hg que vem de outras fontes, como a deposição atmosférica. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{199}\text{Hg}$ nos tecidos dos peixes indicam que existe uma maior influência do Hg proveniente da mina nos peixes que possuem hábitos alimentares detritívoros (mais associados ao sedimento) e menos em organismos planctônicos.

5. Conclusão

Os resultados encontrados apontam que embora haja uma vasta produção em torno do tema pesquisado, há uma menor parte relacionada a estudos envolvendo a mineração artesanal e em pequena escala de ouro. Por se tratar de um levantamento bibliográfico preliminar, é necessário ainda que outros indexadores sejam acessados e uma quantidade maior de artigos seja analisada a fim de elucidar todas as potencialidades e aplicações dos isótopos de Hg para os estudos ambientais.

A partir dos artigos analisados foi possível concluir que as assinaturas isotópicas de Hg podem ser utilizadas como valiosas ferramentas na identificação das fontes emissoras de Hg para o meio ambiente em diferentes matrizes ambientais. Além disso, essa abordagem pode ser integrada a outras análises, como análises estatísticas para auxiliar no detalhamento das vias pelas quais o Hg entra em um determinado compartimento ambiental, podendo contribuir para a formulação de políticas públicas mais efetivas na redução das emissões de Hg. As próximas etapas desse projeto contemplam as metodologias de quantificação de isótopos de Hg e a identificação de laboratórios/grupos nacionais que realizam essas análises, visando futura cooperação.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela bolsa concedida e, também, à Dra. Zuleica Castilhos e ao Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) pelo apoio, contribuição e incentivo no desenvolvimento deste projeto.

7. Referências Bibliográficas

BLUM, J. D.; BERGQUIST, B. A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 388, p. 353-359, 2007.

CASTILHOS, Z. C.; DOMINGOS, L. M. B. A picture of artisanal and small-scale gold mining (ASGM) in Brazil and its mercury emissions and releases. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 46, n. 3, p. 101, 2024.

CASTILHOS, Z. et al. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 22, p. 11255-11264, 2015.

CAXITO, F. A.; SILVA, A. V. Isótopos estáveis: fundamentos e técnicas aplicadas à caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios. **Geonomos**, 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2022. Ficha de Informações Toxicológica: Mercúrio. São Paulo. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mercu%CC%81rio.pdf>>. Acesso em: 28 de outubro de 2024.

ECKLEY, C. S. et al. Using mercury stable isotope fractionation to identify the contribution of historical mercury mining sources present in downstream water, sediment and fish. **Frontiers in environmental chemistry**, v. 4, p. 1096199, 2023.

FIGUEIREDO, T. de S. **Biogeoquímica do mercúrio durante os dois últimos ciclos glacial/interglacial: uma avaliação dos efeitos da paleocirculação no registro sedimentar deste elemento no Atlântico Sudoeste**. 2018. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, (Brasil).

GOIX, S. et al. Quantifying the impacts of artisanal gold mining on a tropical river system using mercury isotopes. **Chemosphere**, v. 219, p. 684-694, 2019.

KULIKOVA, T. et al. Total mercury, chromium, nickel and other trace chemical element contents in soils at an old cinnabar mine site (Merník, Slovakia): anthropogenic versus natural sources of soil contamination. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, p. 1-18, 2019.

Minamata Convention on Mercury (2023). Minamata Convention on Mercury: text and annexes. United Nations Publication. p. 15-86. Setembro de 2023.

PAVITHRA, K. G. et al. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. **Chemosphere**, p. 137314, 2022.

SCHEUHAMMER, A. M. et al. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. **AMBIO: a Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 1, p. 12-19, 2007.

YOUNG, E. D.; GALY, A.; NAGAHARA, H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 6, p. 1095-1104, 2002.