

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE CNPS E SUAS RELAÇÕES COM METAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DE CANANÉIA, (SP) - INVERNO DE 2005

Gláucia B. B. Berbel¹, Eduardo P. Amorim², Marcelo Rodrigues³, Michel M. Mahiques³, Débora Fávoro² & Elisabete de Santis Braga¹

¹ Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT, ³ Laboratório de Matéria Orgânica-LMO - Instituto Oceanográfico – USP, Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, glauciaberbel@uol.com.br; edsbraga@usp.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ
Av. Professor Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, 05508-000

ABSTRACT

The Cananéia estuary is localized in the southwestern of São Paulo State and it is considered one of the most preserved estuaries in Brazil. Thirteen shallow sediments were sampled during winter 2005. In this study, the Cananéia Island was divided in three sectors: Mar de Cananéia (sector 1), Baía de Trapandé (sector 2) and Mar de Cubatão (sector 3). This study presents the results of percentages of organic carbon (C org), total nitrogen (TN), total sulfur (TS), organic phosphorus (P org), inorganic phosphorus (P inorg) and grain-size analyses. In addition, the metals total iron (Fe), thorium (Th) and uranium (U) were analysed by neutronic activation analysis in order to establish the relationship with the organic matter components (C org, TN, TS and P org) and inorganic phosphorus (P inorg). The molar ratios of C/N in 50% of stations showed values from 17 to 20 that reveal the continental inputs. The C/S molar ratio were from 4 to 11 and showed brackish and marine influences.

Key words: organic matter, Cananéia estuary, metals and phosphorus.

INTRODUÇÃO

O estuário de Cananéia situa-se no sudoeste do Estado de São Paulo (Fig. 1) entre as latitudes 24° 53' S e 25° 02' S e 47° 50' W e 48° 54' W. A Ilha de Cananéia foi dividida em três áreas para esse estudo: Mar de Cananéia (área 1), Baía de Trapandé (área 2) e Mar de Cubatão (área 3). A região é considerada com um dos estuários mais preservados do Brasil, integrando uma APA (Área de Proteção Ambiental). A região em termos de nutrientes é considerada eutrófica por Braga (1995). As regiões do Mar de Cubatão e Mar de Cananéia apresentam baixos conteúdos de lamas devido à forte dinâmica de correntes junto ao fundo, sendo maiores que 1 m.s⁻¹. Grande parte dos sedimentos nessa área é arenosa (Barcellos *et. al.* 2005).

Materiais e Métodos.

Amostragem

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas, em 13 pontos, em setembro de 2005, utilizando um amostrador tipo van Veen. Os sedimentos foram acondicionados em sacos plásticos, identificados e congelados a -20°C. Posteriormente, as amostras foram secas a 60 °C e maceradas, utilizando-se a fração < 2mm para as determinações analíticas.

Determinação de Carbono, Nitrogênio e Enxofre no sedimento

As amostras de sedimento seco foram previamente lavadas com solução de HCl 10 % para a eliminação do CaCO₃ e após a sua eliminação procedeu-se a lavagem com água destilada. As amostras foram secas. As alíquotas para a análise de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre foram determinadas por meio do analisador de marca LECO (modelo CNS-2000).

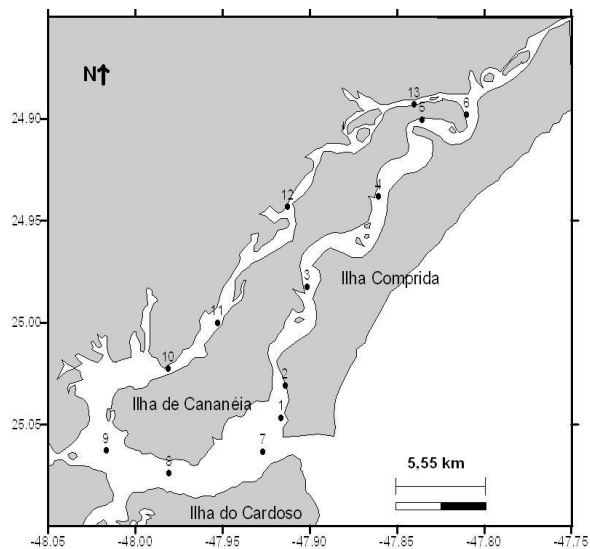


Figura.1 - Localização dos pontos de coleta - Cananéia.

Determinação de CaCO₃ biodetrítico

Os conteúdos de carbonato biodetrítico foram obtidos por diferença de peso após ataque com solução ácida de 1M HCl (Ingram, 1971).

Determinação de P org e P inorg

A determinação do fósforo orgânico (P org) seguiu as recomendações de Aspila *et al.* (1976), pesando-se 0,5000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão $\pm 0,0005$ g e colocado em agitação com 50 mL de HCl 1 M por 16 horas para a obtenção de P inorg. Para a determinação de P total outra alíquota de 0,5000 g de sedimento seco foi transferida para um cadinho e calcinada a 550° C por 1h 30 min. e posteriormente extraído com HCl 1 M pelo mesmo período de tempo. Os extratos para determinação de fósforo foram analisados segundo as recomendações de Grasshoff *et al.* (1983). O P org é obtido então pela diferença entre P total e Pinorg. As unidades são expressas em $\mu\text{mol g}^{-1}$ e o sedimento padrão utilizado para a certificação do P total foi o NIST 1646 (Estuarine Sediment), obtendo-se 90 % de recuperação.

Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento e pipetagem, como descrito em Suguio (1973).

Análise de metal por ativação neutrônica.

Amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) e os padrões sintéticos dos elementos analisados foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana e a segunda, após 20 dias de decaimento. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos: ⁷⁶As, ⁸²Br, ¹²²Sb, ²³⁹Np (U). Na segunda contagem foram identificados: ⁶⁰Co, ⁵¹Cr, ⁵⁹Fe, ¹⁸¹Hf, ⁸⁶Rb, ⁴⁶Sc, ²³³Pa (Th) e ⁶⁵Zn.

Análise estatística

Foram realizados tratamentos estatísticos por agrupamento gerando dendrograma com o uso do programa MVSP® 3.1, com distância euclidiana. Os parâmetros utilizados para as análises foram o Corg, N total, S total, P org, P inorg, granulometria, teor de CaCO₃ e metais. A análise de correlações de Spearman foi efetuada com auxílio do software SPSS® 13.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados sedimentológicos (teores de areia, carbonatos e de lama) e geoquímicos (carbono orgânico, nitrogênio total, enxofre total, fósforo inorgânico e orgânico) obtidos nos sedimentos superficiais de Cananéia obtidos no inverno de 2005 estão apresentados na tabela 1, sendo que os dados de granulometria foram obtidos por Perretti (2006). Observou-se que 76 % das amostras apresentam características arenosas, que revela a influência da forte dinâmica de correntes ($> 1\text{m.s}^{-1}$) como também foi observado por Barcellos *et al.* (2005), acarretando conseqüências nos valores nos conteúdos da matéria orgânica quanto de elementos metálicos nos sedimentos.

Tabela 1 – Valores dos componentes da Matéria Orgânica (CNSP) e elementos metálicos.

Estação	%Silte+Arg	%Areia	CaCO ₃	C org. %	S Total %	N total %	C/N	C/S	P org $\mu\text{mol g}^{-1}$	P inorg $\mu\text{mol g}^{-1}$	Fe %	Th $\mu\text{g g}^{-1}$	U $\mu\text{g g}^{-1}$
1	0,7	99,3	2,1	0,14	0,01	0,01	20	35	< LQ	1,01	0,16	0,9	0,4
2	0,7	99,3	2,0	0,86	0,28	0,04	23	8	2,38	2,21	1,21	3,7	2,2
3	4,1	95,9	3,0	0,95	0,28	0,06	18	9	0,86	3,68	1,25	3,9	1,8
4	85,5	14,5	7,1	3,80	0,77	0,27	16	13	6,40	26,14	4,67	13,1	3,7
5	12,6	87,5	2,6	0,85	0,47	0,04	27	5	1,61	2,93	1,34	8,1	1,6
6	0,0	100,0	0,0	0,22	0,01	0,03	8	46	0,25	1,27	0,18	0,9	0,5
7	3,5	96,5	4,1	0,16	0,01	*	-	-	0,57	1,47	0,26	0,9	0,3
8	18,8	81,2	3,4	0,91	0,17	0,06	18	14	2,90	3,70	1,24	3,3	1,3
9	49,5	50,5	8,7	2,94	1,02	0,30	12	8	9,35	7,84	2,95	8,6	3,2
10	0,6	99,4	1,6	0,48	0,08	0,06	9	15	1,58	1,44	0,52	2,3	2,0
11	20,4	79,6	2,9	2,26	0,65	0,14	19	9	4,09	4,23	1,56	5,3	2,1
12	11,5	88,5	1,9	0,96	0,16	0,03	38	16	2,21	1,15	0,85	5,3	2,8
13	0,1	99,9	1,0	0,17	0,01	*	-	33	1,53	2,57	0,27	3,2	0,6
Média	16,0	84,0	3,1	1,13	0,30	0,09	19	18	2,81	4,59	1,27	4,6	1,7
Máx	85,5	100,0	8,7	3,80	1,02	0,30	38	46	9,35	26,14	4,67	13,1	3,7
Mín	0,0	14,5	0,0	0,14	0,01	0,01	8	5	0,25	1,01	0,16	0,9	0,3
DP	25,0	25,0	2,4	1,16	0,33	0,10	8	13	2,66	6,73	1,28	3,6	1,1

* - abaixo do limite de detecção do equipamento ($< 0,001$ %).

O dendrograma (Fig. 2) mostra que as estações amostradas podem se reunir em 3 grupos: i) grupo I - formado pelas lamas (estação 4 e 9, acima de 50 % de lama), ii) grupo II – formado por amostras com teores acima de 99% de areia (1, 2, 6, 10 e 13) e iii) grupo III- composto por estações que possuem teores de areia, de médios a altos (79,6 a 96, 5%).

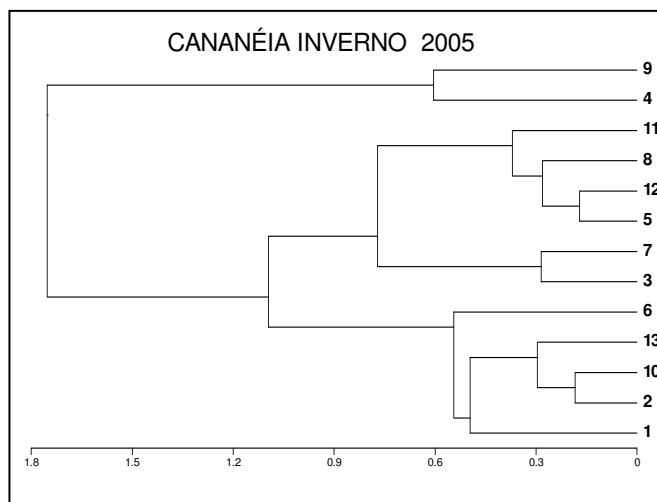


Fig. 2- Dendrograma mostrando os agrupamentos – Cananéia, 2005.

Com relação aos valores da razão C/N, segundo Mackenzie *et al.* (1993), no bentos marinho, a relação C:N:P é de 550 :30:1, enquanto na matéria orgânica acumulada é de C:N:P de 250:20:1. Ainda há outros intervalos para as razões C/N, ou seja, valores entre 5-7 indicam material de zooplâncton, bactérias e fitoplâncton, de 8 -12 indicam misturas de material fitoplanctônico e plantas terrestres e os valores de C/N da ordem de 20, indicam origem continental (Barcellos *et al.*, 2005). Na região estudada, 50 % dos valores da razão C/N estão entre 17 e 20, o que indica aportes continentais, principalmente na estação 12, onde o C/N atingiu valor de 38. Não houve valores de C/N que indicassem a presença de material de origem fitoplanctônica. Quanto aos valores da razão C/S para sedimentos em águas oxigenadas, segundo Wolfe *et al.* (1995), observam-se valores entre 1,5 e 4,0 (marinho); de 4-11(salobra com influencia marinha), de 11-17 (salobra com influencia de água doce) e acima de 17 (influencia de água doce). Das estações estudadas, 41% estão na faixa de salobras com influência marinha. As estações 6 e 13 estão de acordo com valor estipulado (> 17, de influência de água doce), pois recebem influência das águas de Iguape.

Os valores mais altos de C org, N total, S total, P org, Fe, Th e U foram encontrados nas estações 4, 9 e 11 devido à essas estações apresentarem maiores teores de sedimentos pelíticos. Quanto às correlações de Spearman, observa-se que os componentes da matéria orgânica, C org, N total, S total e P org estão altamente correlacionados ($r_s > 0,70$) (Tab. 2).

Tabela 2- Correlação entre os parâmetros analisados

	C org	S Total	N total	C/N	C/S	P org	P inorg	Fe	Th	U	% lama	%Areia	CaCO ₃
C org	1,00												
S Total	0,89	1,00											
N total	0,71	0,78	1,00										
C/N	0,01	-0,01	-0,50	1,00									
C/S	-0,55	-0,85	-0,50	-0,24	1,00								
P org	0,83	0,82	0,65	0,15	-0,47	1,00							
P inorg	0,73	0,83	0,88	-0,27	-0,62	0,70	1,00						
Fe	0,90	0,97	0,78	-0,03	-0,79	0,83	0,89	1,00					
Th	0,86	0,91	0,54	0,25	-0,72	0,77	0,68	0,91	1,00				
U	0,89	0,81	0,63	0,03	-0,55	0,80	0,52	0,77	0,84	1,00			
%lama	0,81	0,79	0,62	0,13	-0,60	0,83	0,76	0,86	0,83	0,61	1,00		
%Areia	-0,81	-0,79	-0,62	-0,13	0,60	-0,83	-0,76	-0,86	-0,83	-0,61	-1,00	1,00	
CaCO ₃	0,52	0,54	0,65	-0,05	-0,64	0,57	0,70	0,64	0,52	0,30	0,83	-0,83	1,00

Com relação aos componentes inorgânicos, como Fe, Th, U e P inorg, eles também estão altamente correlacionados entre si, havendo a grande possibilidade de ocorrência de minerais de fósforo ligado a ferro (óxidos-hidróxidos de ferro ou $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, por exemplo) e com Th e U relacionados à apatita.

Como a região de Cananéia apresenta vegetação de mangue preservada, há importante aporte de matéria orgânica oriunda do continente (vide relação molar C/N), o que pode acarretar o seqüestro desses elementos metálicos via de ácidos húmicos, contribuindo à explicação da alta correlação entre C org, N total, P org e S total com Fe, U e Th observada. Com relação ao carbonato, este componente apresenta com altas correlações com a concentração de Fe, teores de lama e principalmente com o P inorg, sendo que esse último pode estar relacionado com a CFAP (carbonato fluorapatita) proveniente de biodetritos.

Desta forma, a correlação entre os metais e a matéria orgânica, com altos valores em sedimentos mais finos foi evidenciada neste estuário, que está influenciada de baixa ação antrópica, o que demonstra que mecanismos naturais de associação entre a matéria orgânica, neste caso avaliada em teores de C org, N total, P org, S total e o metais ocorrem naturalmente, via processos biogeoquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aspila, K. I. H. Agemian, A. S. & CHAU, Y., 1976. A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, **101**: 187-197.
- Barcellos, R. L., Berbel, G. B. B., Braga, E. S. & Furtado, V. V., 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia- Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, **19** (1): 22-36.
- Braga, E de S. 1995. Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em 2 Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado, IOUSP, 2v.
- Byers, C.; E. L. Mills & P. L. Stewart., 1978. A comparasion of methods of determining organic carbon in marine sediments, with sugestions of a standard methods. *Hydrobiologia*, **58** (1): 43-47.
- Grasshoff, K.; Ehrhardt, M. & Kremling, K., 1983. *Methods of Seawater Analysis*, 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie. 419p.
- Ingram, R. L., 1971. Sieve analysis. In: CARVER, R. E. (ed.) *Procedures in Sedimentary Petrology*. New York, Wiley-Interscience. p:49-67.
- Mackenzie, F. T.; Ver, L.M ; Sabine, C & Lane, M. 1993. C, N, P, S Global biogeochemical cycles and modeling of global change. *Biogeochemical Cycles and Global Change*. NATO ASI Series. Series I: Global Environmental Change, Vol. 4. Spring-Verlag Berlin Heidelberg.
- Perretti, A. R. 2006. Estudo biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 106 p.
- Suguio, K. 1973 *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo, Ed Edgard Blücher/EDUSP. 317p.
- Wolfe, K. J; Dale, P.J. & Brusnkill, G. J. 1995. Sedimentary C/S relationship in large tropical estuary : evidence of refractory carbon inputs from mangroves. *Geo-Marine Letters*, **15** : 140-144.