

# **DISTRIBUIÇÃO DE MANGANÊS, FERRO, MATÉRIA ORGÂNICA E FOSFATO NOS SEDIMENTOS DO MANGUEZAL DO RIO PIRANJI, CEARÁ**

Assessment of the distribution of manganese, iron, organics matter and phosphate in the sediments of Piranji River's mangrove forest, Ceará State

Ruth Maria Bonfim Vidal<sup>1</sup>, Helena Becker<sup>2</sup>

## **RESUMO**

A determinação dos valores naturais de concentração e a distribuição de ferro, fosfato, matéria orgânica (MO) e manganês são de fundamental importância para o conhecimento, compreensão e manejo de uma região. O objetivo deste trabalho é determinar a concentração e distribuição vertical desses parâmetros nos sedimentos do manguezal do Rio Piranji, bem como estudar a dinâmica existente entre eles e a granulometria dos sedimentos, com base em cinco testemunhos que resultaram numa rede amostral de 74 amostras. As amostras foram solubilizadas usando HF+HCl+HNO<sub>3</sub> (6:3:1) sob pressão, a 150°C e, a matéria orgânica foi analisada por via úmida. As faixas de concentração encontradas foram de ND a 4,65% para MO; 0,37 a 5,03% para Fe; de 13,0 a 478 µg.g<sup>-1</sup> para PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e de 14,8 a 480 µg.g<sup>-1</sup> para Mn. Observou-se uma forte associação entre os elementos analisados e os sedimentos de granulometria fina (silte+argila), bem como a importação dos elementos analisados para dentro do manguezal através da maré, pelas altas concentrações destes elementos nos testemunhos onde a frequência de inundação é maior.

**Palavras-chaves:** manguezal, sedimento, metais.

## **ABSTRACT**

The determination of background values of the concentration and distribution of iron, phosphate, organic matter (MO) and manganese are of fundamental importance for the understanding and management of any region's environment. The mangrove forests in Ceará State, Brazil have been studied to a small extent, thus the purpose of this work is to determine the content and vertical distribution of Fe, Mn, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and organic matter in the sediments of the Piranji River's mangrove forest, as well any relation with sediment granulometry, based on **five cores** surveys which resulted in 74 samples. The samples were digested using HF+ HCl+HNO<sub>3</sub> (6:3:1) under pressure, at 150°C, and organic matter was analyzed for **it humid via**. The concentration ranged varied as follows: OM (ND – 4.65%); Fe (0.37 - 5.03%); PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (13.0 - 478 µg.g<sup>-1</sup>) and Mn (14.8 - 480 µg.g<sup>-1</sup>). A strong association was found to exist between the analyzed elements and fine-grain sediments (silt and clay). Further, their import into the mangrove forest by means of the tidal movement was highlighted by the high concentrations of those elements in the sampled areas where the flooding frequency is higher.

**Key words:** mangrove, sediment, metals.

<sup>1</sup> Professora Substituta do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

<sup>2</sup> Professora Adjunta do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

## INTRODUÇÃO

A interface terra-mar é dominada por ecossistemas característicos que são capazes de tolerar grandes variações de condições ambientais. Esse ecossistema possui uma diversidade biológica relativamente baixa, porém com uma elevada densidade de indivíduo, elevada biomassa e taxas de produção primária entre as maiores em ecossistemas naturais (Lacerda, 1994).

Os manguezais são ecossistemas complexos característicos de zonas estuarinas, entre a terra, o mar e as desembocaduras dos rios, com formações características do litoral tropical, numa faixa de latitude entre 32°N e 38°S, e com um melhor e maior desenvolvimento ocorrendo na faixa de 23° 30'N - 23° 30'S, em zonas costeiras tropicais da África, Austrália, Ásia e Américas. No litoral brasileiro, os manguezais estão localizados ao longo da costa do Amapá a Santa Catarina, cobrindo aproximadamente 1,3 milhão de hectares (Herz, 1991; Kjerfve & Lacerda, 1993). Esse ecossistema se caracteriza como um importante exportador de matéria orgânica e nutriente, sendo responsável pela manutenção da pesca de organismos que se alimentam dos detritos vegetais e do material orgânico particulado. O fato dos manguezais serem sujeitos a ação das marés e o elo de ligação entre o mar e a terra firme, faz com que recebam riquíssimos compostos orgânicos como restos de folhas, excrementos de animais e sais minerais da própria terra pela força da maré, o que lhes dá uma destacada função no condicionamento biológico, favorecendo a alta produção (Schaefer-Novelli, 1995). Mesmo ocupando estreitas faixas ao longo das costas tropicais e subtropicais, encontram-se entre os ecossistemas mais produtivos do mundo, devido aos fluxos externos de matéria orgânica e energia que neles penetram por causa de sua localização (Braga, 1991).

Nesses ecossistemas, as plantas, os animais, os microorganismos e o ambiente físico estão ligados por processos através dos quais ocorre troca contínua, assimilação e perda de energia. Os processos internos de fixação de energia, acumulação de biomassa, decomposição de matéria orgânica, ciclagem de nutrientes e a própria distribuição de manguezais são influenciados por um pequeno conjunto de processos externos (Odum, 1979; Saenger, 1983), destacando-se o clima, o aporte de água doce, a amplitude de maré e o fornecimento de nutrientes.

Os sedimentos, de modo geral, podem ser considerados como acumuladores de detritos orgânicos e inorgânicos, que entre outros constituintes encontram-se os metais pesados (Wakeman, 1977). Em rios e estuários não poluídos, a concentração desses

metais reflete a abundância das rochas constituintes da área, modificadas pelos processos de intemperismo das bacias de drenagem dos rios (Klen & Goldberg, 1970; Chow *et al.*, 1970). Sedimentos de manguezais possuem características redutoras, tornando possível uma maior preservação do material orgânico do que em ambientes caracteristicamente oxidantes. Devido a essa característica, têm-se mostrado de grande importância na química de metais. Entre os principais efeitos estão incluídas a adsorção com a formação de compostos organometálicos, que provoca uma mudança nas propriedades químicas como a redução e imobilização a estados de valências mais baixos; e a complexação de íons metálicos resultando um aumento da mobilidade desses elementos (Licht, 2001). O material orgânico depositado nestes sedimentos é proveniente principalmente de restos de folhas decompostas a moléculas poliméricas (Rashid, 1971) e, por preservar mais a matéria orgânica, possui um teor relativamente alto em fósforo total e, em particular, fosfato orgânico. A contribuição de restos de vegetais nos sedimentos permite a reposição de fósforo associado ao solo ou sedimento, quando do processo de decomposição do material vegetal (Mariani, 1984).

O estudo da matéria orgânica em associação com sedimentos e metais tem recebido especial atenção de pesquisadores nos últimos anos, dando-se ênfase à capacidade de retenção de metais pela matéria orgânica, na formação de complexos estáveis (Rashid, 1971; Stevenson, 1982). A maior parte da matéria orgânica é encontrada em estado finamente disseminado e associada a sedimentos de granulometria fina (fração silte+argila). As partículas de pequeno tamanho associam-se a maior quantidade de matéria orgânica devido a grande capacidade de adsorção das argilas.

A intensificação dos processos de industrialização e urbanização, nas últimas décadas, vem causando uma crescente degradação da qualidade ambiental nas áreas litorâneas devido à facilidade de instalação dos corredores portuários de exportação. A descarga de poluentes químicos em ecossistemas costeiros vem sendo feita sem nenhum controle, provocando assim a incorporação de poluentes metálicos, por compartimento da água, sedimento e biota (Machado, 1996). Tendo em vista que estudos nesses ambientes, no Estado do Ceará, são ainda muito escassos, este trabalho teve como objetivo analisar a distribuição geoquímica da matéria orgânica, fósforo, ferro e manganês, para uma melhor compreensão da zona costeira, e fornecer subsídios para avaliar possíveis contaminações provocadas pela atividade portuária e/ou carcinicultura.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estuário do Rio Pirangi localiza-se no litoral leste do Estado do Ceará, inserido no Município de Beberibe, localizando-se aproximadamente a 130 km a leste de Fortaleza, sendo limitado pela praia de Pontal de Maceió ao leste, Paripueriras ao oeste e pelo Oceano Atlântico ao norte, tendo uma área total de 120 km<sup>2</sup>. Geograficamente está compreendida entre os paralelos de 04°21'24"S e 04°26'04"S e os meridianos de 37°54' 36"W e 37°50'00"W (Figura 1).

A bacia hidrográfica do Rio Pirangi está localizada entre as bacias do Choró e do Jaguaribe, tornando-se perene próximo ao litoral devido à influência das marés, apresentando um regime de salinidade eurihalino. Esse rio não apresenta afluentes importantes, e sua rede de hidrográfica apresenta um padrão subparalelo na região de baixo curso.

Em escala regional, o litoral leste do Estado do Ceará caracteriza-se geologicamente por um empilhamento estratigráfico definido pelas rochas do embasamento Pré-Cambriano, sedimentos terciários da Formação Barreiras e depósitos quaternários. Na região estudada as planícies costeiras são quaternárias e se constituem em superfícies relativamente planas e baixas, localizadas junto ao mar e cuja formação resultou da deposição de sedimentos marinhos e fluviais. Sua cobertura é constituída por sedimentos terrígenos de

textura fina e sua composição mineralógica é basicamente quartzo (Gomes, 1995). Segundo a classificação de Köppen (1948), a área está contida numa zona tropical úmida do tipo "Aw", caracterizada por um clima quente e úmido, com precipitações médias anuais irregulares e deficiência hídrica de moderada a baixa.

Uma rede amostral foi elaborada, com cinco pontos de coleta e sondagens de até 3,2 m de comprimento, resultando em 74 amostras, conforme a Figura 1. Os testemunhos foram coletados através de um testemunhador do tipo "Vibra Core", em março de 1994 e apresentam as seguintes características:

**Testemunho 1 (T1)** - retirado da planície de maré superior, onde a frequência de inundação é menor, com 316 cm de comprimento;

**Testemunho 2 (T2)** - retirado de dentro do mangue situado próximo à planície de maré inferior, onde a frequência de inundação é pequena, com 293 cm de comprimento;

**Testemunho 3 (T3)** - retirado da planície de maré inferior, com 216 cm de profundidade;

**Testemunho 4 (T4)** - retirado do mangue localizado próximo à planície de maré superior, onde a frequência de inundação é grande, com 228 cm de comprimento;

**Testemunho 5 (T5)** - Retirado da planície de areia, com 211 cm de comprimento.

As amostras foram secas em estufa a 60°C durante 24 horas, trituradas e peneiradas. Uma porção foi pesada e submetida a tratamento ácido (água régia+ácido fluorídrico), em bloco digestor, sob aquecimento a 150°C até completa solubilização. Alíquotas das amostras foram usadas para as determinações de ferro, manganês e fósforo segundo EMBRAPA (1997). A concentração de matéria orgânica foi determinada pelo método de Walkey-Black, segundo Loring (1992). Os dados do teor de carbonato usados na discussão foram retirados do trabalho de Gomes (1995).

Na análise granulométrica, a fração grossa ( $d > 0,062$ ) resultante do peneiramento úmido foi mecanicamente separada através de um agitador tipo *rot up sieve shaker*, com um jogo de 12 peneiras de malhas variando de -2.00 a 4.00 Ø (onde Ø =  $-\log_2 d$ , sendo  $d$  o diâmetro de cada grão). A fração fina, inferior a 0,062 mm, foi analisada pelo método de Robinson (método da pipetagem). A análise dessa fração baseou-se nos procedimentos de Suguio (1975).

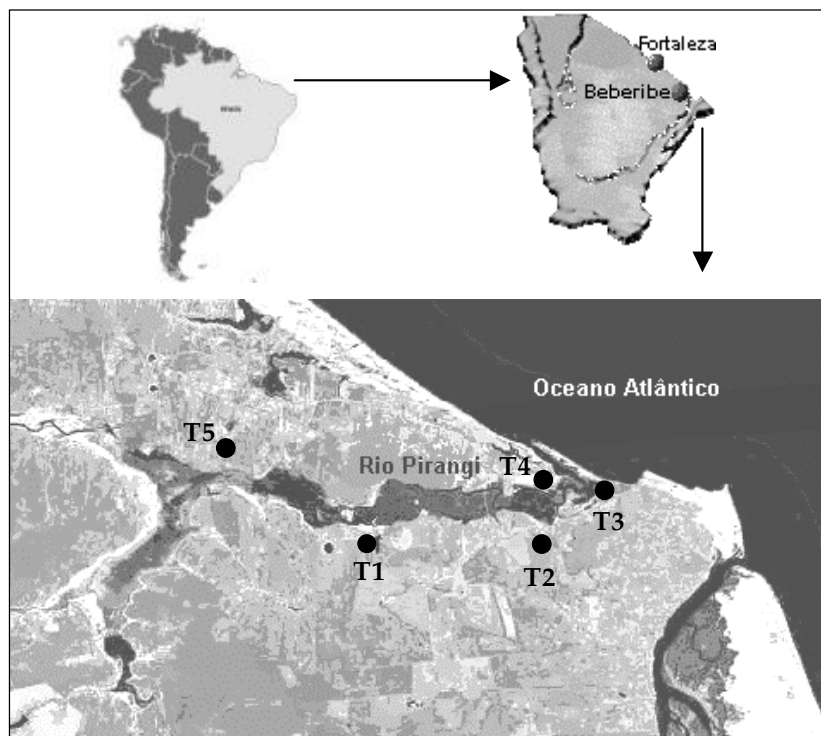


Figura 1 - Localização da área de estudo e dos pontos de coleta.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da distribuição dos parâmetros estudados nos sedimentos teve como principal objetivo avaliar a associação entre a granulometria dos sedimentos e a concentração dos elementos analisados, bem como a correlação entre as concentrações dos vários parâmetros analisados ao longo dos perfis.

Em sedimentos constituídos de areia, todas as concentrações foram baixas (médias: Fe = 1,38%; MO = 0,86%;  $PO_4^{3-}$  = 100  $\mu g \cdot g^{-1}$ ; Mn = 80  $\mu g \cdot g^{-1}$ ); em sedimentos de argila arenosa as concentrações encontradas são praticamente iguais ou ligeiramente superiores as de areia (médias: Fe = 1,44%; MO = 0,82%;  $PO_4^{3-}$  = 120  $\mu g \cdot g^{-1}$ ; Mn = 70  $\mu g \cdot g^{-1}$ ); e em sedimentos de silte+argila as concentrações foram as maiores encontradas (médias: Fe = 2,86%; MO = 1,96%;  $PO_4^{3-}$  = 205  $\mu g \cdot g^{-1}$ ; Mn = 135  $\mu g \cdot g^{-1}$ ), mostrando uma variação semelhante em todos os testemunhos.

A distribuição vertical das concentrações é resultante basicamente das diferentes granulometrias ao longo dos testemunhos, e das propriedades sedimentares do ferro e fósforo aliadas às da matéria orgânica, com resultados semelhantes aos de Mariani (1984). O manganês apresenta, em alguns testemunhos, pequenas alterações em sua distribuição, quando comparadas aos outros elementos analisados. A seguir, daremos uma descrição detalhada dessa variação.

### Testemunho 1

Do topo até 150 cm de profundidade o sedimento é 100% areia ( $\phi > 4,0$ ), classificado como areia média, moderadamente selecionado e aproximadamente simétrico, porém entre 100 cm e 110 cm, encontra-se um material arenoso médio (1,5 a 2,0  $\phi$ ), bem selecionado. Nesta camada encontramos baixas concentrações para os parâmetros analisados (Fe, Mn,  $PO_4^{3-}$ ), sendo obser-

vado um pico de concentração a 96 cm de profundidade (à exceção da matéria orgânica); estas baixas concentrações provavelmente são devidas à granulometria dos sedimentos desta camada, o que também pode explicar o enriquecimento pontual na concentração dos elementos a 96 cm de profundidade, onde a granulometria dos sedimentos se diferencia tornando-se um pouco mais fina. Ao contrário dos outros elementos, o manganês apresenta altos valores de concentração nesta camada, provavelmente devido à influência do manguezal que se encontra à frente da planície de maré de onde foi retirado este testemunho e que pode estar remobilizando e exportando manganês para esta planície (Gueiros, 1996).

De 150 cm a 286 cm de profundidade o sedimento é constituído por areia muito fina (28%) e silte (68%), pobremente selecionado. Nesta camada encontramos as maiores concentrações dos elementos analisados. Estas altas concentrações podem ser devido à fina granulometria e ao caráter redutor dos sedimentos desta camada que provavelmente está imobilizando o ferro como sulfeto (FeS - pirita) e o manganês como carbonato manganoso, já que este não forma sulfetos estáveis. O fósforo deve estar formando complexos com a matéria orgânica ou adsorvido às argilas, já que o sedimento é muito fino (silte+argila) (Aragon, 1987). De 286 cm até a base (316 cm de profundidade) encontramos um sedimento de textura fina, classificado como areia muito fina e pobremente selecionado. O teor de material fino aumenta progressivamente de 20 a 34% enquanto diminui o teor de material grosso ( $\phi > 4,0$ ). As concentrações dos elementos são mais baixas nesta camada do que na anterior, fato que pode estar associado à modificação na granulometria dos sedimentos, pois a mesma é bem menos fina, diminuindo também o poder de adsorção do sedimento. A Figura 2 mostra a concentração dos parâmetros analisados neste testemunho.

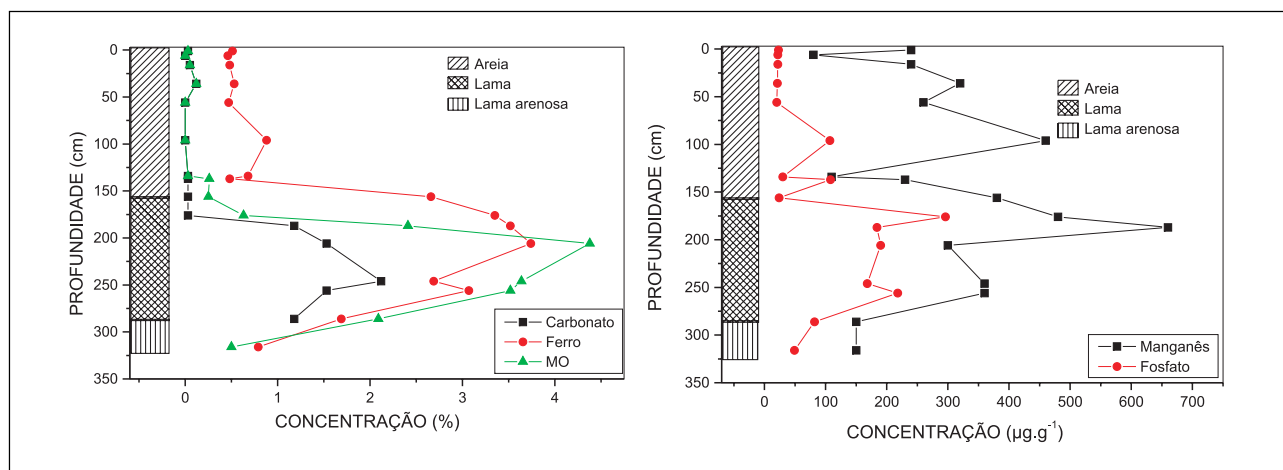


Figura 2 - Distribuição da concentração em função da profundidade, no Testemunho 1.

## Testemunho 2

Do topo até 29 cm de profundidade a granulometria dos sedimentos varia de areia fina (17%) a areia média (48%), sendo o restante composto por silte e argila, pobremente selecionado. Apresenta concentrações que variam de 97,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a 184,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para Mn; 0,43% a 5,03% para Fe; 24,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a 359  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 0,13% a 0,48% para matéria orgânica. Aqui encontramos inicialmente baixas concentrações dos elementos analisados, provavelmente devido à maior granulometria dos sedimentos. Estas concentrações vão aumentando com a profundidade e com a proximidade da camada seguinte, que tem granulometria

é composto por 40 a 48% de sedimento fino ( $\phi > 4,0$ ) e 52% a 60% de sedimento grosso ( $\phi < 4,0$ ), o qual se concentra entre  $3,5 < \phi < 4,0$ , que corresponde a uma areia muito fina. As faixas de concentração encontradas nesta camada são 20,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a 49,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para Mn; 0,40% a 1,47% para Fe; 62,0  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a 113  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 0,38% a 0,73% para matéria orgânica. A diminuição destas concentrações em relação à camada anterior provavelmente deve-se apenas à granulometria dos sedimentos que, nesta camada, é bem mais grossa, diminuindo seu poder de adsorção. A Figura 3 apresenta a concentração dos parâmetros analisados neste testemunho.

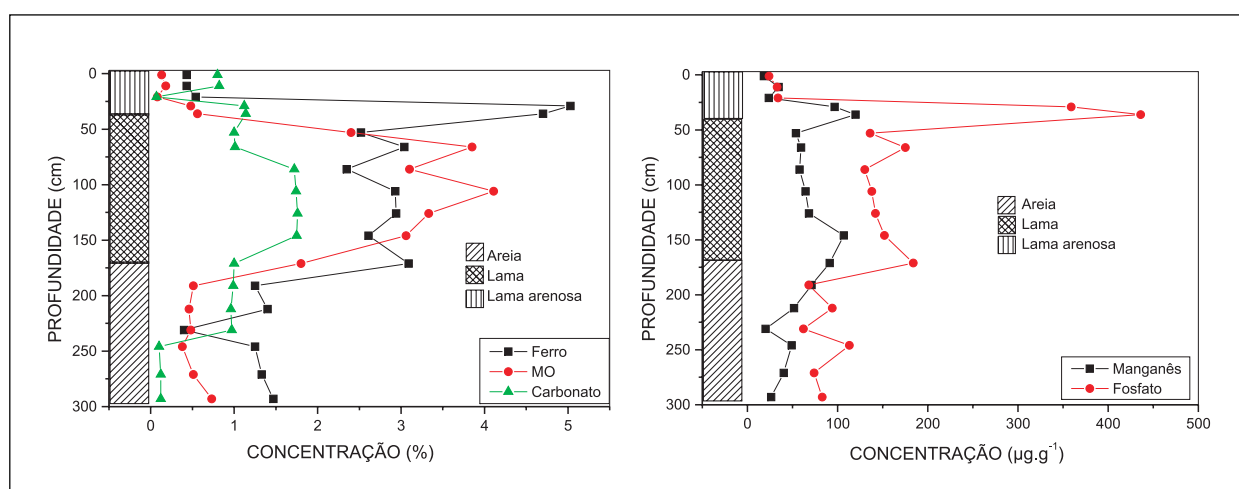


Figura 3 - Distribuição da concentração em função da profundidade, no Testemunho 2.

bem mais fina e que deve estar imobilizando os elementos analisados. De 29 cm a 171 cm de profundidade, o material fino (areia muito fina e silte) aumenta progressivamente, equivalendo a 85% a 96% do sedimento testemunhado nesse intervalo. A fração grossa é representada por resto de vegetais, influenciando na grande concentração de matéria orgânica nesta camada, refletindo-se nas maiores concentrações dos elementos analisados. Nesta camada, as condições são favoráveis para este aumento na concentração, pois encontramos sedimentos de granulometria muito fina, aumentando seu poder de adsorção. O ambiente é redutor, favorável à produção de sulfetos, que imobilizam alguns metais; além disso, o alto teor de matéria orgânica pode favorecer a imobilização dos elementos através da formação de complexos organometálicos. Nesta camada provavelmente o ferro encontra-se na forma de sulfeto ( $\text{FeS}$  - pirita); o manganês, imobilizado como carbonato manganoso, pois não forma sulfetos estáveis, e o fosfato adsorvido às argilas ou associado à matéria orgânica (Aragon, 1987). De 171 cm até a base (293 cm de profundidade) o material encontrado

## Testemunho 3

Do topo até 41 cm de profundidade, o material amostrado é composto por uma mistura de areia e silte. O teor de areia equivale a 53%, e o teor de finos equivale a 47%, com predominância de silte fino e pobremente selecionado. De 41 cm a 160 cm os sedimentos variam de uma areia fina para areia média, moderadamente selecionada. O material fino ( $\phi > 4,0$ ) está praticamente ausente, perfazendo um percentual de 1 a 3%, a areia média corresponde a 97% e a areia grossa é composta por fragmentos de conchas. A concentração dos elementos diminui consideravelmente em relação à camada anterior. De 160 cm até a base (216 cm de profundidade) encontramos um sedimento de textura muito fina, pobremente selecionado, com teor de material fino ( $\phi > 4,0$ ) correspondente a 49%, sendo representado por silte fino, e a fração grossa ( $\phi < 4,0$ ) correspondente a 51%, onde 20% é areia média e 10% areia fina. Estes resultados sugerem uma forte associação entre a granulometria dos sedimentos e a concentração dos elementos analisados, pois sem-

pre que esta cresce, a concentração dos elementos diminui e, quando ela diminui, aumenta a concentração dos elementos analisados. Observam-se concentrações elevadas dos elementos analisados na primeira camada deste testemunho, fato que se deve provavelmente à importação pela maré, na forma de material em suspensão, que se deposita quando entra em contato com os sedimentos do estuário. Na superfície, o Fe e o Mn devem estar na forma de óxidos/hidróxidos devido ao aporte abundante de água do mar com altos teores de oxigênio; o fosfato, por sua vez, deve-se encontrar adsorvido a estes óxidos/hidróxidos de Fe e Mn ou formando complexos com a matéria orgânica (Aragon,1987). A partir de 51 cm até 160 cm de profundidade encontramos as menores concentrações dos elementos analisados, que podem estar sendo remobilizados e imobilizados na camada seguinte; este comportamento se deve provavelmente à granulometria dos sedimentos, desta camada, que é muito grande, diminuindo seu poder de adsorção. Na camada logo a seguir, de 160 cm a 216 cm de profundidade, encontra-se um ambiente redutor e com granulometria dos sedimentos muito fina, fatores que contribuem para a ocorrência das maiores concentrações dos elementos analisados, nesta camada; aqui o ferro deve estar imobilizado na forma de sulfeto (FeS - pirita) e o manganês como carbonato manganoso, já que não forma sulfetos estáveis. O fosfato deve estar associado à matéria orgânica ou adsorvido às argilas, que têm alta concentração nesta camada. A Figura 4 apresenta a concentração dos parâmetros analisados neste testemunho.

Comparando-se os resultados encontrados para os Testemunhos 1 e 3, retirados da planície de maré, observa-se que na primeira camada (0 - 150 cm de profundidade) as concentrações de ferro, fosfato e matéria orgânica são maiores para o Testemunho 3 que para o Testemunho 1, o que pode ser devido à

influência da maré, sobre o Testemunho 3, que pode estar importando estes elementos para dentro do estuário. O manganês tem comportamento inverso, sugerindo que este elemento pode estar sendo remobilizado e exportado do mangue, situados em frente à planície e maré da qual foi extraído o Testemunho 1 (Gueiros,1996). Na camada seguinte (150 - 216 cm de profundidade) temos a mesma variação, ou seja, o ferro, fosfato e matéria orgânica apresentam maiores concentrações para o Testemunho 3 e, o manganês apresenta maiores valores para o Testemunho 1.

#### Testemunho 4

Do topo até 17 cm de profundidade, o material equivale a 55% e o de finos a 45%, com predominância de silte fino e pobremente selecionado. Apesar da granulometria dos sedimentos desta camada não ser muito fina, as concentrações dos elementos são altas, provavelmente devido à importação destes (na forma de material particulado em suspensão) pela maré para dentro do mangue. O ferro e o manganês devem estar precipitados na forma de óxidos/hidróxidos, com a possibilidade de adsorção do fosfato (Silva, 1988). De 17 cm a 35 cm de profundidade encontramos um sedimento com alto teor de areia, pobremente selecionado. As baixas concentrações encontradas nesta camada refletem a grande granulometria dos sedimentos, que diminui seu poder de adsorção. De 35 cm a 70 cm de profundidade encontramos um sedimento constituído por areia muito fina (30%) e silte (65%) pobremente selecionado. Nesta camada encontramos as maiores concentrações (exceto matéria orgânica) dos parâmetros analisados, devido à fina granulometria dos sedimentos e ao ambiente redutor presente que favorece sua imobilização: o ferro como sulfeto (FeS - pirita), o manganês como carbonato manganoso e o fosfato associado à matéria orgânica ou adsorvido às argilas.

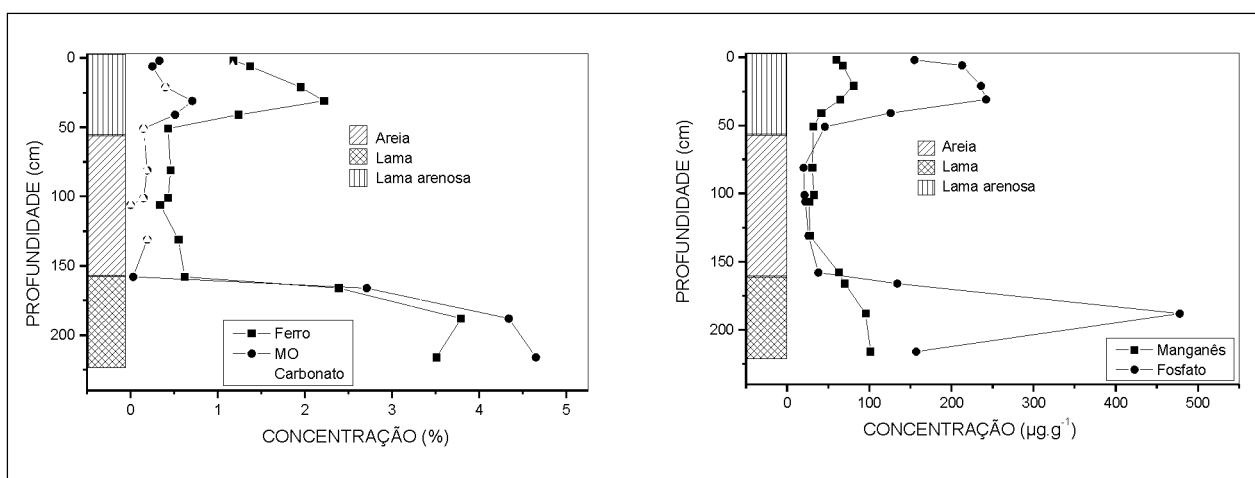


Figura 4 - Distribuição da concentração em função da profundidade, no Testemunho 3.

De 70 cm a 115 cm encontra-se um sedimento com alto teor de areia, cerca de 60% e 30% de fino com predominância de silte fino e moderadamente selecionado. Nesta camada, apesar do ambiente redutor, as concentrações dos elementos analisados se encontram menores que na camada anterior, provavelmente devido à granulometria mais grossa dos sedimentos, o que reduz seu poder de adsorção. De 115 cm à base (228 cm de profundidade) encontra-se um material formado por areia e silte, o teor de areia equivale a 60% e o de finos a 40% com predominância de silte fino e moderadamente selecionado. Aqui as concentrações dos elementos não são muito diferentes da camada anterior devido à regularidade na granulometria dos sedimentos. A Figura 5 apresenta a concentração dos parâmetros analisados neste testemunho.

### Testemunho 5

Do topo à base (211 cm de profundidade) o material encontrado é constituído apenas de areia (100%), classificado como areia média e pobremente selecionado. Este testemunho representa a constituição geológica característica da região e serve como referência, registrando-se a ocorrência de concentrações muito baixas dos elementos. A Figura 6 apresenta a concentração dos parâmetros analisados neste testemunho.

Comparando os resultados encontrados, observa-se que na primeira camada (0 - 29 cm de profundidade, no Testemunho 2, e 0 - 23 cm no Testemunho 4) as concentrações de matéria orgânica e manganês são maiores para o Testemunho 4 do que para o Testemunho 2. Como aconteceu para o Testemunho 3, esse fato pode ser devido à influência da maré, que deve estar importando estes elementos para dentro do estuário, os quais são removidos da solução pelos seguintes processos: (a) associação por complexação ou adsorção

com matéria orgânica; (b) fixação por organismos marinhos; (c) precipitação e adsorção por material particulado, especialmente os "minerais de argila". O ferro, carbonato e fosfato apresentam menores concentrações para este testemunho (Freire, 1984). Na segunda camada (35 - 55 cm no Testemunho 4, e 33 - 66 cm no Testemunho 2), as concentrações de fosfato e manganês são maiores e as concentrações de ferro, carbonato e matéria orgânica são menores, no Testemunho 4. Para a terceira camada (191 - 293 cm no Testemunho 2, e 70 - 228 cm no Testemunho 4), as concentrações de fosfato, manganês e matéria orgânica são maiores, enquanto que carbonato e ferro apresentam menores concentrações no Testemunho 4. Observando-se os valores da concentração dos elementos analisados ao longo dos Testemunhos 1, 2, 3 e 4, nota-se que ferro, manganês e fosfato, apresentam variações semelhantes, corroborando o indicativo de associação entre estes elementos que precipitam formando compostos estáveis e insolúveis de ferro e manganês, com o fosfato ficando adsorvido a eles (Silva, 1988).

Segundo Ribeiro-Júnior (1994) o manganês, que é importado pelo manguezal na forma de particulado, sofre redução ao entrar em contato com os sedimentos. Devido ao fato de não formar sulfetos estáveis nas condições típicas destes sedimentos, o Mn (II) pode ser exportado para ecossistemas adjacentes, como as planícies de lama situadas à frente dos manguezais, podendo também re-precipitar-se quando do encontro com águas mais oxidantes. Como o Testemunho 1 (retirado da planície de maré) apresenta maiores valores de concentração para o manganês (média: Mn = 260  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), deve estar recebendo manganês exportado do mangue situado à sua frente, enquanto o Testemunho 2 (retirado do manguezal), com média de Mn = 60  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , deve estar exportando o manganês para sistemas adjacentes.

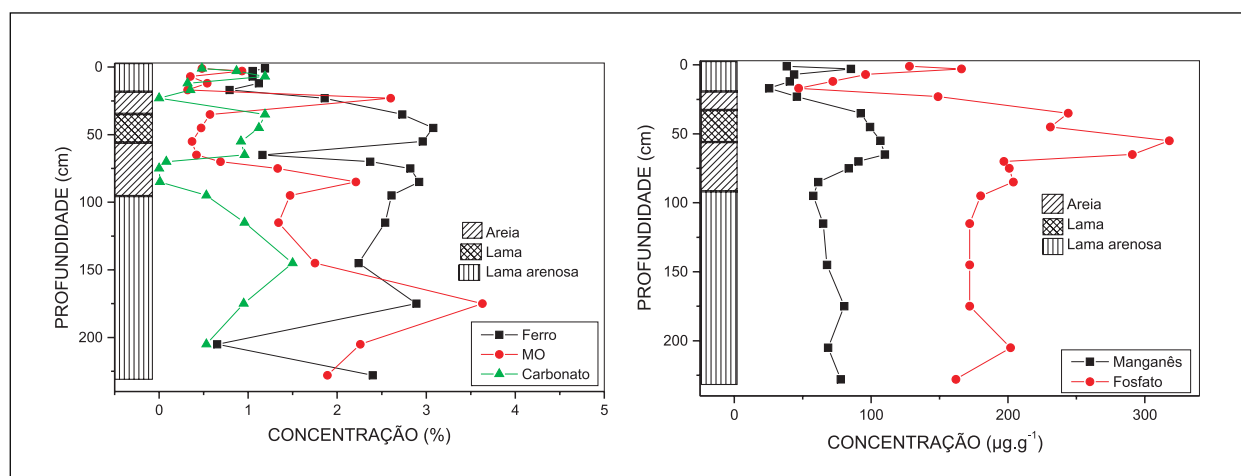


Figura 5 - Distribuição da concentração em função da profundidade, no Testemunho 4.

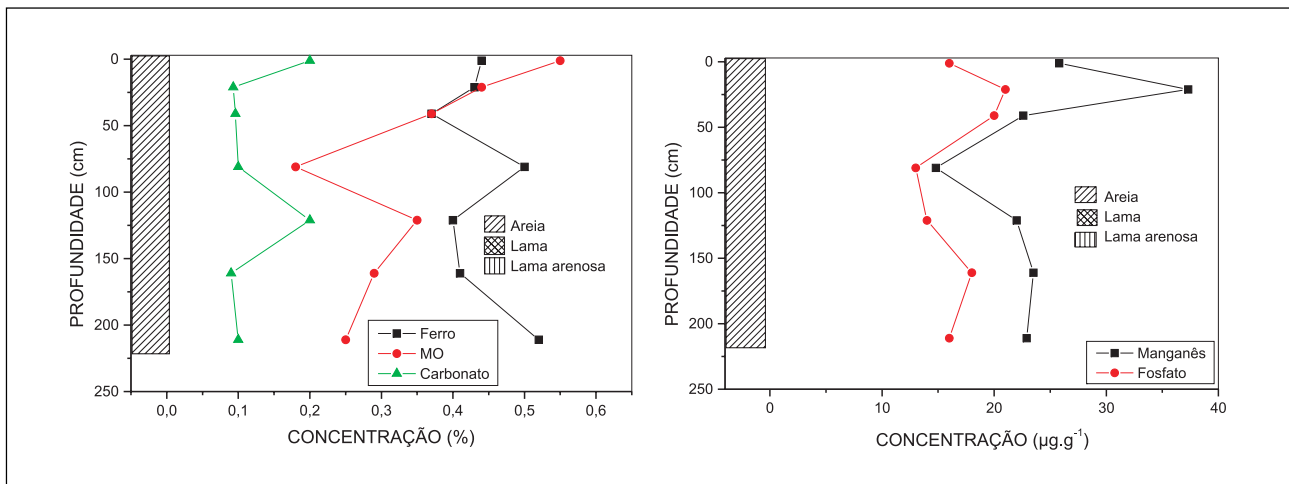


Figura 6 - Distribuição da concentração em função da profundidade, no Testemunho 5.

Outro fato significativo é que, ao se comparar os testemunhos retirados dos manguezais, encontramos maiores concentrações para todos os elementos analisados, naquele que é mais influenciado pela maré, com exceção da matéria orgânica que é acumulada nos sedimentos do manguezal (Testemunho 2). O mesmo acontece quando comparamos os testemunhos retirados da planície de maré (Testemunhos 1 e 3), com exceção do manganês, provavelmente pelo motivo já explicado anteriormente.

Devido à grande velocidade dos ventos e quantidade de dunas móveis na região estudada, observa-se muito transporte eólico e conseqüente soterramento de algumas regiões (Meireles & Morais, 1994). Este comportamento pode ser observado nos Testemunhos 2, 3 e 4, pelo qual se pode inferir sobre a existência de um manguezal antigo que foi soterrado e sobre o qual surgiu um novo manguezal. Com relação a este fato observamos que os sedimentos de grande granulometria (areia) mais antigos (que estão a maior profundidade) apresentam maiores concentrações que os sedimentos do mesmo tipo, porém mais recentes (situados a menor profundidade).

O Testemunho 2 apresenta sedimentos de grande granulometria (areia) que estão a maior profundidade (191 - 293 cm) com as maiores concentrações dos elementos analisados quando comparado aos outros testemunhos. A exceção é o manganês, que apresenta menores concentrações para este testemunho, apesar de o Testemunho 1 possuir os sedimentos de grande granulometria mais à superfície (0 - 150 cm de profundidade). Este fato pode dever-se à exportação do manganês pelo manguezal para a planície de lama que se situa à sua frente, de onde foi retirado o Testemunho 1, como já explicado anteriormente.

Para os sedimentos de grande granulometria (areia), que se encontram à profundidade de 70 - 95

cm, as maiores concentrações dos elementos foram determinadas para o Testemunho 4, por se encontrar dentro do manguezal, onde as concentrações de precipitação são mais favoráveis do que para a planície de lama, de onde foi retirado o Testemunho 2. Outra confirmação da ocorrência de maiores concentrações dos elementos analisados nas areias mais antigas é o fato de que, no Testemunho 4, dentre as duas camadas deste mesmo tipo de sedimento encontrados nas faixas de 17 - 35 cm e 70 - 95 cm de profundidade, aquelas foram encontradas nos sedimentos mais profundos.

Em resumo, temos uma associação dos metais e da matéria orgânica com os sedimentos de granulometria fina, corroborando estudos anteriores de diversos autores, tais como Talbot & Cheguiden (1983): "...alguns sedimentos, como as argilas, têm uma habilidade para concentrar a maioria dos metais e de preservar a matéria orgânica".

A concentração alta de ferro e manganês nos sedimentos de granulometria fina (silte+argila) indica que, provavelmente, esses metais estão associados a óxidos/hidróxidos amorfos ou finamente cristalizados, como também a minerais de argila, ou ainda formando sulfetos estáveis, como a pirita (FeS), segundo Dorneles (1983).

## CONCLUSÕES

1. Existe uma forte associação entre os elementos analisados e os sedimentos de granulometria fina (lama).
2. Ferro, fosfato e manganês apresentam correlações positivas entre si, indicando associação entre estes elementos.
3. A planície de maré apresenta as maiores concentrações de manganês, através de importação do manguezal adjacente.



4. Os testemunhos que sofrem influência da maré apresentam as maiores concentrações dos elementos analisados, pois estes são importados pela maré para dentro dos ecossistemas de onde eles foram retirados.

5. Os sedimentos de grande granulometria, que se encontram em maiores profundidades (mais antigos), apresentam maiores concentrações dos elementos analisados quando comparados com sedimentos do mesmo tipo, em menores profundidades (mais recentes), devido à existência de um manguezal antigo soterrado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aragon, G.T. *Estudo geoquímico de metais pesados em sedimentos da planície de maré da Enseada das Garças, Baía de Sepetiba - RJ*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 135 p., Niterói, 1987.

Braga, R.A.P. *Alternativas de uso e proteção dos manguezais do Nordeste*. CPRH, 112 p., Recife, 1991.

Chow, T.J. Lead pollution: records in southern California coastal sediments. *Science*, v. 181, p. 551-552, 1973.

Dornelles, L.M.A. *Metais pesados nos sedimentos da plataforma continental entre Ilha Grande e Cabofrio (RJ) e suas associações com a granulometria, conteúdo de carbonato de cálcio e matéria orgânica*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 155 p., Niterói, 1993.

EMPRAPA. *Manual de métodos de análise de solos*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 44 p., Rio de Janeiro, 1990.

Freire, G.S.S. Sedimentos superficiais da plataforma continental do Ceará. Brasil, pp 288-240, in *Simpósio de geologia do Nordeste, Comissão Técnico-Científica da Sociedade Brasileira de Geologia*, 300 p., Natal, 1984.

Gomes, D.F. *Mapeamento geológico e geoambiental do distrito de Parajuru, município de Beberibe/CE*. Monografia de Graduação, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 160 p., Fortaleza, 1995.

Gueiros, B.B. Manganese behaviour in sediment-water interface in a mangrove ecosystem. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 4 p., Rio de Janeiro, 1996.

Herz, R. *Manguezais do Brasil*. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

Kjerfve, B. & Lacerda, L.D. *Status and management of mangrove ecosystems in Brazil*. Conservation and sustainable management of mangrove forests in Latin America, 1993.

Klein, D.H. & Goldberg, R.G. Mercury in the marine environment. *Envir. Sci. Technol.*, v. 4, p. 765-768, 1970.

Köppen, W. *Climatologia, com un estudio de los climas de la Tierra..* Ed. Fundo de Cultura Economica, 478p., Buenos Aires, 1948.

Lacerda, L.D. *Biogeoquímica de metais pesados em ecossistemas de manguezal*. Tese do Concurso para Professor Titular, Departamento de Geociências, Universidade Federal Fluminense, 68 p., Niterói, 1994.

Licht, O.A.B. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental – Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Tese de Doutorado em Geologia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 209 p., Curitiba, 2001.

Loring, D.H. & Rantala, R.T.T. *Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter*. Elsevier Science Publishers, 383 p., Amsterdam, 1992.

Machado, J.C.V. *Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 137p., Salvador, 1996.

Mariani, R.L.N.C. *Distribuição de ferro, manganês e zinco em um perfil de sedimento da lagoa de guarapina - Maricá-RJ*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 87 p., Niterói, 1984.

Meireles, A.J.A. & Morais, J.O. Compartimentação geológica, processos dinâmicos e uso e ocupação da planície costeira de Parajuru, município de Beberibe, litoral leste do Estado do Ceará. *Rev. Geol.*, Fortaleza, v.7, p.69-81, 1994.

Odum, W.E. Factors controlling the flux of particulate organic carbon from estuarine wetlands, p. 69-80, in *Ecological Processes in Coastal and Marine Systems*. D.J. Livingston, Plenum, 132 p., New York, 1979.

Rashid, M.A. Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing diand tri-valent metals. *Soil Science*, v. 5, n. 3, p. 298-306, 1971.

Ribeiro-Junior, M.G. *Dinâmica do manganês em um canal de maré de um manguezal da Baía de Sepetiba-RJ*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, 71 p., Niterói, 1994.

Saenger, P. *Global status of mangrove ecosystems*. S.E. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, 88 p., 1983.

Silva, C.A.R. *Distribuição e ciclagem de metais pesados nos compartimentos biótico e abiótico, em um ecossistema de manguezal da Baía de Sepetiba, RJ*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 87 p., Niterói, 1988.

Schaefer-Novelli, Y. *Manguezal. Ecossistema entre a terra e o mar*. Caribbean Ecological Research, 64 p., São Paulo, 1995.

Stevenson, F.J. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. Wiley Interscience, 443 p., New York, 1982.

Suguio, K. *Introdução à sedimentologia*. Edgard Blücher, 154 p., São Paulo, 1975.

Talbot, V. & Chegwidan, A. *Heavy metal in the sediments of Cockburn Sound, Western Australia and its surrounding areas*. *Environ. Poll.*, n.5, p.187-205, 1983.

Wakeman, T.H. *Release of trace constituents from sediments resuspended during dredging operations*, p. 173-180, in. Yen, T. F. (ed.), *Chemistry of marine sediments*. Arbor Science Publishers. Inc., Ann Arbor, 1977.