

## ESPECIAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS DE FLORESTAS DE MANGUEZAIS COM *AVICENNIA* E *RHIZOPHORA*

Regina Célia Bastos de Andrade e Sambasiva Rao Patchineelam

Departamento de Geoquímica Ambiental, Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense - 24020-007 - Niterói - RJ

Recebido em 25/8/99; aceito em 17/5/00

**METAL SPECIATION UNDER *RHIZOPHORA* AND *AVICENNIA* MANGLES.** Speciation studies of Fe, Cr, Co, Ni and Cu on reactive fraction (adsorbed on oxides, hydroxides, carbonates and clay minerals) and pyrite were performed in *Avicennia schaueriana* and *Rhizophora mangle* sediments from Amapá shoreline-Brazil. The soil under *Avicennia* showed a higher heavy metal concentration in reactive fraction than under *Rhizophora*. The soil under *Rhizophora* showed low heavy metal bioavailability, having an increasing association with pyrite across sediment section.

**Keywords:** trace metals; mangroves; speciation.

### INTRODUÇÃO

O sedimento de mangue com a espécie *Rhizophora mangle* mostra uma maior concentração de compostos de enxofre reduzido, que aqueles recobertos com *Avicennia*<sup>21</sup>. A rizosfera da *Avicennia* tende a ser mais rica em matéria orgânica e possui um pH mais elevado<sup>7,14</sup>. A *Rhizophora* influencia de forma menos efetiva as condições gerais do solo abaixo de sua rizosfera, sendo por conseguinte altamente sulfídrica<sup>7,10,21</sup>.

Diversos estudos têm demonstrado as interações entre os metais-traço e os minerais de sulfetos de ferro autigênicos em ambiente sedimentar anóxico<sup>11,13</sup>. O comportamento destes metais está diretamente associado às condições físico-químicas no sedimento e água intersticial<sup>4,12</sup>.

Este trabalho tem como objetivo estudar a distribuição de Fe, Co, Cr, Ni e Cu associados as frações reativa e pirita em sedimento recoberto por diferentes espécies de mangue em ambiente sem influência antropogênica.

### ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi feito na costa norte Amapense, uma região sem impactação, onde há o predomínio dos processos biogeoquímicos naturais. O litoral do Amapá recebe aproximadamente  $1.2 \times 10^8$  ton/ano de sedimento da bacia de drenagem amazônica, formando extensos depósitos de sedimento fino<sup>1</sup>. Mendes e Faria<sup>9</sup> mostraram uma abordagem geológica detalhada da área citada.

Amostras de sedimento foram coletadas com perfiladores de 4 - 25 de março/1996, durante o cruzeiro feito pelo navio R/V Seward Johnson, em duas estações com franja de mangue. A primeira em sedimento recoberto por *Rhizophora* - Cabo Cassiporé (03° 54.700N 51° 06.375W - estação 1) e a segunda com *Avicennia* - Ponta da Costa (04° 06.405N 51° 10.600W - estação 2) (Figura 1).

### Amostragem e Metodologia:

Foram coletados dois testemunhos de 30cm para ambas as estações e um de 15cm para a estação 2. Os testemunhos foram seccionados em atmosfera inerte (disposição das secções nas Tabelas 3-6), e mantidos em refrigeração. Para garantir a

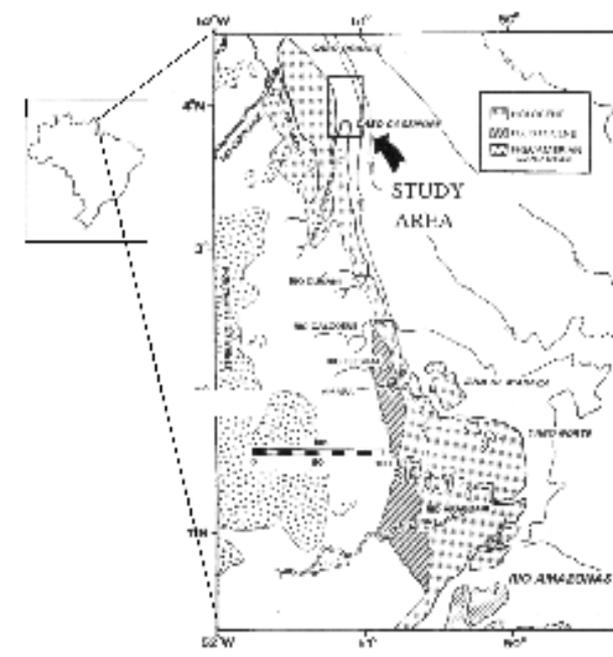


Figura 1. Mapa geológico do Amapá.

'integridade das amostras', as mesmas foram liofilizadas e mantidas em dessecador até análise. Esta diferenciação na coleta dos testemunhos foi feita com o intuito de estudar diferentes processos biogeoquímicos ocorridos ao longo da coluna sedimentar nos pontos amostrados; a estação 2 em função da espécie predominante, seria um ambiente deposicional mais estável que o ponto 1 no Cabo Cassiporé.

Em cada fração seccionada aplicou-se o método de extração seqüencial e seletiva para metais traço associados a fração pirita<sup>5</sup>. Este método extrai seqüencialmente quatro frações: 1) Reativa - obtida após digestão por 16h. com HCl 1M, compreendendo metais associados a oxi-hidróxidos amorfos ou cristalinos, carbonatos e argilo-minerais, bem como adsorvidos a sulfetos metaestáveis 2) Silicatos - duas lixiviações consecutivas com HF 10M por 1 e 16h, seguidas da redissolução dos fluoretos metálicos formados com ácido bórico; esta fração compreende os metais na rede cristalina 3) Matéria Orgânica - digestão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. por 2h.,

e-mails: regina@geoq.uff.br; geosam@vm.uff.br

**Tabela 1.** Abertura de amostras em forno microondas para obtenção da concentração total.

ABERTURA DE AMOSTRAS UTILIZANDO O MICROONDAS					
	Fe	Co	Ni	Cu	Cr
Padrão	3,77	9,30	27,00	24,00	70,70
Padrão Duplicata	2,89	10,00	32,00	30,00	79,90
Média	3,33 ± 0,62	9,65 ± 0,50	29,50 ± 3,54	27,00 ± 4,24	75,30 ± 6,50
Valor Verdadeiro	3,35	10,50	32,00	18,00	76,00
Amostra "X"	4,21	14,00	30,00	49,00	69,00
Amostra "X" Duplicata	4,35	14,00	29,00	40,60	60,00
Média	4,28 ± 0,10	14,00 ± 0,00	29,50 ± 0,70	44,80 ± 5,94	64,50 ± 6,36

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

**Tabela 2.** Utilização da extração sequencial (HUERTA-DIAZ & MORSE, 1990) para obtenção da concentração total (somatório das frações reativa, silicato, matéria orgânica e pirita).

Extração Sequencial					
	Fe	Co	Ni	Cu	Cr
Amostra "X"	4,74	15,80	26,80	32,00	54,00
Amostra "X" Duplicata	4,30	13,40	23,40	44,60	64,00
Média	4,52 ± 0,31	14,60 ± 1,70	25,10 ± 2,40	38,30 ± 8,90	59,00 ± 7,07

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

obtendo-se os metais associados ao material orgânico 4) Pirita - digestão com HNO<sub>3</sub> conc. por 2h., compreendendo os metais associados à pirita.

A exatidão das análises foi testada através da abertura total em microondas de padrão internacional 'NIST' (Nacional Institute of Standards and Technology, Estuarine Sediment- 1646) e de amostra "X", selecionada aleatoriamente dentre as amostras seccionadas; as concentrações totais da amostra "X" para os metais estudados foram comparadas às concentrações totais obtidas pela extração seqüencial (totalizando-se as quatro frações para cada metal pelo método otimizado<sup>5</sup>). As amostras foram lidas em ICP-MS (Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado) no CENPES-PETROBRAS, com coeficiente de correlação para os metais superior a 0,999 e precisão das leituras do aparelho de 3%. Todos os reagentes utilizados possuíam alto grau de pureza. A água usada foi do tipo Milli-Q, passada em Ultrassom. Os resultados do ajuste da técnica estão expostos nas Tabelas 1 e 2; a precisão entre as alíquotas de uma mesma amostra, quer material de referência, quer amostra real, variou de 2% a 20% para todos os metais determinados. A exatidão referente ao material de referência certificado foi satisfatória.

Neste artigo em função do objetivo proposto inicialmente, somente será abordado os resultados referentes às frações reativa e pirita.

## RESULTADOS

Os dados obtidos para os metais-traço associados as frações reativa e pirita estão nas Tabelas 3 a 6. Os valores obtidos sugerem uma distinta especiação nos dois ambientes estudados. Os metais Fe, Cr, Co, Ni e Cu variaram de 1,60 a 2,10%, 3,50 a 4,10mg/kg, 5,50 a 6,80mg/kg, 6,10 a 7,20mg/kg e 9,90 a 12,60 mg/kg na estação 1, respectivamente e de 1,70 a 4,10%, 6,40 a 13,40 mg/kg, 7,00 a 15,90mg/kg, 7,80 a 16,60mg/kg e 11,80 a 26,30 mg/kg na estação 2, respectivamente. Os metais-traço Fe, Cr, Co, Ni e Cu, associados a fração reativa nos primeiros 15cm de coluna sedimentar, apresentaram uma maior concentração na estação 2; entre 0-5cm, as concentrações dos metais associados a fração reativa na estação 2 foram aproximadamente três vezes superiores as da

estação 1; as concentrações de Fe, Cr, Co, Ni e Cu na fração reativa, entre 5-15cm nas duas estações amostradas, exibiram em sua maioria variações bastante inferiores aquelas mostradas na profundidade 0-5cm (Tabelas 3 e 4).

**Tabela 3.** Concentração dos Metais associados a Fração Reativa na Estação 1.

Metais na Fração Reativa na Estação 1					
Prof. (cm)	Fe	Cr	Co	Ni	Cu
(0-2)	1,60	3,60	5,50	6,30	9,90
(2-5)	1,70	3,50	5,50	6,10	10,10
(5-10)	1,90	4,10	6,80	7,20	12,60
(10-15)	2,10	3,90	5,80	6,80	11,40

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

**Tabela 4.** Concentração dos Metais associados a Fração Reativa na Estação 2.

Metais na Fração Reativa na Estação 2					
Prof. (cm)	Fe	Cr	Co	Ni	Cu
(0-2)	4,10	13,40	15,90	16,60	26,30
(2-5)	4,00	10,90	12,70	13,60	21,00
(5-10)	1,80	6,60	7,80	8,20	11,70
(10-15)	1,70	6,40	7,00	7,80	11,80

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

As percentagens de Fe, Cr, Co, Ni e Cu associados a fração pirita variaram de 0,50 a 3,20%, 0,85 a 1,40%, 0,46 a 7,25%, 1,45 a 2,55% e 1,18 a 3,55%, na estação 1 respectivamente, e de 0,38 a 0,64%, 0,10 a 0,90%, 0,17 a 0,18%, 0,29 a 1,40% e 1,20 a 1,50%, na estação 2 respectivamente. Todos os metais estudados, exceto o Cr, exibiram um aumento na associação à pirita com a profundidade na estação 1, no ambiente com *Avicennia* o percentual apresentou-se aproximadamente constante ou com uma ausência de acumulação com a profundidade (Tabelas 5-6). Este perfil infere uma acumulação dos minerais sulfídricos na estação 1 e das fases geoquímicas redutíveis na estação 2.

**Tabela 5.** Percentagem dos metais associados a Fração Pirita na Estação 1.

% Metais na Fração Reativa na Estação 1					
Prof. (cm)	Fe	Cr	Co	Ni	Cu
(0-10)	0,50	1,36	0,46	1,45	1,18
(10-20)	1,10	0,85	2,70	2,55	2,00
(20-30)	3,20	1,40	7,25	1,65	3,55

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

**Tabela 6.** Percentagem dos metais associados a Fração Pirita na Estação 2.

% Metais na Fração Reativa na Estação 2					
Prof. (cm)	Fe	Cr	Co	Ni	Cu
(0-10)	0,56	0,90	0,18	0,90	1,30
(10-20)	0,64	0,10	0,18	1,40	1,20
(20-30)	0,38	0,90	0,17	0,29	1,50

\*Fe em % e Co, Ni, Cu e Cr em mg/kg.

## DISCUSSÃO

Lacerda e seus colaboradores<sup>7</sup>, estudando a biogeoquímica e distribuição de metais-traço em rizosferas de mangue na Baía de Sepetiba-RJ, encontraram concentrações de sulfetos em solos com *Avicennia* e *Rhizophora* iguais a 0.33mg/l e 15.6mg/l respectivamente. As condições redutoras para o solo com *Avicennia* foi inferior àquele com *Rhizophora*, onde encontrou-se potenciais de redução iguais a -63mV e -173mV respectivamente. Os autores citaram que a *Avicennia* está apta a oxidar sua rizosfera (permitindo assim uma maior concentração de metais-traço na fração reativa), possuindo por conseguinte um maior potencial redox que aquele encontrado em solos com *Rhizophora*. Segundo os mesmos, os ambientes com predomínio da espécie *Avicennia* são caracterizados por uma alta variabilidade em suas condições redox e concentração de sulfetos. Evidenciaram este fato por grandes desvios padrões de Eh e [HS<sup>-</sup>], sugerindo constantes mudanças de condições óxidas à anóxicas. A espécie *Avicennia germinans* seria capaz de conduzir ar pelas raízes, podendo assim crescer em substrato anaeróbico<sup>18</sup>. Até o presente momento não foi cientificamente provado que suficiente volume de ar escaparia das raízes, oxidando o substrato anaeróbico. De qualquer modo parece que este mecanismo seria responsável pela oxidação do H<sub>2</sub>S na rizosfera<sup>15</sup>.

O perfil de maior biodisponibilidade de metais foi observado nos primeiros 5cm na estação com *Avicennia*; estes metais estariam associados a óxidos, hidróxidos, carbonatos ou adsorvidos em argilo-minerais e sulfetos metaestáveis, inferindo assim uma menor concentração de minerais sulfídricos nesta região sedimentar. Ao que parece, as soluções sólidas de pirita e sulfetos metálicos, comuns em ambientes sulfídrico-anóxico<sup>6</sup> não se acumulariam na estação 2, ao contrário do que sugere os dados para a estação 1.

A formação do sulfeto de ferro 'pirita' em ambiente anóxico sedimentar temperado tem sido bastante estudada ao longo das últimas décadas<sup>2,6,8,16,22</sup>. O mineral pirita é encontrada associada a matéria orgânica, sendo um mineral indicador da diagênese sulfídrica<sup>2</sup>. Estudo feito por Morse<sup>13</sup> resumiu da seguinte forma os processos formadores de minerais de sulfeto sedimentar<sup>2,13,17,20</sup>:

- I - Matéria Orgânica + SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (mediado por bactérias) H<sub>2</sub>S
- II - Minerais de ferro + H<sub>2</sub>S • AVS (FeS-amorfa, mackinavita e greigita, considerados 'Acid Volatile Sulfides')
- III - H<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub> (mediado por bactérias) S<sup>0</sup>  
\* Parte do H<sub>2</sub>S proveniente da sulfato-redução é parcialmente oxidado por bactérias à S<sup>0</sup>.
- IV - AVS + S<sup>0</sup> Pirita (FeS<sub>2</sub>)

Estudos feitos em vários ambientes sedimentares no Golfo do México<sup>6</sup>, mostraram que a piritização de metais é um importante processo diagenético ao longo da coluna sedimentar. Em ambientes anóxico-sulfídrico (elevada concentração de H<sub>2</sub>S e baixa concentração de Fe-reativo) e anóxico-não-sulfídrico (baixa concentração de H<sub>2</sub>S e elevada concentração de Fe-reativo) existe uma tendência geral de associação com o mineral pirita na coluna sedimentar para As, Hg, Mo, Co, Cu, Ni, Cr, Pb, Zn; entretanto estes metais são incorporados na pirita em diferentes extensões.

O padrão de associação metal-traço/pirita crescente ao longo da coluna sedimentar, somente foi observado no solo recoberto por *Rhizophora*. As altas condições sulfídricas neste tipo de rizosfera parecem propiciar a interação e acumulação desta associação. Os metais no solo com *Avicennia* estariam em menor concentração associados à fração pirita em comparação ao solo com *Rhizophora*, em função da oxidação dos sulfetos (impossibilitando a formação de um percentual dos sulfetos de ferro metaestáveis, o que afetaria de forma direta a concentração total de pirita no sedimento) na água intersticial e na fase sólida (sulfetos de ferro metaestáveis e pirita); isto explicaria o padrão decrescente (sinônimo da ausência de acumulação) exibido para os metais Fe, Co, Ni e Cu ao longo do testemunho na estação 2.

A ausência de acumulação do Cr ao longo do testemunho, concordou com estudos sobre piritização de metais<sup>5,6,11</sup> (tabelas 3 e 4). Este comportamento seria função da instabilidade dos sulfetos de cromo<sup>6,19</sup>, e uma rápida formação do hidróxido de cromo; esta fase geoquímica competiria com a pirita pelo Cr em ambiente redutor<sup>3,6</sup>.

Experimento sobre a oxidação de pirita e liberação de As, Cu, Hg e Mo em sedimento resuspenso, mostrou que em 88% dos resultados evidenciava-se um percentual médio de oxidação do metal piritizado em torno de 25%. Contudo, a extensão da oxidação do metal foi altamente variável entre um mesmo metal em vários ambientes e entre os metais estudados e uma mesma amostra. Os resultados sugeriram que a incorporação de metais-traço em pirita autigênica é um importante processo diagenético. A maioria das técnicas tradicionais para especiação de metais na fração reativa não incluem a fração pirita. Entretanto, uma porção substancial de metais associados a pirita torna-se reativa se o sedimento for exposto à condições óxidas<sup>12</sup>. O sedimento anóxico é um importante depósito para metais tóxicos e uma matriz controladora de sua biodisponibilidade<sup>13</sup>. Mudanças na redoxclina, dragagens e resuspenções podem tornar estes metais potencialmente biodisponíveis para afetar a cadeia trófica de ambientes aquáticos<sup>12</sup>. O entendimento dos processos biogeoquímicos ocorridos no ambiente sedimentar propicia uma satisfatória percepção das consequências do aporte antrópico nos ecossistemas.

O estudo da associação de metais à pirita em áreas pouco impactadas ou mesmo sem nenhuma ação antrópica, assim como a costa do Amapá, é de suma importância. Estas áreas são verdadeiros laboratórios naturais para a compreensão dos processos acima citados. Até o presente momento, o estudo de piritização de metais e associação com metais-traço em clima tropical, é praticamente inexistente; os dados obtidos em áreas sem impactação serviriam como linha de base para extrapolações para ambientes contaminados por metais-traço, fornecendo subsídios para um aprofundado estudo de impacto ambiental, controle geral da poluição e critérios de qualidade.

## CONCLUSÕES

As concentrações dos metais-traço Fe, Co, Ni e Cu sugerem que a especiação destes metais nas frações reativa e pirita é diferenciada no sedimento recoberto pelas espécies *Avicennia* e *Rhizophora*. A maior concentração dos metais associada à fração reativa no solo com *Avicennia*, sugere que em função de sua rizosfera possuir um alto potencial oxidante,

este ambiente propiciaria uma maior biodisponibilidade de metais-traço que aquele recoberto por *Rhizophora*.

O padrão de acumulação dos metais-traço na fração pirita ao longo da coluna sedimentar, observado no solo com *Rhizophora*, sugere que a interação metal/pirita seria mais propícia neste ambiente com condições mais sulfídricas, não influenciando a diagênese de minerais autigênicos de enxofre. A associação de metais-traço a compostos reduzidos de enxofre parece ser diretamente influenciada no sedimento recoberto pela espécie *Avicennia*.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido com bolsa de mestrado CAPES e as análises de elementos traço foram determinadas no CENPES- PETROBRAS, pelas quais agradeço a Dr<sup>a</sup> Teresa Cristina da divisão para apoio analítico do ICP-MS. Agradeço ainda ao Dr. Ricardo Santelli pela preciosa ajuda na padronização da técnica analítica.

#### REFERÊNCIAS

1. Allison, M. A.; Nittrouer, C. A.; Kineke, G. C.; *Marine Geology* **1995**, *125*, 303.
2. Berner, R. A.; *Am. J. Sci.* **1970**, *268*, 1.
3. Eary, L. E.; Rai, D.; *Am. J. Sci.* **1989**, *289*, 180.
4. Harbison, P.; *Mar. Pollu. Bull.* **1986**, *17*, 246.
5. Huerta-Diaz, M. D.; Morse, J. W.; *Mar. Chem.* **1990**, *29*, 119.
6. Huerta-Diaz, M. D.; Morse, J. W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, *56*, 2681.
7. Lacerda, L. D.; Carvalho, C. E. V.; Tanizaki, K. F.; Ovalle, A. R. C.; Rezende, C. E.; *Biotrópica* **1993**, *25*, 252.
8. Luther III, G. W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *146*, 2665.
9. Mendes, A. C.; Faria, L. E. C.; *III Workshop Ecolab*, 1995, Belém, Anais, 127.
10. Mongia, A. D.; Ganeshamurthy, A. N.; *Agrochim.* **1989**, *33*, 464.
11. Morse, J. W.; *Mar. Chem.* **1994a**, *46*, 1.
12. Morse, J. W.; *ACS Symposium Series 550*, Washington 1994b, 291.
13. Morse, J. W.; *Ann Arbor Press, Inc.* 1995, 187.
14. Naidoo, A. D.; *J. S. Afr. Bot.* **1980**, *46*, 293.
15. Nickerson, H. N.; Thibodeau, F. R.; *Biogeochem.* **1985**, *1*, 183.
16. Raiswell, R.; Plant, J.; *Geology* **1980**, *75*, 684.
17. Rickard, D. T.; *Stockholm Contrib. Geology.* **1969**, *20*, 67.
18. Scholander, P. F.; L. Van Dam and Scholander, S. I.; *Am. J. Botany* **1955**, *42*, 92.
19. Smillie, R. H.; Hunter, K. and Loutit M.; *Water Res.* **1981**, *15*, 1351.
20. Sweeney, R. E & Kaplan, I. R.; *Econ. Geol* **1973**, *68*, 618.
21. Thibodeau, F. R. & Nickerson, N. H.; *Am. J. Sci.* **1986**, *75*, 512.
22. Wang, Q. & Morse, J. W.; *Mar. Chem.* **1996**, *52*, 99.