

ASPECTOS GEOQUÍMICOS DA DISTRIBUIÇÃO DE Hg EM SEDIMENTOS DO SISTEMA FLÚVIO-MARINHO DO RIO PARAÍBA DO SUL, ATAFONA, RIO DE JANEIRO

Souza, C M M (UENF, crystal@uenf.br); Almeida, M G (UENF, marcelogaa@yahoo.com.br); Kehrig, H A (IBCCF-UFRJ, kehrigh@superig.com.br); Di Benedetto, A P M (UENF, anapaula@uenf.br); Palermo, E A (IBCCF-UFRJ); Seixas, T (terciaguedes@gmail.com); Beliene, G (UENF); Araújo, B F (UENF, bfaraujo@yahoo.com.br); Moreira, I (PUC-RIO, isabel@puc-rio.br); Malm, O (IBCCF-UFRJ, olaf@biof.ufrj.br); Rezende, C E (UENF, crezende@uenf.br)

RESUMO

A interdependência dos processos geoquímicos que regem a dinâmica de Hg entre a coluna d'água e o sedimento superficial, tem sido observada na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. As variáveis biogeoquímicas medidas representam dados típicos de um período de baixa vazão, produtividade elevada e potencial transferência do material sedimentar para coluna d'água. Os teores de Matéria orgânica, área superficial e a distribuição do material fino, mostraram uma estreita dependência com as concentrações de Hg no sedimento, corroborando mecanismos geoquímicos importantes na dinâmica desse metal.

PALAVRAS-CHAVE: mercúrio, sedimento, matéria orgânica

ABSTRACT

The interdependence of geochemical processes conducting Hg dynamics between the water column and the superficial sediment, has been observed in the lower portion of Paraíba do Sul river basin. Biogeochemical parameters represent a typical low river flow period, high productivity and suggest potential transference of the sedimentary material to water column. The organic matter content, superficial area and the distribution of the fine material, had shown a narrow dependence with Hg concentrations in the sediment, corroborating important geochemical mechanisms in mercury dynamics.

KEYWORDS: mercury, sediment, organic matter

INTRODUÇÃO

A região estuarina desempenha um papel importante na regulação da entrada de metais pesados originários de fontes pontuais e difusas para o oceano (Lawson et al., 2001). A complexidade dos mecanismos que regem o comportamento de metais em sistemas estuarinos é dependente das alterações observadas nesta região, relativas àquelas recorrentes no ambiente fluvial: modificação da composição da água, variações da concentração do MPS, mudança nos parâmetros físico-químicos e a atuação de processos hidrodinâmicos complexos (Laurier et al., 2003). Em última análise, a interdependência da dinâmica desses processos estabelece não só o grau de mobilização das espécies químicas no sedimento, que funciona como um sorvedouro, provendo informação sobre a localização de fontes, como o seu potencial

de contaminação, expresso pelo grau de toxicidade relativo à espécie química em questão, disponibilizadas na coluna d'água através de processos de remobilização (Clarkson, 2002). Esse trabalho tem como objetivo avaliar a distribuição de Hg total no sedimento do sistema flúvio-marinho do rio Paraíba do Sul (Estado do Rio de Janeiro), e suas associações geoquímicas.

MATERIAL E MÉTODOS

A estratégia de amostragem adotada compreendeu a escolha de 5 pontos na área de influência do rio Paraíba do Sul (Figura 1): P₁ (LAT 290750 e LONG 7612894) = Estuário secundário; P₂ (LAT 293416 e LONG 7617420) = Mar – influência do Estuário Secundário; P₃ (LAT 295818 e LONG 7612974) = Mar - influência do Estuário Primário; P₄ (LAT 291318 e LONG 7608211) = Foz do RPS e P₅ (LAT 288910 e LONG 7608191) = RPS – Ponto Fluvial. A coleta foi realizada em agosto de 2008.

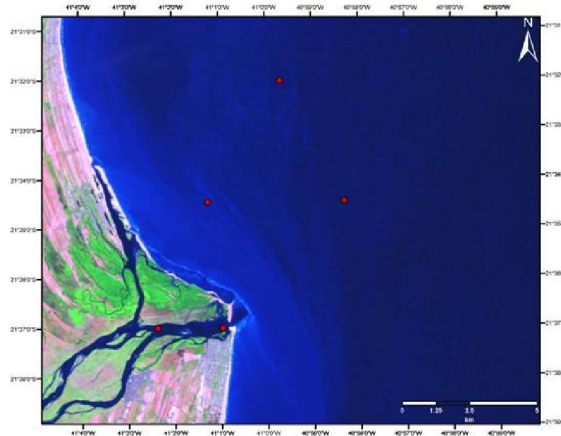


Figura 1: Área de Amostragem

Amostras de água foram coletadas com garrafas de teflon integrando a coluna d'água e os sedimentos, correspondentes aos 10cm superficiais, foram retirados em todos os pontos (com exceção do ponto 2 devido a presença maciça de regolitos), utilizando-se um pegador em aço do tipo Van Veen. A fração maior que 2mm foi separada e o sedimento liofilizado.

As medidas de parâmetros físico-químicos na coluna d'água foram realizadas em campo utilizando-se eletrodo específico para pH (DM-PV Digimed), um Condutivímetro e salinômetro WTW 315 i, e um Oxímetro YSI – 55. A determinação de clorofila a foi realizada por método espectrofotométrico em triplicata, seguindo Golterman et al., (1978). A determinação da matéria orgânica sedimentar foi realizada utilizando-se o método descrito em Byers et al. (1978). A medida da área superficial no sedimento foi realizada em um equipamento Nova Quantacrome 1200 A.

A metodologia química utilizada para a digestão total de Hg foi aquela descrita por Bastos et al.(1998). A determinação da concentração de Hg foi realizada por ICP-

AES (Varian Liberty Series II) com gerador de vapor de hidretos (VGA-77p). A granulometria foi realizada por Shimadzu sald 3101, utilizando-se escala granulométrica Wentworth, (1922).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Bacia do rio Paraíba do Sul apresenta um padrão hídrico típico da região, relativo às diferenças apresentadas nas estações seca e cheia (Figueiredo, 1999). Comparativamente a valores obtidos por outros autores como o mencionado, os parâmetros biogeoquímicos observados na coluna d'água (Tabela 1) representam dados típicos de um período de baixa vazão, sugerindo mecanismos biogeoquímicos favoráveis a um aumento da massa fitoplanctônica (clorofila a), como consequência de uma maior penetração de luz e menor quantidade do particulado em suspensão; outro destaque é o aporte antrópico originário de fontes difusas, relativo às atividades concernentes ao uso do solo, que se misturam ao material natural proveniente do intemperismo, como decorrência do efeito do fluxo laminar originário do contato solo-rocha, característico desse período hídrico.

Tabela 1: Características Biogeoquímicas do Material Amostrado

| | Parâmetros Analisados | Pontos de Amostragem | | | | |
|----------------|---------------------------------------|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | P ₁ | P ₂ | P ₃ | P ₄ | P ₅ |
| Coluna d' água | pH | 8,23 | 8,52 | 8,55 | 7,8 | 7,4 |
| | Conduct (µS.cm ⁻¹) | 51100 | 52400 | 52900 | 429 | 76,4 |
| | T (°C) | 23,6 | 23,5 | 23,2 | 24,5 | 24,4 |
| | O ₂ (mg.L ⁻¹) | 7,43 | 7,46 | 7,72 | 5,83 | 5,61 |
| | O ₂ (%) | 88,6 | 90,2 | 89,5 | 63,3 | 57,0 |
| | salinidade | 34,5 | 35,1 | 35,2 | 2,1 | 0,0 |
| | COD (mg.L ⁻¹) | 0,70 | 0,55 | 0,47 | 1,01 | 0,63 |
| | CL- <i>z</i> (µg.L ⁻¹) | 1,61 | 0,25 | 0,17 | 0,77 | 1,03 |
| Sedimento | Hg (ng.g ⁻¹) | 288± 25,4 | ---- | 2,99±0,42 | 32,8±2,70 | 11,0±0,17 |
| | AS (m ² .g ⁻¹) | 32,9±2,1 | ---- | 1,88±0,24 | 20,2±2,1 | 2,51± 0,27 |
| | MO (%) | 11,7± 1,2 | ---- | 1,53±0,17 | 4,65±0,52 | 1,66± 0,03 |

Os valores observados de salinidade, condutividade, pH e O₂ dissolvido destacam dois grupos de pontos, físico-quimicamente distintos: de influência marinha= P1, P2 e P3 e de influência fluvial =P4 e P5, sugerindo mecanismos interdependentes na interface sedimento-água, potencialmente relacionados à deposição e remobilização do material sedimentar e conseqüentemente das espécies químicas associadas, suscetíveis a essas transformações.

O compartimento sedimentar potencialmente caracterizado por matrizes relevantes na mobilização de metais, tem na matéria orgânica (MO) um importante suporte geoquímico que afeta a distribuição de mercúrio (Lechler et al. 2000). Os teores de matéria orgânica (MO), mercúrio total e área superficial (AS) nos sedimentos coletados (Tabela 1), sugerem um padrão associativo entre eles, considerando-se que o ponto 1, aquele que sofre influência do estuário secundário, apresenta os maiores

teores respectivamente (11,7%; 288 ng.g⁻¹; 32,9 m²/g), seguido dos pontos 4(4,65%;32,8 ng.g⁻¹; 20,3m²/g), 5 (1,66%; 11,0 ng.g⁻¹; 2,51m²/g) e 3 (1,53%; 2,99 ng.g⁻¹; 1,88m²/g). Essa estreita relação entre as variáveis é corroborada pela distribuição granulométrica observada na matriz sedimentar, destacando-se o ponto 1, cuja distribuição mostrou uma composição percentual relativa de 5,7% de areia, 63,6% de silte e 30,7% de argila. Os demais pontos apresentaram uma predominância da fração arenosa (100% de areia). Sem dúvida, o padrão granulométrico do sedimento contribuiu para o armazenamento da matéria orgânica, cujo mecanismo de adsorção na superfície dos minerais, na consideração de alguns autores, é fator importante na redução do potencial de degradação biológica desse substrato (Adams & Bustin, 2001).

De acordo com Almeida et al.(2007), a distribuição espacial de Hg sugere uma fonte de origem difusa, ao contrário do padrão clássico que caracteriza uma fonte pontual de contaminação, através de um gradiente negativo em relação à fonte. Tendo em vista os processos de remobilização sedimentar potencialmente presentes em meios hídricos dinâmicos, se faz necessário reforçar o entendimento dos mecanismos de interação desses sistemas, considerando-se inclusive a legislação mundial (critério ambiental Canadense) que determina um nível máximo de 130ng.g⁻¹ como aquele possível de causar efeitos adversos a comunidade biológica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, R S & Bustin, R M (2001). The effects of surface área, grain size and mineralogy on organic matter sedimentation and preservation across the modern Squamish Delta, British Columbia. *Inter. Jour of Coal Geol* 46:93-112.
- Almeida, MG; Rezende, CE & Souza, CMM. (2007). Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da Bacia Inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 21(1)111-129.
- Bastos, W R, Malm, O Pfeiffer, W R & Clearly 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(4):255-260
- Byers, C; Mills E L & Stuart, PL, (1978). A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for standard methods. *Hydrob*, 58(1): 43-47
- Clarkson, T W (2002). The three modern faces of mercury. *Environ Heal Persp*, 110, supl1:11-12
- Figueiredo, R O., (1999). Transporte de C e N no baixo Paraíba do Sul: Fluxos e Processos, Campos, Brasil. Tese de Doutorado em Ciências Biológicas, LCA, CBB, UENF, 177p.
- Golterman, HL, Clymo, RS & Ohnstad, M A M (1978). *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*, 2a Ed, Oxford: Blackwell Scientific publication., 215p.
- Laurier F J G; Cossa, D; Gonzalez, JL; Breviere, E & Sarazin, G (2003). Mercury transformations and exchanges in high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geoch & Cosm Acta*, 67(18):3329-3345
- Lawson, NM; Mason, RP; Laporte, JM (2001). The fate and transport of mercury, methyl mercury and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Wat Res.*, 35: 501-515
- Lechler, PJ, Miller, JR; Lacerda, D; Vinson, D; Bonzongo, JC; Lyins, 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? *The Science of Total Environm*, 260: 87-96