

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS (GEOQUÍMICA)**

JAILSON CARDOSO DIAS

**DIAGÊNESE E ACUMULAÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE ÁREAS
DISTINTAS NA BAÍA DE SEPETIBA**

NITERÓI
2006

JAILSON CARDOSO DIAS

**DIAGÊNESE E ACUMULAÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE ÁREAS
DISTINTAS NA BAÍA DE SEPETIBA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM

NITERÓI
2006

JAILSON CARDOSO DIAS

**DIAGÊNESE E ACUMULAÇÃO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DE ÁREAS
DISTINTAS NA BAÍA DE SEPETIBA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em 06 de março de 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM – Orientador
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Dr. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Dr. JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Dr. WEBER FRIEDERICHS LANDIM DE SOUZA
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

NITERÓI
2006

*À minha família que, mesmo
distante fisicamente, sempre esteve
presente de alguma forma.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, por sua presença constante em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam, pela orientação, apoio e amizade.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers, Prof. Dr. John Edmund Lewis Maddock e Prof. Dr. Weber Friederichs Landim de Souza, pelas valiosas críticas, sugestões e revisão do texto.

À Profa. Dra. Soraya Patchineelam pela revisão do texto.

Ao Dr. Wilson Machado por seus esclarecimentos e sugestões que tanto me ajudaram.

À Profa. Dra. Kathleen Ruttenberg pelos esclarecimentos e sugestões sobre o método SEDEX.

Aos Professores Patrick Albéric, Renato Crespo e Alberto Figueiredo pela contribuição nos trabalhos de laboratório.

Aos técnicos Mário e Fernando, do Laboratório de Sedimentologia (LAGEMAR, UFF), pelo auxílio nas análises granulométricas.

À doutoranda Elisabete Barbarino, do Laboratório de Biologia Marinha (BIOMAR, UFF), pelo apoio técnico durante a liofilização das amostras.

Aos amigos Anderson Borges, Paulo Fernando, Maria Antônia e Christian Sanders pelo grande auxílio nos trabalhos de campo e de laboratório, além dos relevantes esclarecimentos que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos de curso, Ana Paula Rodrigues, Andréa Rocha, Anna Paola Alves, Barbara Franz, Brandina Amorim, Cristina Trisciuzzi, Denise Araripe, Edgar Lima, Eduardo Marques, Fabian Sá, Helenice Santos, Juan Maldonado, Luciana Sanders, Marcelo Amorim, Nilva Brandini, Patrícia Silva, Renata Barreto, Renata Lima, Renato Rodrigues, Rodrigo Portilho, Rodrigo Rodrigues, Sandra Fernandes, Simone Silva, Watson Lopes, entre outros, pelo apoio e amizade.

À Sra. Lucinda por ter me hospedado em sua residência durante o primeiro semestre de 2004 e ao Sr. Roberto Osório por ter me cedido seu apartamento no Rio de Janeiro, onde morei até o final do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de estudo.

“Pesquisar é persistir, perseverar sem desistir diante das dificuldades”.

J. C. Dias

RESUMO

O presente trabalho investigou a diagênese recente do fósforo em sedimentos costeiros de duas áreas com características biogeoquímicas distintas na baía de Sepetiba. A área identificada como P1 está localizada próximo ao vilarejo de Pedra de Guaratiba, apresentando um forte *input* de efluentes domésticos, enquanto que a área identificada como P2 está localizada no estuário do rio Mazomba, próximo ao porto de Sepetiba. Sedimentos permanentemente inundados foram coletados em frente a florestas de manguezal. Para a identificação e quantificação das diferentes formas de fósforo (troçável, ligado a ferro, autigênico, detrítico e orgânico) foi utilizado o método de extração seqüencial SEDEX. Foram determinados parâmetros físicos (frações de areia, silte e argila, umidade, porosidade e densidade aparente seca) e os conteúdos de matéria orgânica, carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total. Também foram medidas as atividades de chumbo-210 para os cálculos das taxas de sedimentação. De maneira geral, os parâmetros físicos indicam diferenças na composição dos dois testemunhos, sendo as camadas com sedimentos mais finos, menos densos e com maior conteúdo de água, duas vezes mais profundas no testemunho P2. O estudo da razão C/S caracteriza os testemunhos P1 e P2 como sedimentos de origem predominantemente marinha. Nas camadas superiores do testemunho P1, as razões C/P_{org} mais elevadas são um efeito do crescimento urbano no litoral de Enseada das Garças durante o período correspondente, implicando em um maior *input* de matéria orgânica, proveniente de esgotos domésticos. Na área P2, estas razões refletem os efeitos da urbanização contínua, crescendo até o ano de 1998, aproximadamente (como indicado pela taxa de sedimentação calculada para este ponto, em torno de 0,7 cm ano⁻¹). Os esgotos presentes na área P1 são a principal fonte de matéria orgânica, que constitui a principal fonte de fósforo orgânico. Na área P2, a principal fonte de fósforo são as fases de ferro férrico, transportadas pelos rios adjacentes. As diversas formas de fósforo possuem comportamentos distintos nas duas áreas. Porém, em ambas a fração de fósforo predominante é aquela associada com fases de óxi-hidróxidos de ferro, seguida pela fração associada à matéria orgânica. As concentrações de fósforo total nas camadas mais superficiais do testemunho P1 são cerca de 1,6 vezes maiores em relação àquelas encontradas para o testemunho P2. Isto é explicado pela maior influência de esgotos domésticos em P1, enquanto que na área P2 o fósforo transportado pelas águas costeiras é diluído pelas águas do estuário do rio Mazomba. Conseqüentemente, os processos diagenéticos envolvendo o fósforo sedimentar são diferentes nas duas áreas, sendo mais intensos em P1. Nas duas áreas, a contaminação por fósforo foi evidenciada. Porém, a precipitação autigênica de apatita foi observada, implicando na retirada do fósforo da ciclagem do sistema.

ABSTRACT

“Diagenesis and burial of phosphorus in sediments from different areas in Sepetiba Bay”

This study investigated the phosphorus early diagenesis in coastal sediments from two areas with distinct biogeochemical characteristics in Sepetiba Bay. The area identified as P1 is located near Pedra de Guaratiba village, presenting a strong domestic effluent input, while the area identified as P2 is located in Mazomba River estuary, near Sepetiba harbour. Subtidal sediments were sampled, located in front of mangrove forests. In order to identify and quantify different phosphorus forms (exchangeable, bound to iron, authigenic, detritic and organic) the SEDEX method was used. Physical parameters (sand, silt and clay fractions, umidity, porosity and dry bulk density) and contents of organic matter, organic carbon, total nitrogen and sulfur were determined. Lead-210 activities were also measured to calculate sedimentation rates. Physical parameters generally indicated differences in core compositions. Surface sediments layers with fines, less-dense and higher water contents are two-fold deeper in core P2. The evaluation of C/S rations characterizes cores P1 and P2 as sediments of origin predominantly marine. In upper layers of core P1, more elevated C/P_{org} ratios are an effect of urban development in Enseada das Garças, implying in a greater organic matter input derived from domestic sewage. In P2 area, these ratios reflect effects of continuous urbanization, growing until approximately 1998 (as indicated by a sedimentation rate calculated as about 0.7 cm yr⁻¹). Sewage is the main organic matter sources in P1 area, which constitutes the major organic phosphorus source. In P2 area, the main sources of phosphorus are the ferric iron phases transported by adjacent rivers. The diverse forms of phosphorus have distinct behaviors between study areas. However, in both areas the predominant phosphorus fraction is that associated with iron oxyhydroxides, followed by the fraction associated with organic matter. Total phosphorus concentrations in surface layers of core P1 are 1.6 fold greater than in core P2. This is explained by a greater sewage influence in P1, whereas in P2 area phosphorus transported by coastal waters is diluted by Mazomba River waters. Consequently, diagenetic processes involving sedimentary phosphorus are different in the two areas, having a greater intensity in P1. There was evidence of phosphorus contamination in the two areas. However, the authigenic apatite precipitation was observed, implying in a phosphorus removal from cycling in the system.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 9 |
| 2 OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 GERAL | 14 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 ÁREA DE ESTUDO | 15 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 17 |
| 4.1 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS | 17 |
| 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 18 |
| 4.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS | 19 |
| 4.3.1 Granulometria – frações de areia, silte e argila | 19 |
| 4.3.2 Umidade | 20 |
| 4.3.3 Porosidade | 20 |
| 4.3.4 Densidade aparente seca | 21 |
| 4.4 DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA | 22 |
| 4.5 DETERMINAÇÃO DE C, N e S | 22 |
| 4.6 EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL PARA FÓSFORO – MÉTODO SEDEX | 23 |
| 4.7 DATAÇÃO POR CHUMBO-210 | 25 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 26 |
| 5.1 CONDIÇÕES FÍSICAS DO SEDIMENTO | 26 |
| 5.2 CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA E SUA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR | 31 |
| 5.3 SEDIMENTAÇÃO | 36 |
| 5.4 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO | 38 |
| 6 CONCLUSÕES | 51 |
| 7 REFERÊNCIAS | 52 |
| 8 APÊNDICES | 57 |
| 8.1 TABELAS DE DADOS | 58 |
| 8.2 MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O TESTEMUNHO P1 | 67 |
| 8.3 MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O TESTEMUNHO P2 | 67 |
| 9 ANEXOS | 68 |
| 9.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO DO MÉTODO SEDEX | 69 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida, sendo um elemento fundamental no controle de reações bioquímicas (WESTHEIMER, 1987) envolvendo material genético (DNA, RNA) e transferência de energia (ATP), e no suporte estrutural de organismos providos de membranas (fosfolipídios) e ossos (o biomineral hidroxiapatita). Os organismos fotossintéticos utilizam fósforo dissolvido, carbono e outros nutrientes essenciais para formar seus tecidos usando energia solar. A produtividade biológica é dependente da disponibilidade de fósforo para esses organismos simples, os quais constituem a base da cadeia alimentar em sistemas terrestres e aquáticos (RUTTENBERG, 2003).

O fósforo presente em leitos rochosos (*bedrocks*), solos e sedimentos não está diretamente disponível para os organismos. A conversão de formas não-disponíveis para ortofosfato dissolvido, o qual pode ser diretamente assimilado, ocorre através de reações geoquímicas e bioquímicas em vários estágios. A produção de biomassa depende da biodisponibilidade de fósforo e resulta na deposição de matéria orgânica em solos e sedimentos, onde ela atua como uma fonte de energia e nutrientes para comunidades microbianas. A atividade microbiana em solos e sedimentos, por sua vez, influencia fortemente a concentração e forma química do fósforo incorporado no registro geológico (RUTTENBERG, 2003).

No ambiente aquático, o fosfato dissolvido é consumido durante o crescimento do fitoplâncton e regenerado durante a decomposição da matéria orgânica por bactérias e outros organismos heterotróficos. A maior parte da regeneração acontece na água, mas em ambientes relativamente rasos, tais como lagos, estuários e plataformas continentais, os sedimentos podem representar um importante papel na regeneração de fosfato (FISHER *et al.*, 1982; SUNDBY, 1992).

Partículas orgânicas, geradas por diversos processos na coluna d'água, são degradadas durante o processo de sedimentação ao fundo. Após sua deposição e incorporação na superfície do sedimento, essas partículas continuam a ser degradadas pela atividade microbiana e transformadas por outros processos físico-químicos e biogeoquímicos. Esta fase de transformação no sedimento é denominada diagênese recente. Depois da diagênese recente, ocorre a acumulação de matéria no sedimento, ou seja, não há retorno deste material para o sistema (SCHULZ; ZABEL, 2000).

As fontes mais importantes de fósforo reativo para sedimentos marinhos são a matéria orgânica e o fósforo associado com fases de ferro férrico (RUTTENBERG, 1990). Ambientes ricos em matéria orgânica são, em geral, pobres em oxigênio; logo, as bactérias anaeróbicas utilizam o sulfato e outros agentes oxidantes na decomposição da matéria orgânica, tornando o ambiente rico em H_2S . Em ambientes ferrosos, as fases de ferro férrico, tais como óxi-hidróxidos, atuam como a principal fonte de fosfato, o qual é liberado mediante redução do potencial redox do meio (SCHULZ; ZABEL, 2000).

A diagênese recente do fósforo é conduzida primariamente pela degradação microbiana da matéria orgânica. Durante o processo de sedimentação (através da zona fótica), a matéria orgânica é degradada por microorganismos (com exceção das partículas com fluxo rápido, que podem alcançar o sedimento tendo sofrido pouca ou nenhuma degradação: SUESS, 1980; HONJO, 1980). A metabolização microbiana continua quando a matéria orgânica é depositada na superfície do sedimento, liberando o fosfato inorgânico dissolvido para a água intersticial. O fosfato regenerado pode voltar, por difusão, para a água sobrejacente, precipitar como um mineral de fosfato autigênico (por exemplo, carbonato fluorapatita, vivianita, estruvita, etc.) ou ser adsorvido por outros constituintes do sedimento. A precipitação de minerais autigênicos retira o fósforo do ambiente, limitando a disponibilidade deste elemento para o sistema. A adsorção em óxidos metálicos no sedimento tem sido identificada como uma das principais reações envolvendo fosfato (LIJKLEMA, 1976; KROM; BERNER, 1981; FROELICH, 1988; SUNDBY, 1992).

Em sedimentos marinhos e lacustres, os parâmetros ambientais que afetam as reações diagenéticas recentes do fósforo são: 1) a produtividade da água sobrejacente, 2) a profundidade da coluna d'água, 3) a taxa de sedimentação, 4) a quantidade e o tipo de *input* fluvial, e 5) o estado redox da água sobrejacente e do sedimento. Esses parâmetros atuam não só independentemente, mas também combinados no controle das características das reações diagenéticas recentes envolvendo o fósforo. De maneira geral, a produtividade da água sobrejacente e a profundidade da coluna d'água controlam o fluxo de matéria orgânica para a superfície do sedimento e o estado de degradação desta matéria orgânica. Em uma coluna d'água profunda, a degradação da matéria orgânica em direção à superfície do sedimento é mais extensiva; conseqüentemente, os sedimentos são menos reativos (SMITH; HINGA, 1983; HENRICHS; FARRINGTON, 1984; HENRICHS; REEBURGH, 1987; TSUNOGAI; NORIKI, 1987). Isto afeta a quantidade total de fósforo, ligado organicamente, que chega ao sedimento e a natureza e velocidade das reações diagenéticas decorrentes envolvendo o fósforo (RUTTENBERG, 1990).

A taxa de sedimentação pode afetar as reações diagenéticas recentes do fósforo de várias maneiras. Em um ambiente marinho “normal” com uma baixa taxa de sedimentação, a matéria orgânica é extensivamente degradada antes de ser acumulada. (Ambiente marinho “normal” refere-se àquele com águas de fundo oxigenadas). Isto resulta da exposição prolongada a reações de metabolização óxica e leva a uma menor acumulação de fósforo orgânico e baixa reatividade total dos sedimentos. Reações bacterianas óxicas são consideradas mais eficientes que reações bacterianas anóxicas na degradação da matéria orgânica (CLAYPOOL; KAPLAN, 1974; BENDER *et al.*, 1977; FROELICH *et al.*, 1979; BENDER; HEGGIE, 1984). Em contraste, um ambiente com alta taxa de sedimentação é caracterizado pela acumulação muito rápida de matéria orgânica menos degradada, resultando em uma maior acumulação de fósforo orgânico e sedimentos mais reativos. Isto é verdade se o sedimento depositado é material detrítico terrígeno (de origem autóctone) ou matéria orgânica. No caso anterior, a composição do material detrítico pode também ter uma influência importante na natureza das reações diagenéticas recentes envolvendo o fósforo. Por exemplo, se o material detrítico é rico em uma fase que tem afinidade para adsorver fosfato (fases de óxido férrico, por exemplo), a deposição deste material pode aumentar o fluxo de fósforo da coluna d'água para a superfície do sedimento e/ou fornecer sítios de adsorção para o fósforo reativo presente na água intersticial, resultando na remoção deste fósforo dissolvido para a fase sólida (RUTTENBERG, 1990).

A perda de fósforo por sedimentação é o mecanismo fundamental de remoção do fósforo da fase dissolvida e um fator chave que controla o estoque de fósforo no sistema aquático, principalmente por períodos de tempo geologicamente significantes (RUTTENBERG; BERNER, 1993; SLOMP *et al.*, 1996; RUTTENBERG, 2003). Daí a sua influência na quantidade de produção biológica que pode ser sustentada pelos meios aquáticos.

O estado redox do sedimento pode também afetar, de várias maneiras, as reações diagenéticas recentes do fósforo. Primeiro, a eficiência com a qual a matéria orgânica é metabolizada é uma função do oxidante presente (CLAYPOOL; KAPLAN, 1974; BENDER *et al.*, 1977; FROELICH *et al.*, 1979; BENDER; HEGGIE, 1984). Em um sedimento anóxico, as reações de degradação mediadas por microorganismos são menos eficientes e, portanto, a matéria orgânica não é degradada tão rapidamente ou tão extensivamente como é em sedimentos óxicos (CANFIELD, 1988). Este efeito é aumentado se a coluna d'água é desprovida de oxigênio, como é o caso em ambientes euxínicos, tais como o mar Negro. Outra maneira na qual o estado redox pode afetar a química do fósforo diagenético recente é controlando a presença ou ausência de fases férricas, as quais fornecem sítios para adsorção de fósforo em sedimentos óxicos. Se o sedimento é óxico na superfície e anóxico em profundidade, essas fases férricas serão somente um reservatório temporário de fósforo. Se um sedimento é óxico em profundidade e as fases de óxido férrico persistem com a profundidade na coluna sedimentar, elas podem atuar como um reservatório de fósforo por um longo período (talvez permanentemente). Existem casos especiais em que as fases de óxido férrico podem persistir com a profundidade em sedimentos anóxicos e, assim, fornecer um reservatório menos temporário do que seria esperado normalmente (RUTTENBERG, 1990).

Em sedimentos de águas rasas, o mecanismo envolvendo o ciclo diurno de produção e consumo de oxigênio pode ser importante no controle da incorporação e liberação de fosfato. Dentro da zona fótica, algas epipélicas mediam a troca de fosfato entre o sedimento e a água pela criação de uma fina camada contendo oxigênio durante o dia e que desaparece durante a noite devido à respiração. Carlton e Wetzel (1988) demonstraram que o fosfato difundido de camadas mais profundas é retido na microzona óxica durante o período de iluminação e novamente liberado durante a noite. Este processo é atribuído à rápida incorporação ou liberação de fosfato dissolvido por microorganismos do sedimento em resposta às condições óxicas ou anóxicas, respectivamente.

Para entender as transformações que o fósforo sofre pelos processos diagenéticos em sedimentos é necessário identificar, separar e quantificar os vários reservatórios de fósforo sedimentar (RUTTENBERG, 1992).

No presente trabalho abordamos esses processos em sedimentos costeiros de duas áreas distintas, localizadas na baía de Sepetiba, sendo uma apresentando um forte *input* de efluentes domésticos e a outra sob influência da descarga de material proveniente do canal de São Francisco e de rios adjacentes.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o registro sedimentar dos processos diagenéticos recentes do fósforo em sedimentos costeiros da baía de Sepetiba (litoral sul do estado do Rio de Janeiro), visando estudo comparativo entre um ambiente com forte influência de efluentes domésticos e outro com influência de rios adjacentes.

2.2 ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- ❖ Determinar as condições físicas sedimentares perante análise granulométrica (frações de areia, silte e argila) e quantificação dos parâmetros umidade, porosidade e densidade aparente seca.
- ❖ Determinar as condições biogeoquímicas de contorno perante análise elementar de carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total.
- ❖ Determinar as transformações do fósforo no sedimento através da extração seqüencial das seguintes formas deste elemento: trocável, ligada a ferro, autigênica, detrítica e orgânica.
- ❖ Determinar as taxas de sedimentação através da medição das atividades de chumbo-210 (em excesso), visando avaliar o histórico de acumulação das diferentes formas de fósforo.

3 ÁREA DE ESTUDO

A área fisiográfica selecionada para este estudo é a baía de Sepetiba (figura 1), distante 60 km da capital fluminense e considerada o segundo maior portal de entrada para o mar da poluição produzida no território do estado do Rio de Janeiro, possuindo uma área de espelho d'água de aproximadamente 305 km² e um volume cerca de $2,56 \times 10^9$ m³, com uma profundidade média de 6 m.

A baía está localizada entre os paralelos 22°55' e 23°04' de latitude sul e os meridianos 43°57' e 43°36' de longitude oeste, sendo limitada ao norte e a leste pelo continente, ao sul pela restinga da Marambaia e a oeste pela baía de Ilha Grande. A restinga da Marambaia, com 40 km de extensão e 5 km de largura, no máximo, formada por processos de acúmulo de sedimentos transportados pelas ondas e correntes marinhas associadas às ações do vento, é área controlada pelo Exército Brasileiro, não se constituindo, dessa forma, de área sujeita à ocupação urbana e muito menos industrial.

Na fase de quadratura, a amplitude média de maré na baía de Sepetiba está em torno de 0,3 m e, na fase de sizígia, em torno de 1,1 m.

A escolha das áreas de amostragem na baía de Sepetiba baseou-se em um estudo prévio, realizado em dois perfis de águas intersticiais, onde o autor observa a ocorrência de reações diagenéticas intensas e uma forte influência de efluentes domésticos na área P1, evidenciada pelas altas concentrações de amônia, fósforo inorgânico dissolvido e alcalinidade (METZGER, 2004).

A área identificada como P1, cujas coordenadas geográficas são 22°59,742'S e 43°39,422'W, faz parte da planície de lama (sedimentos permanentemente submersos) localizada próximo ao vilarejo de Pedra de Guaratiba (zona oeste do município do Rio de Janeiro), em frente a uma floresta de manguezal dominada por *Rhizophora mangle*, na porção leste da baía, possuindo sedimentos com odor fortemente nauseabundo, típico de sedimentos ricos em matéria orgânica. Esta área possui forte influência de esgotos domésticos, os quais são lançados diretamente na baía.

A área identificada como P2, cujas coordenadas geográficas são 22°55,098'S e 43°48,454'W, faz parte da planície de lama localizada no estuário do rio Mazomba, em frente a uma floresta de manguezal dominada por *Avicennia schaueriana*, próximo a Companhia Mercantil e Industrial Ingá, a qual teve falência decretada em abril de 1998. Esta área difere da primeira, principalmente, pela fonte de sedimentos, os quais têm alto conteúdo de material fino, oriundo do canal de São Francisco e de rios adjacentes.



Figura 1. Mapa de localização da área em estudo com a indicação dos pontos de amostragem. Escala aproximada: 1 cm ≅ 3,8 km.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS

Foram coletados sedimentos permanentemente submersos. A primeira amostragem foi realizada no dia 21 de janeiro de 2005, sob céu nublado, sem chuva e em maré alta. A profundidade da lâmina d'água no momento da coleta era de aproximadamente 1,4 m (figura 2). A segunda amostragem foi realizada no dia 23 de fevereiro de 2005, sob céu azul, sol forte e em maré baixa. A profundidade da lâmina d'água no momento da coleta era de aproximadamente 30 cm (figura 3).

Em cada ponto foram coletados três testemunhos de igual profundidade em uma área de aproximadamente 1 m².

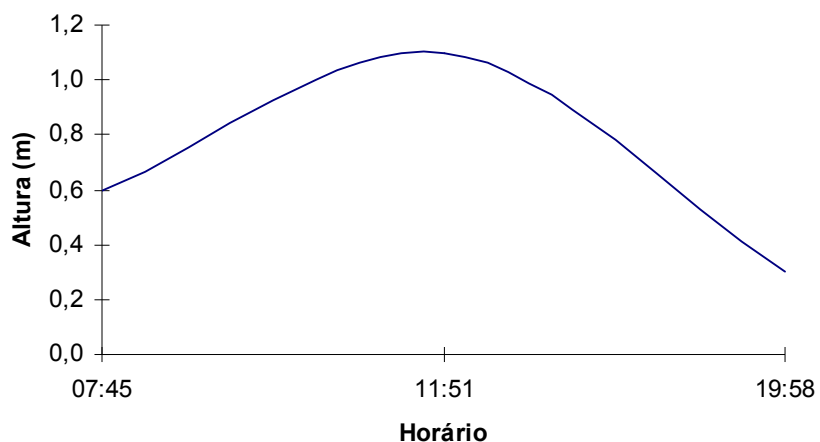


Figura 2. Alturas de marés durante a amostragem do testemunho P1. Fonte: DHN (Marinha do Brasil). Dados referentes às tábuas de marés para o porto de Sepetiba (21 de janeiro de 2005).

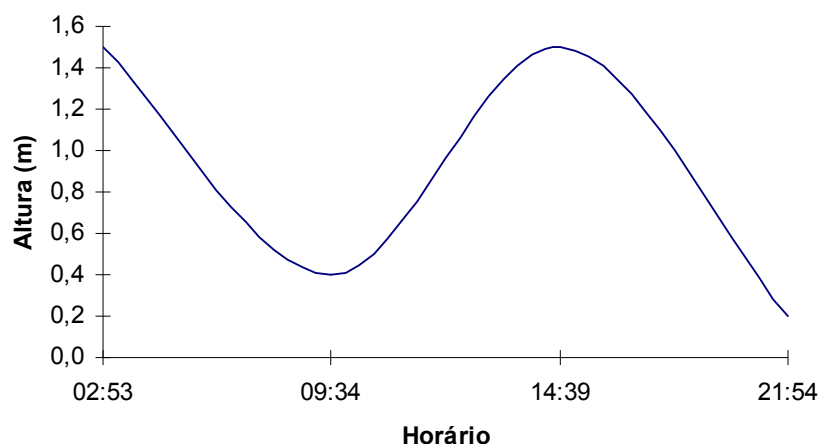


Figura 3. Alturas de marés durante a amostragem do testemunho P2. Fonte: DHN (Marinha do Brasil). Dados referentes às tábuas de marés para o porto de Sepetiba (23 de fevereiro de 2005).

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após a coleta os testemunhos foram levados imediatamente para o Laboratório de Estudos Radioisotópicos e Ambientais (Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, UFF), onde foram seccionados em intervalos de 1 cm (da superfície até 15 cm de profundidade), 2 cm (de 15 até 27 cm de profundidade) e 3 cm (de 27 cm até o final). As fatias de cada seção dos três testemunhos de cada ponto foram misturadas, a fim de se ter uma melhor representatividade da área amostrada e uma maior quantidade de massa para as análises em laboratório. Os comprimentos totais dos testemunhos estudados foram: 30 cm para P1 e 36 cm para P2.

As amostras fatiadas foram congeladas e, em seguida, parcialmente liofilizadas (liofilizador TERRONI FAUVEL, modelo LC-1500) durante 50 horas no Laboratório de Ecologia Química Marinha (Departamento de Biologia Marinha, Instituto de Biologia, UFF).

Após a liofilização, as amostras foram maceradas em gral de ágata, sendo armazenadas em frascos de acrílico e acondicionadas em dessecador para posterior determinação das diferentes formas de fósforo, matéria orgânica, carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total. Os demais parâmetros (frações de areia, silte, argila, umidade e chumbo-210) foram medidos nas frações não-liofilizadas de cada amostra de sedimento.

4.3 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS

4.3.1 Granulometria – frações de areia, silte e argila

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Sedimentologia (LAGEMAR, Instituto de Geociências, UFF). Foram utilizados aproximadamente 50 g de cada fatia de sedimento úmido. O primeiro procedimento foi a remoção dos sais através de repetidas lavagens da amostra com água destilada, por 2 ou 3 dias, visando evitar a floculação das argilas. A amostra total foi pesada após secagem em estufa a aproximadamente 50°C. Em seguida o sedimento seco foi transferido para um béquer e umedecido com água destilada. A separação entre os grossos (constituintes carbonáticos, areia, etc.) e a lama (mistura de silte com argila) foi efetuada por meio de peneiramento por via úmida em malha de 0,063 mm. O material mais fino (lama) foi coletado em uma proveta de 1000 mL (completando-se o volume com água destilada até a marca de 950 mL) para posterior fracionamento pelo método da pipetagem, enquanto o material mais grosso, retido na peneira, foi transferido, com o auxílio de água, para um béquer e levado para secar em estufa a aproximadamente 50°C para posterior fracionamento por peneiramento.

Os grossos foram fracionados sob vibração utilizando-se peneiras de malhas de 4,00; 2,00; 1,00; 0,500; 0,250; 0,125 e 0,063 mm, sendo o material retido no fundo da última peneira (0,063 mm) transferido para a proveta juntamente com a fração de lama. O material retido em cada peneira foi pesado em balança de precisão, com exceção dos constituintes carbonáticos (conchas de organismos marinhos), retidos nas peneiras de malhas de 4,00; 2,00 e 1,00 mm.

Antes de iniciar a pipetagem completou-se o volume da proveta com 50 mL de solução de oxalato de sódio 0,2 N, visando prevenir a floculação. A seguir, iniciou-se a agitação da suspensão contida na proveta com o auxílio de um agitador de acrílico. Cada agitação foi realizada por 30 segundos e, imediatamente após, o tempo foi cronometrado para a pipetagem da suspensão. Foram realizadas sete pipetagens no total, em diferentes períodos de assentamento, variando de 3 minutos e 52 segundos até 2 horas e 3 minutos para os siltes (grosso, médio, fino e muito fino) e de 8 horas e 10 minutos até 65 horas e 25 minutos para as argilas (grossa, média e fina). As suspensões pipetadas foram transferidas para pequenos béqueres previamente pesados e levadas para secar em estufa a aproximadamente 50°C. Após secagem, o resíduo contido em cada béquer foi pesado em balança de precisão (MÜLLER, 1967).

4.3.2 Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada de acordo com o método descrito no manual da EMBRAPA (1979), onde aproximadamente 10 gramas de sedimento úmido foram pesados em um béquer de vidro de massa conhecida, o qual foi levado à estufa entre 105 e 110°C durante 24 horas ou até peso constante. A perda de massa, expressa em porcentagem, corresponde à água, sendo calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Umidade (\%) = \left(\frac{a - b}{a} \right) 100 \quad (1)$$

Onde,

a representa a massa úmida, expressa em gramas;

b representa a massa seca, expressa em gramas.

4.3.3 Porosidade

A porosidade (\emptyset), expressa em porcentagem, foi calculada com base nos valores de fração de água no sedimento úmido, de acordo com a seguinte equação (RAVICHANDRAN *et al.*, 1995):

$$\emptyset (\%) = \frac{f_w}{\left[f_w + (1 - f_w) \frac{\rho_w}{\rho_s} \right]} 100, \text{ sendo } f_w = 1 - \frac{a}{b} \quad (2)$$

Onde,

a representa a massa seca, expressa em gramas;

b representa a massa úmida, expressa em gramas;

ρ_w representa a densidade da água intersticial, admitida ser 1,0 g cm⁻³;

ρ_s representa a densidade de sedimentos secos, admitida ser 2,5 g cm⁻³.

4.3.4 Densidade aparente seca

A densidade aparente seca (d_{ap}), expressa em g (massa seca) por cm^3 (massa úmida), foi calculada com base nos dados gerados durante a determinação do teor de umidade, sendo necessário também o teor de matéria orgânica (perda por ignição), de acordo com a seguinte equação (FITZPATRICK *et al.*, 2003):

$$d_{ap} = \frac{\frac{a}{b} \left[2,5 \left(1 - \frac{c}{100} \right) + 1,6 \left(\frac{c}{100} \right) \right]}{\frac{a}{b} + \left\{ \left(1 - \frac{a}{b} \right) \left[2,5 \left(1 - \frac{c}{100} \right) + 1,6 \left(\frac{c}{100} \right) \right] \right\}} \quad (3)$$

Onde,

a representa a massa seca, expressa em gramas;

b representa a massa úmida, expressa em gramas;

c representa o teor de matéria orgânica, expresso em percentagem;

$\left(1 - \frac{c}{100} \right)$ representa a fração inorgânica de material seco (considerando uma densidade de $2,5 \text{ g cm}^{-3}$);

$\left(\frac{c}{100} \right)$ representa a fração orgânica de material seco (considerando uma densidade de $1,6 \text{ g cm}^{-3}$).

4.4 DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica foi determinada através do método da perda por ignição, onde aproximadamente 0,2 gramas de sedimento fino liofilizado foram pesados em um cadinho de porcelana de massa conhecida, o qual foi levado à mufla a 550°C durante 3 horas (DEAN, 1974). A perda de massa, expressa em percentagem, corresponde às substâncias orgânicas, sendo calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Matéria orgânica (\%)} = \left(\frac{x - y}{x} \right) 100 \quad (4)$$

Onde,

x representa a massa do sedimento fino liofilizado, expressa em gramas;

y representa a massa do resíduo obtido após a ignição a 550°C, expressa em gramas.

4.5 DETERMINAÇÃO DE C, N e S

Os parâmetros químicos carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total foram determinados por análise elementar (analisador LECO, modelo CNS-2000), após a decarbonatação das amostras, no Instituto de Ciências da Terra de Orléans (ISTO, Universidade de Orléans, França).

O método de análise consiste, resumidamente, na pesagem do sedimento em recipiente específico de cerâmica, o qual é levado para o analisador, onde será submetido à combustão em ambiente de oxigênio puro. Os gases da combustão são coletados em um balão de ar quente de 4,5 L, sendo em seguida processados para a retirada de água. Carbono e enxofre são detectados por células de infravermelho individuais, enquanto que o nitrogênio é detectado por uma célula de condutividade térmica.

4.6 EXTRAÇÃO SEQUÊNCIAL PARA FÓSFORO – MÉTODO SEDEX

Os detalhes experimentais para a extração das fases de fósforo sedimentar, incluindo a preparação de todas as soluções reagentes, estão descritos no anexo 9.1 (pág. 69). O método consiste, resumidamente, em cinco passos de extração (figura 4): (I) P trocável ou fracamente adsorvido (P_{trc}); (II) P ligado a Fe (P_{Fe}); (III) apatita autigênica + apatita biogênica + P ligado a $CaCO_3$ (P_{aut}); (IV) apatita detrítica + outras fases remanescentes de P inorgânico (P_{det}); (V) P orgânico (P_{org}). Este método contém sub-etapas nos passos I, II e III, consistindo de lavagens com $MgCl_2$ e água, a fim de impedir a readsorção do fósforo dissolvido na superfície do sedimento (RUTTENBERG, 1990, 1992).

A leitura de absorvância dos extratos obtidos foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo UV/VIS Lambda-12), em 880 nm, após o tratamento das amostras de acordo com o método descrito por Koroleff (1983).

O erro relativo (ϵ) das análises realizadas pelo método SEDEX foi verificado através do uso do sedimento marinho de referência PACS-2, procedente do porto de Esquimalt (British Columbia, Canada) e certificado pelo Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (*National Research Council Canada*). Para o cálculo do erro foi utilizada a seguinte equação:

$$\epsilon (\%) = \left(\frac{P_{PACS, C} - P_{PACS, E}}{P_{PACS, C}} \right) 100 \quad (5)$$

Onde,

$P_{PACS, C}$ representa o valor certificado para fósforo total no sedimento marinho de referencia, ou seja, $960 \pm 40 \mu g g^{-1}$;

$P_{PACS, E}$ representa o valor médio encontrado experimentalmente, quando o sedimento marinho de referência foi analisado em duplicata nas diversas bateladas de amostras.

Em todos os procedimentos de extração foram utilizados reagentes da marca Merck, observando-se os prazos de validade estabelecidos pela empresa.

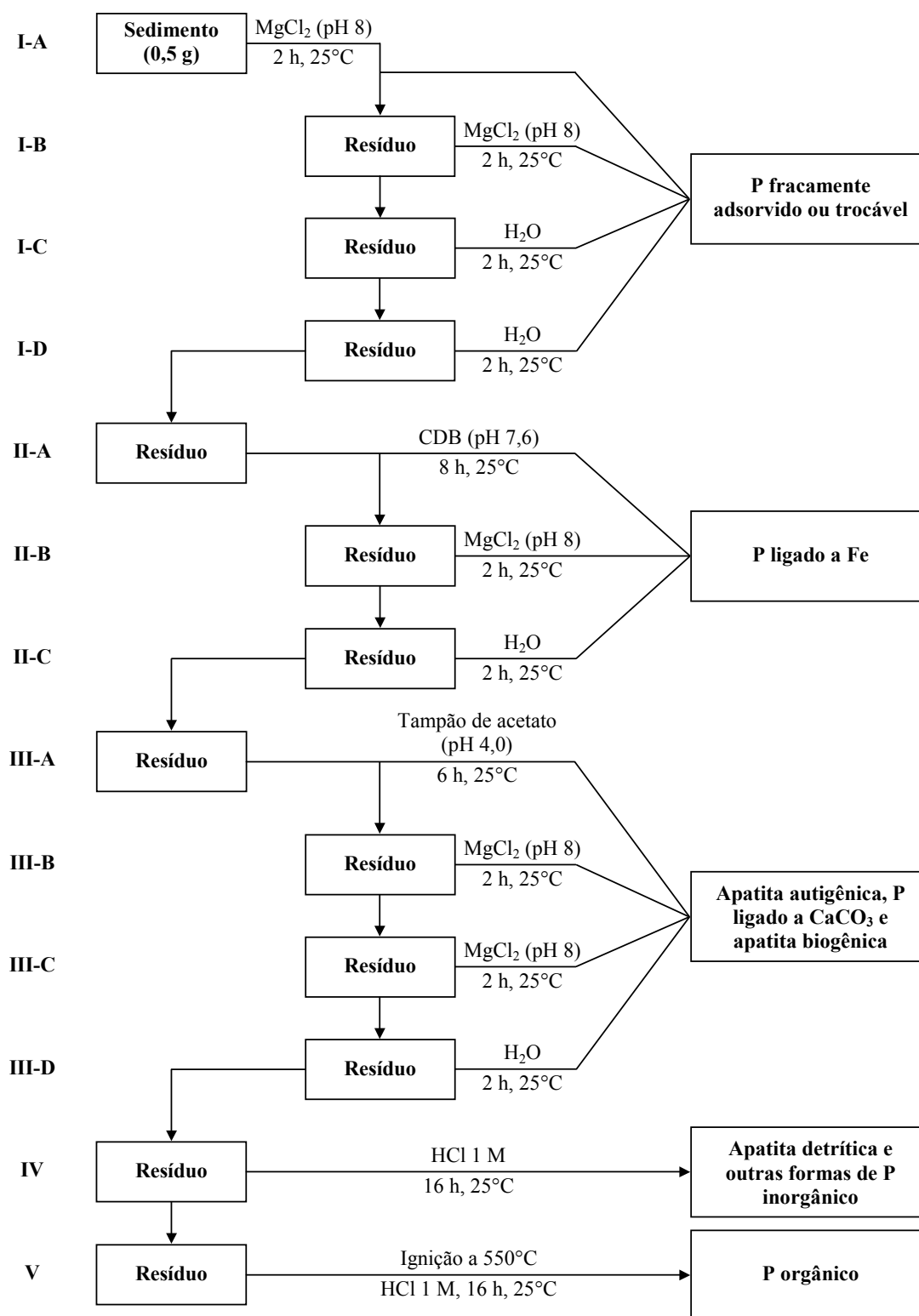


Figura 4. Esquema SEDEX para as diferentes formas de P em sedimentos marinhos (RUTTENBERG, 1992).

4.7 DATAÇÃO POR CHUMBO-210

O chumbo-210, com meia vida de 22,3 anos, é um cronômetro ideal para muitos estudos de ecossistemas onde ocorreram mudanças nos últimos 100 anos. Sua capacidade para fornecer informações sobre a idade de ambientes deposicionais recentes fornece uma excelente ferramenta para avaliar impactos naturais e sócio-geográficos. Sedimentos de lagos com baixa energia, possuindo uma taxa constante de deposição, são ideais para medir atividades de chumbo-210 (IVANOVICH; HARMON, 1992).

Para datar os testemunhos, as amostras úmidas de 1 a 15 cm de profundidade (14 fatias de 1 cm de espessura) foram misturadas para formar 7 amostras correspondentes a intervalos de 2 cm de profundidade, totalizando, desta maneira, 15 amostras para o testemunho P1 e 17 amostras para o testemunho P2. Em seguida as amostras foram pesadas em frascos de massa conhecida, os quais foram tampados e lacrados a fim de evitar a perda de radônio-222 e estabelecer o equilíbrio secular entre o rádio-226 e os filhos de radônio-222 de meia-vida curta.

As atividades dos radionuclídeos chumbo-210 e rádio-226 foram medidas em intervalos de tempo variando entre 86400 e 100000 segundos. A contagem dos fotopicos foi realizada em um detector de raios- γ da marca CANBERRA, modelo coaxial de germânio de alta pureza com janela de berílio, acoplado a um analisador de multicanais, pertencente ao Laboratório de Estudos Radioisotópicos e Ambientais (Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, UFF). O processamento dos dados gerados foi executado com o auxílio do software Genie-2000.

As atividades de *background* foram subtraídas das atividades dos radionuclídeos de interesse. Para as atividades de chumbo-210 foram feitas correções de auto-absorção através de uma fonte deste radionuclídeo de atividade conhecida.

A atividade de rádio-226 foi calculada através da atividade de chumbo-214, medida em 351,9 keV (MOORE, 1984).

A atividade de chumbo-210 em excesso (proveniente da precipitação atmosférica) foi calculada subtraindo-se a atividade de rádio-226 da atividade de chumbo-210 total (em 46,5 keV) (RAVICHANDRAN *et al.*, 1995).

Para o cálculo da taxa de sedimentação de cada um dos testemunhos foi utilizado o modelo CIC (*Constant Initial Concentration*), o qual assume que os sedimentos têm uma concentração inicial constante de chumbo-210 em excesso (IVANOVICH; HARMON, 1992).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONDIÇÕES FÍSICAS DO SEDIMENTO

Os parâmetros físicos e os teores de matéria orgânica dos testemunhos P1 e P2 encontram-se discriminados nas tabelas 1 e 2 (pág. 58-59), respectivamente.

No testemunho P1, o teor de areia apresentou um valor mínimo (23,36%) no intervalo de 3 a 4 cm de profundidade e um valor máximo (69,13%) entre 13 e 14 cm, mostrando um aumento seguido de uma diminuição com a profundidade. O teor de silte é predominante nas camadas mais superficiais, chegando a um máximo de 53,18% no intervalo onde o teor de areia foi mínimo, decrescendo para 22,88% entre 14 e 15 cm e logo em seguida aumentando com a profundidade. Já o teor de argila apresentou um valor máximo de 23,94% entre 2 e 3 cm e um mínimo de 3,03% entre 9 e 10 cm, mostrando, de maneira geral, um comportamento similar àquele apresentado pelo silte, se diferenciando deste por possuir valores mais baixos (figura 5).

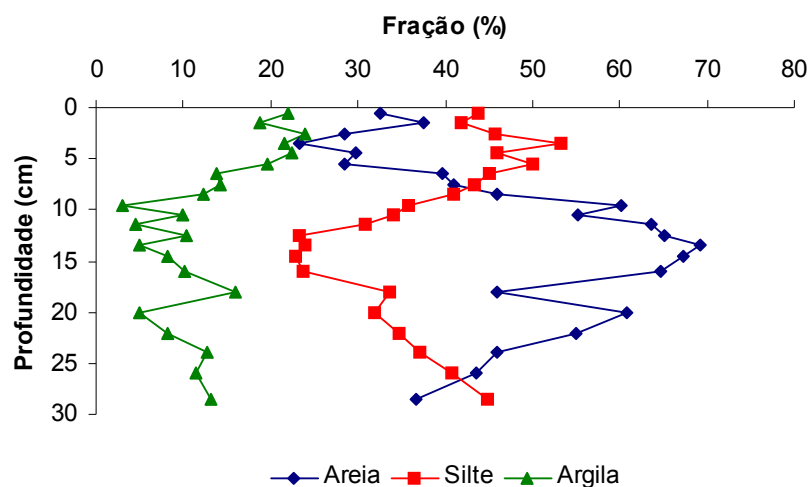


Figura 5. Distribuição vertical dos conteúdos de areia, silte e argila no testemunho P1.

No testemunho P2, o teor de areia apresentou um valor mínimo (7,11%) no intervalo de 13 a 14 cm de profundidade e um valor máximo (87,12%) entre 30 e 33 cm, mostrando um aumento considerável com a profundidade. O teor de silte é predominante nas camadas mais superficiais, chegando a um máximo de 79,02% entre 10 e 11 cm. Já o teor de argila apresentou um valor máximo de 38,24 % entre 14 e 15 cm. Os teores mínimos de silte e argila (9,20 e 2,29%, respectivamente) foram encontrados na mesma profundidade onde o teor de areia foi máximo (figura 6).

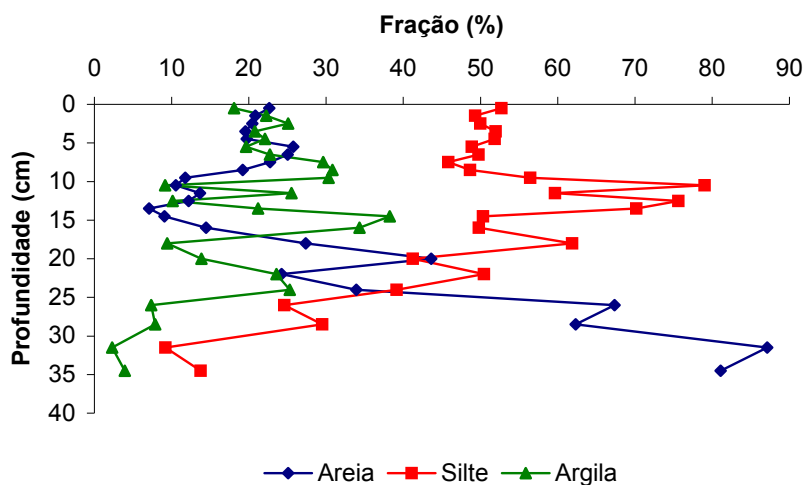


Figura 6. Distribuição vertical dos conteúdos de areia, silte e argila no testemunho P2.

A umidade representa o conteúdo de água no sedimento. De maneira geral, em ambos testemunhos, seus teores diminuem com a profundidade, apresentando valores máximos nas camadas mais superficiais. No testemunho P1, os valores variam entre 80,79 e 34,22% (figura 7), mantendo-se aproximadamente constantes a partir dos 14 cm de profundidade. No testemunho P2, os teores variam entre 67,51 e 26,35% (figura 8).

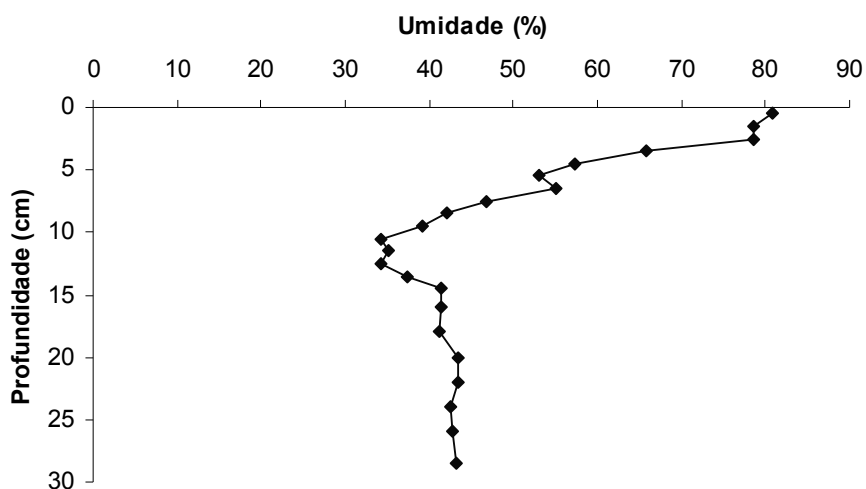


Figura 7. Distribuição vertical dos teores de umidade no testemunho P1.

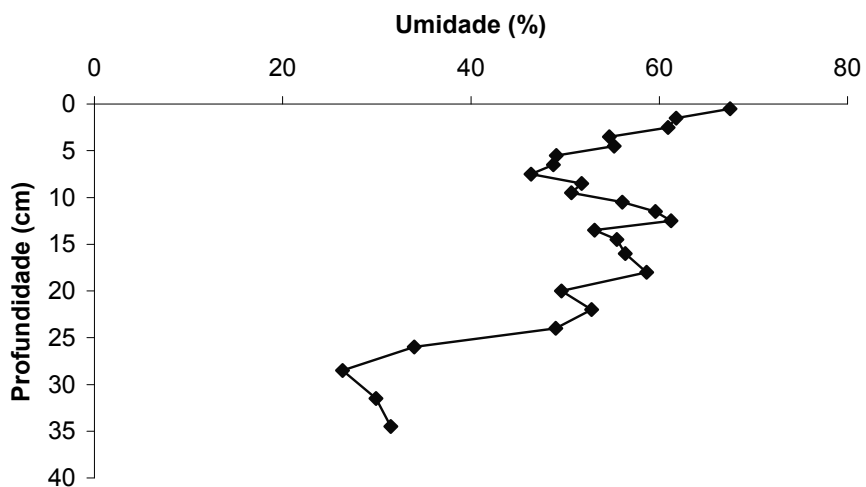


Figura 8. Distribuição vertical dos teores de umidade no testemunho P2.

Os valores de porosidade no testemunho P1 variam entre 91,32 e 56,54% (figura 9), mantendo-se aproximadamente constantes a partir dos 14 cm de profundidade. No testemunho P2, os teores variam entre 83,86 e 47,22% (figura 10).

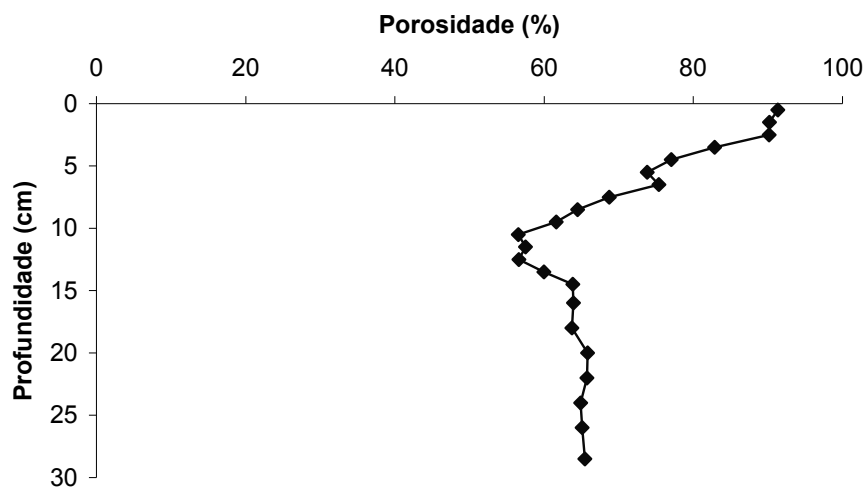


Figura 9. Distribuição vertical dos percentuais de porosidade no testemunho P1.

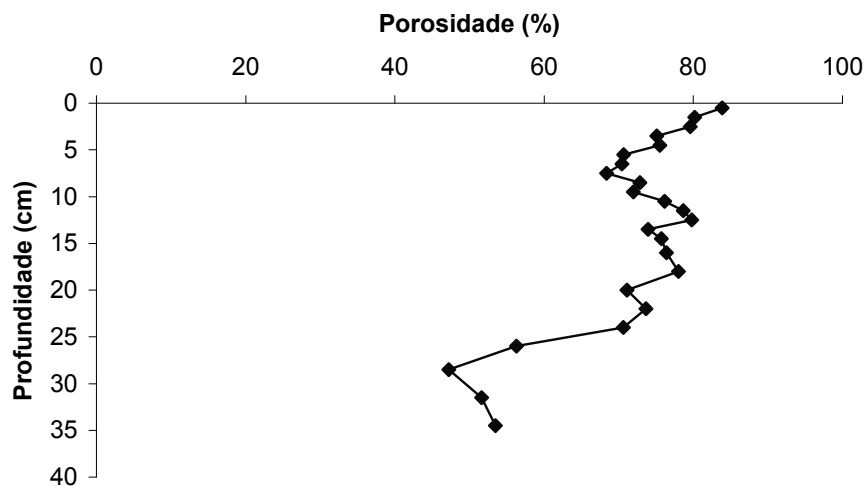


Figura 10. Distribuição vertical dos percentuais de porosidade no testemunho P2.

A densidade aparente seca representa a razão entre a massa seca e o volume ocupado por esta mesma massa úmida no ambiente natural. De maneira geral, em ambos testemunhos, seus valores aumentam com a profundidade, correspondendo à diminuição nos valores de porosidade. Os resultados variam entre 0,22 e 1,08 g cm⁻³ para o testemunho P1 (figura 11) e entre 0,40 e 1,31 g cm⁻³ para o testemunho P2 (figura 12).

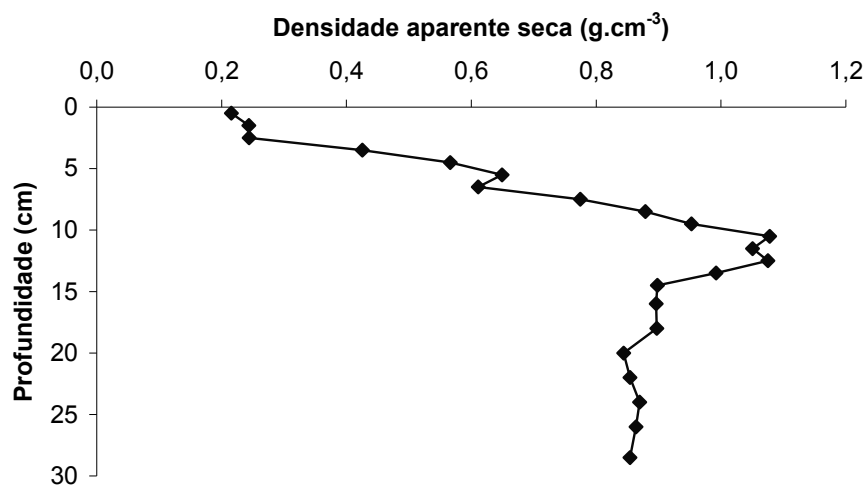


Figura 11. Distribuição vertical dos valores de densidade aparente seca no testemunho P1.

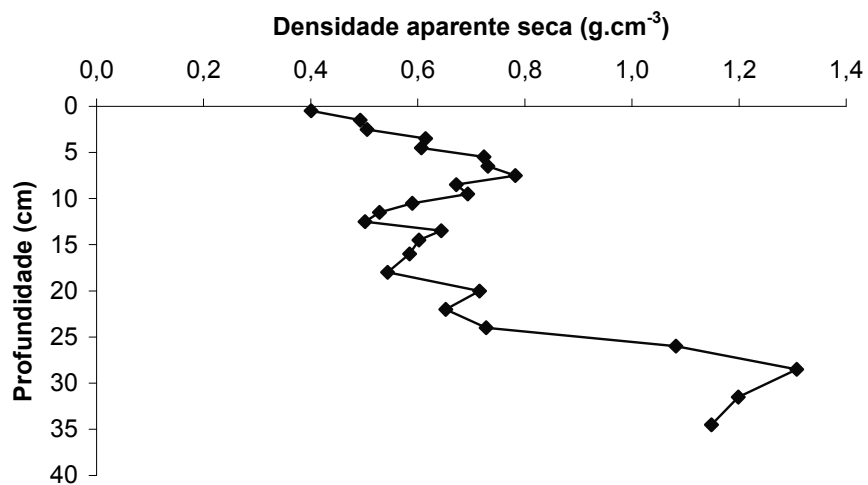


Figura 12. Distribuição vertical dos valores de densidade aparente seca no testemunho P2.

Geralmente, as propriedades físicas de sedimentos marinhos são bons indicadores para a composição, microestrutura e condições ambientais durante e após os processos deposicionais. Seu estudo é de alto interesse interdisciplinar e fornece uma descrição geotécnica e litológica do sedimento (BREITZKE, 2000). A distribuição granulométrica obtida no presente trabalho mostra diferentes fases de deposição nas duas áreas. Nas camadas superiores do testemunho P1 ocorre um incremento de material argiloso e siltoso durante o período correspondente. Nessas camadas óxicas, as reações diagenéticas recentes são mais intensas, pois a presença de oxigênio favorece a decomposição da matéria orgânica.

De maneira geral, os parâmetros físicos indicam diferenças na composição dos dois testemunhos, sendo as camadas com sedimentos mais finos, menos densos e com maior conteúdo de água, duas vezes mais profundas no testemunho P2.

5.2 CONTEÚDO DE MATÉRIA ORGÂNICA E SUA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

A matéria orgânica representa a soma das substâncias orgânicas presentes em uma determinada amostra. Trata-se de um parâmetro químico avaliado através de um método físico. De maneira geral, em ambos testemunhos, seus teores diminuem com a profundidade. Os valores encontrados variam entre 20,25 e 2,50% para o testemunho P1 (figura 13) e entre 13,75 e 4,71% para o testemunho P2 (figura 14).

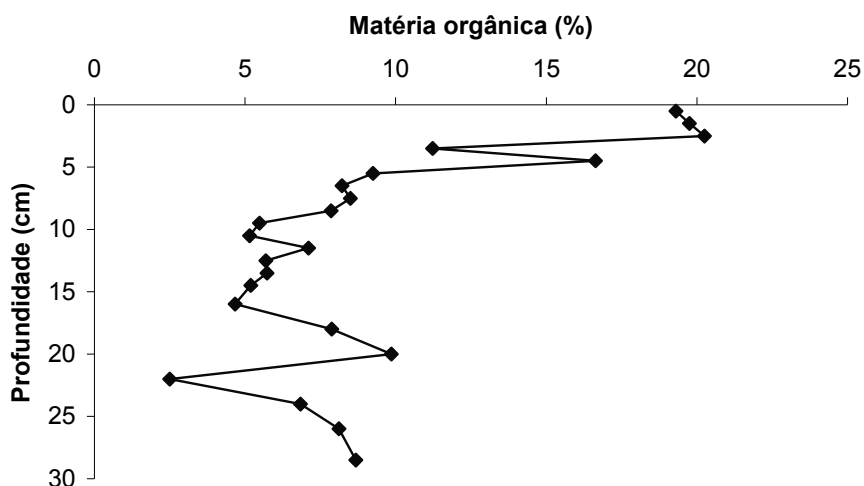


Figura 13. Distribuição vertical dos teores de matéria orgânica no testemunho P1.

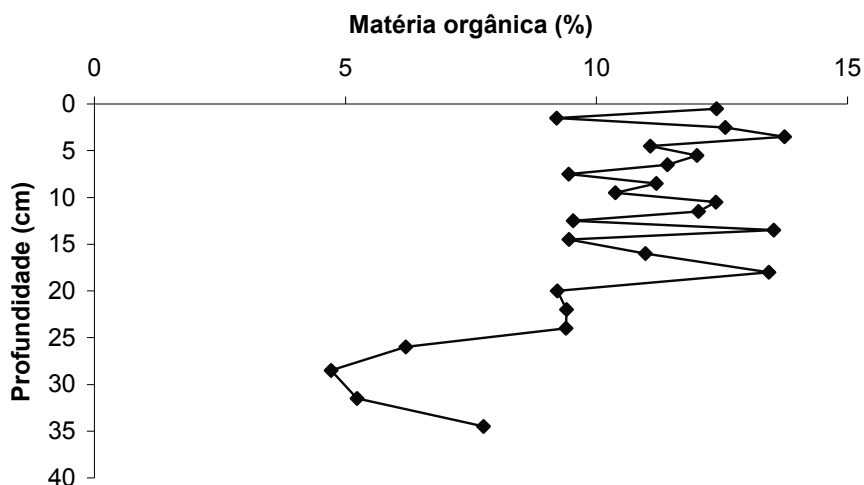


Figura 14. Distribuição vertical dos teores de matéria orgânica no testemunho P2.

As matrizes de correlação entre as variáveis estudadas para os testemunhos P1 e P2 encontram-se nos apêndices 8.2 e 8.3, respectivamente (pág. 67).

As correlações encontradas mostram que a matéria orgânica no testemunho P1 está associada, principalmente, à fração argila ($r = 0,7733$; $p < 0,05$), seguida pela fração silte ($r = 0,5699$; $p < 0,05$). Já no testemunho P2 a matéria orgânica não apresentou correlação significativa com a fração argila, estando associada à fração silte ($r = 0,7480$; $p < 0,05$). As frações mais arenosas dos testemunhos P1 e P2 possuem pouca matéria orgânica, são menos porosas, menos úmidas e mais densas.

Os teores de carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total nos testemunhos P1 e P2 são mostrados na tabela 3 (pág. 60). Com base nesses dados, foram calculadas as razões C/S e C/P_{org} , mostradas na tabela 4 (pág. 61). As razões C/N também foram calculadas, porém, como a massa de algumas amostras (após descarbonatação) estava abaixo do limite de detecção analítico para o nitrogênio total, os dados ficaram incompletos.

Os valores de razão C/S encontrados para o testemunho P1 variam mais estreitamente entre 0,54 e 4,08, apresentando valores extremos deslocados de 8,25 e 5,15 nos intervalos de 10-11 e 13-14 cm, respectivamente (figura 15), sugerindo um forte *input* de material terrestre, rico em carbono orgânico e empobrecido em enxofre, nos períodos correspondentes de sedimentação. Nas camadas inferiores (abaixo de 14 cm), os compostos sulfurados são predominantes em relação aos compostos de carbono. No testemunho P2, os valores encontrados variam entre 0,38 e 5,72 (figura 16). De maneira geral, abaixo de 12 cm, a proporção C:S é aproximadamente 1:1, com exceção da camada entre 27 e 33 cm.

A razão C/S é usada para distinguir sedimentos de origem marinha daqueles de origem terrestre. Porém, este método não é aplicável para amostras com baixo teor de carbono orgânico (menos que 1% de C). Os sedimentos marinhos são caracterizados por baixos valores de C/S (0,5-5), enquanto que os sedimentos de água doce são caracterizados por valores elevados (>10) (BERNER; RAISWELL, 1984). Com efeito, o estudo da razão C/S aplicado neste trabalho caracteriza os testemunhos P1 e P2 como sedimentos de origem predominantemente marinha.

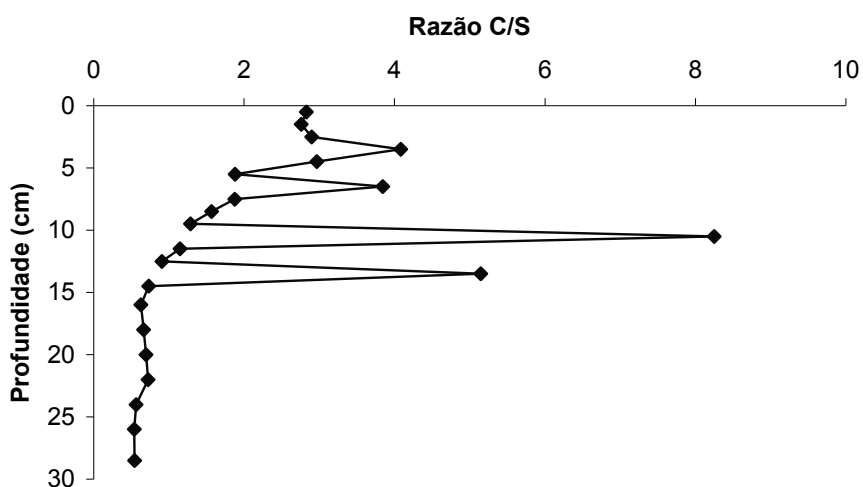


Figura 15. Esboço das razões C/S ao longo do perfil sedimentar do testemunho P1.

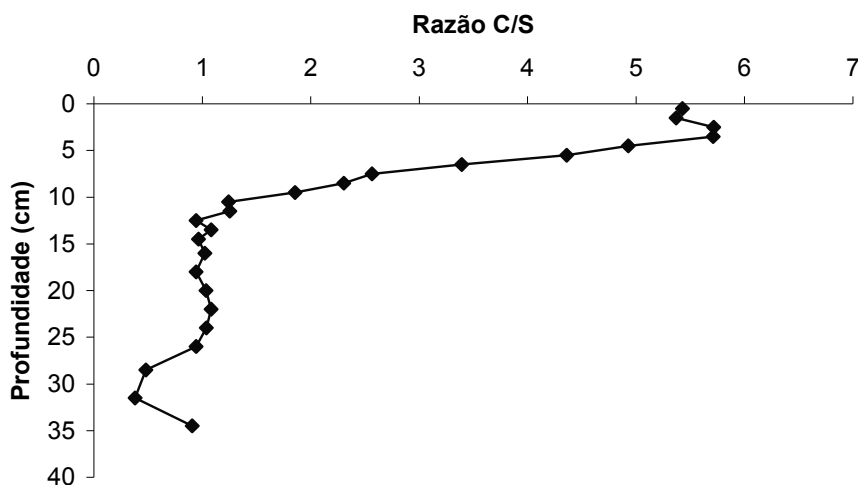


Figura 16. Esboço das razões C/S ao longo do perfil sedimentar do testemunho P2.

As plantas marinhas e terrestres são as principais fontes de matéria orgânica para sedimentos marinhos. O fitoplâncton marinho tem uma razão orgânica molar C/P média de 106 e uma razão orgânica molar C/N média de 6,6 (REDFIELD *et al.*, 1963). Em contraste, as plantas terrestres são relativamente pobres em N e P, possuindo razões C/P variando de 300 a 1300 e razões C/N entre 10 e 100 para tecidos moles, enquanto que para tecidos mais consistentes (madeira), as razões C/P são maiores que 1300 e as razões C/N variam entre 100 e 1000 (LIKENS *et al.*, 1981; HEDGES *et al.*, 1986, 1988; GOÑI; HEDGES, 1995; RUTTENBERG; GOÑI, 1997). Comunidades microbianas podem ser um componente importante da matéria orgânica sedimentar. As razões C/P bacterianas variam entre 7 e 80 (LURIA, 1960; GÄCHTER; MEYER, 1993), enquanto as razões C/N variam de 4 a 6 (LURIA, 1960; GOÑI; HEDGES, 1995).

O estudo da razão C/N constitui uma ferramenta para obter-se informações sobre a origem e a decomposição da matéria orgânica (ALONGI, 1996). A razão C/N em florestas de manguezal pode chegar a valores superiores a 20 (ALONGI *et al.*, 1989; CIFUENTES *et al.*, 1996). Os valores de razão C/N obtidos para o testemunho P1 variam entre 3,21 e 66. Com efeito, um valor elevado para C/N mostra domínio de compostos orgânicos não-nitrogenados sobre os nitrogenados, sugerindo para este testemunho uma origem de resíduos vegetais da celulose, provavelmente exportados pela floresta de manguezal.

As razões C/P aumentam com a degradação da matéria orgânica devido à liberação preferencial de fósforo (KROM; BERNER, 1981; RUTTENBERG, 1990). Nas camadas mais superiores do testemunho P1, a razão C/P_{org} apresenta valores próximos à razão de Redfield. São observados valores máximos deslocados de 172,38 (13-14 cm), 141,40 (10-11 cm), 132,26 (3-4 cm) e 123,34 (6-7 cm), correspondendo aos efeitos do crescimento urbano no litoral de Enseada das Garças durante o período correspondente, implicando em um maior *input* de matéria orgânica, proveniente de esgotos domésticos; um valor mínimo de 30,55 foi observado entre 25 e 27 cm de profundidade (figura 17). No testemunho P2, os valores de razão C/P_{org}, entre 0 e 5 cm de profundidade, são aproximadamente constantes, em torno de 123, refletindo os efeitos da urbanização contínua, crescendo até o ano de 1998, aproximadamente. O valor máximo (168,32) é observado entre 5 e 6 cm e o valor mínimo (10,40) entre 30 e 33 cm (figura 18).

Os valores mais elevados de razões C/P_{org} (valores máximos de 172,38 e 168,32 para os testemunhos P1 e P2, respectivamente) são similares às razões C/P encontradas por Ingall e Van Cappellen (1990) em sedimentos pelágicos dos oceanos Atlântico e Pacífico. Em suas discussões sobre possíveis explicações para os valores de razões C/P (considerados baixos), Ingall e Van Cappellen mostraram que a oxidação extensiva da matéria orgânica sedimentar eventualmente resulta na concentração de fases orgânicas residuais enriquecidas em fósforo. Esta possibilidade também é considerada por Froelich *et al.* (1982). Os valores mais baixos de razões C/P_{org} (entre 30,55 e 82,55 para P1 e entre 10,40 e 83,31 para P2) foram encontrados nas camadas mais arenosas e correspondem a períodos em que não ocorreram *inputs* antropogênicos significativos.

As razões C/P_{org} e C/N sugerem que a matéria orgânica sedimentar presente nos dois ambientes é de origem marinha (estuarina).

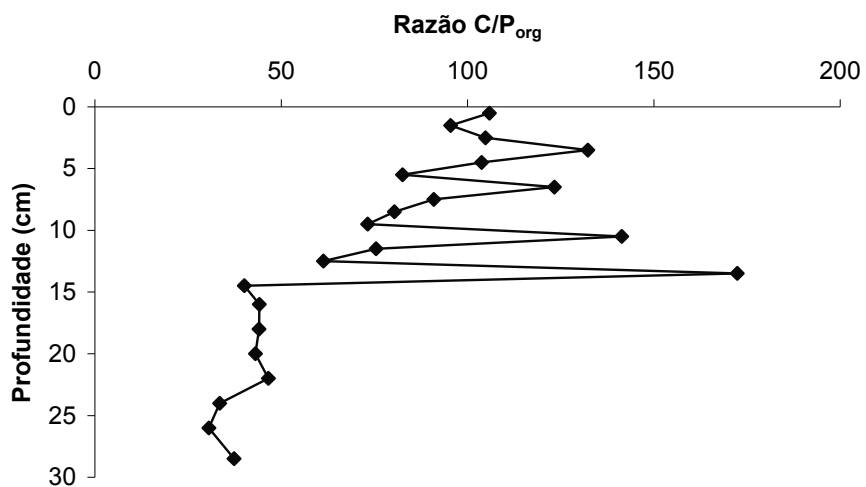


Figura 17. Esboço das razões C/P_{org} ao longo do perfil sedimentar do testemunho P1.

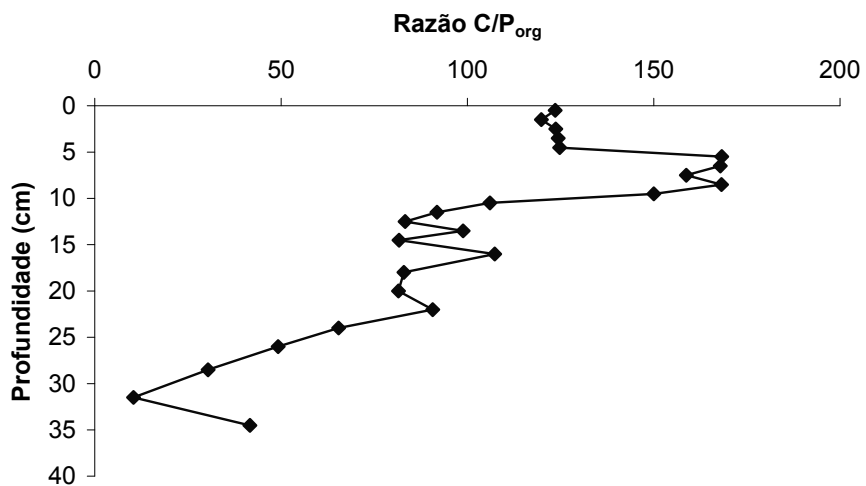


Figura 18. Esboço das razões C/P_{org} ao longo do perfil sedimentar do testemunho P2.

5.3 SEDIMENTAÇÃO

Os dados obtidos através do método de datação por chumbo-210 são mostrados na tabela 5 (pág. 62). As figuras 19 e 20 ilustram o comportamento do logaritmo natural das atividades de chumbo-210 (em excesso) em função da profundidade para cada testemunho.

As taxas de sedimentação foram calculadas dividindo-se a constante de decaimento do chumbo-210 ($0,0311 \text{ ano}^{-1}$) pelo módulo do coeficiente angular da reta, produzindo valores de $0,71$ e $0,68 \text{ cm ano}^{-1}$ para os testemunhos P1 e P2, respectivamente. Tais valores correspondem a períodos de aproximadamente 43 anos (1962-2005) para o testemunho P1 e 53 anos (1952-2005) para o testemunho P2.

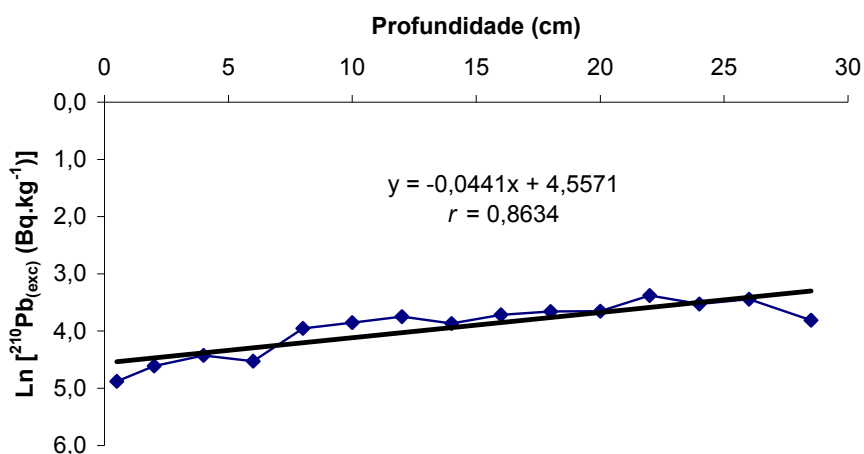


Figura 19. Logaritmo natural das atividades de chumbo-210 (em excesso) em função da profundidade (testemunho P1) mostrando a equação da reta e o coeficiente de correlação r de Pearson ($n = 15$; $r_{\text{crítico}} = 0,514$; $p < 0,05$: ROHLF; SOKAL, 1981).

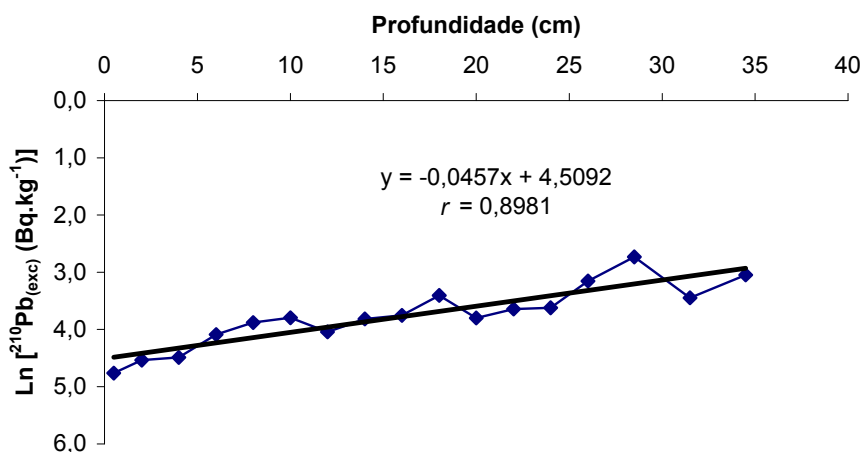


Figura 20. Logaritmo natural das atividades de chumbo-210 (em excesso) em função da profundidade (testemunho P2) mostrando a equação da reta e o coeficiente de correlação r de Pearson ($n = 17$; $r_{\text{crítico}} = 0,482$; $p < 0,05$: ROHLF; SOKAL, 1981).

5.4 FRACIONAMENTO DO FÓSFORO

O método SEDEX foi bastante útil na identificação e quantificação das diversas fases de fósforo sedimentar.

Os valores percentuais das diferentes formas de fósforo nos testemunhos P1 e P2 são mostrados nas tabelas 6 e 7 (pág. 63-64), respectivamente. As tabelas 8 e 9 (pág. 65-66) mostram as concentrações, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de cada fase de fósforo sedimentar nos testemunhos P1 e P2, respectivamente.

O erro relativo para o fósforo total, calculado através de análises do sedimento padrão de referência PACS-2, foi de 4,36%.

A fração de fósforo associado com fases de ferro férrico (P_{Fe}) representa a maior parte ($\bar{x} = 32,44\%$) do fósforo no testemunho P1, seguida pelas frações orgânica ($\bar{x} = 30,56\%$), detrítica ($\bar{x} = 16,42\%$), trocável ($\bar{x} = 12,83\%$) e autigênica ($\bar{x} = 7,75\%$) (tabela 6, pág. 63). No testemunho P2, as frações predominantes também são P_{Fe} ($\bar{x} = 38,34\%$) e P_{org} ($\bar{x} = 33,89\%$), seguidas pelas frações detrítica ($\bar{x} = 13,97\%$), autigênica ($\bar{x} = 7,30\%$) e trocável ($\bar{x} = 6,51\%$) (tabela 7, pág. 64). As figuras 21 e 22 ilustram as distribuições percentuais das diferentes formas de fósforo sedimentar nos testemunhos P1 e P2, respectivamente.

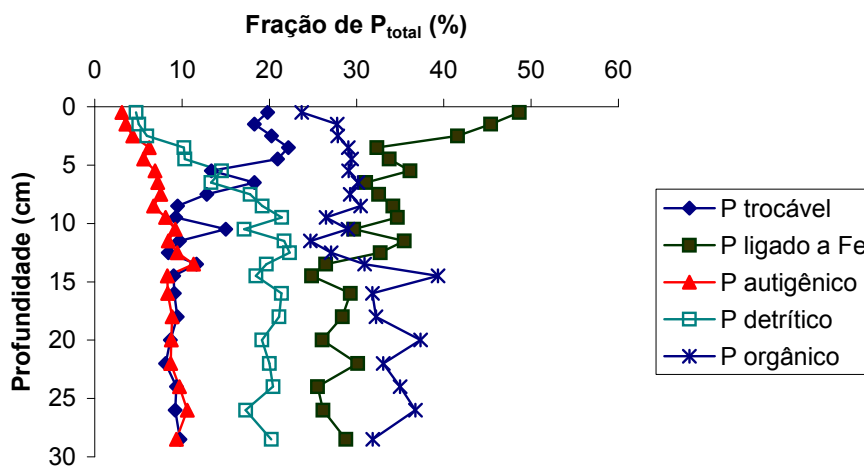


Figura 21. Distribuição percentual das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P1.

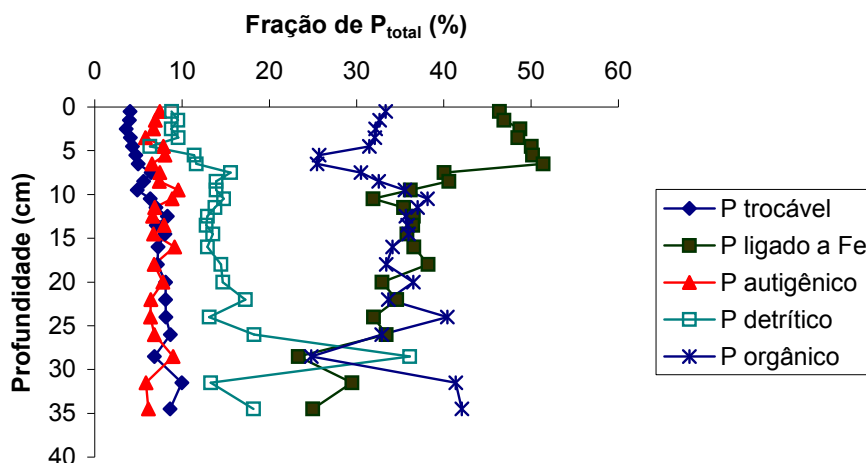


Figura 22. Distribuição percentual das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P2.

Os conteúdos das diversas formas de fósforo apresentam flutuações irregulares em determinados intervalos de profundidade, possivelmente devido a mudanças na distribuição granulométrica dos sedimentos. Já que o fósforo está associado com as frações finas (SALOMONS; GERRITZE, 1981), essas flutuações na distribuição granulométrica poderiam, certamente, afetar as concentrações de fósforo também.

O termo “trocável” (ou disponível) é normalmente relacionado a um reservatório específico de fósforo em um breve espaço de tempo (SALCEDO; MEDEIROS, 1995).

Os dados de fósforo trocável (P_{trc}) para o testemunho P1 decrescem com a profundidade, apresentando um valor máximo de $245,37 \mu\text{g g}^{-1}$ na camada mais superficial e um valor mínimo de $25,36 \mu\text{g g}^{-1}$ entre 12 e 13 cm de profundidade. Abaixo de 13 cm, as concentrações são aproximadamente constantes (valor médio em $35,7 \mu\text{g g}^{-1}$) (tabela 8, pág. 65; figura 23). No testemunho P2, as concentrações são bem menores nas camadas mais superiores em relação ao primeiro ponto, apresentando pequenas oscilações até os primeiros 11 cm de profundidade (valor médio em $29,7 \mu\text{g g}^{-1}$), chegando a um valor máximo de $42,04 \mu\text{g g}^{-1}$ entre 12 e 13 cm. De maneira geral, abaixo dos 13 cm, as concentrações tendem a diminuir, chegando a um mínimo de $18,54 \mu\text{g g}^{-1}$ entre 30 e 33 cm (tabela 9, pág. 66; figura 24).

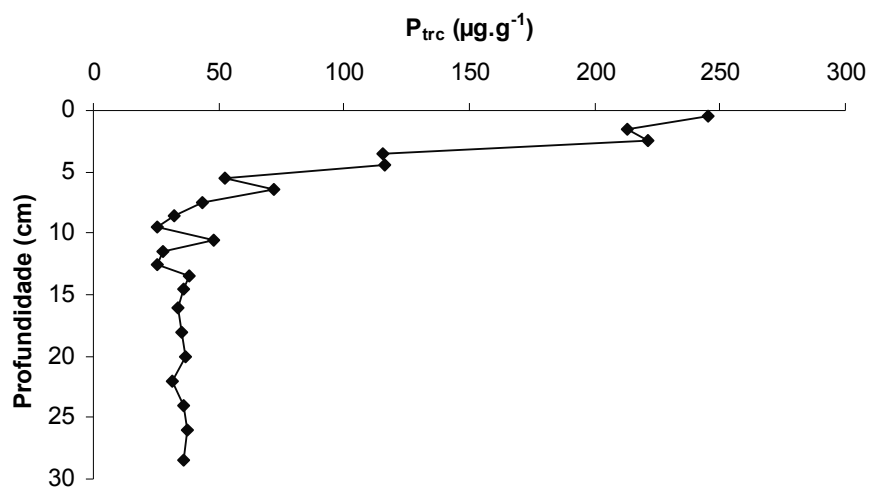


Figura 23. Distribuição das concentrações de fósforo trocável (P_{trc}) ao longo do testemunho P1.

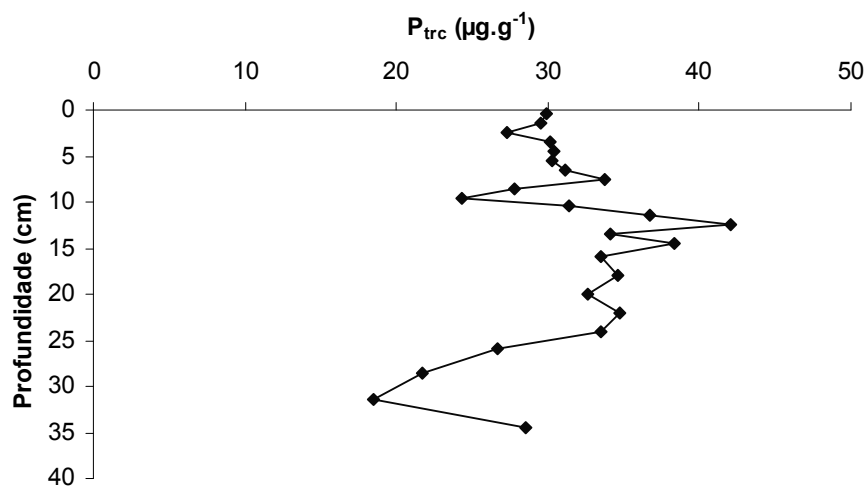


Figura 24. Distribuição das concentrações de fósforo trocável (P_{trc}) ao longo do testemunho P2.

Potenciais redoxes (Eh) de condições aeróbicas/anaeróbicas em sedimentos podem controlar a solubilidade de fósforo, através de mudanças nas razões Fe^{3+}/Fe^{2+} . Valores negativos de Eh indicam condições redutoras, enquanto que valores positivos indicam condições oxidantes (SALCEDO; MEDEIROS, 1995). É considerado que baixos valores de potenciais redoxes em camadas anóxicas promovem a formação de Fe^{2+} através da dissolução e redução de óxi-hidróxidos de Fe^{3+} com a liberação de fósforo associado (SUNDBY *et al.*, 1992). Isto promove um aumento na concentração de fósforo inorgânico dissolvido na água intersticial, sendo o ferro convertido em sulfetos insolúveis (ROSENFELD, 1979; KROM; BERNER, 1980; CARACO *et al.*, 1989). Esses processos são catalisados por enzimas liberadas por bactérias redutoras de sulfato e nitrato e dependem de uma fonte de carbono (JANSSON, 1987). Quando o potencial redox aumenta, sulfetos são oxidados a sulfato e Fe^{2+} a Fe^{3+} . O aumento na concentração de Fe^{3+} promove a precipitação de óxi-hidróxidos, os quais readsorvem fosfato. A meia-vida para este processo de adsorção em água do mar, a pH 8, é 1 minuto (CROSBY *et al.*, 1984). Um modelo conceitual para a transferência de fósforo através da fronteira redox e os mecanismos envolvidos foi proposto por Sundby *et al.* (1992).

Evidências da liberação de fosfato via redução de Fe^{3+} foram observadas por Krom e Berner (1981). Um estudo experimental, realizado em Long Island Sound (EUA), mostrou que sedimentos óxicos adsorvem 25 vezes mais fosfato que sedimentos anóxicos na mesma área (KROM; BERNER, 1980). Esta diferença foi atribuída à adsorção de fosfato por superfícies de óxi-hidróxidos de ferro, presentes na zona óxica do sedimento.

O testemunho P1 possui uma camada (0-3 cm) rica em fósforo ligado a ferro (P_{Fe}) com concentrações variando entre 602,63 e 454,35 $\mu\text{g g}^{-1}$. Esse comportamento sugere que à medida que o sedimento se torna óxido ele é enriquecido em fases de ferro férrico, as quais têm afinidade para adsorver fosfato. Abaixo dos 7 cm de profundidade as concentrações se mantêm praticamente constantes (103,9 $\mu\text{g g}^{-1}$, em média) até o final do testemunho, com um valor mínimo de 86,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ entre 13 e 14 cm (tabela 8, pág. 65; figura 25), sugerindo que a maior parte do fósforo que estava inicialmente adsorvido aos óxidos de ferro (P_{Fe}) foi liberada para a água intersticial quando os sedimentos se tornaram mais reduzidos. Com base no valor da taxa de sedimentação do testemunho P2 (0,68 cm ano^{-1}), podemos observar, de maneira geral, que nos últimos 50 anos houve um aumento na concentração de P_{Fe} , principalmente nos 10 anos anteriores à data de coleta. Porém, no período correspondente entre 2001 e 2005 observamos um comportamento inverso, onde as concentrações diminuem de 370,56 para 342,22 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabela 9, pág. 66; figura 26). Isto pode indicar uma diminuição na concentração de oxigênio na água sobrejacente, fazendo com que os sedimentos se tornem menos oxigenados nos três primeiros centímetros, liberando para a água intersticial o fósforo que estava adsorvido na superfície de óxidos de ferro. O fósforo, ao ser liberado, se transforma em uma forma trocável (P_{trc}), ficando disponível para assimilação biológica ou para precipitar com o cálcio, proveniente de constituintes carbonáticos presentes no meio, formando o mineral autigênico apatita. A precipitação autigênica pode ser confirmada ao verificarmos que, enquanto nos três primeiros centímetros o P_{Fe} diminui ao se aproximar da superfície, o P_{trc} aumenta.

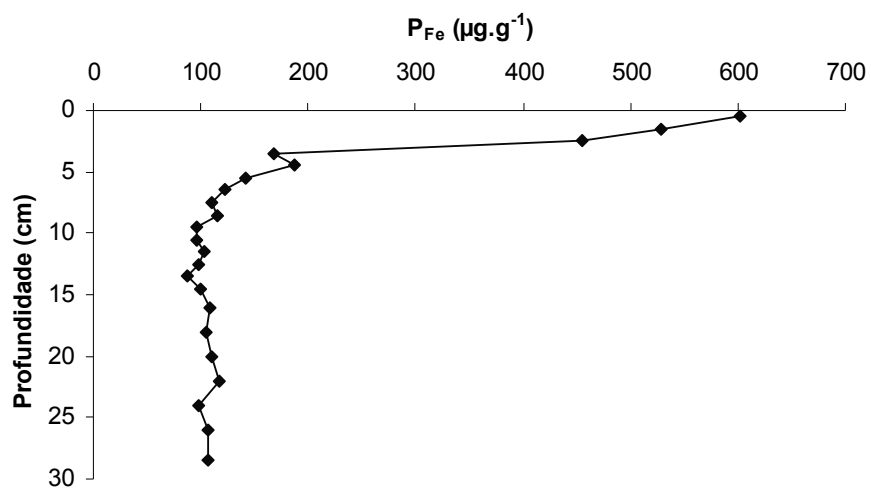


Figura 25. Distribuição das concentrações de fósforo ligado a ferro (P_{Fe}) ao longo do testemunho P1.

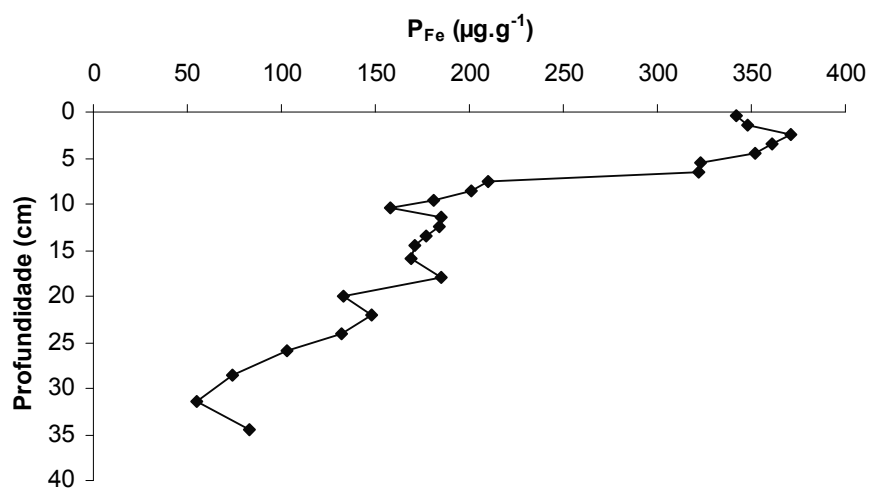


Figura 26. Distribuição das concentrações de fósforo ligado a ferro (P_{Fe}) ao longo do testemunho P2.

Em geral, somente regiões de alta produtividade biológica, caracterizadas por regimes de ressurgência, são identificadas como áreas de formação autigênica de apatita (BURNETT, 1977; SHELDON, 1981; RIGGS, 1984).

A precipitação de apatita retira o fósforo do ambiente, limitando a disponibilidade deste elemento para o sistema. As fontes de fósforo sedimentar para a formação autigênica de apatita no ambiente diagenético recente são: 1) o fosfato liberado pela mineralização microbiana da matéria orgânica e 2) o fosfato associado com óxi-hidróxidos de ferro, o qual é liberado na redução deste substrato assim que ele é transportado para zonas anóxicas ou sub-óxicas dentro do sedimento (RUTTENBERG, 2003).

O fósforo autigênico no testemunho P1 representa, em média, 7,75% do fósforo total (tabela 6, pág. 63; figura 21). De maneira geral, na faixa do sedimento de 1967 até 1991, a precipitação autigênica de apatita diminui de 43,47 para 22,61 $\mu\text{g g}^{-1}$ (valor mínimo). Em seguida, o P_{aut} mostra um comportamento inverso, aumentando para 47,51 $\mu\text{g g}^{-1}$ (valor máximo) durante a faixa dos 10 anos seguintes (tabela 8, pág. 65; figura 27). Este acréscimo de P_{aut} coincide com o aumento de P_{trc} no mesmo período, sugerindo que o fósforo fracamente adsorvido no sedimento pode ter se transformado em fósforo autigênico por meio de atividade microbiana através da substituição do íon CO_3^{2-} (proveniente do CaCO_3) pelo íon PO_4^{3-} disponível no meio. A concentração máxima de 47,51 $\mu\text{g g}^{-1}$, observada na camada correspondente ao ano de 2001, decresce para 38,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ em 2005. Esta camada apresenta um comportamento invertido em relação ao P_{Fe} , sugerindo que a redução de fósforo autigênico neste período ocorre devido ao seqüestro de P_{trc} pelas fases de ferro férrico. No testemunho P2, as concentrações de P_{aut} representam, em média, 7,30% do fósforo total (tabela 7, pág. 64; figura 22), mostrando uma tendência geral de aumento nos últimos 50 anos com alguns decréscimos em determinados períodos. Este comportamento crescente sugere uma precipitação autigênica recente de apatita neste ambiente. A concentração mínima de 10,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ foi observada em 1957 (30-33 cm), enquanto que os valores máximos de 55,31 e 54,97 $\mu\text{g g}^{-1}$ foram encontrados nas camadas referentes aos anos de 1998 e 2005, respectivamente (tabela 9, pág. 66; figura 28).

Ruttenberg (1990) encontrou valores de P_{aut} em torno de 40% do fósforo total em sedimentos profundos (até 300 cm) em Long Island Sound (USA). As frações de P_{aut} , observadas no presente trabalho, representam uma pequena parte do fósforo total. Em longo prazo, quando o ambiente se tornar anóxico ou sub-óxico, o fósforo associado com fases de ferro férrico será liberado para o meio, podendo precipitar na forma de um mineral autigênico.

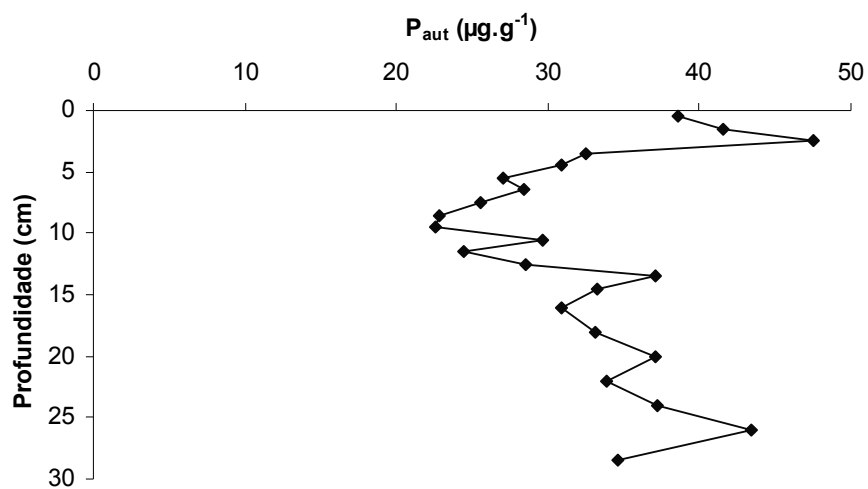


Figura 27. Distribuição das concentrações de fósforo autigênico (P_{aut}) ao longo do testemunho P1.

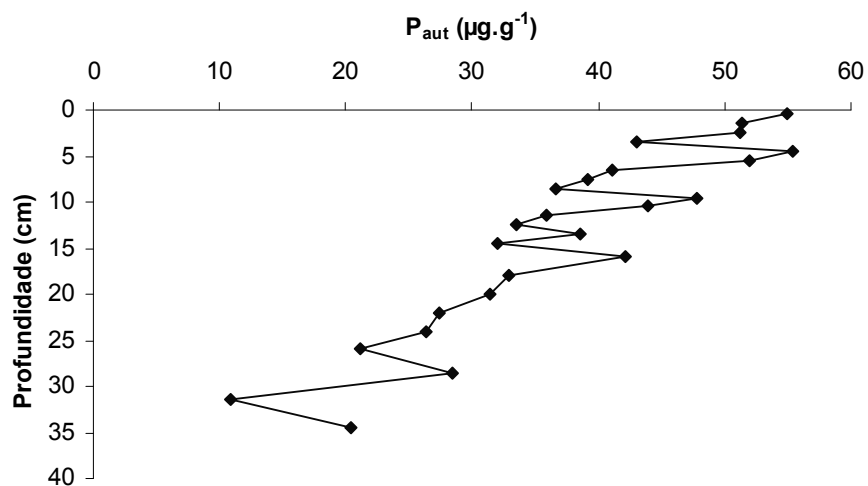


Figura 28. Distribuição das concentrações de fósforo autigênico (P_{aut}) ao longo do testemunho P2.

As concentrações de fósforo detrítico no testemunho P1 variam entre 52,23 e 80,98 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabela 8, pág. 65; figura 29). No testemunho P2, os valores variam, mais estreitamente, entre 24,72 e 81,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabela 9, pág. 66; figura 30). É importante ressaltar que o valor máximo de 114,84 $\mu\text{g g}^{-1}$, encontrado entre 27 e 30 cm de profundidade no testemunho P2, pode estar associado a uma maior quantidade de fragmentos de minerais detríticos de fosfato, presentes nessa camada arenosa. De maneira geral, os valores mais elevados são encontrados nas camadas mais arenosas dos dois testemunhos.

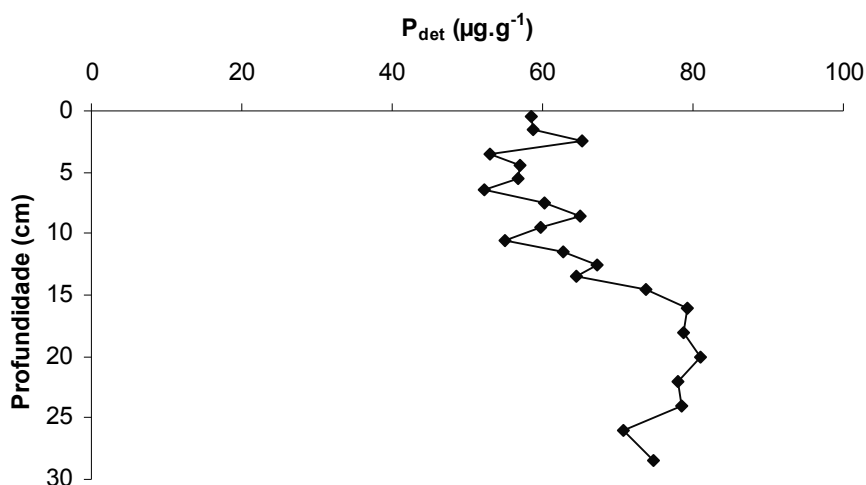


Figura 29. Distribuição das concentrações de fósforo detrítico (P_{det}) ao longo do testemunho P1.

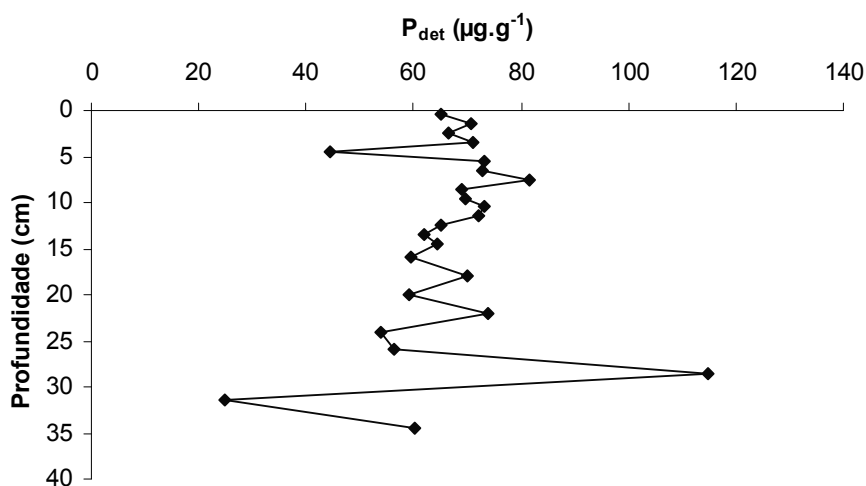


Figura 30. Distribuição das concentrações de fósforo detrítico (P_{det}) ao longo do testemunho P2.

O fósforo orgânico (P_{org}) é a forma de fósforo que está associada à matéria orgânica, sendo considerado o vetor primário de fósforo levado para sedimentos marinhos, constituindo uma fração importante (aproximadamente 25-30%) do fósforo total acumulado em sedimentos marinhos (FROELICH *et al.*, 1982; RUTTENBERG, 2003).

A maioria das informações sobre P_{org} sedimentar deriva de estudos focalizados no tamanho do reservatório de P_{org} total e na razão orgânica C/P em sedimentos (MORSE; COOK, 1978; KROM; BERNER, 1981; FROELICH *et al.*, 1982; RUTTENBERG; GOÑI, 1997; RUTTENBERG, 2003), sem considerar a distribuição de compostos específicos de P_{org} ou classes de compostos. O tamanho do reservatório de P_{org} em sedimentos marinhos tipicamente decresce com a profundidade, indicando mineralização parcial durante a diagênese recente (MORSE; COOK, 1978; KROM; BERNER, 1981; RUTTENBERG; BERNER, 1993; SLOMP *et al.*, 1996; RUTTENBERG; GOÑI, 1997; FILIPPELLI, 2001; RUTTENBERG, 2003). Em camadas mais profundas de sedimentos, a mineralização de P_{org} diminui a níveis não-detectáveis. A mineralização inicial rápida de P_{org} é usualmente atribuída à destruição de componentes mais lábeis (KROM; BERNER, 1981), e por inferência, o P_{org} acumulado em profundidade é considerado mais refratário.

As figuras 31 e 32 ilustram as distribuições de fósforo orgânico ao longo dos testemunhos P1 e P2, respectivamente. Os valores detalhados são mostrados nas tabelas 8 e 9 (pág. 65-66).

Os valores elevados de P_{org} obtidos para o testemunho P1 (máximo em 323,49 $\mu\text{g g}^{-1}$) estão relacionados à descarga de esgotos domésticos que são lançados diretamente na baía. O P_{org} apresentou correlações significativas com as formas P_{trc} ($r = 0,9240$; $p < 0,05$), P_{aut} ($r = 0,7495$; $p < 0,05$) e P_{Fe} ($r = 0,9303$; $p < 0,05$). A carga elevada de matéria orgânica em P1 é uma fonte de P_{org} . No testemunho P2, o P_{org} apresentou correlações significativas com as formas P_{aut} ($r = 0,8093$; $p < 0,05$) e P_{Fe} ($r = 0,8357$; $p < 0,05$), porém, não mostrou correlação significativa com a forma trocável.

De maneira geral, as concentrações de fósforo orgânico nos dois ambientes estudados apresentam uma tendência geral de decrescimento com a profundidade. Isto reflete a metabolização contínua da matéria orgânica por comunidades microbianas quando o sedimento é acumulado.

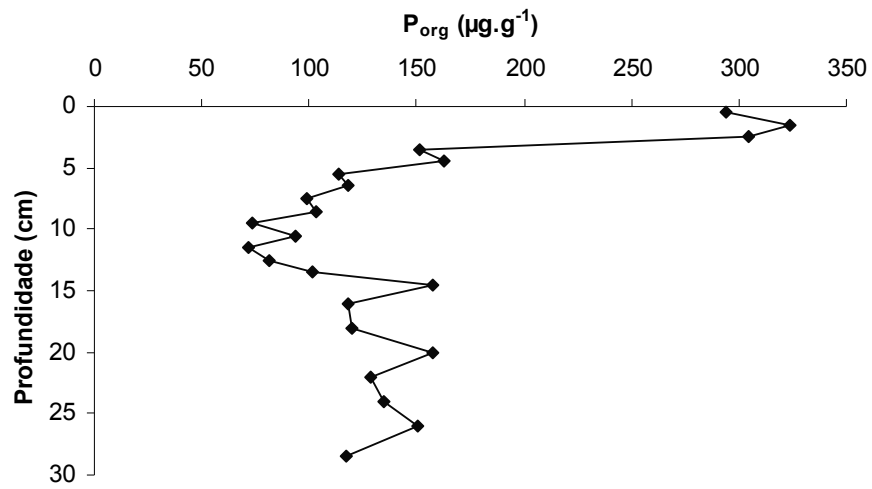


Figura 31. Distribuição das concentrações de fósforo orgânico (P_{org}) ao longo do testemunho P1.

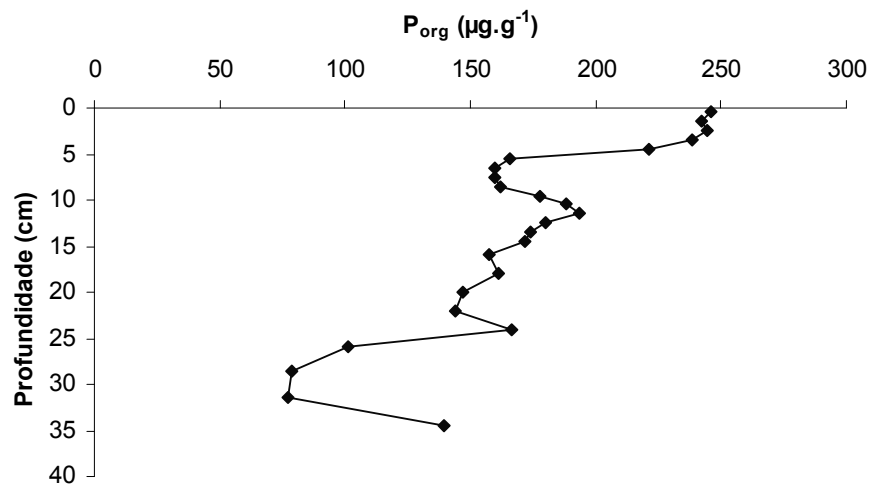


Figura 32. Distribuição das concentrações de fósforo orgânico (P_{org}) ao longo do testemunho P2.

As áreas em estudo sofrem influência direta dos manguezais adjacentes. Concentrações de fósforo total em sedimentos de manguezal variam entre 100 e 1600 $\mu\text{g g}^{-1}$ (SALCEDO; MEDEIROS, 1995), particularmente como uma função da fonte de sedimento, ou seja, se este é de origem continental ou marinha. Os sedimentos de uma floresta deltaica extensa são ricos em silte e argila, os quais refletem positivamente em seu conteúdo de nutrientes. Em florestas fluviais, os sedimentos têm um conteúdo elevado de areia fina e são pobres em nutrientes (BOTO; WELLINGTON, 1984).

O testemunho P1 possui uma camada (0-3 cm) rica em fósforo total (P_{total}) com concentrações variando entre 1238,82 e 1092,63 $\mu\text{g g}^{-1}$. Tais valores se devem à forte contribuição de P_{Fe} neste mesmo intervalo. A tendência geral é um aumento nos últimos anos (tabela 8, pág. 65; figura 33). No testemunho P2, os valores são inferiores, chegando a um máximo de 760,66 $\mu\text{g g}^{-1}$ entre 2 e 3 cm, apresentando também uma tendência geral de aumento em direção a superfície (tabela 9, pág. 66; figura 34).

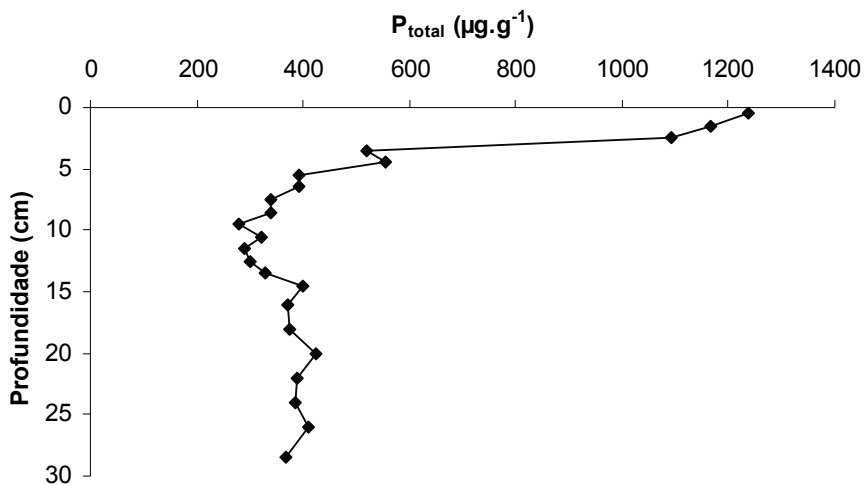


Figura 33. Distribuição das concentrações de fósforo total (P_{total}) ao longo do testemunho P1.

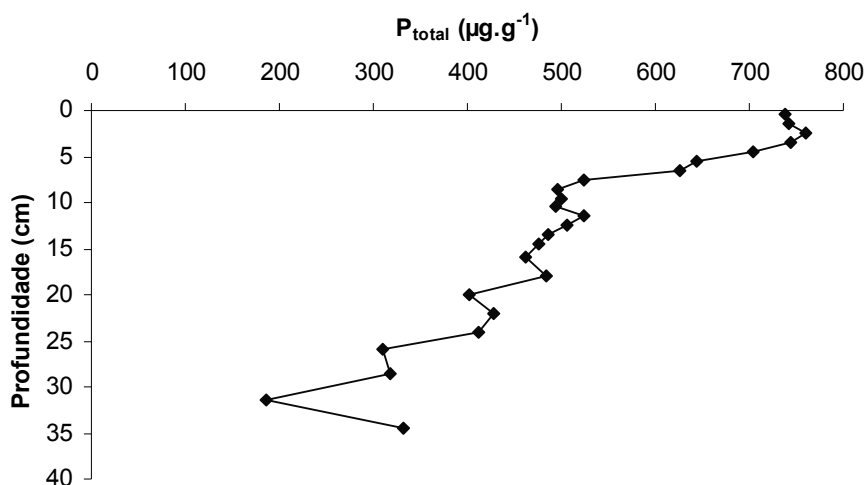


Figura 34. Distribuição das concentrações de fósforo total (P_{total}) ao longo do testemunho P2.

De maneira geral, os dados obtidos neste trabalho representam um curto período de tempo na história do corpo d'água refletida nos testemunhos amostrados, quando comparado com outros estudos (MORSE; COOK, 1978; RUTTENBERG, 1990; RUTTENBERG; BERNER, 1993; SLOMP *et al.*, 1996; RUTTENBERG; GOÑI, 1997), realizados com testemunhos profundos de áreas, geralmente, não-degradadas.

Os resultados mais importantes da extração sequencial de fósforo sugerem que o mineral apatita está sendo formado autigenicamente em sedimentos das áreas P1 e P2. Porém, devido aos efeitos do incremento de rejeitos domésticos na área P1, a tendência geral é de aumento de P_{aut} nos últimos 15 anos da data de coleta, enquanto que na área P2 ocorre uma tendência de aumento contínuo. O fósforo associado com fases de ferro férrico (P_{Fe}) é um importante reservatório de fósforo, especialmente na área P2.

6 CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste trabalho mostram que as diversas formas de fósforo possuem comportamentos distintos nas duas áreas estudadas. Porém, em ambas a fração de fósforo predominante é aquela associada com fases de óxi-hidróxidos de ferro, seguida pela fração associada à matéria orgânica.

A contaminação por fósforo foi evidenciada nas duas áreas amostradas, sendo as concentrações de fósforo total nas camadas mais superficiais do testemunho P1 cerca de 1,6 vezes maiores que aquelas encontradas para o testemunho P2. Isto é explicado pela maior influência de esgotos domésticos em P1, enquanto que na área P2 o fósforo transportado pelas águas costeiras é diluído pelas águas do estuário do rio Mazomba. Provavelmente, os esgotos presentes na área P1 são a principal fonte de matéria orgânica, a qual atua como a principal fonte de fósforo orgânico. Na área P2, a principal fonte de fósforo são as fases de ferro férrico, transportadas pelos rios adjacentes.

Os valores encontrados para as diferentes formas de fósforo evidenciam que as reações diagenéticas ocorrem nos dois ambientes, sendo mais intensas em P1, incluindo transformações de P_{org} em P_{trc} , o qual, por sua vez, pode ser adsorvido na superfície de óxi-hidróxidos de ferro, se transformando na fração P_{Fe} . As fases de óxi-hidróxidos de ferro atuam como um reservatório temporário de fósforo, ou seja, quando o ambiente se torna anóxico, o P_{Fe} é liberado para a água intersticial, podendo precipitar na forma de um mineral autigênico (P_{aut}), ser assimilado biologicamente ou ser transportado por difusão ou advecção.

Os conteúdos de P_{aut} encontrados neste trabalho são baixos quando comparados com outros estudos realizados em sedimentos profundos de áreas, geralmente, não-degradadas. Assim sendo, a precipitação autigênica de apatita, que retira o fósforo da ciclagem do sistema, não é suficiente para reduzir a eutrofização da baía de Sepetiba provocada pela entrada de matéria orgânica enriquecida em fósforo.

7 REFERÊNCIAS

ALONGI, D. M.; BOTO, K. G.; TIRENDI, F. Effect of exported mangrove litter on bacterial productivity and dissolved organic carbon fluxes in adjacent tropical nearshore sediments. *Marine Ecological Progress Series*, v. 56, p. 133-144, 1989.

ALONGI, D. M. The dynamics of benthic nutrient pools and fluxes in tropical mangrove forests. *Journal of Marine Research*, v. 54, p. 123-148, 1996.

BENDER, M. L.; FANNING, K. A.; FROELICH, P. N.; HEATH, G. R.; MAYNARD, V. Interstitial nitrate profiles and oxidation of sedimentary organic matter in the eastern equatorial Atlantic. *Science*, v. 198, p. 605-609, 1977.

BENDER, M. L.; HEGGIE, D. T. Fate of organic carbon reaching the deep sea floor: A status report. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 977-986, 1984.

BERNER, R. A.; RAISWELL, R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. *Geology*, v. 12, p. 365-368, 1984.

BOTO, K. G.; WELLINGTON, J. T. Soil characteristics and nutrient status in northern Australian mangrove forests. *Estuaries*, v. 7, p. 61-69, 1984.

BREITZKE, M. Physical properties of marine sediments. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Eds.) *Marine Geochemistry*. Berlin: Springer, 2000. p. 29-72.

BURNETT, W. D. Geochemistry and origin of phosphorite deposits from off Peru and Chile. *Geological Society of America Bulletin*, v. 88, p. 813-823, 1977.

CANFIELD, D. E. *Sulfate reduction and the diagenesis of iron in anoxic marine sediments*. 248 p. PhD thesis, Yale University, 1988.

CARACO, N. F.; COLE, J. J.; LIKENS, G. E. Evidence for phosphate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. *Nature*, v. 341, p. 316-317, 1989.

CARLTON, R. G.; WETZEL, R. G. Phosphorus flux from lake sediments: Effect of epipelagic algal oxygen production. *Limnology and Oceanography*, v. 33, p. 562-570, 1988.

CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L.; CARDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R. R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 43, p. 781-800, 1996.

CLAYPOOL, G. E.; KAPLAN, I. R. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: KAPLAN, I. R. (Ed.) *Natural gases in marine sediments*. New York: Plenum Press, 1974. p. 99-139.

CROSBY, S. A.; MILLWARD, G. E.; BUTLER, E. I.; TURNER, D. R.; WHITFIELD, M. Kinetics of phosphate adsorption by iron oxihydroxides in aqueous systems. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 19, p. 257-270, 1984.

DEAN, W. E. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with others methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44, p. 242-248, 1974.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: SNLCS, 1979.

FILIPPELLI, G. M. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of Saanich Inlet, British Columbia. *Marine Geology*, v. 174, p. 307-321, 2001.

FISHER, T. R.; CARLSON, P. R.; BARBER, R. T. Sediment nutrient regeneration in three North Carolina estuaries. *Estuarine Coastal Shelf Science*, v. 14, p. 101-116, 1982.

FITZPATRICK, F. A.; GARRISON, P. J.; FITZGERALD, S. A.; ELDER, J. F. Nutrient, trace-element, and ecological history of Musky Bay, Lac Courte Oreilles, Wisconsin, as inferred from sediment cores. U. S. Geological Survey, *Water-Resources Investigations Report 02-4225*, 2003. 141 p.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTKI, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMANN, B.; MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

FROELICH, P. N.; BENDER, M. L.; LUEDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; DEVRIES, T. The marine phosphorus cycle. *American Journal of Science*, v. 282, p. 474-511, 1982.

FROELICH, P. N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnology and Oceanography*, v. 33, p. 649-668, 1988.

GÄCHTER, R.; MEYER, J. S. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiology*, v. 253, p. 103-121, 1993.

GOÑI, M. A.; HEDGES, J. I. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 2956-2981, 1995.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; SANTOS, U. M. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, v. 31, p. 717-738, 1986.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography*, v. 33, p. 116-136, 1988.

HENRICHS, S. M.; FARRINGTON, J. W. Peru upwelling region sediments near 15°S. 1. Remineralization and accumulation of organic matter. *Limnology and Oceanography*, v. 29, p. 1-19, 1984.

HENRICHS, S. M.; REEBURGH, W. S. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology Journal*, v. 5, p. 191-237, 1987.

HONJO, S. Material fluxes and modes of sedimentation in the mesopelagic and bathypelagic zones. *Journal of Marine Research*, v. 38, p. 53-97, 1980.

INGALL, E. D.; VAN CAPPELLEN, P. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 373-386, 1990.

IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. (Eds.) *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental science*. 2 ed. New York: Oxford Science Publications, 1992. 910 p.

JANSSON, M. Anaerobic dissolution of iron-phosphorus complexes in sediments due to activity of nitrate-reducing bacteria. *Microbial Ecology*, v. 14, p. 81-89, 1987.

KOROLEFF, F. Determination of phosphorus. In: GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. (Eds.) *Methods of seawater analysis*. 2 ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1983. p. 125-139.

KROM, M. D.; BERNER, R. A. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 25, p. 797-806, 1980.

KROM, M. D.; BERNER, R. A. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 207-216, 1981.

LIJKLEMA, L. The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments. In: GOLTERMAN, H. L. (Ed.) *Interactions between sediments and fresh water*. The Hague: Dr. W. Junk B.V. Publishers, 1976. p. 313-317.

LIKENS, G. E.; BORMANN, F. H.; JOHNSON, N. M. Interaction between major biogeochemical cycles in terrestrial ecosystems. In: LIKENS, G. E. (Ed.) *Some perspectives of the major biogeochemical cycles*. Chichester: Wiley-Intersciences, 1981. p. 93-112.

- LURIA, S. E. The bacterial protoplasm: Composition and organization. In: GUNSALUS, I. C.; STANLER, R. Y. (Eds.) *The bacteria*. New York: Academic Press, 1960. Vol. 1, chapt. 1.
- METZGER, E. *Processus de transfert benthique du cadmium dans deux écosystèmes côtiers, la Baie de Sepetiba (Brésil-RJ) et l'Étang de Thau (France-34)*. 250 p. Thèse de Doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot, 2004.
- MOORE, W. S. Radium isotope measurements using germanium detectors. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A*, v. 223, p. 407-411, 1984.
- MORSE, J. W.; COOK, N. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 23, p. 825-830, 1978.
- MÜLLER, G. *Methods in sedimentary petrology*. Part I. New York: Hafner Publishing Company, 1967. 283 p.
- RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCI, P. H.; BIANCHI, T. S. Geochronology of sediments in the Sabine-Neches estuary, Texas, USA. *Chemical Geology*, v. 125, p. 291-306, 1995.
- REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. In: HILL, M. N. (Ed.) *The sea*. London: Wiley-Intersciences, 1963. Vol. 2, p. 26-77.
- RIGGS, S. Paleooceanographic model of Neogene phosphorite deposition, U. S. Atlantic continental margin. *Science*, v. 223, p. 123-131, 1984.
- ROHLF, F. J.; SOKAL, R. R. *Statistical tables*. 2 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1981. p. 168.
- ROSENFELD, J. K. Interstitial water and sediment chemistry of two cores from Florida Bay. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 49, p. 989-994, 1979.
- RUTTENBERG, K. C. *Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments: Implications for the marine phosphorus budget*. 375 p. PhD thesis, Yale University, 1990.
- RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 37, p. 1460-1482, 1992.
- RUTTENBERG, K. C.; BERNER, R. A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 991-1007, 1993.
- RUTTENBERG, K. C.; GOÑI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, v. 139, p. 123-145, 1997.

- RUTTENBERG, K. C. The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.) *Treatise on geochemistry*. Amsterdam: Elsevier Publishers, 2003. Vol. 8, p. 585-643.
- SALCEDO, I. H.; MEDEIROS, C. Phosphorus transfer from tropical terrestrial to aquatic systems – mangroves. In: TIESSEN, H. (Ed.) *Phosphorus in the global environment*. Chichester: John Wiley and Sons, 1995. p. 347-362.
- SALOMONS, W.; GERRITSE, R. G. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *The Science of the Total Environment*, v. 17, p. 37-49, 1981.
- SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Eds.) *Marine Geochemistry*. Berlin: Springer, 2000. 455 p.
- SHELDON, R. P. Ancient marine phosphorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 9, p. 251-284, 1981.
- SLOMP, C. P.; EPPING, E. H. G.; HELDER, W.; RAAPHORST, W. V. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal of Marine Research*, v. 54, p. 1179-1205, 1996.
- SMITH, K. L.; HINGA, K. R. Sediment community respiration in the deep sea. In: ROWE, G. T. (Ed.) *The sea*. New York: Wiley-Intersciences, 1983. Vol. 8, p. 331-370.
- SUESS, E. Particulate organic carbon flux in the oceans: Surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, v. 288, p. 260-263, 1980.
- SUNDBY, B. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 37, p. 1129-1145, 1992.
- SUNDBY, B.; GOBEIL, C.; SILVERBERG, N.; MUCCI, A. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v. 37, p. 1129-1145, 1992.
- TSUNOGAI, S.; NORIKI, S. Organic matter fluxes and the sites of oxygen consumption in deep water. *Deep-Sea Research*, v. 34, p. 755-767, 1987.
- WATANABE, F. S.; OLSEN, S. R. Colorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil. *Soil Science*, v. 93, p. 183-188, 1962.
- WESTHEIMER, F. H. Why nature chose phosphates. *Science*, v. 235, p. 1173-1178, 1987.

8 APÊNDICES

8.1 TABELAS DE DADOS

Tabela 1. Dados de parâmetros físicos e matéria orgânica ao longo do perfil sedimentar do testemunho P1.

| Profundidade (cm) | Areia (%) | Silte (%) | Argila (%) | Umidade (%) | \emptyset (%) | d_{ap} (g cm ⁻³) | MO (%) |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------------------------|--------------|
| 0-1 | 32,63 | 43,81 | 22,05 | <u>80,79</u> | <u>91,32</u> | <u>0,22</u> | 19,30 |
| 1-2 | 37,60 | 41,88 | 18,68 | 78,62 | 90,19 | 0,24 | 19,75 |
| 2-3 | 28,37 | 45,68 | <u>23,94</u> | 78,56 | 90,16 | 0,24 | <u>20,25</u> |
| 3-4 | <u>23,36</u> | <u>53,18</u> | 21,64 | 65,92 | 82,86 | 0,43 | 11,23 |
| 4-5 | 29,85 | 45,96 | 22,43 | 57,29 | 77,03 | 0,57 | 16,63 |
| 5-6 | 28,45 | 49,96 | 19,68 | 52,98 | 73,80 | 0,65 | 9,25 |
| 6-7 | 39,78 | 45,16 | 13,86 | 55,04 | 75,37 | 0,61 | 8,22 |
| 7-8 | 41,01 | 43,31 | 14,31 | 46,76 | 68,71 | 0,77 | 8,50 |
| 8-9 | 45,99 | 40,93 | 12,39 | 42,06 | 64,48 | 0,88 | 7,86 |
| 9-10 | 60,11 | 35,85 | <u>3,03</u> | 39,09 | 61,60 | 0,95 | 5,48 |
| 10-11 | 55,12 | 34,12 | 9,93 | <u>34,22</u> | <u>56,54</u> | <u>1,08</u> | 5,14 |
| 11-12 | 63,57 | 30,90 | 4,46 | 35,13 | 57,51 | 1,05 | 7,11 |
| 12-13 | 65,02 | 23,28 | 10,31 | 34,29 | 56,60 | 1,08 | 5,69 |
| 13-14 | <u>69,13</u> | 23,98 | 5,03 | 37,47 | 59,97 | 0,99 | 5,73 |
| 14-15 | 67,28 | <u>22,88</u> | 8,10 | 41,37 | 63,82 | 0,90 | 5,18 |
| 15-17 | 64,67 | 23,78 | 10,22 | 41,49 | 63,93 | 0,90 | 4,67 |
| 17-19 | 45,87 | 33,69 | 15,97 | 41,28 | 63,73 | 0,90 | 7,88 |
| 19-21 | 60,78 | 31,82 | 4,93 | 43,51 | 65,82 | 0,84 | 9,86 |
| 21-23 | 54,91 | 34,61 | 8,26 | 43,40 | 65,72 | 0,85 | <u>2,50</u> |
| 23-25 | 46,02 | 37,08 | 12,68 | 42,52 | 64,90 | 0,87 | 6,84 |
| 25-27 | 43,55 | 40,81 | 11,47 | 42,72 | 65,09 | 0,86 | 8,12 |
| 27-30 | 36,74 | 44,91 | 13,11 | 43,11 | 65,45 | 0,85 | 8,68 |

\emptyset representa a porosidade, d_{ap} representa a densidade aparente seca e MO representa a matéria orgânica. Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada parâmetro.

Tabela 2. Dados de parâmetros físicos e matéria orgânica ao longo do perfil sedimentar do testemunho P2.

| Profundidade (cm) | Areia (%) | Silte (%) | Argila (%) | Umidade (%) | Ø (%) | d_{ap} (g cm ⁻³) | MO (%) |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------------|--------------|
| 0-1 | 22,65 | 52,70 | 18,08 | <u>67,51</u> | <u>83,86</u> | <u>0,40</u> | 12,39 |
| 1-2 | 20,84 | 49,31 | 22,26 | 61,81 | 80,18 | 0,49 | 9,20 |
| 2-3 | 20,47 | 49,95 | 25,12 | 60,93 | 79,59 | 0,51 | 12,57 |
| 3-4 | 19,58 | 51,95 | 20,77 | 54,69 | 75,11 | 0,61 | <u>13,75</u> |
| 4-5 | 19,74 | 51,83 | 22,09 | 55,21 | 75,50 | 0,61 | 11,07 |
| 5-6 | 25,76 | 48,87 | 19,63 | 49,07 | 70,66 | 0,72 | 12,00 |
| 6-7 | 25,02 | 49,74 | 22,73 | 48,75 | 70,40 | 0,73 | 11,41 |
| 7-8 | 22,77 | 45,83 | 29,63 | 46,37 | 68,37 | 0,78 | 9,45 |
| 8-9 | 19,22 | 48,65 | 30,84 | 51,74 | 72,83 | 0,67 | 11,19 |
| 9-10 | 11,78 | 56,44 | 30,32 | 50,66 | 71,96 | 0,69 | 10,37 |
| 10-11 | 10,57 | <u>79,02</u> | 9,17 | 56,09 | 76,15 | 0,59 | 12,38 |
| 11-12 | 13,68 | 59,64 | 25,53 | 59,58 | 78,66 | 0,53 | 12,03 |
| 12-13 | 12,22 | 75,62 | 10,13 | 61,24 | 79,80 | 0,50 | 9,53 |
| 13-14 | <u>7,11</u> | 70,16 | 21,20 | 53,13 | 73,92 | 0,64 | 13,53 |
| 14-15 | 9,10 | 50,30 | <u>38,24</u> | 55,49 | 75,71 | 0,60 | 9,45 |
| 15-17 | 14,44 | 49,79 | 34,36 | 56,40 | 76,38 | 0,58 | 10,98 |
| 17-19 | 27,36 | 61,85 | 9,44 | 58,66 | 78,01 | 0,54 | 13,43 |
| 19-21 | 43,60 | 41,23 | 13,86 | 49,61 | 71,11 | 0,72 | 9,22 |
| 21-23 | 24,25 | 50,46 | 23,58 | 52,81 | 73,67 | 0,65 | 9,41 |
| 23-25 | 33,90 | 39,13 | 25,30 | 49,00 | 70,61 | 0,73 | 9,39 |
| 25-27 | 67,34 | 24,58 | 7,38 | 33,99 | 56,28 | 1,08 | 6,20 |
| 27-30 | 62,34 | 29,50 | 7,88 | <u>26,35</u> | <u>47,22</u> | <u>1,31</u> | <u>4,71</u> |
| 30-33 | <u>87,12</u> | <u>9,20</u> | <u>2,29</u> | 29,90 | 51,61 | 1,20 | 5,23 |
| 33-36 | 81,06 | 13,76 | 3,95 | 31,47 | 53,45 | 1,15 | 7,75 |

Ø representa a porosidade, d_{ap} representa a densidade aparente seca e MO representa a matéria orgânica. Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada parâmetro.

Tabela 3. Dados de C, N e S ao longo do perfil sedimentar de cada um dos testemunhos analisados.

| Profundidade (cm) | Valores percentuais | | | | | |
|----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | Testemunho P1 | | | Testemunho P2 | | |
| | C _{org} | N _{total} | S _{total} | C _{org} | N _{total} | S _{total} |
| 0-1 | 3,11 | 0,27 | 1,10 | 3,04 | < l.d. | 0,56 |
| 1-2 | 3,09 | 0,45 | 1,12 | 2,90 | < l.d. | 0,54 |
| 2-3 | 3,19 | 0,24 | 1,10 | 3,03 | < l.d. | 0,53 |
| 3-4 | 2,00 | 0,04 | 0,49 | 2,97 | < l.d. | 0,52 |
| 4-5 | 1,69 | 0,04 | 0,57 | 2,76 | < l.d. | 0,56 |
| 5-6 | 0,94 | 0,02 | 0,50 | 2,79 | < l.d. | 0,64 |
| 6-7 | 1,46 | 0,28 | 0,38 | 2,68 | 0,19 | 0,79 |
| 7-8 | 0,90 | 0,12 | 0,48 | 2,54 | < l.d. | 0,99 |
| 8-9 | 0,83 | 0,03 | 0,53 | 2,72 | < l.d. | 1,18 |
| 9-10 | 0,54 | 0,03 | 0,42 | 2,67 | < l.d. | 1,44 |
| 10-11 | 1,32 | 0,02 | 0,16 | 2,00 | < l.d. | 1,61 |
| 11-12 | 0,54 | < l.d. | 0,47 | 1,78 | < l.d. | 1,42 |
| 12-13 | 0,50 | < l.d. | 0,55 | 1,50 | < l.d. | 1,59 |
| 13-14 | 1,75 | < l.d. | 0,34 | 1,72 | < l.d. | 1,59 |
| 14-15 | 0,63 | 0,13 | 0,86 | 1,40 | < l.d. | 1,45 |
| 15-17 | 0,52 | 0,06 | 0,83 | 1,69 | < l.d. | 1,65 |
| 17-19 | 0,53 | 0,01 | 0,80 | 1,34 | < l.d. | 1,42 |
| 19-21 | 0,68 | < l.d. | 0,98 | 1,20 | < l.d. | 1,16 |
| 21-23 | 0,60 | < l.d. | 0,83 | 1,31 | < l.d. | 1,21 |
| 23-25 | 0,45 | 0,14 | 0,80 | 1,09 | < l.d. | 1,05 |
| 25-27 | 0,46 | < l.d. | 0,85 | 0,50 | 0,15 | 0,53 |
| 27-30 | 0,44 | < l.d. | 0,81 | 0,24 | < l.d. | 0,50 |
| 30-33 | - | - | - | 0,08 | < l.d. | 0,21 |
| 33-36 | - | - | - | 0,58 | < l.d. | 0,64 |

< l.d. indica que a massa de amostra, após descarbonatação, estava abaixo do limite de detecção analítico.

Tabela 4. Razões C/S e C/P_{org} e C/N ao longo do perfil sedimentar de cada um dos testemunhos analisados.

| Profundidade (cm) | Testemunho P1 | | | Testemunho P2 | | |
|----------------------|---------------|--------------------|-------|---------------|--------------------|-------|
| | C/S | C/P _{org} | C/N | C/S | C/P _{org} | C/N |
| 0-1 | 2,83 | 105,92 | 11,52 | 5,43 | 123,55 | - |
| 1-2 | 2,76 | 95,52 | 6,87 | 5,37 | 119,84 | - |
| 2-3 | 2,90 | 104,84 | 13,29 | 5,72 | 123,76 | - |
| 3-4 | 4,08 | 132,26 | 50,00 | 5,71 | 124,41 | - |
| 4-5 | 2,96 | 103,78 | 42,25 | 4,93 | 124,76 | - |
| 5-6 | 1,88 | 82,55 | 47,00 | 4,36 | 168,32 | - |
| 6-7 | 3,84 | 123,34 | 5,21 | 3,39 | 167,89 | 14,11 |
| 7-8 | 1,88 | 90,93 | 7,50 | 2,57 | 158,75 | - |
| 8-9 | 1,57 | 80,38 | 27,67 | 2,31 | 168,24 | - |
| 9-10 | 1,29 | 73,22 | 18,00 | 1,85 | 150,03 | - |
| 10-11 | 8,25 | 141,40 | 66,00 | 1,24 | 106,06 | - |
| 11-12 | 1,15 | 75,48 | - | 1,25 | 91,86 | - |
| 12-13 | 0,91 | 61,37 | - | 0,94 | 83,31 | - |
| 13-14 | 5,15 | 172,38 | - | 1,08 | 98,89 | - |
| 14-15 | 0,73 | 40,09 | 4,85 | 0,97 | 81,67 | - |
| 15-17 | 0,63 | 44,16 | 8,67 | 1,02 | 107,31 | - |
| 17-19 | 0,66 | 44,09 | 53,00 | 0,94 | 82,99 | - |
| 19-21 | 0,69 | 43,06 | - | 1,03 | 81,55 | - |
| 21-23 | 0,72 | 46,61 | - | 1,08 | 90,75 | - |
| 23-25 | 0,56 | 33,48 | 3,21 | 1,04 | 65,45 | - |
| 25-27 | 0,54 | 30,55 | - | 0,94 | 49,22 | 3,33 |
| 27-30 | 0,54 | 37,40 | - | 0,48 | 30,41 | - |
| 30-33 | - | - | - | 0,38 | 10,40 | - |
| 33-36 | - | - | - | 0,91 | 41,64 | - |

Tabela 5. Dados das atividades de chumbo-210 (em excesso) para os testemunhos P1 e P2.

| Profundidade (cm) | Testemunho P1 | | Testemunho P2 | |
|----------------------|---|---|---|---|
| | $^{210}\text{Pb}_{(\text{exc})}$ (Bq kg ⁻¹) | Ln ($^{210}\text{Pb}_{(\text{exc})}$) | $^{210}\text{Pb}_{(\text{exc})}$ (Bq kg ⁻¹) | Ln ($^{210}\text{Pb}_{(\text{exc})}$) |
| 0-1 | 131,56 | 4,88 | 117,38 | 4,77 |
| 1-3 | 100,66 | 4,61 | 93,17 | 4,53 |
| 3-5 | 83,41 | 4,42 | 88,89 | 4,49 |
| 5-7 | 92,34 | 4,53 | 59,72 | 4,09 |
| 7-9 | 52,21 | 3,96 | 48,39 | 3,88 |
| 9-11 | 47,18 | 3,85 | 44,56 | 3,80 |
| 11-13 | 42,52 | 3,75 | 56,80 | 4,04 |
| 13-15 | 47,95 | 3,87 | 45,38 | 3,82 |
| 15-17 | 40,99 | 3,71 | 42,67 | 3,75 |
| 17-19 | 38,75 | 3,66 | 30,17 | 3,41 |
| 19-21 | 38,59 | 3,65 | 44,82 | 3,80 |
| 21-23 | 29,38 | 3,38 | 38,14 | 3,64 |
| 23-25 | 33,98 | 3,53 | 37,41 | 3,62 |
| 25-27 | 31,21 | 3,44 | 23,34 | 3,15 |
| 27-30 | 45,19 | 3,81 | 15,33 | 2,73 |
| 30-33 | - | - | 31,40 | 3,45 |
| 33-36 | - | - | 21,05 | 3,05 |

Tabela 6. Dados percentuais das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P1.

| Profundidade (cm) | Percentagem em relação ao P _{total} | | | | |
|-------------------------------------|--|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | P _{trc} | P _{Fe} | P _{aut} | P _{det} | P _{org} |
| 0-1 | 19,81 | <u>48,65</u> | <u>3,12</u> | <u>4,73</u> | <u>23,70</u> |
| 1-2 | 18,28 | 45,36 | 3,57 | 5,03 | 27,76 |
| 2-3 | 20,26 | 41,58 | 4,35 | 5,97 | 27,85 |
| 3-4 | <u>22,19</u> | 32,33 | 6,24 | 10,20 | 29,04 |
| 4-5 | 20,95 | 33,74 | 5,59 | 10,31 | 29,41 |
| 5-6 | 13,36 | 36,13 | 6,91 | 14,52 | 29,09 |
| 6-7 | 18,27 | 31,05 | 7,22 | 13,30 | 30,15 |
| 7-8 | 12,84 | 32,55 | 7,54 | 17,79 | 29,27 |
| 8-9 | 9,47 | 34,16 | 6,72 | 19,18 | 30,46 |
| 9-10 | 9,28 | 34,67 | 8,12 | 21,43 | 26,49 |
| 10-11 | 15,00 | 29,67 | 9,21 | 17,11 | 29,01 |
| 11-12 | 9,68 | 35,48 | 8,43 | 21,69 | 24,71 |
| 12-13 | 8,43 | 32,72 | 9,46 | <u>22,32</u> | 27,07 |
| 13-14 | 11,65 | 26,47 | <u>11,30</u> | 19,65 | 30,92 |
| 14-15 | 9,04 | <u>24,85</u> | 8,31 | 18,48 | <u>39,33</u> |
| 15-17 | 9,13 | 29,31 | 8,36 | 21,39 | 31,81 |
| 17-19 | 9,45 | 28,35 | 8,87 | 21,11 | 32,22 |
| 19-21 | 8,67 | 26,07 | 8,78 | 19,15 | 37,34 |
| 21-23 | <u>8,10</u> | 30,13 | 8,68 | 20,02 | 33,06 |
| 23-25 | 9,37 | 25,53 | 9,69 | 20,43 | 34,98 |
| 25-27 | 9,22 | 26,16 | 10,61 | 17,28 | 36,74 |
| 27-30 | 9,77 | 28,78 | 9,36 | 20,23 | 31,86 |
| <i>Média (\bar{x})</i> | <i>12,83</i> | <i>32,44</i> | <i>7,75</i> | <i>16,42</i> | <i>30,56</i> |

Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada fase de fósforo.

Tabela 7. Dados percentuais das diferentes formas de fósforo ao longo do testemunho P2.

| Profundidade (cm) | Percentagem em relação ao P _{total} | | | | |
|-------------------------------------|--|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| | P _{trc} | P _{Fe} | P _{aut} | P _{det} | P _{org} |
| 0-1 | 4,05 | 46,36 | 7,45 | 8,81 | 33,33 |
| 1-2 | 3,98 | 46,89 | 6,93 | 9,54 | 32,65 |
| 2-3 | <u>3,60</u> | 48,72 | 6,74 | 8,76 | 32,19 |
| 3-4 | 4,06 | 48,49 | <u>5,78</u> | 9,57 | 32,10 |
| 4-5 | 4,32 | 50,04 | 7,87 | <u>6,31</u> | 31,46 |
| 5-6 | 4,70 | 50,16 | 8,06 | 11,37 | 25,71 |
| 6-7 | 4,97 | <u>51,38</u> | 6,55 | 11,64 | 25,46 |
| 7-8 | 6,44 | 40,03 | 7,46 | 15,56 | 30,51 |
| 8-9 | 5,60 | 40,56 | 7,39 | 13,89 | 32,55 |
| 9-10 | 4,85 | 36,16 | <u>9,54</u> | 13,91 | 35,54 |
| 10-11 | 6,35 | 31,89 | 8,86 | 14,78 | 38,11 |
| 11-12 | 7,01 | 35,38 | 6,85 | 13,78 | 36,97 |
| 12-13 | 8,32 | 36,50 | 6,63 | 12,92 | 35,63 |
| 13-14 | 7,03 | 36,43 | 7,94 | 12,76 | 35,84 |
| 14-15 | 8,05 | 35,76 | 6,72 | 13,51 | 35,95 |
| 15-17 | 7,26 | 36,58 | 9,13 | 12,90 | 34,13 |
| 17-19 | 7,16 | 38,19 | 6,79 | 14,46 | 33,39 |
| 19-21 | 8,09 | 32,93 | 7,81 | 14,65 | 36,52 |
| 21-23 | 8,10 | 34,60 | 6,40 | 17,25 | 33,65 |
| 23-25 | 8,13 | 31,96 | 6,40 | 13,10 | 40,41 |
| 25-27 | 8,64 | 33,41 | 6,83 | 18,24 | 32,87 |
| 27-30 | 6,84 | <u>23,31</u> | 8,96 | <u>36,09</u> | <u>24,80</u> |
| 30-33 | <u>9,97</u> | 29,48 | 5,87 | 13,30 | 41,37 |
| 33-36 | 8,61 | 24,97 | 6,14 | 18,19 | <u>42,08</u> |
| <i>Média (\bar{x})</i> | <i>6,51</i> | <i>38,34</i> | <i>7,30</i> | <i>13,97</i> | <i>33,89</i> |

Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada fase de fósforo.

Tabela 8. Concentrações das diferentes formas de fósforo ao longo do perfil sedimentar do testemunho P1.

| Profundidade (cm) | Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ | | | | | | |
|----------------------|---------------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| | (I)-P _{trc} | (II)-P _{Fe} | (III)-P _{aut} | (IV)-P _{det} | (V)-P _{org} | P _{inorg} | P _{total} |
| 0-1 | <u>245,37</u> | <u>602,63</u> | 38,64 | 58,55 | 293,62 | <u>945,20</u> | <u>1238,82</u> |
| 1-2 | 213,04 | 528,69 | 41,56 | 58,63 | <u>323,49</u> | 841,91 | 1165,41 |
| 2-3 | 221,32 | 454,35 | <u>47,51</u> | 65,19 | 304,27 | 788,36 | 1092,63 |
| 3-4 | 115,58 | 168,35 | 32,51 | 53,11 | 151,22 | 369,54 | 520,76 |
| 4-5 | 116,01 | 186,77 | 30,93 | 57,07 | 162,84 | 390,77 | 553,62 |
| 5-6 | 52,30 | 141,43 | 27,05 | 56,82 | 113,87 | 277,60 | 391,47 |
| 6-7 | 71,73 | 121,89 | 28,35 | <u>52,23</u> | 118,37 | 274,20 | 392,57 |
| 7-8 | 43,42 | 110,05 | 25,51 | 60,16 | 98,97 | 239,13 | 338,11 |
| 8-9 | 32,10 | 115,80 | 22,77 | 65,02 | 103,26 | 235,69 | 338,96 |
| 9-10 | 25,84 | 96,52 | <u>22,61</u> | 59,67 | 73,75 | <u>204,63</u> | <u>278,39</u> |
| 10-11 | 48,28 | 95,47 | 29,62 | 55,07 | 93,35 | 228,45 | 321,80 |
| 11-12 | 28,02 | 102,72 | 24,39 | 62,80 | <u>71,54</u> | 217,93 | 289,47 |
| 12-13 | <u>25,36</u> | 98,46 | 28,48 | 67,18 | 81,47 | 219,47 | 300,94 |
| 13-14 | 38,23 | <u>86,91</u> | 37,11 | 64,52 | 101,52 | 226,78 | 328,30 |
| 14-15 | 36,12 | 99,31 | 33,19 | 73,82 | 157,13 | 242,44 | 399,57 |
| 15-17 | 33,78 | 108,50 | 30,94 | 79,19 | 117,76 | 252,41 | 370,18 |
| 17-19 | 35,28 | 105,80 | 33,10 | 78,76 | 120,21 | 252,94 | 373,16 |
| 19-21 | 36,65 | 110,23 | 37,12 | <u>80,98</u> | 157,91 | 264,98 | 422,89 |
| 21-23 | 31,56 | 117,33 | 33,81 | <u>77,95</u> | 128,74 | 260,65 | 389,38 |
| 23-25 | 35,98 | 98,09 | 37,22 | 78,50 | 134,40 | 249,79 | 384,19 |
| 25-27 | 37,77 | 107,21 | 43,47 | 70,80 | 150,55 | 259,25 | 409,80 |
| 27-30 | 36,07 | 106,26 | 34,58 | 74,70 | 117,66 | 251,60 | 369,26 |

Os algarismos I, II, III, IV e V representam a ordem dos passos de extração, sendo P_{inorg} igual ao somatório dos passos I-IV e P_{total} o somatório dos passos I-V. Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada fase de fósforo.

Tabela 9. Concentrações das diferentes formas de fósforo ao longo do perfil sedimentar do testemunho P2.

| Profundidade (cm) | Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ | | | | | | P_{inorg} | P_{total} |
|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | (I)- P_{trc} | (II)- P_{Fe} | (III)- P_{aut} | (IV)- P_{det} | (V)- P_{org} | P_{inorg} | | |
| 0-1 | 29,87 | 342,22 | 54,97 | 65,03 | <u>246,06</u> | 492,10 | 738,16 | |
| 1-2 | 29,51 | 347,50 | 51,38 | 70,69 | 241,98 | 499,09 | 741,07 | |
| 2-3 | 27,35 | <u>370,56</u> | 51,27 | 66,64 | 244,84 | <u>515,82</u> | <u>760,66</u> | |
| 3-4 | 30,21 | 360,61 | 43,01 | 71,15 | 238,72 | 504,98 | 743,69 | |
| 4-5 | 30,39 | 351,90 | <u>55,31</u> | 44,34 | 221,23 | 481,95 | 703,18 | |
| 5-6 | 30,33 | 323,33 | 51,94 | 73,30 | 165,76 | 478,89 | 644,65 | |
| 6-7 | 31,19 | 322,13 | 41,08 | 72,95 | 159,63 | 467,35 | 626,98 | |
| 7-8 | 33,75 | 209,90 | 39,14 | 81,59 | 160,00 | 364,39 | 524,39 | |
| 8-9 | 27,82 | 201,47 | 36,70 | 69,01 | 161,67 | 335,01 | 496,68 | |
| 9-10 | 24,29 | 181,06 | 47,79 | 69,66 | 177,96 | 322,79 | 500,76 | |
| 10-11 | 31,42 | 157,81 | 43,85 | 73,12 | 188,58 | 306,20 | 494,78 | |
| 11-12 | 36,76 | 185,44 | 35,90 | 72,22 | 193,77 | 330,32 | 524,08 | |
| 12-13 | <u>42,04</u> | 184,40 | 33,48 | 65,27 | 180,04 | 325,20 | 505,24 | |
| 13-14 | 34,11 | 176,80 | 38,54 | 61,92 | 173,93 | 311,38 | 485,31 | |
| 14-15 | 38,39 | 170,54 | 32,05 | 64,43 | 171,43 | 305,41 | 476,83 | |
| 15-17 | 33,49 | 168,81 | 42,12 | 59,52 | 157,49 | 303,93 | 461,41 | |
| 17-19 | 34,63 | 184,67 | 32,84 | 69,94 | 161,47 | 322,07 | 483,54 | |
| 19-21 | 32,61 | 132,69 | 31,46 | 59,05 | 147,14 | 255,81 | 402,95 | |
| 21-23 | 34,74 | 148,41 | 27,46 | 74,00 | 144,35 | 284,60 | 428,95 | |
| 23-25 | 33,50 | 131,71 | 26,36 | 53,99 | 166,54 | 245,57 | 412,11 | |
| 25-27 | 26,71 | 103,24 | 21,12 | 56,37 | 101,58 | 207,43 | 309,01 | |
| 27-30 | 21,76 | 74,16 | 28,50 | <u>114,84</u> | 78,91 | 239,27 | 318,18 | |
| 30-33 | <u>18,54</u> | <u>54,79</u> | <u>10,91</u> | <u>24,72</u> | <u>76,89</u> | <u>108,97</u> | <u>185,86</u> | |
| 33-36 | 28,51 | 82,68 | 20,34 | 60,23 | 139,30 | 191,77 | 331,07 | |

Os algarismos I, II, III, IV e V representam a ordem dos passos de extração, sendo P_{inorg} igual ao somatório dos passos I-IV e P_{total} o somatório dos passos I-V. Os valores sublinhados representam os máximos e mínimos de cada fase de fósforo.

8.2 MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O TESTEMUNHO P1 (n = 22; $r_{\text{crítico}} = 0,423$; $p < 0,05$: ROHLF; SOKAL, 1981)

| | umidade | d_{ap} | \emptyset | areia | silte | argila | MO | C _{org} | S _{total} | P _{trc} | P _{Fe} | P _{aut} | P _{det} | P _{org} | P _{inorg} | P _{total} |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| umidade | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| d_{ap} | <u>-0,9947</u> | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| \emptyset | 0,9948 | <u>-1,0000</u> | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| areia | <u>-0,7369</u> | 0,7745 | <u>-0,7729</u> | 1 | | | | | | | | | | | | |
| silte | 0,6322 | <u>-0,6766</u> | 0,6749 | <u>-0,9511</u> | 1 | | | | | | | | | | | |
| argila | 0,8080 | <u>-0,8258</u> | 0,8248 | <u>-0,9005</u> | 0,7359 | 1 | | | | | | | | | | |
| MO | 0,9066 | <u>-0,8935</u> | 0,8911 | <u>-0,6889</u> | 0,5699 | 0,7733 | 1 | | | | | | | | | |
| C _{org} | 0,8923 | <u>-0,8590</u> | 0,8593 | <u>-0,5310</u> | 0,4297 | 0,6617 | 0,8516 | 1 | | | | | | | | |
| S _{total} | 0,5346 | <u>-0,5230</u> | 0,5230 | -0,1994 | 0,0413 | 0,3158 | 0,5239 | 0,3177 | 1 | | | | | | | |
| P _{trc} | 0,9563 | <u>-0,9256</u> | 0,9255 | <u>-0,6098</u> | 0,4820 | 0,7414 | 0,9268 | 0,9477 | 0,5240 | 1 | | | | | | |
| P _{Fe} | 0,9045 | <u>-0,8630</u> | 0,8632 | <u>-0,4975</u> | 0,3728 | 0,6354 | 0,8798 | 0,8834 | 0,6185 | 0,9656 | 1 | | | | | |
| P _{aut} | 0,5188 | <u>-0,4982</u> | 0,4982 | -0,2534 | 0,0943 | 0,3494 | 0,5220 | 0,5085 | 0,7211 | 0,5604 | 0,5475 | 1 | | | | |
| P _{det} | -0,4082 | 0,4025 | -0,4020 | 0,4498 | <u>-0,5321</u> | -0,3920 | -0,3745 | <u>-0,5338</u> | 0,5020 | -0,4103 | -0,2997 | 0,2775 | 1 | | | |
| P _{org} | 0,8961 | <u>-0,8702</u> | 0,8703 | <u>-0,4961</u> | 0,3458 | 0,6348 | 0,8700 | 0,8349 | 0,7650 | 0,9240 | 0,9303 | 0,7495 | -0,1074 | 1 | | |
| P _{inorg} | 0,9219 | <u>-0,8833</u> | 0,8835 | <u>-0,5227</u> | 0,3882 | 0,6645 | 0,8972 | 0,8989 | 0,6347 | 0,9789 | 0,9962 | 0,5960 | -0,2836 | 0,9496 | 1 | |
| P _{total} | 0,9242 | <u>-0,8884</u> | 0,8886 | <u>-0,5210</u> | 0,3813 | 0,6634 | 0,8990 | 0,8915 | 0,6734 | 0,9745 | 0,9892 | 0,6401 | -0,2421 | 0,9713 | 0,9969 | 1 |

d_{ap} representa a densidade aparente seca, \emptyset representa a porosidade e MO representa a matéria orgânica.

Os valores em negrito representam as correlações positivas e os valores sublinhados representam as correlações negativas.

8.3 MATRIZ DE CORRELAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA O TESTEMUNHO P2 (n = 24; $r_{\text{crítico}} = 0,404$; $p < 0,05$: ROHLF; SOKAL, 1981)

| | umidade | d_{ap} | \emptyset | areia | silte | argila | MO | C _{org} | S _{total} | P _{trc} | P _{Fe} | P _{aut} | P _{det} | P _{org} | P _{inorg} | P _{total} |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| umidade | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| d_{ap} | <u>-0,9948</u> | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| \emptyset | 0,9951 | <u>-1,0000</u> | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| areia | <u>-0,8506</u> | 0,8744 | <u>-0,8740</u> | 1 | | | | | | | | | | | | |
| silte | 0,7932 | <u>-0,8045</u> | 0,8042 | <u>-0,9005</u> | 1 | | | | | | | | | | | |
| argila | 0,4943 | <u>-0,5341</u> | 0,5339 | <u>-0,7001</u> | 0,3346 | 1 | | | | | | | | | | |
| MO | 0,7826 | <u>-0,8064</u> | 0,8037 | <u>-0,7672</u> | 0,7480 | 0,3976 | 1 | | | | | | | | | |
| C _{org} | 0,6916 | <u>-0,7074</u> | 0,7059 | <u>-0,7023</u> | 0,5287 | 0,5520 | 0,7176 | 1 | | | | | | | | |
| S _{total} | 0,4253 | <u>-0,4579</u> | 0,4575 | <u>-0,6146</u> | 0,6831 | 0,3641 | 0,3820 | -0,0204 | 1 | | | | | | | |
| P _{trc} | 0,6115 | <u>-0,6346</u> | 0,6342 | <u>-0,6198</u> | 0,6384 | 0,3439 | 0,4497 | 0,1362 | 0,6711 | 1 | | | | | | |
| P _{Fe} | 0,6441 | <u>-0,6417</u> | 0,6407 | <u>-0,5417</u> | 0,3926 | 0,3739 | 0,6424 | 0,9014 | -0,2744 | 0,1186 | 1 | | | | | |
| P _{aut} | 0,6950 | <u>-0,6926</u> | 0,6919 | <u>-0,7065</u> | 0,5891 | 0,4612 | 0,6700 | 0,9057 | 0,0259 | 0,1322 | 0,8554 | 1 | | | | |
| P _{det} | -0,0204 | 0,0361 | -0,0361 | -0,2208 | 0,2477 | 0,1060 | 0,0334 | 0,1329 | 0,1146 | 0,0650 | 0,0624 | 0,2162 | 1 | | | |
| P _{org} | 0,8452 | <u>-0,8352</u> | 0,8345 | <u>-0,6861</u> | 0,5791 | 0,4158 | 0,7386 | 0,8287 | 0,0417 | 0,3366 | 0,8357 | 0,8093 | -0,0109 | 1 | | |
| P _{inorg} | 0,6655 | <u>-0,6621</u> | 0,6611 | <u>-0,6100</u> | 0,4708 | 0,4081 | 0,6615 | 0,9138 | -0,1930 | 0,1731 | 0,9851 | 0,8943 | 0,2183 | 0,8352 | 1 | |
| P _{total} | 0,7437 | <u>-0,7382</u> | 0,7373 | <u>-0,6549</u> | 0,5204 | 0,4251 | 0,7086 | 0,9209 | -0,1290 | 0,2287 | 0,9753 | 0,9007 | 0,1569 | 0,9150 | 0,9861 | 1 |

d_{ap} representa a densidade aparente seca, \emptyset representa a porosidade e MO representa a matéria orgânica.

Os valores em negrito representam as correlações positivas e os valores sublinhados representam as correlações negativas.

9 ANEXOS

9.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO DO MÉTODO SEDEX (RUTTENBERG, 1990, 1992)

A. REAGENTES

- Solução de cloreto de magnésio 1 M (pH 8): dissolver 203,30 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e completar o volume para 1 L; ajustar o pH até 8 com solução 0,05 M de NaOH justamente antes do uso.
- Solução de hidróxido de sódio 0,05 M (para o ajuste do pH da solução anterior): dissolver 0,2 g de NaOH em água deionizada e completar o volume para 100 mL.
- Solução de citrato de sódio 0,3 M: dissolver 88,23 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e completar o volume para 1 L.
- Solução de bicarbonato de sódio 1 M: dissolver 84,01 g de NaHCO_3 em água deionizada e completar o volume para 1 L.
- Solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6): misturar 800 mL de solução de citrato de sódio 0,3 M com 100 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 M (proporção de 40 mL de citrato para 5 mL de bicarbonato); ajustar o pH até 7,6 com solução de HCl 1 M justamente antes do uso.
- Ditionito de sódio sólido ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).
- Solução ácida de cloreto férrico 1 M: dissolver 27,032 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de HCl concentrado, em seguida adicionar água deionizada até um volume final de 100 mL.
- Reagente ácido sulfúrico/molibdato (WATANABE; OLSEN, 1962): dissolver 50 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (molibdato de amônio) em 500 mL de água deionizada, adicionar 400 mL de solução de ácido sulfúrico 10 N, em seguida diluir para 1 L e estocar em um frasco de polietileno.
- Solução de ácido sulfúrico 10 N (WATANABE; OLSEN, 1962): adicionar 277,63 mL de H_2SO_4 concentrado em aproximadamente 500 mL de água deionizada, esperar esfriar e completar o volume para 1 L.
- Solução de ácido sulfúrico 1 N (WATANABE; OLSEN, 1962): transferir 100 mL de solução de ácido sulfúrico 10 N para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.

- Solução estoque de cloreto de estanho (WATANABE; OLSEN, 1962, modificado): dissolver 7,581 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de HCl concentrado, adicionar 2,42 mL de água deionizada e estocar em um pequeno frasco de polietileno no refrigerador.
- Solução diluída de cloreto de estanho (WATANABE; OLSEN, 1962): diluir 1 mL da solução estoque para 200 mL com solução de ácido sulfúrico 1 N justamente antes do uso.
- Isobutanol p.a. (WATANABE; OLSEN, 1962).
- Etanol p.a. (WATANABE; OLSEN, 1962).
- Solução tampão de acetato 1 M (pH 4)¹: dissolver 136,08 g de $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acetato de sódio trihidratado) em 800 mL de água deionizada, ajustar o pH até 4,0 com ácido acético glacial p.a., transferir a solução para um balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.
- Solução de ácido clorídrico 1 M: adicionar 82,78 mL de HCl concentrado em aproximadamente 500 mL de água deionizada, em seguida completar o volume para 1 L.
- Solução de nitrato de magnésio a 50% (m/v): dissolver 50 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e completar o volume para 100 mL.

¹ Entretanto, embora o método original empregue uma solução tampão 1 M de acetato de sódio, neste trabalho foi utilizada uma concentração 0,2 M (pH 4) desta solução.

B. DETALHES EXPERIMENTAIS DA EXTRAÇÃO

1. PASSO I: $MgCl_2$ 1 M (pH 8) – FÓSFORO TROCÁVEL OU FRACAMENTE ADSORVIDO

a. PASSO I-A:

- i) Adicionar 50 mL de $MgCl_2$ 1 M (pH 8) em um tubo de centrífuga de polipropileno de 50 mL com tampa de enroscar, contendo 0,5 g de amostra de sedimento fino.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.
- iv) Centrifugar por 10 minutos a 3900 rpm (ou a 2000 rpm por 20 minutos).
- v) Filtrar e coletar o sobrenadante:
 - A. Retirar o sobrenadante com uma pipeta automática de 5 mL (5 mililitros por vez).
 - B. Se não for possível retirar completamente o sobrenadante sem perturbar a amostra, anotar o volume residual, pois este poderá afetar potencialmente a análise da amostra e os cálculos de concentração.
 - C. Transferir o líquido diretamente para uma seringa de 60 cm^3 com um filtro adaptado na ponta possuindo 0,45 μm de porosidade e 25 mm de diâmetro.
 - D. Usar uma ponteira de pipeta e uma seringa para cada amostra.
 - E. Descartar em um béquer os primeiros 2 mL que passarem pelo filtro.
 - F. Coletar o restante do sobrenadante em frasco de polietileno de 20 mL, descartando o excesso.
- vi) Medir fosfato no sobrenadante através do método de Koroleff (1983), mas antes acidificar com HCl 1 M até pH 1 (*acidificação necessária somente para os extratos de $MgCl_2$, H_2O e tampão de acetato*).

b. PASSO I-B:

- i) Adicionar 50 mL de $MgCl_2$ 1 M (pH 8) no tubo de centrífuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

c. PASSO I-C:

- i) Adicionar 50 mL de H₂O no tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

d. PASSO I-D:

- i) Adicionar 50 mL de H₂O no tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Repetir os sub-passos (ii)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

2. PASSO II: CDB (pH 7,6) – FÓSFORO LIGADO A FERRO**a. PASSO II-A:**

Nota: neste passo é necessário preparar uma curva de calibração juntamente com as amostras, contendo de 0 a 22 µg P/mL, em solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6).

- i) Pesar 1,125 g de Na₂S₂O₄ (ditionito de sódio) em um vidro de relógio.
- ii) Transferir o ditionito para o tubo de centrifuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- iii) Adicionar 45 mL de solução de citrato-bicarbonato (pH 7,6).
- iv) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- v) Colocar em mesa agitadora por 8 horas.
- vi) Centrifugar por 10 minutos a 3900 rpm (ou a 2000 rpm por 20 minutos).
- vii) Filtrar e coletar todo o sobrenadante:
 - A. Retirar o sobrenadante com uma pipeta automática de 5 mL (5 mililitros por vez).
 - B. Se não for possível retirar completamente o sobrenadante sem perturbar a amostra, anotar o volume residual, pois este poderá afetar potencialmente a análise da amostra e os cálculos de concentração.
 - C. Transferir o líquido diretamente para uma seringa de 60 cm³ com um filtro adaptado na ponta possuindo 0,45 µm de porosidade e 25 mm de diâmetro.

- D. Usar uma ponteira de pipeta e uma seringa para cada amostra.
- E. Coletar 25 mL do sobrenadante que passar pelo filtro em tubo de centrifuga limpo de 50 mL.
- F. Coletar o restante do sobrenadante em frasco de polietileno de 20 mL e armazenar sob refrigeração para determinação de ferro dissolvido.
- G. Adicionar 0,25 mL de FeCl_3 1 M aos 25 mL do extrato coletado no tubo de centrifuga, um tratamento necessário para eliminar a interferência do citrato com a redução do complexo molibdato. Tampar os tubos e agitar para homogeneizar.
- H. Destampar e observar até que o reagente branco, o qual ficará inicialmente claro, se torne amarelo (alguns dias). Isto indica que a reação está completa.
- I. Transferir uma alíquota de 5 mL do extrato para um funil de decantação de 125 mL e diluir com água deionizada até um volume final de 15 mL.
- J. Adicionar 5 mL do reagente ácido sulfúrico/molibdato e 10 mL de isobutanol p.a. Agitar por 2 minutos e descartar a fase aquosa depois de 5 minutos.
- K. Lavar uma vez, por agitação, com 10 mL de ácido sulfúrico 1 N, descartando a fase aquosa.
- L. Adicionar 15 mL de solução diluída de cloreto de estanho. Agitar por 1 minuto e descartar a fase aquosa.
- M. Transferir a camada azul de isobutanol para um frasco volumétrico de 25 mL. Rinsar o funil e aferir o frasco com etanol p.a.
- N. Deixar a cor desenvolver por 30 minutos. A cor é estável por, pelo menos, 4 horas.
- O. Medir, por espectrofotometria de absorção molecular, a absorvância da solução em 720 nm.

b. PASSO II-B:

- i) Adicionar 50 mL de MgCl_2 1 M (pH 8) no tubo contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (vi)-(vii) descritos para o PASSO II-A.

c. PASSO II-C:

- i) Adicionar 50 mL de H₂O no tubo contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 2 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (vi)-(vii) descritos para o PASSO II-A.

3. PASSO III: TAMPÃO DE ACETATO (pH 4) – APATITA AUTIGÊNICA, APATITA BIOGÊNICA E FÓSFORO LIGADO A CaCO₃**a. PASSO III-A:**

- i) Adicionar 50 mL de solução tampão de acetato (pH 4) no tubo de centrífuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 6 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

b. PASSO III-B:

Idêntico ao PASSO I-B.

c. PASSO III-C:

Idêntico ao PASSO I-B.

d. PASSO III-D:

Idêntico ao PASSO I-C.

4. PASSO IV: HCl 1 M – APATITA DETRÍTICA E OUTRAS FASES REMANESCENTES DE FÓSFORO INORGÂNICO

- i) Adicionar 50 mL de HCl 1 M no tubo de centrífuga contendo a amostra e o volume residual do passo anterior.
- ii) Agitar manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- iii) Colocar em mesa agitadora por 16 horas.
- iv) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.

5. PASSO V: IGNIÇÃO A 550°C/HCl 1 M – FÓSFORO ORGÂNICO

- i) Transferir quantitativamente o resíduo de sedimento do PASSO IV para um cadinho de cerâmica, rinsando o tubo de centrífuga e a espátula com pequenas quantidades de água deionizada para assegurar a completa transferência.
- ii) Adicionar 1 mL de $Mg(NO_3)_2$ 50% (m/v).
- iii) Deixar a amostra secando ao ar ou sob uma lâmpada aquecida, se desejar.
- iv) Levar à mufla por 2 horas a 550°C.
- v) Depois de resfriar, transferir o resíduo para um tubo de centrífuga limpo de 50 mL como descrito a seguir: adicionar 50 mL de HCl 1 M em um béquer de vidro limpo de 150 mL. Transferir a amostra do cadinho para o tubo com o auxílio de uma espátula e usar o HCl contido no béquer para rinsar a espátula e o cadinho. Repetir até toda a amostra ter sido transferida e o cadinho estiver limpo, então jogar o restante dos 50 mL iniciais de HCl no tubo. Menos que 1 mL de solução de HCl é perdida durante este procedimento se ele for feito cuidadosamente.
- vi) Agitar o tubo manualmente para ressuspender (ou em um agitador de tubos).
- vii) Colocar em mesa agitadora por 16 horas.
- viii) Repetir os sub-passos (iv)-(vi) descritos para o PASSO I-A.