

GEOQUÍMICA DO FERRO E DO ENXOFRE NAS
ÁGUAS INTERSTICIAIS DE UM MANGUEZAL DA
BAÍA DE SEPETIBA, RJ

G.T. Aragon

Laboratório de Ciências Ambientais, CBB, Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ
Departamento de Geoquímica, IQ, Universidade Federal Fluminense, RJ

A.R.C. Ovalle

Laboratório de Ciências Ambientais, CBB, Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ
Departamento de Geoquímica, IQ, Universidade Federal Fluminense, RJ

J.P. Carmouze

Departamento de Pesca, Universidade Federal Rural de Pernambuco, PE
Departamento de Geoquímica, IQ, Universidade Federal Fluminense, RJ

ABSTRACT

Iron and sulfur geochemistry in mangrove porewater is discussed. Together with sulfate reduction and pyrite formation, the advective transport of porewater by tidal currents and bioturbation are the main factors affecting porewater geochemistry, resulting in great spatial and temporal changes in the studied ions concentrations. Amorphous iron monosulphides and mackinavite vary from oversaturated to undersaturated in interstitial waters, whereas greigite is undersaturated. Pyrite, oversaturated in all depths studied, was identified as the dominant iron sulfide in the sediments.

RESUMO

Os principais fatores que afetam a geoquímica do ferro e do enxofre nas águas intersticiais do manguezal estudado são a redução do sulfato e a precipitação de pirita (FeS_2). O transporte advectivo das águas intersticiais por correntes de maré e a bioturbação são responsáveis por grandes variações temporais e espaciais nas concentrações dos íons estudados. Monossulfetos ferrosos amorfos e mackinavita (FeS) variaram entre condições de subsaturação e supersaturação, enquanto para a greigita (Fe_3S_4), em todas as profundidades estudadas, ocorreu subsaturação. Com relação à pirita, todas as amostras apresentaram-se fortemente supersaturadas, sendo este mineral apontado como o sulfeto ferroso dominante nestes sedimentos.

INTRODUÇÃO

Em planícies de maré, enxofre e ferro dissolvidos apresentam um ciclo dinâmico nos sedimentos (Giblin & Howarth, 1984; Holmer et al, 1994). A decomposição anaeróbica é mediada por reações de redução de sulfato e por reações fermentativas associadas.

Os sulfetos dissolvidos, liberados por bactérias redutoras do sulfato, reagem, posteriormente, com o ferro detrítico dos sedimentos, bem como com os íons ferrosos dissolvidos nas águas intersticiais, formando sulfetos de ferro. Em manguezais, o estado de oxidação dos sedimentos é afetado pelo transporte advectivo das águas intersticiais por correntes de maré e por bioturbação. Estes fatores são responsáveis por diferenças na dinâmica dos sulfetos e íons ferrosos em relação a sedimentos marinhos permanentemente submersos, uma vez que estes íons mudam rapidamente seu estado de oxidação em resposta a variações

nas condições físico-químicas do meio.

Este estudo aborda o equilíbrio termodinâmico dos sulfetos e dos íons ferrosos nas águas intersticiais de um manguezal em Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

O manguezal estudado está localizado no Canal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. Possui uma área de cerca de 10 ha, densamente coberta por *Rhizophora mangle* L., ocorrendo árvores isoladas de *Avicennia schaueriana*, Stapf & Leech, e *Laguncularia racemosa*, Goerth. A densidade da vegetação é de cerca de 4600 árvores/ha, com altura média de 6.1 m (Silva, 1992). A floresta é cortada por um canal de maré com cerca de 100 m de comprimento, sendo isolada da vegetação terrestre por um 'apicum', e do canal de

Itacuruçá por uma planície de lama que pode atingir 20 m de largura na baixa-mar (Ovalle, 1992).

Amostragem da Água Intersticial

Foram coletadas águas intersticiais durante quatro ciclos de maré ao longo do ano de 1993, em três profundidades (5, 15 e 20 cm), e foram analisadas as concentrações dos íons mencionados, bem como parâmetros relacionados. O equipamento usado para coleta de água intersticial é composto de tubos de PVC com pontas porosas de porcelana que são introduzidas nos sedimentos na profundidade desejada. A outra extremidade é, então, selada com tampas de PVC, e o interior do equipamento é submetido a vácuo por meio de uma bomba manual. As amostras são recuperadas através de um fino tubo de silicone ligado a uma seringa de vidro por meio de uma torneira de três saídas (Aragon et al, 1993). Este equi-

pamento permite obter amostras do mesmo ponto em intervalos de três horas durante o ciclo de maré, sem remoção do equipamento do ponto de amostragem, permitindo, assim, comparar as concentrações iônicas na baixa-mar e na preamar, evitando variações espaciais inerentes aos sedimentos estudados.

Análise da Água Intersticial

Os parâmetros físico-químicos (pH, E_H e temperatura) foram analisados no campo, imediatamente após a coleta, através de equipamentos portáteis. Uma alíquota da amostra foi fixada no campo em acetato de zinco, imediatamente após a coleta, para posterior análise de sulfetos dissolvidos ($H_2S + HS^- + S^{2-}$) pelo método espectrofotométrico do azul metileno (Cline, 1969). A concentração dos padrões foi determinada através de titulação com solução de tiosulfato (Grasshoff et al., 1983). O ferro total dissolvido foi medido por espectrofotometria (Grasshoff et al., 1983).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os parâmetros medidos apresentaram altos valores de desvio padrão em relação às médias (Tabela 1). Estes desvios são consequência de uma combinação dos seguintes fatores: transporte advectivo da água intersticial por correntes de maré, variações na amplitude da maré entre as várias campanhas de campo, ação oxidante de raízes e bioturbação (em especial caranguejos).

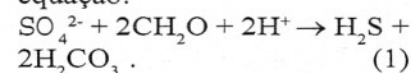
Apesar dos altos valores de desvio padrão encontrados, pode-se observar uma redução

Tabela 1 - Parâmetros medidos nas águas intersticiais (média \pm desvio padrão).

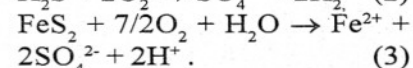
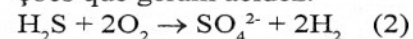
Prof. (cm)	E_H	pH	Sulfetos	Fe
			diss. (μM)	diss. (μM)
00 a 05	-71	6.41	57	10.1
(n = 30)	± 108	± 0.71	± 108	± 8.7
10 a 15	-303	6.61	1374	3.0
(n = 29)	± 52	± 0.23	± 977	± 2.9
20 a 25	-299	6.45	1714	5.6
(n = 25)	± 44	± 0.25	± 1204	± 7.3

na concentração de ferro dissolvido na profundidade de 15 cm, associada a um aumento na concentração de sulfetos dissolvidos, semelhante ao apresentado por Holmer et al. (1994) para águas intersticiais de outro manguezal. A relação entre as concentrações destes íons é inversa (Figura 1), sugerindo que a precipitação de sulfetos ferrosos constitui um processo regulador de suas concentrações na água intersticial. Estudos com traçadores isotópicos em sedimentos semelhantes, em climas temperados, têm apontado elevadas taxas de redução de sulfato e precipitação de pirita (Howarth, 1979; King, 1988; Moeslund et al., 1994).

A formação de sulfetos em sedimentos marinhos é decorrente da redução do sulfato presente na água do mar. Esta reação gera dois equivalentes de alcalinidade para cada mol de sulfato reduzido (Berner et al., 1970), de acordo com a equação:



A redução do sulfato aumenta o pH das águas intersticiais, ocorrendo posteriormente, uma atenuação pela dissociação parcial do H_2CO_3 , aumentando, desta forma, o poder de tampão das águas em relação às variações do pH. Desta forma, o pH das águas intersticiais de sedimentos marinhos anóxicos isolados fica restrita à faixa entre 6,9 e 8,3 (Ben-Yaakov, 1973 apud Giblin & Howarth, 1984). O pH das águas intersticiais dos sedimentos estudados encontra-se frequentemente abaixo desta faixa, como acontece com as águas intersticiais de outros sedimentos marinhos de planícies de maré (Giblin & Howarth, 1984), provavelmente devido à oxidação de sulfetos (solúveis ou metálicos), através de reações que geram acidez:



A saturação das águas intersticiais foi analisada com relação a monossulfeto de ferro amorfo, mackinavita, greigita e pirita, calculando-se o produto

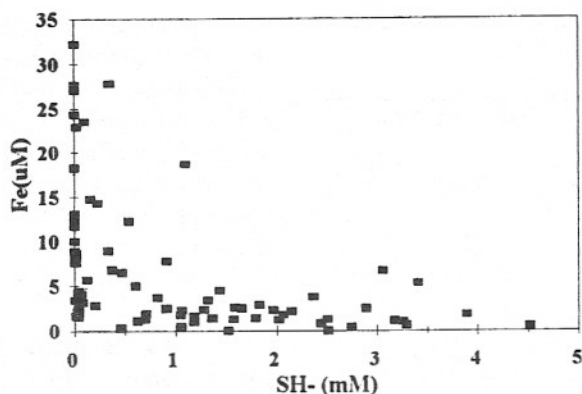
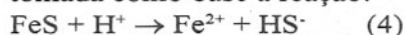


Figura 1 - Relações entre as concentrações de sulfetos dissolvidos ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) e ferro total dissolvido ($n=87$).

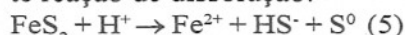
de atividade iônica (PAI) para cada amostra. Os valores médios e a faixa de variação são apresentados na Figura 2.

Para monossulfeto de ferro amorfo e mackinavita, foi tomada como base a reação:



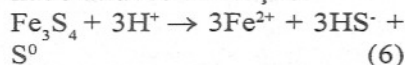
$$\text{PAI} = \frac{g\text{Fe}^{2+} [\text{Fe}^{2+}] g\text{HS}^- [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]}$$

Para a pirita, foi usada a seguinte reação de dissolução:



$$\text{PAI} = \frac{g\text{Fe}^{2+} [\text{Fe}^{2+}] g\text{HS}^- [\text{HS}^-]}{[\text{H}^+]}$$

O equilíbrio da greigita foi avaliado através da reação:



$$\text{PAI} = \frac{g\text{Fe}^{2+} [\text{Fe}^{2+}]^3 g\text{HS}^- [\text{HS}^-]^3}{[\text{H}^+]}$$

Os coeficientes de atividade e os produtos de solubilidade foram tomados da literatura (Tabela 2), e a concentração de H^+ foi calculada para os valores de pH medidos.

Os resultados encontrados (Figura 2a) demonstram a supersaturação das águas intersticiais em relação à pirita nas três profundidades consideradas. Para minerais com cinética de precipitação lenta, este resultado não prova a ocorrência de precipitação. Entretanto, a cinética de precipitação de pirita em ambientes seme-

lhantes é muito rápida (Howarth, 1979) e a análise dos sedimentos por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X confirmou a ocorrên-

cia de pirita nos sedimentos (Aragon et al., 1995). Nos sedimentos superficiais (00 a 05 cm), o PAI oscila próximo ao produto de solubilidade da mackinavita, indicando uma intensa dinâmica de dissolução e precipitação, e, com relação a monossulfetos ferrosos amorfos, ocorre subsaturação (exceto para raras amostras).

As amostras mais profundas (10 a 15 cm e 20 a 25 cm) apresentam-se saturadas ou supersaturadas com relação a mackinavita e oscilam próximo à saturação para monossulfetos ferrosos amorfos.

Nas três profundidades consideradas, as águas intersticiais mostraram-se subsaturadas com relação à greigita (Figura 2b), havendo, entretan-

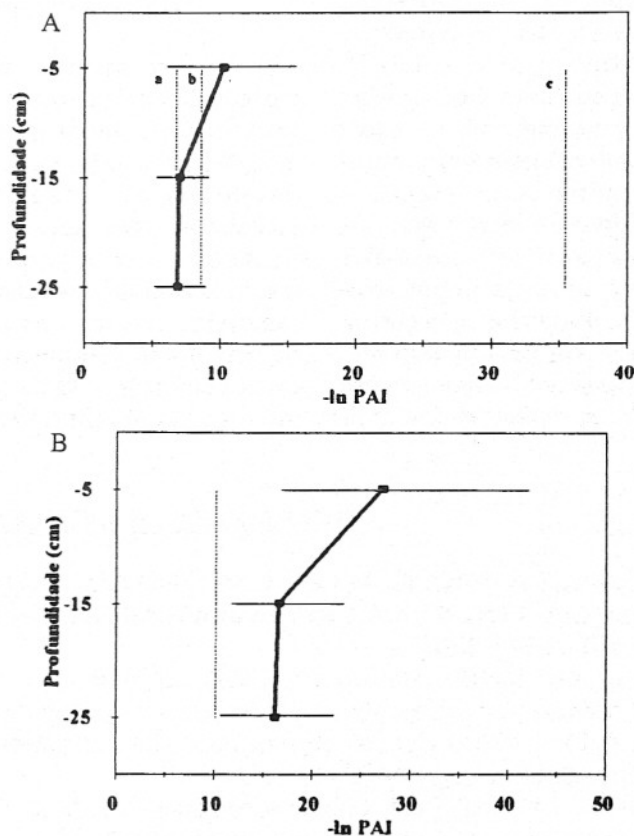


Figura 2 - a) Produtos de Atividade Iônica médios e faixa de variação para as reações 4 e 5; a, b, e c representam $-\ln K_{\text{SP}}$ de monossulfetos de ferro amorfos, mackinavita e pirita, respectivamente. b) Como a Figura 2a, mas para greigita.

Tabela 2 - Produtos de Solubilidade e Coeficientes de Atividade usados nos cálculos de equilíbrio (Giblin & Howarth, 1984).

Mineral	-lnKsp	Íons	Coef. Atividade
FeS (amorfo)	6.79	Fe ²⁺	0.257
FeS (mackinavita)	8.63	SH ⁻	0.40
Fe ₃ S ₄ (greigita)	10.15		
FeS ₂ (pirita)	35.46		

to, uma tendência em direção à saturação com o aumento da profundidade.

Esta mesma seqüência (exceto com relação à greigita) foi observada em ambientes semelhantes (Giblin & Howarth, 1984). Comparada com a seqüência encontrada em ambientes lacustres e marinhos anóxicos isolados (Emerson, 1976; Murray et al., 1978), ocorre uma inversão, já que, naqueles ambientes, os sedimentos superficiais encontram-se saturados com relação a monossulfeto de ferro amorfo e só as amostras mais profundas atingem a saturação com relação à mackinavita e greigita. Esta inversão, provavelmente, está relacionada com as variações no estado de oxidação dos sedi-

mentos inerentes ao meio estudado. Estas oscilações refletem-se nas concentrações dos íons envolvidos nas reações de precipitação dos sulfetos considerados, afetando suas tendências de dissolução ou precipitação.

CONCLUSÕES

No manguezal estudado, a dinâmica do ferro e do enxofre está relacionada com as oscilações no estado de oxidação dos sedimentos. O transporte advectivo das águas intersticiais por correntes de maré e a ação oxidante das raízes e caranguejos foram considerados os principais responsáveis por estas oscilações. Os altos desvios padrão encontrados para as

concentrações dos íons estudados têm como consequência variações nos produtos de atividade iônica do monossulfeto ferroso amorfo e da mackinavita, que oscilam próximo ao produto de solubilidade destes minerais, tornando-os metaestáveis nestes sedimentos.

Os resultados apontam a pirita como o sulfeto ferroso dominante nos sedimentos, uma vez que, apesar das oscilações no estado de oxidação dos sedimentos, este mineral permaneceu sempre em condição de supersaturação. Análises dos sedimentos através de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios-X confirmam a ocorrência de pirita nos sedimentos estudados, na forma de cristais isolados e frambóides (Aragon et al., 1995).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UFRRJ pelo uso de suas instalações em Itacuruçá, permitindo o desenvolvimento das campanhas de campo deste trabalho e ao CNPq e à FENORTE pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAGON, G.T.; OVALLE, A.R.C.; CARMOUZE, J.P. (1993) Some insights on mangrove porewater sampling. Proc. Perspec. for Environmental Geochemistry in Tropical Countries, UFF, Niterói, Brasil. p.247-250.
- ARAGON, G.T.; MIGUENS, F.C.; OVALLE, A.R.C.; CARMOUZE, J.P. (1995) Pyrite Formation in Mangrove Sediments: A Microscopic Approach. Acta Microscópica, 4(SupplB):85.
- CLINE, C.D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. Limnol. Oceanogr., 14:454-458.
- EMERSON, S. (1976) Early diagenesis in anaerobic lake sediments : chemical equilibria in interstitial waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 40:925-934.
- GIBLIN, A.E. & HOWARTH, R.W. (1984) Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. Limnol. Oceanogr., 29(1):47-63.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. (1983) Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie, 419 p.

- HOLMER, M.; KRISTENSEN, E.; BANTA, G.; HANSEN, K.; JENSEN, M.H.; BUSSAWARIT, N. (1994) Biogeochemical Cycling of Sulfur and Iron in Sediments of a South-east Asian Mangrove, Pucket Island, Thailand. *Biogeochemistry*, **26**:145-161.
- HOWARTH, R.W. (1979) Pyrite : Its rapid Formation in a salt marsh and Its Importance in Ecosystem Metabolism. *Science*, **203**:49-51.
- KING, G.M. (1988) Patterns of sulfate reduction and the sulfur cycle in a South Carolina Salt Marsh. *Limnol. Oceanogr.*, **33**(3):376-390.
- MOESLUND, L.; THAMDRUP, B.; JORGENSEN, B.B. (1994) Sulfur and Iron Cycling in a Coastal Sediment: Radiotracer Studies and Seasonal Dynamics. *Biogeochemistry*, **27**:129-152.
- MURRAY, J.W.; GRUNDMANIS, V.; SMETHIE, Jr. (1978) Interstitial Chemistry in the Sediments of Saanich Inlet. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**:1011-1026.
- OVALLE, A.R.C. (1992) Dinâmica Hidroquímica de um Canal de Maré em um Ecossistema de Manguezal, Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado, UFSCar, SP.
- RICKART, D.T. (1975) Kinetics and Mechanism of pyrite Formation at Low Temperatures. *Am. J. Sci.*, **275**:636-652.
- SILVA, C.A. (1992) Formas e Taxas de Ciclagem do Fósforo no Ecossistema Manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. Tese de Doutorado, UFSCar, SP.