



ASPECTOS DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO ENXOFRE EM UMA LAGOA MARGINAL DA ÁREA ALAGÁVEL DO RIO MOJI-GUAÇU - ESTAÇÃO ECOLÓGICA DE JATAÍ, LUIZ ANTÔNIO, SP

A.A. Mozeto, A.V. Krusche, P.O. Luccas

Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Departamento de Química - UFSCar, Caixa Postal 676, CEP 13.565-905, São Carlos, SP

Recebido em 10/95; aprovado para publicação em 07/97

ABSTRACT

Sulfur is involved in several biogeochemical processes occurring in lake waters. The most important reactions of the sulfur cycle are controlled by living organisms, which determine its influence on the cycles of other biogenic elements, such as carbon and phosphorus and also of metals, such as iron. Some of these interactions become evident during the microbiological mediated remineralization of organic matter in the process of sulfate reduction. Here we describe some aspects of the biogeochemical sulfur cycle in a small oxbow lake at the Moji-Guaçu River floodplain (Jataí Ecological Station), based on field data of water quality (E_H , pH, temperature, etc.), sulfur speciation (concentrations of sulfate and sulfides), and quantification of related species (iron, phosphorus, etc.). Determinations were performed on profiles of the water column and also of lake sediments. Results show that, although the lake is very shallow, it is stratified with respect to oxygen, but not to temperature, during the flooding period. The profiles of oxygen and sulfide are characteristics of an environment with high rates of organic matter remineralization, indicating that sulfate reduction is a possible mechanism controlling the cycling of sulfur at the anoxic regions.

RESUMO

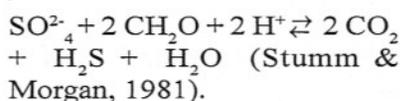
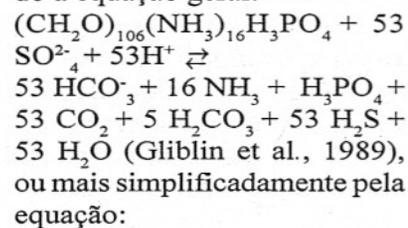
O ciclo do enxofre na natureza envolve organismos vivos, o que o relaciona ao ciclo do carbono, dos nutrientes (especialmente o fósforo) e dos metais bioativos (como o Fe e o Mn), em ambientes lacustres. Tais interações são evidenciadas no processo de mineralização microbiológica da matéria orgânica através da redução do nitrato e do sulfato. Pré-requisito fundamental para o entendimento do ciclo biogeoquímico do enxofre em lagos, este trabalho visa a caracterização biogeoquímica da água e do sedimento de uma lagoa marginal do Rio Moji-Guaçu (Estação Ecológica de Jataí), através de determinações da temperatura, oxigênio dissolvido, pH, E_H e condutividade elétrica, e de análises químicas do sulfeto, sulfato, fósforo, ferro e gás carbônico (livre e total), bem como de análises biogeoquímicas do sedimento. A lagoa estudada é pouco profunda e os resultados obtidos mostram uma estratificação da coluna d'água, com termoclina e oxiclina bem definidas, bem como pelos perfis de sulfeto e de CO_2 livre e total, o que é uma característica de ambientes com elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica na interface coluna d'água-sedimento. O perfil de sulfetos também indica a ocorrência de redução de sulfato nesta interface.

INTRODUÇÃO

O elemento químico enxofre participa de grande variedade de processos biogeoquímicos. Todas as reações mais importantes do ciclo deste elemento envolvem organismos vivos, tornando-o intimamente relacionado ao ciclo do carbono e atuando, direta ou indiretamente, na ciclagem de nutrientes, como o P, e metais, como o Fe. Alguns dos aspectos das interações entre os ciclos biogeoquímicos do S e de outros nutrientes são evidenciados no processo de mineralização da matéria orgânica, através da redução de sulfato em ambientes aquáticos, que ocorre após a redução do nitrato (desnitrificação).

Os sedimentos de ecossistemas de águas doce eutróficas ou marinhos costeiros, onde predominam baixas profundidades da coluna d'água e altas taxas de produtividade primária, são caracterizados por grande aporte de matéria orgânica aos sedimentos, sendo que uma fração considerável do carbono orgânico é mineralizada, pelo menos potencialmente, de forma anaeróbica (Nedwell, 1984). O processo de redução dissimilatória do sulfato pode representar de 2 a 51% do total do carbono orgânico oxidado nestes sedimentos (Jones & Simon, 1980; Jorgensen, 1982).

A redução de sulfato promove a interação dos ciclos do C, N, P e S via produção de CO_2 , NH_4^+ , PO_4^{3-} e H_2S , segundo a equação geral:



Este processo também resulta no aumento da capacidade de neutralização de ácidos (CNA ou alcalinidade) da coluna d'água de lagos ou reservatórios, uma vez que a reação consome íons hidrogênio ou produz íons bicarbonato (Schindler *et al.*, 1986). No caso dos sulfetos não serem reoxidados na coluna d'água, o processo pode constituir-se em uma fonte permanente de alcalinidade para as águas naturais. Os sulfetos resultantes desta reação podem ainda reagir com o Fe, imobilizando este elemento nos sedimentos, ou novamente com a matéria orgânica. Quando as concentrações de ferro no sedimento são pequenas, uma grande proporção do estoque total de Fe pode ser fixada como sulfeto, diminuindo a camada de óxidos deste elemento na interface sedimento-água e a geração de alcalinidade. Como os ciclos do fósforo e do ferro são acoplados em sedimentos e os fluxos de fósforo a partir dos sedimentos controlam a produtividade primária de muitos lagos, alterações no processo de redução do sulfato podem, em última instância, afetar o *status* trófico dos mesmos (Caraco *et al.*, 1989).

Apesar da grande maioria dos lagos pertencentes a ecossistemas rio-planície de inundação apresentarem características propícias ao desenvolvimento de sedimentos de fundo anaeróbicos (isto é, alta produtividade, associada ao aporte de grandes quantidades de carbono orgânico aos sedimentos, e pequena profundidade da coluna d'água), os processos que atuam na interface sedimento-água destes ambi-

entes e, especificamente, as espécies e reações do ciclo do enxofre são praticamente desconhecidos.

Este trabalho relata e discute resultados de um estudo que teve como meta a aquisição de dados que permitam levantar inferências preliminares sobre as principais vias de ciclagem do enxofre e suas interações com os ciclos de outros elementos essenciais na interface sedimento-água de uma lagoa marginal do Rio Moji-Guaçu, Estação Ecológica de Jataí (Luiz Antonio, SP).

ÁREA DE ESTUDO

A Estação Ecológica de Jataí está localizada no município de Luiz Antonio (SP), região noroeste do Estado de São Paulo (latitude 21° 37' Sul, longitude 47° 45' Oeste). Com uma extensão de 4.532,2 ha, está delimitada a sudoeste pela margem direita do Rio Moji-Guaçu, que tem uma bacia hidrográfica de 17.400 km² e nasce no Estado de Minas Gerais, compondo a parte alta da bacia do Rio Paraná. A lagoa do Infernã, localizada no interior da Estação Ecológica de Jataí (Fig. 1), tem características típicas de lagoas marginais de rios tropicais de planícies de inundação (ou lagos de várzea, conforme a denominação usada na Amazônia), ligando-se ao rio principal somente nas épocas de cheias. Durante a maior parte do ano, é alimentada por infiltrações de águas subterrâneas, o que mantém sua profundidade praticamente constante durante o ano inteiro, sendo assim classificada como uma lagoa de infiltração (isto é, um *groundwater seepage lake*) (Mozeto *et al.*, 1991).

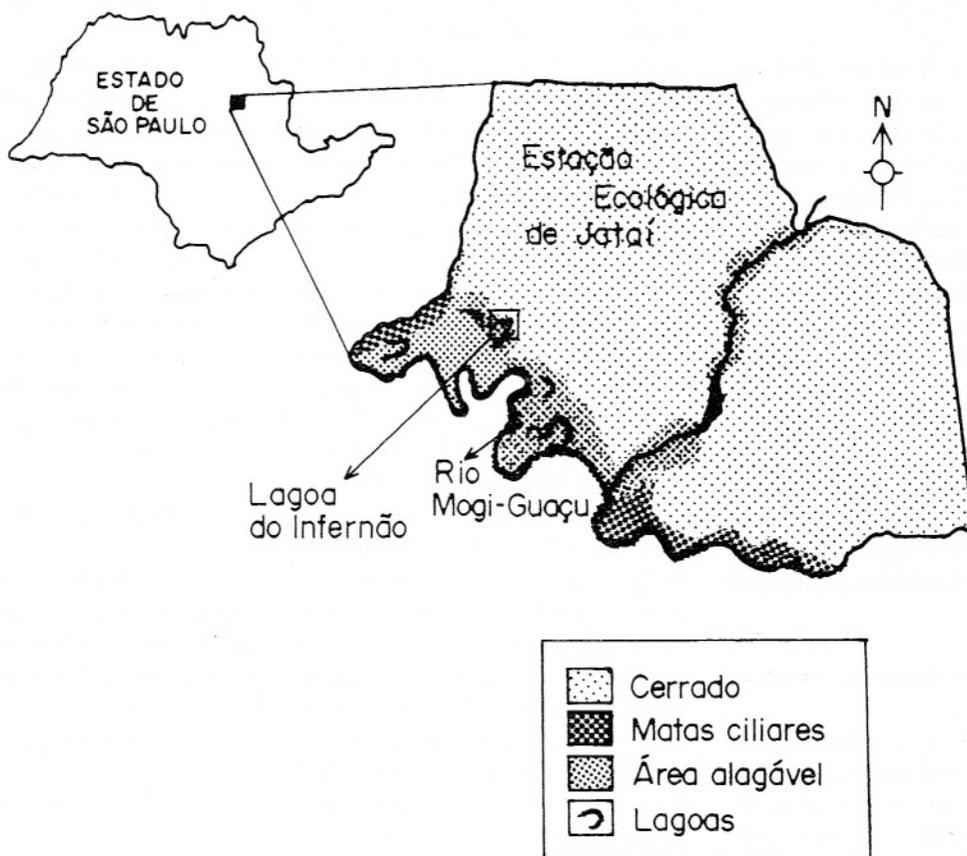


Figura 1 - Mapa de localização da Estação Ecológica de Jataí, no município de Luiz Antonio (SP), mostrando a lagoa do Infernã, uma das 12 lagoas marginais do Rio Moji-Guaçu e a área alagável adjacente.

MATERAIS E MÉTODOS

Amostras de águas: Determinação das concentrações de sulfato e sulfetos dissolvidos totais pelos métodos abaixo citados.

Amostras de sedimento: Determinação do enxofre reduzido volatilizável por acidificação ($H_2S + FeS$), através da extração descrita em Wieder *et al.* (1985) e American Society for Testing and Materials (1981).

Método para determinação de sulfato

O método testado para a microdeterminação de sulfato consiste na redução desta espécie de enxofre a sulfeto de hi-

drogênio em um aparelho de destilação sob aquecimento e posterior determinação espectrofotométrica do sulfeto. Esta solução redutora foi inicialmente descrita por Johnson & Nishita (1952) e, posteriormente, empregada com sucesso por Siemer (1980). Testes realizados por este estudo indicaram que a melhor composição desta solução redutora deve ser: 40 mL de ácido iodídrico, 5 g de hipossulfito de sódio e 20 mL de ácido acético. Segundo Johnson & Nishita (1952), o método permite a determinação de concentrações de sulfato dissolvido da ordem de $10 \mu g.L^{-1}$.

O sulfeto de hidrogênio resultante da redução é carregado com nitrogênio gasoso e borbulhado em 10 mL de solução di-

luída de acetato de zinco (5% m/v), contida em tubos de ensaio, que detém o sulfeto. Posteriormente, o sulfeto é determinado espectrofotometricamente em sistema de injeção em fluxo, conforme método proposto, originalmente, para águas marinhas, por Sakamoto-Arnold *et al.* (1986), e modificado, pelo nosso laboratório, com vistas a atender um limite de detecção de baixas concentrações de sulfeto dissolvido, comum no ecossistema estudado (Mozeto *et al.* - em prep.). No método original, os reagentes são injetados no sistema, enquanto que, neste trabalho, injetam-se a amostra e os reagentes num fluxo contínuo de carregador. O limite inferior de detecção do método modificado é de $10 \mu g S^{2-} . L^{-1}$.

Sedimento

As amostras foram coletadas através de um coletor de gravidade cilíndrico em tubos de acrílico de 10 cm de diâmetro (Ambuhl & Buhner, 1975). Visando as análises químicas, os testemunhos foram fatiados em um dispositivo, desenvolvido em nosso laboratório, em intervalos de 1 cm na camada de zero a 5 cm de profundidade, e nas seguintes profundidades: 9 a 10 cm; 14 a 15 cm; 19 a 20 cm; 24 a 25 cm e 29 a 30 cm. Todas as fatias de sedimentos foram colocadas em frascos plásticos e guardados em isopor com gelo.

Parâmetros físico-químicos

Amostras da superfície do lago e do rio tiveram a temperatura, o pH e a condutividade medidas *in loco* imediatamente após a coleta. O pH foi medido com potenciômetro Femto 420-P e a condutividade com um condutivímetro Cole Parmer 1481-55.

As concentrações de oxigênio dissolvido foram determinadas pela imersão de eletrodo específico conectado a um oxímetro marca Yellow Springs Instruments. Este aparelho foi usado, também, para medir a temperatura da água através de termopar acoplado ao eletrodo.

Fósforo total no sedimento

A digestão das amostras foi feita conforme método descrito por Andersen (1976). Pesaram-se 500 mg do sedimento seco, e, em cápsula de porcelana, adicionaram-se 500 mg de carbonato de sódio anidro, mantendo-se aquecimento em mufla a 500°C durante uma hora. Transferiu-se o material

a copos de Becker, adicionaram-se 25 mL de HCl 1N e aqueceu-se a mistura até a ebulição por 15 minutos em capela, após o que o material foi transferido a balões volumétricos de 100,0 mL, completados com água destilada e desionizada.

A leitura do ortofosfato formado foi feita em sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), usando como reagente colorimétrico solução 1% de molibdato de amônio em HNO₃ 0,5 M, e um reagente redutor, solução aquosa de ácido ascórbico, e ácido clorídrico 0,25 N como carregador. Tal método de leitura está descrito em Zagatto *et al.* (1981), ao qual se fez apenas a seguinte modificação: substituiu-se o carregador (ácido perclórico) por ácido clorídrico, uma vez que, neste caso, o carregador ácido só tem a função de controlar a acidez do meio, mantendo o pH constante.

Fósforo solúvel reativo (PSR) nas águas

As amostras de águas foram filtradas e a determinação de fósforo foi efetuada em análise por injeção em fluxo, utilizando o método descrito por Nóbrega *et al.* (1988), que permite determinações na ordem de ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Dióxido de carbono total

As concentrações de CO₂ total nas amostras de águas foram determinadas condutivimetricamente em célula construída no Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, SP, em sistema de injeção em fluxo (FIA) descrito por Jardim *et al.* (1990), imediatamente após o retorno ao laboratório.

Ferro total no sedimento

A análise de ferro foi feita no digerido obtido no procedimento das análises de fósforo: aproximadamente 500 mg do material foram levados à mufla por uma hora, o resíduo mineral fervido com HCl 1,0 M durante 15 minutos. A leitura foi feita, também, em sistema de injeção em fluxo, utilizando-se a ortofenantrolina como reagente colorimétrico (Zagatto *et al.*, 1981).

Ferro total na água

A leitura das amostras de águas filtradas foi feita utilizando o mesmo sistema para a leitura do sedimento, pois tal método é linear em uma faixa ampla de concentração.

Carbono total

O carbono orgânico total foi determinado por gravimetria. Aproximadamente 250 mg do material foram calcinados em mufla por 1 hora a 550°C (Dean Jr., 1974), após o que foi pesado. Considera-se que 50% da massa perdida na ignição, que corresponde à matéria orgânica, seja carbono.

Os resultados obtidos nas análises de carbono por ignição foram comparados com algumas análises do mesmo material feitas em um analisador de carbono total (TOC).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Perfis da coluna d'água

Os resultados dos perfis da coluna d'água para as diversas medidas e análises efetuadas são apresentados nas Tabelas 1 e 2 e demonstrados

Tabela 1 - Resultados das análises químicas de amostras da coluna d'água, coletadas num perfil no ponto 1 da lagoa do Infernã (E. E. de Jataí, Luiz Antonio, SP) (nd=não detectado).

Profundidade (m)	O ₂ Dissolvido (mg/L)	Temperatura (°C)	pH	E _H (mV)	Condutividade Elétrica (μS/cm)	CO ₂ Total (mM)	SVA (μM)	PSR (μM)	Fe Total (μM)	Sulfato (μM)
0	1,66	25,4	5,73	242	41,6	1,79	1,40	nd	nd	0,98
0,25	1,65	25,0	5,78	258	50,8	0,86	2,07	nd	nd	0,98
0,50	1,40	23,8	6,00	220	44,7	0,93	6,90	nd	nd	11,20
0,75	0,47	23,6	6,05	220	42,6	0,91	2,30	nd	nd	11,20
1,00	0,10	23,2	5,75	236	41,4	0,94	1,38	nd	nd	11,75
1,25	0,09	22,9	6,15	110	47,8	1,12	1,84	nd	nd	11,58
1,50	0,06	22,7	6,19	113	48,8	1,26	1,38	nd	nd	11,70
1,75	0,06	22,6	6,23	113	47,8	1,35	1,38	nd	0,41	12,17
2,00	0,06	22,5	6,30	107	48,7	1,32	1,84	nd	0,42	11,92
2,25	0,06	22,5	6,34	49	50,7	1,35	1,34	nd	0,70	nd

Tabela 2 - Resultados das análises químicas de amostras da coluna d'água, coletadas num perfil no ponto 2 da lagoa do Infernã (E. E. de Jataí, Luiz Antonio, SP) (nd = não detectado).

Profundidade (m)	O ₂ Dissolvido (mg/L)	Temperatura (°C)	pH	E _H (mV)	Condutividade Elétrica (μS/cm)	CO ₂ Total (mM)	SVA (μM)	PSR (μM)	Fe Total (μM)	Sulfato (μM)
0	2,31	26,4	5,28	267	34,2	0,82	1,10	nd	nd	10,42
0,50	1,67	24,1	5,24	264	32,8	0,92	1,24	nd	nd	13,32
1,25	0,05	23,0	5,06	156	33,2	1,20	2,76	nd	nd	8,53
1,50	0,05	22,7	5,12	152	32,7	1,20	0,92	nd	nd	11,96
2,00	0,05	22,5	5,09	151	31,5	1,21	4,60	nd	nd	71,95
2,50	0,04	22,4	5,44	111	42,1	1,30	0,92	nd	nd	11,68
3,00	0,04	22,5	5,63	43	58,5	1,44	4,56	0,90	1,56	15,37
3,50	0,04	22,4	5,85	-56	79,4	1,58	4,87	1,40	3,28	26,91
4,00	0,05	22,4	6,05	-74	101,8	1,79	6,44	3,60	3,58	7,99

graficamente nas Figuras 2 e 3, correspondendo, respectivamente, aos pontos de amostragens 1 e 2.

Os perfis demonstram uma condição de estratificação da coluna d'água, com uma oxiclina evidente entre as profundidades de 0,25 e 1,0 m. Uma vez que a variação da temperatura ao longo do perfil é de apenas 3 a 4°C, pode-se atribuir esta distribuição, predominantemente, aos processos de fotossíntese e respiração (inclusive a microbiana). Estas características são típicas de lagos

eutróficos de clima tropical, nos quais, independentemente de haver estratificação térmica, as taxas respiratórias tendem a ser elevadas. Isto provoca o consumo do oxigênio dissolvido nos estratos mais profundos, onde não há penetração da luz suficiente para a ocorrência da fotossíntese.

O estabelecimento de anaerobiose no fundo da lagoa gera uma das condições essenciais para a ocorrência do processo de redução de sulfato: um potencial redox (E_H) baixo (+ 4,9 mV no ponto 1; - 74 mV no

ponto 2). O fato dos valores de E_H serem menores no ponto 2 resulta, provavelmente, na maior profundidade da lagoa nesta região e de aspectos hidrológicos específicos, como discutiremos adiante, em função de diversas dissimilaridades observadas entre os dois pontos de amostragens e medições.

Por outro lado, a presença de enxofre reduzido volatilizável por acidificação (SVA=H₂S + FeS) nos estratos superiores da coluna d'água, aparentemente, contraria a afirmação feita acima. Observando-se os perfis de

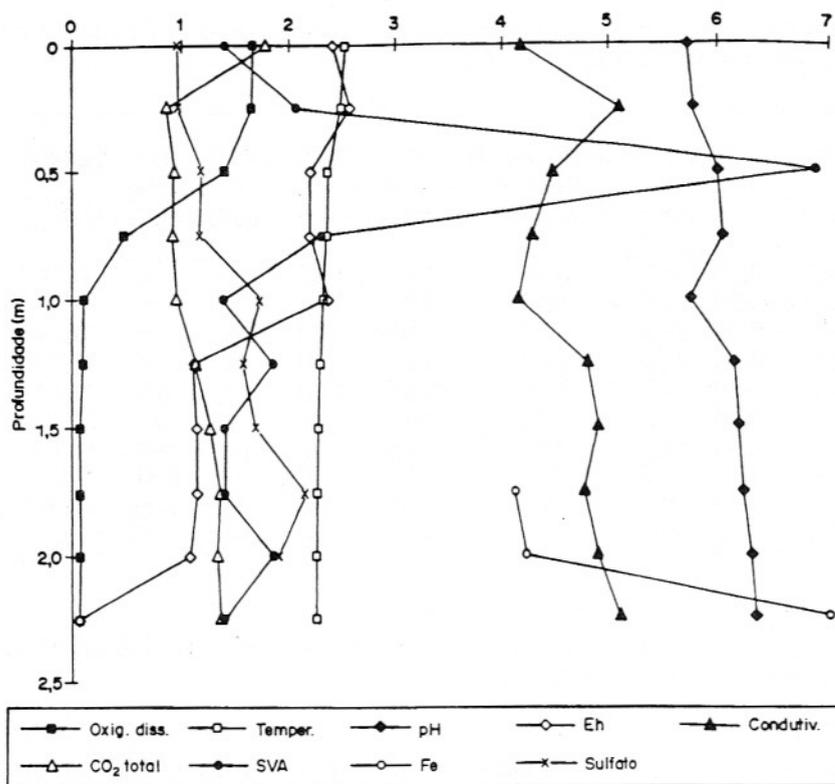


Figura 2 - Perfis de concentração de vários analitos na coluna d'água da lagoa do Infernãno no ponto 1 de coleta. Unidades: Oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}); Temperatura ($^{\circ}\text{C} \times 10^{-1}$); pH (unidades de pH); E_{H} ($\text{mV} \times 10^{-2}$); Condutividade elétrica ($\mu\text{S. cm}^{-1} \times 10^{-1}$); CO_2 total (mM); SVA (μM); Fe ($\mu\text{M} \times 10$); sulfato ($\mu\text{M} \times 10^{-1}$).

SVA, percebe-se que a sua maior concentração no ponto 1 encontra-se na camada em que há a oxiclina.

Este fenômeno, descrito anteriormente por Sorokin (1970), pode ser explicado pelas taxas elevadas da atividade microbiana. Este estrato da coluna d'água aporta parte da matéria orgânica resultante da fotossíntese do estrato superior, o que favorece a formação de microssítios em torno destas partículas e o aumento das taxas de respiração anaeróbica microbiana (Sorokin, 1970), como no caso da redução de sulfato.

Um aspecto importante destes processos é a presença de SVA em um estrato tão próximo da superfície do lago. Como

as análises não detectaram ferro total nas águas deste estrato, conclui-se que todo o SVA está na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Este composto é instável nestas condições ($\text{pH}=6,0$ e $E_{\text{H}}=220$ mV no ponto 1; $\text{pH} 5,24$ e $E_{\text{H}}=264$ mV no ponto 2) (ver também diagrama de estabilidade em Stumm & Morgan, 1981), ou seja, é facilmente oxidado a sulfato neste ponto ou próximo dele, à medida que migre por difusão na coluna d'água.

No entanto, uma fração do sulfeto de hidrogênio atinge a interface água-ar da lagoa e é emitida para a atmosfera. O fluxo de H_2S para a atmosfera pode ser convenientemente descrito através da Lei de Fick. Segundo o modelo descrito por

Broecker & Peng (1974), o fluxo J , expresso em $\mu\text{M.cm}^2.\text{h}^{-1}$, é descrito pela equação $J = D(C - C_{\text{eq}})/z$, onde D é o coeficiente de difusão de H_2S , que a 25°C é igual a $1,78.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; C é a concentração de equilíbrio do H_2S na superfície da coluna d'água; C_{eq} , a concentração de equilíbrio do H_2S no ar, é igual a $1,64.10^{-4} \mu\text{M}$; z , a espessura da camada limítrofe entre a água e o ar, assumida como sendo igual a $120 \mu\text{m}$ ou $0,012 \text{ cm}$ (M. R. R. Ballester - comun. pessoal).

Com base neste modelo, obtêm-se resultados de emissões de sulfeto de hidrogênio na ordem de $21,0 \text{ g. m}^2. \text{ano}^{-1}$ no ponto 1 e $16,5 \text{ g. m}^2. \text{ano}^{-1}$ no ponto 2. Estes valores são superiores, em uma ordem de grandeza, àqueles calculados similarmente para o lago do Calado na Amazônia Central (Krusche & Mozeto - resultados não publicados).

Utilizando-se a média desses resultados e fazendo-se uma extrapolação para a área total da lagoa do Infernãno, obtém-se uma emissão anual de $570,5 \text{ kg}$ de S da lagoa para a atmosfera. Apesar de ser uma extrapolação baseada em apenas uma amostragem, este exercício serve para demonstrar que esta pode ser uma importante via de ciclagem de enxofre nestes ambientes e que deveria ser objeto de estudos mais detalhados no futuro.

Conforme mencionado anteriormente, alguns outros aspectos importantes dos tipos de perfis obtidos devem ser mencionados, frente à ocorrência de grandes variações em dois pontos de amostragem em água aberta em uma lagoa de dimensões relativamente pequenas (área total de $3,05 \text{ ha}$), bem como aos padrões observados nos estratos mais profundos da coluna d'água.

Estudos anteriores classificaram esta lagoa como sendo de infiltração de águas subterrâneas (do inglês: *groundwater seepage lake*), isto é, a profundidade da coluna d'água sendo controlada por descarga de águas subterrâneas locais e regionais, ao invés de processos de drenagem superficial, isto é, por aporte de tributários (Mozeto *et al.*, 1990). Em outro estudo, Krusche (1989) demonstrou a viabilidade do uso dos valores de condutividade elétrica para determinar a presença de massas d'água, provenientes de distintas fontes nestes sistemas lacustres.

Partindo destes pressupostos, e analisando-se o perfil de condutividade elétrica da coluna d'água do ponto 2, torna-se evidente que aquele local recebe aporte de águas subterrâneas com características distintas (condutividade de $101,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) daquelas existentes nos estratos superiores da lagoa (condutividade de $34,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), constituindo-se em um ponto de recarga ou alimentação do lençol freático. Este padrão não é observado no ponto 1, fato que pode ser um dos responsáveis pelas diferenças nas propriedades biogeoquímicas constatadas entre os dois locais de amostragem. Estas observações também estão de acordo com o que se sabe sobre a alta heterogeneidade destes leitos aluviais associados a rios de planície de inundação.

Analisando-se também os perfis de SVA, P e Fe neste estrato acima da interface sedimento-água, torna-se evidente o papel desempenhado pelo enxofre na ciclagem de P e de Fe. Comparando-se os pontos 1 e 2, é possível constatar que, neste último, encontram-se as maiores concentrações de SVA ($4,5$ a $48,7 \mu\text{M}$) e de Fe ($1,56$ a $3,58 \mu\text{M}$);

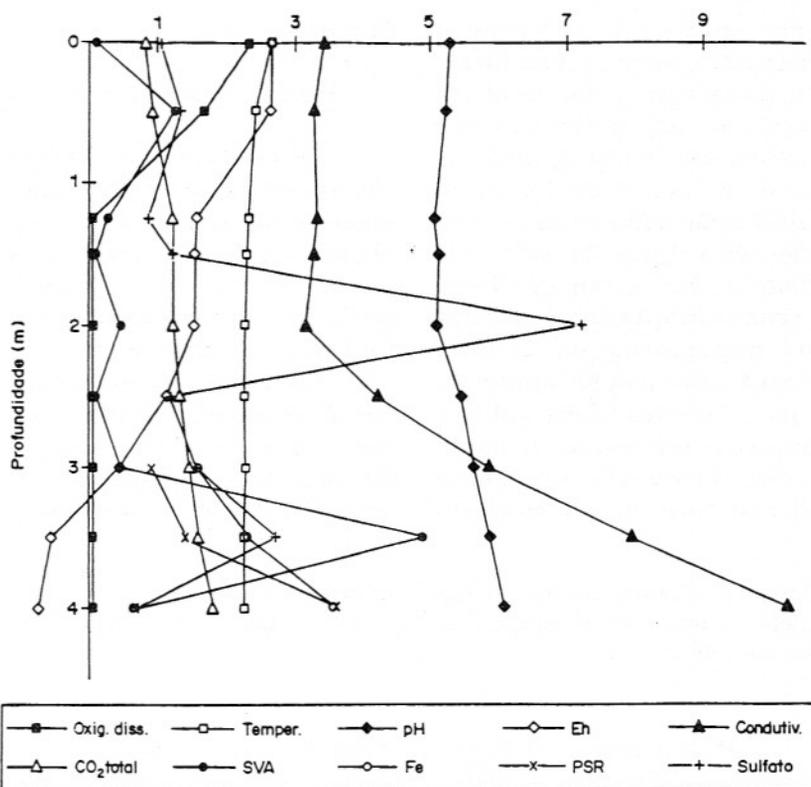


Figura 3 - Perfis de concentração de vários analitos na coluna d'água da lagoa do Infernãno no ponto 2 de coleta. Unidades: Oxigênio dissolvido ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Temperatura ($^{\circ}\text{C} \times 10^{-1}$); pH (unidades de pH); E_{H} ($\text{mV} \times 10^{-2}$); Condutividade elétrica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1} \times 10^{-1}$); CO_2 total (mM); SVA (mM); Fe ($\mu\text{M} \times 10$); sulfato ($\mu\text{M} \times 10^{-1}$); PSR (μM).

no ponto 1, estes valores são de $1,38$ a $1,84 \mu\text{M}$ e $0,41$ a $0,70 \mu\text{M}$, respectivamente.

Este fato permite postular uma segunda explicação para a ocorrência de fósforo solúvel reativo (PSR) no fundo da lagoa no ponto 2, além do já mencionado aporte de águas subterrâneas.

Em decorrência destas maiores concentrações de SVA na interface sedimento-água no ponto 1, pode-se propor que uma fração maior de Fe encontra-se complexado com o sulfeto. A menor disponibilidade de Fe para complexar o fósforo permite, então, que uma fração do P difunda-se para estratos superiores da coluna d'água. No ponto 1, não há sulfetos em concentração sufi-

ciente para complexar todo o Fe e este forma complexos com o P, limitando sua liberação para a coluna d'água.

Com relação ao papel da redução de sulfato na ciclagem de carbono na coluna d'água, observa-se que não há uma correspondência aparente entre os perfis de CO_2 total e os de SVA. Ao mesmo tempo, as concentrações de SVA oscilam entre $0,0009$ e $0,05 \text{ mM}$, enquanto as de CO_2 total variam de $0,9$ a $1,8 \text{ mM}$. Considerando-se que para cada mol de sulfeto, formado durante a redução de sulfato, são oxidados dois moles de carbono, o papel desta reação na geração de íons do sistema do carbonato atingiria, no máximo, 1% do total.

O sulfato dissolvido tam-

bém apresenta diferenças marcantes entre os dois locais de amostragem. De maneira geral, as concentrações são maiores no ponto 2, onde os maiores valores ao longo do perfil estão relacionados com maiores valores de SVA. No ponto 1, existe um gradiente de concentração entre os estratos superiores da coluna d'água, com valores menores, e os inferiores, com valores maiores. No entanto, neste perfil, parece não haver uma relação entre a concentração

de sulfato e SVA.

Perfis no sedimento

Os resultados das análises efetuadas no sedimento são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Nas Figuras 4 e 5, podem ser vistos os padrões encontrados para os perfis nos pontos de amostragem 1 e 2, respectivamente.

Os perfis demonstram que há uma maior similaridade entre os pontos amostrais, quando comparados àqueles da coluna d'água. Isto evidencia a

maior estabilidade do compartimento sedimento, quando comparado à coluna d'água, que é muito mais transiente nas suas propriedades biogeoquímicas. Constatase, também, a existência de um estrato mais superficial, entre 0 e 15 cm de profundidade, no qual as variações das concentrações são mais acentuadas.

Em torno de 3 a 4 cm no ponto 1 e de 4 a 5 cm no ponto 2, observa-se o maior gradiente de concentrações de SVA, o que indica que há uma segunda fronteira redox (Davison, 1985) dentro do sedimento (a primeira corresponde à oxiclina, na coluna d'água). Isto é uma indicação de que o sedimento atua como fonte de nutrientes para a coluna d'água (e não o inverso). No entanto, estudos detalhados das águas intersticiais são necessários para a exata definição desta e outras questões correlatas.

Nas profundidades de 3,5 cm no ponto 1 e 4,5 cm no ponto 2, as concentrações de SVA são maiores e o percentual de carbono menor. Isto indica que, no sedimento, ao contrário da coluna d'água, o processo de redução de sulfato pode desempenhar um papel importante na ciclagem do carbono.

Pode-se propor que, nestas profundidades, uma fração maior do carbono orgânico seja mineralizada através do processo da redução de sulfato. Isto acarretaria na diminuição da quantidade de carbono orgânico presente nestas profundidades, com aumento da quantidade de sulfetos.

Também torna-se evidente, a partir da comparação entre os padrões dos perfis de Fe e de SVA, que uma fração deste último deve estar presente na forma de sulfetos não complexados com Fe, tendo em vista

Tabela 3 - Resultados das análises químicas de amostras de sedimento, coletadas num perfil no ponto 1 da lagoa do Infernã (E. E. de Jataí, Luiz Antonio, SP).

Profundidade (cm)	P Total ($\mu\text{g/g}$)	Fe Total (mg/g)	SVA (mg/L)	% C (m/m)
0,5	146	1,50	1,15	27,50
1,5	146	1,67	4,23	23,12
2,5	153	2,13	1,87	22,07
3,5	145	2,26	8,40	26,84
4,5	139	2,63	14,57	20,95
9,5	130	2,98	4,56	22,35
14,5	128	3,03	0,30	22,34
19,5	130	3,23	0,42	22,66
24,5	115	2,80	0,30	21,23
29,5	118	3,09	0,20	20,22

Tabela 4 - Resultados das análises químicas de amostras de sedimento, coletadas num perfil no ponto 2 da lagoa do Infernã (E. E. de Jataí, Luiz Antonio, SP).

Profundidade (cm)	P Total ($\mu\text{g/g}$)	Fe Total (mg/g)	SVA (mg/L)	% C (m/m)
0,5	167	3,56	1,07	24,55
1,5	176	2,77	4,42	23,53
2,5	169	3,30	6,21	22,50
3,5	156	3,60	7,02	23,12
4,5	162	3,91	6,39	20,85
9,5	145	4,27	3,43	25,77
14,5	143	4,77	2,44	21,17
19,5	157	4,66	3,55	23,75
24,5	161	4,84	2,80	21,38
29,5	158	6,07	2,72	19,17

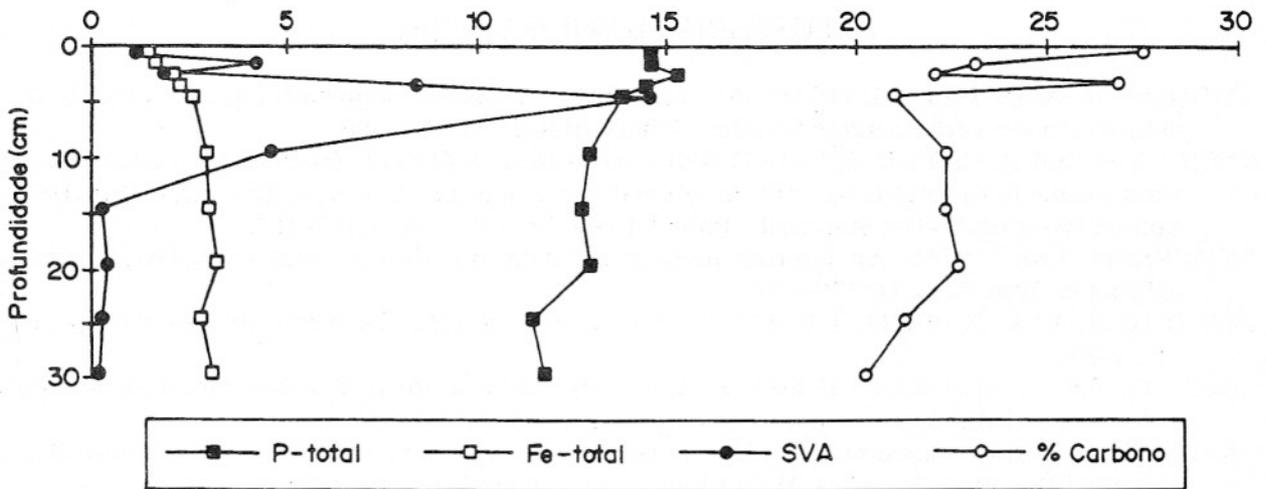


Figura 4 - Perfis de concentração de vários analitos em testemunho de sedimento da lagoa do Infernã no ponto 1 de coleta. Unidades: P-total ($\mu\text{g.g}^{-1}$); Fe-total (mg.g^{-1}); SVA (ppm); % Carbono (m.m^{-1}).

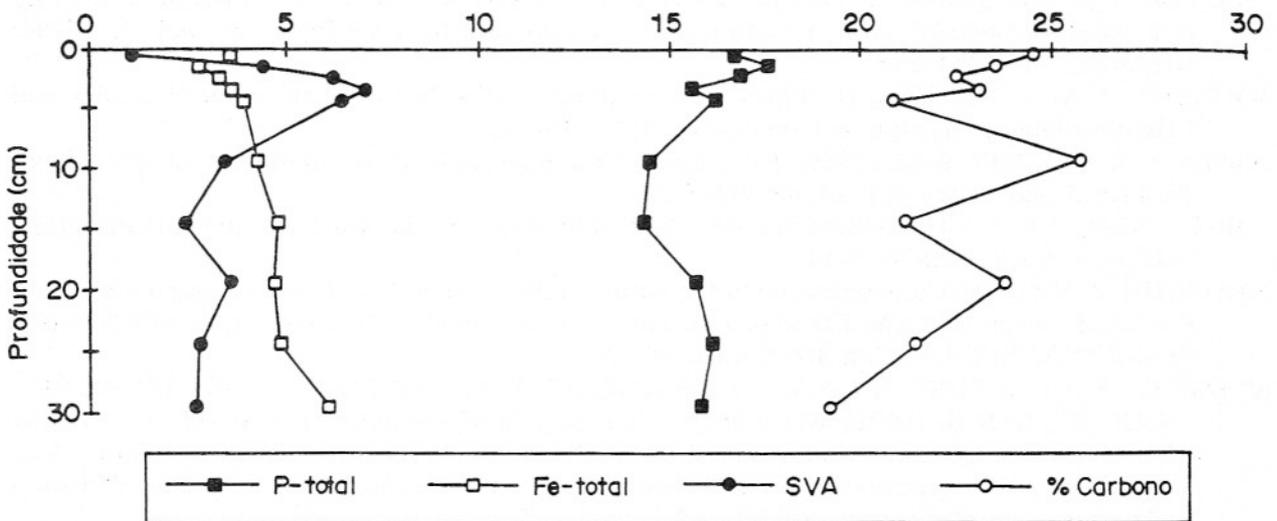


Figura 5 - Perfis de concentração de vários analitos em testemunho de sedimento da lagoa do Infernã no ponto 2 de coleta. Unidades: P-total (mg.g^{-1}); Fe-total ($\mu\text{g.g}^{-1}$); SVA (ppm); % Carbono (m.m^{-1}).

que não se observa uma correlação entre ambos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Wilson de Figueiredo Jardim (IQ-Lab. de Química Ambiental) e José Roberto Guimarães

(Engenharia Sanitária e Ambiental), da UNICAMP, pela doação da célula condutimétrica empregada neste trabalho, permitindo, assim, determinar, com grande precisão e reprodutibilidade, o CO_2 livre e o total dissolvidos nas águas estudadas. Agradece-se, também, ao professor N. Miekeley, da

PUC/Rio de Janeiro, RJ, pela concessão do uso do TOC e à professora Ana Luiza S. Albuquerque pela execução das análises de carbono orgânico total. Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP e CNPq. Agradece-se, também, à FAPESP pela bolsa de IC concedida a P.O.L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBHUL, H. & BUHER, H. (1975) Zur technick der entnahme ungestörter gorsse proben von sedimenten ein verbessenters bohnlot. Scheis. hidrol., **31**:175-186.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1981) Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. In: Am. Soc. Test. Mat. (Ed.)1981, Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, Pa, EUA. **5(5)**:413-417.
- ANDERSEN, J.M. (1976) An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. Wat. Res., **10**:329-331.
- BROECKER, W.S. & PENG, T.H. (1974) Gas exchange rates between air and sea. Tellus, **26**:21-35.
- CARACO, N.F.; COLE, J.J.; LIKENS, G.E. (1989) Evidence for sulfate-controlled phosphorus release from sediments of aquatic systems. Nature, **341**:316-318.
- DAVISON, W. (1985) Conceptual models for transport at a redox boundary. In: W. Stumm (Ed.) Chemical Processes in Lakes. Wiley-Interscience, New York, p.31-54.
- DEAN Jr, W.E. (1974) Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. Jour. Sed. Petrology, **44(1)**:242-248.
- GLIBLIN, A.E.; PETERSON, B.; FRY, B. (1989) The controls of sulfur storage in lake sediments by interactions among the carbon, iron, oxygen and sulfur cycles. MBL, MA-USA. NSF Proposal, 46 p.
- JARDIM, W.F.; PASQUINI, C.; GUIMARÃES, J.R.; DE FARIA, L.C. (1990) Short term toxicity test using *Escherichia coli*: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. Water Research, **24(3)**:351-354.
- JOHNSON, C.M. & NISHITA, H. (1952) Microestimation of sulfur in Plant Materials, Soils, and Irrigation Waters, Analytical Chemistry, **24(4)**:736-742.
- JONES, J.G. & SIMON, B.M. (1980) Decomposition processes in the profundal region of Blelham Tard and Lund Lakes. J. Ecol, **68**:493-512.
- JORGENSEN, B.B. (1982) Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulfate reduction. Nature, **296**:643-645.
- KRUSCHE, A.V. (1989) Caracterização biogeoquímica da lagoa do Diogo, uma lagoa marginal do Rio Moji-Guaçu (Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antonio, SP). Dissertação de Mestrado. PPG-ERN/CCBS, UFSCar, São Carlos, SP, 79p.
- MOZETO, A.A.; KRUSCHE, A.V.; MARTINELLI, L.A.; MELO, S.A.; PINTO, M.T.C.; GAZETTA, M.R.B. (1991) Water biogeochemistry in Moji-Guaçu river flood plain oxbow lakes (Jataí Ecological Station, So Paulo, Brazil). In: H. Tiessen; D. López-Hernández; I.H. Salcedo (Eds.) Phosphorus Cycles in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Regional Workshop 3: South & Central America. SCOPE/UNEP, p.54-69.
- NEDWELL, D.B. (1984) The Input and Mineralization of Organic Carbon in sediments. In: K.C. Marshall, (Ed.). Advances in Microbial Ecology, Plenum press, New York, **7**:93-131.
- NÓBREGA, J.A.; MOZETO, A.A.; BOZELLI, R.L. (1988) Revendo um método sensível para a determinação de ortofosfato em águas naturais em sistema de injeção em fluxo. Ciência e Cultura, **40(11)**:1118-1120.
- SAKAMOTO-ARNOLD, C.M.; JOHNSON, K.S.; BEEHLER, C.L. (1986) Determination of hydrogen sulfide in seawater using flow injection analysis and flow analysis. Limnol. Oceanogr., **31(4)**:894-900.
- SCHINDLER, D.W.; TURNER, M.A.; STANTON, M.P.; LINSEY, G.A. (1986) Natural sources of acid neutralizing capacity in low alkalinity lakes of the Precambrian shield. Science, **232**:844-847.
- SIEMER, D.D. (1980) Reduction-Distillation Method for Sulfate Determination. Analytical Chemistry, **52**:1971-1974.
- SOROKIN, Y.I. (1970) Interrelation between sulfur and carbon turnover in meromitic lakes. Archives of Hydrobiology, **66**:391-446.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981) Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley & Sons, New York.

- WIEDER, R.K.; LANG, G.E.; GRANUS, V.A. (1985) An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat. *Limnology and Oceanography*, **30**(5):1109-1115.
- ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, D.F.; RUGG, F.J.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSEDA, L.C.R; MORTATTI, J.; GINÉ, M.F. (1981) Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. CENA/USP, Piracicaba, 45 p.