

**TRANSPORTE DO CARBONO E DO NITROGÊNIO ORGÂNICO E INORGÂNICO
DISSOLVIDOS PELO RIO SÃO FRANCISCO, BRASIL, DURANTE UM ANO
HIDROLÓGICO (1984-1985) ***

M.F. Bessa¹, J.F. Paredes²

1. Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial - NUTEC, Rua Rômulo Proença, s/nº, Campus Universitário do Pici, 60510 Fortaleza, Ceará

2. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Pós-Graduação em Geoquímica, Rua Caetano Moura, 123, 40210 Salvador, Bahia

* Pesquisa realizada com bolsa do CNPq (nº 404105/83)

ABSTRACT

The present study, on the São Francisco river, Brazil, is mainly concerned to dissolved carbon and nitrogen transport and to the transference to estuary, during a hydrological year between October 1984 and October 1985. Thus, five annual observation were performed at a single station between Neópolis (SE) and Penedo (AL) towns, 30 km upstream of the estuarine mouth and away of tidal influence. Among the several physical and chemical factors analysed, the most relevance was done to the dissolved inorganic carbon (DIC) and organic carbon (DOC), as well as to the dissolved inorganic nitrogen (DIN) and organic nitrogen (DON). All these factors were related to riverine discharge which showed to be, obviously, the most important regulating of biogeochemistry phenomena occurred in the riverine basin. During the expansion of flood, the raise of the DIC and the DOC, as consequence of mobilization of organic matter from the flooded edges, was recorded. During the hydrological year studied, it was estimated from our date the following riverine to estuary transfer amounts: $0,822 \times 10^6$ t of DOC, $0,715 \times 10^6$ t of DIC, $10,8 \times 10^3$ t of DON and $69,6 \times 10^3$ t of DIN.

RESUMO

Durante a execução deste trabalho, o rio São Francisco foi monitorado no ano hidrológico compreendido entre outubro de 1984 e outubro de 1985, numa estação situada entre as cidades de Neópolis (SE) e Penedo (AL), aproximadamente 30 km a montante de sua confluência com o oceano.

Foram analisadas e discutidas as variações quantitativas das concentrações de alguns parâmetros químicos, especialmente a matéria orgânica e inorgânica através de seus índices de carbono e nitrogênio em fase de dissolução, que foram transportados ao longo da bacia e assim transferidos ao estuário e, conseqüentemente, ao oceano.

Os resultados mostraram que a variação do nível de descarga é um fator importante no controle da quantidade de materiais dissolvidos em trânsito nas águas fluviais. Durante a elevação do fluxo, os teores de carbono na forma de DOC e CO_2 elevam-se, em conseqüência da mobilização de substâncias orgânicas e inorgânicas integrantes dos constituintes geo-pedológicos, nos quais o vale se encaixa. A atividade biológica "in situ" destaca-se também como um contribuinte influenciando a variação das concentrações relativas tanto do carbono como do nitrogênio.

Aproximadamente $0,822 \times 10^6$ t de DOC e $0,715 \times 10^6$ t de DIC foram transportados, durante o ano estudado, pelo rio São Francisco no trecho estuarino. Com relação ao nitrogênio a carga anual correspondeu a $10,8 \times 10^3$ t e $69,6 \times 10^3$ t para o DON e o DIN, respectivamente.

INTRODUÇÃO

As bacias hidrográficas que drenam os continentes transportam materiais orgânicos e inorgânicos, tanto na forma de compostos dissolvidos como particulados. Dentre os principais constituintes desses materiais destacam-se o carbono e o nitrogênio, que podem servir como índices dos compostos que vão sendo liberados dentro do ambiente fluvial.

Estes materiais entram no sistema fluvial através de moléculas complexas resultantes da atividade metabólica dos organismos vegetais e animais, ou ainda através de reações de intemperismo químico e físico sobre as rochas, especialmente sob a ação do dióxido de carbono, oxigênio atmosférico e água, atuando como agentes.

Estes materiais são também originados nos solos que constituem a bacia de drenagem, onde sofrem reações de oxi-redução tanto químicas como bioquímicas, e depois lixiviados para o leito principal. É evidente, porém, que o envolvimento dos elementos em tais processos depende grandemente das características do meio.

Os elementos transportados pelos rios desempenham uma importante função nos ambientes aquáticos, pois além de constituírem fonte de energia em trânsito ou acumulada nos mesmos, são significantes na biogeoquímica desses ambientes, especialmente o estuarino onde exercem efeitos profundos nas reações físicas, químicas e bioquímicas que neles se desenvolvem.

A importância do rio São Francisco reside na sua localização geográfica e na sua extensão, uma vez que drena uma área (631.133 km²) que representa cerca de 7% do território nacional, percorrendo uma distância da ordem de 2.700 km. A bacia constitui, portanto, a principal conexão entre a vasta massa continental do Centro-leste e Nordeste do Brasil e o Oceano Atlântico (Fig. 1), influenciando consideravelmente o ambiente marinho, para o qual contribui com suas cargas orgânicas e inorgânicas dissolvidas e em suspensão. Quando se considera o ciclo dos elementos entre os continentes e os oceanos, quer em escala

regional, quer em escala global, é necessário um bom entendimento da sua hidrobiogeoquímica.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho teve como objetivos:

- avaliar as frações orgânicas e inorgânicas dissolvidas, relativas ao carbono e nitrogênio em trânsito, no baixo curso do rio São Francisco, em uma região previamente escolhida conforme mostra a Figura 1;

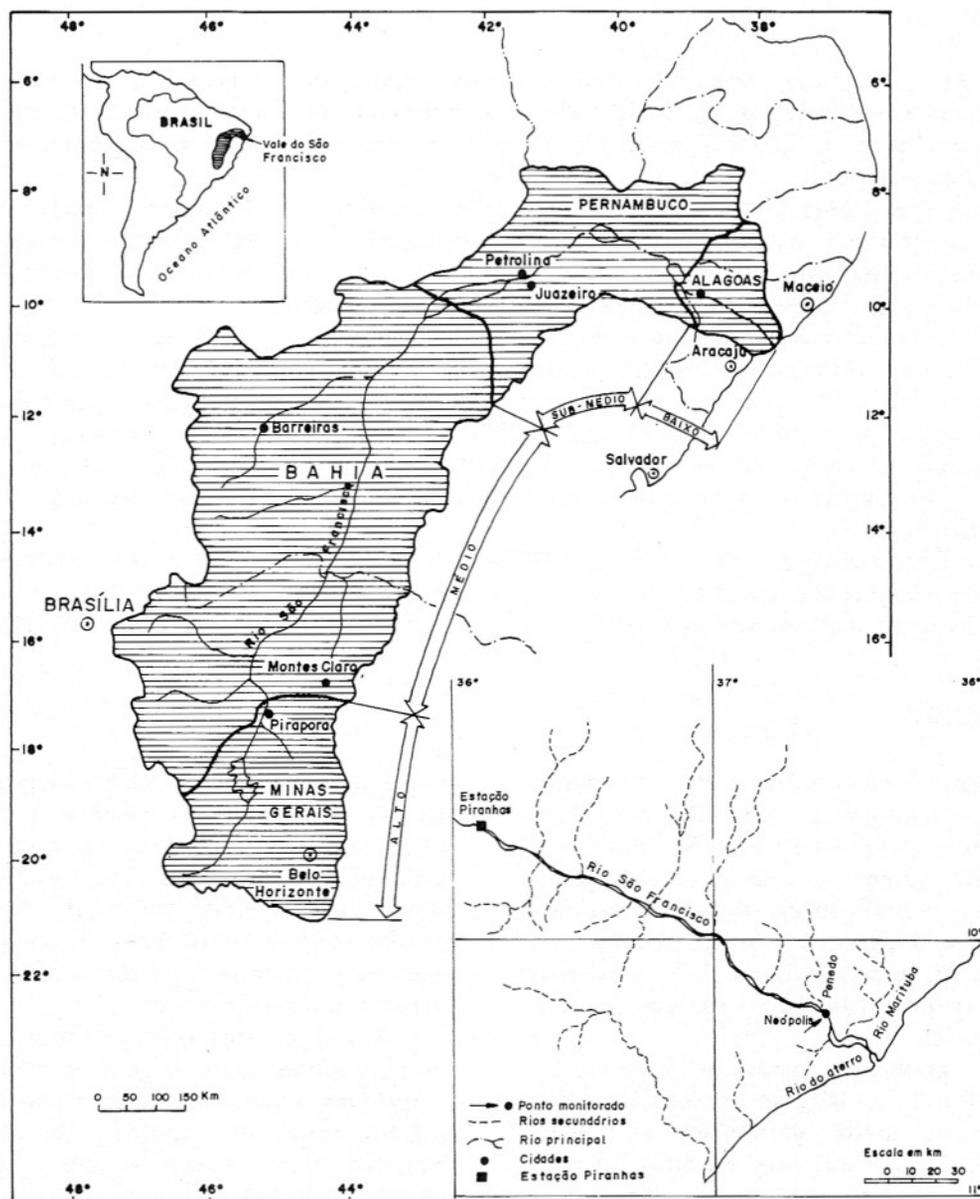


Figura 1 - Localização da bacia do São Francisco com suas subdivisões e do ponto monitorado - baixo São Francisco.

- . examinar a variabilidade periódica das concentrações referentes àquelas substâncias em relação às razões de descarga e outros parâmetros físico-químicos;
- . fornecer estimativas sobre a carga anual destes elementos transferidos ao estuário;
- . fazer comparações com outros rios do Brasil e do mundo, visando entender a biogeoquímica da parte terminal do rio.

METODOLOGIA

Foram efetuadas cinco coletas nos meses de outubro de 1984, janeiro, março, julho e outubro de 1985, que asseguraram uma cobertura em um período hidrológico. Com o objetivo de se identificar possíveis variações diurnas, nos meses de janeiro e março foram realizados dois e três monitoramentos, respectivamente, durante o período de 24 horas.

Todas as amostras foram coletadas por bombeamento à profundidade de um metro, na proximidade da margem e, em seguida, filtradas "in situ" para a separação da fase dissolvida através de membranas GF de 47 e 25 mm de diâmetro e 1 μ m de porosidade, admitindo-se, portanto, a inclusão da fase coloidal e de algumas bactérias nesta fração, uma vez que estes componentes só seriam retirados por membranas nitrocelulares de 0,45 μ m.

Devido à longa distância dos apoios logísticos em que se operava, houve a necessidade de se planejar um sistema de amostragem de forma a se realizar a maioria das análises "in situ". Para isso, utilizou-se o espectrofotômetro portátil DR-EL₄ e o titulador digital da HACH. Assim, foram determinadas as concentrações referentes ao CO₂-total, dureza, nitrogênio: amoniacal (N-NH₄), nitritos (N-NO₂) e nitratos (N-NO₃), sulfatos e fosfatos, através da metodologia analítica descrita em American Public Health Association (1980) com adaptação da HACH ao uso de seus aparelhos portáteis.

O carbono e nitrogênio dissolvidos, bem como os pigmentos amarelos, foram analisados em laboratório com base nos seguintes métodos:

- . carbono orgânico dissolvido (DOC) – método de combustão fotoquímica na faixa dos 203-210 μ m, com determinação do carbono na sua forma final de dióxido de carbono, após 12 horas de irradiação

emitida por lâmpada com arco de mercúrio de 400 W (Armstrong & Tibbitts, 1968);

- . nitrogênio orgânico dissolvido (DON) – método Keeler baseado no 1-5 acetona (reagente Ehrlich), com leitura nos 530 μ m, em câmaras de 1 cm de espessura interna (Golterman, 1970);
- . pigmentos amarelos – método colorimétrico por espectrofotometria direta na faixa dos UV, em 265 μ m (Armstrong & Boalch, 1961).

As concentrações referentes aos cloretos foram calculadas a partir dos dados de condutividade e temperatura (Williams, 1973).

O CO₂ total foi obtido por titulação (titulador digital HACH) com a solução 3,61 N NaOH e o indicador de fenolftaleína.

O CO₂ livre foi determinado com base na solubilidade do CO₂ em relação à concentração dos cloretos, pH e temperatura (Riley & Skirrow, 1975).

A P-CO₂ foi calculada a partir dos valores de CO₂ livre dividido pelo coeficiente de solubilidade com respeito às condições do meio no que se refere aos Cl⁻, pH e temperatura.

O carbono inorgânico dissolvido (DIC) foi obtido a partir do CO₂ total.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os parâmetros analisados foram referenciados à descarga do rio São Francisco, cujos valores, determinados ao longo do período hidrológico estudado, estão indicados na Tabela 1. A descarga não só desempenha um papel relevante na concentração ou dissolução dos constituintes químicos, tanto orgânicos como inorgânicos, como também é o veículo que condiciona a dinâmica do transporte daqueles constituintes ao longo de toda a bacia.

O regime de descarga foi fornecido pela Companhia Hidrelétrica do São Francisco (CHESF), medido na estação de controle e gerenciamento de dados hidrogeológicos de Piranhas, situada 170 km a montante do ponto de observação a que se reporta este trabalho.

Na Tabela 2, estão indicados os dados referentes às medidas concernentes aos parâmetros físicos verificados no período es-

Tabela 1 – Resultados obtidos referentes aos parâmetros físico-químicos observados durante o período hidrológico compreendido entre outubro de 1984 e outubro de 1985.

Parâmetros Físicos	Data	08/10/84	17/01/85			29/03/85		30/03/85	28/07/85	08/10/85		Valor	Valor	Valor	Desvio
	Hora	09:20	07:30	14:45	07:00	13:50	07:00	08:00	08:15	Máximo	Mínimo	Médio	Padrão		
	Unidade														
Temperatura	°C	27,00	28,80	29,70	29,00	30,00	29,00	24,50	28,00	30,00	24,50	28,30	1,80		
Condutividade	μmohs/cm ²	68	65	65	60	62	65	120	78	120	60	73	20		
Cloretos	mg/l	21,10	19,20	19,20	13,00	12,70	13,00	26,70	24,20	26,70	12,70	18,60	5,40		
pH	-	7,20	7,60	7,50	7,30	7,00	6,90	7,33	6,75	7,60	6,75	7,20	0,30		
Descarga *	m ³ /s	2.480	2.497	-	6.124	-	6.889	1.882	2,367	6.889	1.882	3.147	1.395		

* Descarga referente à data

Tabela 2 – Concentrações referentes aos parâmetros químicos analisados.

Parâmetros Químicos	Data	08/10/84			17/01/85		29-30/03/85		27/07/85	08/10/85		Valor	Valor	Valor	Desvio
	Hora	09:20	07:30	14:45	07:00	13:50	07:00	08:00	08:15	Máximo	Mínimo	Médio	Padrão		
	Unidade														
Dureza total	mg/l	7,50	18,30	14,00	6,50	7,00	8,50	9,00	6,50	18,03	6,50	9,70	4,30		
CO ₂ - T	mg/l	15,00	43,00	76,00	66,00	14,00	14,00	12,00	4,00	76,00	4,00	31,00	28,00		
CO ₂ - L	mg/l	1,90	2,10	5,00	6,60	2,60	2,60	1,30	1,28	6,60	1,20	2,90	1,90		
P - CO ₂	ppm	4,40	5,20	12,50	18,30	6,40	6,40	2,70	2,80	18,30	2,70	7,30	5,40		
DIC	mg/l	4,10	11,70	20,70	18,00	3,80	3,80	3,30	1,10	20,70	1,10	8,30	7,50		
N - NH ₄	µg/l	8,00	190,00	-	-	-	-	26,00	0,00	190,00	0,00	56,00	89,90		
N - NO ₂	µg/l	1,00	10,00	800,00	0,00	2,00	1,00	160,00	2,00	160,00	0,00	23,30	55,40		
N - NO ₃	µg/l	350,00	1.150,00	800,00	0,00	0,00	0,00	3.200,00	500,00	3.200,00	0,00	750,00	1.074,00		
PO ₄	mg/l	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
SO ₄	mg/l	2,00	4,00	2,00	1,00	2,00	1,00	0,00	1,00	4,00	0,00	1,60	1,20		
DOC	mg/l	7,60	5,00	-	10,98	6,00	-	12,98	8,90	12,98	5,00	8,58	3,02		
DON	mg/l	0,084	0,057	-	0,148	0,059	-	0,241	0,089	0,247	0,057	0,113	0,073		
Pigmentos amarelos	mg/l	11,30	6,00	6,90	26,70	24,40	22,20	18,40	18,10	26,70	6,00	16,80	7,90		

tudado. Os valores de descarga nela inseridos correspondem às medidas relativas aos dias em que foram efetuadas as coletas.

As concentrações referentes aos parâmetros químicos analisados encontram-se referenciadas na Tabela 3 com valores expressos em mg/l ou µg/l.

O fluxo do rio São Francisco, na região estudada, apresentou apenas um período de elevação máxima. Dentre os principais agentes que condicionam a vazão do rio, destaca-se a pluviosidade que, embora concentrada nas regiões do alto/médio São Francisco, pode ter diferentes períodos de incidência ao longo de toda a bacia, tendo em vista o sistema de barragens levantadas nas referidas regiões que exerce considerável influência na regularização da descarga.

Os baixos valores obtidos para a dureza (6,50 a 18,30 mg/l CaCO₃) refletem uma fraca incidência de íons carbonáticos, qualificando aquelas águas como "moles". Este fator exibiu seu valor máximo no período de chegada das primeiras águas novas à estação pré-estuarina referente a este estudo (Fig. 2). Contudo, este fato deve estar condicionado ao elevado déficit hídrico, característico da região do médio São Francisco, tendo em vista que a carga inorgânica manteve-se na mesma faixa de grandeza daquela do reservatório de Sobradinho, com exceção dos carbonatos (dureza), que na estação monitorada apresentaram valores significativamente menores (Paredes et al., 1983).

Embora o baixo São Francisco reúna atualmente alguns importantes aglomerados urbanos, os dados referentes ao NH₄, NO₂ e PO₄ não refletem os efeitos da ação antropogênica, evidenciando, assim, o seu

potencial de diluição e autodepuração no que concerne a essa condição.

Os valores de pH relativamente baixos durante a onda de cheia devem estar relacionados ao aumento da P-CO₂ que teve uma expressiva elevação com o aumento da vazão. Os valores maiores, determinados nos estágios de baixa vazão, devem ser decorrentes da atividade primária da produção, entre outros fatores.

O dióxido de carbono livre e a pressão parcial do CO₂ (P-CO₂) foram positivamente relacionados entre si e a descarga do rio, tendo revelado suas concentrações máximas na fase de elevação da mesma (Fig. 3). Esta condição é semelhante à verificada no rio Paraná (Depetris & Lenardon, 1983) e no rio Níger (Martins, 1983). Este fato sugere que o CO₂ fluvial é, em grande parte, suprido da reserva terrestre, derivado principalmente dos materiais orgânicos existentes no solo das margens que ocorrem na bacia hidrográfica como um todo. Contudo, a oxidação da matéria orgânica dentro do ambiente fluvial, a montante do local observado, pode também constituir uma importante fonte de CO₂ (Kempe, 1982 e Richey, 1980).

A elevação crescente dos teores de CO₂, no período que antecede os valores máximos de descarga (out/84 e jan/85), pode ser atribuída à atividade biológica heterotrófica, enquanto que a acentuada diminuição verificada entre os meses de março e julho poderá decorrer da atividade biológica autotrófica, estimulada pelas águas ricas em matéria orgânica e fertilizantes.

A variação diurna observada para o CO₂-total nos meses de janeiro e março (Tabela 2) deve estar necessariamente rela-

Tabela 3 - Cargas mensais e anuais, orgânicas e inorgânicas, calculadas no trecho final do rio São Francisco (período 84/85) repassadas ao seu estuário.

Parâmetros	1984		1985			Valor Médio Mês	Desvio Padrão	Carga Anual
	08 - Out	17 - Jan	29/30 - Mar	28 - Jul	08 - Out			
Descarga x 10 ⁵ m ³ /mês	64.282	64.722	168.661	48.781	61.355	81.560	49.121	-
DOC x 10 ⁵ kg/mês	489	324	1.432	633	546	685	433	8.220
DON x 10 ⁵ kg/mês	5	4	17	12	5	9	6	108
DIC x 10 ⁵ kg/mês	264	1.048	1.439	161	67	596	611	7.152
DIN x 10 ⁵ kg/mês	23	73	0	165	31	58	65	696
SO ₄ x 10 ⁵ kg/mês	128	194	225	0	61	122	93	1.464

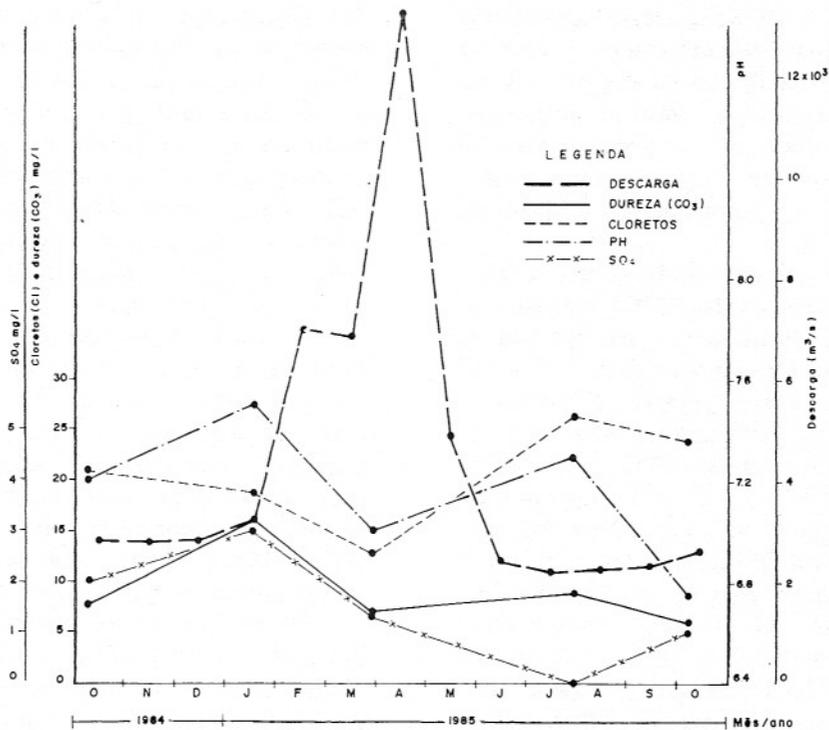


Figura 2 - Variação periódica dos valores (CL), dureza (CO_3), sulfatos (SO_4) e pH em relação à descarga (m^3/s). (Os valores indicados nos meses de janeiro e março correspondem a média das amostragens diurnas).

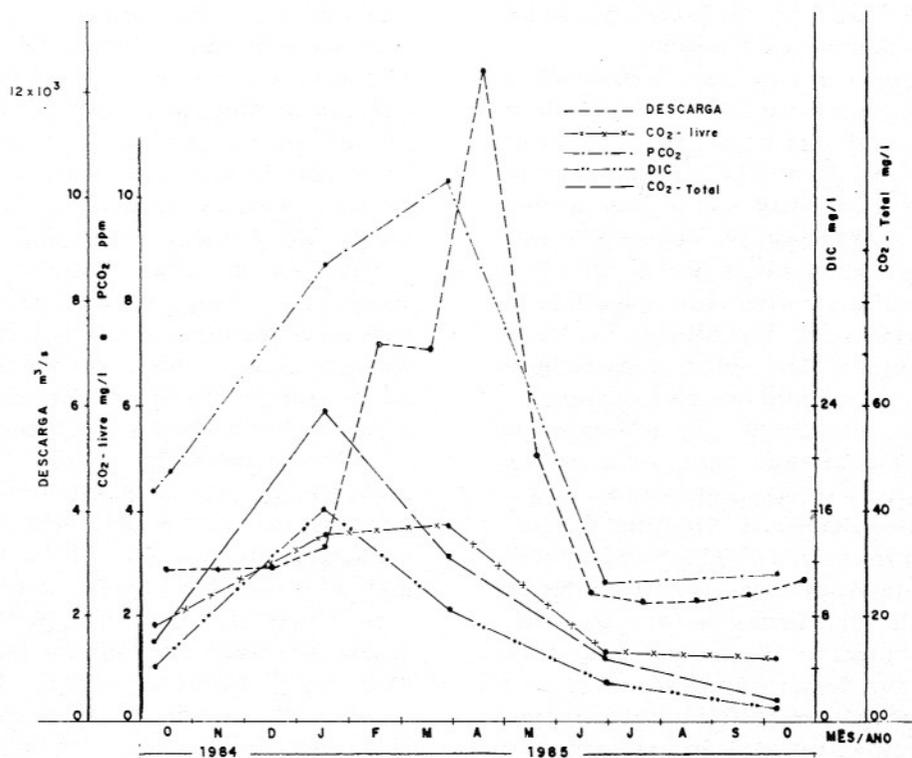


Figura 3 - Representação gráfica dos valores obtidos para o CO_2 -livre, PCO_2 , carbono inorgânico dissolvido (DIC) e dióxido de carbono total (CO_2 -T), em relação à descarga (m^3/s). Os valores correspondentes aos meses de janeiro e março representam as médias diurnas.

cionada com a utilização desta substância pelos organismos fotossintéticos e com as condições meteorológicas da região. As variações de temperatura, embora pequenas, influenciam diretamente a pressão parcial do CO₂ que, por sua vez, relaciona-se positivamente com a quantidade de CO₂-livre na água.

A carga anual calculada para o carbono inorgânico dissolvido (DIC) transportada pelo rio São Francisco e transferida ao seu estuário, totalizou cerca de $0,715 \times 10^6$ t (Tabela 3). No rio Paraná, Depetris & Lenardon (1983) calcularam, para este índice no período de 1981/1982, o valor de $3,02 \times 10^6$ t ($\bar{X} = 1,51 \times 10^6$ t/a), enquanto que no rio Niger o mesmo índice foi avaliado em um total de $2,24 \times 10^6$ t, relativo ao ano hidrológico de 1981/1982 (Martins, 1983). Através da análise comparativa destes dados, verifica-se que, em termos anuais, o rio São Francisco transfere uma fração relativamente menor. Entretanto, quando se consideram as diferenças nos volumes de descargas concernentes a cada um destes rios, observa-se que o valor médio anual transportado pelo São Francisco (8,3 mg/l) é superior ao do rio Paraná (6,3 mg/l) e ao do rio Niger (7,45 mg/l). No rio Orange, Hart (1985) calculou um valor médio anual de 7,62 mg/l, próximo, portanto, ao detectado durante este estudo.

Como mencionado anteriormente, o carbono inorgânico dissolvido (DIC) teve sua concentração máxima na fase inicial da elevação da descarga (Fig. 3). O poder de dissolução e transporte das várias formas de carbono inorgânico no continente está condicionado principalmente aos tipos de rochas sob as quais a bacia hidrográfica se encaixa; à oxidação anaeróbica dos compostos orgânicos dos solos constituintes desta bacia e à quantidade de CO₂ suprido da atmosfera, de forma que o tempo de contato rocha-solo/água depende do maior ou menor volume de água que passa ou que é retido nestes materiais. Durante a época de intensa pluviosidade, uma certa quantidade de água é escoada superficialmente e/ou lixiviada através dos solos com maior porosidade, enquanto outra parte pode ficar contida na zona de aeração destes solos. As águas de drenagem superficial e de infiltração, enriquecidas em substâncias orgânicas e inorgânicas, são levadas ao canal principal do rio através de seus tributários. Como o rio São Francisco é seccionado por várias barragens, os materiais por ele transporta-

dos ficam sujeitos a uma maior residência nestas, onde são conseqüentemente submetidos a vários processos físico-químicos típicos das condições lânticas. No caso específico do carbono inorgânico, deve-se admitir que nos reservatórios, estes materiais, dependendo das condições de temperatura e pH, precipitem parcialmente nas áreas de menor profundidade, porém, nas áreas mais profundas estes materiais continuarão em solução com CO₂-livre ou bicarbonatos, ou mesmo como carbonatos.

Durante o período de seca, a água retida nos solos sob o efeito de intensa evaporação concentra uma certa quantidade de sais na superfície, o mesmo acontecendo nas zonas superficiais dos lagos, onde em conseqüência deste fenômeno, ocorre uma maior concentração de sais dissolvidos.

Tendo em conta a ocorrência da sazonalidade anual, pode-se inferir, que nos períodos iniciais de chuva, o leito principal da bacia passará a transportar quantidades relativamente maiores de carbono inorgânico provenientes da dissolução dos sais concentrados nas zonas superficiais dos solos e dos lagos e/ou precipitados às suas margens, induzindo, portanto, a que estes sais sejam redissolvidos e alcancem o seu teor máximo na fase inicial da elevação do fluxo do rio, diminuindo a seguir para níveis bastante baixos, visto que o tempo de formação do carbono inorgânico via bioquímica é superior em relação às outras formas deste elemento. A partir deste ponto os teores do DIC passariam a ser mais ou menos constantes, decaindo, mais tarde, em função da diluição produzida pelo grande volume de descarga. Durante a fase seguinte, no verão, o canal principal da bacia passará a manter um nível mais ou menos constante de carbono inorgânico, através da atividade biológica "in situ" e pelas águas subterrâneas que o alimentam.

A concentração média referente ao carbono orgânico dissolvido (DOC), determinada no trecho estudado do rio São Francisco (8,58 mg/l) (Tabela 2), é bem mais elevada que a média determinada para o rio Niger (3,0 mg/l) e superior à normalmente detectada nos maiores rios do mundo (5,0 mg/l) (Martins, 1983). Porém, este valor está inserido na faixa atribuída aos rios tropicais que, segundo Meybeck (1982) se situa entre 2,0 e 15,0 mg/l e aos temperados não poluídos que é de 2,0 a 10,0 mg/l, e muito próximo do conteúdo médio obtido no rio Zaire por Cadée (1982)

8,45 mg/l. No rio Amazonas, o valor mais elevado relativo a este parâmetro foi 9,9 mg/l (Richey, 1982). Alguns rios de regiões áridas, como o Brazos (EUA) contêm uma concentração de 3,3 mg/l (Malcolm & Durum, 1976).

A análise dos dados referentes a este estudo (Tabela 2) sugere que o DOC nele determinado, deve, em grande parte, ter sua origem alóctone, visto que sua concentração é continuamente crescente durante o período de alta descarga (Fig. 4).

No rio Amazonas, Richey (1985) detectou concentrações mais elevadas em DOC no período de alto fluxo. Esta mesma situação foi observada por Martins (1983) no rio Niger (estação Locoja). Esta condição é discordante daquela para a qual se obteve o maior nível deste elemento no rio São Francisco (baixa vazão). Contudo, o clima quente e úmido predominante na bacia do rio Amazonas com 1500 a 3000 mm de chuvas por ano, bem como a elevada densidade de vegetação contribui para o desenvolvimento de solos espessos e ricos em matéria orgânica, a qual é lixiviada para o canal principal da bacia durante as fases de inundações. No rio Niger, Martins (1983) observou que, embora limitada à reserva de matéria orgânica nas áreas de savanas, a principal fonte de DOC nas águas deste rio é terrestre (alóctone), sendo a matéria orgânica lixiviada do perfil do solo durante o período de intensa erosão, cuja concentração declina fortemente após as inundações.

Na área situada a montante da estação observada, o rio São Francisco atravessa uma extensa zona de caatinga onde predominam solos férteis. Desse modo, pode-se deduzir que, além de outras fontes possíveis, boa parte do conteúdo orgânico em trânsito tenha sua origem a partir desses materiais, embora a ação prolongada das chuvas tenham contribuído para a diluição do mesmo, diminuindo sua concentração nesta fase.

O fato do valor máximo do DOC ter sido alcançado no período de baixa vazão do rio pode estar relacionado ainda com as seguintes hipóteses:

- a intensa decomposição da matéria orgânica particulada ressuspensa e levada para o canal da bacia;
- a intensa evaporação e conseqüente concentração da matéria orgânica dissolvida;

a relativa atividade biológica que usualmente se segue ao período de alta descarga, da qual resultaria o aumento de produtos intracelulares e de metabolitos solúveis.

A relação positiva entre os pigmentos amarelos e o carbono orgânico dissolvido (DOC) no espaço de tempo correspondente à elevação do fluxo do rio (Fig. 4) demonstra a influência da matéria orgânica terrestre no nível do DOC em trânsito, no baixo curso do rio, uma vez que estas substâncias representam uma fração da matéria orgânica continental, da qual o carbono orgânico é o seu índice referencial. Por outro lado, a tendência de comportamento inverso destes materiais na fase de estabilização da descarga vem sugerir a existência de contribuição biológica "in situ" para o DOC.

Durante o período estudado, foi calculado que cerca de $0,822 \times 10^6$ t de DOC foi transferido ao estuário do rio São Francisco (Tabela 3). Este valor parece relativamente inferior quando comparado ao rio Paraná ($3,18 \times 10^6$ t de 1981 a 1982, estação Santa Fé) e ao rio Amazonas cujo valor correspondeu a $18,6 \times 10^6$ t ao ano de 1982/1983 (estação Óbidos) (Richey, 1985). No entanto, quando se consideram os volumes de descarga destes rios, observa-se que os teores médios anuais das concentrações deste elemento corresponderam a 2,9 mg/l e 6,72 mg/l respectivamente para os rios Amazonas e Paraná, evidenciando que a capacidade de transporte do DOC pelo rio São Francisco (8,58 mg/l) é bem mais relevante.

Com relação a alguns rios do continente africano como o Niger (3,0 mg/l) (Martins, 1983), o Orange (0,025 mg/l) (Hart, 1985) e o Gambia (0,0023 mg/l) (Kempe, 1985), o rio São Francisco apresenta valores anuais do nível de DOC bastante superiores.

O DOC, representando um índice da matéria orgânica dissolvida, constitui, no trecho observado, cerca de 53% do total de carbono dissolvido (DOC + DIC), que corresponde a $1,54 \times 10^6$ t/a (TOC).

Nos rios, a quantidade de substâncias dissolvidas em trânsito é, entre outros parâmetros, função direta da pluviosidade que se reflete no aumento imediato da vazão e conseqüente inundação das regiões marginais com declives suaves. Assim, quanto maior a intensidade de chuvas na bacia de

drenagem, maior a concentração de substâncias dissolvidas que entram no leito principal através dos vários tributários, das águas de infiltração e da lavagem superficial dos solos, especialmente daqueles distribuídos ao longo de suas margens.

As transgressões fluviais conseqüentes do aumento de vazão são predestinadas a incorporarem, das margens inundadas, um excedente de matéria orgânica, quer particulada, quer dissolvida, e que passa a transportar tão logo a onda de cheia entre em sua fase de regressão, situação esta posta em evidência na Figura 4 através dos índices de carbono e nitrogênio. Além disso, é importante ressaltar que na bacia de drenagem do rio São Francisco, a região desde suas nascentes, em Minas Gerais, até Piratinga, no Estado da Bahia, é rica em carbonatos pertencentes ao Grupo Bambuí e seus correlatos. Sabe-se que os solos de áreas carbonatadas contêm um elevado teor em matéria orgânica, principalmente os derivados de litologias escuras, o que é o caso. Desse modo, a influência da matéria orgânica dissolvida originada dos solos carbonáticos, após passar pelos vários processos próprios do ambiente lacustre, vem se refletir no local estudado depois do pico de descarga.

No que diz respeito ao nitrogênio, verifica-se que a fase inorgânica dissolvida (DIN) representa o elemento dominante de vários compostos oxidados e reduzidos. Dentre os radicais medidos, o nitrato destaca-se como sendo a forma predominante do nitrogênio combinado no ambiente fluvial, variando na faixa de 0,00 a 3.200 $\mu\text{g/l}$ (Tabela 2). Esta situação é semelhante à detectada no rio Amazonas, onde o nitrato também representa os valores mais expressivos dentre as diferentes formas inorgânicas de nitrogênio (Richey, 1985). Estes resultados são compatíveis com a afirmação de que nos grandes rios a concentração do íon nitrato é muito maior do que a do íon amônia (Benekom & Salomons, 1981), cujo fato é compreensível, uma vez que a turbulência natural dos rios permite uma maior circulação do oxigênio e, conseqüentemente, a amônia oxida-se rapidamente em nitrito e este em nitrato, que é a forma mais estável.

Segundo Gibbs (1972), o teor médio em nitrato nos rios do mundo é 0,84 mg/l, enquanto que nos rios da América do Sul este valor fica um pouco aquém com 0,3 mg/l. A concentração média determinada, no espaço de tempo observado para o rio São Francisco, foi de 0,75 mg/l (Tabela 2),

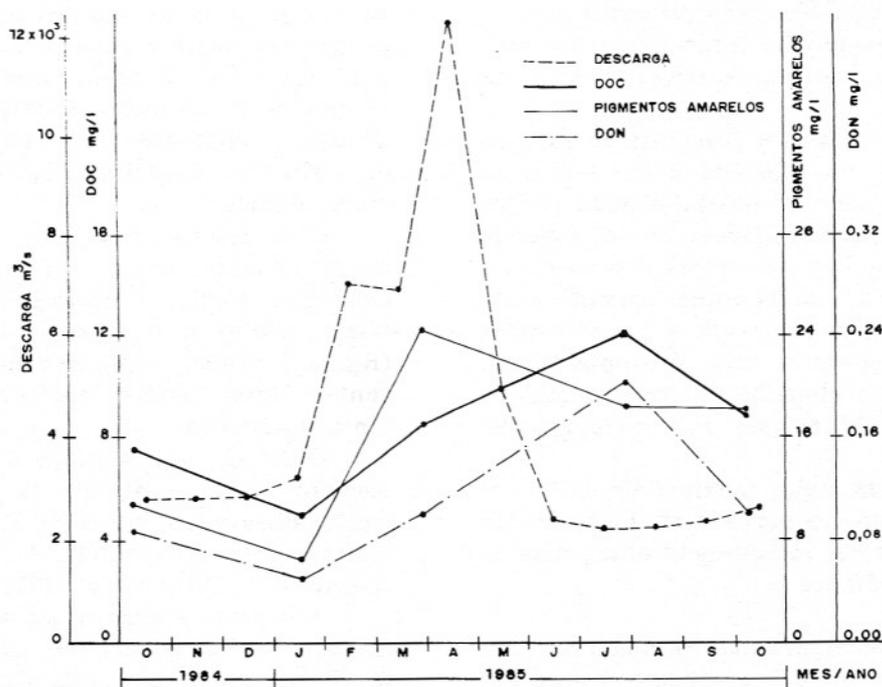


Figura 4 - Variação periódica do carbono orgânico dissolvido (DOC) e sua fração fenólica-pigmentos amarelos, e do nitrogênio orgânico dissolvido (DON) em relação à descarga. Os pontos referentes aos meses de janeiro e março representam valores médios.

próxima, portanto, da relativa aos maiores rios do mundo e mais elevada que a referida por Gibbs (1972) para os rios sulamericanos. Esta condição deve estar relacionada com a proximidade da barragem de Paulo Afonso a 244 km a montante da estação monitorada, naturalmente favorável à reciclagem completa da matéria orgânica devido à condição lântica nela predominante.

Verifica-se que, com exceção do íon amônia, para o qual não se obteve dados no mês de março (Fig. 5), todas as formas nitrogenadas foram drasticamente reduzidas no período da elevação da descarga, sugerindo, assim, que a contribuição do nitrogênio lixiviado do solo é pequena. Deverá ser considerada também a possibilidade destes íons terem sido acumulados nos sedimentos que constituem as planícies de inundação existentes ao longo da bacia, onde e quando são prontamente bombeados e utilizados pelas plantas carentes destes radicais. Desse modo, quando as águas retornaram ao leito do rio, transportavam quantidades mínimas destes materiais. Para a condição descrita, deve ser levado em conta, ainda, o efeito de diluição conseqüente das precipitações pluviométricas e a influência das várias barragens existentes, onde parte destes íons podem ser consumi-

dos pelos vegetais nela contidos.

O notável crescimento dos íons NO_2^- e NO_3^- no período de descida das águas (Fig. 5), sugere que a presença do nitrogênio em trânsito pode ser em parte decorrente da atividade biológica "in situ", embora os baixos valores reflitam que essa ação é pequena, o que parece caracterizar o universo das observações efetuadas.

O nitrogênio orgânico dissolvido (DON) contribuiu, no período estudado, com cerca de $10,8 \times 10^3$ t (Tabela 3) para o estuário do rio São Francisco enquanto que o nitrogênio inorgânico assume, no mesmo espaço de tempo, aproximadamente seis vezes o valor da carga orgânica ($\text{DIN} = 69,6 \times 10^3$ t/a).

O rio Orange (África do Sul) transportou em 1982 uma carga equivalente a $1,7 \times 10^3$ t ($0,150$ mg/l) de nitrogênio orgânico dissolvido (Kempe, 1985). Já o rio Paraguauçu (NE do Brasil) concorreu com $0,1 \times 10^3$ t ($0,0113$ mg/l) no ano de 1981/1982 para a Baía de Todos os Santos. Comparando-se estes resultados com o obtido para o rio São Francisco ($0,113$ mg/l), observa-se a superioridade deste em relação ao Paraguauçu e, em relação ao rio Orange, verifica-se que, em termos médios anuais, os valores em DON são aproximadamente

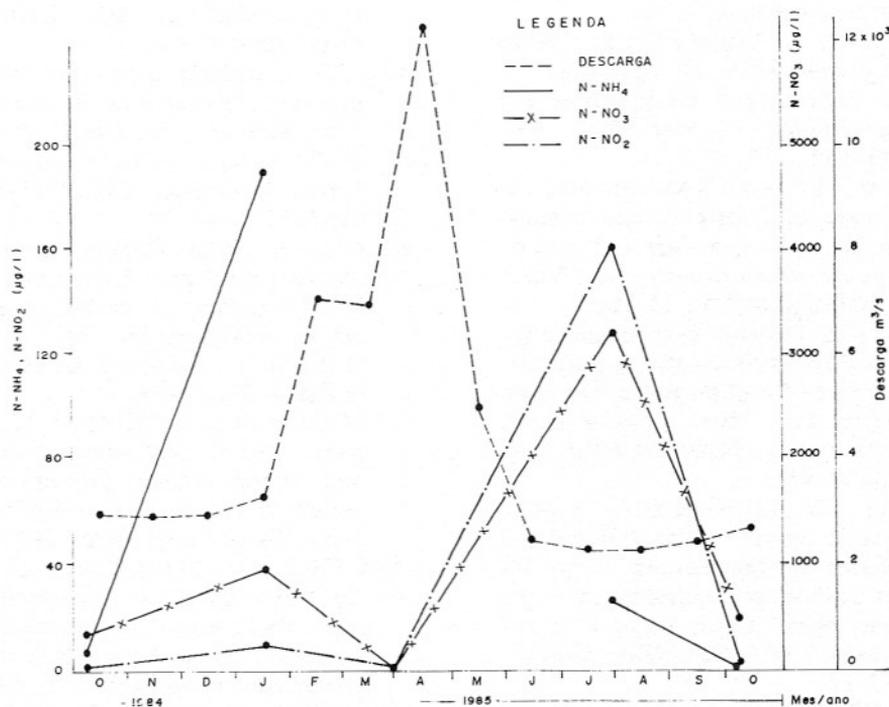


Figura 5 - Representação gráfica dos valores referentes às formas nitrogenadas, amônia (NH₄), nitritos (NO₂) e nitratos (NO₃) em relação à descarga do rio. Os pontos referentes aos meses de janeiro e março apresentam valores médios.

semelhantes.

A contribuição total do sulfato em trânsito, na estação observada, para o estuário do rio São Francisco foi calculada em torno de $0,46 \times 10^6$ t (Tabela 3).

CONCLUSÕES

Pela relação entre o CO_2 e P-CO_2 com a descarga, pode-se admitir que o dióxido de carbono é em grande parte suprido da atmosfera e da reserva terrestre, derivado principalmente dos materiais orgânicos existentes nos solos da bacia hidrográfica.

Os dados relativos ao DIC sugerem uma contribuição da atividade biológica, bem como a redissolução dos sais precipitados no estágio de intensa evaporação, especialmente na zona do semi-árido.

Com relação ao DOC, os dados indi-

cam uma significativa contribuição da matéria húmica terrestre, especialmente no estágio de elevação da descarga. Entretanto, na fase de estabilização da descarga, verifica-se além de outros, os efeitos de uma possível contribuição biológica autóctone.

No que diz respeito ao nitrogênio, a fase inorgânica, representa o elemento dominante, destacando-se o nitrato como sendo a forma mais expressiva.

Em relação a outros rios do Brasil e do mundo, o rio São Francisco mostrou níveis de carbono bastante expressivos ($0,822 \times 10^6$ t - DOC, $0,715 \times 10^6$ t - DIC). No entanto, é importante ressaltar que o volume de descarga do rio, bem como as condições geo-ambientais, são fatores decisivos no controle dos elementos em trânsito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1980) Standard methods for the examination of water and wastewater. 15th Washington, AWWA-WPCF, 1193p.
- ARMSTRONG, F.A. & BOALCH, G.T. (1961) Ultraviolet absorption of sea water. *Nature*, London, **192**(4805): 858-859.
- ARMSTRONG, F.A. & TIBBITTS, S. (1968) Photochemical combustion of organic matter in sea water, for nitrogen, phosphorous and carbon determination. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, **48**: 143-152.
- BENEFONTO, Van A.J. & SALOMONS, S. (1981) Pathways of nutrients and organic matter from land to ocean through rivers. In: *River input to ocean system*. New York, UN, UNEP, IOC and SCOR, 18-30p.
- CADÉE, G.C. (1982) Organic carbon and phytoplankton in Zaire river, estuary and plume. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **52**: 429-431.
- DEPETRIS, P.J. & LENARDON, A.M.L. (1983) A second report on particulated and dissolved phases in the Paraná river. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **55**: 167-181.
- GIBBS, R.J. (1972) Water chemistry of the Amazon river. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**: 1061-1066.
- GOLTERMAN, H.L. (1970) *Methods for chemical analysis of fresh waters*. 2 ed., Oxford, Blackwell Scientific Publications, 166p.
- HART, R.C. (1985) Aspects of the hydrobiogeochemistry of the upper Orange river. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **58**: 435-442.
- KEMPE, S. (1982) Long-term records of CO_2 pressure fluctuations in fresh waters. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **52**: 91-332.
- KEMPE, S. (1985) Compilation of carbon and nutrient discharge from major world rivers. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **58**: 20-23.
- MALCOLM, R.L. & DURUM, W.H. (1976) Organic carbon and nitrogen concentrations and annual organic carbon load of six selected rivers in the United States. *Geol. Surv. Water Supply Pap.*, 1817-F, 21p.
- MARTINS, O. (1983) Transport of carbon in the Niger river. In: *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, **55**: 435-449.
- MEYBECK, M. (1982) Carbon, nitrogen and phosphorous transport by world rivers. *Am. J. Sci.*, **282**: 401-450.
- PAREDES, J.F., ROCHA, N.L., PAÍM, A.J., DÓRIA, E.M. (1983) São Francisco river:

- hydrobiological studies in the dammed lake of Sobradinho, Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, 55: 193-202.
- RICHEY, J.E. (1980) Organic carbon: oxidation and transport by the Amazon river. *Science*, 207: 1348-1351.
- RICHEY, J.E. (1982) The Amazon systems: a biochemical model. In: Transport of carbon and minerals in major world rivers. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, 52: 365-378.
- RICHEY, J.E. (1985) Biochemistry of the Amazon river: an update. In: Transport of carbon and minerals in major world rivers. Mitt. Geol.-Paläont. Inst., Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband, 58: 245-257.
- RILEY, J.P. & SKIRROW, C. (1975) Chemical oceanography. Ed. 19, Academic Press, London.
- WILLIAMS, J. (1973) Oceanographic instrumentation. Naval Institute Press.