

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Fe, Mn, Cu e Zn) EM
LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE
JANEIRO, BRASIL

JORGE MARCOS PENICHE BARBOSA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO – 2022

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Fe, Mn, Cu e Zn) EM
LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE
JANEIRO, BRASIL

JORGE MARCOS PENICHE BARBOSA

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutor em Produção Vegetal.”

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO – 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

B238

Barbosa, Jorge Marcos Peniche.

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Fe, Mn, Cu e Zn) EM LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE JANEIRO, BRASIL / Jorge Marcos Peniche Barbosa. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2022.

123 f.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2022.

Orientador: Gabriel Ramatis Pugliese Andrade.

1. anóxica. 2. piritização. 3. pirita. 4. sedimento. 5. sulfato-redução. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Fe, Mn, Cu e Zn) EM
LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE
JANEIRO, BRASIL

JORGE MARCOS PENICHE BARBOSA

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutor em Produção Vegetal.”

Aprovado em 27 de maio de 2022

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Diego Barcelos (PhD., Soil Science) – Unifesp

Prof. Dr. Marcos S. M. de Barros Salomão (DSc., Ciências) – UENF

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira (DSc., Agronomia) – USP

Prof. Dr. Gabriel Ramatis P. Andrade (DSc. Ciências) – UENF
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual do Norte Fluminense e ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, pela oportunidade de realização deste curso;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), por ter me concedido a bolsa de estudos e pela oportunidade e suporte para alcançar o tão sonhado diploma de doutor em produção vegetal;

Ao orientador Gabriel Andrade que, mesmo atarefado, sempre se mostrou disponível, dividindo conhecimentos e dando todo o suporte e direcionamento necessários ao longo destes anos. A ele uma enorme admiração pelo seu profissionalismo, sem deixar de esquecer a parte humana do processo;

Ao professor Dr. Tiago Osório Ferreira da ESALQ-USP e ao professor Dr. Antonio Carlos de Azevedo da UENF, pelo apoio nas análises laboratoriais;

À técnica de laboratório, Dra. Marina Colzato, pelas análises de ICP-OES;

Ao técnico de laboratório Ederaldo e ao professor Claudio;

Aos meus amigos de laboratório Stener, Wesley, Quênia e Renata;

Aos meus grandes amigos, Fagner Guedes, Leandro Lima e Argemiro Martins Filho, pelo companheirismo e apoio durante essa jornada;

Aos meus pais Maria de Jesus e Jacó Barbosa, que são meus exemplos de vida, de dignidade, de esperança, caráter e respeito. Muita coisa teria sido impossível sem vocês. Ao meu irmão, Elinaldo Barbosa, por todo apoio incondicional e por sempre acreditar no meu potencial. Aos meus irmãos: Sérgio Barbosa, Paulo

Barbosa, Aldenira Barbosa e sobrinhos, Pedro Barbosa, Luana Barbosa, Mikaelly Barbosa, Felipe Barbosa e minha cunhada Luiza Oliveira, por serem fonte de amor verdadeiro e incondicional e por todo o apoio na minha vida acadêmica. Agradeço a ajuda na escolha dos melhores caminhos e por me proporcionarem a força inspiradora tão necessária para resistir e lutar diante dos obstáculos; A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e pelos bons momentos.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1 – INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Caracterização dos sistemas lagunares.	5
2.2 Redução de sulfato	8
2.3 Geoquímica de metais em ambientes costeiros	13
2.4 Formação de pirita	18
3. TRABALHOS	22
3.1 DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS (Fe e Mn) E FORMAÇÃO DE PIRITA EM LAGOAS ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE JANEIRO, BRASIL	22
RESUMO	22
ABSTRACT	23
INTRODUÇÃO.....	24
MATERIAL E MÉTODOS	25
RESULTADOS	33
DISCUSSÃO.....	50
RESUMO E CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

3.2 GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Cu e Zn) EM LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE JANEIRO, BRASIL	67
RESUMO	67
ABSTRACT	68
INTRODUÇÃO	68
MATERIAL E MÉTODOS	70
RESULTADOS	78
DISCUSSÃO	94
RESUMO E CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

RESUMO

BARBOSA, Jorge Marcos Peniche, Dr., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Maio de 2022. Dinâmica geoquímica de metais-traço (Fe, Mn, Cu e Zn) em lagoas hipersalinas-alcálinas na costa do Rio de Janeiro, Brasil Orientador: Prof. Gabriel Ramatis P. Andrade.

As Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho são sistemas em sedimentação de grande importância, marcados pela precipitação de dolomita através de bactérias sulfato redutoras. Elevados teores de H_2S , associados aos sedimentos têm sido reportados, indicando a existência de processos de sulfato-redução. Esses processos são fortemente influenciados pela condição anóxica, ocasionando alterações na especiação de metais-traço. O objetivo desta pesquisa foi estudar a dinâmica geoquímica de metais (Fe, Mn, Cu e Zn), associados à fração reativa e pirítica nos sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, no estado do Rio de Janeiro, Brasil. A coleta de sedimentos foi realizada nos anos de 2019 e 2021. Na Lagoa Vermelha (LV), a coleta foi realizada em quatro pontos e diferentes profundidades. Na Lagoa Brejo do Espinho (BE) foram coletados três pontos, em diferentes profundidades. O pH e Eh foram medidos no campo e a assembleia mineral estudada por difração de raios-X. Para a extração sequencial foi usada uma para detectar o Fe, Mn, Zn e Cu associados às frações trocável (F1), carbonática (F2), ferrihidrita (F3), lepidocrocita (F4), goethita e hematita (F5) e pirita (F6). O grau de piritização do Fe (DOP %) e dos demais metais (M-DTMP %) foi determinado. Os valores de Eh nas duas lagoas, em diferentes épocas de coleta (-134 mV a +189 mV), indicaram condições redutoras e o pH condições de alcalinidade em todos os pontos (pH > 8). Em ambos os períodos, houve o predomínio de Fe associados às frações F3 e F4 na Lagoa Vermelha, sendo observada transferência de Fe para as camadas mais profundas, incorporado na fração pirítica. O Mn é predominante nas frações F1 e F2. O Mn-DTMP foi baixo (< 1,7 %) nas duas lagoas no ano de 2019. No entanto, no ano de 2021, o Mn-DTMP na Lagoa Vermelha aumentou (>10%). O DOP foi alto nas duas lagoas nos

dois anos de coleta, principalmente nas camadas mais profundas, com valores acima de 50 % nas duas lagoas. O Cu e Zn associado à F6 foi baixo em todos os pontos nas duas lagoas e, conseqüentemente, o Cu-DTMP (< 22,9%) e Zn-DTMP (16,5 %) no ano de 2019. O Mn pode ter sido adsorvido ao carbonato de cálcio ou formado carbonatos de manganês, pois os dados de DRX indicam elevadas quantidades de carbonatos. O baixo Cu-DTMP e Zn-DTMP pode estar relacionado à adsorção desses metais a óxi-hidróxidos de Fe e Mn, no ano de 2019, sendo pouco incorporado à fração F6. E o aumento no Zn-DTMP, no ano de 2021, pode estar relacionado à coprecipitação desse elemento com pirita. Apesar da dominância do processo de sulfato-redução no ambiente e formação da pirita, os resultados mostram que o Fe, Cu e Zn podem se associar aos outros componentes mais instáveis da fase sólida (óxidos de Fe de baixa cristalinidade) e, para o Mn, há associação com os carbonatos, que dominam a fase sólida dos sedimentos.

Palavras chaves: anóxica; piritização, pirita; sedimento; sulfato-redução.

ABSTRACT

BARBOSA, Jorge Marcos Peniche, Dr., State University of the North Fluminense Darcy Ribeiro, Maio de 2022. Geochemical dynamics of trace metals (Fe, Mn, Cu and Zn) in hypersaline-alkaline lagoons off the coast of Rio de Janeiro, Brasil Advisor: Prof. Gabriel Ramatis P. Andrade

The Vermelha and Brejo do Espinho Lakes are sedimentation systems of great importance, where dolomite precipitation occurs driven by sulfate-reducing bacteria. High levels of H₂S, associated with sediments, have been reported, indicating the existence of sulfate-reduction processes. These processes are strongly influenced by anoxic conditions, causing changes in the speciation of trace metals. The objective of this research was to study the geochemical dynamics of metals (Fe, Mn, Cu and Zn), associated with the reactive and pyritic fraction in the sediments of Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho, in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Sediment collection was carried out in 2019 and 2021. In Lagoa Vermelha (LV), the sampling was carried out at four points and at different depths. In Lagoa Brejo do Espinho (BE) three points and different depths were considered. The pH and Eh were measured in the field. X-ray-diffractometry (XRD) was used to study the mineral assemblage. A sequential extraction procedure was used to associate the Fe, Mn, Zn and Cu to the exchangeable fraction (F1), carbonate (F2), ferrihydrite (F3), lepidocrocite (F4), goethite and hematite (F5) and pyrite (F6). The degree of pyritization of Fe (DOP %) was determined, as well as the degree of other metals pyritization (M-DTMP %). The Eh values in the two lakes, at different collection times (-134 mV to +189 mV), indicated reducing conditions, and the pH showed alkaline conditions at all points (pH > 8). In both periods, there was a predominance of Fe associated with the F3 and F4 fractions in Lagoa Vermelha, with Fe transfer to the deeper layers and incorporation into the pyrite fraction. Mn prevails in the F1 and F2 fractions. Mn-DTMP was low (< 1.7%) in both lagoons in the year 2019. However, in the year 2021, Mn-DTMP in Lagoa Vermelha increased (>10%). The DOP was high in both lakes in the two years of collection, mainly in the deeper layers, with values above 50%. Cu and Zn

associated with F6 were low at all points in the two lagoons and, consequently, Cu-DTMP (< 22.9%) and Zn-DTMP (16.5%), in the year 2019. Mn may have been adsorbed onto carbonates or formed manganese carbonates, since the XRD data showed contents of carbonates. The low Cu-DTMP and Zn-DTMP may be related to the adsorption of these metals to Fe and Mn oxyhydroxides, in the year 2019, with incorporation into the F6 fraction. The increase in Zn-DTMP, in the year 2021, may be related to the coprecipitation of this element with pyrite. Despite the dominance of the sulfate-reduction process in the environment and the formation of pyrite, the results show that Fe, Cu and Zn can associate with other more unstable components of the solid phase (low crystallinity Fe oxides), and, for Mn, with carbonates, which dominate the solid phase of the sediments.

Keywords: anoxic; pyritization; pyrite; sediment; sulfate-reduction.

1 – INTRODUÇÃO

A Lagoa Vermelha e Lagoa Brejo do Espinho, localizadas na costa do estado do Rio de Janeiro, são sistemas em sedimentação de grande importância no cenário nacional e internacional devido à vasta ocorrência de estruturas microbianas e estudos voltados à precipitação de dolomita através de bactérias sulfato redutoras (Moreira et al., 2004; Vasconcelos et al., 2006; Sanches-Ramon et al., 2009; Bahniuk et al., 2015; Sampaio et al., 2015). A geoquímica desses ecossistemas é dominada pela salinidade muito alta, acompanhada por um aumento considerável nos valores de pH (8,5 e 9,5), resultando em um ambiente alcalino-salino (Van Lith et al., 2002; Silva et al., 2007), conferindo atributos geoquímicos e mineralógicos notavelmente distintos (Laslandes, 2007; Sanches-Ramon et al., 2009).

Esses sistemas lagunares representam sumidouros sedimentares importantes para metais-traço no ambiente aquático. A composição química dos sedimentos dessas lagoas fornece indicações úteis dos processos metabólicos e deposicionais ocorridos no passado (Panda et al., 2010), gerando informações sobre poluição e condições ambientais pretéritas, como o estado de anoxia do meio. Os sedimentos das lagoas são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só à sua capacidade em acumular elementos-traço, mas também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação (Poletto e Merten, 2008), devido à sensibilidade às alterações nas condições ambientais e

físico-químicas (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (Loureiro et al., 2012).

O potencial de oxirredução (Eh) nestes ambientes, geralmente, oscila em uma faixa de valores baixos, devido à redução nos teores de O₂ dissolvido no meio e aos processos de redução microbiano (envolvendo Fe, S, Mn, Cu e Zn) (Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004; Vasconcelos et al., 2006). Esses processos já foram constatados em sistemas costeiros anóxicos, onde é observada a redução de óxidos de Fe³⁺ a Fe²⁺ solúvel e de Mn⁴⁺, Mn³⁺ a Mn²⁺, solúvel (Ferreira et al., 2007; Huerta-Diaz et al., 2011; Otero et al., 2014), assim como a redução de SO₄²⁺ às formas solúveis de S e aos sulfetos metastáveis precipitados na fase sólida, como pirita (FeS₂), greigita (Fe₃S₄) e mackinawita (Fe₉S₈) (Morse e Luther, 1999; Otero et al., 2009; Ferreira et al., 2012), pois a redução de sulfato bacteriano é uma via metabólica associada aos minerais Fe-S como produtos finais (Mackin e Swider, 1989; Rickard e Morse, 2005).

Pesquisas mostram que metais-traço (Cu e Zn) também são afetados em ambientes anóxico sulfídricos, podendo formar ZnS e CuS (Tessier et al., 1979; Huerta-Diaz e Morse, 1992; Fortin et al., 1993; Hamdoun et al., 2015; Tong et al., 2020). A acumulação de elementos-traço nos sedimentos costeiros e marinhos está direta ou indiretamente controlada por associações desses elementos com fases inorgânicas sedimentares, como compostos de enxofre (S), ferro (Fe), manganês (Mn), e com a matéria orgânica (MO) (Cooper e Morse, 1998; McKay et al., 2007; Borch et al., 2010).

Os sulfetos são bons indicadores de condições anóxicas em ambientes marinhos (Van Lith., et al., 2003; Otero e Macias 2003; Huerta-Diaz et al., 2011). Sua presença é essencial para a formação de pirita que, segundo Neumann et al. (2005), é o sulfeto mineral autigênico mais comumente encontrado em sedimentos marinhos e lagunares. Sua formação é consequência da redução de SO₄²⁻ em sedimentos anóxicos de bacias com baixa circulação de água, gerando condições propícias tanto para a formação de pirita (FeS₂) como outros sulfetos de ferro (Huerta-diaz e Morse, 1992; Morse e Luther, 1999; Gao et al., 2009; Moreira et al., 2017).

A pirita se forma na presença de minerais de ferro e sulfeto (HS⁻) que, por sua vez, é resultado da redução de sulfato intersticial dissolvido por bactérias,

utilizando matéria orgânica sedimentar como agente redutor e fonte de energia (Ferreira et al., 2007; Otero et al., 2009; Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014; Bura-Nakić et al., 2020). O produto dessa reação não é, de fato, a pirita, mas uma série de sulfetos de ferro (II) metaestáveis que, durante a diagênese, se transformam em pirita (Wehrmann et al., 2014; Yang et al., 2018; Hermans et al., 2019).

Estudos simulando condições das Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, constataram o aumento de H_2S , indicando a redução de sulfato por microrganismos (Vasconcelos e Mackenzie, 1997; Van Lith et al., 2003). Geralmente, a análise de sedimentos em ambientes costeiros (manguezais e lagoas) confirma que o processo de oxidação e redução de sulfato ocorre predominantemente nas camadas mais profundas, ocasionando baixos valores de Eh no meio, podendo ocasionar alterações na especiação de metais (como Fe, Mn, Cu e Zn) e causando mudanças geoquímicas nos sedimentos (Huerta-Diaz et al., 2011; Otero et al., 2014; Wehrmann et al., 2014; Bura-Nakić et al., 2020). Neste sentido, podem ser encontradas condições óxicas (Eh > 350 mV, presença de oxigênio), subóxicas (Eh ~ 100-350 mV, redução de oxidróxidos de Fe e Mn) e anóxicas (Eh < 100 mV, redução do sulfato), o que permite o estudo detalhado da dinâmica geoquímica de elementos e substâncias cujo comportamento pode ser afetado por mudanças nas condições redox do solo ou sedimentos (Otero e Macias, 2001; Matos et al., 2010; Otero et al., 2014; Bini et al., 2016).

Para avaliar o papel dos sedimentos na retenção ou disponibilização de metais para o meio aquoso, são adotados procedimentos de extrações seletivas usando reagentes específicos, a fim de melhor compreender os potenciais de disponibilidade desses elementos, pois os metais presentes no sedimento podem estar sob diferentes formas químicas, denominadas fases geoquímicas, devido às condições ambientais da fase sólida e da coluna d'água.

A extração sequencial, conhecida como fracionamento químico, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), se baseia no uso racional de uma série de reagentes seletivos escolhidos para solubilizar sucessivamente as diferentes frações químicas e mineralógicas do solo/sedimento, simulando as alterações nas condições ambientais do sedimento do corpo hídrico (Tessier et al., 1979; Huerta-Díaz e Morse, 1990; Fortin et al., 1993; Hass e Fine, 2010), podendo-se identificar os metais relacionados às

diferentes formas: solúvel, trocável, carbonática, ligado à matéria orgânica, ligado aos óxidos/hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos, sulfatos (ou outros minerais secundários), ou ligado aos silicatos (Tessier et al., 1979; Fortin et al., 1993; Sobrinho et al., 2009; Devesa-rey et al., 2010).

Entre os métodos de extrações sequenciais descritos na literatura, destacam-se os utilizados para estimar o grau de incorporação de metais na pirita, que foram inicialmente utilizados para o ferro (*degree of pyritization*, DOP) e, posteriormente, estendidos para elementos-traço (*degree of trace metal pyritization*, DTMP) (Tessier et al., 1979; Berner, 1984; Huerta-Díaz e Morse, 1990; Fortin et al., 1993). Este método pode melhorar, por exemplo, a avaliação da adequação destes elementos como indicadores de processos envolvendo condições paleo-redox e paleoprodutividade (Sternbeck et al., 2000) e a previsão do comportamento de contaminantes metálicos, em função de previsões termodinâmicas e de cinética de reação dos metais com os sulfetos (Morse e Luther, 1999).

A maioria das pesquisas ambientais realizadas nas últimas três décadas nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho se atentou à dinâmica de sulfato-redução e sua influência na formação de carbonatos (Höhn et al., 1986; Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004), à biologia aquática (Debenay, 2001; Sylvestre et al., 2001) e aos aspectos gerais associados à dinâmica oceanográfica (Lessa, 1991; Kjerfve et al., 1996). Os sedimentos das lagoas, entretanto, são pouco conhecidos em relação aos processos geoquímicos associados aos metais presentes no ambiente. Dessa forma, a dinâmica entre as diferentes frações geoquímicas é o alicerce fundamental para o entendimento da mobilidade e consequente biodisponibilidade ao meio ambiente dos diferentes metais, contribuindo para a avaliação ambiental. Portanto, esta pesquisa tem como objetivo estudar o fracionamento geoquímico de elementos maiores (Fe e Mn) e elementos-traço (Cu e Zn), principalmente associados à fração reativa e pirítica, como forma de elucidar os processos que determinam a acumulação destes elementos nos sedimentos de diferentes pontos e profundidades nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, no estado do Rio de Janeiro, Brasil.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização dos sistemas lagunares.

Localizado entre 23° e 22°50' de latitude sul e 42° e 43°10' de longitude oeste, o litoral fluminense se estende por 1.192 km² entre Cabo Frio e Rio de Janeiro. Esta planície costeira de 120 km de comprimento e 10 km de largura é composta por inúmeras lagoas organizadas em dois sistemas. A primeira, interna, é formada por vastas lagoas (ex: Araruama, Saquarema) que se comunicam com o Oceano Atlântico por canais; a segunda, externa, é constituída por pequenas lagoas (por exemplo, Brejo do Espinho e Vermelha) isoladas do sistema interno por uma praia barreira de idade pleistocênica e do Oceano Atlântico por uma praia barreira de idade holocênica (Lasland, 2007; Kjerfve e Knoppers, 1999).

O microclima na região da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho é semiárido em resposta à intermitência de uma ressurgência costeira em Cabo Frio, governada pelo regime de alísios nordestes (Kjerfve e Knoppers, 1999; Laslandes et al., 2004, Laslandes, 2007), com uma pluviosidade anual em torno de 830 mm e uma evaporação média anual ao redor de 1400 mm. Este é um fator importante para o acúmulo de sais nos sedimentos (Yaalon, 1967; Boettinger e Richardson, 2001; Schofield et al., 2001) das duas lagoas (Perri et al., 2008; Bahniuk et al, 2015), podendo criar condições ideais para a concentração de compostos iônicos na água intersticial que resultam na precipitação de haletos, carbonatos, sulfatos e outros sais como fases minerais independentes da matriz

sólida. Esse processo leva às modificações funcionais e estruturais significativas nos sedimentos que, por sua vez, afetam todo o ecossistema lacustre (Vasconcelos e Mckenzie, 1997; Schofield et al., 2001; Van Lith et al., 2003, Bahniuk et al., 2015). Nesses ecossistemas, a concentração de HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- e cátions básicos excedem as de outros elementos e, portanto, o aumento na salinidade é acompanhado por um aumento considerável nos valores de pH (> 8,5) (Van Lith et al., 2003; Warthmann et al., 2005; Silva et al., 2006; Bahniuk et al., 2015), resultando em lagoas hipersalinas-alcálinas, onde os valores de salinidade da água podem atingir valores próximos a 70 ‰ a 100 ‰ no pico da estação seca (contra 33-37 ‰ da água do mar) (Kjerfve e Knoppers, 1999).

A Lagoa Brejo do Espinho localiza-se a cerca de 100 km da cidade do Rio de Janeiro, na Região dos Lagos, entre os municípios de Araruama e Cabo Frio (Fig.2). Ocupa uma suave depressão topográfica entre o primeiro e o segundo cordão arenoso da Restinga da Massambaba, em frente à Lagoa de Araruama (Knoppers et al., 1999; Laslandes, 2007; Silva et al., 2007). A lagoa é um corpo aquático costeiro formado no último período de transgressão, com uma área de 1 km² e profundidade que varia de 1,0 a 1,5 m, podendo apresentar inclusive, períodos de seca completa (Laslandes, 2007; Bahniuk et al., 2015). A ação contínua dos frequentes ventos que sopram na região associada à baixa profundidade faz com que suas águas não apresentem estratificação (Höhn et al., 1986). A lagoa também é considerada, em termos ambientais, similar a paleo depósitos carbonáticos (Fig.1). Isto se deve às condições como baixa razão precipitação/evaporação e abundante presença de precipitação carbonática (Santelli et al., 2006; Bahniuk et al., 2015), onde os principais minerais encontrados são calcita magnesiana, dolomita e aragonita (Anjos et al., 2005; Sanches-Ramon et al., 2009; Bahniuk et al., 2015).

Estudos paleoambientais e paleoclimáticos datam que a Lagoa Brejo do Espinho se formou entre 7.200 e 6.000 anos A.P (antes do presente), mantendo comunicação com o sistema lagunar interno até 4.100 anos A.P, sendo sua sedimentação neste período essencialmente organodetrítica (Laslandes, 2007). Com seu isolamento, entre 4.100 e 3.900 anos A.P, em decorrência de um rebaixamento do nível do mar, a sedimentação mudou para essencialmente carbonática (Tasayco-Ortega, 1996).



Figura 1. Agregado carbonático (A) placa carbonática formada na borda da lagoa Brejo do Espinho (B). Fonte: arquivo pessoal.

A Lagoa Vermelha é uma lagoa hipersalina rasa (< 2 m) localizada a 100 km a leste do Rio de Janeiro (Fig.2) e situada em um ambiente climático semiárido (Vasconcelos et al., 2006; Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004). A superfície do fundo da lagoa é dominada por tapete microbiano gelatinoso, com 2-8 cm de espessura, nas áreas mais rasas. Ela possui aproximadamente 4,5 km de extensão, com largura variando entre 250 a 850 m, e abrange uma área de 1,90 km², com lâmina d'água média de 2,0 m (Vasconcelos et al., 2006).

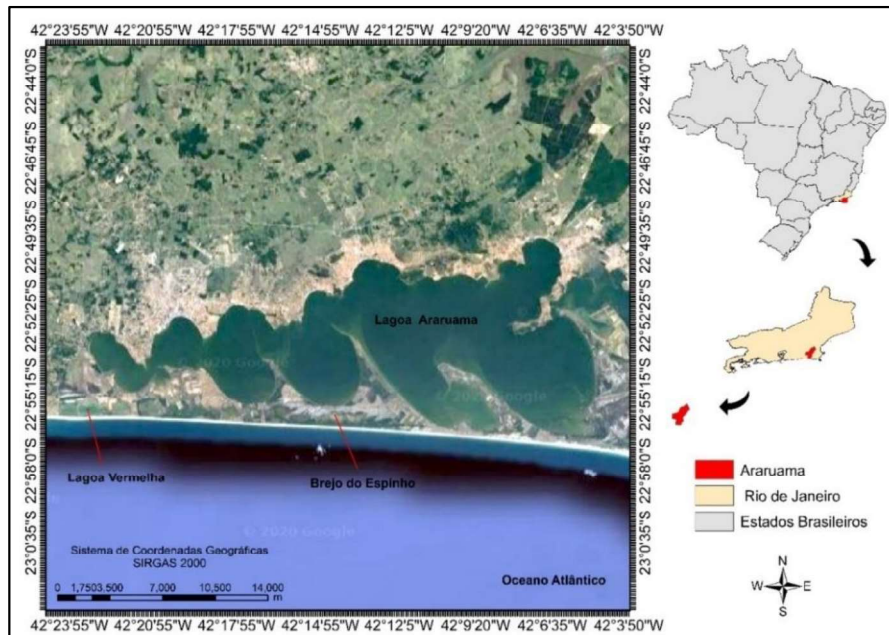


Figura-2. Localização da Lagoa Vermelha e Lagoa Brejo do Espinho no litoral fluminense.

As duas lagoas são sistemas em confinamento, com pouco efeito antrópico. A Lagoa Vermelha recebe a entrada de água do mar através de uma barreira de dunas ao lado do mar e a entrada de água subterrânea através de uma barreira de dunas ao lado de terra (Vasconcelos, 1988). As trocas de água entre o Brejo do Espinho e outros corpos aquáticos adjacentes, incluindo o Oceano Atlântico, ocorrem apenas por percolação em subsuperfície através dos cordões arenosos (Anjos et al., 1999). Estes influxos, somados às chuvas e à evaporação, resultam em um sistema dinâmico de águas mistas com a salinidade oscilando de salobra à hipersalina nas duas lagoas (Van Lith et al., 2002; Höhn et al., 1986; Vasconcelos, 1994).

2.2 Redução de sulfato

Grande parte dos reservatórios de enxofre inerte está em rochas sulfurosas, depósito de elementos sulfurosos e combustíveis fósseis. Alguns minérios de sulfeto podem ser de origem biogênica. O enxofre pode ser adicionado também na biosfera na forma reduzida (H_2S), como resultado da atividade vulcânica e do metabolismo microbiano. Também pode ser encontrado

em diversos estados de oxidação nos compostos orgânicos e inorgânicos (Gibson, 1990; Dworkin et al., 2006). Os microrganismos catalisam a oxidação e redução das diferentes formas de enxofre, estabelecendo deste modo um ciclo (Gibson, 1990; Wehrmann et al., 2014; Bura-Nakić et al., 2020).

Os sedimentos marinhos são o maior sumidouro de enxofre, retendo o sulfato da água do mar e causando a diminuição de sua concentração. Este fato mostra que as transformações sedimentares do enxofre formam quantitativamente a maior parte do ciclo do enxofre (Jørgensen e kasten, 2006). A remoção do sulfato dos oceanos para os sedimentos ocorre através de mecanismos como: (1) redução do sulfato pelas bactérias formando sulfeto de hidrogênio (H_2S), que logo reagem com ferro (Fe) para formar minerais de enxofre, como pirita (FeS_2), (2) incorporação do enxofre à matéria orgânica durante a diagênese, formando enxofre orgânico em um processo denominado sulfurização da matéria orgânica, (3) formação de minerais evaporíticos pela precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4) (Vairavamurthy e Manowitz, 1995; Otero et al., 2009; Huerta-Dias et al., 2011).

A transformação do ciclo sedimentar do enxofre em sedimentos marinhos ocorre através de processos microbiológicos e geoquímicos. O ciclo do enxofre em sedimentos marinhos se inicia com a oxidação de compostos orgânicos simples pelas bactérias sulfato redutoras. O processo abrange a oxidação da matéria orgânica acoplada à redução anaeróbica do sulfato para sulfeto de hidrogênio por estas bactérias anaeróbicas (Fig.3) (Vairavamurthy e Manowitz, 1995; Huerta-Diaz e Morse, 1990; Sabadini-Santos et al., 2014).

Os sulfetos em geral são bons indicadores de influências hídras, e o sulfato, em especial, da influência marinha. Sua presença é essencial para a formação de pirita que, segundo Neumann et al. (2005), é o sulfeto mineral autigênico mais comumente encontrado em sedimentos marinhos e lagunares. Sua formação é consequência da redução de sulfato (SO_4^{2+}) em sedimentos anóxicos de bacias com baixa circulação de água (Gibson, 1990; Neumann et al., 2005), gerando condições propícias tanto para a formação de pirita (FeS_2) como outros sulfetos de ferro (FeS) (Schippers e Jorgensen, 2001). O potencial de oxirredução (Eh) nesses ambientes geralmente oscila em uma faixa de valores baixos, devido à redução nos teores de O_2 dissolvido no meio e processos

intensos de redução microbiana (envolvendo Fe, S, Mn, Cu e Zn) através de bactérias redutoras de sulfato (Otero e Macias, 2003; Wehrmann et al., 2014).

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são o maior grupo de microrganismos anaeróbicos, sendo considerados o principal agente na biorredução do enxofre. BRS são microrganismos que conduzem a redução dissimilatória do sulfato (Gibson, 1990; Castro, 2000). Nesse processo, o íon sulfato atua como um agente oxidante para a dissimilação da matéria orgânica. O sulfato é utilizado como acceptor final de elétrons em seu metabolismo energético e o sulfeto de hidrogênio formado reage com formas reduzidas de metais (por exemplo Mn e Fe) (Postgate et al., 1984; Muyzer, 2008; Sherry et al., 2012).

Esses microrganismos são de fundamental importância nos ciclos biogeoquímicos do carbono e enxofre em ecossistemas lacustres costeiros. Estima-se que cerca de 50% da matéria orgânica despejada em ambientes marinhos possa ser degradada pelas BRS (Gibson, 1990). O enxofre pode ser encontrado em uma variedade de estados de oxidação, sendo os mais significantes: -2 (sulfeto e enxofre orgânico reduzido), 0 (enxofre elementar) e +6 (sulfato). Agentes químicos ou biológicos contribuem para a transformação de um estado de oxidação do enxofre para outro. Os principais microrganismos envolvidos no ciclo do enxofre são as BRS e as Bactérias Oxidantes de Enxofre (Gibson, 1990; Tang et al., 2009; Meret et al., 2019).

Como o enxofre, na sua forma elementar, não pode ser utilizado por organismos superiores para que sua assimilação se torne possível, é necessário que microrganismos oxidem o enxofre elementar ao sulfato (Gibson, 1990). O mesmo sulfato pode ser dissimilado formando H_2S . Na redução dissimilatória do sulfato, na qual participam as bactérias do gênero *Desulfovibrio*, o íon sulfato atua como um agente oxidante para dissimilação da matéria orgânica, assim como o oxigênio na respiração convencional (Gibson, 1990; Wilms et al., 2007). As bactérias redutoras do sulfato utilizam estes íons que são reduzidos a H_2S . Seu papel no ciclo do enxofre pode ser comparado ao papel das bactérias redutoras de nitrato no ciclo do nitrogênio. Além das bactérias *Desulfovibrio*, outras bactérias anaeróbicas restritas e morfologicamente diversificadas participam deste processo, sendo os gêneros *Desulfomaculum* e *Desulfobulbus* as mais conhecidas (Meret et al., 2019; Ruixia et al., 2020). O gás sulfídrico, resultante da

redução dos sulfatos e da decomposição de aminoácidos, é oxidado ao enxofre elementar (Muyzer e Stams, 2008).

A Figura 3 mostra um esquema simplificado do ciclo do enxofre no ambiente sedimentar. O consumo de sulfato no processo de sulfato-redução está associado à formação de sulfeto de hidrogênio (Gibson, 1990). A maior parte do sulfeto de hidrogênio formado difunde-se ascendentemente para a coluna d'água sendo reoxidado, enquanto outra parte reage com os óxi-hidróxidos de ferro e manganês para formar minerais de sulfeto (principalmente a pirita), mas uma menor parte do sulfeto de hidrogênio produzido forma compostos de enxofre orgânico em reação com a matéria orgânica (Moreira et al., 2018; Huerta-Diaz e Morse, 1990).

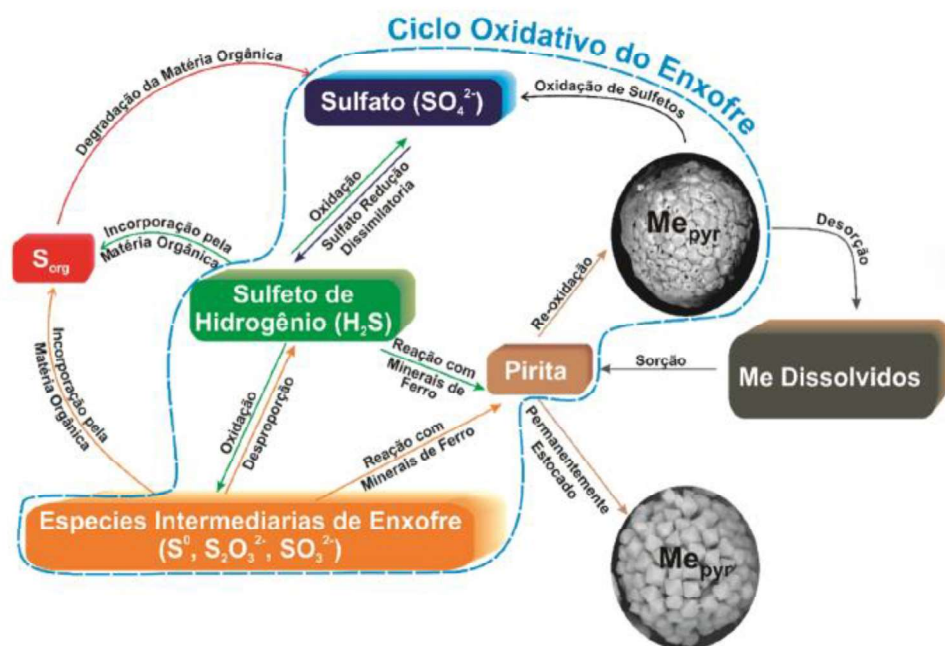


Figura 3 - Representação do ciclo do enxofre, dos principais processos envolvidos e do ciclo de elementos-traço entre as frações geoquímicas que constituem os sumidouros de elementos sedimentares considerados (isto é, a fração ligada à matéria orgânica (Me_{MO}) e fração ligada à pirita (Me_{Pyr}). Adaptado de Huerta-Diaz e Morse (1990).

Diferentes estudos têm avaliado o ciclo de enxofre em áreas costeiras, em especial em regiões de ressurgência, uma vez que estas áreas possuem uma alta produtividade primária e a possibilidade de acumulação de matéria orgânica nos sedimentos, como é o caso dos estudos no Mar Arábico (Law et al., 2009), na Namíbia (Brüchert et al., 2003), no Peru (Böning et al., 2004), no Chile (Zopfi et al., 2008) e no Rio de Janeiro (Sabadini-Santos et al., 2014). Estes estudos focalizam principalmente no ciclo do enxofre e a decomposição da matéria orgânica na zona de redução de sulfato, como também a reconstrução e interpretação das condições paleoredox, utilizando a geoquímica das espécies reduzidas do enxofre e suas composições isotópicas.

Em regiões com alto aporte de matéria orgânica, como as zonas de ressurgência ou as zonas profundas, o conteúdo de oxigênio diminui acentuadamente, tendo que ser substituído por outro aceptor de elétrons (Sabadini-Santos et al., 2014; Moreira et al., 2017). Assim, quando todo o oxigênio é consumido pela respiração aeróbica, os microrganismos utilizam outras espécies aceptoras de elétrons para a mineralização da matéria orgânica (Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014). No processo de zonação biogeoquímica, as reações são fortemente controladas pela taxa de decomposição da matéria orgânica pela atividade bacteriana e há uma sequência preferencial teórica para o uso dos possíveis receptores de elétrons, sendo o SO_4^{2-} o último elemento a ser reduzido (Froelich et al., 1979; Luther e Church, 1988). Em sedimentos costeiros com alta concentração de matéria orgânica, o nitrato, manganês (IV) e ferro (III) sofrem redução ainda na zona subóxica, dando início à zona de redução de SO_4^{2-} na camada anóxica (Fig.4).

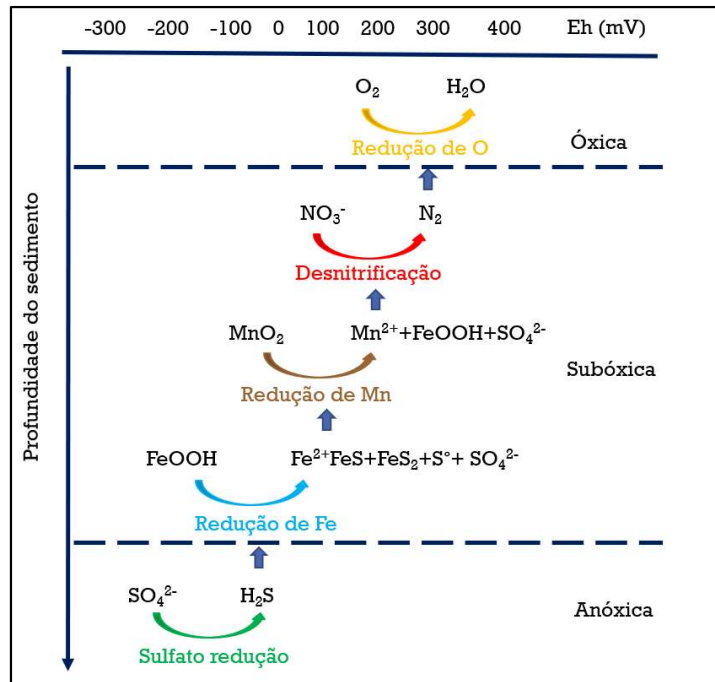


Figura-4. Diagrama de processos biogeoquímicos em sedimentos. Mostrando as zonas de redução com a profundidade. Fonte: Modificado de Libes, (2009).

A alta concentração do SO_4^{2-} na água do mar e lagoas costeiras faz com que ele seja o aceptor de elétrons dominante, embora sejam energeticamente mais favoráveis como o ferro (Huerta-Diaz et al., 2011). Geralmente, a redução de metais por microrganismos é a maior via de mineralização em sedimentos de sistemas marinhos costeiros produtivos, contribuindo em torno de 50% como valor médio para a degradação da matéria orgânica (Jørgensen, 1977; Sabadni-Santos et al., 2014).

2.3 Geoquímica de metais em ambientes costeiros

No ambiente lagunar, os metais podem ocorrer sob diferentes formas, ligados ao material em suspensão, dissolvidos na coluna d'água, ligados ao sedimento de fundo e dissolvidos na água intersticial dos sedimentos. Devido à incorporação dos metais por organismos ocorrer tanto na fase dissolvida quanto na fase particulada, os processos físicos e químicos responsáveis por essa interação devem ser considerados. Esses processos (bioturbação, adsorção, desorção, difusão e mobilização), associados aos parâmetros como Eh, pH,

salinidade e concentração de complexos orgânicos e inorgânicos, podem definir a dinâmica desses metais nos ambientes costeiros, principalmente em relação às trocas de metais entre a fase sólida e dissolvida (Calmano e Forstner, 1983; Otero e Macias, 2003).

Nos estuários e lagoas costeiras, pode ocorrer uma série de processos geoquímicos, tais como: adsorção específica, troca catiônica, precipitação, coprecipitação e complexação/floculação, causando o enriquecimento ou empobrecimento de metais como Fe, Mn, Cu e Zn (Otero et al., 2009; Bahniuk et al., 2015; Hermans et al., 2019), pois a geoquímica de elementos-traço em sedimentos marinhos é particularmente influenciada pelo processo de remineralização da matéria orgânica, em associação com o ciclo redox de Fe e Mn (Jørgensen, 1977; Sabadni-Santos et al., 2014), sendo o Fe e Mn elementos com papel importante no comportamento geoquímico de diferentes grupos de elementos-traço em sedimentos marinhos (Glasby e Schulz, 1999; Panda, 2010, Moreira et al., 2018). Estes processos podem reter no sedimento tanto os metais trocáveis quanto os associados aos diversos substratos como, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, carbonatos e sulfetos (Patchineelam e Forstner, 1983).

Ambientes costeiros apresentam condições ótimas para o estabelecimento de processos redutivos (envolvendo Fe, S), controlados pela atividade de bactérias anaeróbias sob baixos teores de O₂ dissolvidos (Lovley et al., 2004; Souza et al., 2009). Van Lith et al. (2002) e Moreira et al. (2004) reportam a existência de reações de sulfato redução controladas por bactérias anaeróbias (SO₄²⁻ reduzido a sulfetos) capazes de afetar a formação de carbonatos precipitados nas condições alcalinas das Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho. Essas reações são similares às observadas em diferentes manguezais brasileiros, onde há redução de óxidos de Fe (III) a Fe (II) solúvel, redução de SO₄²⁻ às formas solúveis de S e precipitação de sulfetos metastáveis na fase sólida, como pirita (FeS₂), greigita (Fe₃S₄) e mackinawita (Fe₉S₈) (Ferreira et al., 2007, Otero et al., 2009; Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014).

Geralmente, a rota de obtenção de energia nesse tipo de ambiente é a Redução Bacteriana do Sulfato (RBS), que tem como produtos finais sulfetos de ferro, como já mencionado anteriormente. Juntamente com a redução dos óxi-hidróxidos de ferro, a RBS é de extrema importância para os eventos

geoquímicos atuantes nas áreas costeiras (Huerta-diaz e Morse, 1992; Otero e Macias, 2003; Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014), tendo em vista que esses dois processos interligam os ciclos biogeoquímicos dos elementos ferro e enxofre, através da formação da pirita (Moreira et al., 2017). Além disso, sua mobilidade ao longo do gradiente redox, relacionada à formação de óxi-hidróxidos de Fe, pode agir na transferência de elementos-traço, tanto para a coluna d'água como para dentro do sedimento, bem como contribuir para a formação da pirita. O Fe é liberado de óxidos/óxi-hidróxidos e silicatos dentro das camadas sedimentares, onde ocorre a redução do sulfato e o aumento dos teores de Fe ferroso. Este, então, reage com H_2S dissolvido, produzindo FeS amorfo e/ou cristalizado, considerados precursores na geração da pirita (Otero e Macias, 2003; Wehrmann et al., 2014; Leermakers et al., 2019).

Em camadas superficiais de sedimentos, o Fe é encontrado principalmente na forma de Fe^{3+} , formando óxidos sob condições oxidantes em sedimentos marinhos. No processo de oxidação da matéria orgânica em ambientes subóxicos/anóxicos, o Fe (III) é usado como oxidante e como produto da degradação da matéria orgânica, sendo produzido Fe (II) para água intersticial (Koretsky et al., 2007; Huerta-Diaz et al., 2011; Sabadni-Santos et al., 2014). Assim sendo, ele pode sofrer difusão para a coluna d'água, sendo reoxidado, ou pode ser difundido para as camadas redutoras dos sedimentos (Schwertmann e Fechter, 1984). O ciclo redox do ferro é geralmente restrito ao sedimento, onde, em ambientes ricos em sulfeto de hidrogênio, são formados os monossulfetos de ferro e a pirita (Schwertmann e Fechter, 1984; Canfield et al., 1993; Huerta-Diaz et al., 2011). A formação da pirita é dependente da quantidade de ferro reativo disponível e da disponibilidade de sulfeto de hidrogênio produzido durante a redução do sulfato (Schoonen, 2004; Rickard; Luther, 2007). A redução dissolutiva dos óxi-hidróxidos de ferro libera, para a água intersticial, os metais-traço neles adsorvidos, os quais podem ser difundidos para a coluna d'água ou para os sedimentos, onde podem ser acumulados em fases minerais sob condições redox adequadas (Olson et al., 2017).

As concentrações de Mn dissolvidas na água do mar são baixas, embora estejam enriquecidas nas camadas superficiais dos sedimentos das quais são ativamente retiradas. Nos ambientes marinhos, são comuns as formas Mn^{2+} e MnCl^+ . Porém, em águas oxigenadas, Mn (II) é oxidado a Mn (III) insolúvel e,

sobretudo, ao Mn (IV) (Calvert e Pedersen, 1993; Lovley et al., 2004). A fase sólida Mn (IV) consiste em óxi-hidróxidos de Mn que são, principalmente, MnO_2 e MnOOH . Em ambientes costeiros e óxicos, o Mn é encontrado na forma de óxi-hidróxidos de Mn (III) e Mn (IV). Em condições anóxicas, o Mn é reduzido para Mn (II) e forma o cátion Mn^{2+} (Algeo e Maynard, 2004). Abaixo da interface óxica-anóxica, o Mn dissolvido pode sofrer difusão dentro do sedimento, devido a não ser esperado que ele seja incorporado na matéria orgânica ou na fase de sulfetos (Huerta-diaz e Morse, 1992). A difusão descendente do Mn^{2+} permite a precipitação de MnCO_3 , que pode acontecer mesmo em sedimentos depositados abaixo de uma coluna d'água óxica (Glasby e Schulz, 1999; Otero e Macias, 2003; Lovley et al., 2004). A difusão de Mn^{2+} em direção à interface água-sedimento pode favorecer seu escape para a coluna d'água (particularmente em ambiente anóxico) ou sua oxidação e precipitação de óxidos de Mn, em meio óxico. Inversamente, se a difusão de Mn^{2+} for para dentro do sedimento sob águas óxicas profundas, pode ocorrer a precipitação de MnCO_3 . Em consequência das diferentes solubilidades de Mn (II) e Mn (IV), há um ativo ciclo biogeoquímico que alcança faixas acima e abaixo da interface água-sedimento. Assim, os elementos-traço podem ser adsorvidos por óxi-hidróxidos de Mn que alcançaram a interface da água/sedimento, sendo liberados acima ou abaixo da interface e, desta forma, se tornarem disponíveis para novas reações (Glasby e Schulz, 1999; Koretsky et al., 2007).

O Fe e o Mn possuem um papel importante na transferência dos metais-traço desde a coluna d'água até o sedimento, o que implica na consequente adsorção destes metais por minerais autigênicos. Os elementos-traço são geralmente adsorvidos por óxi-hidróxidos de Mn e Fe, por exemplo, como observados para os cátions de elementos calcófilos e siderófilos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , e Co^{2+}) (Ferreira et al., 2012; Moreira et al., 2018). Por outro lado, o comportamento bastante móvel do Mn, controlado por processos inorgânicos, tem limitado sua utilização como um indicador de condições reduzidas (Gall et al., 1999). Em condições redutoras, os metais-traço são liberados após a dissolução redutiva do Fe e Mn, ficando disponíveis para novas reações como a captura em sulfetos autigênicos (Tribovillard et al., 2006).

Em sedimentos óxicos, o Zn comporta-se como micronutriente e pode estar presente como cátion solúvel na forma de Zn^{2+} ou na forma do par iônico

solúvel $ZnCl^+$. Geralmente, em sedimentos marinhos o Zn é encontrado formando complexos com os ácidos fúlvicos e húmicos (Calvert e Pedersen, 1993; Algeo e Maynard, 2004) ou pode estar adsorvido em partículas de óxi-hidróxidos de Fe e Mn. Em condições redutoras, na zona de sulfato redução, o Zn pode precipitar como ZnS ou em solução sólida na pirita e, algumas vezes, o Zn pode formar a esfalerita (Huerta-diaz e Morse, 1992; Morse e Luther, 1999). Entretanto, o grau de piritização do Zn é baixo em sedimentos marinhos e, devido à cinética de reação lenta, o Zn é acumulado principalmente na fase de minerais que não formam sulfetos e na fase da matéria orgânica (Souza et al., 2009). A degradação da matéria orgânica na zona de sulfato redução causa a liberação do Zn dos complexos organometálicos para água intersticial, facilitando o sequestro do Zn pelas fases autigênicas de sulfeto de Fe (Huerta-diaz e Morse, 1992).

Em sedimentos marinhos, o Cu está presente principalmente como ligante organometálico ou em solução na forma do par iônico solúvel $CuCl^+$ (Algeo e Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006). A acumulação do Cu em sedimentos marinhos pode ser devido à formação de ligantes organometálicos com os ácidos húmicos, adsorção em partículas de óxi-hidróxidos de Fe e Mn, as quais são depositadas na interface água-sedimento. O Cu pode ser liberado para a água intersticial como produto da degradação da matéria orgânica ou da redução dos óxi-hidróxidos de Fe e Mn (Tribovillard et al., 2006). Em condições redutoras o Cu (II) é reduzido a Cu (I), podendo ser incorporado em solução sólida na pirita ou formando fases de sulfetos próprios como Cu_2S e CuS (Huerta-diaz e Morse, 1992; Morse e Luther, 1999). Em condições sulfídricas, o Cu apresenta uma diminuição da concentração nos perfis de água intersticial e um aumento na concentração do Cu associado à fase sólida do monossulfeto de ferro (Huerta-diaz et al., 1998; Gao et al., 2009).

A piritização de metais-traço pode ocorrer de forma acentuada em ambientes altamente produtivos (mangues e marismas), mesmo em condições óxicas, embora diversos fatores possam dificultar a formação da pirita e a incorporação dos elementos-traço nestas condições (baixa sulfato-redução, disponibilidade de Fe e matéria orgânica lábil, rápida oxidação da pirita e formação de espécies oxidadas de enxofre) (Roychoudhury et al., 2003; Ferreira et al., 2012; Moreira, 2013). Esses fatores contribuem para o aumento ou diminuição da incorporação de Cu e Zn na fração pirítica, sendo observados

valores de 89 % (Alvarez et al., 2008), 32 % (Alvarez et al., 2009), 58 % a 90 % (Otero et al., 2005) e 58 % de DTMP de Cu em ambientes costeiros anóxicos. O Zn, mesmo em ambientes costeiros óxicos e anóxicos, apresenta valores de DTMP menores que 20% (Otero et al., 2005; Alvarez et al., 2009; Ye et al., 2011). O DTMP de Cu e Zn em ambientes costeiros é baixo, pois encontram-se adsorvidos a óxi-hidróxidos Fe, Mn e carbonatos (Otero e Macias, 2003; Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014).

2.4 Formação de pirita

A pirita é o sulfeto mais comum e abundante, ocorrendo em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, além de estar presente em muitos tipos de minérios sulfetados e oxidados, ainda que cristais bem formados e isolados sejam menos frequentes. Ela ocorre em abundância nos mais diversos ambientes e paragêneses (Deer, 1981). Sua ocorrência em filões metalíferos de diversas temperaturas é muito constante, principalmente nos de origem hidrotermal (Leinz e Amaral, 1989).

A pirita é considerada o produto da diagênese do enxofre, e o composto inorgânico de enxofre mais abundante e mais estável em sedimentos marinhos (Berner, 1970). Os minerais de sulfeto de ferro (principalmente pirita) são importantes depósitos de ferro, enxofre e elementos-traço. Estes minerais desempenham uma função importante nos ciclos globais destes elementos (Leermakers et al., 2019).

Em sistemas lagunares costeiros hipersalinos, alcalinos e anóxicos, os microrganismos tendem a procurar outros receptores de elétrons alternativos para a degradação da matéria orgânica (Pires e Lacerda, 2008; Moreira et al., 2017). Na medida em que o oxigênio vai sendo exaurido, outros receptores ($O_2 > NO_3^- > Mn\ IV > Fe\ III > SO_4^{2-}$) vão sendo utilizados pelos microrganismos para a mineralização da matéria orgânica (Otero e Macias, 2003; Sabadini-Santos et al., 2014, Moreira et al., 2017). A sequência de utilização dos receptores de elétrons citados corresponde a uma diminuição gradual no potencial redox do ambiente sedimentar e a uma diminuição da energia livre disponível para a respiração. Contudo, muitas vezes, os processos diagenéticos no sedimento marinho não são sequenciais, sendo utilizados mais de um receptor simultaneamente (Bartlett e James, 1993; Moreira et al., 2017).

Esgotadas as fontes de óxidos de Fe e Mn, os microrganismos anaeróbios facultativos, em especial bactérias redutoras de sulfato (BRS) do gênero *Desulfovibrio*, *Desulfomonas* e *Desulfomaculatum*, passam a reduzir o sulfato (Berne, 1984; Van Lith et al., 2003; Ferreira et al., 2006). Durante a redução do sulfato ocorre a gênese dos sulfetos, a combinação desse processo com elevadas quantidades de matéria orgânica e fontes de Fe reativo formam a pirita, considerado o mineral mais estável quando mantido sob condições anóxicas (Pires e Lacerda, 2008). A formação de pirita no ambiente sedimentar está controlada pela disponibilidade de matéria orgânica reativa, enxofre total e ferro (Fe^{2+}) em solução e a ausência destes últimos limita a formação de monossulfetos de ferro e, portanto, da pirita (Berne 1984) (Fig.5).

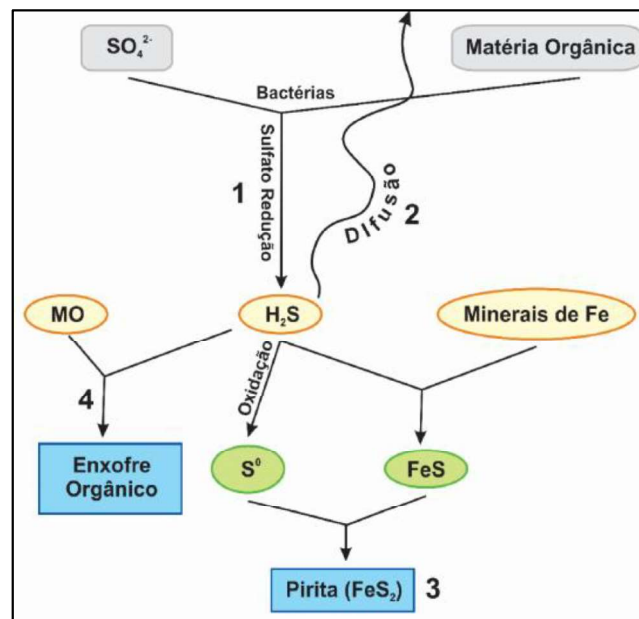


Figura 5 – processo de formação de pirita: (1) sulfato redução; (2) difusão do sulfeto de hidrogênio; (3) formação da pirita; (4) formação de enxofre orgânico. Fonte: Modificado de Berner, 1984.

Segundo Berner (1970), o processo de formação da pirita pode ser resumido em três passos, sendo: I) redução do sulfato a sulfeto pelas BRS, II) reação do H_2S com os minerais de ferro para formar monossulfetos, III) reação dos monossulfetos de ferro com o enxofre elementar para formar a pirita. Todas

as vias de formação da pirita identificadas até o momento envolvem várias etapas de reação. Primeiro, o sulfeto de hidrogênio (H₂S) produzido durante a redução do sulfato reage com o ferro dissolvido, formando monossulfetos de ferro, como mackinawita (FeS). A mackinawita é um sulfeto de ferro de baixo ordenamento estrutural e pode ser rapidamente transformada em sulfetos de ferro metaestáveis como a pirrotita (Fe_{x-1}S) ou a greigita (Fe₃S₄), que são intermediários nas vias de reação para a formação da pirita (FeS₂) (Jørgensen e kasten, 2006). A conversão de monossulfeto de ferro amorfo para pirita requer um receptor de elétrons e uma mudança na relação molar de Fe:S de aproximadamente 1:1 para 1:2 (Wilkin e Barnes, 1996). A proporção de Fe:S diminui através da adição de enxofre ou perda de ferro. Na Tabela 1 encontram-se reações para formação de pirita e incorporação de metais nas fases FeS e FeS₂.

O processo que transforma os precursores da pirita em uma morfologia framboidal está relacionado à substituição progressiva de fases mais ricas em enxofre, onde a greigita tem um papel fundamental e cuja formação é dependente do potencial redox, de acordo com a sequência seguinte: monossulfeto de ferro (FeS) - mackinawita (Fe₉S₈) - greigita (Fe₃S₄) - pirita (FeS₂) (Wilkin et al., 1996).

Tabela 1. Possíveis reações para a incorporação de metais nas fases FeS e FeS₂. As reações de FeS₂ são dadas para aquelas em que a cinética é bem descrita (Rickard, 1975; Luther, 1991; Rickard, 1997; Rickard e Luther, 1997).

	FeS	
a) $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$		(Formação FeS)
b) $\text{FeS} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Fe} - \text{S} - \text{Me}^{2+}$		(Adsorção de metal em FeS)
c) $\text{Fe} - \text{S} - \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{Me})\text{S} + \text{Fe}^{2+}$		(Inclusão de metal em FeS)
d) $\text{FeS} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{MeS} + \text{Fe}^{2+}$		(Metátese ou reação de troca metálica)
	FeS ₂	
e) $\text{FeS} \text{ ou } [\text{Fe}(\text{Me})\text{S}] + \text{S}(\text{O}) \rightarrow \text{Fe}(\text{Me})\text{S}_2$		(Formação de pirita e inclusão de metal)
f) $\text{FeS} \text{ ou } [\text{Fe}(\text{Me})\text{S}] + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}(\text{Me})\text{S}_2 + \text{H}_2$		
g) $\text{FeS}_2 + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Fe} - \text{S} - \text{S} - \text{Me}$		(Adsorção de metal em pirita)
h) $\text{Fe} - \text{S} - \text{S} - \text{Me} \rightarrow \text{Fe}(\text{Me})\text{S}_2$		(Inclusão de metal em pirita)

Na presença de enxofre elementar, uma transformação completa da mackinawita deve ser possível em uma escala de tempo de anos. Uma conversão incompleta de mackinawita em pirita pode ser devido à falta de enxofre elementar durante a formação da pirita (Berner, 1970). O enxofre elementar pode ser formado como resultado da oxidação incompleta de sulfeto de hidrogênio ou monossulfetos de ferro por agentes oxidantes, tais como O_2 , NO_3^- , MnO_2 e o $FeOOH$ (Schippers e Jørgensen, 2002). Portanto, o ciclo do ferro nos sedimentos está intimamente ligado ao ciclo do enxofre. O ferro dissolvido pode ser removido das águas dos poros sedimentares por precipitação como monossulfeto de ferro, seguido pela conversão final em pirita (Rickard, 1975; Luther, 1991; Rickard e Luther, 1997; Boyko et al., 2019).

A formação de pirita sedimentar foi um processo importante para controlar o nível de oxigênio da atmosfera e a concentração de sulfato na água do mar, ao longo do tempo geológico (Froelich, 1979; Berner, 1984; Schulz, 2000; Melo e Perez, 2009). A quantidade de pirita formada foi limitada pelas taxas de fornecimento de matéria orgânica decomposta, sulfato dissolvido e minerais de ferro detríticos reativos, onde, em condições euxínicas marinhas, produz-se H_2S e o fator limitante na formação de pirita é a disponibilidade de minerais de ferro reativos (Berner 1981; Fagnani et al., 2011; Sabadini-Santos et al., 2014).

3. TRABALHOS

3.1 DINÂMICA GEOQUÍMICA DE METAIS (Fe e Mn) E FORMAÇÃO DE PIRITA EM LAGOAS ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

RESUMO

A Lagoa Vermelha e a Lagoa Brejo do Espinho são sistemas em sedimentação de grande importância devido à vasta ocorrência de estruturas microbianas, com diversas pesquisas demonstrando a associação entre precipitação de dolomita e sulfato-redução por microrganismos. Elevados teores de H₂S associados aos sedimentos, indicando a existência de processos de sulfato-redução, que influenciam fortemente baixos valores de potencial de oxirredução (Eh), podendo ocasionar alterações na especiação de metais (Fe e Mn) causando mudanças geoquímicas no sedimento. O presente estudo teve como objetivo determinar a distribuição das espécies de Fe e Mn na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas na Região dos Lagos, no Rio de Janeiro, Brazil. As coletas de sedimentos de fundo foram realizadas em quatro pontos em diferentes profundidades na Lagoa Vermelha e em três pontos e diferentes profundidades na Lagoa Brejo do Espinho, nos anos de 2019 e 2021. Para a extração sequencial, foi usada uma combinação de métodos permitindo associar o Fe e o Mn a seis frações: fração trocável (F1), carbonática (F2), ferrihidrita (F3), lepidocrocita (F4), goethita e hematita (F5) e pirita (F6). O grau de piritização do Fe (DOP %) e do Mn (Mn-DTMP %) foram determinados. O Eh e pH foram medidos no campo. Os valores de Eh nas duas lagoas e nas diferentes épocas de coleta (-134 mV a +189 mV) indicaram condições redutoras e o elevado pH (> 8) indicam condições de alcalinidade em todos os pontos e profundidades. Em ambos os períodos de coleta houve o predomínio de Fe incorporado aos óxidos de ferro de baixa

cristalinidade na Lagoa Vermelha (F3 e F4), facilmente reduzíveis nas camadas superficiais, sendo observada a transferência de Fe para as camadas mais profundas, na forma de Fe^{2+} , incorporado na fração pirita. O Mn foi incorporado nas frações trocável e carbonática. O DTMP do Mn foi considerado baixo (< 1,7 %) nas duas lagoas no ano de 2019. No entanto, no ano de 2021, o DTMP do Mn na Lagoa Vermelha aumentou (>10%), assim como a relação com a fração F2. O DOP de Fe foi alto nas duas lagoas nos dois anos de coleta, principalmente nas camadas mais profundas, sendo encontrados valores de 68 % a 80 % na Lagoa Vermelha e valores maiores que 50 % na lagoa Brejo do Espinho nos dois anos. Os resultados evidenciam que o Mn pode ter sido adsorvido no carbonato de cálcio presente nos sedimentos e/ou formado carbonatos de manganês. Apesar da dominância do processo de sulfato-redução e formação da pirita no ambiente, os resultados mostram que o Fe pode se associar aos outros componentes mais instáveis da fase sólida (óxidos de baixa cristalinidade para o Fe) e, para o Mn, há associação com os carbonatos, que dominam a fase sólida dos sedimentos.

Palavras chaves: sulfato-redução; sedimentos; especiação; alcalinidade; carbonatos.

ABSTRACT

The Vermelha and Brejo do Espinho Lakes are sedimentation systems of great importance due to the wide occurrence of microbial structures, with several studies demonstrating the association between dolomite precipitation and sulfate-reduction by microorganisms. High levels of H_2S indicate the existence of sulfate-reduction processes, which strongly influence low values of redox potential (Eh) and cause changes in the speciation of metals (Fe and Mn). The present study aimed to determine the distribution of Fe and Mn species in the two Lakes, located in the coast of the Rio de Janeiro State, Brazil. Sediment cores were sampled at four points at different depths in the Vermelha Lake, and at three points and different depths in the Brejo do Espinho Lake, in the years 2019 and 2021. The Eh and pH were measured in the field. The mineral assemblage was studied by X-ray diffraction (XRD). A combination of methods was used for partitioning Fe and Mn into 6 fractions: exchangeable fraction (F1), associated to carbonates (F2), ferrihydrite (F3), lepidocrocite (F4), goethite and hematite (F5) and pyrite (F6). The degree of pyritization of Fe (DOP %) and Mn (Mn-DTMP %) were determined. The Eh values measured in the two lakes, at different depths and at the different collection times indicated reducing conditions (-134 mV to +189 mV), and the high pH (> 8) enhanced alkaline conditions. In both collection periods, there was a predominance of Fe incorporated into iron oxides of low crystallinity in Lagoa Vermelha (F3 and F4), easily reducible in the surface layers. In the bottom layers, higher Fe in F6 fractions suggested a transference from Fe-oxyhydroxides to pyrite, after its reduction to Fe^{2+} . Mn prevailed as the exchangeable and associated to carbonates (F2). The DTMP of Mn was considered low (< 1.7%) in the two lagoons in the year 2019. However, in the year 2021, the DTMP of Mn in the Vermelha Lake increased (>10%), as well as the

association with carbonates. The Fe-DOP was high in both lakes in the two studied years, mainly in the deeper layers, with values above 68% to 80% in the Vermelha Lake, and higher than 50% in the Brejo do Espinho Lake, in both years. The results show that Mn may have been adsorbed onto carbonates and/or formed manganese carbonates. Despite the dominance of the sulfate-reduction process and the formation of pyrite in the environment, the results show that Fe can associate with other more unstable components of the solid phase (low crystallinity oxides for Fe) and, for Mn, there is an association with carbonates, which dominate the solid phase of the sediments.

Keywords: sulfate-reduction; sediments; speciation; alkalinity; carbonates

INTRODUÇÃO

A Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas na região costeira do Rio de Janeiro, são sistemas lagunares em sedimentação que se destacam por possuírem características singulares como a hipersalinidade e alcalinidade ($\text{pH} > 8$), além da presença de estromatólitos e/ou esteiras microbiais e da precipitação de dolomita primária ao longo dos últimos 3000 anos (Moreira et al., 2004; Vasconcelos et al., 2006; Sanches-Ramon et al., 2009; Vasconcelos, 1988). A maioria dos processos de transformações geológicas nesses ecossistemas está relacionada com as características químicas, biológicas e climáticas que ocorreram há milhares de anos, provocando alterações na geoquímica dos sedimentos (Vasconcelos e McKenzie, 1997; Van Lith et al., 2003)

Em função do alagamento, a taxa de difusão do oxigênio no sedimento sofre uma diminuição de aproximadamente 10.000 vezes, tornando-se muito inferior à demanda microbiana necessária para oxidação da matéria orgânica (Melo e Perez, 2009). Dessa forma, a matéria orgânica passa a ser degradada por microrganismos anaeróbios e às custas de outros receptores de elétrons que não o O_2 , seguindo a sequência termodinâmica: NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 (metanogênese), N_2 e H^+ (Froelich, 1979; Schulz, 2000). Ecossistemas lagunares marcados por importantes alterações físico-químicas que podem causar queda do potencial redox (Eh), aumento dos valores de pH, mudanças drásticas no equilíbrio de minerais (calcita, dolomita, aragonita) (Bahniuk et al., 2015) e no comportamento de elementos como o manganês, ferro e o enxofre nos

sedimentos (Huerta-Diaz et al., 2011; Wehrmann et al., 2014; Bura-Nakić et al., 2020).

A matéria orgânica dissolvida ou particulada, os óxi-hidróxidos de ferro (Fe) e de manganês (Mn), os carbonatos e os sulfetos são as principais fases ligantes de metais nos sedimentos, além da fração particulada mais fina, capaz de realizar adsorção. Em ambientes anaeróbios costeiros, os sulfetos praticamente governam a especiação, biodisponibilidade e toxicidade dos metais (Fagnani et al., 2011).

Devido às elevadas concentrações de sulfato presentes na água das lagoas, a decomposição da matéria orgânica nestes ambientes é predominantemente atribuída ao processo de redução bacteriana do sulfato (RBS) (Mackin e Swider, 1989). Neste processo, o sulfeto gerado pode apresentar inúmeros destinos, sendo que, na presença de metais solúveis (Fe^{2+} e Mn^{2+}) a maior parte destas formas reduzidas de enxofre poderá se precipitar sob a forma de sulfetos de manganês (MnS) e, principalmente, como sulfeto de ferro (FeS e FeS_2) (Otero e Macias et al., 2009; Huerta-Dias et al., 2011).

Sendo assim, o estudo do comportamento geoquímico das espécies de Fe e Mn em função da sazonalidade, profundidade e fisiografias, mostra-se de grande valia, uma vez que permite a identificação das condições necessárias à formação e estabilidade das espécies minerais que se encontram intimamente ligadas à gênese dos sedimentos lagunares. Portanto, este estudo tem por objetivo avançar na compreensão dos processos geoquímicos ocorrendo atualmente nos ambientes da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, através da especiação dos metais Fe e Mn associados principalmente à fração reativa e pirítica como forma de elucidar os processos que determinam a acumulação destes elementos nos sedimentos de diferentes pontos e profundidades dos ecossistemas.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

Para estudar a variação geoquímica dos sedimentos, foram consideradas duas lagoas hipersalinas/alcalinas naturalmente formadas e com influência mínima de processos antrópicos. A Lagoa Vermelha faz parte do complexo lagunar de Araruama, localiza-se a cerca de 90 km a leste da cidade do Rio de Janeiro, na planície costeira entre os municípios de Araruama e Saquarema. Possui aproximadamente 4,5 km de comprimento, variando de 250 a 850 m de largura, ocupando uma área de aproximadamente 2 km² e uma profundidade máxima de 2,0 m, dependendo das condições climáticas. O sedimento de fundo da lagoa é relativamente escuro, apresentando carbonato laminado com pronunciada estratificação (Moreira, 2004; Vasconcelos et al., 2006). A temperatura da água varia em torno de 25 °C a 31 °C, com salinidade em torno de 70 ‰ e pH de 8,8 a 8,9 (Knoppers et al., 1999; Rocha e Borghi, 2017).

A Lagoa Brejo do Espinho está localizada na Região dos Lagos, na parte leste da linha de costa, a 108 Km do Rio de Janeiro e a sudoeste da Lagoa de Araruama (Fig.3). Sua superfície total é de cerca de 1 km² e sua profundidade varia entre 1 e 1,5 m (Moreira, 2004). A precipitação média anual e as perdas de água por evaporação na região são de 830 mm e 1400 mm, respectivamente (Barbiere e Coe Neto, 1999). A ocorrência de uma zona de ressurgência nessa faixa do litoral promove um ambiente climático particular, com características semiáridas (Bsh), em um ambiente tropical úmido (Aw), segundo a classificação de Köppen, favorecendo as condições hipersalinas das lagoas (Barbiere, 1985; Laslandes, 2007). A temperatura média da água varia sazonalmente entre 27 °C e 32 °C, e a salinidade varia de 20 ‰ na estação das chuvas, até um máximo de 100 ‰ próximo ao final da estação seca. O pH pode variar de 8,1 e 8,6 e há precipitação de grandes quantidades de carbonatos de Ca e Mg no sedimento de fundo (Silva et al., 2007; Sanchez-Roman et al., 2009). As condições ambientais da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho são detalhadas em Van Lith et al. (2003), Moreira et al. (2004), Vasconcelos et al. (2006), Sanchez-Román et al. (2009) e Bahniuk (2015).

Clima

As coletas foram realizadas em outubro de 2019 e setembro de 2021. Os dados climáticos referentes à precipitação pluvial e temperatura dos anos de coleta das amostras estão apresentados na Figura 1. Os dados foram obtidos a

partir da estação meteorológica automática A606 de Arraial do Cabo-RJ, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2021).

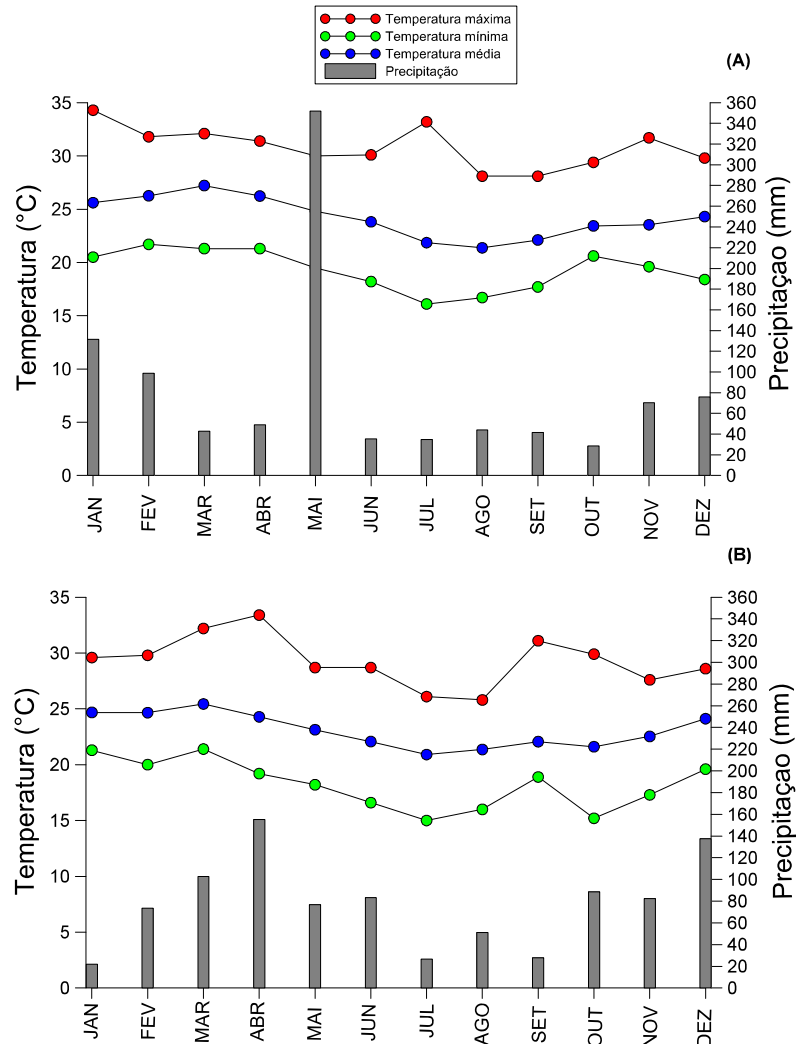


Figura 1. Dados climáticos da estação meteorológica de Arraial do Cabo nos anos de 2019 (A) e 2021 (B).

Amostragem na Lagoa vermelha

Foi estabelecido um transecto de 120 m da borda até ao centro da Lagoa Vermelha (LV), no qual foram marcados quatro pontos de coleta a cada 40 metros de distância (Fig.3). Cada ponto foi composto de três a quatro profundidades para amostragem (Tabela-1), estabelecidas de acordo com o grau de transição entre horizontes, a partir da mudança de cor, textura e estrutura observada no campo (Figura 2A).

Tabela 1. Profundidade e localização dos pontos de amostragem na Lagoas Vermelha (LV) e Brejo do Espinho (BE).

Lagoas	Profundidades (cm)	Coordenadas
LV P1.1	0-14	22°56'41" S
LV P1.2	14-29	
LV P1.3	29-33	42°24' 10" W
LV P2.1	0-11	22°56'42" S
LV P2.2	11-21	
LV P2.3	21-46	42°24'9.0" W
LV P3.1	0-12	22° 56' 43" S
LV P3.2	12-19	
LV P3.3	19-35	42° 24' 7.8" W
LV P4.1	0-6	22° 56' 44" S
LV P4.2	6-16	
LV P4.3	16-33	
LV P4.4	33-40	42° 24' 7.2" W
BE P1.1	0-4	22° 56' 4.2" S
BE P1.2	4-28	
BE P1.3	28-52	
BE P1.4	52-73	
BE P1.5	73-92	42° 14' 8.4" W
BE P2.1	0-11	22° 56' 5.4" S
BE P2.2	11-34	
BE P2.3	34-50	
BE P2.4	50-72	
BE P2.5	72-87	42° 14' 10.8" W
BE P3.1	0-4	22° 56' 6.6" S
BE P3.2	4-12	
BE P3.3	12-29	
BE P3.4	29-58	
BE P3.5	58-70	42° 14' 8.4" W

Os pontos LV-P1, LV-P2, LV-P3 e LV-P4 referem-se à Lagoa Vermelha, incluindo um ponto de coleta nas bordas da lagoa (LV-P1) e três pontos de coleta na superfície imersa na lagoa (LV-P2, LV-P3 e LV-P4, seguindo em direção ao centro) (Fig.3).

Amostragem Brejo do Espinho

Os pontos de coleta da lagoa Brejo do Espinho (BE) foram estabelecidos por meio de um transecto de 150 metros e três pontos de coleta, com profundidades determinadas pela transição textural, mudança de cor e estrutura (Fig.2B), sendo o ponto BE-P1 na borda da lagoa, e BE-P2 e BE-P3 na parte mais

profunda (Fig.3). Nos pontos BE-P1 e BE-P3 foi coletado material superficial de 0-4 cm caracterizado por apresentar vegetação e tapetes microbianos (Fig.2C).

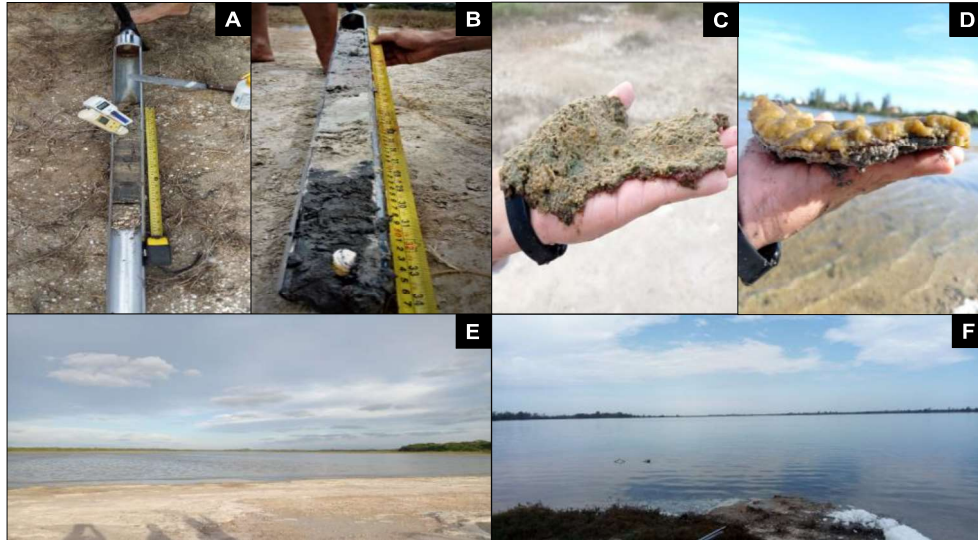


Figura 2. Amostragem de sedimento da Lagoa Vermelha (A), amostragem de sedimento da lagoa Brejo do Espinho (B), tapete microbiano da lagoa Brejo do Espinho (C) tapete microbiano da Lagoa Vermelha (D), vista da lagoa Brejo do Espinho (E) vista da Lagoa Vermelha (F).

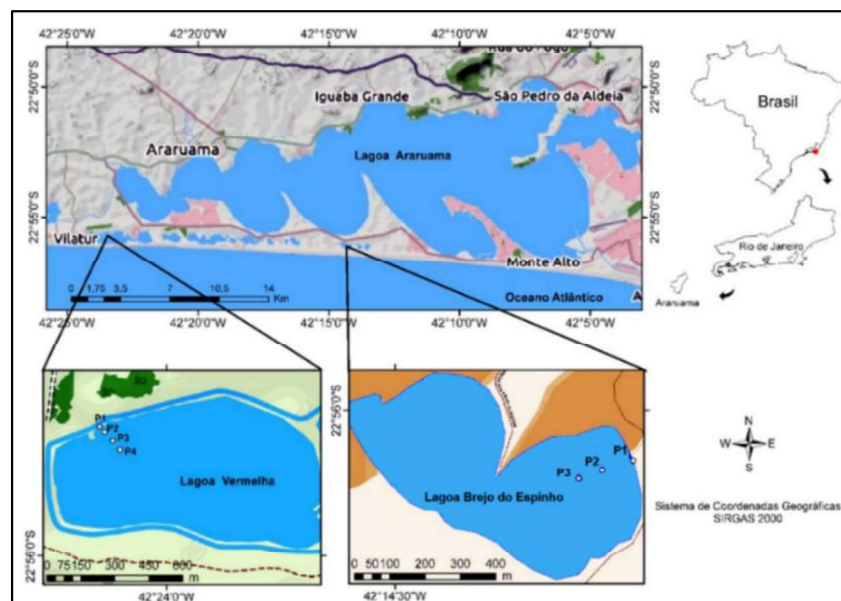


Figura 3. Mapa representando a localização dos pontos de coleta da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas entre a Costa Atlântica e Lagoa Araruama, no estado do Rio de Janeiro, Brasil.

Procedimentos de preparação e análise mineralógica da amostra

Amostras dos sedimentos foram maceradas em almofariz e peneiradas em peneira de abertura de 0,053 mm, sendo analisadas por difração de raios-X (DRX) como montagens em pó. As leituras foram feitas em equipamento de DRX *Rigaku Miniflex II*, sob corrente de 30 kV e 10 mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), equipado com monocromador de grafite, fenda Soller de 2° e fenda divergente de 1° . As leituras foram efetuadas no intervalo de 3 a $70^\circ 2\theta$, passo de $0,02^\circ 2\theta$ e velocidade de 1 segundo por passo. Foi utilizado o programa *Match 3.0* para a determinação dos minerais presentes nas amostras, reconhecidas pelos picos de difração característicos, e seus espaçamentos associados aos dados cristalográficos das fases presentes no banco de dados do programa.

Carbonato equivalente e determinação de metais na água

Foi utilizado o método gravimétrico descrito por Campos et al. (2017) com adaptações. Foi pesado 0,500 g de amostra de sedimento seco, colocado em um tubo de centrifuga e pesado em balança analítica. Cerca de 10 mL de HCL (1 mol L^{-1}) foram adicionados ao tubo de centrifuga com a finalidade de remover todo o carbono inorgânico da amostra (presente na forma de carbonatos). O tubo foi agitado a 120 rpm ao longo de 24 horas. Depois, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por cinco minutos e o sobrenadante foi descartado. As amostras descarbonatadas foram lavadas com água destilada para remoção de resíduos. Após centrifugação, o sobrenadante foi retirado e a amostra foi seca em estufa a 60°C até atingir peso constante. Por fim, o teor de carbonato de cálcio na amostra foi calculado através da diferença de massa antes e depois da descarbonatação.

A água foi analisada quimicamente para a averiguação das condições geoquímicas presentes nos diferentes pontos de amostragem nas duas lagoas. Durante a coleta, o potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) foram medidos. Em seguida, as amostras de água foram armazenadas a 4°C . A água foi filtrada em filtro de papel quantitativo, sendo acidificado com HCl 10% (0,5 ml de ácido para 9,5 ml de solução) e novamente armazenada em geladeira a 4°C . A determinação dos metais foi realizada posteriormente, empregando-se o método de espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-

OES) no laboratório de geoquímica ambiental da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP).

Análises geoquímicas

Para a amostragem de sedimentos nas duas lagoas estudadas foi usado trado especial para condições de alagamento permanente, para a extração de testemunhos com até 90 cm de profundidade (tubo cilíndrico de inox semiaberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e fechadas com o cuidado de extrair o máximo de ar. Do campo ao laboratório, foram transportadas em caixa térmica com gelo, em temperatura próxima a 4 °C e 6° C. O potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh foram determinadas em potenciômetro de oxirredução (ORP-AK60), com eletrodo de platina, corrigidas pela adição do valor do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV), enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro (K39-0014p - Kasvi) calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As medidas foram realizadas após estabelecido o equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

A extração sequencial baseou-se em uma combinação dos métodos propostos por Tessier et al. (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortin et al. (1993), permitindo, assim, a diferenciação de seis frações definidas operacionalmente. A massa utilizada foi de aproximadamente 2 g de sedimento úmido colocado em tubo falcom e pesado em balança de precisão. A massa real do sedimento usado na extração foi calculada por teste de umidade. Pesaram-se 10 g de amostra úmida em recipiente de massa conhecida e, em seguida, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h. Após esfriamento em dessecador, a umidade foi calculada pela diferença entre a massa úmida e a seca. O fracionamento geoquímico foi conduzido com extrações sequenciais como segue:

Fe e Mn associados à fração trocável (F1): foram extraídos por agitação das amostras com 30 ml de $MgCl_2$ 1 mol L⁻¹, por 30 minutos a 120 rpm em agitador. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 20 minutos e, posteriormente, realizou-se o armazenamento do sobrenadante. Essa etapa extrai metais trocáveis e solúveis.

Fe e Mn associados ao carbonato (F2): foram extraídos por agitação das amostras por 5 h com 30 ml de acetato de sódio 1 mol L⁻¹, ajustado para pH 5,0 com ácido acético concentrado.

Fe e Mn associados à ferrihidrita (F3): foram adicionados 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04 mol L⁻¹, posteriormente agitada por seis horas em banho maria a 30 °C.

Fe e Mn associados à lepidocrocita (F4): foram extraídos agitando as amostras por seis horas a 96 ° C, com 30 ml de hidroxilamina 0,04 M + 25 % de ácido acético (v/v).

Fe e Mn associados aos óxidos de ferro cristalinos (goethita e hematita) (F5): foram extraídos agitando as amostras por 30 minutos a 75 °C, com 20 ml de citrato de sódio 0,25M + 0,11 M de bicarbonato de sódio e 3 g de ditonito de sódio.

Antes da extração da pirita, as amostras foram submetidas ao tratamento com 10 mol L⁻¹ de ácido fluorídrico (HF) por 16 horas sob agitação, para remover o ferro associado ao silicato, seguido de tratamento com H₂SO₄ concentrado para remover o ferro associado à matéria orgânica.

Fe e Mn associados à fração de pirita (F6): foram extraídos agitando-se as amostras por duas horas com 10 mL de solução de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Os resíduos foram lavados com 15 ml de água deionizada. Em todas as etapas anteriores, após a extração, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 minutos. Posteriormente, foram adicionados 20 ml de água deionizada, centrifugado novamente e descartado o sobrenadante. A determinação dos metais foi realizada posteriormente, empregando-se o método da espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), no laboratório de geoquímica ambiental da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP).

Dessa forma, seguindo esta metodologia, foi determinado o grau de piritização (DOP - *degree of piritization*) do ferro, o qual estabelece a porcentagem de Fe reativo (ferro extraído nas frações F1 + F2 + F3 + F4 + F5) incorporado à fração pirítica (F6) (Equação 1).

$$\text{DOP (\%)} = \left(\frac{\text{Fe-pirítico}}{\text{Fe-reativo} + \text{Fe-pirítico}} \right) \times 100 \quad \text{(Eq.1)}$$

O grau de piritização do metal (Me) (Me-DTMP), um termo proposto por Huerta-Díaz e Morse (1990), fornece uma estimativa do conteúdo de um metal específico incorporado na fração pirítica. O DTMP do Mn foi calculado pela Eq. (2), que define o Mn reativo como a soma das primeiras cinco frações.

$$\text{Me - DTMP (\%)} = \left(\frac{\text{Me-pirítico}}{\text{Me-reativo} + \text{Me-pirítico}} \right) \times 100 \quad \text{(Eq. 2)}$$

RESULTADOS

Difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas mostraram presença de assembleia mineral semelhante em ambas as lagoas e profundidades, com a presença de três picos principais de intensidade, entre os ângulos 22 e 30 °2θ, relacionados à calcita (CaCO₃) (espaçamento 0,226 nm), calcita magnesiana ((Ca, Mg) CO₃) (espaçamento 0,300 nm), halita (NaCl) (espaçamento 0,300 nm) e pirita (FeS₂) (espaçamento 0,271 nm e 0,163 nm) no ponto LVP1.1 (Fig.4A). No ponto LVP4.3 predominou pico principal de calcita magnesiana e picos secundários de menor intensidade de aragonita (CaCO₃), halita (NaCl) e quartzo (SiO₂) (Fig.4B).

Na Lagoa Brejo do Espinho, é observada a calcita magnesiana ((Ca, Mg) CO₃) (espaçamento 0,300 nm) (Fig.4C) e dolomita (CaMg (CO₃)₂) (espaçamento 0,292 nm) (Fig.4D), além dos seus respectivos picos secundários). De modo geral, foram observados picos de menor intensidade referentes aos outros minerais presentes nas amostras, dentre eles: a aragonita (CaCO₃), halita (NaCl) quartzo (SiO₂), apatita (Ap) e pirita (FeS₂) (Fig.4 A, B, C e D).

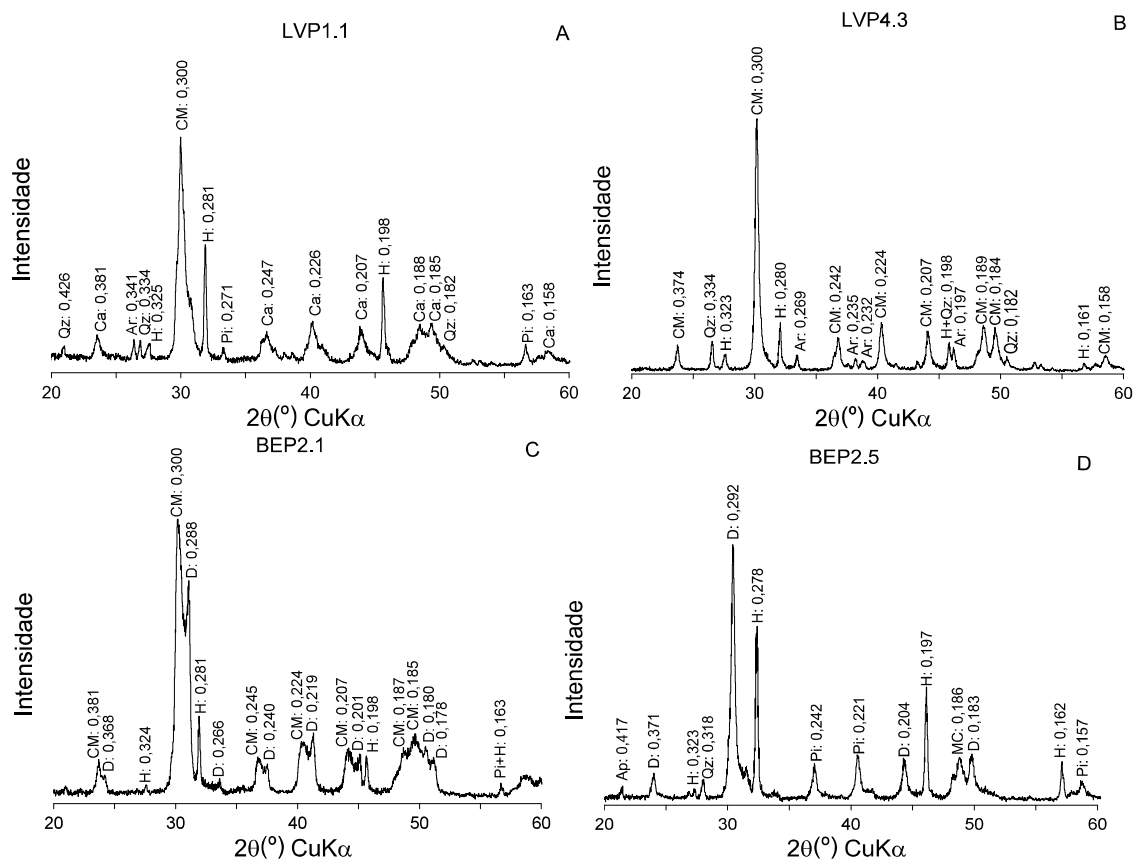


Figura 4. Difratoograma de raios-X, com espaçamentos em nanômetro (nm), do ponto LVP1.1 profundidade de 0 a 14 cm (A) e do ponto LVP4.3 profundidade de 16 a 33 cm (B) da Lagoa Vermelha. Difratoograma de raios-X do ponto BEP2.1 profundidade de 0 a 11 cm (C) e do ponto BEP2.5 profundidade de 72 a 87 cm (D) da lagoa Brejo do Espinho. pirita (Pi) dolomita (D) calcita-Mg (CM) quartzo (Qz) calcita (Ca) halita (H) aragonita (Ar) apatita (Ap).

Carbonato equivalente, potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH)

A proporção de carbonato na Lagoa Vermelha (Fig.5A) foi influenciada pela disposição dos pontos de coleta e pelas profundidades, com redução nas camadas mais profundas dos pontos LV-P1 e LV-P2, ficando abaixo de 50 %, pois elas apresentaram textura mais arenosa. Os pontos LV-P3 e LV-P4 demonstraram comportamento semelhante aos pontos anteriores com característica de diminuição na proporção de carbonatos em profundidade. No entanto, os valores foram maiores que 80 % em todas as camadas. Os valores encontrados na lagoa Brejo do Espinho apresentaram-se muito elevados nas quatro primeiras profundidades, em todos os pontos, com valores acima de 90 %. Contudo, foi observada uma redução nas camadas mais profundas (BE-P1 73-92

cm e BE-P2 72-87 cm), com valores abaixo de 80%, ainda assim, caracterizando um ambiente extremamente rico em carbonato (Fig.5B).

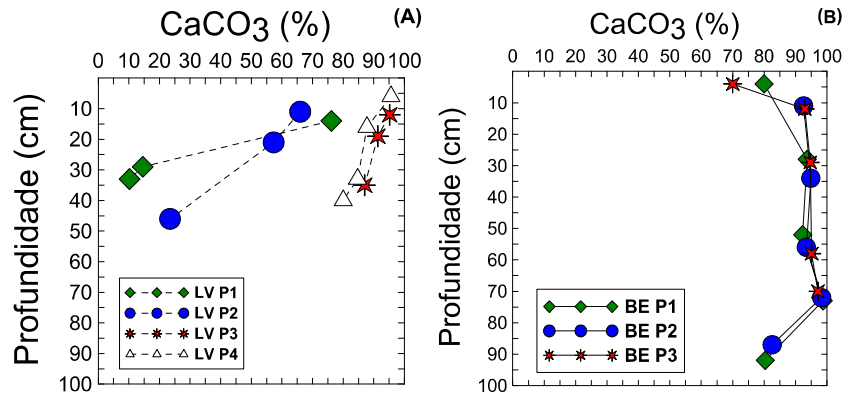


Figura-5. Teor de CaCO₃ na Lagoa Vermelha (A) e Brejo do Espinho (B).

Metais em solução

Para os elementos em solução, nos dois anos de coleta, podemos observar na Tabela 2 que as lagoas apresentaram alta concentração de Ca, Mg, Na, K e S. Elementos como Fe, Zn, Al e Pb também apresentaram valores acima do limite detectável. Em contrapartida, o As, Cr, Cu, Ni, Ti e V apresentaram valores não representativos, pois ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES, bem como o Mn na Lagoa Vermelha, em 2019. Em 2021 o Fe apresentou concentração alta nas duas lagoas, embora o Mn tenha se apresentado em baixa concentração (< 0,01 mg/L), em ambas as lagoas. Os altos valores de pH (> 8 nos dois anos de coleta) e baixos valores de Eh (<200 mV), acompanhados da alta salinidade, caracterizam as lagoas como hipersalinas, alcalinas e um ambiente redutor.

Tabela 2. Elementos em solução nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, nos anos de 2019 e 2021.

Metais em solução	2019		2021	
	Brejo do Espinho	Lagoa Vermelha	Brejo do Espinho	Lagoa Vermelha
	mg/L		mg/L	
Al	0,054	0,097	1,338	2,133
As	<0,01	<0,01	0,085	0,21
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	0,083	<0,01
Fe	0,05	0,038	0,672	0,688
Mn	0,008	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	0,006	0,007	<0,01	<0,01
Ti	<0,01	<0,01	0,515	0,478
Zn	0,005	0,028	<0,01	<0,01
Ca	775	473	538	457
K	700	578	525	460
Mg	1108	954	1688,15	1408,17
Na	17281	35756	12610,5	11423,3
P	0,097	0,141	<0,01	<0,01
S	1255	929	1176,1	901,7
pH	8,5	8,4	8,36	8,07
Eh (mV)	75	176	166	196

Os valores de Eh na Lagoa Vermelha das amostras coletadas em outubro de 2019 apresentaram-se muito baixos nas maiores profundidades dos pontos LV-P1, LV-P3 e LV-P4, oscilando de -101 mV a +14 mV (Fig. 6). Em setembro de 2021, o Eh das amostras coletadas variou entre -95 e +25 mV (Fig. 7).

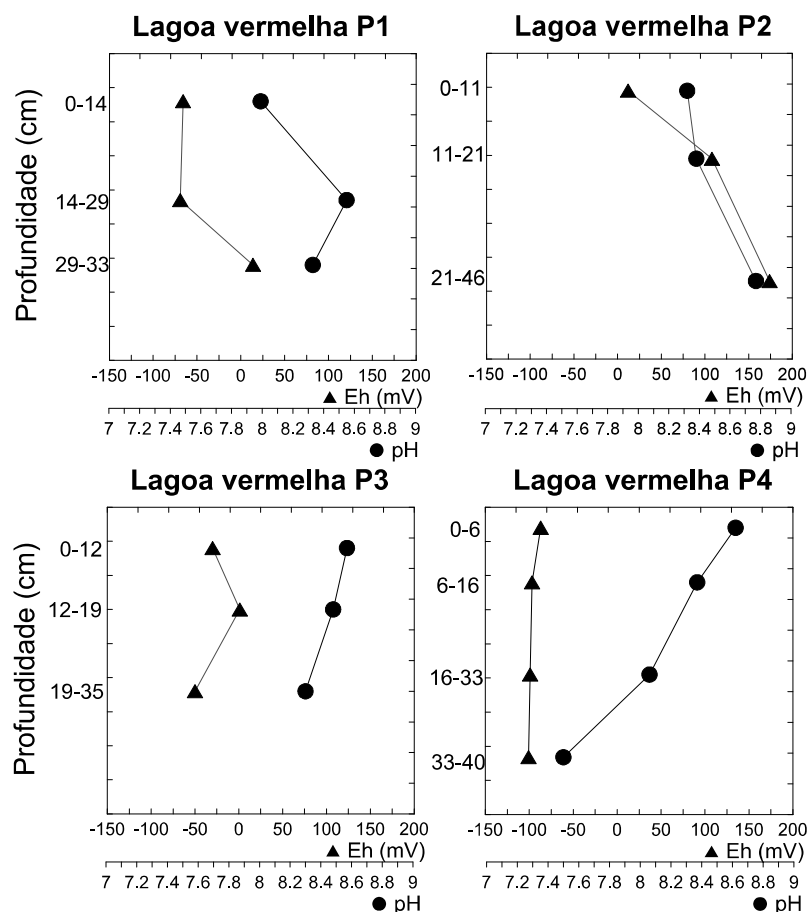


Figura 6. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

No geral, a condição redox do sedimento sofreu pouca alteração com a profundidade nesses pontos de coleta, apresentando valores de Eh negativos. As amostras do ponto LV-P2 também apresentaram valores de Eh que as caracterizam como material anóxico nas zonas superiores (+108 mV e +12 mV). Porém, também foram observados valores positivos, em torno de +174 mV, na camada mais profunda (Fig.6). Os valores de pH não apresentaram grande variação entre os pontos e profundidades, o que confere proximidade entre os valores, com intervalos entre 7,9 e 8,7 no primeiro ano (Fig.6) e 7,1 a 8,5 no segundo ano (Fig.7).

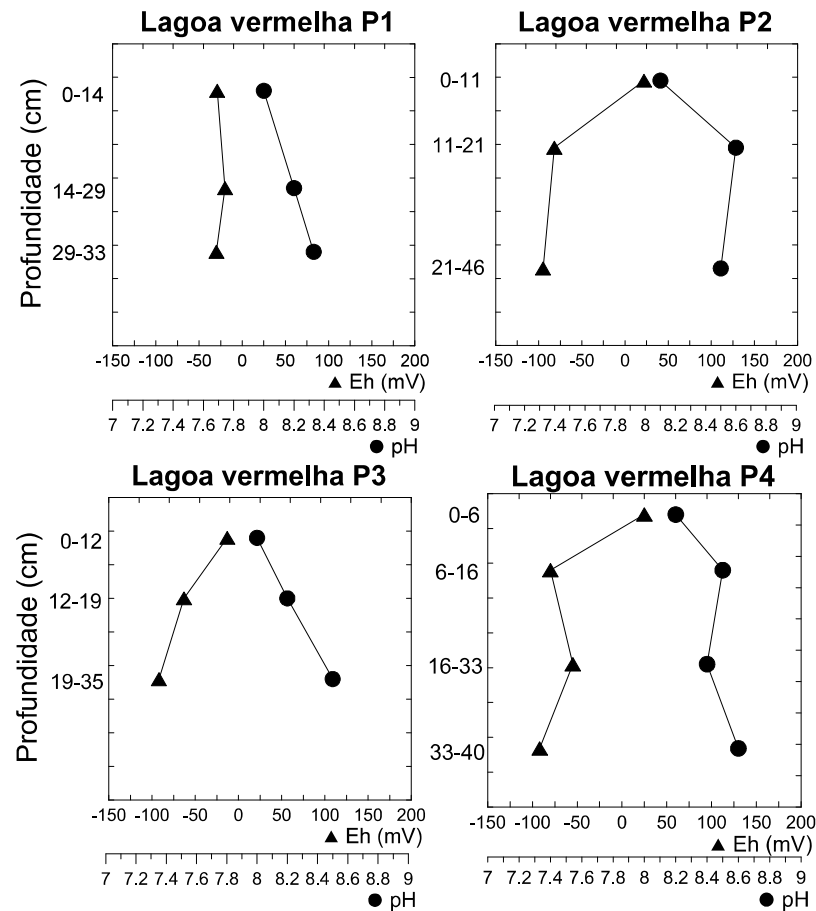


Figura 7. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Lagoa Vermelha em setembro de 2021.

Na Lagoa Brejo do Espinho, no primeiro ano de coleta, foi observado um decréscimo nos valores de Eh de acordo com as profundidades nos pontos de coletas (Fig.8). Os pontos BE-P2 e BE-P3 apresentaram valores negativos de Eh em todas as profundidades, caracterizando um ambiente altamente redutor. O ponto BE-P1 apresentou valores positivos de Eh nas duas primeiras profundidades (0-4 e 4-28 cm), com valores de +2 mV e +189 mV, respectivamente, sendo a superfície composta por tapetes microbianos. No segundo ano de coleta, os valores de Eh na Lagoa Brejo do Espinho foram negativos em todos os pontos e profundidades, com valores entre -134 e -62 mV (Fig.9). Os valores de pH mostraram-se elevados em todos os pontos e profundidades na Lagoa Brejo do Espinho, nos dois anos de coleta, com valores entre 8 e 8,7 (Fig.8 e 9).

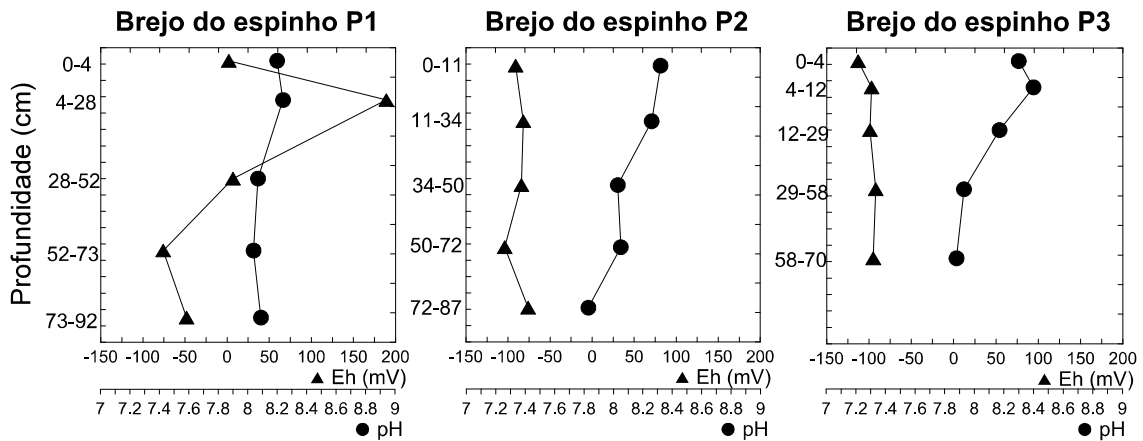


Figura 8. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Brejo do Espinho em outubro de 2019.

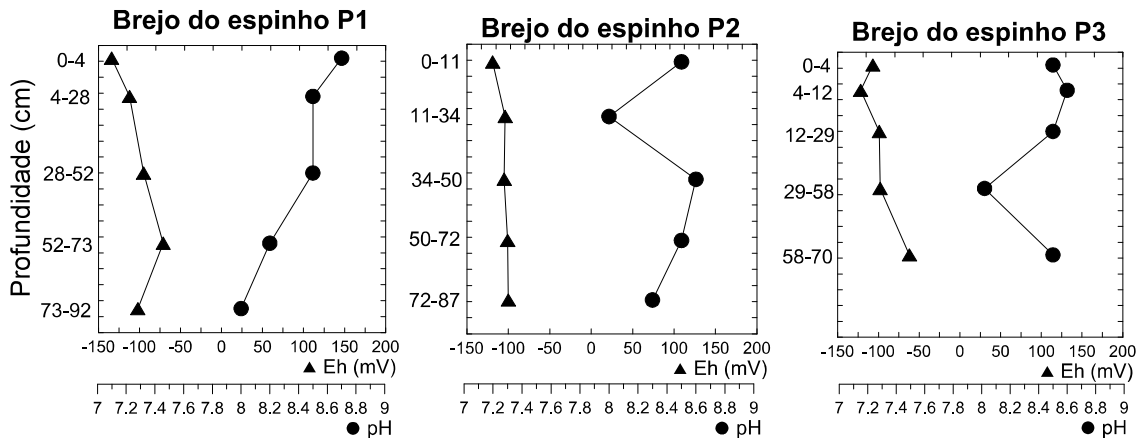


Figura 9. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Brejo do Espinho em setembro de 2021.

Fracionamento de Fe e DOP em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho

Na Lagoa Vermelha, as maiores concentrações de espécies de ferro no primeiro ano de coleta, especialmente Fe reativo ($\Sigma F1-F5$), ocorreram nos pontos LV-P1 ($13,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ a 0-14 cm), e diminuíram com a profundidade ($3,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ em 14-29 cm e $5,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ em 29-33 cm) (Fig.10). O aumento do Fe reativo neste ponto está relacionado à concentração de Fe nas frações F3 (associado à ferrihidrita) (representando 22,6 % no ponto LVP1.1 e 25,6 % no ponto LVP1.2), F4 (lepicrococita) (13,7 % no ponto LVP1.1, 21,8% no ponto LVP1.2 e 26,1% no

ponto LVP1.3) e F5 (hematita/goethita) (15,1% no ponto LVP1.1 e 56,8% no ponto LVP1.3) (Fig.14A). Conseqüentemente, nas regiões mais profundas da coluna de sedimento, os valores de DOP foram inferiores a 50%. O ponto LV-P2 também apresentou elevadas concentrações de ferro reativo nas primeiras camadas, acompanhado de uma redução nas maiores profundidades (8,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em 0-11 cm, 6,6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em 11-21 cm, e 3,23 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em 21-46 cm). Os demais pontos, LV-P3 e LV-P4, apresentaram valor médio de 2,48 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de Fe reativo em todas as profundidades. O Fe associado à ferrihidrita e lepidocrocita apresentou concentração média de 1,58 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e 1,99 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. As maiores concentrações de Fe-pirita foram obtidas abaixo da profundidade de 21 cm no ponto LV-P2 (13,23 $\mu\text{mol g}^{-1}$), abaixo de 12 cm no ponto LV-P3 (10,30 e 4,58 $\mu\text{mol g}^{-1}$) e abaixo de 16 cm no ponto LV-P4 (3,41 e 2,60 $\mu\text{mol g}^{-1}$) (Fig.10).

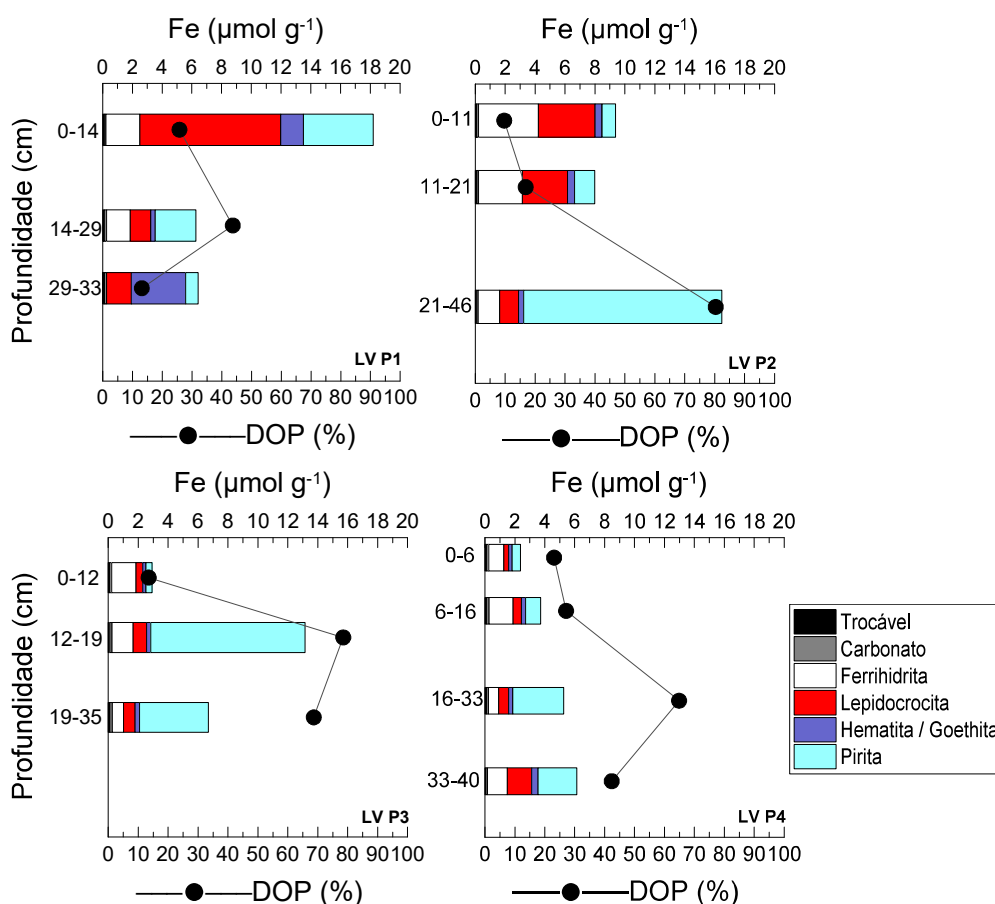


Figura 10. Grau de piritização (DOP) e partição da fase sólida Fe extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

O DOP apresentou grande variação nos pontos e nas profundidades. Porém, os pontos localizados mais ao centro da lagoa, apresentaram um ambiente redutor mais uniforme entre suas camadas, demonstrando aumento no DOP, sendo os maiores valores em LV-P2 (80% de 21-46 cm), LV-P3 (78,5% de 12-19 cm e 68,6% de 19-35 cm) e LV-P4 (64,9% de 16-33 cm e 42,4% de 33-40 cm) (Fig.10).

Na Lagoa Brejo do Espinho, os valores para o fracionamento de ferro e DOP nas amostras coletadas no primeiro ano apresentaram tendência similar nos três pontos, não apresentando grande variação das frações entre os pontos de coleta e com Fe associado principalmente aos óxi-hidróxidos de ferro (ferrihidrita e lepidocrocita) em todos os pontos e profundidades. Foi observado aumento dos teores de Fe na fração pirítica nas camadas mais profundas dos pontos BE-P1 (2,70 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a 28-52 cm e 3,34 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a 73-92 cm) e BE-P2 (2,02 $\mu\text{mol g}^{-1}$ a 72- 87 cm) (Fig.11). Em todos os pontos, ocorre a diminuição nos teores de ferro reativo, acompanhado de aumento no DOP, nas camadas profundas, apresentando correlação negativa (DOP/Fe: reativo = -0,6 $p > 0,05$). O Fe reativo apresentou o maior valor no ponto BE-P1 (4,18 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de 0-4 cm). O DOP ficou abaixo de 50% em todos os pontos, com exceção do ponto BE-P1 (58,8% na profundidade de 28-52 cm e 55,1% na profundidade de 73-92 cm) (Fig.11).

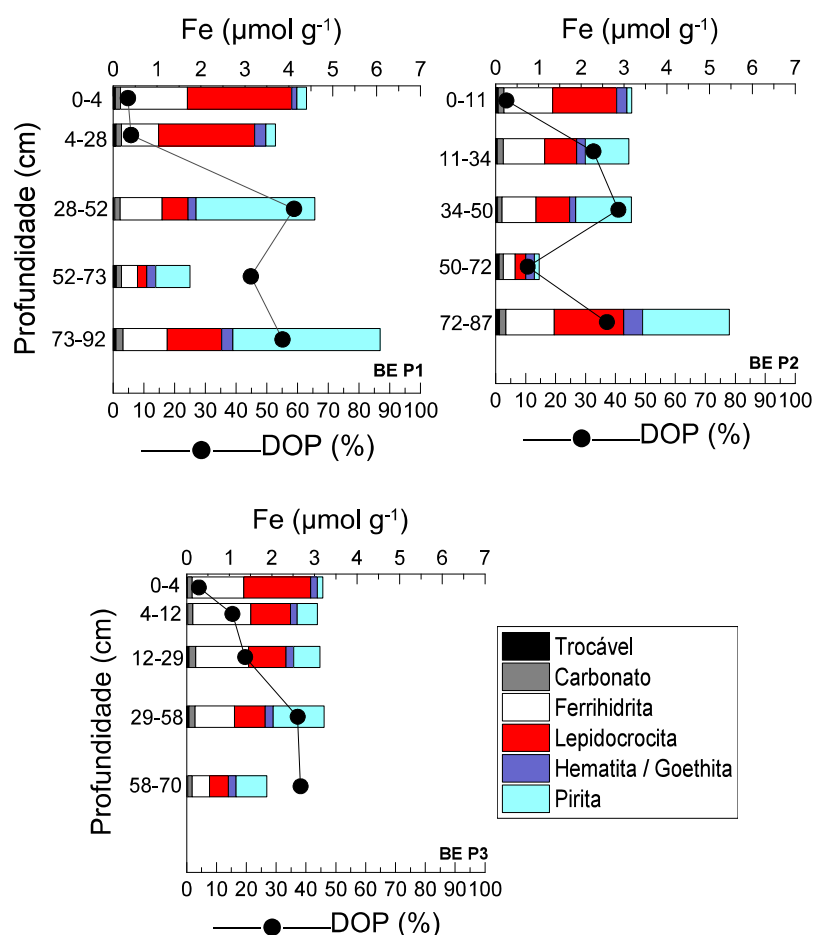


Figura 11. Grau de piritização (DOP) e partição da fase sólida Fe extraída de sedimentos da lagoa Brejo do Espinho em outubro de 2019.

As amostras coletadas em 2021, na Lagoa Vermelha, apresentaram uma baixa concentração de ferro total em todos os pontos e profundidades (valores $< 3,5 \mu\text{mol g}^{-1}$). Em 2019, algumas amostras apresentaram valores totais extraídos próximos a $18 \mu\text{mol g}^{-1}$ (profundidade 21-46 cm do ponto LV-P2). Portanto, pequenas quantidades de ferro reativo foram detectadas, com valor máximo de $0,75 \mu\text{mol g}^{-1}$ no ponto LV-P1.3 (Fig.12). No primeiro ano de coleta, o Fe reativo foi $< 4 \mu\text{mol g}^{-1}$ nos pontos LV-P3, LV-P4 e LV-P2 (profundidade 21-46 cm) (Fig.10), sendo observado o aumento do Fe incorporado na fração pirítica nas camadas mais profundas (Fig.10). O sedimento coletado em 2021 apresentou comportamento semelhante em relação ao Fe associado à fração pirítica, com um aumento na sua concentração no ponto LV-P1 (média de 65,3% do total de Fe pirítico em todas as profundidades), LVP2 (média de 39,4% do total de Fe pirítico em todas as profundidades) LVP3 (média de 61,9% do total de Fe pirítico em

todas as profundidades) e LVP4 (média de 67% do total de Fe pirítico em todas as profundidades), tendo relação direta com o aumento da profundidade em todos os pontos (Fig.14B). Conseqüentemente, a porcentagem de DOP apresentou valores acima de 70% (Fig.12). Cabe destacar que durante a leitura de Fe e Mn para as amostras de 2021, o ICP estava recuperando em torno de 25% dos elementos, ou seja, perdeu-se aproximadamente 75% dos valores em relação às amostras.

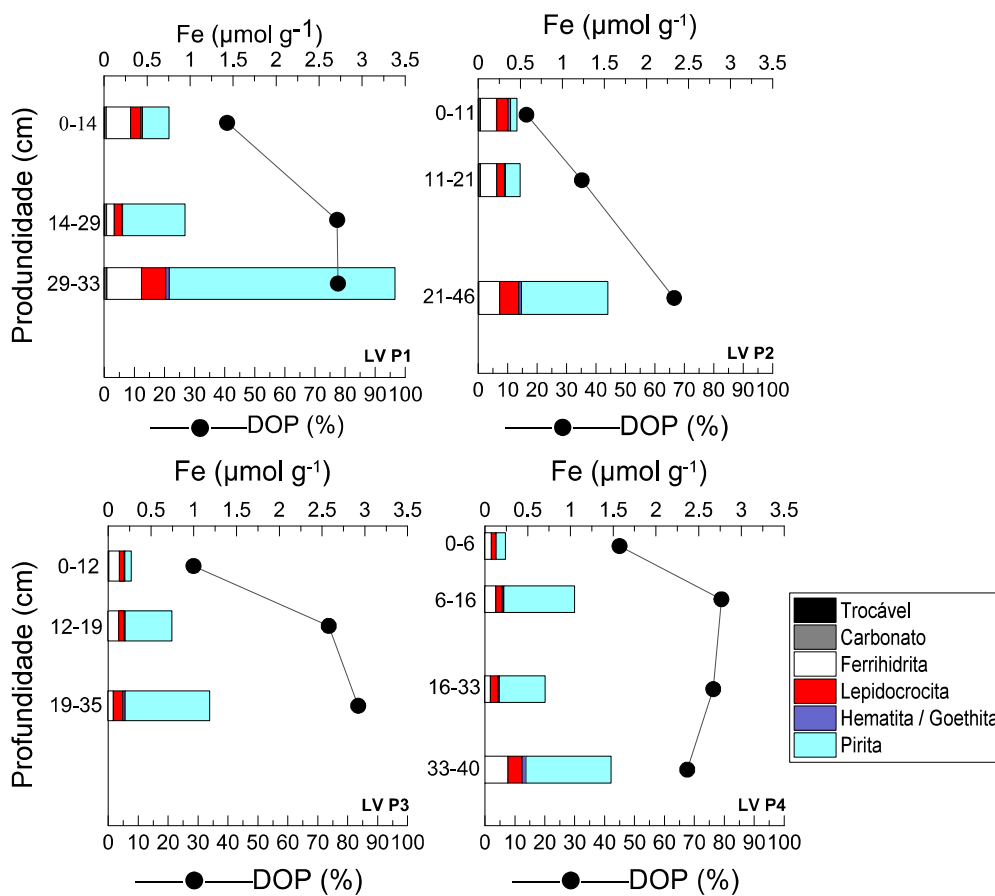


Figura 12. Grau de piritização (DOP) e partição da fase sólida Fe extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em setembro de 2021.

No segundo ano de coleta, assim como na Lagoa Vermelha, também houve uma redução na concentração de ferro total em todos os pontos da lagoa Brejo do Espinho, com valores $< 1 \mu\text{mol g}^{-1}$ em todos os pontos e profundidades, com exceção do ponto BE-P1 na profundidade de 73 a 92 cm ($1,82 \mu\text{mol g}^{-1}$),

ainda assim, com valores correspondentes à metade da concentração encontrada no ano anterior (Fig.11). Mesmo com a baixa concentração, o comportamento de ferro foi similar ao observado no primeiro ano quanto à partição, apresentando maiores concentrações associadas à ferrihidrita, lepidocrocita e à fração piritica. O DOP ficou abaixo de 50 % no ponto BE-P2 e BE-P3. Porém, o ponto BE-P1 apresentou valores de 62% (28 a 52 cm) e 74,5 % (73 a 92 cm) de DOP, valores acima do obtido no primeiro ano (Fig.13).

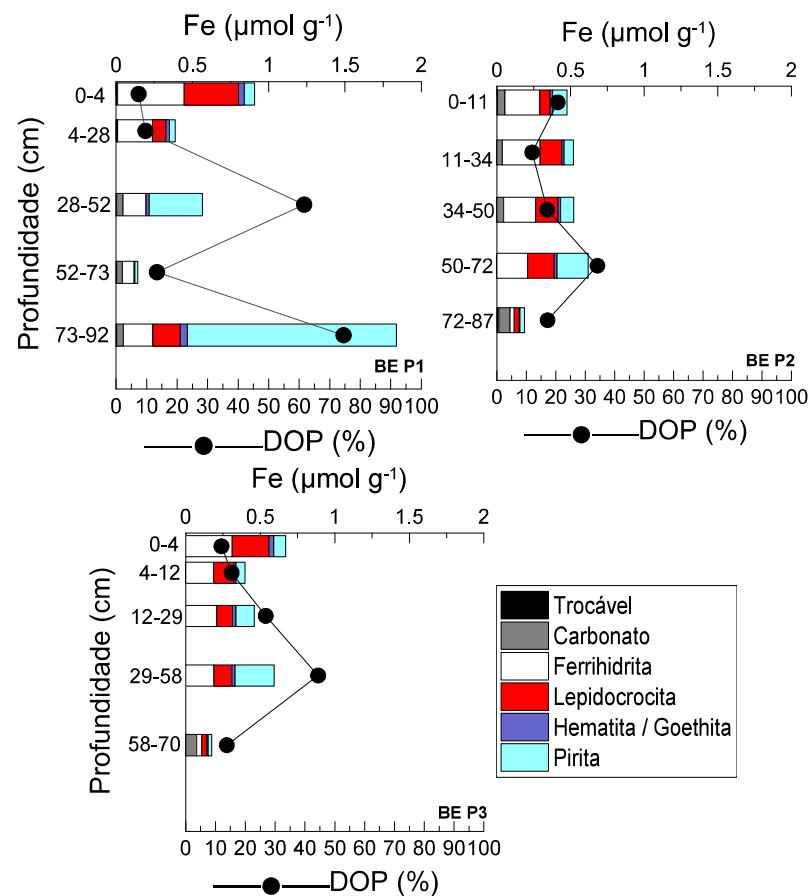


Figura 13. Grau de piritização (DOP) e partição da fase sólida Fe extraída de sedimentos da lagoa Brejo do Espinho em setembro de 2021.

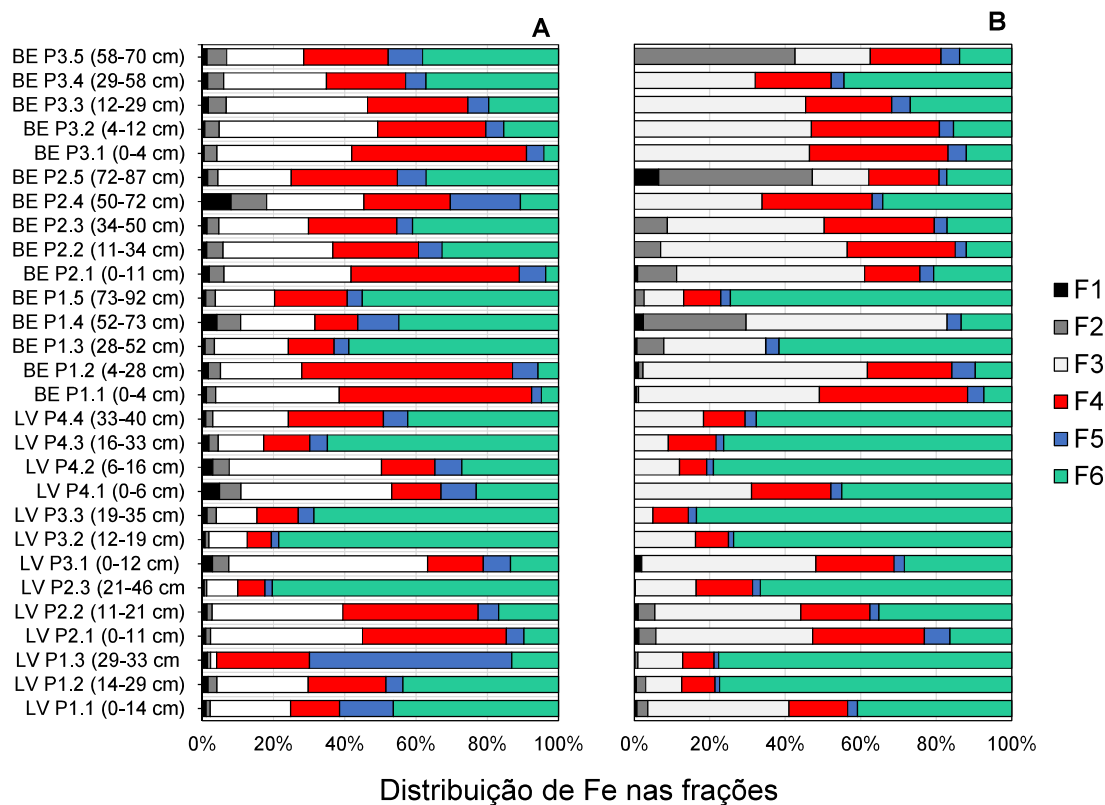


Figura 14. Distribuição percentual de Fe extraído na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano 2019 (A) e 2021 (B) (F1: Fração trocável; F2: fração carbonática; F3: fração ferrihidrita; F4: fração lepidocrocita; F5: fração hematita/goethita; F6: fração pirita).

Fracionamento de Mn e Mn-DTMP em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho

O Mn mostrou elevada concentração na fração trocável de todos os pontos e profundidades das duas lagoas no ano de 2019, com valor mínimo de 62% e máximo de 96% do total extraído na Lagoa Vermelha (Fig.19A). No Brejo do Espinho, observou-se um valor mínimo de 66% e máximo de 79% de Mn-trocável (Fig.19A), com os dois ambientes apresentando média de 2,42 $\mu\text{mol g}^{-1}$ na fração F1 (Fig.16 e 17). A concentração total de Mn foi $< 4 \mu\text{mol g}^{-1}$ em todos os pontos e profundidades (Fig.15 e 16).

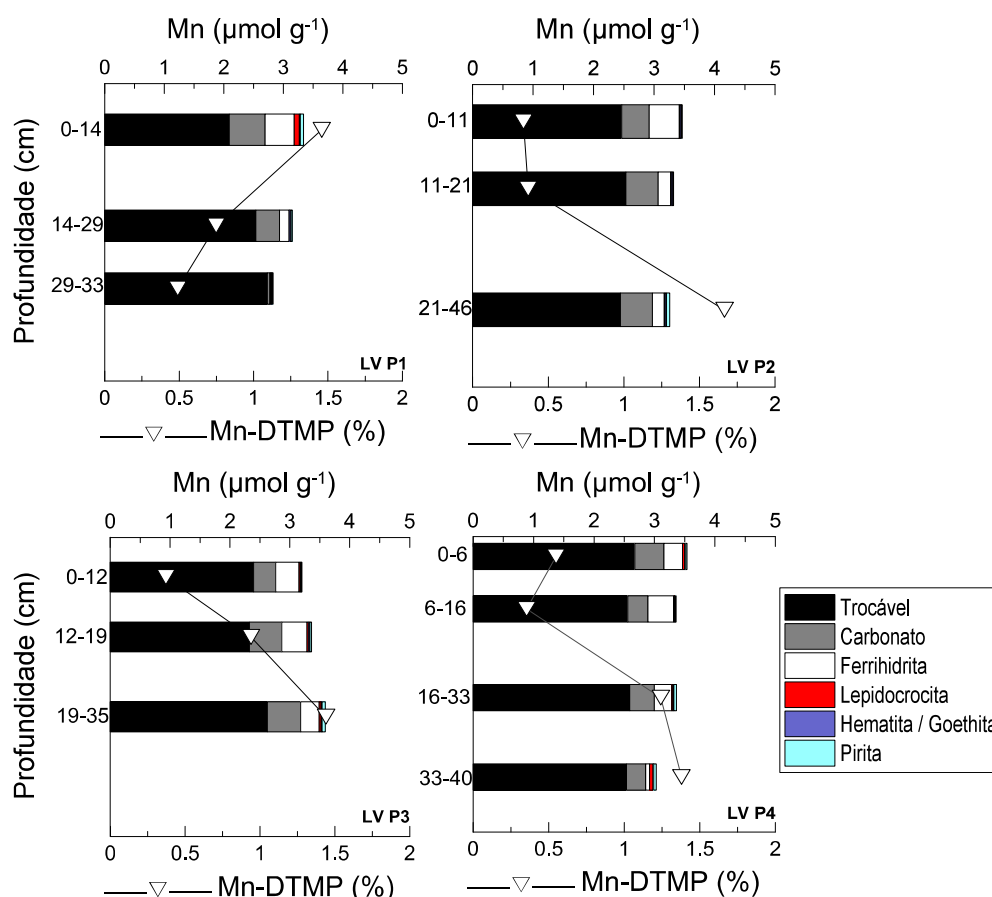


Figura 15. Grau de piritização por traços metálicos (Mn) e partição da fase sólida Mn extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

As concentrações de Mn associadas à fração carbonática no ano de 2019, em ambos os ecossistemas, ficaram compreendidas entre $0,60 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $0,04 \mu\text{mol g}^{-1}$ na Lagoa Vermelha, e $0,55 \mu\text{mol g}^{-1}$ a $0,30 \mu\text{mol g}^{-1}$ no Brejo do Espinho, representando de 12,8% a 13% do Mn-reativo em ambas as lagoas (Fig.19A). Os ecossistemas investigados são caracterizados por serem carbonáticos (Fig.3), o que explica a associação expressiva de Mn à fração de carbonatos, apresentando-se de modo uniforme nos pontos e profundidades, mostrando que esta fração tem relevância expressiva no comportamento dos metais nas lagoas, representando de 12,8% a 13% do Mn reativo em ambas as lagoas (Fig.19A). Os teores de Mn associados à fração pirítica foram pouco expressivos nas duas lagoas (valor máximo de $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$ na Lagoa Vermelha e $0,03 \mu\text{mol g}^{-1}$ no Brejo do Espinho), com baixo DTMP de Mn para o elemento

em todos os pontos e profundidades (máximo de 1,7 % na Lagoa Vermelha e 1,1 % no Brejo do Espinho) (Fig.15 e 16).

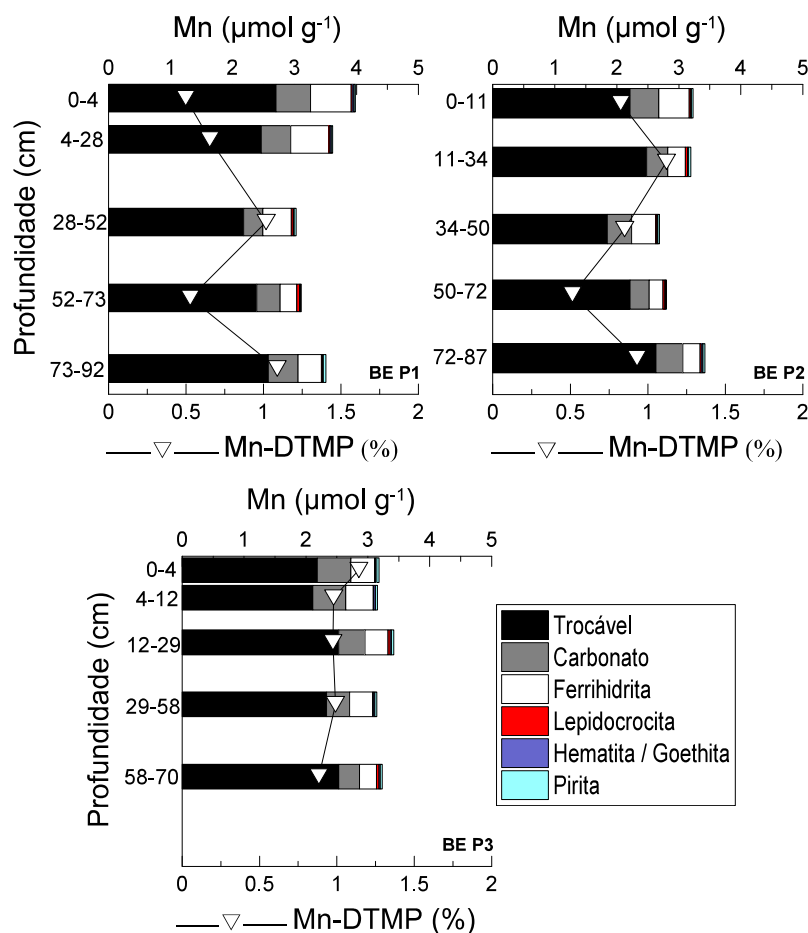


Figura 16. Grau de piritização por traços metálicos (Mn) e partição da fase sólida Mn extraída de sedimentos na lagoa Brejo do Espinho em outubro de 2019.

Em relação às amostras coletadas no ano de 2021, houve redução considerável na concentração do Mn total na Lagoa Vermelha, de mais de 50% em todos os pontos em relação ao primeiro ano de coleta (máximo de $0,98 \mu\text{mol g}^{-1}$). A concentração de Mn associada à fração carbonática e ferrihidrita representaram médias de 50% e 37,4% do Mn total, respectivamente (Fig.19B). Em contraponto ao ano de 2019, o DTMP do Mn foi consideravelmente maior, aumentando nas camadas mais profundas do ponto LV-P1 (17,5 % na profundidade 14-29 cm e 31,7% em 29-33 cm), LV-2 (21,3% em 21-46 cm), LV-P3

(9,3 % em 19-35 cm) e LV-P4 (8,3 % em 16-33 cm e 24,9 % de 33-40 cm) (Fig.17).

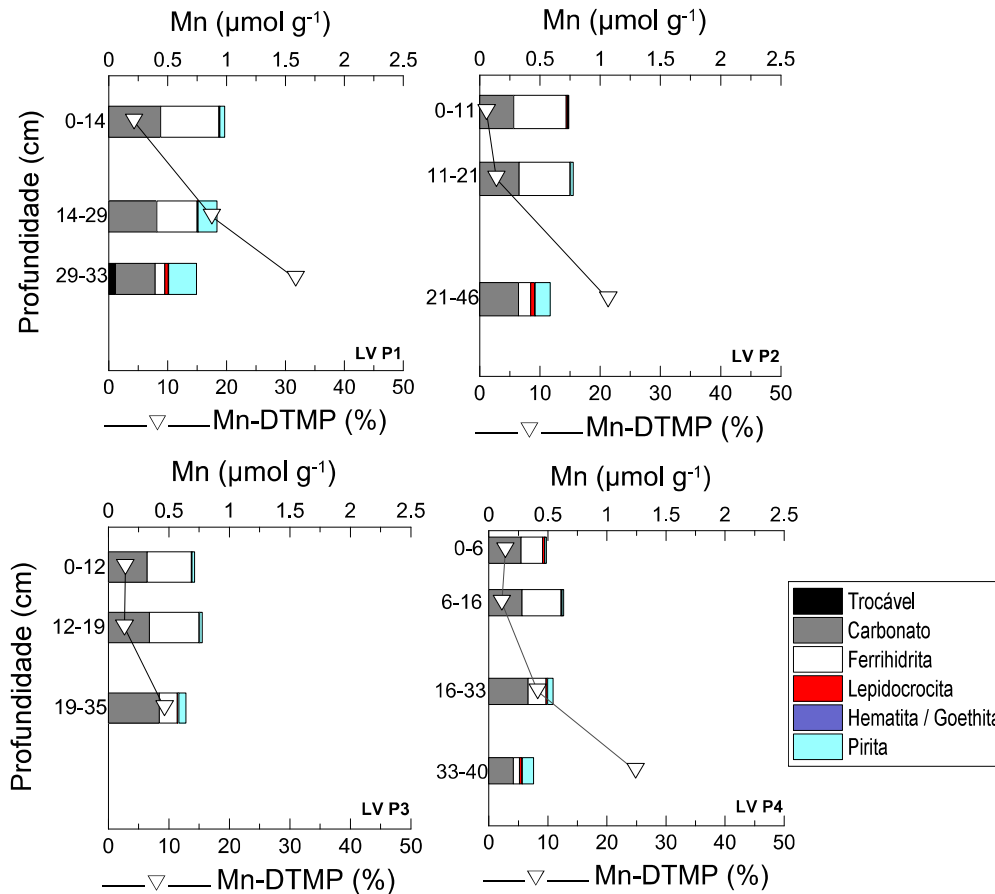


Figura 17. Grau de piritização por traços metálicos (Mn) e partição da fase sólida Mn extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em setembro de 2021.

A concentração total de Mn no ano de 2021 na lagoa Brejo do Espinho não apresentou uma redução considerável em relação às amostras coletadas em 2019. O Mn se acumulou principalmente nas frações F2 (carbonática, representando, em média, 58% do Mn total) e F3 (ferrihidrita, representando, em média, 35% do Mn total) (Fig.19B). No entanto, a concentração de Mn associada à fração trocável foi menor, sendo indetectável pelo ICP-OES na maioria dos pontos e profundidades. A fração pirítica foi baixa em todos os pontos, sendo possível afirmar que existe pouco Mn incorporado à esta fração, pois o Mn encontra-se em grande parte na fração carbonática, contribuindo para o baixo

DTMP do Mn (< 2 %) nos pontos BE-P2 e BE-P3 e nas primeiras camadas do ponto BE-P1. A exceção foi a profundidade de 73-92 cm do BE-P1, cujo DTMP-Mn foi de 6,9 % (Fig.18).

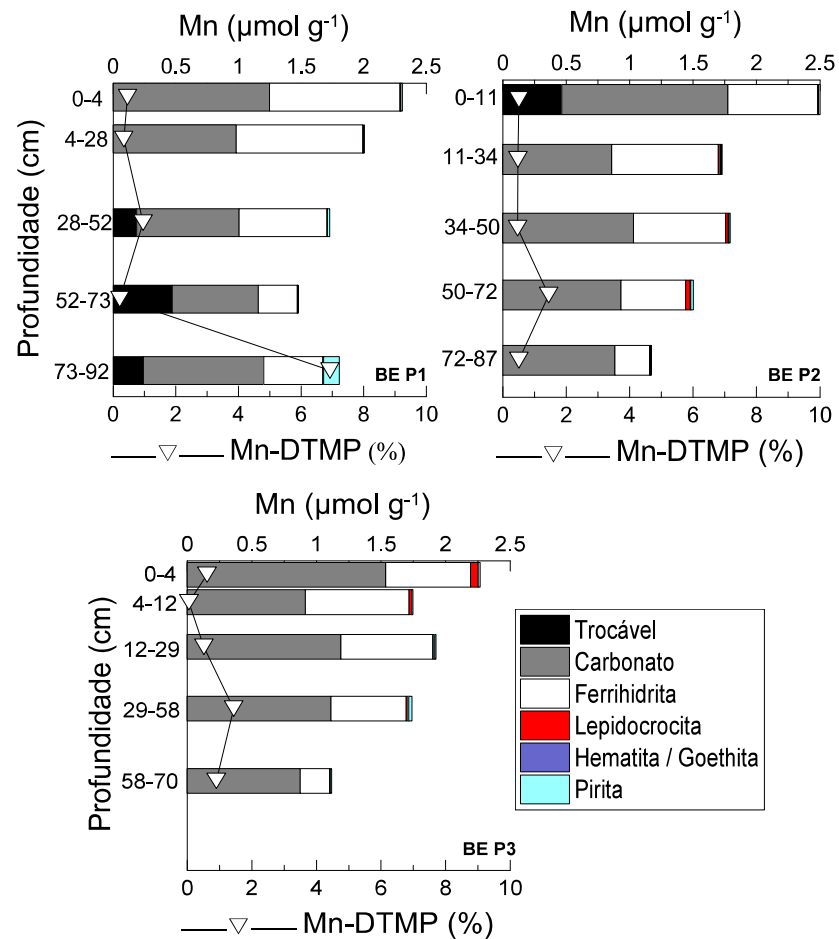
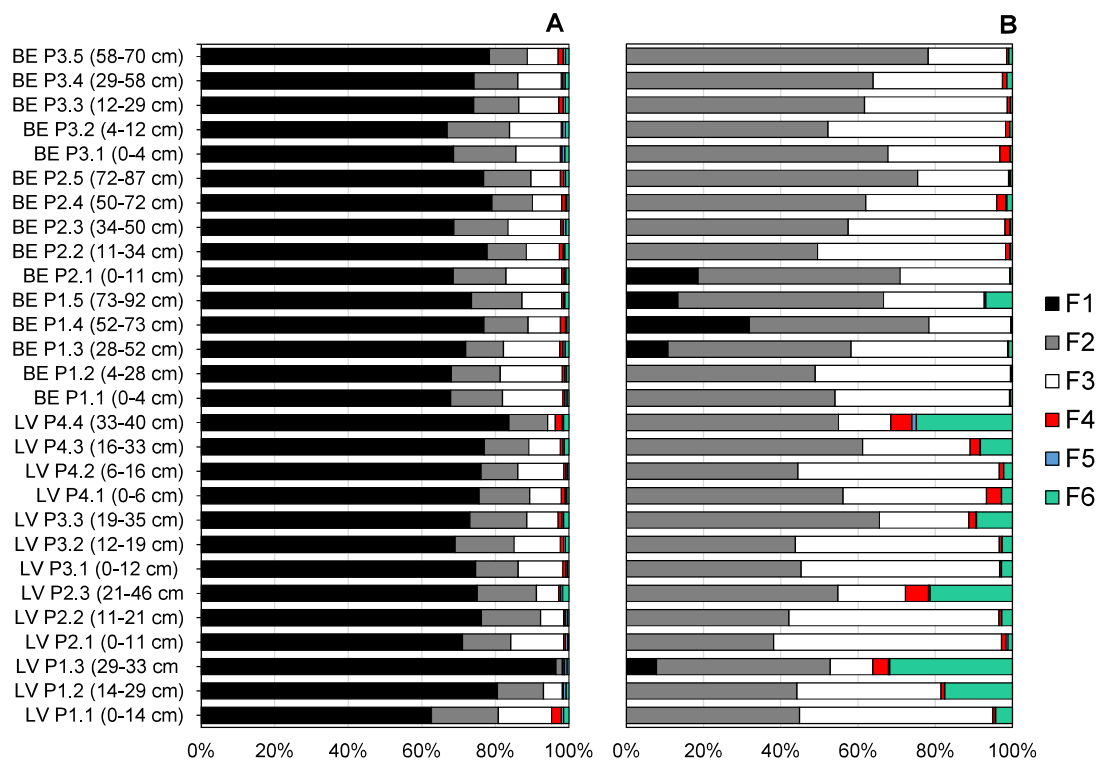


Figura 18. Grau de piritização por traços metálicos (Mn) e partição da fase sólida Mn extraída de sedimentos na lagoa Brejo do Espinho em setembro de 2021.



Distribuição de Mn nas frações

Figura 19. Distribuição percentual de Mn extraído na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano 2019 (A) e 2021 (B) (F1: Fração trocável; F2: fração carbonática; F3: fração ferrihidrita; F4: fração lepidocrocita; F5: fração hematita/goethita; F6: fração pirita).

DISCUSSÃO

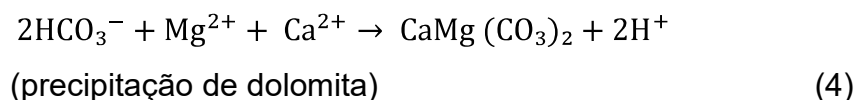
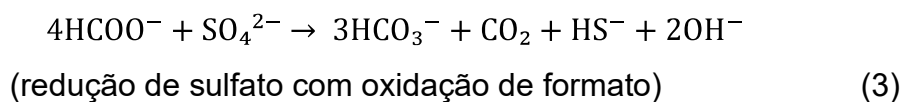
Difração de raios-X (DRX)

Estudos de sedimentação e precipitação carbonática nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho indicam que as fases mais abundantes nos sedimentos são aragonita, calcita (Hohn et al., 1986; Vasconcelos, 1988) e, principalmente, dolomita (Van lith et al., 2003; Bahrniuk et al., 2015). Vasconcelos e McKenzie (1997) propuseram um novo modelo para a precipitação de carbonatos considerando a ação microbiológica, em associação com fatores geoquímicos e climáticos. Segundo os Bahrniuk et al. (2015), a calcita magnesiana pode ser convertida em dolomita que é formada em condições

ambientais de melhor drenagem, pois a formação de dolomita é favorecida quando há alta disponibilidade de Mg^{+2} (Van Lith et al., 2002; Spadafora et al., 2010). Não só estes, mas outros fatores são importantes para a formação de dolomita, como aumento de temperatura, que pode contribuir para a evaporação, resultando no aumento da salinidade.

As camadas mais superficiais de tapetes microbianos apresentam coloração avermelhada e acinzentada, com alta concentração de calcita magnesiana nas duas lagoas (Perri et al., 2008; Bahrniuk et al., 2015) corroborando o resultado desta pesquisa nos pontos LVP1.1 e BEP2.1 (Fig.4A e 4C). No entanto, na camada subsuperficial da Lagoa Brejo do Espinho (Ponto BEP2.5) ocorre um pico de maior intensidade de dolomita, que tende a aumentar nas camadas mais profundas, pois se forma em elevados valores de temperatura e pressão (Bahrniuk et al., 2015). A baixa taxa de difusão de oxigênio possibilita o aumento do processo de sulfato-redução e, conseqüentemente, aumento da atividade do íon carbonato e diminuição da energia de hidratação do magnésio na água, favorecendo formação de dolomita no microambiente ao redor das células bacterianas (Van Lith et al., 2002). O aumento da porcentagem de dolomita com a profundidade provavelmente está relacionado aos processos diagenéticos iniciais (Vasconcelos e McKenzie, 1997). O sedimento precipitado nas camadas superiores do Brejo do Espinho contém altas concentrações de calcita com alto teor de Mg, que são suscetíveis à alteração diagenética precoce para dolomita com o soterramento.

Nas duas lagoas, a formação de dolomita pode ocorrer a partir do modelo microbiano proposto por Vasconcelos e McKenzie, (1997), sendo considerado um fator microbiano além dos fatores físico-químicos como requisitos para a formação de dolomita. O modelo é baseado na redução do sulfato bacteriano, que aumenta o pH e a alcalinidade, e remove o sulfato, considerado um inibidor da formação de dolomita, pois tem interação mais efetiva com os cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} que o carbonato. Simultaneamente à absorção e redução de sulfato, o magnésio torna-se disponível para que ocorra a formação de dolomita. O modelo microbiano foi validado em laboratório com experimentos de cultura bacteriana anóxica (Vasconcelos et al., 1995; Warthmann et al., 2000). Para Van lith et al. (2003), Warthmann et al. (2005) e Perri et al. (2008), a dolomita pode ser formada nesses ecossistemas a partir das seguintes reações (equações 3 e 4):



A alta concentração de carbonatos pode influenciar diretamente na especiação de Mn, podendo ser facilmente adsorvido aos mesmos. Morse e Luther (1999) explicaram isso pelo fato de que a redução dos óxidos de Mn (IV) ocorre antes do início da redução do sulfato. Sob condições subóxicas, a solubilidade de Mn é controlada por carbonatos, em particular rodocrosita e calcita (Middelburg et al., 1987; Böttcher, 1998; Lovley et al., 2004; Koretsky et al., 2007), ou por um tipo de dolomita rica em Mn (kutnahorita) Mucci (2004). Assim, a maior parte do Mn (II) pode precipitar como carbonato de manganês antes que ocorra a redução do sulfato e, portanto, não há Mn disponível para formar sulfetos de manganês nesses ecossistemas.

Carbonato equivalente, Eh, pH e metais em solução

A formação de carbonatos nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho está relacionada à atividade metabólica de microrganismos sulfato-redutores (Vasconcelos et al., 2006; Rocha, 2017). Análises petrográficas demonstram que microrganismos redutores de sulfato representam a principal fonte de sedimentação carbonática em sistemas lagunares hipersalinos-alcinos, pois através de processos de micritização são disponibilizados íons de cálcio para o ambiente, que podem se ligar aos outros íons carregados negativamente, contribuindo para a formação de sedimentação carbonática nas lagoas (Barbosa, 1997; Jonkers et al., 2003; Moreira et al., 2004; Sampaio et al., 2015). De acordo com Moreira et al. (2004), o processo citado ocorre há mais de 5.000 anos nas duas lagoas, pois ambas apresentam cerca de 1 m de material carbonatado depositado como sedimento de fundo, seguido por pequenas conchas altamente permeáveis. A composição mineral carbonática é dominada por dolomita e Mg-calcita (Bahniuk et al., 2015; Carvalho et al., 2018).

Pesquisas desenvolvidas nas duas lagoas evidenciam que a precipitação de carbonatos pode ocorrer através da saturação da água dos poros do

sedimento de fundo, ou seja, a alta atividade de cálcio e magnésio são necessárias, bem como uma alta atividade de carbonato ou alcalinidade (Van Lith et al., 2003; Vasconcelos et al., 2006; Bahniuk et al., 2015), associada à ação de microrganismos em um ambiente redutor (Moreira et al., 2015). Portanto, processos metabólicos microbianos são responsáveis por precipitação de carbonatos no ambiente, favorecendo o aumento do pH e removendo o sulfato, considerado um inibidor da formação da dolomita (Van lith et al., 2003; Warthmann et al., 2014; Silva et al., 2007; Vasconcelos et al., 2006; Bahniuk et al., 2015). Esse padrão de processos deve ser menos intenso no ponto LV-P4, onde na camada mais profunda houve a redução de pH para 7,4 (Fig.6), provavelmente por ser ambiente mais siliciclástico e com materiais mais grossos (conchas), o que possibilita maior entrada de oxigênio e evita tamponamento do pH, devido à diminuição dos teores de carbonato.

A redução de pH é mais comum em ecossistemas como manguezais, pois fatores bióticos (microbiota e flora local) e abióticos (clima, que influencia o ciclo hidrológico; dinâmica da sedimentação) influenciam intensamente os processos químicos (Luther et al., 1991; Otero e Macías, 2002; Costa et al., 2004), como por exemplo, baixo poder tampão devido à ausência de carbonatos, com pH variando em torno de 5,5 a 7, além de aumento do Eh em até +300 mV (Ferreira et al., 2007). Pântanos salgados (Marismas) na Espanha, ambientes relativamente similares aos manguezais, apresentam pH de 5,5 a 7,9 e Eh máximo de +300 mV nos pontos menos salinos e -150 mV nos pontos altamente salinos (Otero e Macias, 2003). Estudos realizados na lagoa hipersalina de Araruama ressaltam o poder de tamponamento dos carbonatos em ambientes hipersalinos-alcalinos (Laslandes, 2007), ou seja, há uma elevada capacidade de controle do pH da água e dos sedimentos, com valores de pH acima de 8 e Eh entre -426 mV a +56 mV (Silva, 2019). As soluções intersticiais mostraram-se alcalinas em todas as profundidades na lagoa Brejo do Espinho (Fig.6) variando de 8 a 8,03 em todos os pontos, corroborando estudos anteriores (Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004; Bahniuk et al., 2015). Os valores negativos de Eh observados na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho nos dois anos demonstram que nesses ambientes está ocorrendo o processo de biorredução de Mn^{4+} , Fe^{+3} e SO_4^{2-} às formas solúveis, pois em condições anóxicas, bactérias anaeróbias passam a usar esses elementos como aceptores de elétrons para geração de

energia, proporcionando mudanças na estrutura desses minerais (Souza et al., 2009; Cuadros, 2017).

O valor de pH da água das lagoas está de acordo com os valores reportados por Silva et al. (2006) e Bahniuk et al. (2015), que encontraram valores acima de 8,5. Esse alto valor pode ser consequência da ação de microrganismos que retiram o CO₂ da molécula de H₂CO₃ presente na água, contribuindo para o aumento do pH. Com o excesso de íons cálcio e magnésio na água, as bactérias precipitam carbonatos, sendo comum a formação de dolomita (Ca, Mg (CO₃)₂) e calcita (CaCO₃) (Lindsay, 2001; Van Lith et al., 2002; Bahniuk et al., 2015). Todo esse processo provoca a litificação laminar observada na lagoa Brejo do Espinho (Silva et al., 2006).

Os valores de pH e Eh associado aos altos teores de S em solução, observados na Tabela 2, podem favorecer a formação de sulfetos e bissulfetos (S²⁻, S₂²⁻) ou compostos como sulfitos (SO₃²⁻), tiosulfatos (S₂O₃²⁻) e enxofre elementar (S⁰) (Melo e Perez, 2009). Portanto, a elevada atividade de S em solução e o baixo Eh dos sedimentos, aliada à atividade relativamente elevada de cátions (Fe, Mn, Pb e Zn) em solução, provoca a precipitação de sulfetos metálicos como MnS, ZnS, PbS, FeS₂ e gás sulfídrico (Lindsay, 2001; Mello et al., 2003). Van Lith et al. (2003) afirmam que o SO₄²⁻ é superior ao encontrado na água do mar e esse enriquecimento favorece a redução de sulfato por bactérias, enriquecendo a água em sulfetos. As condições citadas podem ocasionar alteração na dinâmica dos metais (Fe, Mn, Zn e Cu) na solução do sedimento, principalmente em ambientes alcalinos, anóxicos e ricos em carbonatos, podendo ocorrer formação de ZnCO₃, CuCO₃ e MnCO₃ (Sposito, 1989; Glasby e Schulz, 1999; Koretsky et al., 2007).

Fracionamento de Fe e DOP em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho.

A extração sequencial de Fe na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho mostrou o predomínio de Fe incorporado em óxidos de ferro de baixo ordenamento estrutural associados, sobretudo, à ferrihidrita e em menor proporção à lepidocrocita nos dois anos de coleta (Fig. 10, 11, 12 e 13). Contudo, a fração associada à pirita aumentou nas camadas mais profundas dos pontos, apresentando um comportamento importante em relação ao Fe-reativo em todos os pontos. Em 2019 os pontos mais próximos da borda mostram que o Fe é

concentrado nas frações F3, F4 e F5, representando média de 62,7% do Fe-reativo (LVP1) e 62% do Fe-reativo (LVP2) (Fig.14A). Portanto, óxidos de Fe são mais comuns na borda, sendo ressolubilizados e incorporados à fração F6 nas camadas mais profundas e ao centro das lagoas. Nos pontos citados, a redução dos óxidos e óxi-hidróxidos de ferro passam a dominar o processo de degradação da matéria orgânica, gerando altas concentrações de Fe^{2+} na água intersticial, o qual sofre nova oxidação, promovendo a síntese de ferrihidrita e lepidocrocita (Schwertmann e Fechter, 1984; Canfield et al., 1993). Altas proporções desses óxi-hidróxidos de Fe já foram reportadas em lagos com características redutoras no Canadá, com exceção da goethita, que pode ser formada de maneira mais lenta nos sedimentos por diagênese (Fortin et al., 1993).

Estudos comprovam que áreas centrais da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, bem como as camadas mais profundas, apresentam condições anóxicas (Van Lith et al., 2002; Vasconcelos et al., 2006). O Mn^{2+} e Fe^{2+} dissolvidos são produzidos pela dissolução redutiva de fases de hidróxido de Fe^{3+} e Mn^{4+} (Van Lith et al., 2002; Vasconcelos et al., 2006; Ferreira e Santana, 2012). O Fe reage com H_2S dissolvido, produzindo FeS amorfo na forma de mackinawita (FeS) e greigita (Fe_3S_4) (Shoonen e Barnes 1991; Ferreira et al., 2007) sendo estes minerais intermediários do processo de formação da pirita. Sua presença favorece o aumento do grau de piritização, viabilizado pelas bactérias redutoras de sulfato do gênero *Desulfovibrio* (Berner, 1984), sendo a síntese da pirita o produto termodinamicamente mais estável do processo de sulfato redução (Rutten e Lange, 2003; Huetas-Dias et al., 2011). A alta concentração de Fe na fração pirítica e o aumento do DOP nos ecossistemas, nos dois anos de estudo, corroboram a existência desse processo, pois o Fe derivado dos óxidos de baixo ordenamento estrutural está sendo incorporado rapidamente à fração pirítica, contribuindo para valores altos (DOP > 40 %) nas camadas mais profundas (Fig.10, 11, 12 e 13). No segundo ano, os valores de DOP em todos os pontos na Lagoa Vermelha apresentaram correlação negativa com os baixos valores de Eh (DOP/Eh= -0,6, $p > 0,05$) diferente do ano anterior (DOP/Eh= -0,1, $p > 0,05$), constatando que os valores negativos de Eh exercem influência no aumento do DOP nesse período.

No ano de 2021 ocorre um aumento de Fe associado à fração carbonática nas camadas mais profundas da lagoa Brejo do Espinho (Fig.13), o que pode

indicar a precipitação de siderita (FeCO_3) e ankerita (Poulton e Canfield, 2005; Yang et al., 2018). A alta porcentagem de carbonato nos sedimentos resultou em concentrações relativamente aumentadas de Fe associadas ao carbonato. Essa associação pode estar relacionada aos processos diagenéticos nos sedimentos. O Fe ligado ao mineral siderita (FeCO_3) pode ser proveniente da formação de carbonato autigênico (Poulton e Canfield, 2005; Yang et al., 2018). Segundo Berner (1981), a siderita se forma em ambientes anóxicos não-sulfídicos, anóxicos e não-marinhos, sendo restritas aos sedimentos ricos em matéria orgânica, de granulação fina e de rápida acumulação, onde o CO_2 é produzido como resultado da oxidação da matéria orgânica, em parte por óxi-hidróxidos de Mn e Fe (Glasby e Schulz, 1999). Tais sedimentos são caracterizados por altas alcalinidades e altas concentrações dissolvidas de Fe^{2+} e Mn^{2+} . Em alguns casos, a água intersticial, vários metros abaixo da interface sedimento-água podem ter alcalinidades de quase duas ordens de magnitude mais altas do que na água do mar sobrejacente (Schulz et al., 1994). De acordo com as equações apresentadas por Curtis (1995), a redução de manganês e ferro resultante da metanogênese e na presença de íons sulfato produz rodocrosita e pirita, respectivamente. Somente na ausência de íons sulfato é produzida siderita (FeCO_3) (Carman e Rahm, 1997; Poulton e Canfield, 2005). Isso explica por que a siderita não é frequentemente relatada em depósitos marinhos. Se por algum motivo não houver matéria orgânica adequada para sustentar a redução de sulfato microbiano ou metanogênese, a observação é que a redução de ferro e a redução de manganês prosseguem, gerando HCO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} e OH^- . Isso favorece a precipitação de siderita (Curtis, 1995).

Resultados similares ao desta pesquisa foram encontrados por Otero et al. (2009) em manguezais no estado de São Paulo, com valores de DOP acima de 80 % nas camadas mais profundas, sendo $45 \mu\text{mol g}^{-1}$ de Fe associado à lepidocrocita e $19 \mu\text{mol g}^{-1}$ associado à ferrihidrita, em sedimentos sem e com vegetação. Em manguezais em Aracaju, Lopes (2011) observou teores em torno de $15 \mu\text{mol g}^{-1}$ associados à ferrihidrita e lepidocrocita em profundidades de 0-20 cm e média de $40 \mu\text{mol g}^{-1}$ na profundidade de 20-30 cm, demonstrando que o processo de redução pode ser influenciado pela profundidade. Porém, a vegetação de manguezal pode contribuir na difusão de oxigênio através do sistema radicular de vegetais, favorecendo a oxidação de óxi-hidróxidos de ferro e

corroborando a diminuição de valores do grau de piritização (< 30 %) nas camadas até 30 cm (Ferreira et al., 2007). Huertas-Dias et al. (2011), ao pesquisarem fatores que controlam a geoquímica de sulfetos em ecossistemas estuarinos e baías subtropicais, verificaram que a lagoa hipersalina Baffin Bay apresenta DOP > 60 %.

Fracionamento Mn e Mn-DTMP em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho.

A localização do limite redox de Mn^{4+} , Mn^{3+} e Mn^{2+} geralmente está relacionada à profundidade, e ao teor oxigênio na água intersticial (Rutten e Lange, 2003). O Mn precipitará como MnO em sedimentos contendo oxigênio, enquanto carbonatos portadores de Mn estão em equilíbrio com Mn^{2+} (Middelburg et al., 1987). Portanto, a comparação entre os perfis de óxido e carbonato de Mn poderia revelar a localização do limite redox. No entanto, observa-se que a fração de Mn-trocável apresenta um aumento em todos os pontos e profundidades nas duas lagoas no ano de 2019 (apresentando proporções de 62% a 96% do total das frações extraídas) (Fig.19A), o que coincide com o baixo nível de piritização esperado para este metal (Morse e Luther, 1999; Huerta-Diaz et al., 2011). As duas lagoas apresentaram média de 0,90 % Mn-DTMP no ano de 2019, corroborando Moreira et al. (2017), que ao estudarem a piritização de elementos-traço em sedimentos marinhos em Cabo Frio, obtiveram cerca de 1 % de Mn-DTMP. Huerta-Diaz e Morse (1992), ao estudarem lagoas anóxicas, sulfídricas e hipersalinas no golfo do México, também obtiveram valores similares abaixo de 1 % de Mn-DTMP.

Os resultados demonstraram que as duas lagoas apresentaram diferença significativa em relação ao Mn ligado à fração carbonática nos dois anos de coleta, haja vista que os ambientes são ricos em carbonato de cálcio em praticamente todas as profundidades (Fig.15, 16, 17 e 18) e em Ca e Mg na água das lagoas (Tabela. 2). No ano de 2021 o Mn deixou de ser predominantemente trocável e passou a ser incorporado à fração carbonática (Fig.19B). Possivelmente, o Mn associado ao carbonato é indicativo da formação de rodocrosita ($MnCO_3$) em ambientes marinhos (Koretsky et al., 2007; Mello e Perez, 2009) pois, em condições anóxicas, a solubilidade de Mn assim com de Fe, pode ser controlada pela precipitação de minerais antigênicos (Otero et al., 2009). Neste sentido, o Mn^{2+} pode precipitar ou ser adsorvido ao carbonato de

cálcio presente nos ambientes (Middelburg et al., 1987; Jakobsen e Postman, 1989), pois as condições de pH (> 8) e Eh (Fig.6, 7, 8 e 9) encontradas nestes ambientes favorecem este processo, (Brookins, 1985; Glasby e Shulz, 1999). Yang et al. (2018), ao estudarem sedimentos marinhos na costa do mar de Mármara na Turquia, observaram que o Mn associado à fração carbonática representava de 12% a 40% da massa do sedimento. No entanto, em outro ponto no mar de Mármara (Baía de Cınarcık), foram encontrados valores de 48% e 89% de Mn associados à fração carbonática, sendo representada por MnCO_3 e Mn-Ca, que possivelmente foram influenciados por condições alcalinas e redutoras (pH de 8,5 a 9 e Eh de 100 mV a -500 mV) (Brookins, 1988; Glasby e Schulz, 1999).

Mesmo com a baixa concentração de DTMP-Mn no ano de 2021, na Lagoa Vermelha, houve aumento considerável do elemento associado à fração pirítica ($> 10\%$). O claro aumento na piritização do Mn, com DOP do Fe superiores a 60%, pode indicar que o Fe reativo começa a se tornar limitante neste ponto. O DTMP-Mn versus DOP mostrou que a incorporação de Mn na fase pirita aumentou consideravelmente em valores de DOP superiores a 60% (Fig.20). Assim como em outros ambientes costeiros anóxicos (Huerta-Diaz e Morse, 1990, 1992; Morse e Luther, 1999), esta ideia é apoiada pelos resultados associados ao Fe reativo, que demonstram predomínio de óxidos de baixa cristalinidade (Figura 12 e 13). Maiores quantidades de Fe-reativo impedirão a formação de MnS . Assim, somente quando a maior parte do reativo de Fe for piritizada (DOP $> 50\%$), a piritização de Mn ocorrerá (Morse e Luther, 1999; Otero e Macias, 2003; Huertas-Dias et al., 2011). Portanto, na Lagoa Vermelha, o aumento da piritização do Mn ocorreu quando o Fe derivado de óxidos de baixo ordenamento estrutural foi quase totalmente incorporado à fração pirítica, ou seja, quando o Mn é mais propenso a coprecipitar com pirita do que formar MnS .

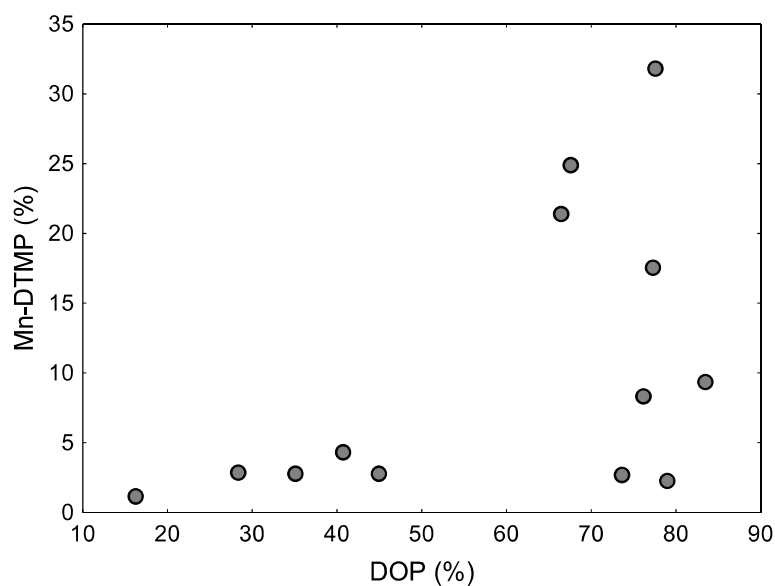


Figura 20. Grau de piritização de Mn (DTMP-Mn) em função do grau de piritização de Fe (DOP) para amostras de sedimento da Lagoa Vermelha no ano de 2021.

De acordo com o diagrama de pH e Eh apresentado por Glasby e Shulz (1999) para ambientes costeiros, observa-se que na faixa Eh de +1000 mV a -800 mV podem ocorrer processos de oxidação (corroborada pela presença de pirolusita e manganita) e redução de Mn (corroborada pela presença de rodocrosita). Porém, não se observa a formação de MnS. Portanto, devemos considerar que em condições subóxicas, a solubilidade do Mn parece ser controlada por carbonatos, em particular pela precipitação de rodocrosita (Koretsky et al., 2007), ou pela incorporação na dolomita ou no carbonato de Ca (Middelburg et al., 1987). Assim, a maior parte do Mn pode precipitar como carbonato antes que ocorra a redução do sulfato e, portanto, não resta Mn disponível para formar sulfetos de manganês (Huerta-Diaz e Morse 1992; Cheize et al., 2019). Segundo Robbien (1966) e Hamilton e Price (1993), a solubilidade dos sulfetos de manganês, por exemplo, alabandita (MnS: $pK_{ps} = -1.3$) é maior que a dos sulfetos de ferro (FeS: $pK_{ps} = -2.95$; mackinawite: $pK_{ps} = -3.75$; greigita: $pK_{ps} = -4.1$; pirita: $pK_{ps} = -15.4$) (Berner 1981). Portanto, grandes quantidades de Fe^{2+} reativo impedem a formação de MnS (Otero e Macias, 2003).

RESUMO E CONCLUSÕES

O fracionamento de Fe nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho, nos dois anos de coleta, demonstrou que o elemento está associado aos óxi-hidróxidos de ferro (F3=ferrihidrita, F4= lepidocrocita e F5=Hematita / goethita) na maioria dos pontos nas camadas superficiais, podendo ser incorporado à fração pirítica à medida em que aumenta a profundidade. O DOP de Fe foi alto nas duas lagoas nos dois anos de coleta, principalmente nas camadas mais profundas, sendo encontrados valores entre 68 % a 80 % na Lagoa Vermelha e valores maiores que 50 % na lagoa Brejo do Espinho nos dois anos, indicando incorporação na fração pirita após a redução de sulfato, como sulfetos ferrosos (pirita, macknowita, griegita). O Mn foi incorporado na fração trocável, representando mais 60 % do total do Mn em todos os pontos e profundidades nas duas lagoas no ano de 2019. O DTMP do Mn foi considerado baixo (< 1,7 %) nas duas lagoas no ano de 2019. No entanto, no ano de 2021, o DTMP do Mn na Lagoa Vermelha aumentou (>10%), assim como a relação com a fração carbonática (F2). Os resultados evidenciam que o Mn pode ter sido adsorvido no carbonato de cálcio presente nos sedimentos e/ou formado $MnCO_3$ (rodocrocita). Portanto, pode-se relacionar que altas concentrações de Fe associadas aos minerais de baixo ordenamento estrutural estão sendo incorporadas rapidamente na fração pirita, pois apesar da dominância do processo de sulfato-redução no ambiente e formação da pirita nas camadas mais profundas, os resultados mostram que o Fe pode se associar aos outros componentes mais instáveis da fase sólida (óxidos de baixa cristalinidade para o Fe) nas camadas superficiais nos dois anos de coleta. O baixo Mn-DTMP está relacionado à solubilidade do Mn e é controlada pela presença de carbonatos, que dominam a fase sólida dos sedimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bahniuk, A., McKenzie, J.A., Perri, E., Bontognali, T.R.R., Vögeli, N., Rezende, C.E., Rangel, T.P., Vasconcelos, C., 2015. Characterization of environmental conditions during microbial Mg-carbonate precipitation and early diagenetic dolomite crust formation: Brejo do Espinho, Rio de Janeiro, Brazil. *Geological Society, London*. 418, 243-259. <https://doi:10.1144/sp418.11>.
- Barbière, E.B., 1985. Condições climáticas dominantes na porção oriental da Lagoa de Araruama-RJ e suas implicações na diversidade do teor de salinidade. *Caderno de Ciências da Terra*. 59, 9-39.
- Barbière, E.B., Coe Neto, R., 1999. Spatial and temporal variation of rainfall of the East Fluminense Coast and Atlantic Serra do Mar, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: Knoppers, B. A., Bidone, E. D., Abrão, J. J. (eds) *Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems*, Rio de Janeiro, Brazil. UFF/FINEP, Niterói, p. 47-56.
- Berner, R.A., 1981. A New Geochemical Classification of Sedimentary Environments. *SEPM Journal of Sedimentary Research*. 51, 361-365. <https://doi:10.1306/212f7c7f-2b24-11d7-8648000102c1865d>
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48, 605-615. [https://doi:10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi:10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A., 2002. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay, Northern France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 55, 167-181. <https://doi:10.1006/ecss.2001.0894>
- Böttcher, M.E., 1998. Manganese partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite–calcite solid solutions from aqueous solutions. *Marine Chemistry*. 62, 287-297.
- Brookins, D.G., 1988. *Eh, pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin. 175 p.
- Bura-Nakić, E., Sondi, I., Mikac, N., Andersen, M. B., 2019. Investigating the molybdenum and uranium redox proxies in a modern shallow anoxic carbonate rich marine sediment setting of the Malo Jezero, Mljet Lakes, Adriatic Sea. *Chemical Geology*. 1, 19-441. <https://doi:10.1016/j.chemgeo.2019.119441>
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., Hansen, J. W., 1993. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese

- reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 3867-3883. [https://doi:10.1016/0016-7037\(93\)90340-3](https://doi:10.1016/0016-7037(93)90340-3)
- Cheize, M., Planquette, H. F., Fitzsimmons, J. N., Pelleter, E., Sherrell, R. M., Lambert, C., Gayet, N., 2018. Contribution of resuspended sedimentary particles to dissolved iron and manganese in the ocean: An experimental study. *Chemical Geology*. 511, 389-415. <https://doi:10.1016/j.chemgeo.2018.10.003>.
- Carman, R., Rahm, L., 1997. Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *Journal of Sea Research*. 37: 25-4. [https://doi.org/10.1016/S1385-1101\(96\)00003-2](https://doi.org/10.1016/S1385-1101(96)00003-2).
- Costa, L.M., Herman, B., Jose, B., Mariléia, S.C., 2004. Mineralogical, geochemical and palynological studies of Late Holocene mangrove sediments from northeastern Pará State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*. 34, 479-488. <https://doi:10.25249/0375-7536.2004344> 479 488.
- Cuadros, J., 2017. Clay minerals interaction with microorganisms: a review. *Clay Minerals*. 52, 235-261. doi:10.1180/claymin.2017.052.2.05.
- Curtis, C.D., 1995. Post-depositional evolution of mudstones 1: early days and parental influences. *J. Geol. Soc. Lond.* 152, 577–586.
- Dezileau, L., Pizarro, C., Rubio, M.A., 2007. Sequential extraction of iron in marine sediments from the Chilean continental margin. *Marine Geology*. 241, 111-116. <https://doi:10.1016/j.margeo.2007.03.006>.
- Fagnani, E., Guimarães, J.R., Mozeto, A.A., Fadini, P.S., 2011. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. *Química Nova*. 34, 1618-1628. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000900022>.
- Ferreira, P.R.G., Santana, G.P., 2012. Tratamento Químico Seletivo: Uma especificação operacional. *Scientia Amazonia*. 1, 40-48.
- Ferreira, T.O., Vidal Torrado, P., Otero, X.L., Macías, F., 2007. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena*. 70, 79-91. <https://doi:10.1016/j.catena.2006.07.006>
- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A., 1993. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 4391-4404. [https://doi:10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi:10.1016/0016-7037(93)90490-N)
- Froelich, P., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et cosmochimica acta*, 43, 1075-1090.

- Glasby, G.P., Schulz, H.D., 1999. Eh Ph diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and as under seawater conditions: application of two new types of eh ph diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry. *Aquatic geochemistry*. 5, 227-248. <https://doi:10.1023/A:1009663322718>
- Höhn, A., Tobschall, H. J., Maddock, J. E. L., 1986. Biogeochemistry of a hypersaline lagoon east of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment*. 58, 175-185. [https://doi:10.1016/0048-9697\(86\)90086-0](https://doi:10.1016/0048-9697(86)90086-0)
- Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Otero, X. L., Segovia-Zavala, J. A., Martin Hernandez-Ayon, J., Galindo-Bect, M. S., Amaro-Franco, E., 2011. Iron and Trace Metals in Microbial Mats and Underlying Sediments: Results from Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquatic Geochemistry, Holanda*. 17, 603-628. <https://doi:10.1007/s10498-011-9126-3>
- Huerta-Díaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 29, 119-144. [https://doi:10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi:10.1016/0304-4203(90)90009-2)
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56, 2681-2702. [https://doi:10.1016/0016-7037\(92\)90353-k](https://doi:10.1016/0016-7037(92)90353-k).
- Jakobsen, R., Postma, D., 1989. Formation and solid solution behavior of Carhodochrosites in marine muds of Baltic deeps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, London. 53, 2639-2648. [https://doi:10.1016/0016-7037\(89\)90135-x](https://doi:10.1016/0016-7037(89)90135-x).
- Jonkers, H.M., Ludwig, R., Wit, R., Pringault, O., Muyzer, G., Niemann, H., Finke, N., Beer, D., 2003. Structural and functional analysis of a microbial mat ecosystem from a unique permanent hypersaline inland lake: 'La Salada de Chiprana' (NE Spain). *FEMS Microbiology Ecology*. 44, 175-189. [https://doi:10.1016/s0168-6496\(02\)00464-6](https://doi:10.1016/s0168-6496(02)00464-6).
- Knoppers, B., Ekau, W., Figueiredo, A.G., 1999. The coast and Shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Marine Letters*. 19, 171-178. <https://doi:10.1007/s003670050106>.
- Koretsky, C.M., Haveman, M., Beuving, L., Cuellar, A., Shattuck, T., Wagner, M., 2007. Spatial variation of redox and trace metal geochemistry in a minerotrophic fen. *Biogeochemistry*. 86, 33-62. <https://doi:10.1007/s10533-007-9143-x>.
- Laslandes, B., 2007. Reconstitution de la variabilité climatique du littoral fluminense (Rio de Janeiro, Brésil) au cours de l'holocène par l'étude de bio-indicateurs (diatomées, coccolithophoridés). Tese de doutorado (Sciences de la terre et de l'atmosphère). Université d'Angers, Français, 252 p.

- Leermakers, M., Mbachou, B.E., Husson, A., Lagneau, V., Descostes, M., 2019. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments. *Talanta*. 199, 80–88. <https://doi:10.1016/j.talanta.2019.02.053>.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. Terceira edição. Wiley. New York. 449 p.
- Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory fe(III) and mn(IV) reduction. *Microbiological reviews*. 55, 259-287. [https://doi:10.1016/S0065-2911\(04\)49005-5](https://doi:10.1016/S0065-2911(04)49005-5).
- Mackin, J. E., Swider, K.T., 1989. Organic matter decomposition pathways and oxygen consumption in coastal marine sediments. *Journal of Marine Research*. 47, 681-706. <https://doi:10.1357/002224089785076154>.
- Melo, V.F., Perez, D.F., 2009. Equilíbrio químico das reações no solo. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R (eds). *Química e mineralogia do solo: Parte II-aplicações*. 1 Ed., Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 151-250.
- Middelburg, J.J., De Lange, G.J., Van der Weijden, C.H., 1987. Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51, 759-763. [https://doi:10.1016/0016-7037\(87\)90086-x](https://doi:10.1016/0016-7037(87)90086-x).
- Moreira, M., Díaz, R., Santos, H., Mendoza, U., Böttcher, M. E., Capilla, R., Ana L.A., Machado, W., 2017. Sedimentary trace element sinks in a tropical upwelling system. *Journal of Soils and Sediments*. 18, 287-296. <https://doi:10.1007/s11368-017-1803-4>.
- Moreira, N. F., Walter, L. M., Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., McCall, P. J., 2004. Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of a modern hypersaline lagoon system. *Geology*. 32, 701-704. <https://doi:10.1130/g20353.1>.
- Morse, J. W., Luther, G. W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, London. 63, 3373-3378. [https://doi:10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi:10.1016/S0016-7037(99)00258-6).
- Mucci, A., 2004. The Behavior of Mixed Ca–Mn Carbonates in Water and Seawater: Controls of Manganese Concentrations in Marine Porewaters. *Aquatic Geochemistry*. 10, 139-169. <https://doi:10.1023/B:AQUA.0000038958.56221.b4>.
- Otero, X.L., Ferreira, T.O., Huerta-Díaz, M.A., Partiti, C.S. M., Souza, V., Vidal-Torrado, P., Macías, F., 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos, Cananeia-SP, Brazil. *Geoderma*. 148, 318-335. <https://doi:10.1016/j.geoderma.2008.10.016>.

- Otero, X.L., Macias, F., 2003. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*. 62, 59-86. <https://doi:10.1023/A:1021115211165>.
- Rocha, L., Borghi, L., 2017. Microbianas da Lagoa Pitanguinha, Região dos Lagos, RJ, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências*. 40, 191-205. https://doi:10.11137/2017_1_191_205.
- Rutten, A., Lange, G.J., 2003. Sequential extraction of iron, manganese and related elements in S1 sapropel sediments, eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 190, 79-101. [https://doi:10.1016/S031-018202\)00600-4](https://doi:10.1016/S031-018202)00600-4).
- Sampaio, L., Dal'Bó, P.F., Borghi, L., 2015. Gênese e morfologia de estruturas sedimentares induzidas por atividade microbiana, (MISS) em sedimentos da Lagoa Vermelha, Região dos Lagos, Rio de Janeiro. *Anuário do Instituto de Geociências*. 38, 95-106.
- Sánchez, J.M., Otero, X.L., Izco, J., 1998. Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of Northwest Spain. *Plant Ecology*, Dordrecht. 136, 1-8. <https://doi:10.1023/A:1009712629733>.
- Sánchez-Román, M., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Rivadeneyra, M., McKenzie, J.A., 2009. Microbial Dolomite Precipitation under Aerobic Conditions: Results from Brejo do Espinho Lagoon, Brazil) and Culture Experiments. *Perspectives in Carbonate Geology*. 41, 167-178. <https://doi:10.1002/9781444312065.ch11>.
- Schulz, H.D., 2000. Redox Measurements in Marine Sediments. In: Scüring, J., Schulz, H.D., Fischer, W.R., Böttcher, J., Duijnsveld, W.H.M., (eds). *Redox: Fundamentals Processes and Applications*. Berlin, Springer, p. 235-246.
- Schwertmann, U., Fechter, H., 1984. The influence of aluminum on iron oxides. XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. *Soil Science Society of America Journal*. 48, 1462-1463.
- Silva, L.H.S., Delfino, D. O., Lopes, F. A. S., Guimarães, T. B., 2007. Tapetes Microbianos Lisos Estratificados do Brejo do Espinho, RJ, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*. 30, 181-187.
- Souza, R., Vahl, L.C., Otero X.L., 2009. Química de solos alagados. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R., (eds). *Química e mineralogia do solo: Parte II- aplicações*. 1. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 486-512.
- Spadafora, A., Perri, E., McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2010. Microbial biomineralization processes forming modern Ca: Mg carbonate stromatolites. *Sedimentology*. 57, 27-40. doi.org/10.1111/j.1365-3091.2009.01083.x.

- Sposito, G., 1989. The chemistry of soils. Terceira edição. New York, Oxford University Press. 344 p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 844-855. <https://doi:10.1021/ac50043a017>.
- Van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F., McKenzie, J. A., 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho, Brazil. *Hydrobiology*. 485, 35-49. <https://doi:10.1023/a:1021323425591>.
- Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology*. 1, 71-79. <https://doi:10.1046/j.1472-4669.2003.00003.x>.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J., 1997. Microbial Mediation of Modern Dolomite Precipitation and Diagenesis Under Anoxic Conditions, Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil. *SEPM Journal of Sedimentary Research*. 67, 378-390. <https://doi:10.1306/d4268577-2b26-11d7-8648000102c1865d>.
- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J. A., Visscher, P.T., Bittermann, A.G., Van, L.Y., 2006. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*. 185, 175-183. <https://doi:10.1016/j.sedgeo.2005.12.022>.
- Warthmann, R., Vasconcelos, C., Sass, H., McKenzie, J. A., 2005. *Desulfovibriobrasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulfate-reducing bacterium from Lagoa Vermelha, Brazil) mediating dolomite formation. *Extremophiles*. 9, 255-261. <https://doi:10.1007/s00792-005-0441-8>.
- Wehrmann, L.M., Formolo, M.J., Owens, J.D., Raiswell, R., Ferdeman, T.G., Riedinger, N., Lyons, T. W., 2014. Iron and manganese speciation and cycling in glacially influenced high-latitude fjord sediments, West Spitsbergen, Svalbard): Evidence for a benthic recycling-transport mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141, 628-655. <https://doi:10.1016/j.gca.2014.06.007>.
- Yang, H., Lu, H., Ruffine, L., 2018. Geochemical characteristics of iron in sediments from the Sea of Marmara. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 153, 121-130. <https://doi:10.1016/j.dsr2.2018.01.010>.

3.2 GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇO (Cu e Zn) EM LAGOAS HIPERSALINAS-ALCALINAS NA COSTA DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

RESUMO

A piritização dos metais-traço Cu e Zn pode ocorrer de forma acentuada em ambientes costeiros, principalmente em condições anóxicas. Mudanças na estratificação redox têm um importante papel na distribuição desses metais, pois alterações nas características físico-químicas podem acarretar processos de adsorção aos óxi-hidróxidos de Fe e óxidos de Mn e, portanto, a mobilidade de metal e biodisponibilidade depende fortemente da especiação. O presente estudo teve como objetivo determinar a distribuição das espécies de Cu e Zn na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas na Região dos Lagos, no litoral fluminense. As coletas de sedimentos de fundo foram realizadas em quatro pontos, em diferentes profundidades na Lagoa Vermelha, e três pontos e diferentes profundidades na Lagoa Brejo do Espinho, nos anos de 2019 e 2021. Para a extração sequencial, foi usada uma combinação de métodos permitindo associar o Cu e o Zn a seis frações: fração trocável (F1), carbonática (F2), associada à ferrihidrita (F3), associada à lepidocrocita (F4), à goethita e hematita (F5), e à pirita (F6). O grau de piritização do Cu (Cu-DTMP %) e do Zn (Zn-DTMP %) foram determinados. O Eh e pH foram medidos no campo. Os valores de Eh nas duas lagoas e nas diferentes épocas de coleta (-134 mV a +189 mV) indicaram condições redutoras e o pH (pH > 8) indicou condições de alcalinidade em todos os pontos e profundidades. Há predomínio de Cu e Zn incorporado aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (F3, F4) e mais estáveis (F5) e à fração carbonática em ambas as lagoas no ano de 2019 e 2021. Porém, no ano de 2021, o Cu se concentrou na fração F6. O teor de Cu e Zn associado à F6 foi baixo em todos os pontos e profundidades (< 0,02 $\mu\text{mol g}^{-1}$) nas duas lagoas. Consequentemente, os valores de Cu-DTMP (< 22,9%) e Zn-DTMP (16,5%) foram baixos no primeiro ano. No ano de 2021, houve aumento no DTMP-Cu na Lagoa Vermelha (> 60%) e Brejo do Espinho e DTMP-Zn (> 50%) aumentaram. O aumento do DTMP de Cu pode estar relacionado à cinética da reação entre o Cu e os sulfetos que é mais rápida que a do Fe e dos sulfetos. O Zn pode precipitar formando seus próprios sulfetos (ZnS) ou em solução sólida na pirita. Portanto, Cu e Zn apresentaram alta associação aos óxi-hidróxidos de ferro (F3, F4 e F5) no ano de 2019 nas lagoas, demonstrando que o elemento ainda está adsorvido aos óxidos de Fe transitórios e que pode se tornar biodisponível com pequenas variações de Eh. O baixo DTMP do Cu e principalmente de Zn pode ser influenciado por processos de adsorção desses metais a óxi-hidróxidos de Fe e possivelmente Mn, bem como a associação aos carbonatos para as duas lagoas no ano de 2019. E o aumento no DTMP do Zn e Cu no ano de 2021 está relacionado à coprecipitação desses elementos com a pirita.

Palavras-chave: redox; especiação; óxi-hidróxidos; sedimento; pirita.

ABSTRACT

The pyritization of the trace metals Cu and Zn can occur enhanced in coastal environments, mainly under anoxic conditions. Changes in redox stratification play an important role in the distribution of these metals, as changes in physicochemical characteristics can lead to adsorption processes to Fe oxyhydroxides and Mn oxides and, therefore, control the metal mobility and bioavailability. The present study aimed to determine the distribution of Cu and Zn species in Vermelha and Brejo do Espinho Lakes, located on the coast of Rio de Janeiro, Brazil. Sediment cores were sampled at four points in the Vermelha Lake, and at three points Brejo do Espinho lake, in the years of 2019 and 2021. The Eh and pH were measured in the field. The mineral assemblage was studied using X-ray-diffractometry. The metals partitioning was studied using a sequential extraction procedure, allowing to associate Cu and Zn with 6 fractions: the exchangeable fraction (F1), associated to carbonates (F2), to ferrihydrite (F3), to lepidocrocite (F4), to goethite and hematite (F5), and to pyrite (F6). The degree of pyritization of Cu (Cu-DTMP %) and Zn (Zn-DTMP %) were determined. The Eh values in the two lakes and at the different collection times indicated reducing conditions (-134 mV to +189 mV) and the pH values (> 8) showed alkaline conditions at all points and depths. There is a predominance of Cu and Zn incorporated into low crystallinity (F3, F4) and to more crystalline iron oxides (F5), and also to the carbonate fraction (F2), in both lakes in 2019 and 2021. However, in 2021, Cu concentrated on the F6 fraction. The content of Cu and Zn associated with F6 was low at all points and depths (< 0.02 $\mu\text{mol g}^{-1}$) in both lakes. Consequently, the values of Cu-DTMP (< 22.9%) and Zn-DTMP (16.5%) were low in the first year. In the year 2021, there was an increase in DTMP-Cu in the Vermelha (> 60%) and in the Brejo do Espinho Lake, as well as the DTMP-Zn (> 50%). The increase in the DTMP-Cu may be related to the kinetics of the reaction between Cu and sulfides, which is faster than that of Fe and sulfides. Zn can precipitate forming its own sulfides (ZnS) or forming solid solution with Fe-pyrite. Therefore, Cu and Zn showed high association with iron oxyhydroxides (F3, F4 and F5) in the year 2019 in the Lakes, demonstrating that the element is still adsorbed to transient Fe oxides and can become bioavailable with small variations of Eh. The low DTMP-Cu and mainly the DTMP-Zn can be influenced by adsorption processes of these metals onto Fe-oxyhydroxides and possibly Mn, as well as the association with carbonates. The increase in DTMP-Zn and DTMP-Cu in the year of 2021, is related to the coprecipitation of these elements with pyrite

Keywords: redox; speciation; oxyhydroxides; sediment; pyrite.

INTRODUÇÃO

Minerais autigênicos formados em ambientes sedimentares, como alguns sulfetos de ferro, têm recebido atenção considerável devido à sua importância

como sumidouros de Fe, S e metais-traço, e seu potencial como fontes secundárias de contaminação, quando sedimentos reduzidos são oxidados (Otero et al., 2009; Ferreira et al., 2012; Coringa et al., 2016). Nos ambientes costeiros, grande parte de S é convertido anualmente em pirita e outros sulfetos fixos nos estuários e baías rasas do mundo (Otero et al., 2009; Huerta-Diaz et al., 2011). Em sedimentos anóxicos, o Fe é reduzido e precipitado junto ao H₂S dissolvido e outros compostos de enxofre (por exemplo, polissulfetos), produzidos pela redução bacteriana de SO₄⁻² (Warthmann et al., 2005; Huerta-Diaz et al., 2011; Moreira et al., 2017).

Metais-traço ocorrem em partes por milhão ou bilhão em massa (na ordem de mg kg⁻¹ ou ng kg⁻¹, respectivamente) em solos, sedimentos, plantas e soluções naturais. Alguns autores também utilizam a terminologia “elementos traço” para designar os que ocorrem no solo em concentrações abaixo de 100 mg kg⁻¹, sendo considerado por Hooda (2010) mais útil, pois engloba metais, metaloides e não-metais. Metais-traço que são liberados de componentes comuns de sedimentos, como óxidos metálicos e matéria orgânica, podem co-precipitar com sulfetos de ferro e se acumular nessas fases (Sabadini-Santos et al., 2014; Hamdoun et al., 2015; Yang et al., 2018) ou formam seus próprios sulfetos de metal estáveis (Luther et al., 1980; Huerta-Diaz et al., 2011). Foi sugerido que esse mecanismo é responsável pelo enriquecimento de uma série de elementos traço em ambientes marinhos redutores, como por exemplo, Pb, Zn, Cd ou Cu (Wehrmann et al., 2014; Moreira et al., 2017; Leermakers et al., 2019; Tong et al., 2020).

Três mecanismos controlam as concentrações de metais-traço na presença de sulfetos de ferro: 1) A precipitação de sulfetos metálicos puros, 2) A formação de soluções sólidas a partir de sulfetos de Fe e sulfetos de outros metais, 3) A adsorção de metais-traço em sulfetos de Fe (Ferreira et al., 2012; Otero et al., 2009; Bahniuk et al., 2015; Moreira et al., 2017; Uddin et al., 2017; Hermans et al., 2019). Os elementos geralmente associados aos sulfetos são V, Cr, Mn, Nb, Ta, W, U (calcofílico), Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ge, Sn (siderofílico, fortemente concentrado em sulfetos), Cu, Zn, Ga, As, S, Se, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb e Bi (litofílico, marcadamente concentrado em sulfetos). Muitos desses elementos são de interesse ambiental (Otero et al., 2009; Ferreira et al., 2012; Moreira et al., 2017).

Mudanças na estratificação redox desempenham um importante papel na distribuição de metais-traço (Koretsky et al., 2007), pois a variação de potencial redox (Eh) pode determinar a forma em que os metais encontram-se no ambiente, influenciando sua mobilidade e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade (Deighton e Goodman, 1995; Sweere et al., 2016). A redução de Mn, Fe, e metais- traço causa a dissolução dos mesmos, aumentando sua mobilidade e potencialmente tornando-os mais biodisponível e móvel (Leermakers et al., 2019). Na zona sulfídica de sedimentos marinhos, muitos vestígios de metais, especialmente Pb, Zn, Cd ou Cu, têm particular afinidade com as fases de sulfeto de metais (Morse e Luther, 1999; Otero et al., 2009; Ferreira et al., 2012; Moreira et al., 2017). Alterações no zoneamento redox podem redistribuir metais entre as várias fases aquosas e sólidas (Melo e Perez, 2009; Sweere et al., 2016).

A quantidade total de pirita formada em um ambiente marinho é fortemente dependente de suas características redox (óxico, anóxico-não-sulfídico, anóxico-sulfídico) (Berner, 1981). Espera-se, portanto, que a proporção de um determinado metal traço incorporado na pirita dependerá destas mesmas características redox. Portanto, neste estudo, apresentamos os resultados de extrações químicas sequenciais de sedimentos carbonáticos e ricos em sulfetos de duas lagoas na costa do Rio de Janeiro. O objetivo é determinar os teores de Cu e Zn associados às diferentes frações da fase sólida dos sedimentos e elucidar os processos que determinam sua acumulação nos diferentes pontos e profundidades em sedimentos da Lagoa Vermelha e Lagoa Brejo do Espinho.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

Para estudar o comportamento geoquímico dos metais, foram consideradas duas lagoas hipersalinas/alcalinas naturalmente formadas e com influência mínima de processos antrópicos. A Lagoa Vermelha faz parte do complexo lagunar de Araruama, localiza-se a cerca de 90 km a leste da cidade do Rio de Janeiro, na planície costeira entre os municípios de Araruama e Saquarema. Possui aproximadamente 4,5 km de comprimento, variando de 250 a

850 m de largura, ocupando uma área de aproximadamente 2 km² e uma profundidade máxima de 2,0 m, dependendo das condições climáticas. O sedimento de fundo da lagoa é relativamente escuro, apresentando carbonato laminado com pronunciada estratificação (Moreira, 2004; Vasconcelos et al., 2006). A temperatura da água varia em torno de 25 °C a 31 °C, com salinidade em torno de 70 ‰ e pH de 8,8 a 8,9 (Knoppers et al., 1999; Rocha e Borghi, 2017).

A Lagoa Brejo do Espinho está localizada na Região dos Lagos, na parte leste da linha de costa, a 108 Km do Rio de Janeiro e a sudoeste da Lagoa de Araruama (Fig.3). Sua superfície total é de cerca de 1 km² e sua profundidade varia entre 1 e 1,5 m (Moreira, 2004). A precipitação média anual e as perdas de água por evaporação na região são de 830 mm e 1400 mm, respectivamente (Barbiere e Coe Neto, 1999). A ocorrência de uma zona de ressurgência nessa faixa do litoral promove um ambiente climático particular, com características semiáridas (Bsh), em um ambiente tropical úmido (Aw), segundo a classificação de Köppen, favorecendo as condições hipersalinas das lagoas (Barbiere, 1985; Laslandes, 2007). A temperatura média da água varia sazonalmente entre 27 °C e 32 °C, e a salinidade varia de 20 ‰ na estação das chuvas, até um máximo de 100 ‰ próximo ao final da estação seca. O pH pode variar de 8,1 e 8,6 e há precipitação de grandes quantidades de carbonatos de Ca e Mg no sedimento de fundo (Silva et al., 2007; Sanchez-Roman et al., 2009). As condições ambientais da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho são detalhadas em Van Lith et al. (2003), Moreira et al. (2004), Vasconcelos et al. (2006), Sanchez-Román et al. (2009) e Bahniuk (2015).

Clima

As coletas foram realizadas em outubro de 2019 e setembro de 2021. Os dados climáticos referentes à precipitação pluvial e temperatura dos anos de coleta das amostras estão apresentados na Figura 1. Os dados foram obtidos a partir da estação meteorológica automática A606 de Arraial do Cabo-RJ, do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2021).

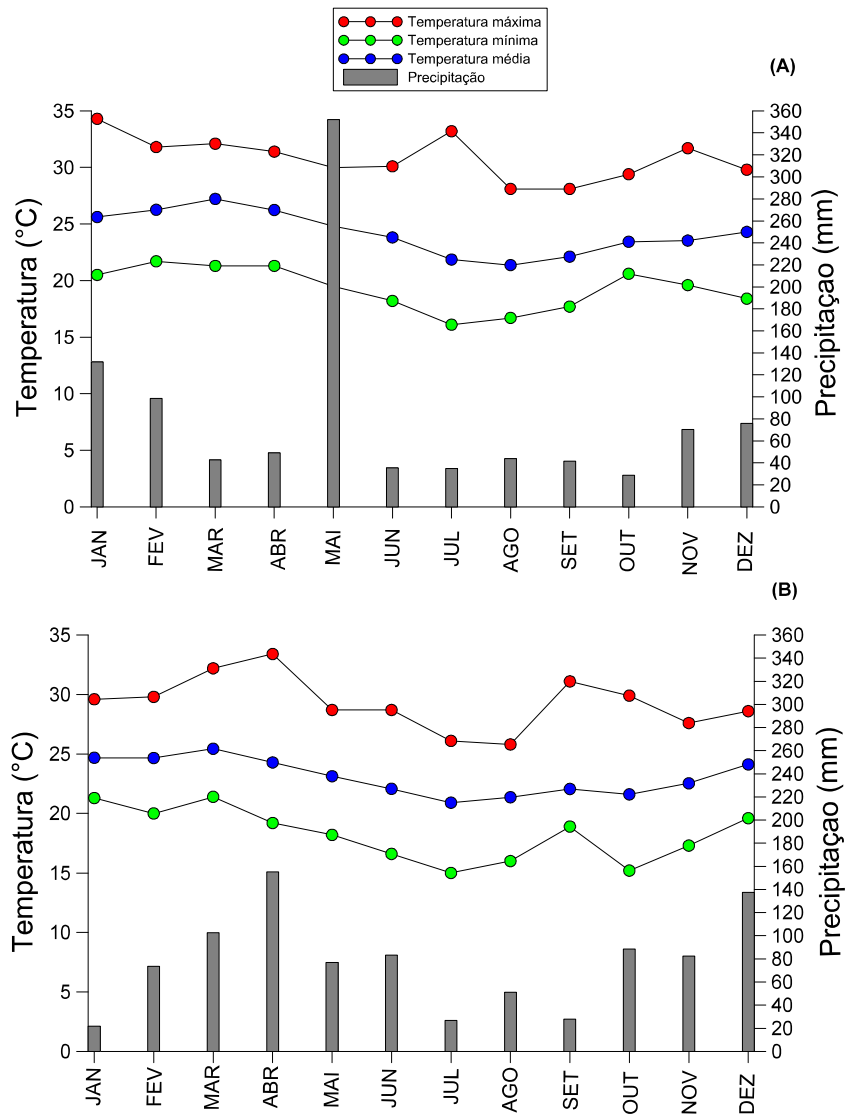


Figura 1. Dados climáticos da estação meteorológica de Arraijal do Cabo nos anos de 2019 (A) e 2021 (B).

Amostragem na Lagoa Vermelha

Foi estabelecido um transecto de 120 m da borda até ao centro da Lagoa Vermelha (LV), no qual foram marcados quatro pontos de coleta a cada 40 metros de distância. Cada ponto foi composto de 3 a 4 profundidades para amostragem (Tabela 1), estabelecidas de acordo com o grau de transição entre horizontes, a partir da mudança de cor, textura e estrutura observada no campo (Fig.2A).

Tabela 1. Profundidade e localização dos pontos de amostragem na Lagoa Vermelha (LV) e Brejo do Espinho (BE).

Lagoas	Profundidas (cm)	Coordenadas
LV P1.1	0-14	22°56'41" S
LV P1.2	14-29	
LV P1.3	29-33	42°24' 10" W
LV P2.1	0-11	22°56'42" S
LV P2.2	11-21	
LV P2.3	21-46	42°24'9.0" W
LV P3.1	0-12	22° 56' 43" S
LV P3.2	12-19	
LV P3.3	19-35	42° 24' 7.8" W
LV P4.1	0-6	22° 56' 44" S
LV P4.2	6-16	
LV P4.3	16-33	
LV P4.4	33-40	42° 24' 7.2" W
BE P1.1	0-4	22° 56' 4.2" S
BE P1.2	4-28	
BE P1.3	28-52	
BE P1.4	52-73	
BE P1.5	73-92	42° 14' 8.4" W
BE P2.1	0-11	22° 56' 5.4" S
BE P2.2	11-34	
BE P2.3	34-50	
BE P2.4	50-72	
BE P2.5	72-87	42° 14' 10.8" W
BE P3.1	0-4	22° 56' 6.6" S
BE P3.2	4-12	
BE P3.3	12-29	
BE P3.4	29-58	
BE P3.5	58-70	42° 14' 8.4" W

Os pontos LV-P1, LV-P2, LV-P3 e LV-P4 referem-se à Lagoa Vermelha, incluindo um ponto de coleta nas bordas da lagoa (LV-P1) e três pontos de coleta na superfície imersa da lagoa (LV-P2, LV-P3 e LV-P4, seguindo em direção ao centro) (Fig.3).

Amostragem Brejo do Espinho

Os pontos de coleta da Lagoa Brejo do Espinho (BE), foram estabelecidos por meio de um transecto de 150 metros e três pontos de coleta, com profundidades determinadas pela transição textural, mudança de cor e estrutura (Fig.2B), sendo o ponto BE-P1 na borda da lagoa, e BE-P2 e BE-P3 na parte mais

profunda (Fig.3). Nos pontos BE-P1 e BE-P3, foi coletado material superficial de 0-4 cm caracterizado por apresentar vegetação e tapetes microbianos.

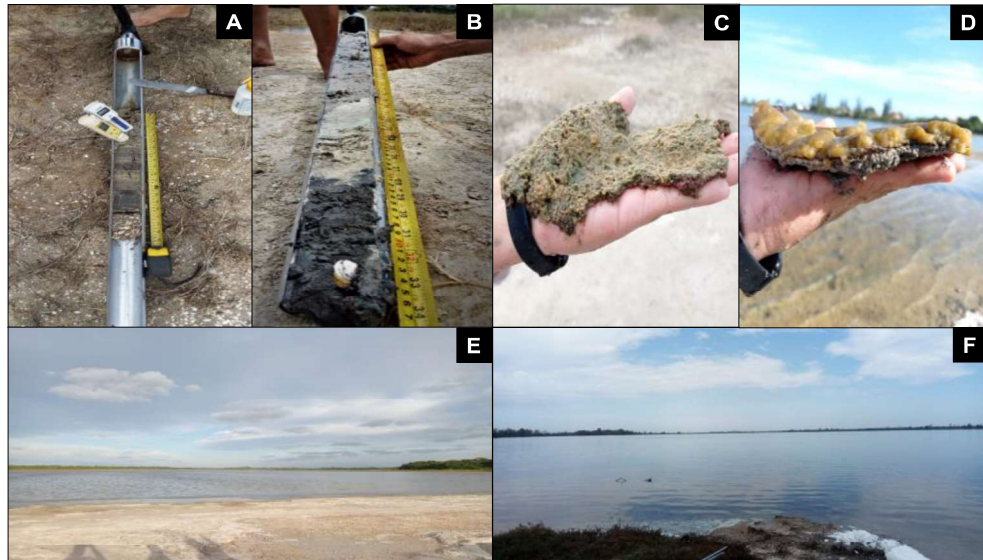


Figura 2. Amostragem de sedimento da Lagoa Vermelha (A), amostragem de sedimento da lagoa Brejo do Espinho (B), tapete microbiano da Lagoa Brejo do Espinho (C) tapete microbiano da Lagoa Vermelha (D), vista da lagoa Brejo do Espinho (E) vista da Lagoa Vermelha (F).

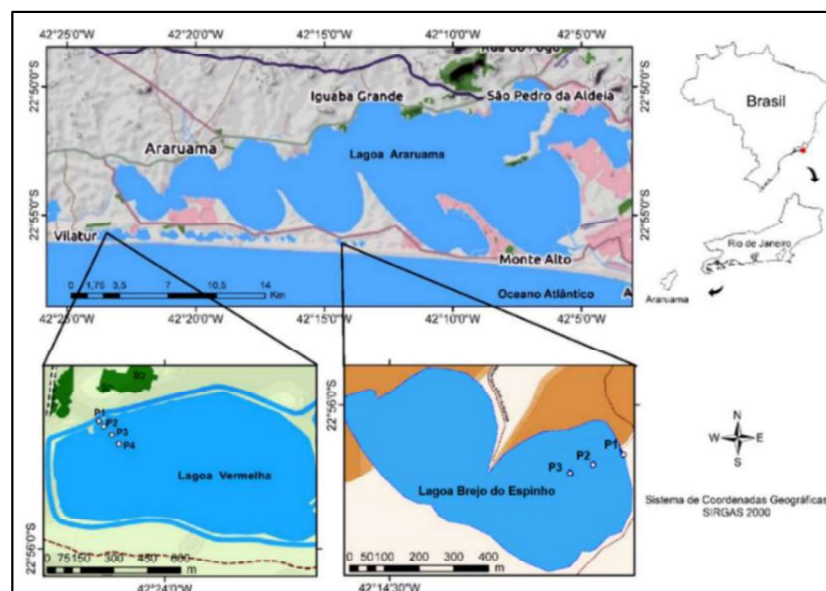


Figura 3. Mapa representando a localização dos pontos de coleta da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, localizadas entre a costa atlântica e Lagoa de Araruama, no Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

Procedimentos de preparação e análise mineralógica da amostra

Amostras dos sedimentos foram maceradas em almofariz e peneiradas em peneira de abertura de 0,053 mm, sendo estudadas por difração de raios-X (DRX) como montagens em pó. As leituras foram feitas em equipamento de DRX *Rigaku Miniflex II*, sob corrente de 30 kV e 10 mA, radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), equipado com monocromador de grafite, fenda Soller de 2° e fenda divergente de 1°. As leituras foram efetuadas no intervalo de 3 a 70° 2 θ , passo de 0,02° 2 θ e velocidade de 1 segundo por passo. Foi utilizado o programa *Match 3.0* para a determinação dos minerais presentes nas amostras, reconhecidas pelos picos de difração característicos e seus espaçamentos associados aos dados cristalográficos das fases presentes no banco de dados do programa.

Carbonato equivalente e determinação de metais na água

Seguiu-se o método gravimétrico descrito por Campos et al. (2017) com adaptações. Foi pesado 0,500 g de amostra de solo/sedimento seco, colocado em um tubo de centrífuga e pesado em balança analítica. Cerca de 10 mL de HCL (1 M) foi adicionado ao tubo de centrífuga com a finalidade de remover todo o carbono inorgânico da amostra (presente na forma de carbonatos). O tubo foi agitado a 120 rpm ao longo de 24 horas. Depois, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por cinco minutos e o sobrenadante foi descartado. As amostras descarbonatadas foram lavadas com água destilada para remoção de resíduos. Após centrifugação, o sobrenadante foi retirado e a amostra foi seca em estufa a 60 °C até atingir massa constante. Por fim, o teor de carbonatos na amostra foi calculado através da diferença de massa antes e depois da descarbonatação.

A água foi analisada quimicamente para a averiguação das condições geoquímicas presentes nos diferentes pontos de amostragem nas duas lagoas. Durante a coleta o potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) foram medidos no campo. Em seguida, as amostras de água foram armazenadas a 4°C. As amostras de água foram filtradas em filtro de papel quantitativo, sendo acidificada com HCl 10% (0,5 ml de ácido para 9,5 ml de solução) e novamente armazenadas em geladeira a 4°C. A determinação dos metais foi realizada posteriormente, empregando-se o método de espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no laboratório de geoquímica

ambiental da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP).

Análises geoquímicas

Para a amostragem de sedimentos nas duas lagoas estudadas foi usado trado especial para condições de alagamento permanente, para a extração de testemunhos com até 90 cm de profundidade (tubo cilíndrico de inox semi-aberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e fechadas com o cuidado de extrair o máximo de ar. Do campo ao laboratório, foram transportadas em caixa térmica com gelo, em temperatura próxima a 4 °C e 6° C. O potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH) de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh foram determinadas em potenciômetro de oxirredução (ORP-AK60), com eletrodo de platina, corrigidas pela adição do valor do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV), enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro (K39-0014p - Kasvi) calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As medidas foram realizadas após estabelecido o equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

A extração sequencial baseou-se em uma combinação dos métodos propostos por Tessier et al. (1979), Huerta-Díaz e Morse (1990) e Fortin et al. (1993), permitindo assim a diferenciação de seis frações definidas operacionalmente. A massa de sedimento úmido utilizada foi de aproximadamente 2 g, colocado em tubo falcom e pesado em balança de precisão. A massa real do sedimento usado na extração foi calculada por teste de umidade. Pesaram-se 10 g de amostra úmida em recipiente de massa conhecida e, em seguida, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 h. Após esfriamento em dessecador, a umidade foi calculada pela diferença entre a massa úmida e a seca.

Cu e Zn associados à fração trocável (F1): foram extraídos por agitação das amostras com 30 ml de $MgCl_2$ 1 mol L⁻¹, por 30 minutos a 120 rpm em agitador. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 20 minutos e, posteriormente, realizou-se o armazenamento do sobrenadante. Essa etapa extrai metais trocáveis e solúveis.

Cu e Zn associados ao carbonato (F2): foram extraídos por agitação das amostras por 5 h com 30 ml de acetato de sódio 1 mol L^{-1} , ajustado para pH 5,0 com ácido acético concentrado.

Cu e Zn associados à ferrihidrita (F3): foram adicionados 30 mL de solução de hidroxilamina $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, posteriormente agitada por seis horas em banho maria a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Cu e Zn associados à lepidocrocita (F4): foram extraídos agitando as amostras por seis horas a $96 \text{ }^\circ\text{C}$, com 30 ml de hidroxilamina $0,04 \text{ M}$ + 25 % de ácido acético (v/v).

Cu e Zn associados aos óxidos de ferro cristalinos (goethita e hematita) (F5): foram extraídos agitando as amostras por 30 minutos a $75 \text{ }^\circ\text{C}$, com 20 ml de citrato de sódio $0,25\text{M}$ + $0,11 \text{ M}$ de bicarbonato de sódio e 3 g de ditonito de sódio.

Antes da extração da pirita, as amostras foram submetidas ao tratamento com 10 mol L^{-1} de ácido fluorídrico (HF) por 16 horas sob agitação, para remover o ferro associado ao silicato, seguido de tratamento com H_2SO_4 concentrado para remover o ferro associado à matéria orgânica.

Cu e Zn associados à pirita (F6): foram extraídos agitando-se as amostras por duas horas com 10 mL de solução de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Os resíduos foram lavados com 15 ml de água deionizada. Em todas as etapas anteriores, após a extração das amostras, foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 minutos. Posteriormente, foram adicionados 20 ml de água deionizada, centrifugado novamente e descartado o sobrenadante. A determinação dos metais foi realizada posteriormente, empregando-se o método da espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no laboratório de Geoquímica Ambiental da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP).

Dessa forma, seguindo esta metodologia, foi determinado o grau de piritização do metal (Me) (Me-DTMP), um termo proposto por Huerta-Díaz e Morse (1990) que fornece uma estimativa do conteúdo de um metal específico de incorporado na fração pirítica. O DTMP do Cu e Zn foi calculado pela Eq. (1), que define a fração metal reativo (Me-reativo) como a soma dos teores associados às primeiras cinco frações (F1 a F5).

$$\text{Me} - \text{DTMP} (\%) = \left(\frac{\text{Me-piritico}}{\text{Me-reativo} + \text{Me-piritico}} \right) \times 100 \quad \text{(Eq. 1)}$$

RESULTADOS

Difração de raios-x (DRX)

Os difratogramas mostraram presença de assembleia mineral semelhante em ambas as lagoas e profundidades, com a presença de três picos principais de intensidade, entre os ângulos 22 e 30 °2θ, relacionados à calcita (CaCO₃) (espaçamento 0,226 nm), calcita magnesiana ((Ca, Mg) CO₃) (espaçamento 0,300 nm), halita (NaCl) (espaçamento 0,300 nm) e pirita (FeS₂) (espaçamento 0,271 nm e 0,163 nm) no ponto LVP1.1 (Fig.4A). No ponto LVP4.3 predominou pico principal de calcita magnesiana e picos secundários de menor intensidade de aragonita (CaCO₃), halita (NaCl) e quartzo (SiO₂) (Fig.4B).

Na Lagoa Brejo do Espinho é observada a presença calcita magnesiana ((Ca, Mg) CO₃) (espaçamento 0,300 nm) (Fig.4C) e dolomita (CaMg (CO₃)₂) (espaçamento 0,292 nm) (Fig.4D), além dos seus respectivos picos secundários. De modo geral, foram observados picos de menor intensidade, referentes aos outros minerais presentes nas amostras, dentre eles: a aragonita (CaCO₃), halita (NaCl) quartzo (SiO₂), apatita (Ap) e pirita (FeS₂) (Fig.4 A, B, C e D).

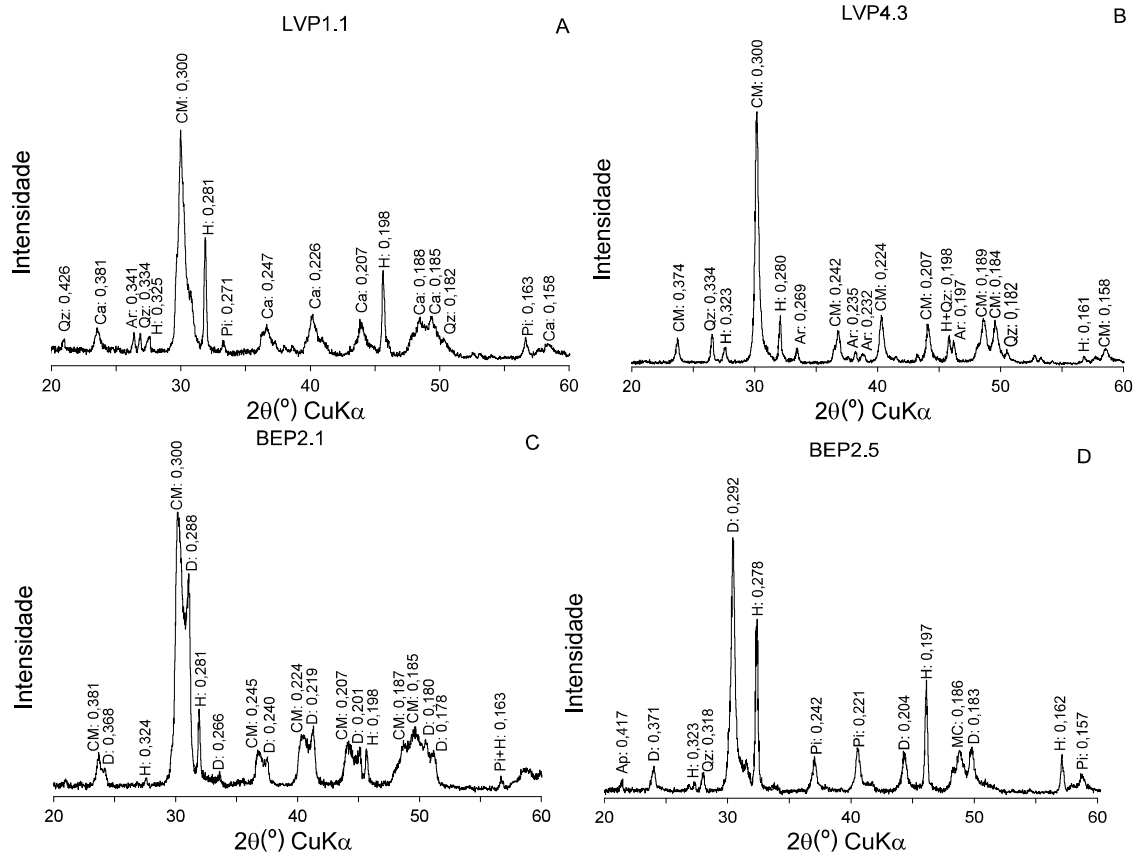


Figura 4. Difratoograma de raios-X, com espaçamentos em nanômetro (nm), do ponto LVP1.1 profundidade de 0 a 14 cm (A) e do ponto LVP4.3 profundidade de 16 a 33 cm (B) da Lagoa Vermelha. Difratoograma de raios-X do ponto BEP2.1 profundidade de 0 a 11 cm (C) e do ponto BEP2.5 profundidade de 72 a 87 cm (D) da Lagoa Brejo do Espinho. Piritita (Pi) Dolomita (D) Calcita-Mg (CM) Quartz (Qz) Calcita (Ca) Halita (H) Aragonita (Ar) Apatita (Ap).

Carbonato equivalente, potencial de oxirredução (Eh) e potencial hidrogeniônico (pH)

A proporção de carbonato na Lagoa Vermelha (Fig. 5A) foi influenciada pela disposição dos pontos de coleta e pelas profundidades, com redução nas camadas mais profundas dos pontos LV-P1 e LV-P2, ficando abaixo de 50%, pois elas apresentaram textura mais arenosa. Os pontos LV-P3 e LV-P4 demonstraram comportamento semelhante aos pontos anteriores com característica de diminuição na proporção de carbonatos nas profundidades maiores. No entanto, os valores foram maiores que 80% em todas as camadas. Os valores encontrados na Lagoa Brejo do Espinho apresentaram-se muito elevados nas quatro primeiras profundidades, em todos os pontos, com valores acima de 90 %. Contudo, foi observada uma redução nas camadas mais

profundas (BE-P1 73-92 cm e BE-P2 72-87 cm), com valores abaixo de 80%, ainda assim, caracterizada como um ambiente extremamente rico em carbonato (Fig.5B).

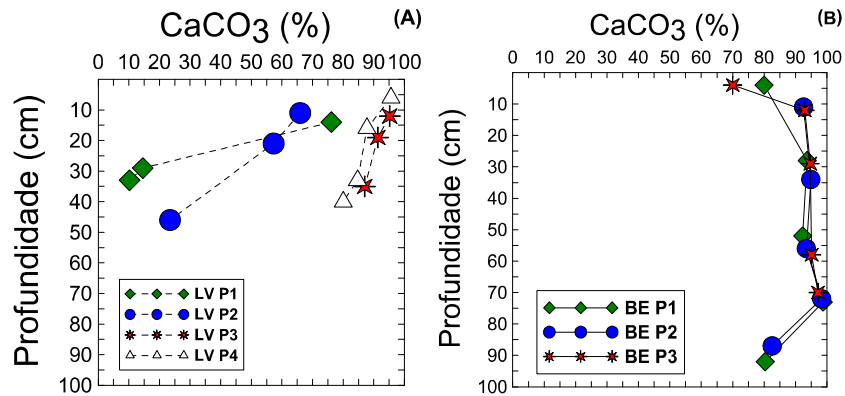


Figura-5. Teor de CaCO₃ na Lagoa Vermelha (A) e Brejo do Espinho (B).

Metais em solução

Para os elementos em solução nos dois anos de coleta podemos observar na Tabela 2, que as lagoas apresentam alta concentração de Ca, Mg, Na, K e S. Elementos como Fe, Zn, Al e Pb também apresentaram valores acima do limite detectável, em contrapartida o As, Cr, Cu, Ni, Ti e V apresentaram valores não representativos, pois ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OES, bem como o Mn na Lagoa Vermelha em 2019. Em 2021, o Cu apresentou concentração alta na Lagoa Brejo do Espinho. Em contrapartida, a concentração de Cu na Lagoa Vermelha e o Zn nas duas lagoas foi $< 0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Os altos valores de pH (> 8 nos dois anos de coleta) e baixos valores de Eh ($< 200 \text{ mV}$), acompanhados da alta salinidade, caracterizam as lagoas como hipersalinas, alcalinas e um ambiente redutor.

Tabela-2. Elementos em solução da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano de 2019 e 2021.

Metais em solução	2019		2021	
	Brejo do Espinho	Lagoa Vermelha	Brejo do Espinho	Lagoa Vermelha
	mg/L		mg/L	
Al	0,054	0,097	1,338	2,133
As	<0,01	<0,01	0,085	0,21
Cr	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,01	<0,01	0,083	<0,01
Fe	0,05	0,038	0,672	0,688
Mn	0,008	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	0,006	0,007	<0,01	<0,01
Ti	<0,01	<0,01	0,515	0,478
Zn	0,005	0,028	<0,01	<0,01
Ca	775	473	538	457
K	700	578	525	460
Mg	1108	954	1688,15	1408,17
Na	17281	35756	12610,5	11423,3
P	0,097	0,141	<0,01	<0,01
S	1255	929	1176,1	901,7
pH	8,5	8,4	8,36	8,07
Eh (mV)	75	176	166	196

Os valores de Eh da Lagoa Vermelha das amostras coletadas em outubro de 2019 apresentaram-se muito baixos nas maiores profundidades dos pontos LV-P1, LV-P3 e LV-P4, oscilando de -101 mV a +14 mV (Fig.6). Em setembro de 2021, o Eh das amostras coletadas variou entre -95 e +25 (Fig.7).

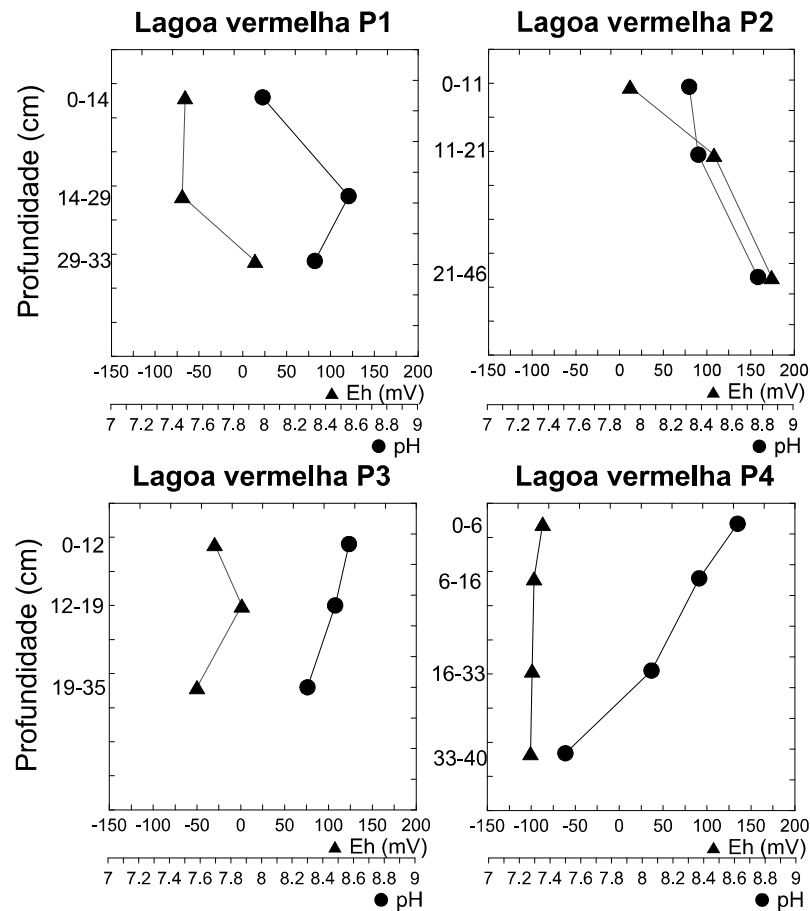


Figura 6. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

No geral, a condição redox do sedimento sofreu pouca alteração com a profundidade nesses pontos de coleta, apresentando valores de Eh negativos. As amostras do ponto LV-P2 também apresentaram valores de Eh que as caracterizaram como material anóxico nas zonas superiores (+108 mV e +12 mV). Porém, também foram observados valores positivos, em torno de +174 mV, na camada mais profunda (Fig.6). Os valores de pH não apresentaram grande variação entre os pontos e profundidades, o que confere proximidade entre os valores, com intervalos entre 7,9 e 8,7 no primeiro ano (Fig. 6) e 7,1 a 8,5 no segundo ano (Fig.7).

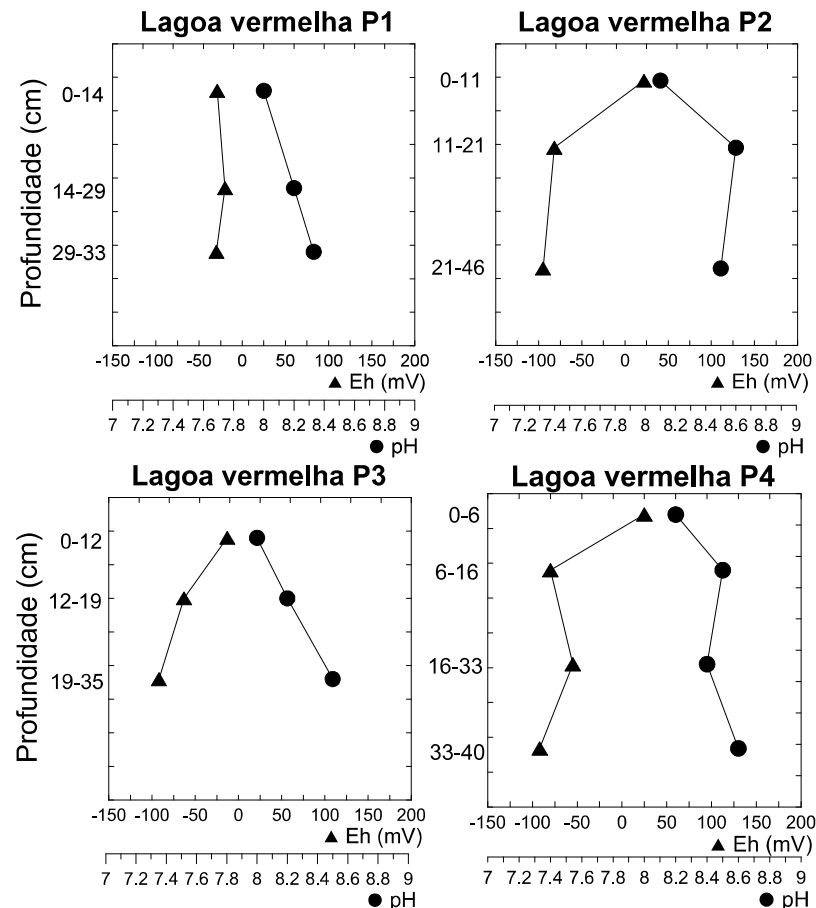


Figura 7. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Lagoa Vermelha em setembro de 2021.

Na Lagoa Brejo do Espinho, no primeiro ano de coleta, foi observado um decréscimo nos valores de Eh de acordo com as profundidades nos pontos de coletas (Fig.8). Os pontos BE-P2 e BE-P3 apresentaram valores negativos de Eh em todas as profundidades, caracterizando-se como um ambiente altamente redutor. O ponto BE-P1 apresentou valores positivos de Eh nas duas primeiras profundidades (0-4 e 4-28 cm), com valores de +2 mV e +189 mV, respectivamente, sendo a superfície composta por tapetes microbianos. No segundo ano de coleta, os valores de Eh na Lagoa Brejo do Espinho foram negativos em todos os pontos e profundidades, com valores entre -134 e -62 mV (Fig.9). Os valores de pH mostraram-se elevados em todos os pontos e profundidades na Lagoa Brejo do Espinho, nos dois anos de coleta, com valores entre 8 e 8,7 (Fig.8 e 9).

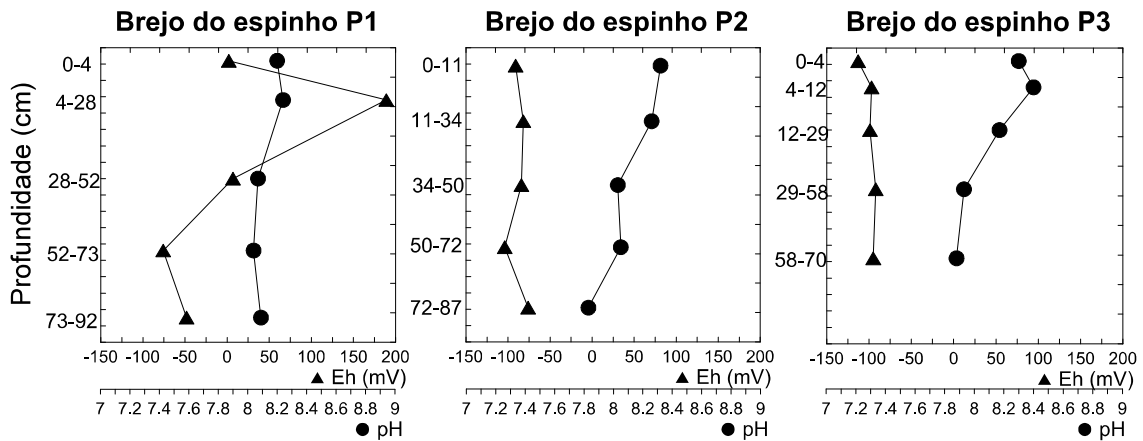


Figura 8. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Brejo do Espinho em outubro de 2019.

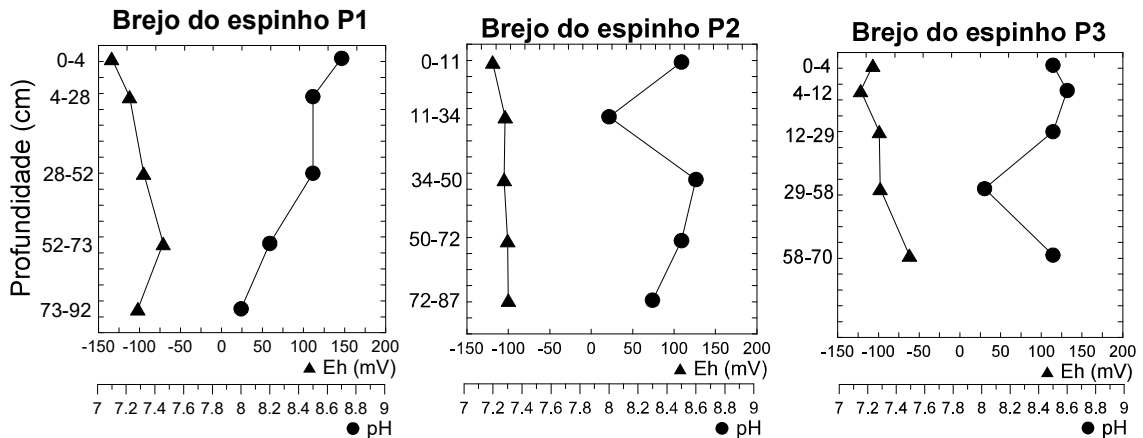


Figura 9. Variação de Eh e pH para todos os pontos e profundidades de coleta da Brejo do Espinho em setembro de 2021.

Fracionamento Cu e DTMP de Cu em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho

O fracionamento do Cu na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano de 2019, apresentou valores elevados de Cu-reativo (representando de 70 % a 88 % do Cu extraído nas duas lagoas e para todas as profundidades), distribuído de forma relativamente homogênea entre as frações F2, F3, F4 e F5, principalmente (Fig.14A).

Em todos os pontos e profundidades nas duas lagoas no ano de 2019, não houve grande variação nos teores de Cu associados ao carbonato,

ferrihidrita, lepidocrocita e hematita/goethita, com valores oscilando entre 0,0049 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e 0,0204 $\mu\text{mol g}^{-1}$ nos dois ambientes (Fig.10 e 11). O Cu associado à fração pirítica foi baixo nas duas lagoas e manteve o padrão em todas as profundidades. A alta concentração de Cu-reativo influencia nos baixos valores do grau de piritização ($\text{Cu-DTMP} / \text{Cu-reativo} = -0,5$ $p > 0,05$), que ficou abaixo de 27 % em todos os pontos e profundidades (Fig.10 e 11).

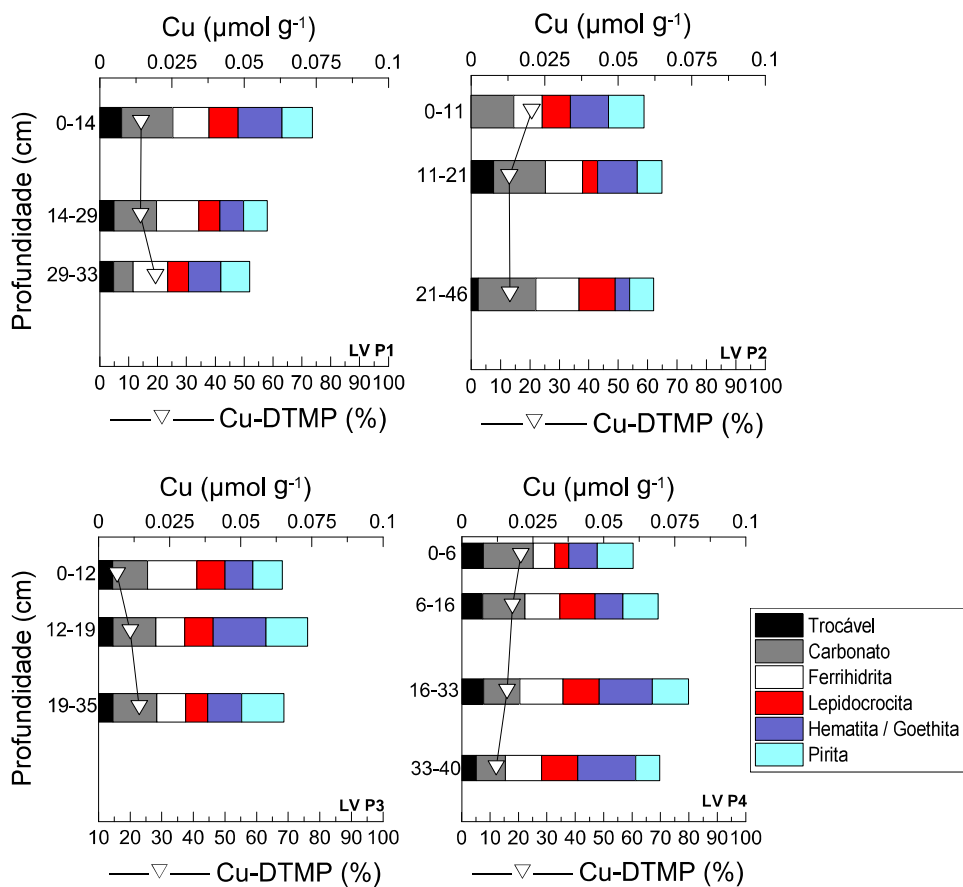


Figura-10. Grau de piritização por traços metálicos (Cu) e partição da fase sólida de Cu extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

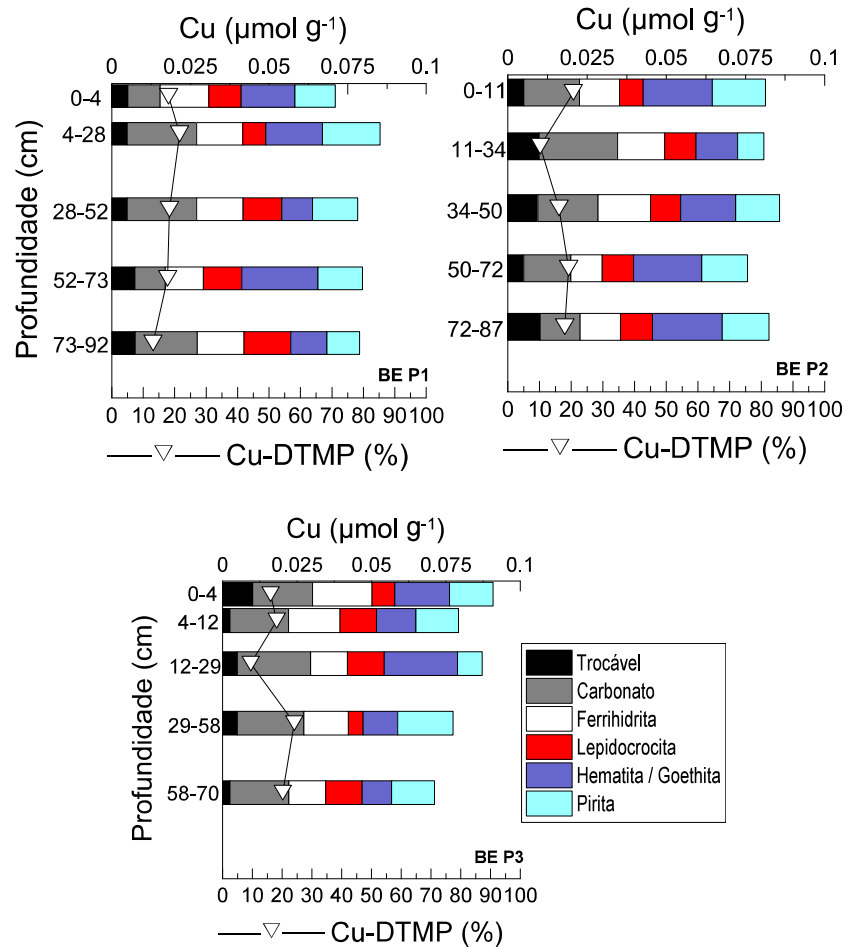


Figura-11. Grau de piritização por traços metálicos (Cu) e partição da fase sólida de Cu extraída de sedimentos da Lagoa Brejo do Espinho em outubro de 2019.

As amostras coletadas no ano de 2021 na Lagoa Vermelha apresentaram pequenas concentrações de Cu-reativo. O elemento se concentrou nas frações F2 (carbonática), F5 (hematita e goethita) e principalmente na fração F6 (pirítica), sendo a fração trocável indetectável pelo ICP-OES (Fig.14B). Esse comportamento acarretou o aumento significativo no DTMP do Cu nos pontos LV-P1 (83,6% de 29 a 33 cm), LV-P2 (53,4% de 21 a 46 cm), LV-P3 (91,5% de 0 a 12 cm, e 70% de 19 a 35 cm) e LV-P4 (56,3% de 6 a 16 cm, e 60,4% de 33 a 40 cm) (Fig.12).

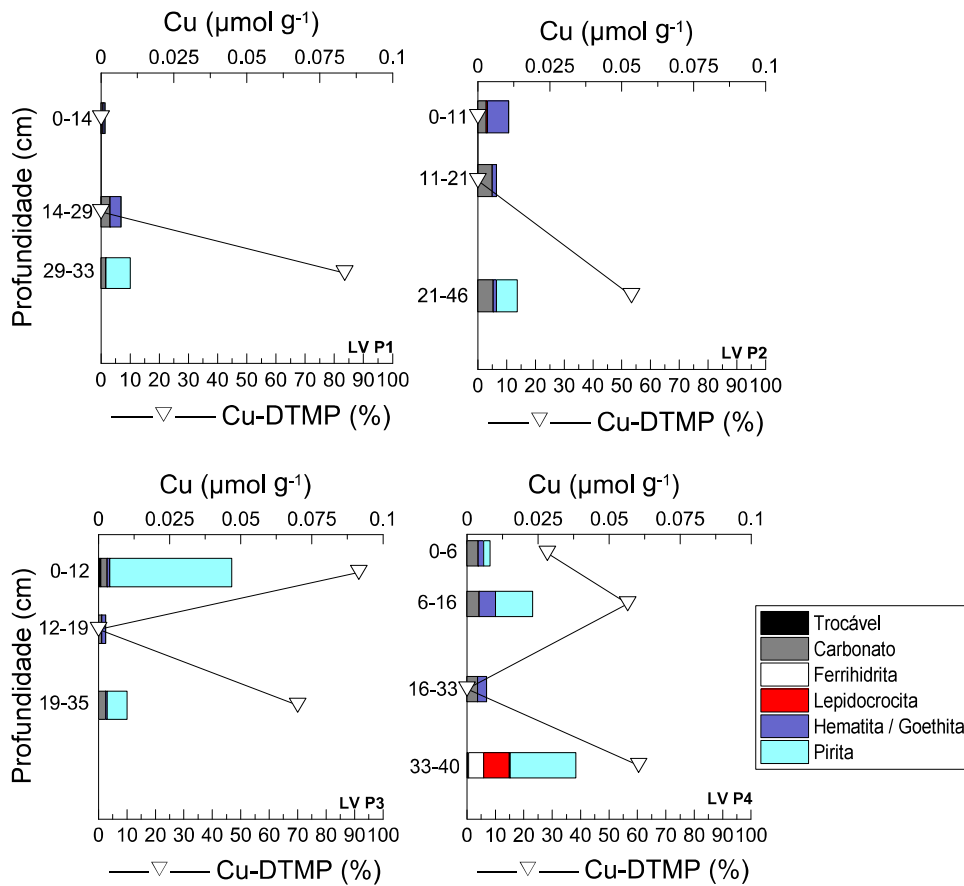


Figura-12. Grau de piritização por traços metálicos (Cu) e partição da fase sólida de Cu extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha setembro de 2021.

Na Lagoa Brejo do Espinho, no ano de 2021, o Cu se concentrou de forma mais uniforme nas frações F2, F3 e F5 (Fig.14B). No entanto, a maior parte do Cu foi incorporado à fração pirítica, consequentemente apresentando valores de DTMP maiores que 50% nos pontos BE-P1 (69,1% de 73 a 92 cm), BE-P2 (67,9% de 72 a 87 cm) e BE-P3 (72,6% de 0 a 4 cm, 62% de 4 a 12 cm, 50% de 12 a 29 cm, e 79,6 % de 29 a 58 cm) (Fig.13).

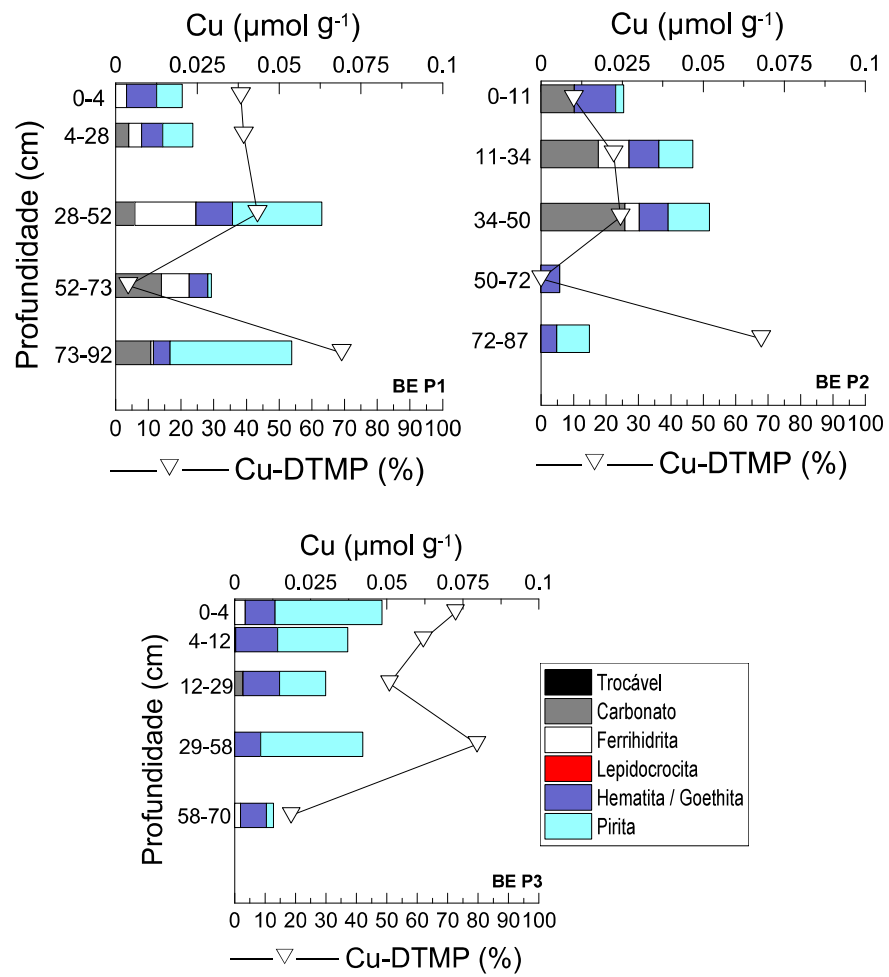


Figura-13. Grau de piritização por traços metálicos (Cu) e partição da fase sólida Cu extraída de sedimentos da Brejo do Espinho setembro de 2021.

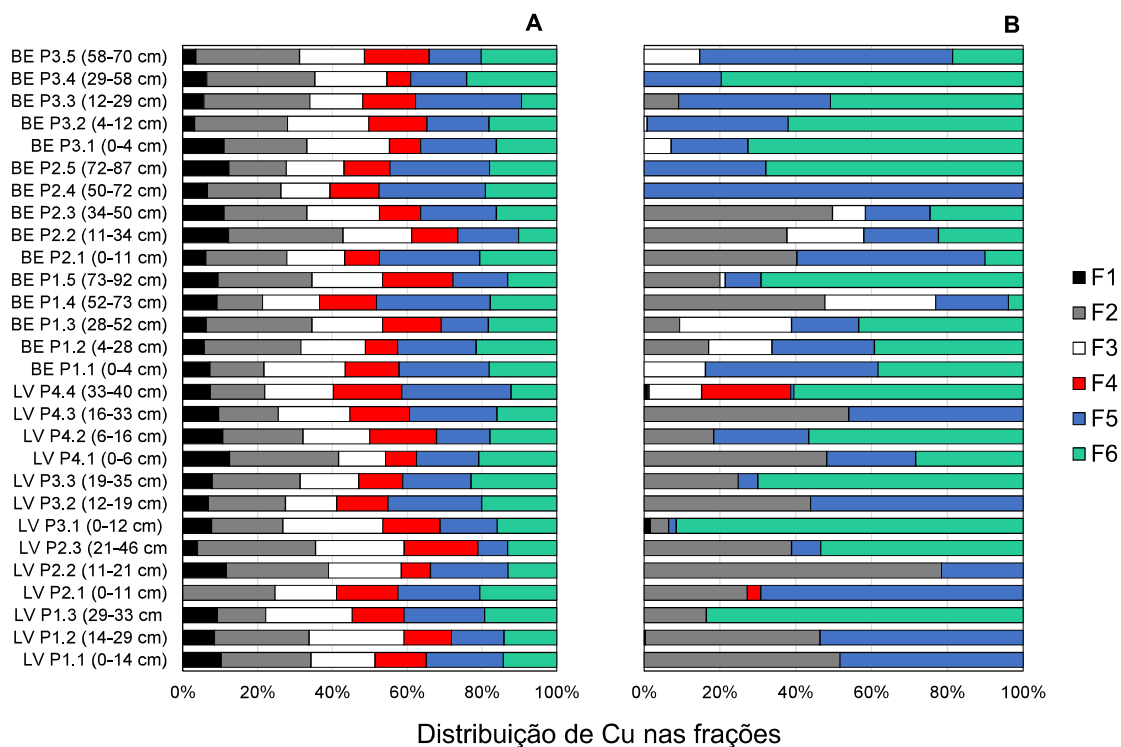


Figura 14. Distribuição percentual de Cu extraído na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano 2019 (A) e 2021 (B) (F1: Fração trocável; F2: fração carbonática; F3: fração ferrihidrita; F4: fração lepidocrocita; F5: fração hematita/goethita; F6: fração pirita).

Fracionamento Zn e DTMP de Zn de sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho

No ano de 2019, o Zn apresentou maior concentração em relação ao Cu, porém não alterou o comportamento em relação às frações nas lagoas e profundidades da coluna de sedimento, pois o Zn-reativo representou de 83 % a 94 % do total extraído (Fig.19A).

Na Lagoa Vermelha, o Zn apresentou grande associação à fração carbonática, com valores em torno de $0,074 \mu\text{mol g}^{-1}$ nos pontos LV-P1, LV-P2 e LV-P3. No ponto LV-P4 foram encontrados os maiores valores em todas as profundidades (entre $0,071$ a $0,104 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Fig.15). O Zn associado à ferrihidrita apresentou altos valores nas duas lagoas, principalmente nos pontos LV-P2, LV-P3 e LV-P4, em torno de $0,038$ a $0,132 \mu\text{mol g}^{-1}$ (com exceção do ponto LV-P1 em 29-33 cm, com $0,007 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Fig.15). Na Lagoa Brejo do Espinho, o Zn associado à ferrihidrita apresentou altos valores na camada superficial (0-11

cm) no ponto BE-P2 ($0,15 \mu\text{mol g}^{-1}$), 0-4 cm nos pontos BE-P1 ($0,19 \mu\text{mol g}^{-1}$) e BE-P3 ($0,14 \mu\text{mol g}^{-1}$) (Fig.16). Nas demais profundidades, os valores variaram entre $0,10$ e $0,12 \mu\text{mol g}^{-1}$ (Fig.16). O DTMP do Zn foi menor que 15% em todos os pontos e profundidades da Lagoa Vermelha, e menor que 10 % nos pontos da Lagoa Brejo do Espinho (Fig.15 e 16).

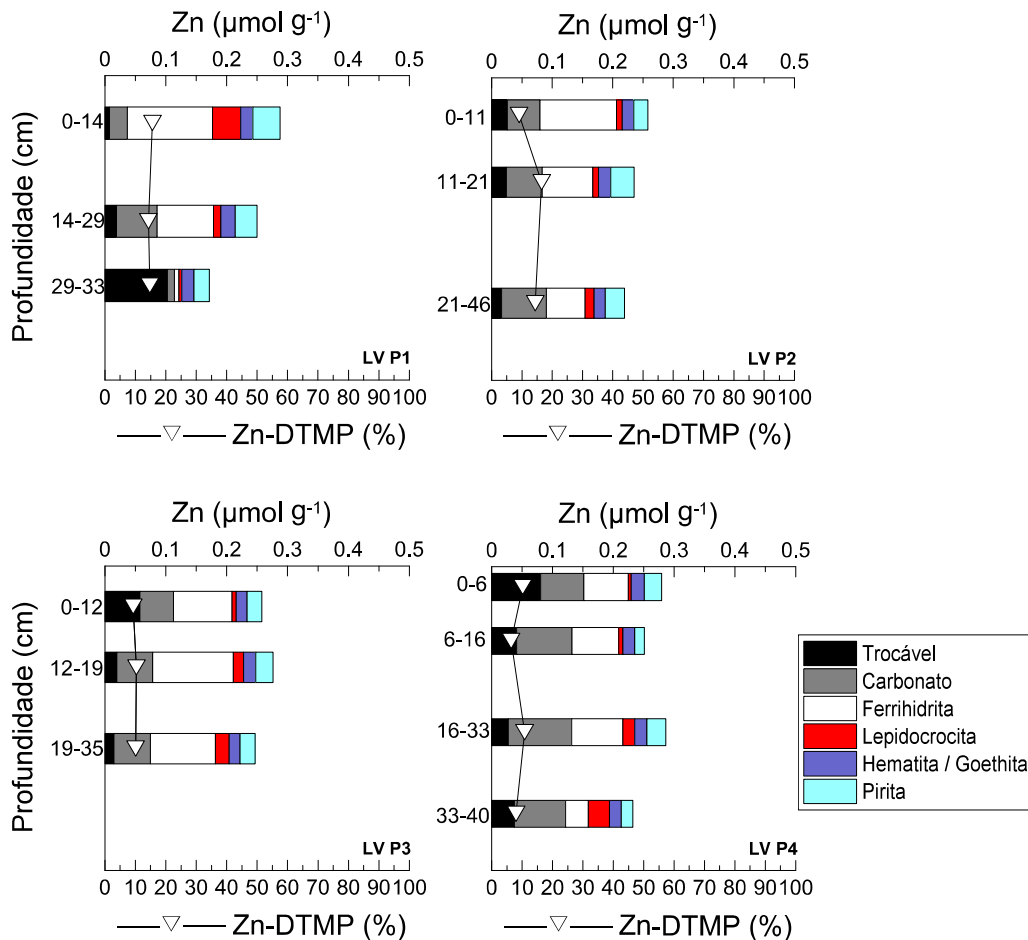


Figura-15. Grau de piritização por traços metálicos (Zn) e partição da fase sólida Zn extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha em outubro de 2019.

O Zn apresentou comportamento parecido com o Cu nas frações extraídas, o que pode estar relacionado à adsorção nos óxi-hidróxidos de Fe nos dois ambientes no ano de 2019, apresentando uma correlação positiva de Zn com esses óxi-hidróxidos de Fe na Lagoa Brejo do Espinho ($\text{Zn}/\text{F3} = 0,87$ $p > 0,05$ e $\text{Zn}/\text{F4} = 0,88$ $p > 0,05$). Na Lagoa Vermelha também foram observadas

correlações com os óxi-hidróxidos de Fe ($Zn/F4=0,61$ $p > 0,05$) e Mn ($Zn/F3= 0,88$ $p,>,0,05$ e $Zn/F4= 0,55$ $p,>,0,05$).

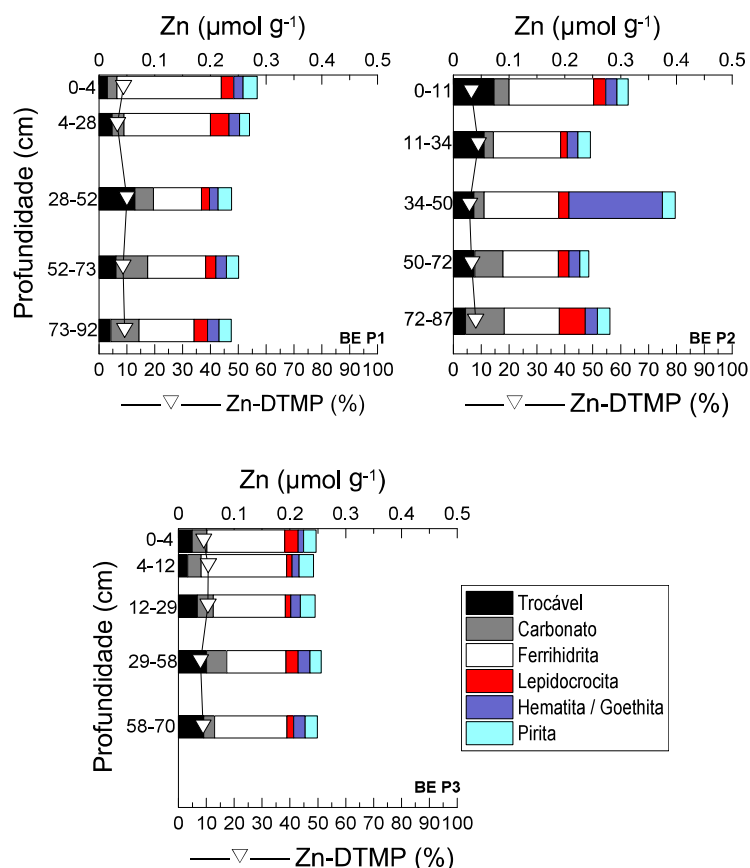


Figura-16. Grau de piritização por traços metálicos (Zn) e partição da fase sólida Zn extraída de sedimentos da Lagoa Brejo do Espinho em outubro de 2019.

No ano de 2021, o Zn na Lagoa Vermelha apresentou uma maior concentração associada aos óxi-hidróxidos de ferro (ferrihidrita e lepidocrocita) nos pontos LV-P1 (média de 57,8% do total de Zn reativo em todas as profundidades), LV-P2 (média de 24% do total de Zn reativo em todas as profundidades), LV-P3 (média de 60,8% do total de Zn reativo em todas as profundidades) e LV-P4 (média de 61,5% do total de Zn reativo em todas as profundidades). Parte do Zn (média de 18% do total de Zn total) também foi incorporado à lepidocrocita (Fig. 19B). Em contraponto, o DTMP do Zn foi consideravelmente alto ao ano anterior, obtendo valores acima de 37,4% (LV-P2

11 a 21 cm), 48,3% (LV-P2 de 21 a 46 cm), 29,4% (LV-P3 0 a 12 cm), 15,2% (LV-P3 de 19 a 35 cm), 36,2% (LV-P4 6 a 16 cm) e 20,3% (LV-P4 de 33 a 40 cm) (Fig.17).

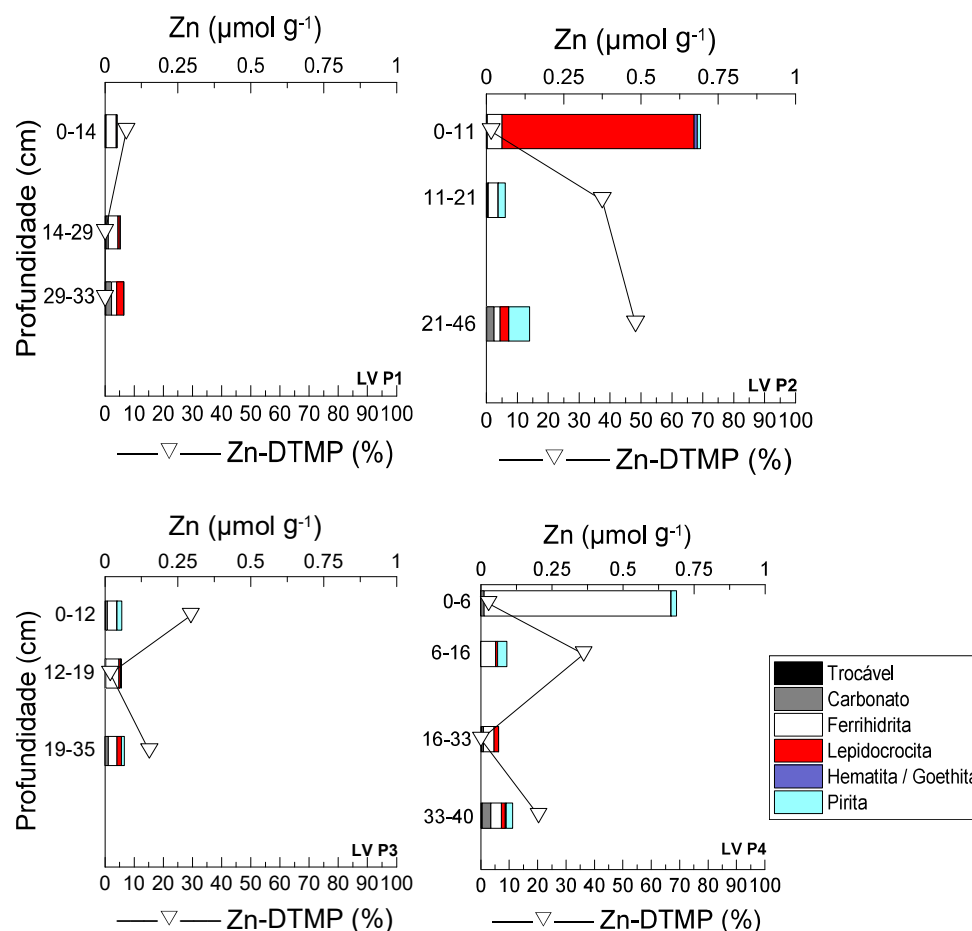


Figura-17. Grau de piritização por traços metálicos (Zn) e partição da fase sólida Zn extraída de sedimentos da Lagoa Vermelha setembro de 2021.

Para a Lagoa Brejo do Espinho, o Zn apresentou comportamento parecido ao ano anterior em relação à fração F3, pois o elemento representou média de 67,4% para todos os pontos e profundidades nessa fração (Fig.19B). A distribuição de Zn na fração pirítica foi uniforme em todos os pontos e profundidades, sendo grande parte do Zn incorporado nessa fração. O DTMP também foi maior que 10 % na maioria dos pontos, sendo possível obter valores abaixo de DTMP de Zn de 28,9% (Fig.18).

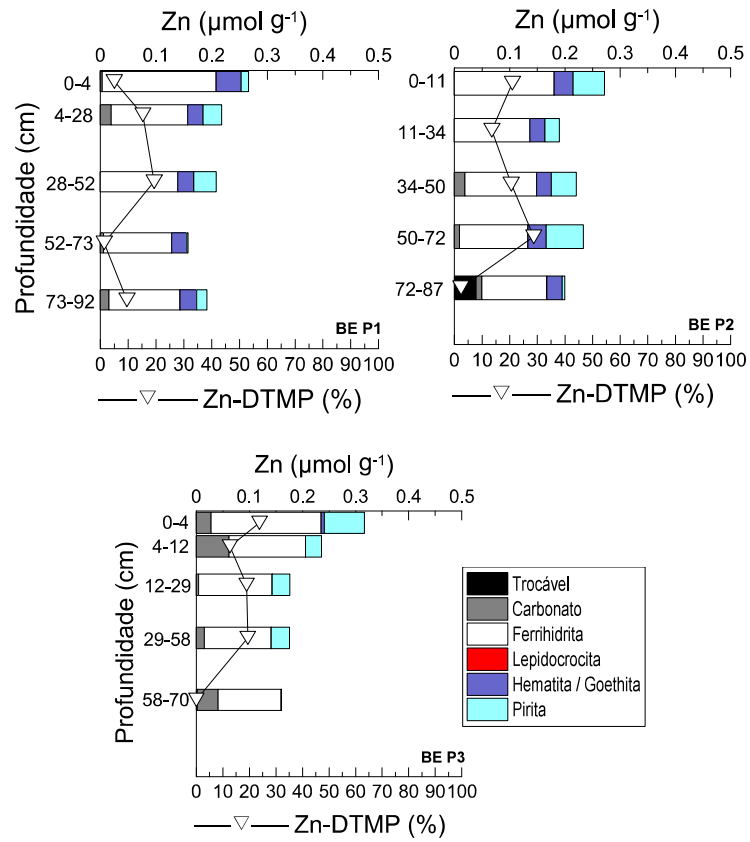


Figura-18. Grau de piritização por traços metálicos (Zn) e partição da fase sólida Zn extraída de sedimentos da Lagoa Brejo do Espinho em setembro de 2022.

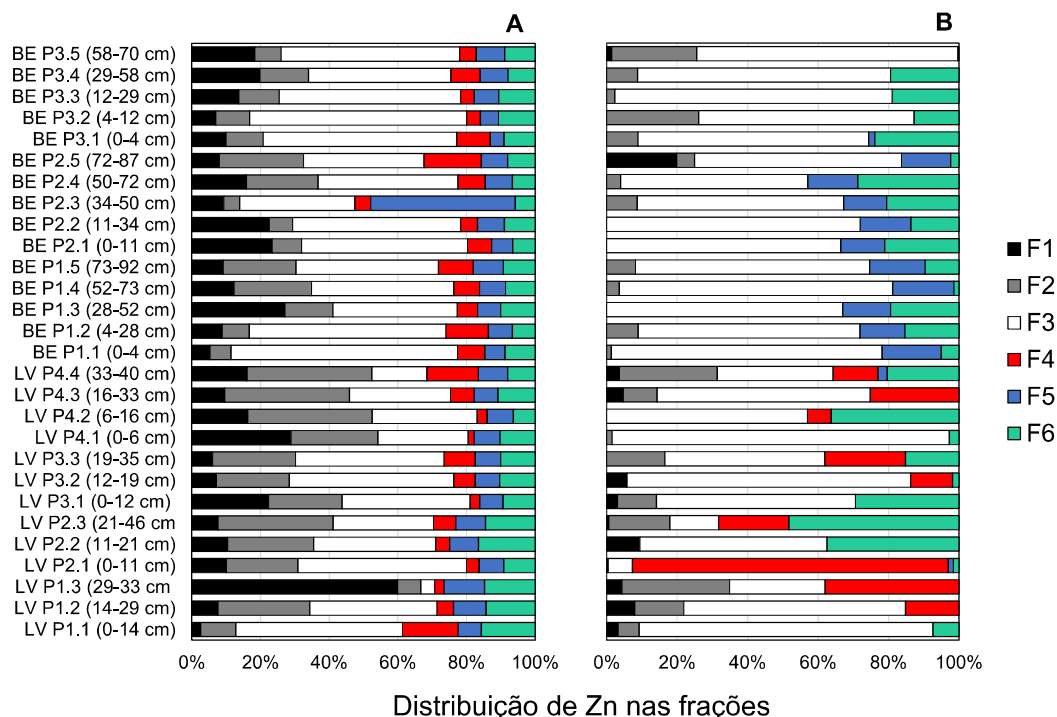


Figura 19. Distribuição percentual de Zn extraído na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho no ano 2019 (A) e 2021 (B) (F1: Fração trocável; F2: fração carbonática; F3: fração ferrihidrita; F4: fração lepidocrocita; F5: fração hematita/goethita; F6: fração pirita).

DISCUSSÃO

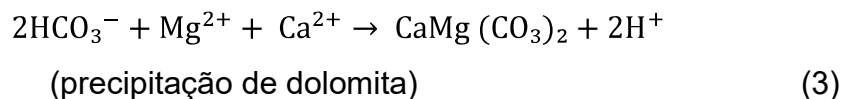
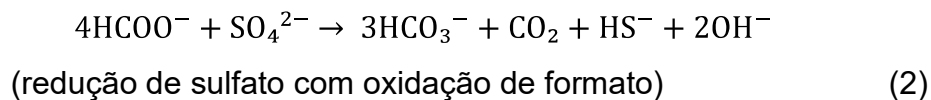
Difração de raio-x (DRX)

Estudos de sedimentação e precipitação carbonática nas Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho indicam que as frações mais abundantes nos sedimentos são aragonita, calcita (Hohn et al., 1986; Vasconcelos, 1988) e principalmente dolomita (Van lith et al., 2003; Bahrniuk et al., 2015). Vasconcelos e McKenzie (1997) propuseram um novo modelo para a precipitação de carbonatos, considerando a ação microbiológica, em associação com fatores geoquímicos e climáticos. Segundo Bahrniuk et al. (2015), a calcita magnesiana pode ser convertida em dolomita que é formada em condições ambientais de melhor drenagem, pois a formação de dolomita é favorecida quando há alta disponibilidade de Mg^{+2} (Van Lith et al., 2002; Spadafora et al., 2010). Não só estes, mas outros fatores, são importantes para a formação de dolomita, como o

aumento de temperatura, que pode contribuir para a evaporação, resultando no aumento da salinidade.

As camadas mais superficiais de tapetes microbianos apresentam coloração avermelhada e acinzentada, com alta concentração de calcita magnesiana nas duas lagoas (Perri et al., 2008; Bahriuk et al., 2015) corroborando o resultado desta pesquisa nos pontos LVP1.1 (profundidade 0 cm a 14 cm) e BEP2.1 (profundidade 0 cm a 11 cm (Fig.4A e 4C). No entanto, na camada subsuperficial da Lagoa Brejo do Espinho (Ponto BEP2.5) ocorre um pico de maior intensidade de dolomita, que tende a aumentar nas camadas mais profundas, pois se forma em elevados valores de temperatura e pressão (Bahriuk et al., 2015). A baixa taxa de difusão de oxigênio possibilita o aumento do processo de sulfato-redução e, conseqüentemente, aumento da atividade do íon carbonato e diminuição da energia de hidratação do magnésio na água, favorecendo formação de dolomita no microambiente ao redor das células bacterianas (Van Lith et al., 2002). O aumento da porcentagem de dolomita com a profundidade provavelmente está relacionado aos processos diagenéticos iniciais (Vasconcelos e McKenzie, 1997). O sedimento precipitado nas camadas superiores do Brejo do Espinho contém altas concentrações de calcita com alto teor de Mg, que são suscetíveis à alteração diagenética precoce para dolomita com o soterramento.

Nas duas lagoas, a formação de dolomita pode ocorrer a partir do modelo microbiano proposto por Vasconcelos e McKenzie, (1997), sendo considerado um fator microbiano além dos fatores físico-químicos como requisitos para a formação de dolomita. O modelo é baseado na redução do sulfato bacteriano, que aumenta o pH e a alcalinidade e remove o sulfato, considerado um inibidor da formação de dolomita, pois tem interação mais efetiva com os cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} que o carbonato. Simultaneamente com a absorção e redução de sulfato, o magnésio torna-se disponível para que ocorra a formação de dolomita. O modelo microbiano foi validado em laboratório com experimentos de cultura bacteriana anóxica (Vasconcelos et al., 1995; Warthmann et al., 2000). Para Van lith et al. (2003), Warthmann et al. (2005) e Perri et al. (2008) a dolomita pode ser formada nesses ecossistemas a partir das seguintes reações (equações 2 e 3):



A alta concentração de minerais carbonáceos podem influenciar diretamente na especiação de Zn e Cu, que podem ser facilmente adsorvidos aos carbonatos formando smithsonita (ZnCO_3) e carbonatos de cobre, não formando minerais sulfetados com calcopirita esfarelita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2), a calcocita (Cu_2S) (Morse e Luther, 1999; Hamdoun et al., 2015; Tong et al., 2020).

Carbonato de equivalente, Eh, pH e metais em solução

A formação de carbonatos na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho está relacionada à atividade metabólica de microrganismos sulfato redutores (Vasconcelos et al., 2006; Rocha, 2017). Análises petrográficas demonstram que microrganismos redutores de sulfato representam a principal fonte de sedimentação carbonática em sistemas lagunares hipersalinos-alcálinos, pois através de processos de micritização são disponibilizados íons de cálcio para o ambiente, que podem se ligar aos outros íons carregados negativamente, contribuindo para a formação de sedimentação carbonática nas lagoas (Barbosa, 1997; Jonkers et al., 2003; Moreira et al., 2004; Sampaio et al., 2015). De acordo com Moreira et al. (2004), o processo citado ocorre há mais de 5.000 anos nas duas lagoas, pois ambas apresentam cerca de 1 m de material carbonatado depositado como sedimento de fundo, seguido por pequenas conchas altamente permeáveis. A composição mineral carbonática é dominada por dolomita e Mg-calcita (Bahniuk et al., 2015; Carvalho et al., 2018).

Pesquisas desenvolvidas nas duas lagoas evidenciam que a precipitação de carbonatos pode ocorrer através da saturação da água dos poros do sedimento de fundo, ou seja, a alta atividade de cálcio e magnésio são necessárias, bem como uma alta atividade de carbonato ou alcalinidade (Van Lith et al., 2003; Vasconcelos et al., 2006; Bahniuk et al., 2015), associada à ação de microrganismos em um ambiente redutor (Moreira et al., 2015). Portanto, processos metabólicos microbianos são responsáveis por precipitação de

carbonatos no ambiente, favorecendo o aumento do pH e removendo o sulfato, considerado um inibidor da formação da dolomita (Van lith et al., 2003; Warthmann et al., 2014; Silva et al., 2007; Vasconcelos et al., 2006; Bahniuk et al., 2015). Esse padrão de processos deve ser menos intenso no ponto LV-P4, onde na camada mais profunda houve a redução de pH para 7,4 (Fig.6), provavelmente por ser ambiente mais siliciclástico e com materiais mais grossos (conchas), o que possibilita maior entrada de oxigênio e evita tamponamento do pH, devido à diminuição dos teores de carbonato.

A redução de pH é mais comum em ecossistemas como manguezais, pois fatores bióticos (microbiota e flora local) e abióticos (clima, que influencia o ciclo hidrológico; dinâmica da sedimentação) influenciam intensamente os processos químicos (Luther et al., 1991; Otero e Macías, 2002; Costa et al., 2004), como por exemplo, baixo poder tampão devido à ausência de carbonatos, com pH variando em torno de 5,5 a 7, além de aumento do Eh em até +300 mV (Ferreira et al., 2007). Pântanos salgados (Marismas) na Espanha, ambientes relativamente similares aos manguezais, apresentam pH de 5,5 a 7,9 e Eh máximo de +300 mV nos pontos menos salinos e -150 mV nos pontos altamente salinos (Otero e Macias, 2003). Estudos realizados na lagoa hipersalina de Araruama ressaltam o poder de tamponamento dos carbonatos em ambientes hipersalinos-alcálicos (Laslandes, 2007), ou seja, há uma elevada capacidade de controle do pH da água e dos sedimentos, com valores de pH acima de 8 e Eh entre -426 mV a +56 mV (Silva, 2019). As soluções intersticiais mostraram-se alcalinas em todas as profundidades na Lagoa Brejo do Espinho (Fig.6) variando de 8 a 8,03 em todos os pontos, corroborando estudos anteriores (Van Lith et al., 2002; Moreira et al., 2004; Bahniuk et al., 2015). Os valores negativos de Eh observados na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho nos dois anos demonstram que nesses ambientes estão ocorrendo o processo de biorredução de Mn^{4+} , Fe^{+3} e SO_4^{2-} às formas solúveis, pois em condições anóxicas, bactérias anaeróbias passam a usar esses elementos como aceptores de elétrons para geração de energia, proporcionando mudanças na estrutura desses minerais (Souza et al., 2009; Cuadros, 2017).

O valor de pH da água das lagoas está de acordo com os valores reportados por Silva et al. (2006) e Bahniuk et al. (2015), que encontraram valores acima de 8,5. Esse alto valor pode ser consequência da ação de microrganismos

que retiram o CO_2 da molécula de H_2CO_3 presente na água, contribuindo para o aumento do pH. Com o excesso de íons cálcio e magnésio na água, as bactérias precipitam carbonatos, sendo comum a formação de dolomita ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) e calcita (CaCO_3) (Lindsay, 2001; Van Lith et al., 2002; Bahniuk et al., 2015). Todo esse processo provoca a litificação laminar observada na Lagoa Brejo do Espinho (Silva et al., 2006).

Os valores de pH e Eh associados aos altos teores de S em solução, observados na Tabela 2, podem favorecer a formação de sulfetos e bissulfetos (S^{2-} , S_2^{2-}) ou compostos como sulfitos (SO_3^{2-}), tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) e enxofre elementar (S^0) (Melo e Perez, 2009). Portanto, a elevada atividade de S em solução e o baixo Eh dos sedimentos, aliados à atividade relativamente elevada de cátions (Fe, Mn, Pb e Zn) em solução, provoca a precipitação de sulfetos metálicos como MnS, ZnS, PbS, FeS_2 e gás sulfídrico (Lindsay, 2001; Mello et al., 2003). Van Lith et al. (2003) afirmam que o SO_4^{2-} é superior ao encontrado na água do mar e esse enriquecimento favorece a redução de sulfato por bactérias, enriquecendo a água em sulfetos. As condições citadas podem ocasionar alteração na dinâmica dos metais (Fe, Mn, Zn e Cu), na solução do sedimento, e principalmente em ambientes alcalinos, anóxicos e ricos em carbonatos, podendo ocorrer formação de ZnCO_3 , CuCO_3 e MnCO_3 (Sposito, 1989; Glasby e Schulz, 1999; Koretsky et al., 2007).

Fracionamento de Cu e DTMP de Cu em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho

O acúmulo de Cu nas frações oxidáveis e redutíveis dos sedimentos nas duas lagoas no ano de 2019, ocorreu devido à adsorção em partículas de óxi-hidróxidos de Fe e Mn, pois nas condições sulfídricas das lagoas (Van Lith et al., 2002; Vasconcelos et al., 2006) o Cu pode apresentar uma redução na concentração nos perfis mais profundos e aumento da associação com as frações oxidáveis e redutíveis de Fe e Mn (Shu-hai et al., 2006; Koretsky et al., 2007; Huerta-Diaz et al., 2011; Hamdoun et al., 2015). Mesmo o Cu associado à fração carbonática, que pode ser potencialmente liberado quando ocorrem mudanças ambientais (Guo et al., 1997; Jain 2004) não foi particularmente alto (máximo de 26,5 % na Lagoa Vermelha e 20 % no Brejo do Espinho) no ano de 2019 (Fig.10A). Geralmente, em sistemas costeiros, o Cu se acumula na fração residual, à matéria orgânica e aos sulfetos (Cao et al., 2015). Porém, em alguns

ambientes costeiros anóxicos, o Cu pode se concentrar na fração carbonática, com proporções que variam entre 15 % (Nelson, 2019) e 21 % a 36 % (Pignotti et al., 2019).

Nesta pesquisa, uma quantidade significativa de Cu foi encontrada na fração associada à ferrihidrita (máximo de 31 % na Lagoa Vermelha e 24 % no Brejo do Espinho), lepidocrocita (máximo de 23 % para Lagoa Vermelha e 21 % no Brejo do Espinho) e associada à hematita e goethita (máximo de 31,5 % para Lagoa Vermelha e 32 % no Brejo do Espinho), no ano de 2019 (Fig.14A). Portanto, o Cu parece ter uma biodisponibilidade e mobilidade potencial alta nesses ecossistemas, pois as frações F3, F4 e F5 são bastante sensíveis aos processos de redução microbiana. O fato de o elemento estar particularmente concentrado nessas frações em um ambiente que está sujeito às variações no potencial redox pode torná-lo biodisponível. Destaca-se ainda que a adição de Fe^{2+} à goethita e hematita causa maior adsorção de Cu e Zn (Swallow et al., 1980; Paterson, 1999; Jeon et al., 2003) mesmo em ambientes com altos valores de pH. Veli e Alyuz (2007) ao estudarem a adsorção de metais-traço por ferrihidrita e goethita, constataram que os valores ótimos de pH para adsorção de Cu e Zn foram entre 7 e 8, respectivamente. Portanto, esses resultados confirmam que o Cu e Zn podem estar sendo adsorvidos aos óxidos de ferro mesmo nas condições de pH das lagoas. Esse resultado não é óbvio e, portanto, interessante, pois a maioria dos estudos comprovam que a adsorção de Cu e Zn diminuiu com o aumento do pH acima de 6, devido à precipitação.

A adsorção de Cu e Zn nos óxidos de ferro, principalmente na goethita pode ser aumentada na presença de SO_4^{2-} (Swedlund et al., 2009; Uddin, 2017), explicando a alta associação de Cu com fração F5, levando em consideração que as lagoas são ricas em enxofre. Também foi encontrado o caso da adsorção de cátions na ferrihidrita na presença de SO_4^{2-} (Ali e Dzombak 1996; Swedlund e Webster 2001; Swedlund et al., 2003).

O Cu geralmente apresenta elevado grau de piritização, podendo ser semelhante ou superior ao grau de piritização do Fe. O aumento no DTMP do Cu nos sedimentos no ano de 2021 pode estar relacionado à cinética da reação entre o Cu e os sulfetos que é mais rápida que a do Fe e dos sulfetos (Otero e Macias 2003). Tais evidências demonstram que, em condições redutoras dos sedimentos das lagoas, o Cu pode reagir para formar sulfetos (Morse e Luther 1999). Nesse

caso Cu (II) pode ser reduzido a Cu (I) e incorporado à fração pirítica, pois são solúveis em HNO_3 , podendo formar sulfetos próprios como Cu_2S e CuS ou pela associação aos precipitados de sulfetos de ferro (Luther et al., 1996; Morse e Luther 1999; Nelson 2019; Pignotti et al., 2018), conferindo valores de DTMP de Cu maiores que 50 %. No entanto, nas condições anóxicas das lagoas são encontradas altas concentrações de Cu associados aos óxi-hidróxidos de Fe (ferrihidrita e lepidocrocita), provocando a redução no DTMP do Cu no ano de 2019 (DTMP < 10 % em todos os pontos). Huerta-Diaz e Morse (1992) constataram que ocorre um aumento linear na concentração de Cu_2S com o aumento do DTMP, indicando uma boa relação entre a solubilidade do sulfeto metálico e o DTMP do Cu, sendo comprovada neste estudo pela alta relação do Cu com as frações F3, F4 e F5, pois o Cu forma complexos muito fortes com grandes espécies dissolvidas, inclusive sulfetos, o que mostra sua maior importância em relação à interação com os sulfetos de ferro (Vaughan e Craig, 1978).

Fracionamento de Zn e Zn-DTMP de Zn em sedimentos da Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho.

As Lagoas Vermelha e Brejo do Espinho são altamente alcalinas devido à elevada concentração de carbonatos dissolvidos, com altos valores de Zn (máximo de 36% na Lagoa Vermelha e máximo de 26% na Lagoa Brejo do Espinho) associado aos carbonatos (Fig.19A). A presença de calcita e dolomita (Fig.4), eleva o pH acima de 7, imobilizando o Zn e o Cu. No entanto, o aumento no pH pode favorecer a redução na concentração de metais em solução ou ligados à fração trocável e aumentar a quantidade desses metais ligados à fração carbonática (Kersten e Forstner, 1986; Hjorth, 2004). A análise geoquímica de sedimentos anóxicos ricos em carbonato na baía de Authie na França, demonstrou que, dependendo da profundidade, cerca de 10 a 36 % do Zn está ligado à fração carbonática, sendo coprecipitado e adsorvido na fase de calcita (Billon et al., 2002). Esses valores estão de acordo com os dados desta pesquisa para as duas lagoas, nas diferentes épocas de coleta. Portanto, o Zn pode ser adsorvido primeiro nas superfícies cristalinas de carbonatos (Sulkowski e Hirner, 2006) e depois ser incluso dentro dos cristais em crescimento para produzir soluções sólidas ou gerar uma nova fase separada. Esta observação está de acordo com relatórios relativos ao comportamento químico de metais em baías e

áreas costeiras ricas em carbonatos (Reeder, 1983; Mucci e Morse, 1990; Wang et al., 2010). O Zn associado ao carbonato varia de acordo com o ambiente, podendo apresentar proporções variando de 16% a 28% na baía do mar amarelo na China (Jung et al., 2019) e 27% a 43% na costa de Trinidad e Tobago (Nelson, 2019), todos os valores similares aos observados desta pesquisa.

Entre os óxidos de ferro hidratados mais comuns provavelmente encontrados na lagoa, está a ferrihidrita (não detectada pelo DRX), que exhibe diferentes potenciais de adsorção de metais. Geralmente, os metais adsorvidos aos óxidos de Fe e Mn se tornam disponíveis em ambientes redutores (Alloway, 1990). No entanto, a adsorção de metais pesados associados à ferrihidrita aumenta com o valor do pH do meio e pode ser nula em ambientes de baixo pH (Peng et al., 2009). O Zn pode ser adsorvido à superfície da ferrihidrita em pH acima de 6, confirmando que os elevados valores de pH encontrados nas lagoas podem controlar esse processo, que conferem altos valores de Zn associados à fração ferrihidrita. Cabe salientar que a ordem de seletividade de adsorção para Fe amorfo, goethita e hematita foi $Zn > Cu$, diferente dos estudos que encontraram as seguintes sequências: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ para Fe amorfo (Soon e Bates, 1982), $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ para goethita e $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ para hematita (Puls e Bohn, 1988).

Em relação ao grau de piritização nas condições redutoras, com concentrações elevadas de sulfato, o Zn pode precipitar formando seus próprios sulfetos (ZnS) ou em solução sólida na pirita, já que apresenta intercâmbio com a água de forma mais efetiva que o Fe^{2+} (Huerta-Diaz e Morse, 1992; Morse e Luther, 1999). Além disso, o produto de solubilidade dos diferentes sulfetos de zinco é muito menor que o dos sulfetos de ferro (por exemplo, ZnS: $K_{ps} = -24,70$) (Stumm e Morgan, 1981) e, dessa forma, eles serão formados e precipitados primeiro (Otero e Macias, 2003). Esse processo é comprovado por Luther et al. (1980) e Zaggia e Zonta (1997), que encontraram sulfetos de zinco em sedimentos de pântanos salgados, podendo ser observados valores expressivos de DTMP de Zn, acima de 30%, como foi constatado no ano de 2021 na Lagoa Vermelha (Fig.17). O Zn detectado na fração pirítica nos sedimentos reduzidos deve, portanto, ser uma fração de Zn coprecipitada com pirita.

Entretanto, o grau de piritização do Zn no ano de 2019 é baixo (< 20 %), corroborando com Otero e Macia (2003), que afirmam que sedimentos marinhos

apresentam baixo grau de piritização de Zn (< 20 %). Isso pode estar relacionado a uma cinética de reação lenta, na qual o Zn é acumulado principalmente em minerais que não formam sulfetos e na matéria orgânica. Moreira et al. (2017) também constatou baixo grau de piritização de Zn (0,79 a 9,25%) em sedimentos marinhos em Cabo Frio-RJ. Em uma bacia hipersalina no golfo do México, Huerta-Diaz et al. (2011) encontraram valores de DTMP de Zn abaixo de 5%. Essa redução na piritização pode ser relacionada à adsorção e coprecipitação de Zn aos óxidos hidratados de Fe, Mn e aos carbonatos nos sedimentos, reduzindo a incorporação na pirita e, conseqüentemente, formando baixos teores de ZnS (esfarelita). De acordo com Sposito (1989), em sedimentos carbonáticos com elevados valores de pH, o mais provável é a formação de $ZnCO_3$ (smithsonita) ou que ocorra a precipitação de Zn na forma de hidróxidos e óxidos (Roney et al., 2006). No entanto, de acordo com Huerta e Morse (1992), o grau de piritização segue um padrão de incorporação dos valores para os metais em estudo, sendo: Fe = Cu > Mn > Zn. Este padrão foi fundamentado com base em estudos termodinâmicos e cinéticos (Morse e Luther, 1999). Estes estudos demonstram que elementos como Zn formam sulfetos metálicos insolúveis antes da formação de sulfeto de ferro, fato que contribuiu para baixos valores de DTMP, até mesmo em ambientes marinhos com alto DOP.

RESUMO E CONCLUSÕES

Através da extração sequencial de Cu e Zn na Lagoa Vermelha e Brejo do Espinho, foi possível observar que esses metais estão associados em maiores concentrações aos óxi-hidróxidos de ferro (F3=ferrihidrita, F4= lepidocrocita e F5= goethita/ hematita) e carbonatos (F2) no ano de 2019. Conseqüentemente, os valores de Cu-DTMP (< 22,9%) e Zn-DTMP (16,5%) foram baixos no primeiro ano. Em 2021, grande parte do Cu foi associado à fração F2, F5 e F6 e o Zn aos óxi-hidróxidos de ferro lepidocrocita (F2), hematita/goethita (F5), pirita (F6) e principalmente ferrihidrita (F3). No ano de 2021, o Cu-DTMP na Lagoa Vermelha (> 60%) e Brejo do Espinho e Zn-DTMP (> 50%) aumentaram. Os metais-traço apresentaram alta relação com os óxi-hidróxidos de ferro, provavelmente adsorvidos a esses óxidos e não precipitados com sulfetos no ano de 2019, pois

as condições físico-químicas são propícias para a adsorção desses metais aos óxi-hidróxidos de Fe, Mn ou aos carbonatos. O aumento do DTMP de Cu pode estar relacionado à cinética da reação entre o Cu e os sulfetos que é mais rápida que a do Fe e dos sulfetos. O Zn pode precipitar formando seus próprios sulfetos (ZnS) ou em solução sólida na pirita em 2021. Portanto, Cu e Zn apresentaram alta associação aos óxi-hidróxidos de ferro (F3, F4 e F5) no ano de 2019 nas lagoas, demonstrando que o elemento ainda está adsorvido aos óxidos de Fe transitórios e que pode se tornar biodisponível com pequenas variações de Eh. O baixo DTMP do Cu e principalmente de Zn pode ser influenciado por processos de adsorção desses metais aos óxi-hidróxidos de Fe e possivelmente Mn, bem como a associação aos carbonatos para as duas lagoas no ano de 2019. E o aumento no DTMP do Zn e Cu no ano de 2021, está relacionada à coprecipitação destes elementos com a pirita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alloway, B.J, 1990. Heavy metals in soils. Segunda edição. Blackie and Son New York. 218 p.
- Bahniuk, A., McKenzie, J.A., Perri, E., Bontognali, T.R.R., Vögeli, N., Rezende, C.E., Rangel, T.P., Vasconcelos, C., 2015. Characterization of environmental conditions during microbial Mg-carbonate precipitation and early diagenetic dolomite crust formation: Brejo do Espinho, Rio de Janeiro, Brazil. Geological Society, London. 418, 243-259. <https://doi:10.1144/sp418.11>.
- Barbière, E.B.,1985. Condições climáticas dominantes na porção oriental da Lagoa de Araruama-RJ e suas implicações na diversidade do teor de salinidade. Caderno de Ciências da Terra. 59, 9-39.
- Barbière, E.B., Coe Neto, R., 1999. Spatial and temporal variation of rainfall of the East Fluminense Coast and Atlantic Serra do Mar, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: Knoppers, B. A., Bidone, E. D., Abrão, J. J. (eds) Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems, Rio de Janeiro, Brazil. UFF/FINEP, Niterói, p. 47-56.

- Barbiero, L., Vliet-Lanoe, B.V., 1998. The alkali soils of the middle Niger valley: Origins, formation and present evolution. *Geoderma*. 84, 323-343. <https://doi:10.1016/S0016-70619800003-2>.
- Berner, R.A., 1981. A New Geochemical Classification of Sedimentary Environments. *SEPM Journal of Sedimentary Research*. 51, 361-365. <https://doi:10.1306/212f7c7f-2b24-11d7-8648000102c1865d>.
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A., 2002. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 55, 167-181. <https://doi:10.1006/ecss.2001.0894>.
- Cao, L., Tian, H., Yang, J., Shi, P., Lou, Q., Waxi, L., Ni, Z., Peng, X., 2015. Multivariate analyses and evaluation of heavy metals by chemometric bcr sequential extraction method in surface sediments from Lingdingyang Bay, South China. *Sustainability*. 7, 4938-4951. <https://doi:10.3390/su7054938>.
- Carvalho, C., Oliveira, M., Macario, K., Guimarães, R., Keim, C., Sabadini-Santos, E., Crapez, M., 2018. Stromatolite Growth in Lagoa Vermelha, Southeastern Coast of Brazil: Evidence of Environmental Changes. *Radiocarbon*, 60, p 383–393. <https://doi:10.1017/RDC.2017.126>.
- Coringa, J.D.E. S., Pezza, L., Coringa, E.D.A. O., Weber, O.L.D.S., 2016. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé-MT, Brasil. *Acta Amazônica*. 46, 161-174. <https://doi:10.1590/1809-4392201502215>.
- Costa, L.M., Herman, B., Jose, B., Marciléia, S.C., 2004. Mineralogical, geochemical and palynological studies of Late Holocene mangrove sediments from northeastern Pará State, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*. 34, 479-488. <https://doi:10.25249/0375-7536.2004344479488>.
- Cuadros, J., 2017. Clay minerals interaction with microorganisms: A review. *Clay Minerals*. 52, 235-261. <https://doi:10.1180/claymin.2017.052.2.05>.
- Ferreira, P.R.G., Santana, G.P., 2012. Tratamento Químico Seletivo: Uma especificação operacional. *Scientia Amazonia*. 1, 40-48.
- Ferreira, T.O., Vidal Torrado, P., Otero, X.L., Macías, F., 2007. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena*. 70, 79-91. <https://doi:10.016/j.catena.2006.07.006>.

- Fortin, D., Leppard, G.G., Tessier, A., 1993. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 4391-4404. [https://doi:10.1016/0016-7037\(93\)90490-N](https://doi:10.1016/0016-7037(93)90490-N).
- Glasby, G.P., Schulz, H.D., 1999. Eh Ph diagrams for Mn, Fe, Co, Ni, Cu and as under seawater conditions: application of two new types of eh ph diagrams to the study of specific problems in marine geochemistry. *Aquatic Geochemistry*. 5, 227-248. <https://doi:10.1023/A:1009663322718>.
- Hamdoun, H., Leleyter, L., Van-Veen, E., Coggan, J., Basset, B., Lemoine, M., Baraud, F., 2015. Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments. *Comptes Rendus Geoscience*. 347, 94-102. <https://doi:10.1016/j.crte.2015.03.003>.
- Höhn, A., Tobschall, H.J., Maddock, J.E.L., 1986. Biogeochemistry of a hypersaline lagoon east of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of The Total Environment*. 58, 175-185. [https://doi:10.1016/0048-9697\(86\)90086-0](https://doi:10.1016/0048-9697(86)90086-0).
- Hooda, P.S., 2010. Assessing Bioavailability of Soil Trace Elements. In: John Wiley e Sons. *Trace Elements in Soils*. 2010, 227–265. <https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch11>.
- Huerta-Diaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Otero, X. L., Segovia-Zavala, J.A., Martin Hernandez-Ayon, J., Galindo-Bect, M.S., Amaro-Franco, E., 2011. Iron and Trace Metals in Microbial Mats and Underlying Sediments: Results From Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. *Aquatic Geochemistry, Holanda*. 17, 603-628. <https://doi:10.1007/s10498-011-9126-3>.
- Huerta-Díaz, M.A., Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 29, 119-144. [https://doi:10.1016/0304-4203\(90\)90009-2](https://doi:10.1016/0304-4203(90)90009-2).
- Huerta-Diaz, M.A., Morse, J.W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56, 2681-2702. [https://doi:10.1016/0016-7037\(92\)90353-k](https://doi:10.1016/0016-7037(92)90353-k).
- Jain, C.K., 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research*. 38, 569-578. <https://doi:10.1016/j.watres.2003.10.042>.
- Jeon, B.H., Dempsey, B.A., Burgos, W.D., Royer, R.A. 2003. Sorption kinetics of Fe (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II), and Fe (II) / Me (II) onto hematite. *Water Research*. 37, 4135-4142. [https://doi:10.1016/s0043-1354\(03\)00342-7](https://doi:10.1016/s0043-1354(03)00342-7).

- Jonkers, H.M., Ludwig, R., Wit, R., Pringault, O., Muyzer, G., Niemann, H., Finke, N., Beer, D., 2003. Structural and functional analysis of a microbial mat ecosystem from a unique permanent hypersaline inland lake: 'La Salada de Chiprana' (NE Spain). *FEMS Microbiology Ecology*. 44, 175-189. [https://doi:10.1016/s0168-6496\(02\)00464-6](https://doi:10.1016/s0168-6496(02)00464-6).
- Jung, J.M., Choi, K.Y., Chung, C.S., Kim, C.J., Kim, S.H., 2019. Fractionation and risk assessment of metals in sediments of an ocean dumping site. *Marine Pollution Bulletin*. 141, 227-235. <https://doi:10.1016/j.marpolbul.2019.02.041>.
- Kersten, M., Förstner, U., 1986. Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediments. *Water Science and Technology*. 18, 121-130. <https://doi:10.2166/wst.1986.0187>.
- Knoppers, B., Ekau, W., Figueiredo, A.G., 1999. The coast and Shelf of east and northeast Brazil and material transport. *Geo-Marine Letters*. 19, 171-178. <https://doi:10.1007/s003670050106>.
- Koretsky, C.M., Haveman, M., Beuving, L., Cuellar, A., Shattuck, T., Wagner, M., 2007. Spatial variation of redox and trace metal geochemistry in a minerotrophic fen. *Biogeochemistry*. 86, 33-62. <https://doi:10.1007/s10533-007-9143-x>.
- Laslandes, B., 2007. Reconstitution de la variabilité climatique du littoral fluminense (Rio de Janeiro, Brésil) au cours de l'holocène par l'étude de bio-indicateurs (diatomées, coccolithophoridés). Université d'Angers, Français.
- Leermakers, M., Mbachou, B.E., Husson, A., Lagneau, V., Descostes, M., 2019. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments. *Talanta*. 199, 80–88. <https://doi:10.1016/j.talanta.2019.02.053>.
- Lei, M., Zhang, Y., Khan, S., Qui, P., Liao, B., 2010. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. *Environmental Monitoring and Assessment*. 168, 215-222. <https://doi:10.1007/s10661-009-1105-4>.
- Luther, G.W., Meyerson, A.L., Krajewski, J.J., Hires, K.R., 1980. Metal sulfides in estuarine sediments. *Journal of Sedimentary Research*. 50, 1117–1120. <https://doi:10.1306/212F7B94-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Mahanta, M.J., Bhattacharyya, K.G., 2011. Total concentrations, fractionation and mobility of heavy metals in soils of urban area of Guwahati, India.

- Environmental Monitoring and Assessment. 173, 221-240. <https://doi:10.1007/s10661-010-1383-x>.
- Melo, V.F., Perez, D.F., 2009. Equilíbrio químico das reações no solo. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R (eds). Química e mineralogia do solo: Parte I- aplicações.1. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 151-250.
- Moreira, M., Díaz, R., Santos, H., Mendoza, U., Böttcher, M. E., Capilla, R., Ana L.A., Machado, W., 2017. Sedimentary trace element sinks in a tropical upwelling system. *Journal of Soils and Sediments*. 18, 287-296. <https://doi:10.1007/s11368-017-1803-4>.
- Moreira, N.F., Walter, L.M., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., McCall, P.J., 2004. Role of sulfide oxidation in dolomitization: Sediment and pore-water geochemistry of a modern hypersaline lagoon system. *Geology*. 32: 701-704. <https://doi:10.1130/g20353.1>.
- Morse, J.W., Luther, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, London. 63, 3373-3378. [https://doi:10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi:10.1016/S0016-7037(99)00258-6).
- Mucci, A., 2004. The Behavior of Mixed Ca–Mn Carbonates in Water and Seawater: Controls of Manganese Concentrations in Marine Porewaters. *Aquatic Geochemistry*. 10, 139-169. <https://doi:10.1023/B:AQUA.0000038958.56221.b4>.
- Nelson, W., 2019. Fractionation of trace metals in coastal sediments from Trinidad and Tobago, West Indies. *Marine Pollution Bulletin*. 15, 110774. <https://doi:10.1016/j.marpolbul.2019.110774>.
- Otero, X.L., Ferreira, T.O., Huerta-Díaz, M.A., Partiti, C.S.M., Souza, V., Vidal-Torrado, P., Macías, F., 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia-SP, Brazil). *Geoderma*. 148, 318-335. <https://doi:10.1016/j.geoderma.2008.10.016>.
- Otero, X.L., Macias, F., 2003. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry*. 62, 59-86. <https://doi:10.1023/A:102115211165>.
- Paterson, E., 1999. The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. *Clay Minerals*. 34, 209-210. <https://doi:10.1180/claymin.1999.034.1.20>.

- Peng, J. F., Song, Y. H., Yuan, P., Cui, X. Y., Qiu, G. L., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*. 161, 633-640. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.061>.
- Puls, R.W., Bohn, H.L., 1988. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil science society of America Journal*. 52, 1289-1292. <https://doi:10.2136/sssaj1988.03615995005200050013>.
- Reeder, R.J., 1983 *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. Reviews in Mineralogy. Decima edição. Virginia. 394 p.
- Rocha, L., Borghi, L., 2017. Microbianas da Lagoa Pitanguinha, Região dos Lagos, RJ, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*. 40, 191-205. https://doi:10.11137/2017_1_191_205.
- Roney, N., Osier, M., Paikoff, S.J., Smith, C.V., Williams, M., Rosa, C.T., 2006. ATSDR evaluation of the health effects of zinc and relevance to public health. *Toxicology and Industrial Health*. 22, 423-493. <https://doi:10.1177/0748233706074173>.
- Sabadini-Santos, E., Senez, T.M., Silva, T.S., Moreira, M.R., Mendonça-Filho J.G., Santelli, R.E, Crapez M.A.C., 2014. Organic matter and pyritization relationship in recent sediments from a tropical and eutrophic bay. *Marine Pollution Bulletin*. 5, 220-228. <https://doi:10.1016/j.marpolbul.2014.09.055>.
- Sampaio, L., Dal'Bó, P.F., Borghi, L., 2015. Gênese e morfologia de estruturas sedimentares induzidas por atividade microbiana (MISS) em sedimentos da Lagoa Vermelha, Região dos Lagos, Rio de Janeiro. *Anuário do Instituto de Geociências*. 38, 95-106.
- Sánchez-Román, M., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Rivadeneyra, M., McKenzie, J.A., 2009. Microbial Dolomite Precipitation under Aerobic Conditions: Results from Brejo do Espinho Lagoon, Brazil) and Culture Experiments. *Perspectives in Carbonate Geology*. 41, 167-178. <https://doi:10.1002/9781444312065.ch11>.
- Shu-hai, G. S., Wang, X., Li, Y., Chen, J., Yang, J., 2006. Investigation on Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd fractions in the natural surface coating samples and surficial sediments in the Songhua River, China. *Journal of Environmental Sciences*. 18, 1193-1198. [https://doi:10.1016/s1001-0742\(06\)60061-2](https://doi:10.1016/s1001-0742(06)60061-2).
- Silva, L.H.S., Delfino, D.O., Lopes, F.A.S., Guimarães, T.B., 2007. Tapetes Microbianos Lisos Estratificados do Brejo do Espinho, RJ, Brasil. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*. 30: 181-187.

- Soon, Y.K., Bates, T.E., 1982. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *Journal of Soil Science*. 33, 477-488. <https://doi:10.1111/j.1365-2389.1982.tb01782.x>.
- Souza, R., Vahl, L.C., Otero X.L., 2009. Química de solos alagados. In: Melo, V.F., Alleoni, L.R (eds). *Química e mineralogia do solo: Parte II- aplicações.1*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 486-512.
- Sulkowski, M., Hirner, A.V., 2006. Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content. *Applied Geochemistry*. 21, 16-28. <https://doi:10.1016/j.apgeochem.2005.09.016>.
- Swallow, K.C., Hume, D.N., Morel, F. M. M., 1980. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environmental Science and Technology*. 14: 1326-31. <https://doi:10.1021/es60171a003>.
- Swedlund, P. J., Webster, J. G., Miskelly, G. M., 2003. The effect of SO₄ on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. *Applied Geochemistry*. 18, 1671-1689. [https://doi:10.1016/s0883-2927\(03\)00082-9](https://doi:10.1016/s0883-2927(03)00082-9).
- Swedlund, P.J., Webster, J.G., Miskelly, G.M., 2009. Goethite adsorption of Cu, II), Pb, II), Cd, II), and Zn, II) in the presence of sulfate: Properties of the ternary complex. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73, 1548-1562. <https://doi:10.1016/j.gca.2008.12.007>.
- Swedlund, P., Webster, J., 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Applied Geochemistry*. 16: 503-511. [https://doi:10.1016/s0883-2927\(00\)00044-5](https://doi:10.1016/s0883-2927(00)00044-5).
- Sweere, T., Van den Boorn, S., Dickson, A.J., Reichart, G.J., 2016. Definition of new trace-metal proxies for the controls on organic matter enrichment in marine sediments based on Mn, Co, Mo and Cd concentrations. *Chemical Geology*. 441, 235-245. <https://doi:10.1016/j.chemgeo.2016.08.028>.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51, 844-855. <https://doi:10.1021/ac50043a017>.
- Tong, L., He, J., Wang, F., Wang, Y., Wang, L., Tsang, D.C.W., Hu, Q., Hu, B., Tang, Y., 2020. Evaluation of the BCR sequential extraction scheme for trace metal fractionation of alkaline municipal solid waste incineration fly ash. *Chemosphere*. 249, 1-10. <https://doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126115>.

- Uddin, M. K., 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 308, 438-462. <https://doi:10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- Van Lith, Y., Vasconcelos, C., Warthmann, R., Martins, J.C.F., McKenzie, J. A., 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho, Brazil. *Hydrobiologia*. 485, 35-49. <https://doi:10.1023/a:1021323425591>.
- Van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., 2003. Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology*. 1, 71-79. <https://doi:10.1046/j.1472-4669.2003.00003.x>.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J., 1997. Microbial Mediation of Modern Dolomite Precipitation and Diagenesis Under Anoxic Conditions, Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil. *SEPM Journal of Sedimentary Research*. 67, 378-390. <https://doi:10.1306/d4268577-2b26-11d7-8648000102c1865d>.
- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J. A., Visscher, P.T., Bittermann, A.G., Van, L.Y., 2006. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*. 185, 175-183. <https://doi:10.1016/j.sedgeo.2005.12.022>
- Vaughan, D.J., Craig, J.R., 1979. Mineral Chemistry of Metal Sulfides. *Mineralogical Magazine*. 43, 186-187. <https://doi:10.1180/minmag.1979.043.325.27>.
- Veli, S., Alyüz, B., 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 226-233. <https://doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.109>.
- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B., 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*. 22, 23-31. [https://doi:10.1016/s1001-0742\(09\)60070-x](https://doi:10.1016/s1001-0742(09)60070-x).
- Warthmann, R., Vasconcelos, C., Sass, H., McKenzie, J. A., 2005. *Desulfovibriobrasiliensis* sp. nov., a moderate halophilic sulfate-reducing bacterium from Lagoa Vermelha, Brazil) mediating dolomite formation. *Extremophiles*. 9, 255-261. <https://doi:10.1007/s00792-005-0441-8>.

- Wehrmann, L.M., Formolo, M.J., Owens, J.D., Raiswell, R., Ferdelman, T.G., Riedinger, N., Lyons, T. W., 2014. Iron and manganese speciation and cycling in glacially influenced high-latitude fjord sediments, West Spitsbergen, Svalbard): Evidence for a benthic recycling-transport mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 141, 628-655. <https://doi:10.1016/j.gca.2014.06.007>.
- Yang, H., Lu, H., Ruffine, L., 2018. Geochemical characteristics of iron in sediments from the Sea of Marmara. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 153, 121-130. <https://doi:10.1016/j.dsr2.2018.01.010>.