

MODELAGEM GEOQUÍMICA APLICADA AO PROCESSO DE MINERALIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS ESTUARINOS NO NORDESTE DO BRASIL

Alex Souza Moraes¹

Marta Maria do Rego Barros Fernandes de Lima¹

Maria Teresa Taboada Castro³

Enjôlras de Albuquerque Medeiros Lima²

Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann⁴

Edmilson Santos de Lima⁴

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências – Universidade Federal de Pernambuco, alex.moraes@ufpe.br; martamfg@yahoo.com.br

²Serviço Geológico do Brasil, CPRM enjolras@re.cprm.gov.br

³Departamento de Edafologia, Universidade de A Coruña, Espanha teresat@udc.es

⁴Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, neumann@ufpe.br; delima@ufpe.br

RESUMO

O estudo da dinâmica da matéria orgânica preservada em testemunhos de sedimentos estuarinos pode fornecer subsídios para um melhor entendimento de seu processo de mineralização e posterior aplicação na visualização de mobilidades de nutrientes e espécies químicas em cada nível de profundidade. A análise elementar associada à modelagem geoquímica constitui uma ferramenta de interpretação para o estudo da matéria orgânica no que concerne o entendimento de sua dinâmica de deposição, maturação e preservação, uma vez que promove a concepção de caminhos baseados em processos físico-químicos com informações acerca do ambiente de oxi-redução em questão. Os resultados obtidos por análise elementar em forma de espécies químicas orgânicas (C, N, H, S e O) foram convertidos para uma fórmula mínima e em seguida utilizou-se processo de modelagem geoquímica através da suíte de aplicativos CHESS (Chemical Equilibrium with Species and Surfaces) para um melhor entendimento da estequiometria de mineralização da matéria orgânica. Os gráficos mostram a dinâmica das espécies químicas orgânicas diante de ambientes oxidantes e redutores, averiguando-se a contribuição dos nutrientes oriundos da matéria orgânica durante sua maturação. A confecção destes modelos de preservação da matéria orgânica forneceu subsídios para melhor compreensão de sistemas de captura e grau de maturação, agregando informações quanto ao produto final de preservação que pode variar desde processos supergênicos contemporâneos até estudos de ambientes sedimentares pretéritos ricos em matéria orgânica com capacidade para geração e confinamento de petróleo.

Palavras-chave: Matéria orgânica, análise elementar, modelagem geoquímica.

ABSTRACT

The study of the dynamics of the organic matter preserved in cores samples of estuarine sediments can contribute to a better understanding of its maturation degree and subsequent application in the visualization of nutrients mobility and chemical species at each level depth. The elementary analysis associated with geochemical modelling constitutes an interpretation tool for the study of the organic matter, regarding its deposition dynamics, maturation and preservation, as it can provide the physiochemical processes related to oxi-reduction environments. The results obtained by elementary analysis in the form of organic chemical species (C, N, H, S and O) were converted to a minimum formula and used in a geochemical model using the CHES software (Chemical Equilibrium with Species and Surfaces) for a better understanding of the stoichiometry of mineralization of the organic matter. The graphs show the dynamics of the organic chemical species in oxidizing and reducing environments, inferring also the contribution of the nutrients originated from the organic matter during its maturation. The organic matter preservation models helped the understanding of its capture systems and maturation degree, adding also informations to the final products of preservation, that can vary from contemporary super-genic processes to studies of ancient sedimentary deposits rich in organic matter with capacity for generate and trapping petroleum.

Keywords: Organic matter, elementary analysis, geochemical modelling

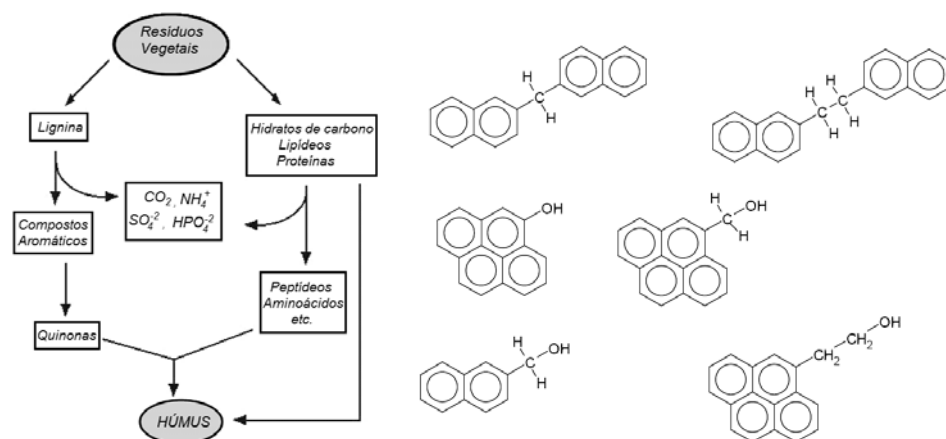


Figura 2 – Esquema de formação do húmus e algumas estruturas mais estáveis, (Doménech, 1995)

O húmus estável é a matéria orgânica ligada ao sedimento, ou solidamente fixada aos agregados de cor escura, submetida a uma ação microbiana que provocará a mineralização deste húmus.

A matéria orgânica é parte integrante de alguns solos, sedimentos de fundo de drenagem, águas naturais superficiais, efluentes domésticos e depósitos de resíduos sólidos urbanos. Por possuir propriedades distintas em comparação com outros materiais naturais, mesmo quantidades reduzidas de matéria orgânica podem ter efeitos notáveis na química dos elementos traço. Tais efeitos incluem a complexação de íons traço por matéria orgânica dissolvida, o que resulta em aumento de mobilidade dos elementos, adsorção ou formação de compostos orgânicos, resultando em imobilização e redução a estados de valência mais baixa, com mudanças nas propriedades químicas.

Nos ecossistemas aquáticos a matéria orgânica depositada em sedimentos está subordinada às condições de oxidação e temperatura que o meio apresenta e sua forma canônica pode ser descrita como CH_2O (Petsch, 2000). O estado de preservação da matéria orgânica em

ecossistemas aquáticos mostra como a dinâmica dos nutrientes evolui ao longo do tempo, evidenciando suas condições físico-químicas da maturação e preservação. Diante de um ambiente bastante heterogêneo, a matéria orgânica pode comportar-se diferentemente seguindo as condições de oxi-redução que o meio impõe, e assim, adaptar-se de acordo com sua estrutura molecular e disponibilidade de grupos funcionais.

METODOLOGIA

No estuário do Rio Manguaba localizado no Estado de Alagoas, Nordeste do Brasil, um testemunho com 60 cm de comprimento e um diâmetro de aproximadamente 5 cm foi coletado com o auxílio de amostrador à percussão, confeccionado em PVC. Possibilitando manter a estrutura sedimentar holocênica indeformada, este perfil sedimentar foi seccionado em laboratório em intervalos de 3 cm. Cada amostra foi colocada em estufa à 60°C por cerca de 48 horas para desidratação.

O teor de matéria orgânica foi determinado pela queima em mufla, tendo sido anteriormente desidratada em estu-

fa à cerca de 100°C por 2 horas, e logo após pesagem, foi colocada em mufla a 550°C por 6 horas. Após um tratamento com HCl 5% para eliminação preventiva de fração carbonática biogênica eventualmente presente, os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre foram determinados por um Analisador Elemental Carlo Erba 1101 no laboratório Central Analítica do Departamento de Química Fundamental na Universidade Federal de Pernambuco. O oxigênio foi calculado pela diferença entre o teor obtido da matéria orgânica, e o somatório das espécies químicas determinadas no aludido Analisador Elemental (C, N, H e S).

Foi utilizada a suíte de aplicativos Chemical Equilibrium with Species and Surfaces - CHESS (Van der Lee, 2001), como ferramenta para interpretação geoquímica dos modelos formados pelos mecanismos físico-químicos obtidos no ambiente estudado. O comportamento das espécies químicas orgânicas analisadas neste experimento teórico, aqui representada em forma de compostos aquosos, foi processado segundo sua susceptibilidade às condições impostas pelo meio estuarino em que o sedimento se encontra depositado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados evidenciam que existe gradual decréscimo dos teores da matéria orgânica e demais elementos químicos analisados em direção à seção basal do

testemunho, exceto pelo teor de enxofre, onde se observa um intervalo de maior enriquecimento em seus teores no intervalo mediano do perfil analisado (Tabela 1).

Diante deste comportamento dos elementos analisados, é possível identificar no testemunho 3 intervalos distintos. O primeiro (A) localiza-se na seção basal do perfil sedimentar e é representado pelas amostras P15, P14, P13 e P12. O segundo intervalo (B) está situado na seção intermediária do testemunho, sendo representado pelas amostras P11, P10, P9, P8, P7 e P6. O terceiro intervalo (C) localiza-se na seção superior do perfil e é composto pelas amostras P5, P4, P3, P2 e P1 (Figura 4).

Assim, na parte basal do perfil, onde foi constatado um conteúdo predominante areno-quartzoso, verifica-se o empobrecimento dos teores da matéria orgânica, ou seja, dos elementos C, N, H, S e O, revelando que a pouca quantidade de material argiloso ocasionou pouca retenção de material orgânico neste intervalo A. Logo acima, verifica-se que no intervalo B ocorreu uma maior concentração de enxofre, bem como de sedimentos argiloso-carbonosos, sugerindo uma zona intermediária de tendência mais anóxica do testemunho.

Na seção superior do perfil, que também configura um horizonte rico em material pelítico-orgânico, tem-se por outro lado, além de uma zona de atuação fótica mais intensa, um maior influxo de águas marinhas mais oxigenadas, conferindo uma maior tendência de oxidação do testemunho, uma vez que o enxofre contido foi parcialmente solubilizado.

Tabela 1 – Resultados dos teores da Matéria Orgânica e elementos C, N, H, S e O

Amostras cm	M.O. nº	M.O. %	Carbono %	Nitrogênio %	Hidrogênio %	Enxôfre %	Oxigênio %
0 - 3	P1	24.51	5.6	0.46	2.07	0.61	15.77
3 - 6	P2	19.47	3.8	0.3	1.67	0.45	13.25
6 - 9	P3	21.25	4.5	0.34	1.93	0.56	13.92
9 - 12	P4	19.63	3.88	0.28	1.77	0.49	13.21
12 - 15	P5	20.65	4.92	0.26	1.41	0.68	13.38
15 - 18	P6	26.25	7.19	0.34	2.04	2.57	14.11
18 - 21	P7	22.24	4.57	0.25	1.3	2.11	14.01
21 - 24	P8	17.68	3.62	0.2	1.47	2.03	10.36
24 - 27	P9	13.77	2.82	0.09	1.23	1.81	7.82
27 - 30	P10	26.36	6.06	0.25	1.56	3.7	14.79
30 - 33	P11	16.5	3.92	0.13	1.06	2	9.39
33 - 36	P12	3.75	0.92	0.01	0.32	0.53	1.97
39 - 42	P13	1.96	0.31	0.01	0.24	0.36	1.04
51 - 54	P14	2.93	0.98	0.01	0.33	0.64	0.97
57 - 60	P15	0.95	0.07	0.01	0.21	0.3	0.36

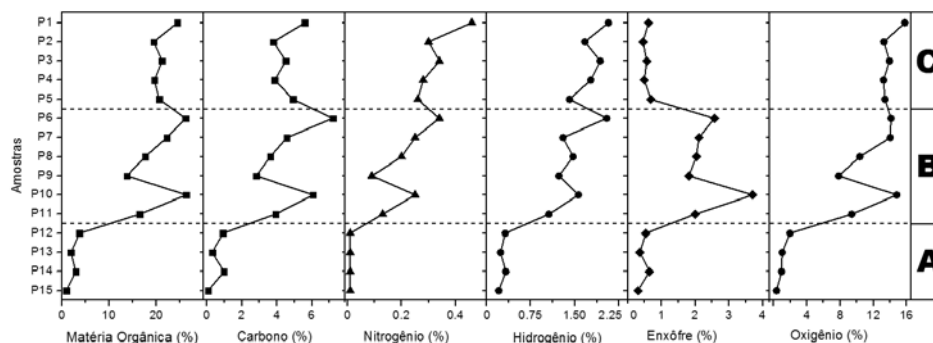


Figura 4 – Teores de C, N, H, S e O no perfil com os intervalos correlatos do testemunho

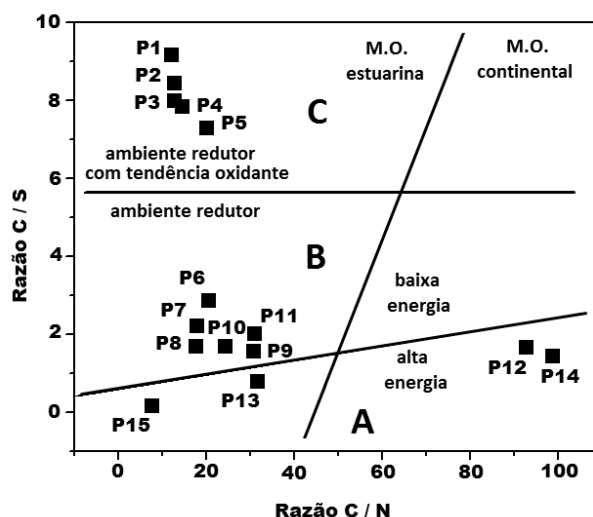


Figura 5 – Comportamento da razão C/N e C/S

Os valores elevados para a razão C/N na seção basal, sugerem que a matéria orgânica é proveniente de aporte continental, tal como mostrado para as amostras P12 e P14, porém não se deve descartar que a pouca quantidade de material argiloso associado a um período de tempo de mais forte hidrodinâmica, desfavoreceu a adsorção e preservação nestes níveis. (Figura 5).

Para a verificação do comportamento da matéria orgânica nos diferentes intervalos de profundidade do testemunho, foi confeccionada a fórmula mínima, obtida a partir dos precursores moleculares mais comuns da matéria orgânica, utilizando a média dos valores dos teores de C, N, H, S e O de cada intervalo (Tabela 2).

Tabela 2 – Teores médios de cada intervalo e sua respectiva Fórmula mínima

	C	N	H	S	O	Fórmula mínima
	%	%	%	%	%	
Intervalo C	4.54	0.33	1.77	0.56	13.91	$C_{22}NH_{100}SO_{50}$
Intervalo B	4.04	0.19	1.27	2.04	10.18	$C_5NH_{20}SO_{10}$
Intervalo A	0.57	0.01	0.28	0.46	1.09	$C_{48}NH_{280}S_{15}O_{65}$

Sabendo-se que a fórmula mínima indica a menor proporção em números inteiros de mols, dos átomos dos elementos que constituem uma substância, pode-se desta forma inferir que o comportamento da matéria orgânica é

regido pela razão estequiométrica de cada intervalo. Assim, é sugestivo traduzir cada intervalo como um conjunto de equações características resultante de suas condições físico-químicas do ambiente (Tabela 3).

Tabela 3 – Equações características cada intervalo

Intervalo	Ambiente	Equações	número
C	Oxidante	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	I
		$CO + 0.5 O_2 \rightarrow CO_2$	II
		$CO_2 + H_2O + h\nu \rightarrow CH_2O + O_2$	III
		$HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	IV
		$NH_4^+ + 1.5 O_2 \rightarrow NO_2^- + 2H_2O$	V
B	Redutor	$2CH_2O + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow 2CO_2 + HS^- + H_2O$	VI
A	Redutor	$2CH_2O + SO_4^{2-} + H^+ \rightarrow 2CO_2 + HS^- + H_2O$	VI

Fonte: Christensen, 2001

A oxidação da matéria orgânica contida nos sedimentos estuarinos está associada estequiometricamente ao consumo de oxigênio, nitrato ou

sulfato, de acordo com modelos de mineralização sugeridos por Redfield (1958), Richards (1965) entre outros (Tabela 4).

Tabela 4 – Equações para o modelo de mineralização da matéria orgânica

(1)	Oxigênio	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} + 138 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + 122 H_2O$
(2)	Nitrato	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} + 84.8 HNO_3 \rightarrow 106 CO_2 + 42.4 N_2 + 16 NH_3 + 148.4 H_2O$
(3)	Sulfato	$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} + 53 SO_4^{2-} \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + 53 S^{2-} + 106 H_2O$

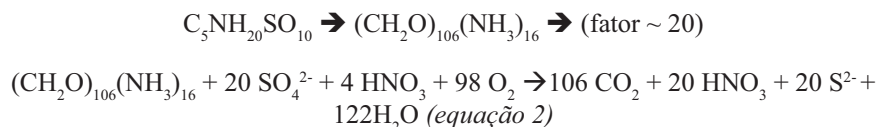
Nestes modelos a composição relativa da matéria orgânica deve ser ajustada para descrever o particulado mais recente que está sendo decomposto. Os modelos predizem as proporções nas quais os produtos da mineralização são libertados, então os gradientes verticais relativos de HCO_3^- e $SO_4^{2-} NH_4^+$, podem

ser usados para calcular a estequiometria desta mineralização. Utilizando a fórmula mínima de cada intervalo descrito, pode-se descrever a estequiometria de cada intervalo descrito no testemunho, considerando um fator de conversão de adaptação da matéria orgânica com a fórmula mínima (Tabela 5).

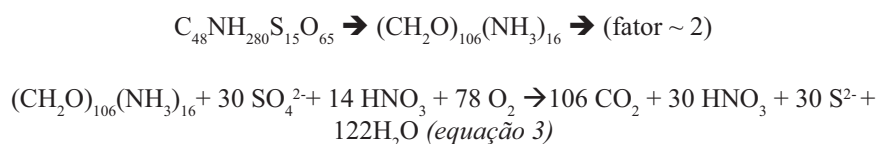
Tabela 5 – Adaptação da fórmula mínima à estequiometria da mineralização da matéria orgânica

Intervalo C:	
$C_{22}NH_{100}SO_{50} \rightarrow (CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} \rightarrow (\text{fator} \sim 5)$	
$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} + 5 SO_4^{2-} + 128 O_2 \rightarrow 106 CO_2 + 16 HNO_3 + 5 S^{2-} + 122 H_2O$ (equação 1)	

Intervalo B:



Intervalo A:



O conteúdo de oxigênio utilizado no mecanismo de oxidação tende a decrescer com a profundidade, refletindo as condições naturais anóxicas que tendem a aumentar no sentido do topo para a base do testemunho. Em relação ao conteúdo de enxofre, este também sofre acréscimo em direção à base do perfil, corroborando a tendência de aumento das condições redutoras dos sedimentos mais basais. O teor de nitrogênio aumenta em direção à base do perfil, sugerindo uma maior atividade de bactérias nitrificantes nesta direção, em contrapartida, no topo deste testemunho, ocorre maior desnitrificação.

A abordagem das equações estequiométricas representa um modelo que foi utilizado para auxiliar as interpretações do ambiente de preservação fornecendo subsídios para uma melhor interpretação da taxa de maturação da matéria orgânica ao longo do tempo e o caminho seguido pelas espécies químicas envolvidas neste processo.

Verificando a fórmula mínima obtida para cada intervalo do testemunho sedimentar estuarino, e sabendo que

esta é resultante de uma combinação de diversas estruturas moleculares orgânicas distintas, como por exemplo, os hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos ou parafínicos, incluindo ainda os compostos sulfurosos provenientes da preservação do enxofre de ambientes reduzidos e compostos peptídicos preservados resultantes da degradação de proteínas, além do resíduo obtido da oxidação da matéria orgânica em forma da molécula de água (H_2O).

A confecção de um modelo geoquímico utilizou as espécies químicas orgânicas (C, N, H, S e O) representadas por HCO_3^- , $\text{CH}_{4(\text{aq})}$, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{N}_{2(\text{aq})}$, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, HS^- e SO_4^{2-} , constituindo a forma mais acurada, dentro das limitações do *software*, sugerida para representação das concentrações e mobilidade dos componentes da matéria orgânica deste testemunho sedimentar. Assim, os teores das espécies químicas orgânicas modeladas estão apresentados em função do Eh sendo observado seu comportamento diante das variações das condições de oxi-redução do meio proposto neste modelo (Figura 6).

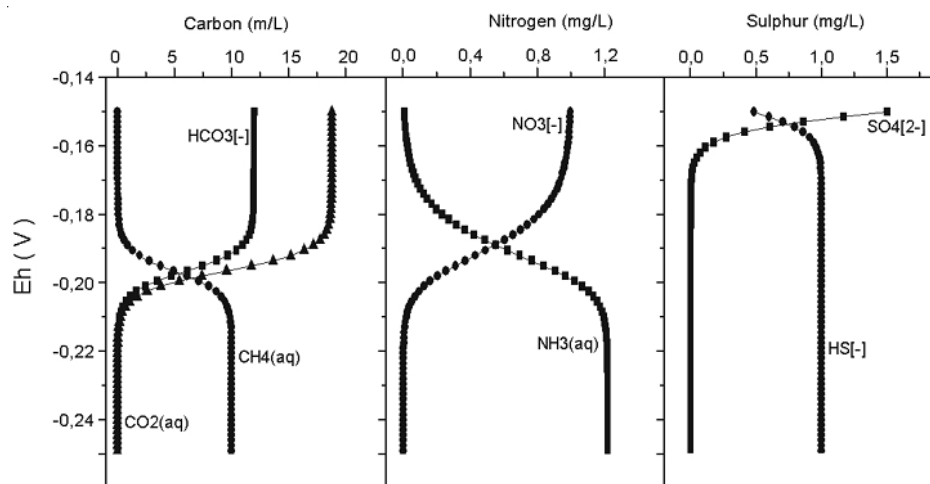


Figura 6 – Espécies químicas modeladas (carbono, nitrogênio e enxofre)

Uma vez que os três intervalos descritos no testemunho sedimentar (A, B e C) delinea o comportamento das espécies químicas orgânicas quando submetidas às condições aeróbias e anaeróbias, o modelo geoquímico configura uma resposta das condições hidrodinâmicas de deposição dos sedimentos, subordinadas pela significativa predominância da fração argilosa existente no topo do perfil. Através da modelagem geoquímica das espécies químicas orgânicas preservadas no sedimento, foi possível propor o modelo para o comportamento em função dos intervalos (A, B e C) propostos neste trabalho. A zona mais redutora está delimitada como os intervalos A e B, e contém as espécies sob a forma mais reduzidas de carbono ($\text{CH}_{4(\text{aq})}$), nitrogênio ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$) e enxofre (HS^-), compondo assim o intervalo descrito como permanente do ecossistema. O intervalo C, mais superior, é portador das espécies sob a forma mais oxidada (HCO_3^- e $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, NO_3^- e SO_4^{2-}) sendo definido como a camada mais recente de sedimentos ativos, ou de maior atividade bacteriana por conter valores mais elevados de Eh.

Combinando o resultado obtido com os testes de modelagem geoquímica com a estequiometria da mineralização da maté-

ria orgânica adaptada de sua fórmula mínima, descritas pelas equações 1, 2 e 3, observa-se a necessidade energética que este ambiente possui desde sua deposição mais recente até sua maturação e preservação.

Diante de diferentes condições de preservação, a matéria orgânica sofre processos característicos de maturação que podem ser observados nos produtos das equações 1, 2 e 3, e modelados segundo o comportamento das espécies químicas orgânicas (C, N, H, S e O) representadas em suas formas iônicas ou solúveis neste modelo apresentado.

A quantidade de nutrientes oriundos na matéria orgânica liberados durante sua fase de maturação para os sedimentos também pode estar subordinada ao conteúdo de argilo-minerais encontrados em cada nível de profundidade do testemunho. Evidentemente, as condições de oxi-redução serão os limitadores do tipo de nutriente que será segregado na matéria orgânica em decomposição, onde a mobilidade destas espécies químicas orgânicas no meio estuarino pode estar limitada à adsorção na estrutura das argilas presentes, ou seja, o aumento da mobilidade segue no sentido da base para o topo do perfil (Figura 7).

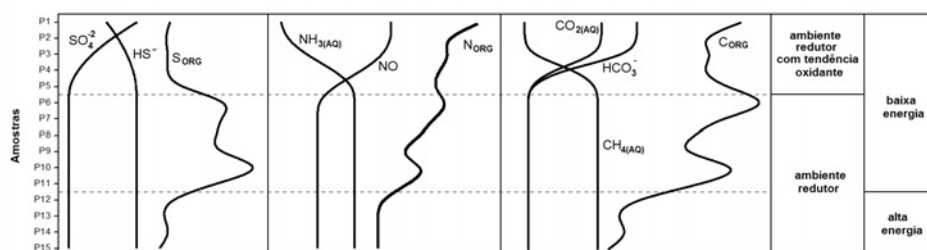


Figura 7 – Dinâmica das espécies químicas orgânicas

CONCLUSÕES

A composição elementar de cada intervalo descrito no testemunho (A, B e C) quando adaptados à sua fórmula mínima, indicou que o grau de maturação da matéria orgânica segue caminhos semelhantes aos obtidos pelas equações 1, 2 e 3, uma vez que sofre influências das condições físico-químicas em que o ecossistema estuarino encontra-se inserido.

Os processos mais representativos da permanência das espécies químicas orgânicas nos diferentes níveis de profundidade do testemunho, tais como o teor de argilo-minerais, regime de fluxo hidrodinâmico do estuário e condições de oxi-redução podem fornecer subsídios para modelar e propor um caminho da dinâmica e mobilidade da matéria orgânica preservada nos sedimentos estuarinos estudados.

Diante dos resultados alcançados acerca da dinâmica do carbono orgânico jovem, é sugestivo que estas ferramentas analíticas e de modelagem possam ser igualmente aplicadas em matéria orgânica pretérita associada a processos diagenéticos em subsuperfície para melhor entendimento do seu grau de maturação em possíveis condições de geração de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS

- Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P. L., Jensen D. L., Christensen J. B., Baun A., Albrechtsen H.-J., and Heron G. 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16, 659–718.
- Doménech, Xavier. 1995. Química del Suelo – El impacto de los contaminantes. Madrid, Miraguano Ediciones, 49 p.
- Petsch S. T., Berner R. A., and Eglinton T. I. 2000. A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* 31, 475–487.
- Redfield, A. C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment, *Amer. Sci.*, **46**, 206-226.
- Richards, F. A. (1965) Anoxic basins and fjords, in Riley, J. P., and Skirrow, G. (eds) *Chemical Oceanography*, Vol. 1, New York, Academic Press, 611-645.
- Stevenson, F. J. 1982. Spectroscopic Approaches. In: *Humus Chemistry*. John Wiley and Sons, New York. Cap 11, p 264 – 283.
- Van der Lee J. 2001. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report LHM/RD/98/39. Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France), 81 p.