



DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO QUÍMICO DE FÓSFORO EM SEDIMENTOS DO RIO TIETÊ - REGIÃO DE PIRAPORA DO BOM JESUS, SP

I.S. da Silva¹ & M.C.M. de Toledo²

¹Pós-graduação no Instituto de Geociências - USP, Caixa Postal 26.077, CEP 05599-970, São Paulo, SP

²Instituto de Geociências e Nupegel - USP, Caixa Postal 11.348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

Recebido em 10/96; aprovado para publicação em 06/97

ABSTRACT

The vertical distribution of phosphorus concentration in the sediments of Tietê River at Pirapora Reservoir (São Paulo, Brazil) was established based on chemical analyses of fractions of this element that were correlated to grain size, mineralogy, iron, aluminum and calcium contents.

The total P contents range from 1646 to 5002 mg/kg for sampling point P1, from 1013 to 3314 mg/kg for sampling point P2 and from 184 to 5486 mg/kg for sampling point P3 (n = 11 for each point). The major P fraction of the environment has been the one associated with iron and aluminum (P-Fe/Al). This fraction contained approximately 70% of the total P (organic + inorganic fractions), while fractions associated with calcium (P-Ca) and of organic P (Porg) are about 13% and 15% respectively. The three sampling points show very similar behavior in the P fractions distribution in which the contents decrease with depth.

Fe, Al and Ca concentrations, organic matter (OM) content and silt fraction are significantly correlated to the P fractions in the sediments.

RESUMO

A distribuição da concentração de P nos sedimentos do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, SP, foi estabelecida com base na análise química das frações deste elemento, que foram correlacionadas à granulometria, mineralogia e teores de ferro, alumínio e cálcio.

Os teores de P total variam de 1646 a 5002 mg/kg para o ponto de amostragem P1, de 1013 a 3314 mg/kg no ponto de amostragem P2 e de 184 a 5486 mg/kg no ponto de amostragem P3 (n = 11 para cada ponto). A fração de P de maior significado no ambiente estudado é a associada ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al), que representa aproximadamente 70% do P total (frações orgânica + inorgânica), enquanto a fração associada ao cálcio (P-Ca) representa cerca de 13% e o P orgânico (Porg), cerca de 15% do total. Os três pontos de amostragem apresentam um comportamento bastante semelhante na distribuição das frações de P, diminuindo os teores com o aumento da profundidade.

Os metais determinados (Fe, Al, e Ca), os teores de matéria orgânica (MO) e a fração silte são significativamente correlacionados às frações de P dos sedimentos.

INTRODUÇÃO

O fósforo tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos nos grandes centros urbanos, que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização.

Este processo foi definido, por Lee *et al.* (1978), como sendo a fertilização de águas naturais, quando teores de fósforo, superiores a 0,01 ppm, e de nitrogênio, superiores a 0,1 ppm, na água, passam a estimular o crescimento excessivo de algas em lagos e reservatórios (Corbridge, 1990), resultando na queda do teor em oxigênio dissolvido, no aumento da taxa de decomposição e, conseqüentemente, na deterioração da qualidade da água.

O fósforo é o principal nutriente que limita a produção primária em muitos ambientes aquáticos e apresenta-se como o elemento mais sensível no sistema nutritivo de um lago, não se levando em consideração alguns micronutrientes como certos metais (Shafer, 1985). Desta forma, o seu controle é um dos fatores mais importantes na recuperação de lagos e rios eutrofizados (Hwang *et al.*, 1976; Vollenweider, 1985).

A importância do sedimento como fonte ou depósito de fósforo da água tem sido discutida com ênfase sobre a qualidade e a quantidade de fósforo nos sedimentos e os processos que afetam sua troca entre a água e o fundo (Lopez, 1991). As condições ambientais predominantes no corpo d'água regulam a retenção ou a liberação de fósforo dos sedimentos de fundo (Maine *et*

al., 1992). Portanto, é necessária a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado para avaliação do potencial dos sedimentos em liberar fósforo para a fase aquosa (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

O estudo do fósforo em sedimentos envolve, segundo Lopez (1991), três diferentes abordagens: (1) estudos que focalizam, principalmente, as variações verticais ou horizontais das concentrações de fósforo nos sedimentos de um ou mais lagos; (2) avaliação das razões de liberação de fósforo e os fatores que as controlam, e (3) quantificação das frações químicas dos sedimentos na qual o fósforo está ligado.

Os métodos analíticos propostos para o fracionamento químico do fósforo em solos e sedimentos baseiam-se na suposição de que certos reagentes podem, preferencialmente, extrair formas químicas discretas de fósforo (Van Eck, 1982) associadas a um determinado material geológico (Silva, 1992).

Diferentes métodos têm sido propostos para a análise das frações de fósforo. Chang & Jackson (1957) foram os primeiros pesquisadores a propor um método analítico para o fracionamento químico seqüencial do fósforo inorgânico em solos. Com base neste método, outros procedimentos analíticos foram desenvolvidos para o estudo de sedimentos, destacando-se os trabalhos pioneiros de Williams *et al.* (1971a, 1971b, 1976) e Kurmies (1972), além de várias outras modificações posteriores realizadas por Hieltjes & Lijklema (1980), Van Eck (1982), Psenner *et al.* (1988) e Wiltshire (1988).

As frações de fósforo determinadas em tais procedimen-

tos são puramente operacionais (Psenner *et al.*, 1988) e os dados obtidos podem ser tomados como um indicador da força com a qual o fósforo está ligado aos sedimentos (Wiltshire, 1988).

A distinção entre as diferentes frações químicas de fósforo nos sedimentos é apropriada, até que elas possam ser distintas de acordo com seu significado ecológico. A classificação funcional não corresponde necessariamente a espécies químicas, porque as extrações não dão uma clara distinção entre as várias espécies (Danen-Louwerse *et al.*, 1993).

Neste contexto, este trabalho teve por objetivo contribuir para o conhecimento da distribuição e do fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê (região de Pirapora do Bom Jesus, SP). Na região estudada, as águas do rio Tietê possuem uma qualidade insatisfatória, diagnosticada pela ausência predominante de oxigênio dissolvido e por valores elevados de coliformes, fosfato e nitrogênio totais (CETESB, 1995), além da formação de grandes quantidades de espuma quando há a abertura das comportas na barragem de Pirapora.

ÁREA ESTUDADA

A área de estudo, no rio Tietê, dista aproximadamente 50 km a oeste do centro de São Paulo e abrange parte dos municípios de Pirapora do Bom Jesus e Santana de Parnaíba (Fig. 1).

As águas do rio Tietê, nesta região, são represadas no reservatório de Pirapora (a norte de Santana de Parnaíba) e no reservatório de Rasgão (a oeste de Pirapora do Bom Jesus). Os

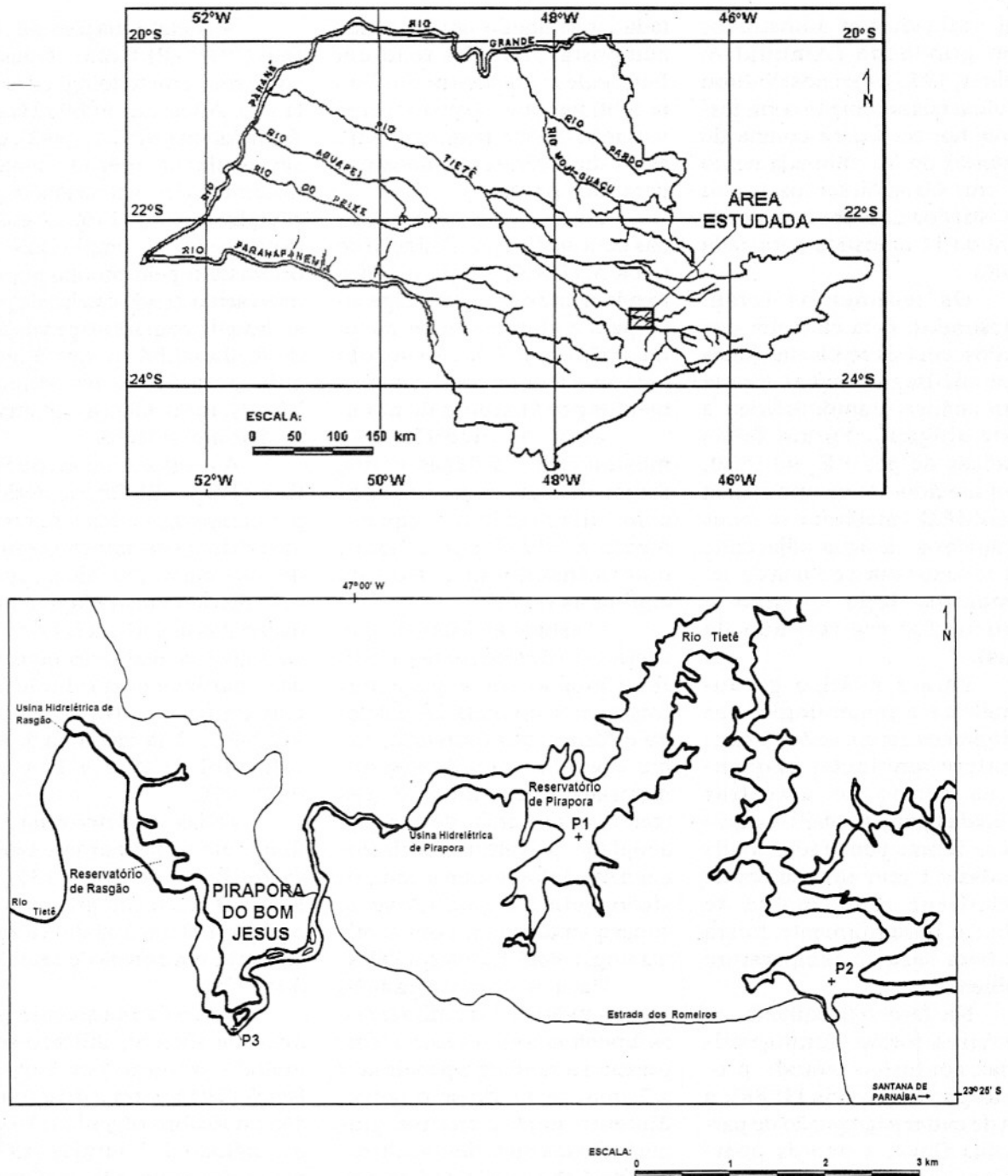


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo. + : pontos de amostragem (P1, P2 e P3).

cursos de água tributários são pouco expressivos, com exceção do rio Juqueri, também parcialmente represado no reservatório de Pirapora.

A área estudada encontra-se no contexto da estrutura sinclinal de Pirapora (Bergmann,

1988). A estratigrafia proposta por Bergmann (1988) inclui seqüências do Proterozóico Médio, atribuídas ao Grupo São Roque, cortadas por granitos, granodioritos e rochas cataclásticas da suíte Cantareira, de idade Proterozóico Superior.

MATERIAL E MÉTODOS

A amostragem de sedimentos no rio Tietê foi realizada no final de setembro de 1995, em três pontos (P1, P2 e P3; Fig. 1), localizados na região de Pirapora do Bom Jesus.

Foi utilizado um amostrador tipo gravidade (Ambuhl & Buhner, 1975), que possibilitou a coleta dos sedimentos em testemunho, com uma coluna de material de aproximadamente 25 cm. Os sedimentos foram amostrados de 2 em 2 cm, num total de 11 amostras para cada ponto.

Os sedimentos foram amostrados, para cada um dos pontos, em três replicatas (duas para análises químicas e uma para análise granulométrica e mineralógica). Foram feitas medidas de pH e E_h no local, com medidor de campo marca DIGIMED (mediram-se estes parâmetros na água adjacente, em contato com a coluna de sedimentos, logo quando o amostrador era retirado da água).

Para a análise granulométrica e mineralógica, os sedimentos foram secos à temperatura ambiente, enquanto as séries de amostras coletadas para as análises químicas foram peneiradas ainda úmidas a 1 mm em peneira de polietileno (com malha de nylon) e, posteriormente, foram também secas à temperatura ambiente.

Na fase subsequente, as amostras foram homogeneizadas conforme método proposto por Beljavskis (1988), a fim de evitar segregação de partículas finas, e depois quarteadas, separando-se algumas duplicatas, dependendo da quantidade de material de cada amostra. O material assim obtido após este tratamento foi seco a 60°C por um período de 48 horas para eliminação de umidade residual, antes das análises químicas.

Depois da secagem das amostras a 60°C, as duas séries separadas em cada ponto, para as análises químicas foram jun-

tadas, resultando em amostras compostas. Isto foi feito em função de resultados preliminares obtidos, que mostraram uma variação muito pequena entre estas duas séries de amostras, para cada ponto.

As amostras encaminhadas para análise por Difração de raios X (DRX) foram tratadas previamente com água oxigenada para a eliminação da matéria orgânica (MO) e, assim, obteve-se o teor de MO nos sedimentos por diferença de peso.

Para a identificação mineralógica da fração argila, foram realizados tratamentos com etileno-glicol e aquecimento a 550°C por 2 horas, determinando-se o tipo de argilomineral 2:1.

O estudo ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi efetuado sobre pequenos fragmentos do material coletado e forneceu informações sobre a textura e morfologia dos materiais. O uso do EDS (detector por dispersão de energia) acoplado permitiu correlacionar a morfologia com a composição química qualitativa e, conseqüentemente, com a mineralogia identificada por DRX.

Para a caracterização granulométrica dos sedimentos, as amostras foram secas à temperatura ambiente e peneiradas a 2 mm, seguindo-se o procedimento para a análise granulométrica quantitativa de rotina do Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da USP. A escala granulométrica utilizada apresenta as seguintes classes:

Fração	(em mm)
Argila	<0,002
Silte fino	0,002 - 0,020
Silte grosso	0,020 - 0,053
Areia fina	0,053 - 0,210
Areia grossa	0,210 - 2,000

As determinações de fósforo (PO_4^{3-} -P) foram efetuadas conforme a metodologia descrita pela American Public Health Association (APHA, 1992), que se baseia no método espectrofotométrico apresentado por Murphy & Riley (1962). Consiste na reação de complexação do ortofosfato pelo molibdato, em meio ácido, sendo catalisada pelo antimônio, com formação de ácido fosfomolibdico, que é reduzido pelo ácido ascórbico a Mo(V), resultando no chamado azul de molibdênio.

As concentrações de fósforo (PO_4^{3-} -P) foram obtidas por comparação dos valores de absorvância da amostra com os de uma curva analítica, levantada diariamente pela determinação das absorvâncias de cinco soluções analíticas preparadas a partir de uma solução inicial de concentração 50 mg PO_4^{3-} -P/L. A faixa ótima de trabalho foi de 0,15 a 1,30 mg PO_4^{3-} -P/L.

Todas as determinações foram efetuadas em um espectrofotômetro tipo 432 C FEMTO, a um comprimento de onda de 893 nm (máxima absorvância) e em cubeta de caminho ótico 1 cm.

Para o fracionamento químico de fósforo, utilizou-se o método proposto por Legg & Black (1955) para a determinação do fósforo orgânico (P org) e o método de Kurmies (1972) para a determinação do fósforo inorgânico. A escolha dos referidos métodos deve-se a uma abordagem sistemática feita por Silva (1992), que aplicou tais métodos em sedimentos de ecossistema de manguezal.

Para a análise do fósforo orgânico, utilizou-se 0,2 g de amostra e, para o fracionamento químico do fósforo inorgânico, 0,5 g.

Depois da extração com hidróxido de sódio (NaOH), a

solução tornou-se marrom, devido à presença de compostos húmicos, que fazem com que a determinação do fosfato dissolvido seja dificultada (Kurmies, 1972), pois o material húmico tende a formar quelatos com o ferro e adsorver fósforo (Maine *et al.*, 1992). Estes compostos foram eliminados por centrifugação, depois de serem floculados com ácido sulfúrico (H_2SO_4 5N) sob aquecimento a $60^\circ C$ por cerca de 2 horas para acelerar a reação.

Os procedimentos analíticos empregados foram inicialmente testados com uma amostra de sedimento padrão, proveniente do rio Buffalo, analisada no National Institute of Standards & Technology (NIST), código SRM 2704. O teor de fosfato total nesta amostra foi 998 ± 28 mg/kg, enquanto, na análise em duplicata, na qual foram aplicados os métodos propostos por Legg & Black (1955) e Kurmies (1972), o teor de fosfato total encontrado foi de 987 ± 83 mg/kg. Isto significou uma exatidão de 1,1% e precisão de 8,4% para os métodos analíticos utilizados.

Foram determinadas as concentrações parciais de alumínio, cálcio e ferro por espectrometria de plasma (ICP-AES, Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - USP) para os sedimentos estudados. As amostras foram tratadas com 25 ml de ácido clorídrico (HCl 0,5 N) para, aproximadamente, 1,3 g de sedimento, sob agitação mecânica por 2 horas e, posteriormente, centrifugadas. As determinações foram realizadas diretamente nos extratos obtidos.

Este procedimento analítico foi empregado com a finalidade de remover os metais sob formas mais reativas, sem atacar a matriz dos minerais nos

sedimentos (Piper, 1971; Lima, 1990).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia e granulometria dos sedimentos

As fases minerais, determinadas por difração de raios X, nos sedimentos, foram as mesmas para os três sítios amostrados. Os minerais encontrados, além do quartzo, pertencem aos seguintes grupos: feldspato, mica, calcita, caulinita e vermiculita. Esta associação mineralógica reflete os processos físicos e químicos de alteração das rochas circundantes ao ambiente em análise, na qual predominam filitos, quartzitos, anfibolitos e metacalcários.

A presença de P nos sedimentos, apesar da pequena concentração, foi detectada durante a observação do material ao MEV-EDS. Além disso, este estudo mostrou a presença predominante e generalizada de Fe, Si, Al, Ca e S, e evidenciou a presença de fases pouco comuns (não identificadas por DRX), constituídas por Ca e S (provável gipsita) e Ba e S (provável barita), nos primeiros centímetros do ponto de amostragem P1.

Quanto à granulometria dos sedimentos, os três sítios pesquisados mostraram texturas bem diferentes. O ponto de amostragem P1 (Casa do Luiz) apresentou pequena variação granulométrica (área de acumulação de sedimentos), com predominância de argila e silte fino (profundidade da coluna d'água $\cong 17$ m), enquanto, no ponto de amostragem P2 (Bancos de Areia), as frações silte fino e silte grosso passaram a ser as mais significativas (profundida-

de da coluna d'água $\cong 1,5$ m). Já no ponto de amostragem P3 (Saída de Pirapora), destacaram-se níveis bastante arenosos em alguns intervalos do perfil, devido à proximidade das margens e estreitamento do leito do rio nesta área (profundidade da coluna d'água $\cong 3$ m). Na Figura 2, são apresentados os resultados obtidos para as diversas frações granulométricas nos pontos amostrados.

O erro de fechamento da análise granulométrica para 33 amostras analisadas foi de mais ou menos 5% e pode ser atribuído a vários fatores, desde a pipetagem da fração fina (argila ou silte fino), até perda de material e umidade residual.

A partir dos dados obtidos, pode-se inferir que, nas partes mais profundas do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, predominam sedimentos mais finos (fração argila), que incluem as camadas originais do rio, enquanto as partículas maiores (frações silte e areia) estão associadas com áreas marginais.

Distribuição das formas de fósforo nos sedimentos

Nos três pontos de amostragem (P1, P2 e P3), os resultados obtidos mostraram que as concentrações de fósforo inorgânico total ($PI = P-Fe/Al + P-Ca$) foram significativamente maiores em relação ao fósforo orgânico (Porg); os valores de fósforo total ($\Sigma PI + Porg$) mostraram uma forte tendência de diminuição com a profundidade.

As maiores concentrações de fósforo total analisadas nos primeiros 10 cm de profundidade foram encontradas no ponto de amostragem P3 ($x_m = 4871 \pm 630$ mg/kg, $n = 5$), sendo menores no ponto de amostragem P2

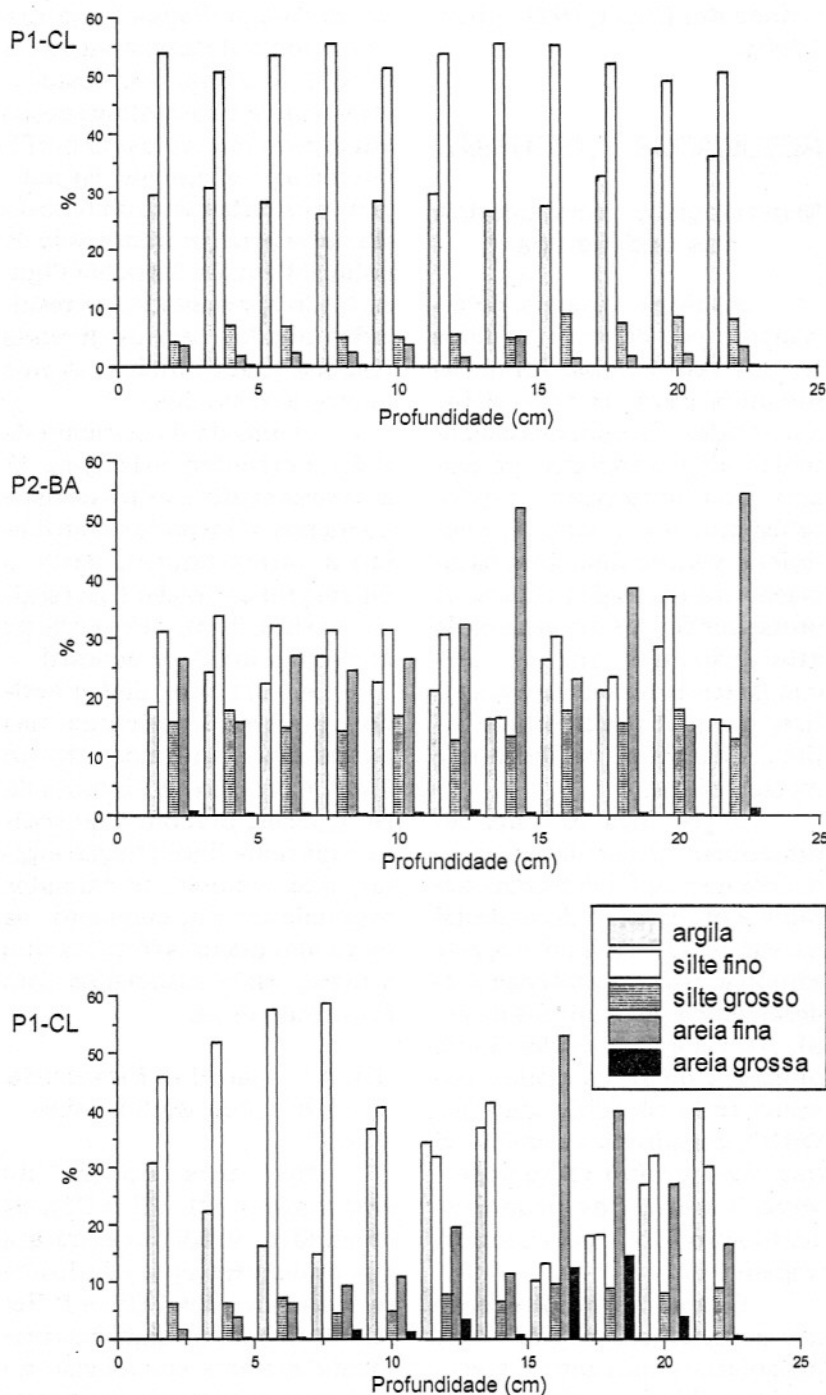


Figura 2 - Variação granulométrica nos perfis P1 (Casa do Luiz); P2 (Bancos de Areia) e P3 (Saída de Pirapora).

($x_m = 2374 \pm 787$ mg/kg, $n = 5$) e no ponto de amostragem P1 ($x_m = 4563 \pm 289$ mg/kg, $n = 5$).

Os diferentes pontos de amostragem (P1, P2 e P3) apresentaram um padrão muito semelhante quanto à distribuição

das diversas frações de fósforo analisadas (Fig. 3).

Os erros relativos verificados para as diferentes frações de fósforo foram: 9,6% para o P-Ca; 9,2% para o P-Fe/Al; 13% para o P org e 10,5% para

o P total ($n = 7$).

O fósforo associado ao ferro e ao alumínio (P-Fe/Al) foi, dentre as frações determinadas, a que apresentou os maiores valores em todos os pontos analisados. Os valores encontrados variaram de 122 a 3897 mg/kg ($n = 33$), representando, em relação ao fósforo total presente nos sedimentos, uma variação de 66 a 86%, como pode ser verificado na Figura 4.

É importante ressaltar que a maior parte do P-Fe/Al foi extraída logo na primeira etapa do tratamento com solução de NaOH, sob agitação mecânica por 1 hora. Nesta fração pode estar incluso o fósforo fracamente ligado ou adsorvido ao sedimento, tendo em vista que outros procedimentos (Hieltjes & Lijklema, 1980; Van Eck, 1982) levam em conta que esta fração pode ser obtida através do tratamento inicial com solução de cloreto de amônio (NH_4Cl), precedente à solução de NaOH.

A fração que apresentou os valores mais baixos foi o fósforo associado ao cálcio (P-Ca). O intervalo de variação foi de 36 a 376 mg/kg ($n = 33$) para todos os pontos analisados. Estes valores tenderam a diminuir com a profundidade, porém de forma menos acentuada quando comparados àqueles obtidos para o P-Fe/Al. Em relação à porcentagem de fósforo total, o P-Ca variou de 6 a 19% (Fig. 4).

A fração de fósforo orgânico (Porg) apresentou valores aproximadamente três vezes menores do que a fração de fósforo inorgânico total ($P_i = \text{P-Ca} + \text{P-Fe/Al}$). Estes oscilaram entre 26 e 1268 mg/kg ($n = 33$), representando 6 a 23% do fósforo total, também com tendência de diminuição com a profundidade.

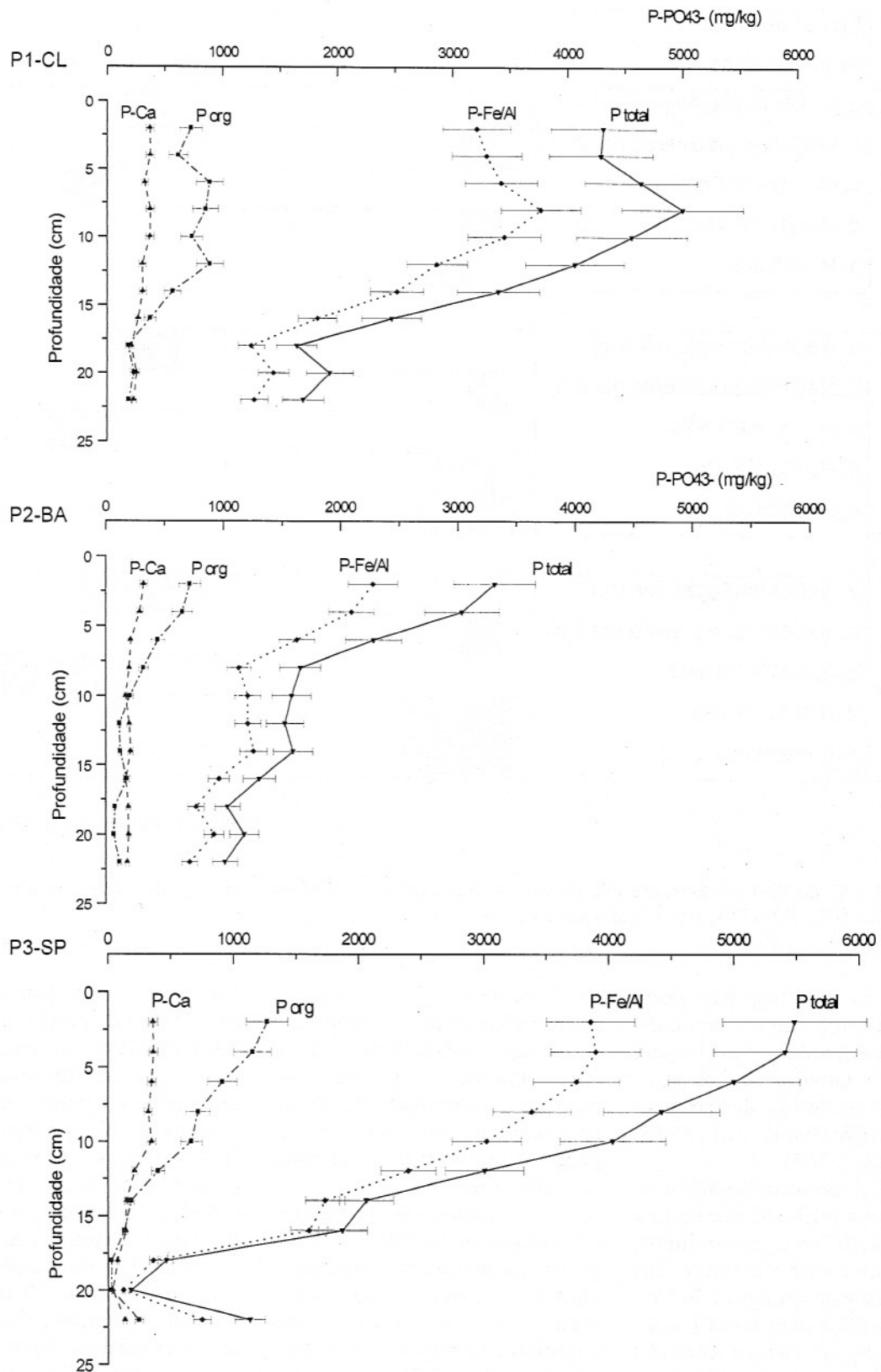


Figura 3 - Distribuição vertical das concentrações de fósforo orgânico (Porg) associado a ferro e alumínio (P-Fe/Al), associado a cálcio (P-Ca) e fósforo total (Σ PI + Porg). Pontos de amostragem: P1 (CL: Casa do Luiz), P2 (BA: Bancos de Areia) e P3 (SP: Saída de Pirapora). As barras horizontais representam os erros relativos encontrados para cada fração.

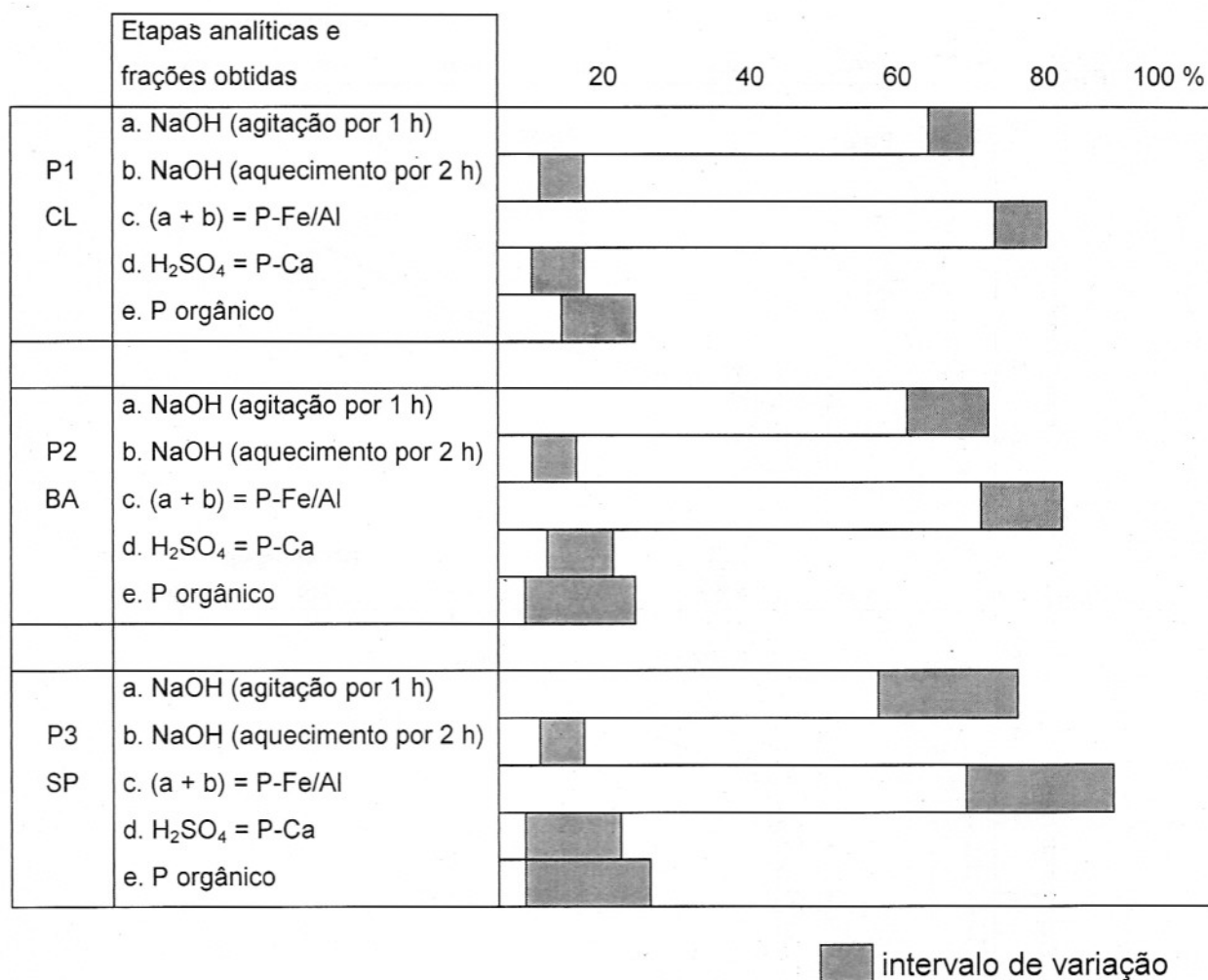


Figura 4 - % de fósforo extraída em relação à quantidade de fósforo total ($\Sigma PI + P_{org}$) nos três pontos amostrados (P1, P2 e P3); n = 11 para cada ponto.

O fósforo orgânico pode ser uma fração significativa do fósforo total sedimentar (Lopez, 1991) e é, usualmente, relacionado ao conteúdo de carbono orgânico (Williams *et al.*, 1976; Ostrofsky, 1987).

Os dados esquematizados na Figura 4 indicam que os três pontos analisados, no conjunto, praticamente não diferem em termos de porcentagem de fósforo extraído para cada fração em relação ao fósforo total. As maiores variações foram verificadas no ponto de amostragem P3 (Saída de Pirapora).

Boström (1984) apresentou resultados para sedimentos

de diferentes lagos na Suécia, mostrando que lagos receptores de cargas contínuas de esgotos apresentaram considerável aumento na quantidade de fósforo fracamente adsorvido ou ligado ao sedimento em relação aos não poluídos.

A quantidade de fósforo extraída com NaOH pode ser usada como um teste químico para fósforo inorgânico biodisponível, em função do método analítico empregado (Sonzogni *et al.*, 1982; Williams *et al.*, 1980; Young & De Pinto, 1982).

O P-Fe/Al presente em sedimentos em suspensão e de fundo no sistema Paraná Médio

foi considerado, por Maine *et al.* (1992), como a fração biodisponível. Os pesquisadores ressaltaram que uma evidência poderia apenas ser obtida com bioensaios, o que foi confirmado nos estudos de Dorich *et al.* (1985), Engle & Sarnelle (1990), Albuquerque (1992) e Mozeto & Albuquerque (1997).

Estas informações sugerem que a fração P-Fe/Al pode assumir um papel extremamente significativo em termos de fósforo disponível nos sedimentos para a coluna d'água, no ambiente estudado, considerando-se que esta fração compreendeu a maior parte do fósforo

total sedimentar determinado.

O fósforo associado a cálcio (P-Ca) foi considerado, por Williams *et al.* (1976), como sendo alogênico ou de origem detrítica. Estes autores argumentaram que a maior parte dos sedimentos formados na costa norte do lago Erie (na região dos Grandes Lagos, USA) era produto da erosão, ou seja, o fósforo do sedimento tinha, essencialmente, as mesmas formas químicas e mineralógicas que nas rochas, nos solos e nos depósitos superficiais não consolidados. Para estes autores o P-Ca tendeu a ser mais alto em regiões costeiras.

Por outro lado, Frink (1969) observou que sedimentos em ambiente de pH neutro do lago Bantam, em Connecticut (USA), apresentaram-se enriquecidos em fósforo inorgânico, principalmente P-Ca, em relação a solos com pH ácido de áreas florestadas e cultivadas, circundantes ao lago. Isto revelou que esta fração (P-Ca) poderia resultar, em parte, da conversão química de P-Fe/Al (enriquecidos nos solos) durante o transporte, indicando que nem todo o P-Ca em sedimentos de lago é, essencialmente, de origem primária.

Nas condições ambientais (considerando-se a dinâmica de ecossistemas aquáticos), a apatita não se dissolve, segundo Lopez (1991), e, assim, a fração P-Ca (fósforo apatítico) não tem sido relacionada a razões de liberação (Boström, 1984), mas considerada como fósforo não disponível (Williams *et al.*, 1976).

Em função da enorme diversidade de procedimentos analíticos para a determinação das frações de fósforo sedimentar, torna-se difícil a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros am-

bientes, mas, em termos de fração de fósforo inorgânico total, existe uma tendência desta fração predominar em relação ao fósforo orgânico, em ambientes de água doce (Frink, 1969; Williams *et al.*, 1976; McCallister & Logan, 1978; Salomons & Gerritse, 1981; Armengol *et al.*, 1986; Wiltshire, 1988; Pizarro *et al.*, 1992; Maine *et al.*, 1992; Berner & Rao, 1994).

Os estudos desenvolvidos por Salomons & Gerritse (1981), utilizando o método proposto por Kurmies (1972) em sedimentos altamente contaminados do rio Reno, mostraram que o fósforo associado ao ferro e ao alumínio foi a fração principal, tal qual verificada nos sedimentos provenientes do rio Tietê, na região estudada.

Analisando sedimentos do rio Elba, na Alemanha, Wiltshire (1988) enfatizou a dificuldade de se estabelecer um método exato de especiação de fósforo, devido à própria heterogeneidade dos sedimentos fluviais, além do alto conteúdo de matéria orgânica, concluindo que o método utilizado foi operacionalmente definido para o fracionamento químico daqueles sedimentos, sendo específico para o ambiente estudado.

O baixo tempo de residência das águas no reservatório de Pirapora (Alvim, 1993) pode, dentre outros fatores, explicar as variações encontradas quanto aos parâmetros analisados nos três sítios amostrados, principalmente no ponto de amostragem P3 (Saída de Pirapora), quando os sedimentos do rio Tietê sofrem maior influência com a abertura e fechamento das comportas na barragem de Pirapora, que funciona, atualmente, em conjunto com um descarregador de fundo, cuja finalidade é aumen-

tar a vazão naquele ponto, além do aporte de esgotos domésticos advindos do município de Pirapora do Bom Jesus, que são lançados diretamente no rio.

Aspectos geoquímicos do fósforo nos sedimentos

A análise química de Fe, Al e Ca extraídos com HCl revelou que estes elementos estão em concentrações elevadas no ambiente, considerando-se, principalmente, que o tratamento aplicado liberou os metais fracamente ligados aos sedimentos.

As concentrações de Fe, Al, Ca e o teor de MO seguiram um padrão muito semelhante em relação àqueles obtidos para as diversas frações de fósforo, ou seja, existiu uma tendência clara de diminuição na concentração com o aumento da profundidade para os três sítios amostrados, conforme mostra a Figura 5.

Os erros relativos encontrados foram: 7,1% para o ferro; 8,7% para o alumínio e 5,2% para o cálcio (n = 7).

Os maiores valores encontrados foram para Fe, que variou entre 2500 e 19500 mg/kg, seguido por Ca (1400 e 9500 mg/kg) e Al (700 e 9000 mg/kg). Os teores de MO oscilaram entre 0,1 e 15%.

Analisando-se os primeiros 10 cm de cada perfil, pode-se notar que o ponto de amostragem P3 (Saída de Pirapora) apresenta as concentrações mais elevadas, tanto para os metais, quanto para a MO, seguido pelo ponto de amostragem P1 (Casa do Luiz) e por último o ponto de amostragem P2 (Bancos de Areia). Este comportamento foi igualmente verificado para as diferentes frações de fósforo, que sugere um aumento na carga de

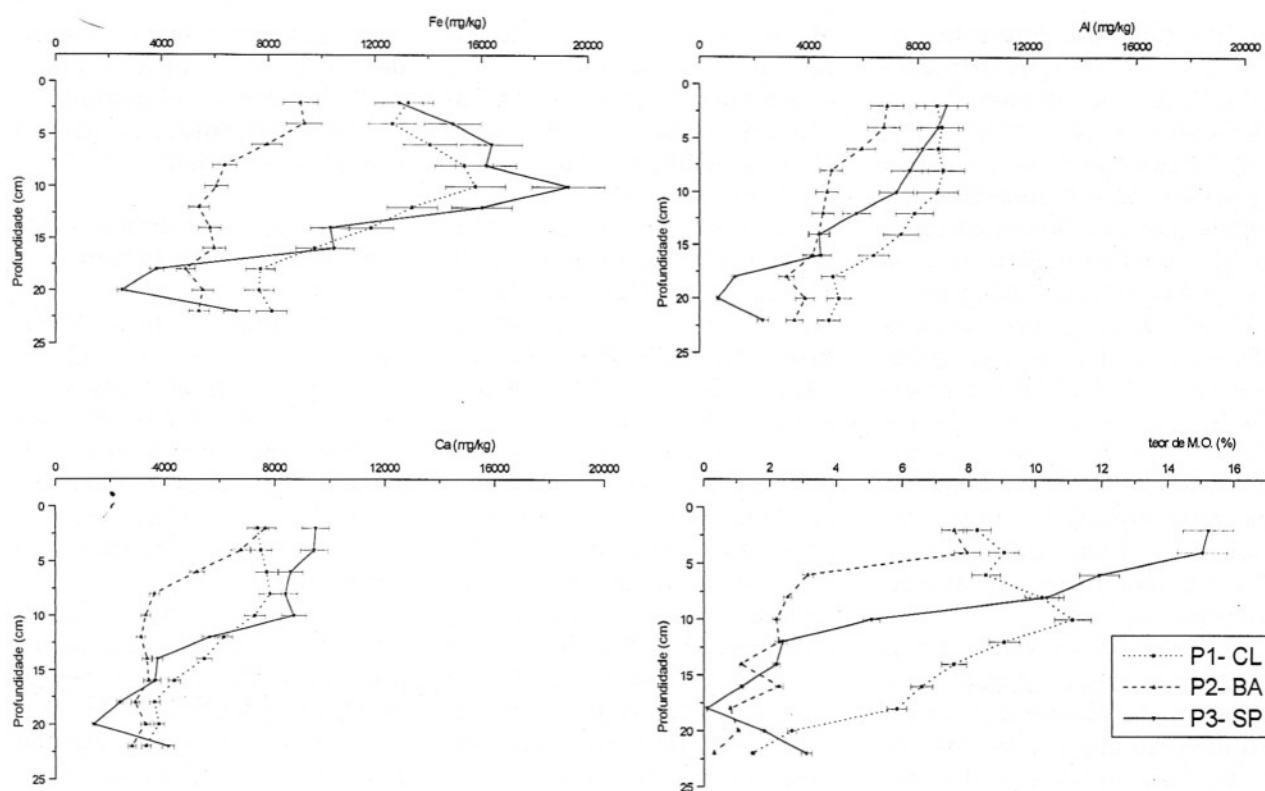


Figura 5 - Distribuição vertical das concentrações parciais de ferro, alumínio, cálcio e do teor de matéria orgânica para os sedimentos dos três perfis amostrados. P1 (CL: Casa do Luiz); P2 (BA: Bancos de Areia); P3 (SP: Saída de Pirapora). As barras horizontais representam os erros relativos obtidos para cada determinação; $n = 11$ para cada ponto.

esgotos no ponto de amostragem P3, provenientes da cidade de Pirapora do Bom Jesus.

Os valores obtidos para Fe, Al e Ca foram correlacionados às respectivas frações de fósforo. Neste caso, a fração P-Fe/Al foi correlacionada ao Fe e ao Al, o P-Ca ao Ca e, finalmente, o P org foi associado ao teor de MO. Cada perfil estudado permitiu verificar a existência de uma correlação gráfica direta entre as respectivas variáveis nos três pontos analisados, conforme mostra a Figura 6.

O grau de associação verificado entre os diversos parâmetros analisados (Fig. 6) foi muito semelhante para os três perfis (P1, P2 e P3), que apresentaram diferentes concentrações tanto para as frações de

fósforo, quanto para os metais e o teor de MO.

O impacto que o rio Tietê sofre na região de Pirapora do Bom Jesus, com o aumento constante da entrada de esgotos (aporte de nutrientes e metais), pôde ser diagnosticado em função dos resultados obtidos, quando se detectaram altas correlações entre as diversas variáveis analisadas nos perfis de sedimento (P1, P2 e P3), que sugerem concentrações elevadas de fósforo e metais (Fe, Al e Ca), além de matéria orgânica na coluna d'água. Isto também foi constatado por Pizarro *et al.* (1992) em sedimentos do rio de la Plata, onde foi verificado que a concentração máxima de fósforo total ocorreu na área influenciada pelas maiores descargas de esgotos de Buenos Aires (Argentina).

Situação semelhante foi observada por Williams *et al.* (1976) quando uma amostra de sedimento do lago Erie, tomada da desembocadura do rio Detroit (USA), apresentou uma alta correlação entre Fe e fósforo inorgânico, como consequência das grandes quantidades de fósforo advindas da área metropolitana de Detroit.

Comparando-se os teores mais elevados de fósforo total dos sedimentos do rio Tietê (5002 mg/kg no ponto de amostragem P1, 3314 mg/kg no ponto de amostragem P2 e 5486 mg/kg no ponto de amostragem P3) no ambiente estudado, pode-se verificar que estes foram duas a três vezes mais altos que a concentração máxima de fósforo total encontrada nos sedimentos do rio de la Plata,

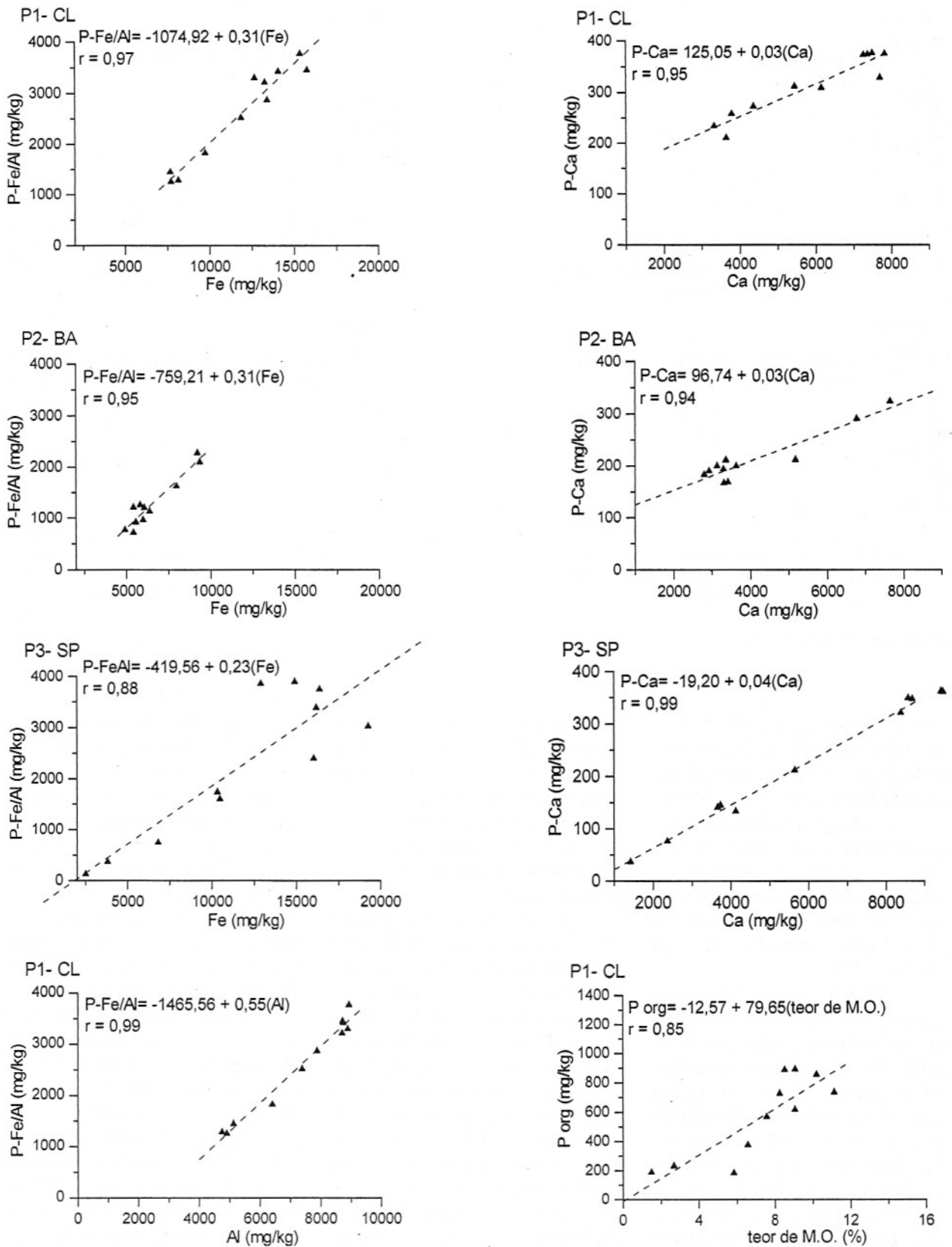


Figura 6 - Curvas de regressão linear simples com os respectivos coeficientes de correlação para diversos parâmetros analisados nos três pontos amostrados: P1 (CL: Casa do Luiz); P2 (BA: Bancos de Areia); P3 (SP: Saída de Pirapora); n = 11 para cada ponto.

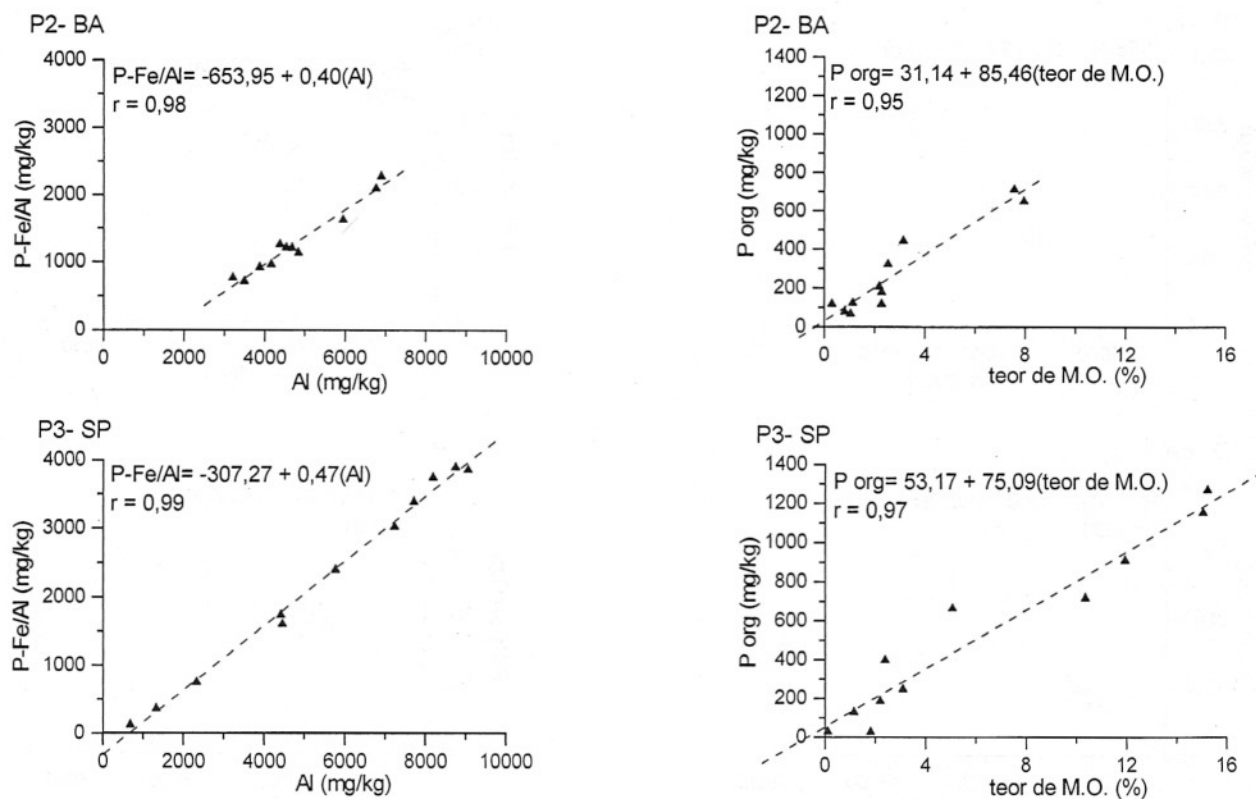


Figura 6 - Continuação

que foi 1604 mg/kg (Pizarro *et al.*, 1992) e 2863 mg/kg na área do lago Erie influenciada pelo rio Detroit (Williams *et al.*, 1976).

Na Figura 7, são apresentadas as razões (P-PO₄³⁻: metal) para as diferentes frações de fósforo extraídas dos sedimentos e os respectivos metais associados, em função da profundidade.

Novamente, pode-se notar a semelhança existente entre os três perfis analisados. A razão P-Fe/Al:Al nos sedimentos estudados é maior do que a razão P-Fe/Al:Fe, que diminuem com o aumento da profundidade. Este comportamento é semelhante à distribuição de fósforo e metais (Fe, Al e Ca) nos sedimentos e indica claramente proporções bem mais altas para as frações de fósforo em relação a estes metais nos primeiros centímetros dos tes-

temunhos de sedimento. Contrariamente ao Fe e ao Al, a razão P-Ca:Ca mostrou-se muito mais baixa e apresentou um comportamento quase constante ou com uma fraca tendência de aumento com a profundidade.

De acordo com Lijklema (1977), a dessorção de fosfato dos sedimentos para a coluna d'água ocorre em função de um aumento de pH, sendo fortemente dependente da razão P:Fe e aumenta a razões mais altas. Este autor também ressaltou que esta observação é importante quando se considera o papel do Fe no transporte vertical do fosfato.

A concentração de Fe em sedimentos está entre as variáveis mais freqüentemente estudadas em relação ao fósforo sedimentar (Lopez, 1991), por causa da associação química

entre estes dois elementos revelada por Mortimer (1941, 1942). Por outro lado, a relação entre Ca e fósforo sedimentar não tem sido estudada em termos de concentrações totais, mas em termos de espécies de fósforo (Lopez, 1991).

Na Tabela 1, são apresentados os coeficientes de correlação entre as diferentes frações de fósforo e os demais parâmetros analisados, obtidos por curvas de regressão linear simples, considerando-se os três perfis com 11 amostras cada, totalizando 33 determinações.

Quando os três perfis (P1, P2 e P3) são analisados em conjunto, as correlações entre os metais fracamente ligados aos sedimentos e as frações de fósforo não diferem daquelas verificadas na Figura 6. É interessante observar, na Tabela 1, que todos os metais (Fe, Al e

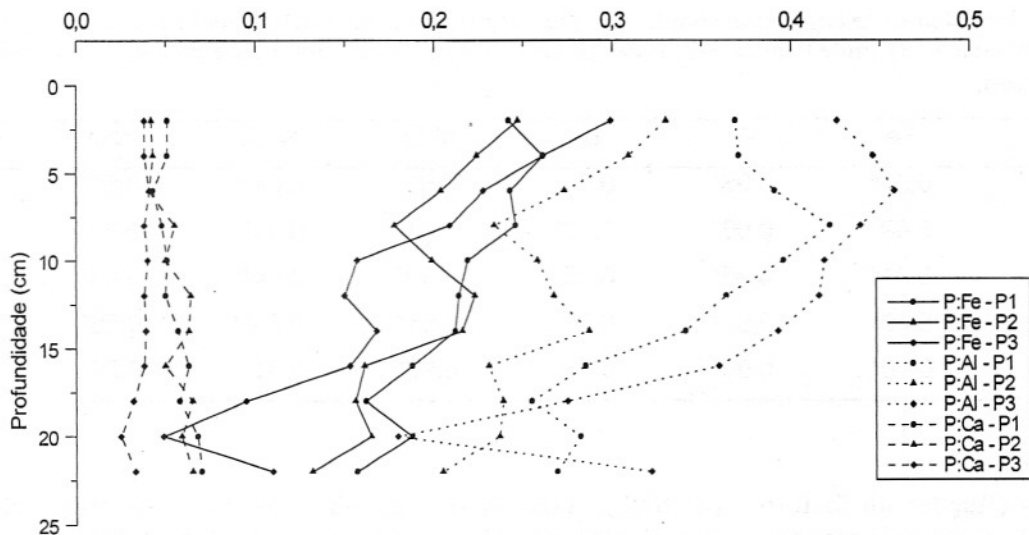


Figura 7 - Razões ($P-PO_4^{3-}$: metal) para as diferentes frações de fósforo analisadas e os respectivos metais associados nos três perfis de sedimento (P-Fe/Al:Fe; P-Fe/Al:Al; P-Ca:Ca).

Ca), assim como os teores de MO, estão rigorosamente associados às diferentes frações de fósforo no ambiente estudado.

Com relação ao comportamento das frações de fósforo, incluindo o fósforo total nas diferentes frações granulométricas dos sedimentos estudados no rio Tietê, este elemento apresentou uma correlação significativa com a fração silte do sedimento (que em geral apresentou-se, em sua maior parte, como silte fino). Contrariamente ao que poderia ser esperado no ambiente, não houve correlação com a fração argila, enquanto, para a fração areia, composta, essencialmente, por quartzo e feldspato, minerais de comportamento químico inerte (Williams *et al.*, 1976) ou que adsorvem quantidades insignificantes de fósforo (Stone & Mudroch, 1989), as correlações foram negativas (Tabela 1).

A ausência de correlação entre as frações de fósforo dos sedimentos nos perfis analisados e as respectivas frações de argila talvez possa ser explicada em função da própria natureza

composicional e mineralógica dos sedimentos (predominância de argilominerais 1:1), além dos processos biogeoquímicos que atuam na fixação do fósforo às partículas do sedimento.

As relações entre fósforo particulado e os elementos Fe, Ca, Al e Si nos sistemas de rios mundiais (dados de Martin & Meybeck, 1979 in Subramanian & Vaithyanathan, 1988) indicaram que o Al e o Fe estavam significativamente correlacionados ao fósforo, enquanto Ca e Si apresentavam uma correlação negativa. A forte correlação positiva entre o Fe e Al com o fósforo no material em suspensão sugeriu a presença de fosfatos amorfos de Fe e Al, ou de formas criptocristalinas de minerais, como strengita ou vivianita (Subramanian & Vaithyanathan, 1988).

Para rios poluídos com altas concentrações de fósforo dissolvido, Brummer & Lichtfuss (1978 in Subramanian & Vaithyanathan, 1988) concluíram que o fósforo particulado estava, principalmente, na forma de fosfatos de Al e Fe.

Esta forma de associação de fósforo foi a fração predominante nos sedimentos de fundo do rio Tietê, na área estudada.

Nas amostras de sedimentos provenientes do rio Tietê, não foi possível uma análise mineralógica quantitativa; entretanto os resultados obtidos mostraram que caulinita e minerais do grupo das micas tiveram uma tendência de predominar em todos os difratogramas (apresentaram picos mais intensos) em relação à vermiculita. De acordo com os dados de Edzwald *et al.* (1976), a caulinita adsorve muito pouco fosfato em comparação com a illita, que pode estar presente no ambiente, e que foi, neste trabalho, englobada no grupo das micas. Por outro lado, os difratogramas de vermiculita, que estaria em uma fase intermediária de adsorção de fosfato, entre caulinita e illita, apresentaram, em dois pontos (P1 e P2), tendência de aumento (picos mais intensos), com a profundidade, nos perfis. Tal tendência não foi igualmente observada para os demais parâmetros

Tabela 1 - Coeficientes de correlação simples (r) para os diferentes parâmetros analisados (*: $p < 0,0004$; **: $0,65 < p < 0,83$; $n = 33$), onde P inorg = (Σ P-Fe/Al + P-Ca), silte = (silte fino + silte grosso) e areia = (areia fina + areia grossa).

	Fe	Al	Ca	M.O.	argila	silte	areia
P-Fe/Al	0,92*	0,96*	0,95*	0,90*	0,04**	0,61*	-0,62*
P-Ca	0,80*	0,96*	0,89*	0,84*	0,08**	0,68*	-0,67*
P inorg	0,91*	0,96*	0,95*	0,90*	0,04**	0,62*	-0,62*
P org	0,79*	0,90*	0,95*	0,94*	0,04**	0,58*	-0,61*
P total	0,90*	0,96*	0,96*	0,92*	0,04**	0,62*	-0,63*

analisados (frações de fósforo e metais). Esta informação complementar os dados de correlação (Tabela 1), na qual não se encontrou associação da fração argila com quaisquer frações de fósforo ou fósforo total. Isto também é favorecido pelo fato das partículas de argila poderem agregar-se em águas altamente salinas, resultando em uma redução na área de superfície disponível para adsorção (Edzwald *et al.*, 1976).

Os estudos de Ostrofsky (1987) revelaram que lagos com mais Fe sedimentar tendem a ter desproporcionalmente mais fósforo ligado ao Fe e fracamente adsorvido, que são as espécies que mais comumente contribuem para a carga interna de fósforo no corpo d'água. O fósforo ligado ao Fe é liberado a baixo potencial redox, e fósforo ligado ao Fe fracamente adsorvido inclui o fósforo reativo solúvel intersticial, que pode migrar para águas adjacentes (hipolímnio), indicando que lagos mais susceptíveis à carga interna de fósforo serão aqueles que têm sedimentos ricos em Fe e hipolímnio anóxico.

As observações feitas por Ostrofsky (1987) concordam com os dados obtidos para os sedimentos do rio Tietê, nos quais a maior parte do fósforo

($\cong 70\%$), para os três sítios amostrados, associa-se ao Fe e ao Al e os maiores teores de metais fracamente ligados aos sedimentos foram encontrados para o Fe. O ambiente na região de Pirapora do Bom Jesus é marcado pela ausência predominante de oxigênio dissolvido (OD) na água (relatório CETESB, 1995). Isto foi confirmado pelos valores de E_h medidos durante os trabalhos de campo, que foram muito baixos (-280 mV), principalmente no ponto de amostragem P1; nos pontos de amostragem P2 e P3 foram, respectivamente, -210 mV e -60 mV. No ponto de amostragem P2, os sedimentos sofrem maior influência da ação dos ventos, podendo ser expostos devido à baixa profundidade da lâmina d'água ($\cong 1,5$ m) e à oscilação no nível de água do reservatório. O ponto de amostragem P3 está sujeito a maiores descargas (turbulências), devido à abertura constante das comportas da barragem e do descarregador de fundo.

Os valores de pH medidos para os três pontos variaram entre 6 e 8, o que, segundo Winfield (1995), é a faixa de pH na qual o fósforo atinge a sua máxima disponibilidade no ambiente.

Apesar dos teores de metal fracamente ligado aos sedi-

mentos, nos três sítios pesquisados, terem sido mais elevados para o Fe, as razões mais altas entre fração P-Fe/Al e metal foram encontradas para o Al e, secundariamente, para o Fe, sugerindo que o Al também exerce um papel significativo no equilíbrio entre o fósforo e o sedimento.

Embora as frações de fósforo tenham sido altamente correlacionadas a todos os metais (Fe, Al e Ca) analisados nos sedimentos, os resultados mostraram que a maior parte do fósforo associou-se ao Fe e ao Al. Isto pode ser explicado pelo diagrama de fases proposto por Golterman (1988), no qual o fosfato dissolvido em sedimentos que continham altas concentrações de carbonato ($\text{CaCO}_3 = 10-30\%$) estava ligado a hidróxido de Fe, preferivelmente do que ao CaCO_3 (fósforo associado ao Ca).

Além das altas concentrações dos metais analisados e da afinidade do fósforo por Fe e Al, maior do que por Ca, no ambiente estudado, predominam baixos potenciais redox, indicando, possivelmente, a presença de fosfatos de Fe mais estáveis, que podem se formar em ambiente redutor (Nriagu & Dell, 1974).

Um outro fator que pode indicar a maior afinidade de fós-

foro por Fe (ou Al) no ambiente do rio Tietê, na área estudada, é a provável presença de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e barita (BaSO_4). A gipsita pode resultar da oxidação da pirita (FeS_2) e reação com calcita (CaCO_3) (Drever, 1988). No ponto de amostragem P1 da área estudada, onde pode existir gipsita, é pouco provável que ocorra oxidação de pirita, pois o E_h é muito baixo e assim sendo, a formação deste mineral certamente está relacionada a altas concentrações de Ca em solução e sulfato que ainda não foi reduzido a sulfeto no ambiente.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa mostram que as águas do rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, além de estarem extremamente comprometidas em função da entrada constante de esgotos advindos da Região Metropolitana de São Paulo, como demonstram os dados de monitorização da CETESB, poderão ser influenciadas muito mais pelos estoques internos de fósforo e metais que podem ser liberados dos sedimentos, nas condições atuais de pH (entre 6 e 7) e E_h (entre -60 e -280 mV) do ambiente estudado.

Nos três pontos de amostragem (P1, P2 e P3), as concentrações da fração de fósforo inorgânico total (PI = P-Fe/Al + P-Ca) foram significativamente maiores em relação à fração de fósforo orgânico (Porg) e ambas apresentaram tendência acentuada de diminuição com a profundidade.

As altas razões (PO_4^{3-} : metal) encontradas para os elementos Al e Fe em relação à fração P-Fe/Al nos sedimentos, provavelmente, indicam a possibilidade de liberação desta fração de fósforo (extraída com NaOH, que representou, aproximadamente, 70% do fósforo total) dos sedimentos para a coluna d'água, além da susceptibilidade destes metais de retornarem para as águas adjacentes.

As frações de fósforo, incluindo o fósforo total, mostraram uma correlação significativa com a fração silte do sedimento (que em geral apresentou-se, em sua maior parte, como silte fino); contrariamente ao que poderia ser esperado no ambiente, não houve correlação com a fração argila, enquanto, para a fração areia, as correlações foram negativas. A ausência de correlação entre as frações de fósforo e a argila pode ser explicada em função da natureza composicional e mineralógica dos sedimentos, além dos

processos biogeoquímicos que atuam na fixação do fósforo às partículas do sedimento.

Os perfis estabelecidos na área estudada para as diferentes frações de fósforo (P-Ca, P-Fe/Al e P org), assim como os metais (Fe, Al e Ca) e o teor de MO, mostraram claramente um acúmulo destas fases logo nos primeiros 10 centímetros de profundidade. Isto pode indicar que (1) estes primeiros centímetros do sedimento são mais ativos química e biologicamente; (2) o fósforo, assim como os metais e MO medida, tendem a migrar para a coluna d'água ou (3) o ambiente tem recebido um aporte muito maior de cargas externas de fósforo e metais, além da carga orgânica, nos últimos anos, que ficou registrado nos sedimentos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho, síntese de dissertação de Mestrado apresentada no IG - USP (Silva, 1996), foi realizado graças à FAPESP (concessão de bolsa, processo 93/3993-5). Agradecemos ainda à CETESB, ao Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto (UFSCar) e ao Departamento de Química Analítica do IQ - USP, pela utilização de seus laboratórios para as análises de metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, A.L.S. (1992) Composição e fluxo do material particulado transportado pelo Rio Moji-Guaçu na planície de inundação da Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antonio, SP. Dissertação de Mestrado. PPG-ERN, Universidade Federal de São Carlos, 148p.
- ALVIM, A.M. (1993) Simulação do transporte de sedimentos no reservatório de Pirapora. São Paulo, CETESB, 19p.
- AMBUHL, H. & BUHRER, H. (1975) Zurtechnik der entnhme ungestarter grosse proben von sedimenten; ein verbesserters bohrlot. Schweiz. z. Hydrol., 37:175-186.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th ed., Water Environment Federation, American Water Works Association.

- ARMENGOL, J.; CRESPO, M.; MORGUÍ, J.A.; VIDAL, A. (1986) Phosphorus budgets and forms of phosphorus in the Sau reservoir sediment: an interpretation of the limnological record. *Hydrobiologia*, **143**:331-336.
- BELJAVSKIS, P. (1988) Prospecção geoquímica experimental na ocorrência de ouro Tapera Grande, Guarulhos - SP. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 161p.
- BERGMANN, M. (1988) Caracterização estratigráfica e estrutural da seqüência vulcano-sedimentar do Grupo São Roque, na região de Pirapora do Bom Jesus - São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 155p.
- BERNER, R.A. & RAO, J. (1994) Phosphorus in sediments of the Amazon river and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(10):2333-2339.
- BOSTRÖM, B. (1984) Potencial mobility of phosphorus in different types of lake sediments. *Int. Revue ges. Hydrobiol.*, **69**:457-474.
- CETESB - CIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (1995) Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo - 1994. São Paulo, 269p.
- CHANG, S.C. & JACKSON, M.L. (1957) Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, **84**:133-144.
- CORBRIDGE, D.E.C. (1990) Phosphorus - an outline of its chemistry, biochemistry and technology. *Studies in Inorganic Chemistry*. 4th ed., The Netherlands, Elsevier Science Publishers B.V., 1092p.
- DANEN-LOUWERSE, H.; LIJKLEMA, L.; COENRAATS, M. (1993) Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. *Hydrobiologia*, **253**:311-317.
- DORICH, R.A.; NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. (1985) Estimating algal available phosphorus in suspended sediments by chemical extraction. *J. Environ. Qual.*, **14**(3):400-405.
- DREVER, J.I. (1988) *The geochemistry of natural waters*. New Jersey - USA, Prentice Hall Ed., 437p.
- EDZWALD, J.D.; TOENSING, D.C.; LEUNG, M.C. (1976) Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **10**(5):485-490.
- ENGLE, D.L. & SARNELLE, O. (1990) Algal use of sediment phosphorus from an Amazon floodplain lake: implications for total phosphorus analysis in turbid waters. *Limnol. and Oceanogr.*, **35**:2065-2074.
- FRINK, C.R. (1969) Chemical and mineralogical characteristics of eutrophic lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**:369-372.
- GOLTERMAN, H.L. (1988) The calcium and iron bound phosphate phase diagram. *Hydrobiologia*, **159**:149-151.
- HIJLTJES, A.H. & LIJKLEMA, L. (1980) Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.*, **9**(3):405-407.
- HWANG, C.P.; LACKIE, T.H.; HUANG, P.M. (1976) Adsorption of inorganic phosphorus by lake sediments. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(12):2754-2760.
- KURMIES, B. (1972) Zur Fraktionierung der Bodenphosphate. *Die Phosphorsaure*, **29**:118-151.
- LEE, G.F.; RAST, W.; JONES, R.A. (1978) Eutrophication of water bodies: insights for an age-old problem. *Environ. Sci. Technol.*, **12**(8):900-908.
- LEGG, J.O. & BLACK, C.A. (1955) Determination of organic phosphorus in soils: II ignition method. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **19**:139-143.
- LIJKLEMA, L. (1977) The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments. In: H.L. Golterman (Ed.) *Interactions between sediments and freshwater*. The Hague, Junk Publishers, p.313 - 317.
- LIMA, N.R.W. (1990) Análises dos níveis de metais pesados no sistema hídrico da estação ecológica do Jataí, SP. *Acta Limnol. Brasil.*, **3**:1001-1021.
- LOPEZ, P. (1991) Sedimentary phosphorus dynamics in epicontinental systems: a literature review. *Oecol. Aquat.*, **10**:113-125.
- MAINE, M.A.; HAMMERLY, J.A.; LEGUIZAMON, M.S.; PIZARRO, M.J. (1992) Influence of the pH and redox potential on phosphate activity in the Parana Medio system. *Hydrobiologia*, **228**:83-90.
- McCALLISTER, P.L. & LOGAN, T.J. (1978) Phosphate adsorption-desorption characteristics of soils and bottom sediments in the Maumee River basin of Ohio. *J. Environ. Qual.*, **7**:87-92.
- MORTIMER, C.H. (1941) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes I. *J. Ecol.*, **29**:280-329.

- MORTIMER, C.H. (1942) The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes II. *J. Ecol.*, **30**:147-201.
- MOZETO, A.A. & ALBUQUERQUE, A.L.S. (1997) Biogeochemical properties at the Jataí Ecological Station wetlands (Moji-Guaçu river, São Paulo). *Ciência e Cultura* (no prelo).
- MURPHY, I. & RILEY, S.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analyt. Chim. Acta*, **27**:31-36.
- NRIAGU, J.O. & DELL, C.I. (1974) Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Amer. Mineral.*, **59**:934-946.
- OSTROFSKY, M.L. (1987) Phosphorus species in the surficial sediments of lakes of Eastern North America. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **44**:960-966.
- PIPER, D.Z. (1971) The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**:531-550.
- PIZARRO, M.J.; HAMMERLY, J., MAINE, M.A.; SUÑE, N. (1992) Phosphate adsorption on bottom sediments of the Rio de la Plata. *Hydrobiologia*, **228**:43-54.
- PSENNER, R.; BOSTRÖM, B.; DINKA, M.; PETTERSSON, K.; PUCSKO, R.; SAGER, M. (1988) Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, **30**:98-112.
- SALOMONS, W. & GERRITSE, R.G. (1981) Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *The Science Total Environ.*, **17**:37-49.
- SHAFFER, A. (1985) *Fundamentos de Ecologia e Biogeografia das Águas Continentais*. Porto Alegre, Ed. da Universidade, 532p.
- SILVA, C.A.R. (1992) Formas e ciclagem do fósforo no ecossistema manguezal de Itacuruçá, Baía de Sepetiba, RJ. Tese - Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal de São Carlos, 99p.
- SILVA, I.S. (1996) Distribuição vertical e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê (região de Pirapora do Bom Jesus, SP). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 65p.
- SONZOGNI, W.C.; CHAPRA, S.C.; ARMSTRONG, D.E.; LOGAN, T.J. (1982) Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *J. Environ. Qual.*, **11**(4):555-563.
- STONE, M. & MUDROCH, A. (1989) The effect of particle size, chemistry and mineralogy of river sediments on phosphate adsorption. *Environ. Tech. Lett.*, **10**:501-510.
- SUBRAMANIAN, V. & VAITHIYANATHAN, P. (1988) Physical transport of phosphorus in rivers. *In: Regional Workshop (Scope-Unep) On Phosphorus Cycles In Terrestrial And Aquatic Ecosystems*, 1, Czerniejewo. Proceedings, p.283-295.
- VAN ECK, G.T.M. (1982) Forms of phosphorus in particulate matter from the Holland Diep/Haringvliet, The Netherlands. *Hydrobiologia*, **92**:665-681.
- VOLLENWEIDER, R.A. (1985) Phosphorus, the key element in eutrophication control. *In: J.N. Lester & P.W. Kirk (Eds.) International Conference Management Strategies for Phosphorus in the Environment*, Lisboa, Proceedings, p.1-10.
- WILLIAMS, J.D.H.; SYERS, J.K.; ARMSTRONG, D.E.; HARRIS, R.F. (1971a) Characterization of inorganic phosphate in non-calcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**:556-561.
- WILLIAMS, J.D.H.; SYERS, J.K.; HARRIS, R.F.; ARMSTRONG, D.E. (1971b) Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**:250-255.
- WILLIAMS, J.D.H.; JAQUET, J.M.; THOMAS, R.L. (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Eire. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **33**:413-429.
- WILLIAMS, J.D.H.; SHEAR, H.; THOMAS, R.L. (1980) Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. *Limnol. and Oceanogr.*, **25**(1):1-11.
- WILTSHIRE, K. (1988) The fractionation of phosphorus in sediments of the river Elbe under anaerobic conditions. *Forschungszentrum Geesthacht GmbH, BRD. - Bericht GKSS*, 88/E50, 33p.
- WINFIELD, A. (1995) *Environmental Chemistry*. Cambridge, Cambridge University Press, 76p.
- YOUNG, T.C. & De PINTO, J.V. (1982) Algal availability of particulate phosphorus from diffuse and point sources in the lower Great Lakes basin. *Hydrobiologia*, **92**:111-119.