

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ISOTÓPICA E BIOGEOQUÍMICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA E DISSOLVIDA NO COMPLEXO
ESTUARINO DA BAÍA DE SÃO MARCOS, SÃO LUÍS - MA

MARIANA COSTA CORRÊA

SÃO LUÍS
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAPHIA E LIMNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAPHIA

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ISOTÓPICA E BIOGEOQUÍMICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA E DISSOLVIDA NO COMPLEXO
ESTUARINO DA BAÍA DE SÃO MARCOS, SÃO LUÍS - MA

Dissertação apresentada à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da
Universidade Federal do Maranhão como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Oceanografia, na área de dinâmica dos
sistemas costeiros e oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias

SÃO LUÍS
2017

Corrêa, Mariana Costa.

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ISOTÓPICA E BIOGEOQUÍMICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA E DISSOLVIDA NO COMPLEXO
ESTUARINO DA BAÍA DE SÃO MARCOS, SÃO LUÍS - MA / Mariana
Costa Corrêa. - 2017.

54 p.

Coorientador(a): Francisco José da Silva Dias.

Orientador(a): Carlos Eduardo de Rezende.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,
2017.

1. Baía de São Marcos. 2. Carbono orgânico. 3.
Complexo estuarino. 4. Marcadores geoquímicos. 5.
Matéria orgânica. I. de Rezende, Carlos Eduardo. II.
Dias, Francisco José da Silva. III. Título.

MARIANA COSTA CORRÊA

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR, ISOTÓPICA E BIOGEOQUÍMICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA E DISSOLVIDA NO COMPLEXO
ESTUARINO DA BAÍA DE SÃO MARCOS, SÃO LUÍS - MA

Dissertação apresentada à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da
Universidade Federal do Maranhão como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Oceanografia, na área de dinâmica dos
sistemas costeiros e oceânicos.

Aprovada em: 07 de dezembro de 2017

BANCA EXAMINADORA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende – UENF

Prof. Dr^a. Marianna Basso Jorge – UFMA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva – UFMA

Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias - UFMA

São Luís
2017

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Elisabete Costa Corrêa, pelo seu apoio incondicional, por acreditar em mim sempre. E por nesses anos de muitas dificuldades e desafios nunca ter me cobrado por nada além daquilo que ela sabia que podia oferecer.

Deus pela minha fé, que me fez continuar.

Ao Thiago Rangel que se mostrou o companheiro mais especial e dedicado do mundo. Que apesar de todas as dificuldades que enfrentamos se fez presente em todas as horas. Mostrando-me que sou capaz e preciso acreditar em mim sempre.

Ao professor Carlos Eduardo de Rezende por ter me concedido a honra de ser sua orientanda. Pela paciência e dedicação em passar seus conhecimentos. Pela ajuda para que fosse possível a realização desse trabalho.

A minha família que me incentivam sempre.

Aos meus amigos Talita Moreira, Sara Maia e Igor Hamid que me apoiaram da forma que puderam e foram superimportantes nessa etapa da minha vida.

Ao Bráulio Cherene, Diogo Quitete e Marcelo Almeida que disponibilizaram tempo a ensinar e ajudaram uma menina avoada, deslumbrada, mas dedicada a conseguir realizar seu estudo.

Ao LHiCEAI, por meio do professor Francisco Dias pelo suporte.

Ao programa PPG-Oceano por disponibilizar alguns recursos para serem possíveis minhas viagens até a UENF, devido minha falta de bolsa.

A FAPEMA/CNPQ (institucional) pela concessão de recurso por meio do PRONEM - processo: 00079/16. Através do estudo: Caracterização oceanográfica em um estuário de macromaré localizado na interface amazônia-semiárido face a cenários de mudanças climáticas: Baía de São Marcos. Que possibilitou que este trabalho fosse realizado.

E aqueles que direta e indiretamente participaram dessa caminhada comigo. Jefferson que dividiu alguns perrengues e risadas. Ao Diego Lacerda, Tassiana Gonçalves e todos do LCA que me acolheram na temporada que estive por lá.

RESUMO

Os estuários são ambientes costeiros de transição, que atuam como um filtro natural e sítio de troca de água e matéria. De acordo com suas características os estuários podem importar, exportar ou reter a matéria orgânica (MO). A MO é um complexo bioquímico formado por diversos compostos orgânicos, podendo está no ambiente tanto na forma de carbono orgânico dissolvido (COD), quanto carbono orgânico particulado (COP). Determinar a origem do carbono orgânico pode auxiliar na dinâmica da MO, de modo a traçar de maneira mais precisa a sua origem, são conciliados o uso da composição isotópica, com o uso dos isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), e composição elementar, através da razão atômica (C/N). A Baía de São Marcos, é um complexo estuarino – estuário do tipo bem misturado - de grande importância econômica e ambiental para o estado do Maranhão, é formado por manguezais bem preservados, planície de maré lamosa e praias arenosas. O estudo objetivou compreender a composição da matéria orgânica na coluna de água desse ambiente sob influência constante das macromaré do tipo semidiurnas. Foram realizadas três dias amostragens no mês de Agosto/2016 (período com pouca influência pluviométrica e fluvial) todas em maré de quadratura. No total foram 3 transectos totalizando 14 pontos amostrais, a amostragem de água foi realizada em duas camadas, subsuperfície (0,5m abaixo da superfície) e fundo (0,5m antes de tocar no fundo), para as seguintes determinações: material particulado em suspensão, carbono orgânico dissolvido, carbono orgânico particulado, isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), razão atômica (C/N). Concomitantemente, foram medidos in situ: condutividade elétrica, pH, oxigênio dissolvido (OD) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Ao fim de cada dia de coleta o material era transportado para o Laboratório de Biogeoquímica dos Constituintes Químicos da Água (LABCICLOS), na UFMA, onde as amostras foram filtradas para posteriormente serem analisadas no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA), na UENF. Os resultados de temperatura e salinidade não apresentaram uma estratificação vertical significativa, mas foi observado estratificação horizontal mais perceptível. Os valores de MPS foram maiores do meio para a parte mais interna da baía. O carbono orgânico apresentou maiores concentrações sob a forma dissolvida do que a particulada, variando entre as profundidades e os pontos amostrais. As concentrações de nitrogênio total (NT) foram baixas, estando relacionadas a pouca influência de compostos nitrogenados. A razão isotópica e C/N indicaram que o manguezal demonstrou ser a fonte mais abundante de COD nesse estuário. Este trabalho acabou ressaltando os complexos padrões de distribuição e as múltiplas fontes de MO, principalmente neste ambiente costeiro.

Palavras-chave: Baía de São Marcos, complexo estuarino, marcadores geoquímicos, carbono orgânico, matéria orgânica

Abstract

The estuaries are transitional coastal environments, which act as a natural filter and site for the exchange of water and matter. According to their characteristics, estuaries can import, export or retain organic matter (OM). The OM is a biochemical complex formed by several organic compounds, and can be in the environment both in the form of dissolved organic carbon (DOC) and in particulate organic carbon (POC). Determining the origin of the organic carbon can help in the dynamics of the OM, to trace its origin more precisely, the isotope composition is reconciled with the use of the stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$). In addition, elemental composition, through the atomic ratio C:N. The São Marcos Bay is an estuarine complex - a very well mixed estuary - of great economic and environmental importance for the state of Maranhão. Preserved mangroves, tidal plain and sandy beaches, form it. The objective of this study was to understand the composition of the organic matter in the water column of this environment under constant influence of the macro tide of the semidiurnal type. Three samples were taken in August / 2016 (period with low rainfall and fluvial influence), all in quadrature tide. In total, 3 transects totaling 14 sampling points were used, water sampling was performed in two layers, subsurface (0.5m below the surface) and bottom (0.5m before touching the bottom), for the following determinations: suspension, dissolved organic carbon, particulate organic carbon, stable isotopes of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$), atomic ratio (C/N). Concomitantly, in situ were measured: electrical conductivity, pH, dissolved oxygen (DO) and temperature ($^{\circ}\text{C}$). At the end of each day of collection, the material was be transported to the Laboratory of Biogeochemicals of the Chemical Constituents of Water (LABCICLOS), at UFMA, where the samples were filtered and later analyzed at the Environmental Sciences Laboratory (LCA), at the UENF. The results of temperature and salinity did not present a significant vertical stratification, but horizontal stratification was be observed. The MPS values were higher from the middle to the innermost part of the bay. The organic carbon had higher concentrations in the dissolved form than the particulate, varying between the depths and the sampling points. The concentrations of total nitrogen (NT) were low, be related to the low influence of nitrogen compounds. The isotopic and C/N ratio indicated that mangrove was the most abundant source of DOC in this estuary. This study ended up emphasizing the complexes patterns of distribution and the multiple sources of MO, mainly in this coastal environment.

Keywords: bay, estuarine complex, geochemical tracers, C:N ratio, stable isotope, carbon, nitrogen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Mapa da localização da área de estudo.....	20
Figura 2. Média histórica da pluviosidade (mm) entre os anos de 1961-2015 e a média dos meses no ano de 2016.....	21
Figura 3. Localização dos pontos amostrais.	23
Figura 4. Precipitação e velocidade do vento em todos os meses do ano de 2016, em destaque circulado em vermelho está o mês de agosto, período amostral.....	27
Figura 5. Relação altura da maré e momento da coleta nos três transectos e nos 14 pontos.....	27
Figura 6. Condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) nas profundidades superfície e fundo dos pontos amostrais	28
Figura 7. Temperatura no perfil vertical e horizontal.	29
Figura 8. Distribuição do material particulado em suspensão (MPS) ao longo dos pontos amostrais.	30
Figura 9. Distribuição do (a) COD (mg L^{-1}) e (b) NTD (mg L^{-1}) em relação a condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) ao longo das profundidades amostrais no complexo estuarino da Baía de São Marcos.	31
Figura 10. Distribuição do (a) COP (mg L^{-1}) e (b) NTP (mg L^{-1}) em relação a condutividade nos pontos amostrais no complexo estuarino da baía de São Marcos.	32
Figura 11. Relação do (a) COP(%) x NTP(%) e (b) COD(%) x NTD(%) nos pontos e profundidades estudados.....	35
Figura 12. Pontos onde foram coletadas as amostras de sedimento, folhas de mangue e fitoplâncton no complexo estuarino da baía de São Marcos, em uma região mais abrigada. Dados gentilmente cedidos por Jefferson Serejo.	36
Figura 13. Diagrama de dois membros finais com valores típicos do fracionamento isotópico $\delta^{13}\text{C}\%$ e razão carbono/nitrogênio (C/N) _a , da matéria orgânica de origem continental e marinho (círculo as fontes da contribuição do sedimento e quadrado fontes marinhas, ambos são dados locais – estudo do Jefferson Serejo).	43
Figura 14. Diagrama de dois membros finais com valores típicos do fracionamento isotópico $\delta^{13}\text{C}\%$ e razão carbono/nitrogênio (C/N) _a , da matéria orgânica de origem continental e marinho (círculo as fontes da contribuição do sedimento e losango fontes folhas de mangue, ambos são dados locais – estudo do Jefferson Serejo). .	44
Figura 15. Relação dos volumes de $\delta^{13}\text{C}$ e do $\delta^{15}\text{N}$ e valores típicos em todas as amostras analisadas e nas amostras do estudo ainda não publicado de Jefferson Serejo. As fontes estão representadas na imagem.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Latitudes e longitudes das estações amostradas e suas respectivas profundidades.....	23
Tabela 2. Parâmetros físico-químicos na superfície da coluna d'água da baía de São Marcos.	28
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos da coluna d'água, fundo, da Baía de São Marcos.	29
Tabela 4. Composição elementar, isotópica e razão (C/N)a, (a) na MOP na superfície, (b) MOP na água de fundo, (c) MOD na coluna de água superficial e (d) MOD na porção inferior da coluna d'água no complexo estuarino da Baía de São Marcos.	34
Tabela 5. Valores encontrados na composição elementar e isotópica nas amostras de sedimento, folhas de mangue e fitoplâncton, em uma região mais abrigada do complexo estuarino da baía de São Marcos.....	37
Tabela 6. Quantidade relativa da contribuição de matéria orgânica do manguezal na matéria partícula e dissolvida.	38
Tabela 7. Composição isotópica do COP e COD em alguns ambientes estuarinos	46

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADCP – “*Acoustic Doppler Current Profiler*”

BSM – Baía de São Marcos

Corg – Carbono orgânico

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COP – Carbono Orgânico Particulado

CTD – Condutividade, Temperatura and “Depth” (Profundidade)

IT – Instabilidade Tropical

Lag – Laguncularia sp.

MPS – Material Particulado em Suspensão

NTP – Nitrogênio Total Particulado

NTD – Nitrogênio Total Dissolvido

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

MOP – Matéria Orgânica Particulada

MO – Matéria Orgânica

Rhiz – Rhizophora sp.

ZCIT – Zona de Convergência Intertropical

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1.	Sistemas Costeiros – Estuário	11
1.2.	Matéria Orgânica.....	15
1.3.	Isótopos	16
2	JUSTIFICATIVA	18
3	OBJETIVOS.....	19
4.1.	Objetivo Geral.....	19
4.2.	Objetivos Específicos.....	19
4	ÁREA DE ESTUDO	19
5	METODOLOGIA	22
5.1.	Materiais e métodos	22
5.2.1.	Amostragem.....	22
5.2.2.	Dados físicos e químicos	24
5.2.3.	Material Particulado em Suspensão (MPS).....	24
5.2.4.	Isolamento do carbono dissolvido	24
5.2.5.	Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	25
5.2.6.	Composição elementar e isotópica	25
6	RESULTADOS	26
6.1.	Características climáticas nos dias e mês das coletas	26
6.2.	Parâmetros físico-químicos.....	27
6.3.	Material Particulado em Suspensão - MPS.....	29
6.4.	Carbono orgânico dissolvido – COD, nitrogênio total dissolvido- NTD, carbono orgânico particulado – COP e nitrogênio total particulado NTP	30
6.5.	Composição elementar e isotópica MOP e MOD.....	33
6.6.	Quantificação Relativa da Contribuição Marinha e do Manguezal	37

7	DISCUSSÃO	38
7.1.	Características Ambientais.....	38
7.2.	Distribuição espacial do carbono orgânico dissolvido (COD) e particulado (COP)	41
7.3.	Característica isotópica e elementar da matéria orgânica dissolvida feita pela extração de fase sólida e particulada.....	42
8	CONCLUSÃO.....	47
9	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

1.1. SISTEMAS COSTEIROS – ESTUÁRIO

A zona costeira representa uma região de transição e exerce uma importante função de interação entre os ecossistemas marinhos e terrestres. Dentre os ambientes costeiros, estão os estuários. Comumente descritos como corpos de água semifechados, situados na interface entre terra e oceano, onde a água do mar é mensuravelmente diluída pela entrada de água doce (HOBIE, 2000). O termo "estuário", derivado da palavra latina *aestuarium*, significa pântano ou canal. Há considerável embate sobre a definição de um estuário por causa das propriedades divergentes encontradas dentro e entre estuários de diferentes regiões do mundo.

Pritchard (1967) primeiro definiu estuários com base na salinidade como "corpos de água costeiros semifechados que possuem uma conexão livre com o mar aberto e dentro dos quais a água do mar é mensurável com água derivada da drenagem da terra". Representação conforme definido por Pritchard (1967), é modificado posteriormente por Dalrymple et al. (1992) para incluir mais processos físicos e geomorfológicos, que o define como um ambiente costeiro, semifechado, de forte interação entre os processos marinhos e fluviais, correspondendo a um ambiente transicional no qual processos de ondas que dominam na foz do estuário, processos de maré que ocorrem na região do meio e processos fluviais ou fluviais na cabeça do estuário. Mais recentemente, Perillo (1995) forneceu uma definição ainda mais abrangente de um estuário como “um corpo de água costeiro semifechado que se estende até o limite efetivo de influência da maré, dentro do qual a água do mar entra de uma ou mais conexões com o mar aberto ou qualquer fonte de água salina, é significativamente diluída com água derivada da drenagem da terra e pode sustentar espécies biológicas de eurialina de qualquer parte ou a totalidade do seu ciclo de vida”.

Em condições naturais os estuários são regiões biologicamente mais produtivas que os rios e o oceano, recebem grandes quantidades de matéria orgânica, nutrientes, sedimentos e alguns recebem contaminantes. Esse ecossistema dinâmico possui a maior diversidade e produção biótica do mundo e desempenha um papel importante na biogeoquímica do carbono nos sistemas aquáticos. Os ciclos biogeoquímicos envolvem a interação de processos biológicos, químicos e geológicos que determinam fontes,

sumidouros e fluxos de elementos através de diferentes reservatórios dentro dos ecossistemas. (MIRANDA ET AL., 2002; BIANCHI, 2006).

As entradas de carbono no sistema estuarino podem ser alterados através de mudanças no balanço hídrico (precipitação e evapotranspiração) e estoque de carbono e fluxos nas bacias hidrográficas. As alterações hidrológicas incluem os efeitos das alterações climáticas na quantidade e frequência dos eventos pluviométricos e na regulação da temperatura da evapotranspiração. As práticas de manejo da terra, como irrigação e depuração da vegetação que alteram as taxas de evapotranspiração, também podem ser importantes. Insumos de ácido sulfúrico, as práticas agrícolas, a remoção de zonas húmidas e a construção de reservatórios podem alterar os estoques de carbono (resposta biogeoquímica) e fluir através de variados mecanismos ao nível da rede de drenagem. O fluxo de carbono é igual à concentração de carbono (a resposta hidrológica e biogeoquímica) multiplicada pela descarga (precipitação menos evapotranspiração). Os estuários contêm uma mistura de fontes de carbono orgânico e inorgânico derivadas de materiais terrestres transportados por água do rio (em que a salinidade é zero), fontes marinhas transportadas pela água do mar (com uma salinidade superior ou igual a 30) e exclusivamente materiais estuarinos. O carbono orgânico é perdido devido a floculação induzida por salinidade, sedimentação, respiração microbiana e fotooxidação. Os estuários podem modular a exportação de carbono para a prateleira, dependendo se o estuário é uma fonte líquida de carbono ou um sumidouro de carbono. Esses processos são condicionantes para os processos de transporte, deposição, modificação e características do material introduzido, retido e exportado pelo estuário (MIDDELBURG e HERMAN, 2007; SIGMA et al., 2017).

A matéria orgânica nos ambientes estuarinos, em geral, é derivada de uma multiplicidade de fontes alóctones (aquela produzida fora do ecossistema), trazidas pelo escoamento superficial, rios, floresta de mangue e oceano aberto. Somado a isso, existem as fontes autóctone, ou seja, a matéria orgânica produzida dentro do próprio sistema, por meio da produção primária (REZENDE et al., 1990; GOÑI et al., 2003). O caráter geoquímico desses materiais quando alcançam o oceano adjacente é significativamente diferente do original, pois os estuários são, ao mesmo tempo, um "filtro e um reator" biogeoquímico, transformando matéria orgânica e inorgânica derivadas de captação, e regulando a liberação de carbono para plataforma continental (BAUER et al., 2013; LIU et al., 2015).

Os estuários processam quantidades significativas de MO terrestre e marinha que desempenham um fator de controle na determinação dos fluxos de carbono orgânico dissolvido e particulado (COD e COP, respectivamente) para o oceano costeiro, bem como fluxos de CO₂ para a atmosfera. No entanto, a quantidade de MO produzida, consumida e transformada nessas regiões permanece entre as maiores incógnitas da oceanografia costeira, e modelos e orçamentos para o oceano costeiro requerem uma compreensão mais rigorosa da dinâmica da MO (BAUER et al., 2013, CANUEL et al., 2016).

De uma maneira histórica e global, os estuários vêm sofrendo grandes pressões através do desenvolvimento urbano, agrícola, industrial, turístico e recreacional. O reflexo disso é a diminuição dos manguezais. De acordo com Giri et al. (2011) nas últimas três décadas, as perdas florestais por fatores antropogênicos aumentaram significativamente e a área restante da floresta de manguezais no mundo é menos do que se pensava anteriormente, estimaram que é 12,3% menor do que a estimativa mais recente da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO). O seu rápido desaparecimento e degradação causará consequências negativas no balanço de carbono podendo influenciar a composição atmosférica e o clima. Pelo fato de essas regiões atuarem como fontes e sumidouros para o carbono e a compreensão aprimorada do ciclo do carbono nessas zonas é importante para compreender e prever o papel do oceano costeiro na absorção de CO₂ antropogênico da atmosfera, também, devido os processos físicos e biológicos interagem com atividades antropogênicas para controlar a distribuição de água e sedimentos bem como as taxas de processos biogeoquímicos (HEDGES et al., 1997).

Os manguezais se desenvolvem em áreas úmidas ao longo de deltas de rios, lagoas, complexos estuarinos e baías nas regiões tropicais e subtropicais. No entanto, cobrem menos de um por cento dos continentes, mas são extremamente importantes para o fluxo global do carbono, devido as processos e suas funções já citadas anteriormente. Estimativas recentes estabeleceram que aproximadamente dez por cento da matéria orgânica que chegam aos oceanos são provenientes dos manguezais (ALOMGI, 2009; DITTMAR et al., 2006).

A influência dos processos hidrológicos, características físicas e químicas fazem com que os estuários tenham uma zona fótica estreita, elevada turbidez, intensa floculação, formação de agregados biológicos, adsorção/desorção e ressuspensão do sedimento, atuando como um filtro geoquímico (KJERFVE, 1999; DITTMAR e LARA,

2001; CANUEL e HARDISON, 2016). Essas condições hidroquímicas e hidrodinâmicas desempenhar um papel importante nos processos geoquímicos e biológicos. No meio aquático as partículas transportadas em suspensão constituem o sedimento suspenso ou o material particulado em suspensão (MPS). A dinâmica desse material, caracterizado como uma mistura heterogênea de partículas orgânicas e inorgânicas é de extrema importância, principalmente em estuários de macromaré devido a sua intensa hidrodinâmica, pois o MPS é umas das principais formas em que várias substâncias incluindo nutrientes, poluentes orgânicos e inorgânicos são transferidos do continente para o oceano, passando pelos estuários (BARROS et al., 2010; BRISTOW et al., 2013; SIGNA et al., 2017).

A distribuição da matéria orgânica particulada na água é controlada por múltiplos fatores incluindo a composição do material e sua origem, dinâmica marinha, salinidade da água e atividade biológica, tendo sua concentração máxima ocorrendo geralmente na zona de máxima turbidez. Nos estuários grande parte do material em suspensão sedimenta-se logo na foz do rio devido a inversão do fluxo gravitacional e força iônica e sensível diminuição na velocidade do fluxo, enquanto a fase dissolvida é exportada em maior quantidade para o oceano dependendo da remineralização e processos de adsorção (LIU et al., 2015; MOYER et al., 2015).

Podemos compreender os processos que ocorrem na zona costeira, estudando também a fração dissolvida. Ao contrário das partículas em suspensão e dos detritos grosseiros, o COD pode ser distribuído em distâncias significativas, afetando o oceano em grande escala. Aproximadamente um quarto da troca total de matéria orgânica dos rios para os oceanos ocorre na forma dissolvida (DITTMAR *et al.*, 2001). A matéria orgânica dissolvida (MOD) é uma mistura complexa de moléculas orgânicas que varia muito em peso molecular e funcionalidade. A quantidade e a qualidade da MOD nas águas costeiras são controladas pela sazonalidade no carregamento feito pelos rios, influenciado pela pluviosidade, e produtividade primária, renovação biótica e abiótica e remineralização, e a extensão da mistura (CANUEL e HARDISON, 2016). Os estuários também podem modificar a carga de MOD quanto para MOP através de processos de remoção e produção. A quantificação desses processos pode ser complicada devido aos tempos de residência na água e às interações complexas entre fontes de matéria orgânica e sumidouros. Assim como o MPS o material dissolvido pode ser alterado ao longo do gradiente estuarino por vários processos biológicos, físicos e químicos, tais como:

excreção bacteriana, absorção autotrófica, floculação, fotodegradação, troca de água subterrânea entre outros (TREMBLAY et al., 2007; MAHER e EYRE, 2011).

Neste contexto, o fracionamento das fases particulada e dissolvida na área estudada nos mostrará o comportamento biogeoquímico de cada fração ao longo de um gradiente estuarino, dominado por macro maré. Estuários de macro maré podem em algum momento ter mudanças nas regiões onde ocorrem os processos biogeoquímico devido a maior penetração da intrusão marinha, principalmente, em épocas de baixa vazão do rio.

1.2. MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica (MO) dentro dos sistemas aquáticos pode ser proveniente de duas possíveis fontes: alóctones e autóctones. Nos estuários a MO é basicamente composta pelo escoamento das águas e lavagem dos solos, plâncton marinho, micro-organismos bentônicos, vegetação aquática emergente e submersa produzidas no próprio ambiente (CANUEL, 2001; CARREIRA et al., 2002; LEBRETON et al., 2016). A matéria orgânica pode ter diferentes formas e tamanhos, classificadas em fração particulada e fração dissolvida, e ser constituída por inúmeros compostos químicos, que consiste basicamente de detritos vegetais e animais, formados por proteínas, carboidratos, lipídios, lignina, por um material refratário constituído por ácidos húmicos e fúlvicos (ABRANTES et al., 2014; HERMES e SIKES, 2016).

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é a principal forma de MO em todos os ecossistemas aquáticos, sendo produzida, transportado e transformado por processos biogeoquímicos. Fornece substrato energético para comunidades microbianas, controla a disponibilidade de nutrientes e metais traço para plantas e micro-organismos através de transformações complexas e modifica as propriedades ópticas dos corpos d'água. Já matéria orgânica particulada (MOP) é retida nos sedimentos, sofrendo uma ação rápida da gravidade devido ao seu tamanho e formação de agregados químicos. Cabe salientar que, ambas as frações de matéria orgânica acabam passando pelos processos de degradação microbiológica, fotólise, hidrólise, adsorção, floculação, precipitação e sedimentação em algum estágio de sua passagem ou permanência nos estuários (MCTIERNAN et al., 2001; HERTKON et al., 2002). Desta forma, acaba sendo um desafio determinar a qualidade da matéria orgânica devido à grande diversidade de fontes e sumidouros, diferentes propriedades e alta hidrodinâmica.

De modo a traçar de forma mais precisa a origem da matéria orgânica, normalmente são conciliados o uso da composição isotópica, da composição elementar e de biomarcadores, uma vez que em ecossistemas complexos a multiplicidade de fontes não permite que um só traçador determine com segurança a origem do material presente em uma determinada fração. Além de possuírem grande importância no processo de identificação de fontes, estas ferramentas biogeoquímicas possibilitam também a geração de informações sobre o estado de alteração da matéria orgânica (FRY, 1981; BOUILLON et al., 2008; SOUZA et al., 2017)

1.3. ISÓTOPOS

A utilização de isótopos estáveis, são assim definidos pois ocorrem de forma comum na natureza e não se deterioram em outros elementos, porque as suas combinações particulares de prótons e nêutrons são estáveis, como traçadores naturais da origem da matéria orgânica é útil para avaliar assinaturas de fontes e estados de alteração. Este método é adequado, principalmente, pelo fato de estas assinaturas serem preservadas relativamente bem (ou modificadas dentro de limites aceitáveis) durante a mineralização, transporte e deposição (KRISTENSEN et al., 2008; BOUILLON et al., 2011). A razão entre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, razão do isótopo mais pesado (raro) para o mais leve (abundante), pode ser aplicada com sucesso nos estudos da dinâmica de material orgânico em diversas áreas (rios, estuários, manguezais, zona costeira, plataforma continental) sendo prevista sua utilização no estudo da ciclagem de elementos, indicando qualitativamente as fontes envolvidas, preferencialmente, ligados à matéria orgânica (LACERDA et al., 1986; CARREIRA et al., 2016).

Os isótopos estáveis oferecem inúmeras possibilidades de monitorar a origem e transformações no ambiente aquático, tais como uso da terra, processos geoquímicos, acumulação e absorção na cadeia trófica. Junto a composição isotópica usasse a elementar, pois juntas são ferramentas necessárias para compreender o ciclo da matéria orgânica e detectar as possíveis causas das mudanças ambientais (PETERSON et al., 1985; FRY, 1981; REZENDE et al., 1990; LIU et al., 2015). A composição elementar é útil para avaliar assinaturas de fontes e estados de alteração de matéria orgânica. Este método é adequado para análises de fontes porque existem distintos padrões de abundância de elementos biogênicos em diferentes tipos de organismos (Hedges, 1990). As relações existentes entre os diferentes constituintes envolvidos na composição

elementar da matéria orgânica, como por exemplo, a relação (C/N)_a podem indicar qualitativamente as fontes envolvidas (Rezende, 1993)

A utilização dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio na diferenciação entre fontes de matéria orgânica é baseada na ampla variabilidade das fontes a partir das razões isotópicas entre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (BRINTOW, 2013). No estuário devido a mistura de água doce proveniente do continente com a água salgada, os produtos deste ambiente podem ser espacialmente e/ou temporariamente variáveis em valores de $\delta^{13}\text{C}$, pois é o isótopo mais abundante (CLOERN et al., 2002; SOUZA et al., 2017), consequentemente existe uma sobreposição das assinaturas isotópicas da matéria orgânica influenciada pela mistura das fontes e pelas modificações em que a MO sofre no ambiente estuarino. Com o uso da composição isotópica é possível identificar o tipo de fonte como, por exemplo, de plantas do tipo C3 ou C4, fitoplâncton marinho. E frequentemente a composição isotópica é auxiliada pela razão atômica entre carbono e nitrogênio (C/N)_a para fornecer informações adicionais sobre a fonte e o estado em que se encontra a matéria orgânica, pois indica qualitativamente as fontes envolvidas (BRISTOW et al., 2013; BOUILLON et al., 2008).

A origem da fração orgânica na coluna de água é altamente variável e pode incluir uma mistura de plâncton marinho ou de água doce, plantas terrestres C3 ou C4, manguezal. A composição de isótopos estáveis de carbono tem sido útil em estudos de estuários devido ao fato de material derivado terrestre, proveniente dos mangues ou bacia de drenagem, possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -30 e -24 ‰, enquanto o material de origem marinha é mais pesado, com valores entre -22 e -18 ‰ (MEYERS, 1994, CARREIRA et al., 2002; MARTINELLI et al., 2009). A composição isotópica do nitrogênio estável nas plantas não segue um padrão tão bem definido quanto à do carbono. O $\delta^{15}\text{N}$ das plantas depende em grande parte do $\delta\text{-N}$ da fonte de nitrogênio (N_2 atmosférico ou inorgânico). O $\delta^{15}\text{N}$ apresenta ampla variação, devido a mudanças nos valores do $\delta^{15}\text{N}$ da fonte de nitrogênio, causada pelo fracionamento dos isótopos durante os processos de fixação de N_2 , desnitrificação, nitrificação e assimilação do nitrato (MARTINELLI et al., 2009; MAYA et al., 2011)

Devido às sobreposições encontradas nos ecossistemas costeiros a razão atômica (C/N)_a pode ser utilizada como indicador potencial para elucidar a matéria orgânica marinha e terrestre. A razão entre 6 e 10 caracteriza a matéria orgânica de origem marinha, razão C/N maior que 20 pode indicar que compostos terrestres são principais fontes de

MO para o sistema (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997; BIANCHI, 2006). Em alguns casos a mineralização, a oxidação e as frações significativas das taxas de impacto de nitrogênio inorgânico na relação C/N limitam sua utilidade como indicadores de origem (ANDREWS et al., 1998; KUWAE et al., 2006)

Compostos orgânicos possuem assinaturas estruturais e isotópicas que podem fornecer evidências de suas origens e processos diagenéticos recentes ao se aplicarem as metodologias adequadas (REZENDE et al., 1990). A MO derivada de plantas vasculares terrestres ou de ambientes lamosos são tipicamente esgotadas em compostos biogeoquímicos contendo nitrogênio e possuir alto teor de compostos primários como proteínas e estruturais como celulose e ligninas, enquanto MO derivadas de fitoplâncton e bacterioplâncton são caracterizadas pelas elevadas concentrações de nitrogênio (BIANCHI, 2006).

A relação entre as assinaturas de isótopos estáveis de manguezais e fatores ambientais é bastante complexa (BOUILLON, 2008). Mesmo assim, a composição elementar e isotópica torna-se uma importante ferramenta para indicar possíveis fontes da matéria orgânica nos sistemas costeiros.

2 JUSTIFICATIVA

O conhecimento sobre o fluxo de materiais na interface continente-oceano, em estuários de macro maré, como é o da região costeira do Maranhão é pouco abordado apesar da sua vasta área de manguezais e quantidades expressivas de rios. Uma ampla gama de trabalhos mostra que grandes quantidades de matéria orgânica são transportadas dos rios para plataforma continental e os oceanos por meio dos estuários e/ou baías. Além disso, as florestas de mangue desempenham um papel importante no equilíbrio do carbono dos ecossistemas costeiros, sendo que uma parcela do carbono terrestre que entra nos oceanos é proveniente do manguezal. Assim, estudar como a matéria orgânica se comporta na zona costeira do Maranhão nos ajudará a compreender como ocorre o ciclo do carbono e quão significativo este elemento é para o ambiente local e como ele é exportado para o oceano.

3 OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Estudar a distribuição espacial e a composição elementar e isotópica da matéria orgânica nas frações particulada e dissolvida transportadas pelo complexo estuarino localizado na Baía de São Marcos.

4.2. Objetivos Específicos

Através da composição elementar e isotópica estabelecer uma estimativa quantitativa das exportações da matéria orgânica do continente para o oceano;

Determinar se a Baía de São Marcos é importadora ou exportadora de MO;

Avaliar quais as fontes principais para a MOP e MOD;

Caracterizar a matéria orgânica em relação à sua fonte e às mudanças ocorridas no ambiente;

Caracterização dos parâmetros físico-químicos: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (mg L^{-1}), condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) das massas de água (superfície e fundo);

4 ÁREA DE ESTUDO

5.5.1. Localização

O Complexo Estuarino da baía de São Marcos é uma vasta zona estuarina, localizado do estado do Maranhão (Figura 1), com orientação principal NE-SW, amplamente aberta sobre a plataforma continental. Apresenta largura de 50 km na porção norte, 15 km na região central entre Alcântara e a Ponta de São Marcos, 25 km na altura da Ilha dos Caranguejos e 4 km na foz do rio Mearim (EL-ROBRINI et al., 2006).

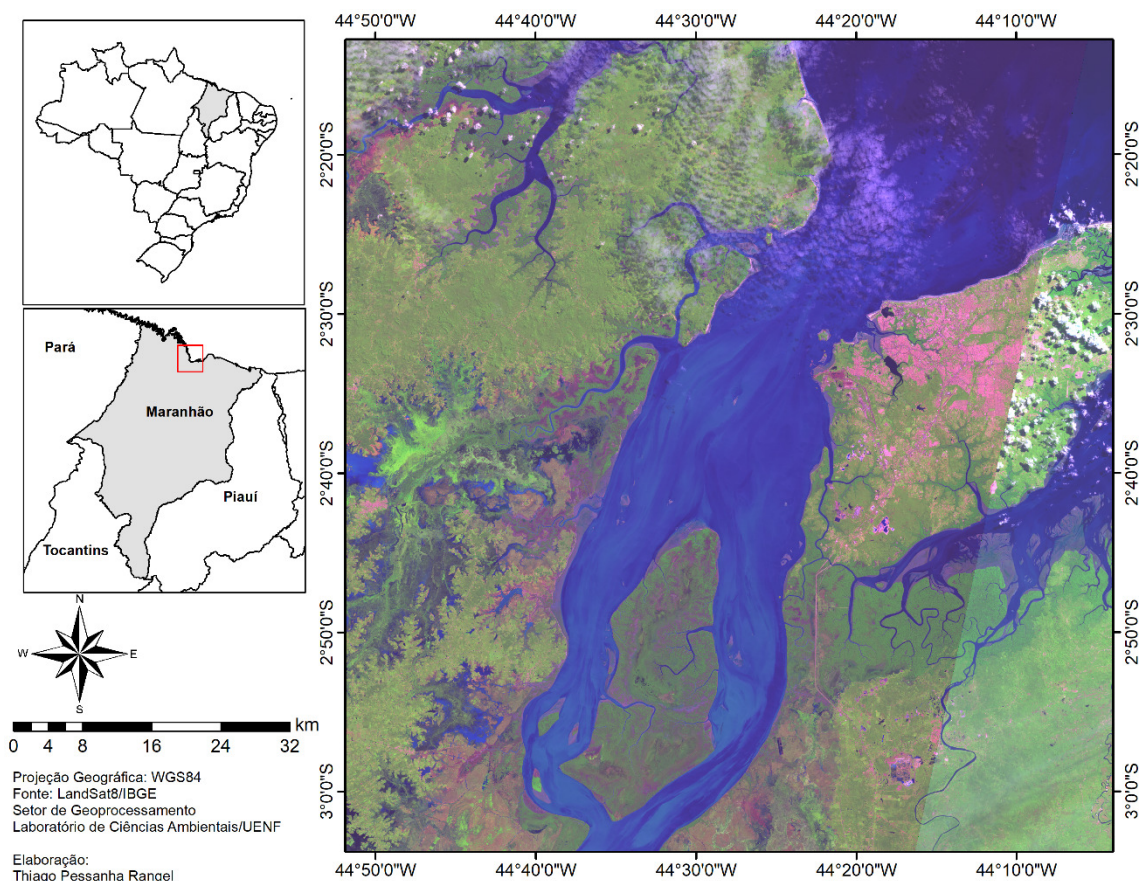


Figura 1. Mapa da localização da área de estudo.

5.5.2. Economia local

Abriga importantes terminais portuários do Estado, que integram o segundo maior complexo portuário em movimentação de carga do país, tais como: Terminal Portuário da Alumar, localizado na confluência do Estreito dos Coqueiros com o Rio dos Cachorros, recebendo anualmente cerca de 300 navios graneleiros; Terminal da Ponta da Madeira, conhecido popularmente como Porto da Vale, este terminal tem capacidade para acomodar cinco navios, usados principalmente para movimentar minério de ferro, manganês, concentrado de cobre e ferro-gusa, além de grãos de soja; Porto do Itaqui, pertence ao Governo do Estado do Maranhão e tendo como principal atividade a exportação de grãos e transportes de cargas de container (Alumar, 2014; Porto do Itaqui, 2014; Vale, 2014).

5.5.3. Aspectos Geológicos

Apresenta dois tipos contrastantes de costa; a nordeste, a costa é sub-retilínea, com formação de dunas e praias arenosas (norte da ilha de São Luís); a noroeste ao contrário, a costa é recortada por “falsas rias”. A orla oeste é formada por planície de

maré, onde encontrasse, principalmente, manguezais, planícies de maré lamosa (ou coroas de lama) e canais estuarinos. Outra característica importante é a baía de São Marcos ser um estuário ativo, com um canal central bem desenvolvido e dominado por correntes de vazante, com bancos arenosos em série, desde a foz da baía, até dezenas de quilômetros para o interior. A granulometria predominante é de areia muito fina, com contribuições de areia média e fina. Nas áreas rasas junto à costa ou em áreas de sombra de barreiras naturais ou instalações portuárias e ainda bancos, se tem sedimentos finos (lama) de maneira mais proeminente (TEIXEIRA & SOUZA FILHO, 2009; SANTOS, 2009; BANDEIRA, 2013).

5.5.4. Climatologia

No estado do Maranhão o clima é influenciado por dois principais sistemas de circulação, geradores de tempos instáveis: a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) e as “linhas” de Instabilidade Tropical (IT) isso acaba influenciando na sazonalidade de chuvas (LUZ et al., 2005). No Maranhão os índices de precipitação pluviométrica são elevados, ainda mais quando comparado ao contexto nordestino. Os valores variam de 1000 mm a 2000 mm distribuídos principalmente nos meses de janeiro a junho, meses da estação chuvosa, março, abril e maio, encontram-se as frequências mais altas. Já nos meses de julho a dezembro os níveis de precipitação diminuem, as menores médias pluviométricas mensais ocorrem em setembro, outubro e novembro, caracterizando como período de estiagem (ARAÚJO, 2017; TEIXEIRA & SOUZA FILHO, 2009). Podemos observar essa variação através da figura 2.

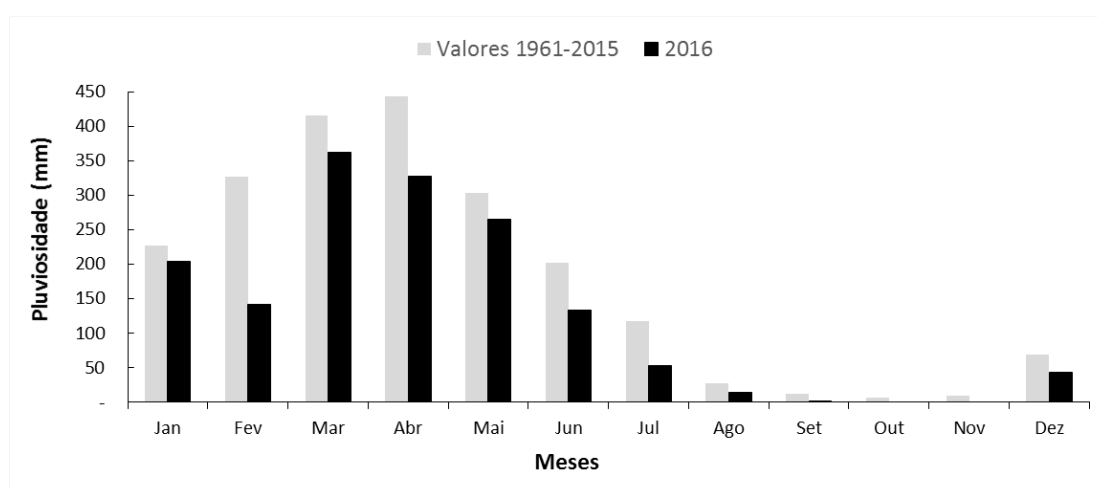


Figura 2. Média histórica da pluviosidade (mm) entre os anos de 1961-2015 e a média dos meses no ano de 2016.

5.5.5. Parâmetros Oceanográficos

A costa do estado do Maranhão é classificada como sendo do tipo macromaré, sob a ação constante dos ventos alísios. Com marés do tipo semidiurnas, com preamares que chegam até 7,2 m de altura nas grandes sizígias, com média de 6,6 m, correntes fortes de maré, chegando a $2,5 \text{ m s}^{-1}$ e alturas das ondas ficam em torno de 0,6 a 1,4 m. Onde deságuam os rios, genuinamente maranhenses, Mearim, Grajaú e Pindaré (EL-ROBRINI *et al.*, 2006).

5 METODOLOGIA

5.1. MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. Amostragem

As amostragens na Baía de São Marcos foram durante a estação de seca, agosto de 2016, na maré de quadratura. As coletas de água realizadas com o auxílio da garrafa de Niskin com volume aproximado de 3 litros, sendo divididas em água superficial (0,5m abaixo da linha d'água), meio (quando a profundidade local na hora da amostragem ultrapassou 20m) e fundo (0,5m acima do substrato de fundo). Sendo armazenadas em garrafas previamente descontaminadas, totalizando 14 estações de coleta distribuídos em 3 transectos longitudinais e profundidade local variou em cada ponto amostral, medidas com a ajuda do CTD (Figura 3 e tabela 1). Permanecendo armazenadas em gelo durante todo o período de coleta, para conservação de suas propriedades. Em uma área mais abrigada (Figura 3) foram realizadas coletas de fitoplâncton, folha de mangue e sedimento, esses dados pertencem ao estudo de Jefferson Serejo, gentilmente cedidos para esse trabalho.

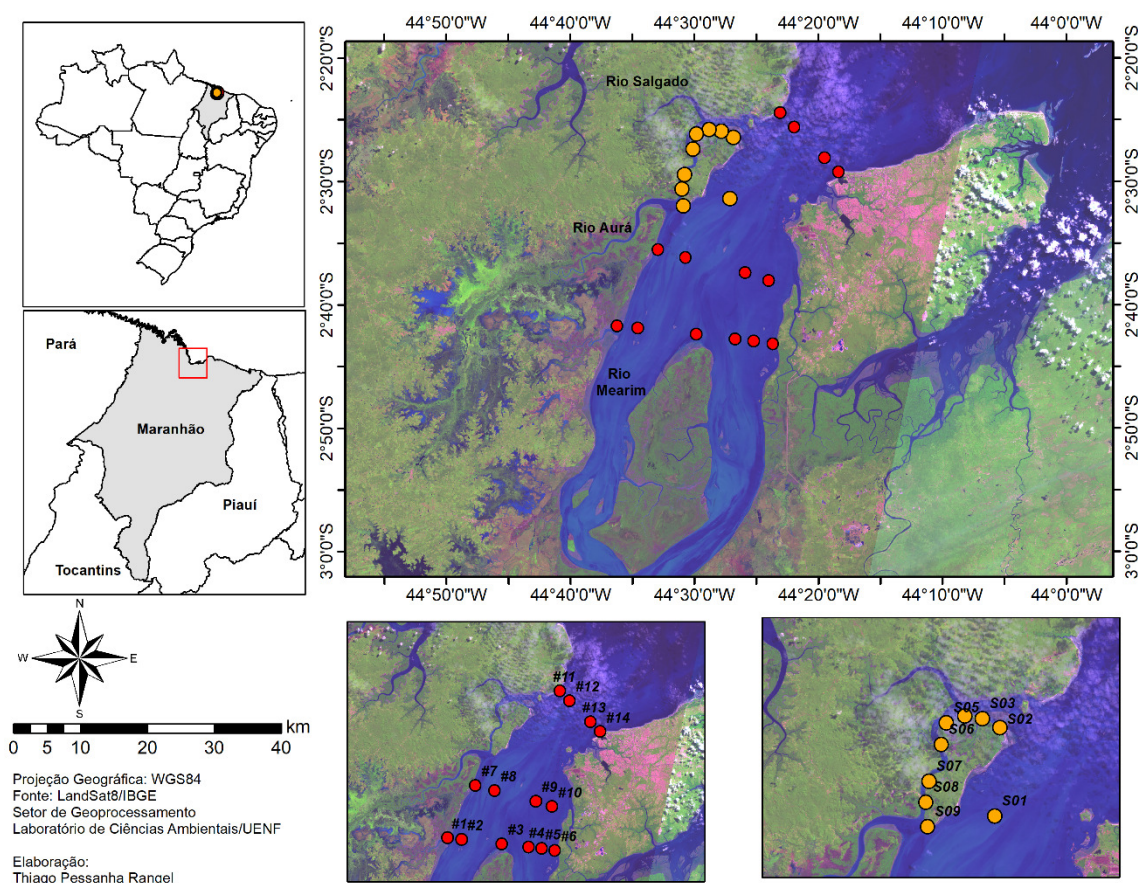


Figura 3. Localização dos pontos amostrais.

Tabela 1. Latitudes e longitudes das estações amostradas e suas respectivas profundidades.

Transecto	Ponto amostral	Latitude	Longitude	Profundidade local (m)
Transecto 1	1	S 2°41.695'	W 44°36.234'	4
	2	S 2°34.587'	W 44°34.587'	3
	3	S 2°42.390'	W 44°29.872'	3
	4	S 2°42.760'	W 44°26.7400	7
	5	S 2°42.949'	W 44°25.223'	12
	6	S 2°43.161'	W 44°23.677'	11
Transect 2	7	S 2°35.520'	W 44°32.946'	9
	8	S 2°36.150'	W 44°30.726'	15
	9	S 2°37.392	W 44°25.902'	14
	10	S 2°38.016'	W 44°24.000'	6
Transecto 3	11	S 2°24.432'	W 44°23.094'	8
	12	S 2°25.596'	W 44°21.948'	24
	13	S 2°28.068'	W 44°19.500'	16
	14	S 2°29.220'	W 44°18.366'	7

Para a concentração do carbono orgânico dissolvido as amostras foram filtradas, em bomba a vácuo, em triplicata em alíquotas de 40ml, armazenadas em frascos de vidro

âmbar (previamente lavados com solução sulfocrômica e enxaguados com água ultrapura) contendo 5% (v/v) de H_3PO_4 10%, sendo armazenadas a 4°C em geladeira até análise. Enquanto, para o isolamento da matéria orgânica dissolvida (MOD) o volume foi de aproximadamente 3 litros para cada amostra. As filtrações foram realizadas com filtros GF/F com porosidade nominal de 0,7 μm .

5.2.2. Dados físicos e químicos

Os parâmetros temperatura, salinidade, condutividade e pH foram obtidos *in situ* com o auxílio de uma sonda multiparâmetro HANNA-HI98194/10. Os dados de profundidade foram obtidos com a utilização de um CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*) modelo EXO2, fabricado pela YSI.

5.2.3. Material Particulado em Suspensão (MPS)

As amostras de água de cada profundidade e ponto amostral foram filtradas em triplicatas de filtros GF/F (0,7 μm) até a saturação. O MPS presente nas águas da Baía de São Marcos foi determinado por medida gravimétrica, segundo as metodologias descritas em STRICKLAND & PARSOS (1972).

5.2.4. Isolamento do carbono dissolvido

Após a filtração, em laboratório (LABCICLOS) as amostras foram acidificadas com HCl (32%, p.a) até atingir pH2 e em seguida a MOD foi isolada das amostras de água pela técnica de extração de fase sólida (Dittmar, 2008). As amostras filtradas, volume aproximado de 3L, foram passadas por gravidade nos cartuchos de extração de fase sólida (5g PPL, Agilent) ativados com 40mL de metanol (grau HPLC). Após, foram dessalinizados usando 80mL de solução, água ultrapura a (pH2), 0,01 mol.L⁻¹, secos em fluxo de N₂ e efluídos com 40mL de metanol (grau de pureza HPLC), os volumes extraídos foram armazenados em frascos de vidro previamente pesados e descontaminados. A eficiência da extração do COD foi determinada para cada amostra após evaporação de uma alíquota de 200 μL do extrato obtidos das colunas utilizadas. Em seguida a matéria orgânica (MO) foi redissolvida em 20mL de água ultrapura (pH2), e a determinação das concentrações de COD foram obtidas por meio desta solução. Em seguida a MO foi dissolvida em água ultrapura a pH 2, e a determinação das concentrações de COD nesta solução. A razão entre as concentrações de COD extraído e

total é considerada a eficiência de extração. Em média, entre todas as amostras ($n = 14$), 100% de DOC foi recuperado pela Baía de São Marcos.

5.2.5. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As amostras foram acidificadas com HCl 2N, posteriormente purgadas com ar sintético ultra-puro 5.0, durante 5 minutos para retirada da fração inorgânica do carbono (convertida a CO_2 pela acidificação), e então injetada no equipamento. As concentrações de COD foram medidas, usando as triplicatas das amostras com coeficiente de variação menor que 5%, determinado pela oxidação catalítica de alta temperatura (680°C) com detector dispersivo de infravermelho, no equipamento Shimadzu TOC-500. Os valores do COD foram expressos em mg L^{-1} .

5.2.6. Composição elementar e isotópica

A determinação da composição elementar e isotópica da MOD foi realizada com a retirada de 1000 a 2500 μL dos extratos de metanol (40mL) com a matéria orgânica dissolvida das amostras, que foi previamente estocado em recipiente de vidro calcinado e evaporado até a secura sob fluxo de N_2 . Após o que, as amostras foram secas e redissolvidas em 75 μL de metanol e transferida para uma cápsula apropriada para líquido (recipiente de estanho), previamente pesada. Esse procedimento de diluição e transferência foi repetido por duas vezes. A cápsula foi colocada em estufa a 60°C por 24 horas, para total evaporação do metanol. Posterior à secura o recipiente de estanho foi repesado. Para as análises MOP os filtros foram postos em atmosfera ácida, utilizando HCl concentrado, durante 24h e em seguida transferidos para forno mufla por 4h a 110°C , para total secura. Após esfriarem foi feita a retirada de metade ou utilização total do filtro (com amostras) e esses foram envoltos em folhas de estanho para as determinações analíticas. A composição elementar (C e N) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram determinadas através do equipamento Flash 2000 (Organic Elemental Analyzer – Thermo Scientific) acoplado a interface Conflo IV com um espectrômetro de massas Delta V Advantage (Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS - Thermo Scientific). O sistema é composto por um forno duplo contendo uma coluna de oxidação a 1020°C e uma coluna de redução a 650°C . Os gases resultantes são quimicamente secos e após separação cromatográfica injetados no espectrômetro de massas para determinação das razões isotópicas. A razão isotópica foi obtida como descrito abaixo:

$$\delta^{\text{NE}} \text{‰} = [(\text{Ramostras}/\text{Rpadrão}) - 1] \times 1000,$$

onde N é o isótopo mais pesado do elemento E (carbono ou nitrogênio) e R é a razão do isótopo mais pesado sobre o mais leve ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) desses elementos.

6 RESULTADOS

6.1. Características climáticas nos dias e mês das coletas

No período da realização do embarque para aquisição de dados e coleta das amostras não foi possível constatar a sazonalidade climática da região, por conta do curto período amostral, no entanto as características típicas do regime de macromaré (figura 5) influenciada por marés semidiurnas foram bem evidentes devido às variações nos níveis do mar. Os perfis de corrente com o auxílio do ADCP (*Acoustic Doppler Current Profiler*) 500 kHz, fabricado pela Sontek, acoplado a uma prancha presa à embarcação não pode ser usado para aquisição de dados em tempo real.

Foi possível relatar a influência dos rios sob o complexo estuarino da Baía de São Marcos com base nos resultados de condutividade, posto que foi possível observar um gradiente horizontal continente-oceano (figura 6). Devido à escassez de dados recentes sobre as vazões dos rios maranhenses não foi possível acrescentá-los e assim mostrar quanto de água fluvial entrou no sistema estuarino durante o período amostral.

Sabe-se que no mês de agosto as chuvas diminuem devido ao início da estiagem, e durante o período de coleta de dados, no mês de agosto de 2016, não foi diferente (figura 4). Pois, o volume total da precipitação pluviométrica registrado pelo INMET, para o período em questão, foi de 13,4mm, não havendo nenhum evento nos dias de embarque. Apesar da escassez de chuva nos dias de embarque a velocidade do vento foi relativamente alta, sendo percebida durante o período de coleta (figura 4).

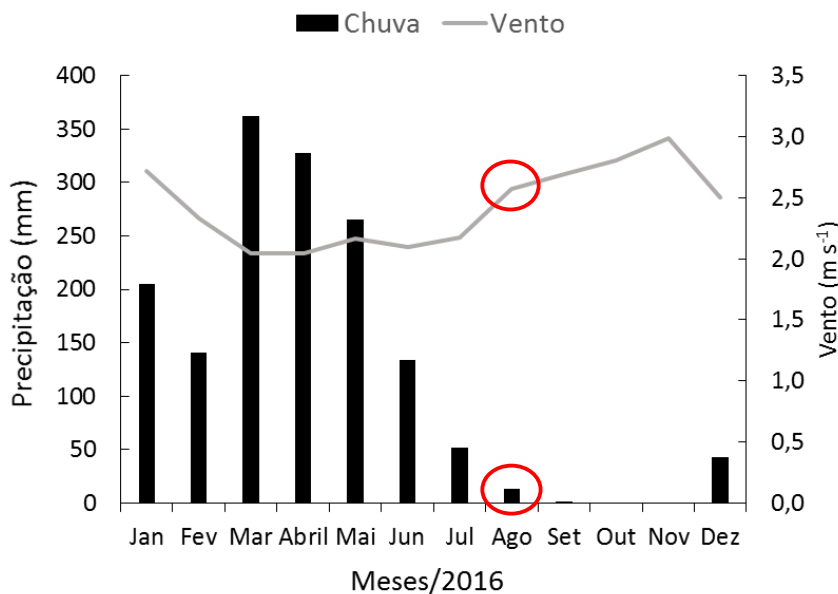


Figura 4. Precipitação e velocidade do vento em todos os meses do ano de 2016, em destaque circulado em vermelho está o mês de agosto, período amostral.

Nos dias de amostragem as amplitudes de maré foram similares para todos os transectos, mas as coletas foram realizadas em diferentes momentos. O transecto 3, o mais próximo ao mar, foi realizado praticamente na maré baixa. O transecto 2 ocorreu na baixamar e no início da enchente com 2 m de amplitude. No transecto 1 a amostragem foi realizada durante todo o período de enchente, com a primeira amostragem na baixamar, menos de 1m, e a última realizada quase no ápice da preamar, como uma altura de maré de 5m (Figura 5).

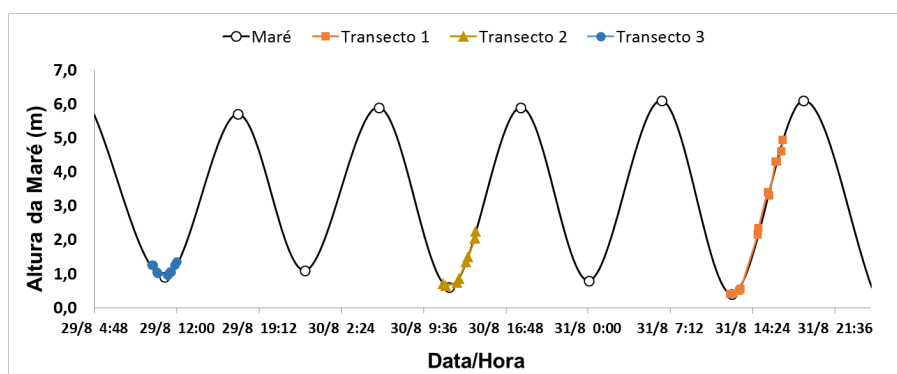


Figura 5. Relação altura da maré e momento da coleta nos três transectos e nos 14 pontos.

6.2. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos mensurados na coluna de água superficial da Baía de São Marcos apresentaram os seguintes intervalos: Condutividade (20.270 a 52.650 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$); temperatura (28,05 a 29,30°C); pH (7,21 a 7,88) e oxigênio dissolvido

(3,30 a 6,26 mg L⁻¹) (Tabela 2). A homogeneidade observada nos valores de condutividade pode ser atribuída à localização dos pontos, pois observamos estratificação apenas nas estações 7, 8 e 9 do transecto 2 e podendo ser atribuído aos pequenos rios que deságuam na área adjacente (Figura 6).

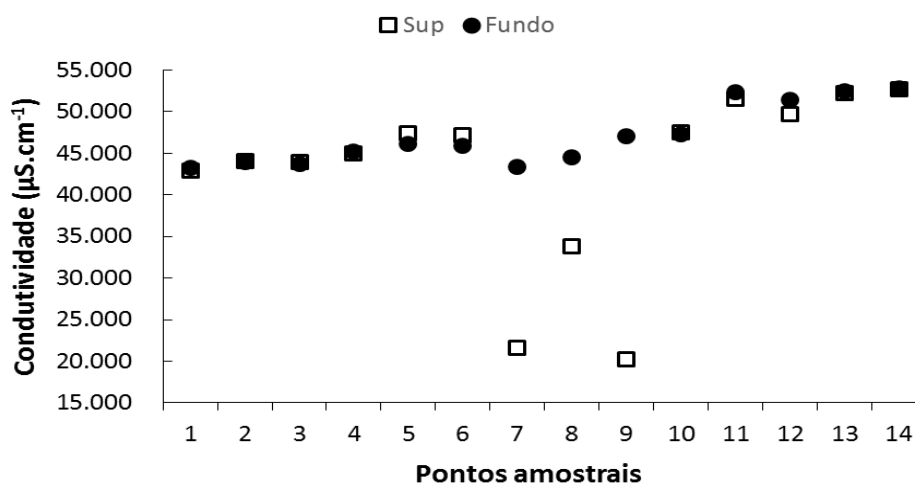


Figura 6. Condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) nas profundidades superfície e fundo dos pontos amostrais

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos na superfície da coluna d'água da baía de São Marcos.

Área coluna d'água	Regiões	Pontos amostrais	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	Condutividade ($\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$)	pH	Oxigenio Dissolvido (mg L ⁻¹)
Superfície	Transecto 1	1	0,5	29,04	42.940	7,63	3,30
		2	0,5	29,30	43.980	7,77	4,22
		3	0,5	29,08	43.940	7,87	3,74
		4	0,5	28,93	44.930	7,71	4,45
		5	0,5	28,91	47.360	7,78	4,39
		6	0,5	28,58	47.100	7,88	4,31
	Transecto 2	7	0,5	28,08	21.640	7,88	4,27
		8	0,5	28,63	33.830	7,21	6,10
		9	0,5	28,58	20.270	7,68	6,26
		10	0,5	28,88	47.540	7,67	5,60
	Transecto 3	11	0,5	28,88	51.500	-	4,93
		12	0,5	28,34	49.700	-	4,90
		13	0,5	28,70	52.200	-	4,80
		14	0,5	28,05	52.650	-	4,64

Nas amostras de fundo da coluna d'água os parâmetros físico-químicos, apresentaram os seguintes intervalos: Condutividade (43.200 a 52.800 $\mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$); temperatura (28,10 a 30,64°C); pH (7,26 a 7,85) e oxigênio dissolvido (2,95 a 5,53 mg L⁻¹) (Tabela 3).

A temperatura não mostrou um padrão claro, podemos observar valores próximos no perfil vertical e uma ligeira diminuição com a proximidade do mar (Figura 7). No entanto, a temperatura da água se mostra elevada, acima de 26°C, resultado da influência da água tropical e da época do ano, período de estiagem onde há uma maior incidência do solar.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos da coluna d'água, fundo, da Baía de São Marcos.

Área coluna d'água	Regiões	Pontos amostrais	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Oxigenio Dissolvido (mg L^{-1})
Fundo	Transecto 1	1	3	29,00	43.200	7,26	3,31
		2	2	30,64	43.890	7,85	3,89
		3	2	28,87	43.730	7,63	4,17
		4	6	29,11	45210	7,71	4,02
		5	11	28,94	46.070	7,77	3,80
		6	10	28,73	45.900	7,80	3,17
	Transecto 2	7	8	28,67	43.330	7,61	2,95
		8	14	28,86	44.440	7,77	4,79
		9	13	28,40	46.970	7,74	5,53
		10	5	28,58	47.310	7,72	5,20
	Transecto 3	11	8	28,47	52.300	-	5,22
		12	23	28,31	51.400	-	4,78
		13	15	28,30	52.400	-	4,87
		14	6	28,10	52.800	-	5,34

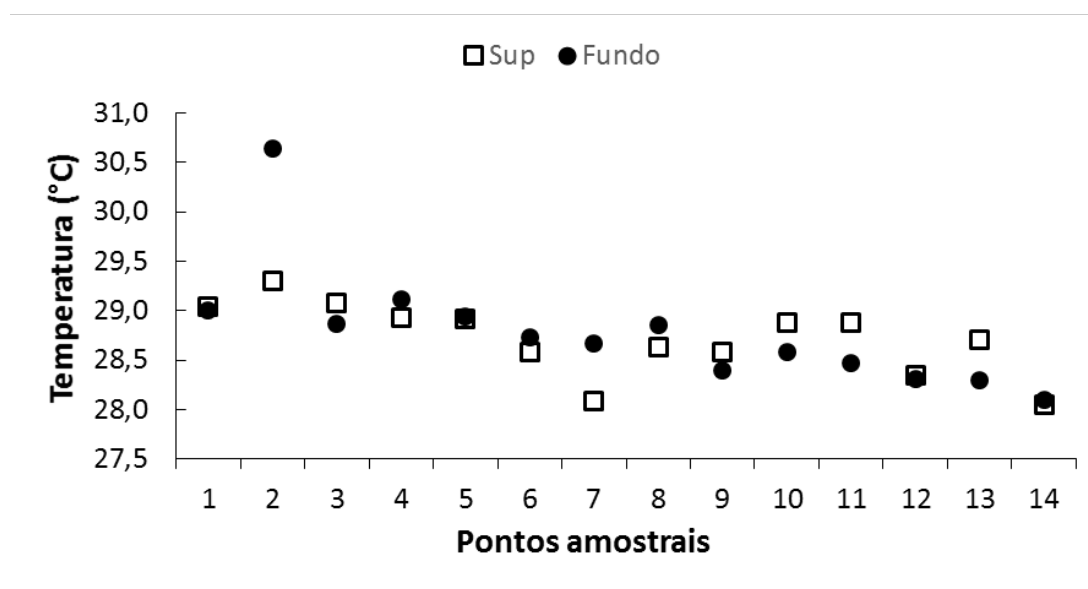


Figura 7. Temperatura no perfil vertical e horizontal.

6.3. Material Particulado em Suspensão - MPS

O MPS na superfície variou de 59,95 a 541,47 mg L^{-1} e no fundo foi de 77,17 a 750,18 mg L^{-1} (Figura 8). É uma região com grande quantidade de material em suspensão, caracterizada por uma elevada turbidez mesmo na época de seca, onde a descarga fluvial

é pouco significativa devido ao baixo volume pluviométrico. Assim, a maré e o vento são as variáveis que possibilitam o transporte e mistura do MPS na coluna de água.

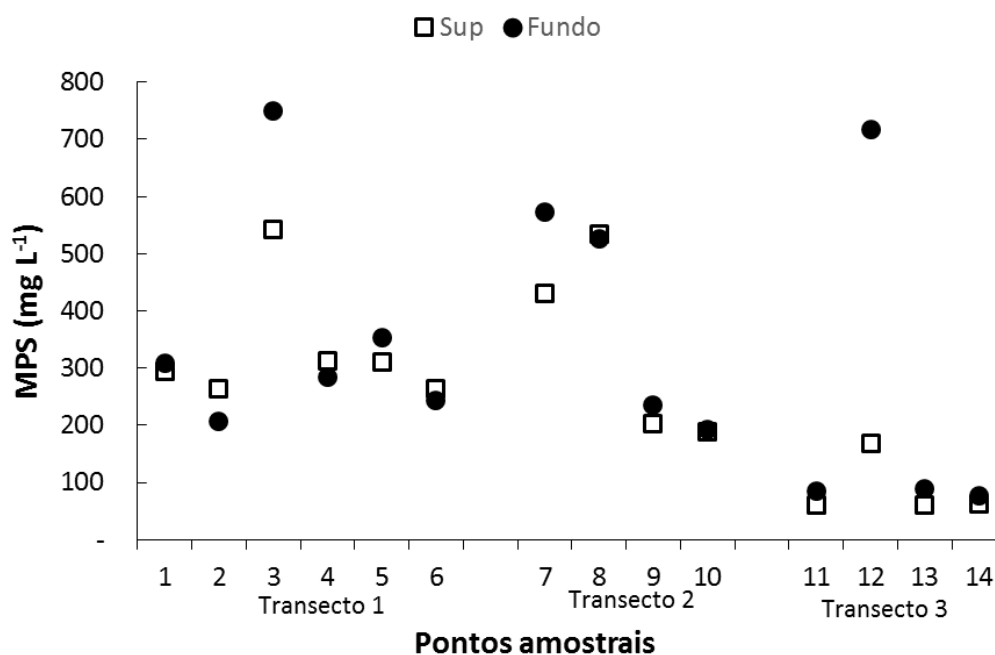


Figura 8. Distribuição do material particulado em suspensão (MPS) ao longo dos pontos amostrais.

6.4. Carbono orgânico dissolvido – COD, nitrogênio total dissolvido- NTD, carbono orgânico particulado – COP e nitrogênio total particulado NTP

A distribuição do COD está reportada na figura 9(a). Nos transectos 2 e 3 as concentrações de COD variaram de 3,13 a 4,62 mg L⁻¹, e no transecto 1 as concentrações estiveram acima de 6,92 mg L⁻¹ sendo observado variações nas profundidades de coleta, principalmente, nos pontos 1, 2 e 3 (13,25 a 20,29 mg L⁻¹; 6,92 a 44,63 mg L⁻¹ e 10,83 a 62,74 mg L⁻¹, respectivamente). De fato, os maiores valores encontrados foram em correspondência com as águas mais estuarinas e em áreas com pouca profundidade. As altas concentrações de COD (44,7 mg L⁻¹ e 62,7 mg L⁻¹) pode ter ocorrido por conta da baixa profundidade local e formação de ilha à frente dessa região que ocasionou o aprisionamento do carbono, e com a instrução marinha (já que as coletas nesses pontos foram na enchente) houve uma liberação desse carbono dissolvido armazenado gerando assim essa alta concentração,

Já os valores de NTD foram baixos variando de 0,22 a 0,52 mg L⁻¹ na superfície, com concentrações entre 0,39 a 0,52 mg L⁻¹ no transecto 1 e nos transecto 2 e transecto 3 o nitrogênio dissolvido analisado ficou entre 0,22 a 0,39 mg L⁻¹ (Figura 9b). Na porção

inferior da coluna de água o transecto 3 teve as menores as concentrações (0,24 a 0,35 mg L^{-1}) e nos outros dois transectos as concentrações de nitrogênio encontradas foi entre 0,34 a 0,50 mg L^{-1} , o que nos mostra que o ambiente é pobre em compostos nitrogenados.

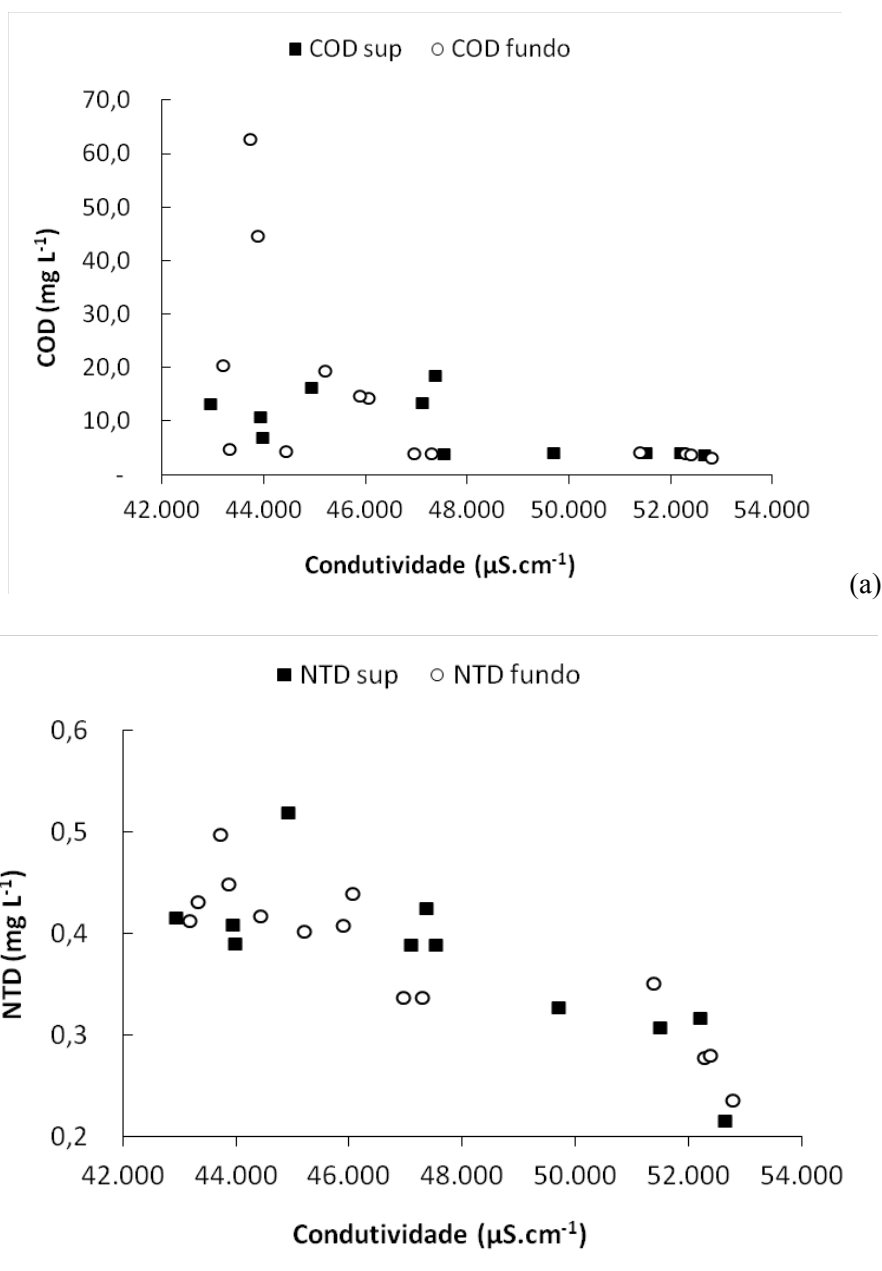
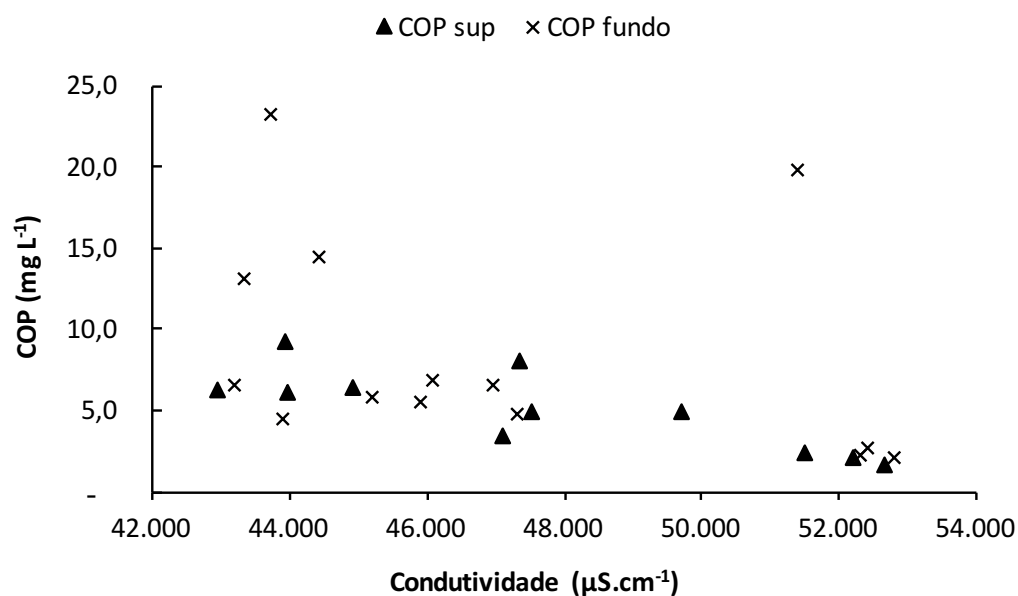


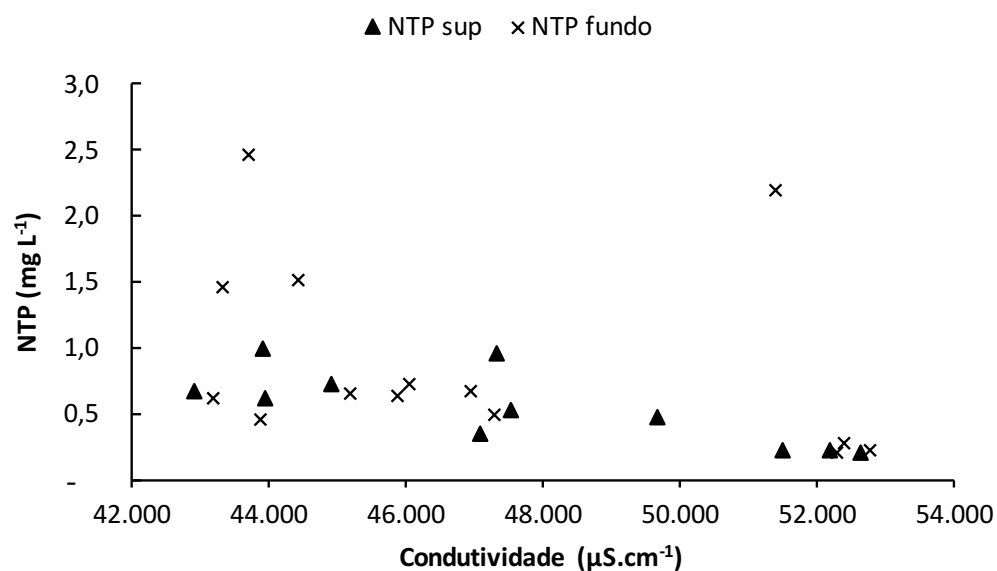
Figura 9. Distribuição do (a) COD (mg L^{-1}) e (b) NTD (mg L^{-1}) em relação a condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) ao longo das profundidades amostrais no complexo estuarino da Baía de São Marcos.

As concentrações de COP (figura 10a) tanto e superfície quanto fundo da coluna de água foram altas, concentrações acima de $5,01 \text{ mg L}^{-1}$, nas regiões onde a condutividade foi menor que $48.000 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Na região com maior quantidade de sais, acima de $49.000 \mu\text{S.cm}^{-1}$, o carbono orgânico particulado foi encontrado em baixas concentrações, média de $2,83 \text{ mg L}^{-1}$.

Assim como na fração dissolvida, as concentrações de nitrogênio foram menores que a de carbono, na fração particulada. As concentrações de nitrogênio total particulado encontradas (figura 10b) na Baía de São Marcos variaram entre 0,20 a 2,46 mg L⁻¹.



(a)



(b)

Figura 10. Distribuição do (a) COP (mg L⁻¹) e (b) NTP (mg L⁻¹) em relação a condutividade nos pontos amostrais no complexo estuarino da baía de São Marcos.

6.5. Composição elementar e isotópica MOP e MOD

A composição elementar (%), razão atômica (C/N(a)) e isotópica (‰) da MOP e MOD no complexo estuarino da baía de São Marcos são apresentadas na Tabela 4. Foi determinada a composição elementar, razão C/N e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica suspensa, contida no MPS, e da matéria orgânica dissolvida, extraída pelos cartuchos de extração de fase sólida.

A fração dissolvida apresentou os maiores percentuais de carbono orgânico, com valores variando de 9,17% até 52,81%, e a fração particulada que não ultrapassou à 4,12% (Tabela 4). Os percentuais de carbono orgânico e nitrogênio total na fração particulada não tiveram um aumento significativo, sendo praticamente constante em todos os pontos amostrais.

O carbono orgânico na fração dissolvida apresentou uma variação, com as menores concentrações no transecto 1 (9,1% a 15,4%), maiores percentuais no transecto 2 (45,1% a 52,8%) e voltou a diminuir no transecto 3 (26,6% a 48,9%), (Tabela 4).

Tabela 4. Composição elementar, isotópica e razão (C/N)_a, (a) na MOP na superfície, (b) MOP na água de fundo, (c) MOD na coluna de água superficial e (d) MOD na porção inferior da coluna d'água no complexo estuarino da Baía de São Marcos.

	Fase Particulada						Fase Dissolvida					
	Pontos	C (%)	N (%)	δC13	δN15	(C/N) _a	C (%)	N (%)	δC13	δN15	(C/N) _a	
SUPERFÍCIE DA COLUNA DE ÁGUA	1	2,17	0,23	-25,9	2,8	11	14,30	0,63	-25,2	4,8	27	
	2	2,37	0,24	-27,1	2,8	12	11,74	0,55	-26,0	4,9	25	
	3	1,71	0,19	-26,5	3,2	11	14,76	0,86	-24,4	4,0	20	
	4	2,06	0,23	-26,0	2,9	10	14,33	0,63	-25,5	3,8	26	
	5	2,61	0,31	-25,9	2,5	10	15,29	0,71	-25,4	3,0	25	
	6	1,34	0,13	-27,4	2,5	12	10,29	0,65	-24,8	2,1	19	
	7	1,80	0,20	-26,4	2,0	11	48,96	2,19	-25,7	2,4	26	
	8	2,47	2,25	-26,0	-	-	49,25	2,14	-26,1	4,1	27	
	9	4,12	0,39	-26,2	5,4	12	44,21	2,70	-25,5	2,4	19	
	10	2,65	0,28	-27,6	3,3	11	52,81	2,44	-25,9	1,9	25	
	11	4,12	0,36	-26,2	5,9	13	46,40	2,24	-25,2	2,3	24	
	12	2,94	0,29	-27,7	2,3	12	45,50	2,25	-24,9	2,4	24	
	13	3,44	0,38	-26,0	2,3	11	38,38	2,27	-24,7	2,9	20	
	14	2,83	0,32	-25,8	3,6	10	27,87	1,42	-24,6	2,5	23	
FUNDO DA COLUNA DE ÁGUA	1	2,13	0,20	-26,9	2,7	13	13,02	0,57	-25,4	4,7	27	
	2	2,16	0,22	-26,6	1,3	12	15,42	0,67	-25,4	4,3	27	
	3	3,11	0,33	-26,6	3,3	11	14,37	0,64	-25,5	3,6	26	
	4	2,06	0,23	-25,8	2,0	11	13,39	0,75	-25,4	3,9	21	
	5	1,97	0,20	-26,7	2,1	11	14,89	0,78	-25,1	2,7	22	
	6	2,27	0,26	-26,5	1,0	10	9,17	0,42	-25,1	3,0	25	
	7	2,29	0,25	-25,7	2,2	11	51,62	2,62	-25,8	2,1	23	
	8	2,77	0,29	-25,9	2,6	11	49,39	2,24	-25,9	5,8	26	
	9	2,82	0,29	-27,2	4,2	12	50,18	2,29	-25,7	2,2	26	
	10	2,48	0,26	-27,0	4,1	11	45,14	2,21	-25,6	2,2	24	
	11	2,69	0,24	-28,4	3,5	13	45,46	1,92	-25,1	4,2	28	
	12	2,78	0,31	-26,1	2,9	11	48,93	2,07	-25,5	1,7	28	
	13	3,07	0,31	-25,7	4,4	12	26,68	1,34	-25,3	2,4	23	
	14	2,79	0,30	-26,9	3,3	11	46,43	2,31	-25,2	3,2	23	

Relação entre carbono orgânico e o nitrogênio total tanto na fração particulada ($r^2=0,888$) e na dissolvida ($r^2=0,950$) foram significativas ($p<0,01$), (Figura 11). As correlações a interseção da reta na abscissa na fração particulada apontam para contribuição da forma inorgânica de nitrogênio enquanto na fração dissolvida o nitrogênio é basicamente orgânico.

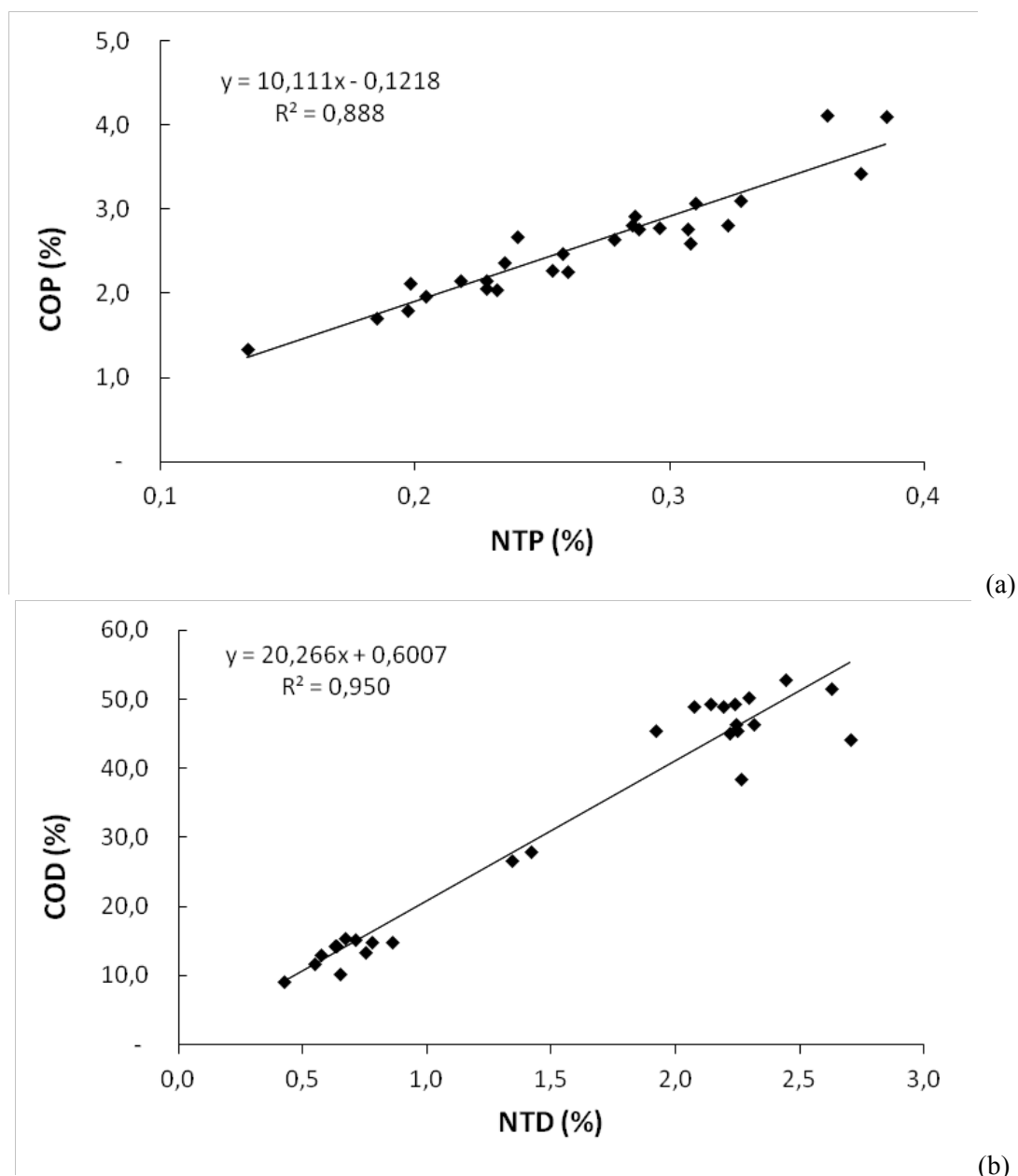


Figura 11. Relação do (a) COP(%) x NTP(%) e (b) COD(%) x NTD(%) nos pontos e profundidades estudados.

No presente trabalho os valores de $\delta^{13}\text{C}$ foram relativamente leves em todo o complexo estuarino, na MOP superficial e no fundo da coluna de água variou de -27,7‰ a -25,8‰ e -28,4‰ a -25,8‰, respectivamente. As assinaturas da MOD variaram de -26,1‰ a -24,4‰ na superfície da coluna d'água já perto ao fundo não foram observadas variações nas assinaturas, estas ficaram próximos a -25,4‰. As assinaturas na superfície de $\delta^{15}\text{N}$ na coluna d'água na MOP e MOD apresentaram valores de 1,6‰ a 5,9‰ e de 1,9‰ a 4,9‰, respectivamente. Na porção inferior da coluna de água as assinaturas $\delta^{15}\text{N}$ para MOP e MOD foram de 1,0‰ a 4,4‰ e de 1,7 a 5,8‰, respectivamente.

A razão (C/N)_a da fração dissolvida apresentou os maiores valores nas duas profundidades estudadas (Tabela 4). A MOD na água superficial teve média de 24 e nas amostras de fundo a média foi de 25. E as médias da razão (C/N)_a na MOP foram de 10 e 11 nas amostras superficiais e de fundo, respectivamente. Indicando que nessa baía ocorre mistura de fontes, a produção primária contribui para a fase particulada e a decomposição bacteriana da material terrestre pode estar contribuído para a fase dissolvida.

Em uma região mais abrigada da Baía de São Marcos (figura 12) foram coletadas amostras de sedimento, folhas de mangue e fitoplâncton. Os respectivos valores de Corg (%), $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Ntotal(%) e C/N estão na tabela 5. O sedimento e o fitoplâncton possui pouca quantidade de Corg, média de 0,8 e 1,7%, respectivamente, em relação às folhas de mangue, média de 36,5%. Os dados foram cedidos por Jefferson Serejo. No qual podemos observar que as assinaturas isotópicas de carbono e nitrogênio são compostas por uma mistura de substâncias, principalmente de origem terrestre do manguezal, no entanto, não observamos um padrão claro de entrada e saída.

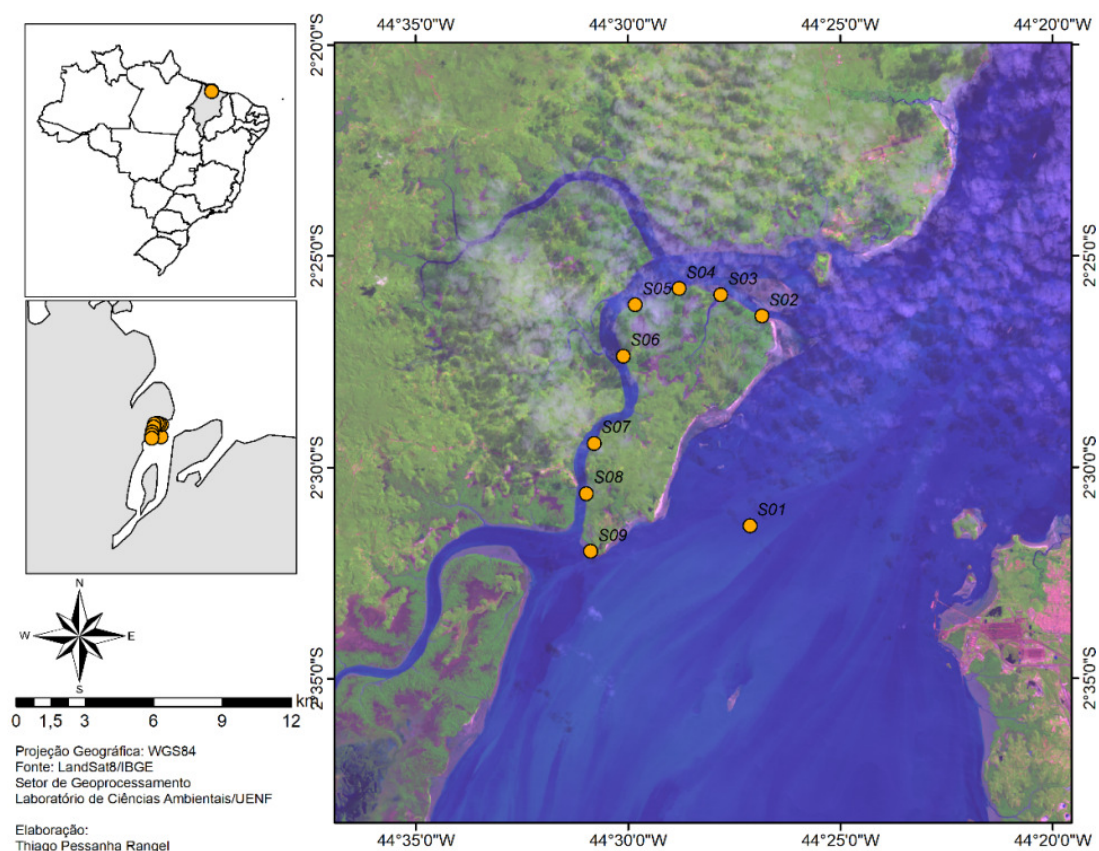


Figura 12. Pontos onde foram coletadas as amostras de sedimento, folhas de mangue e fitoplâncton no complexo estuarino da baía de São Marcos, em uma região mais abrigada. Dados gentilmente cedidos por Jefferson Serejo.

Tabela 5. Valores encontrados na composição elementar e isotópica nas amostras de sedimento, folhas de mangue e fitoplâncton, em uma região mais abrigada do complexo estuarino da baía de São Marcos.

	Pontos amostrais	Corg (%)	$\delta C13$	Ntotal(%)	$\delta N15$	(C/N)a
SEDIMENTO	S01	0,15	-24,2	0,0	1,8	6
	S02	0,85	-23,7	0,1	1,7	13
	S03	0,64	-25,3	0,1	2,7	13
	S04	0,7	-25,3	0,1	3,3	9
	S05	1,34	-23,1	0,2	3,9	8
	S06	0,8	-24,6	0,1	2,6	12
	S07	0,75	-23,6	0,1	4,2	11
	S08	1,07	-23,4	0,2	1,7	8
	S09	0,75	-25,1	0,1	1,6	9
FOLHAS MANGUE	S02 RIZ	34,98	-28,3	0,3	3,9	151
	S02 LAG	34,91	-28,2	0,3	2,3	123
	S06 RIZ	40,4	-28,5	0,4	4,0	125
	S06 LAG	35,76	-27,8	0,6	4,0	70
FITOPLÂNCTON	S01	1,43	-23,6	0,2	3,0	9
	S02	1,37	-23,5	0,2	2,7	9
	S05	2,45	-25,1	0,2	3,5	13
	S08	1,46	-24,3	0,2	2,9	9

6.6. Quantificação Relativa da Contribuição Marinha e do Manguezal

A quantificação relativa da contribuição marinha e do manguezal na baía nas formas de COP e MOP em relação ao material suspenso na água foi estimada através de um modelo de dois membros finais de acordo com (Rezende et al., 1990), seguindo a equação (1):

$$\% CO Manguezal = \frac{(^{13}C/^{12}C)_{amostra} - (^{13}C/^{12}C)_{marinho}}{(^{13}C/^{12}C)_{manguezal} - (^{13}C/^{12}C)_{marinho}} * 100 \quad (1)$$

Nós consideramos para o $\delta^{13}C_{manguezal}$ -28,2‰ e para o end-member $\delta^{13}C_{marinho}$, foi atribuído um valor de -24,1‰ seguindo os resultados obtidos na mesma região de estudo, obtidos no estudo de Jefferson Serejo, ainda não publicados. Os resultados tanto para o carbono orgânico dissolvido quanto para o particulado então na tabela 6.

Tabela 6. Quantidade relativa da contribuição de matéria orgânica do manguezal na matéria partícula e dissolvida.

Ponto amostral	Profundidade	COP do Manguezal (%)	COD do Manguezal (%)
1	Superfície	43	94
	Fundo	66	95
2	Superfície	71	96
	Fundo	60	95
3	Superfície	57	93
	Fundo	59	95
4	Superfície	46	95
	Fundo	41	95
5	Superfície	43	95
	Fundo	61	94
6	Superfície	79	93
	Fundo	58	94
7	Superfície	56	95
	Fundo	39	95
8	Superfície	44	96
	Fundo	43	96
9	Superfície	49	95
	Fundo	75	95
10	Superfície	84	96
	Fundo	70	95
11	Superfície	50	94
	Fundo	102	94
12	Superfície	85	94
	Fundo	49	95
13	Superfície	45	93
	Fundo	39	95
14	Superfície	40	93
	Fundo	67	94

7 DISCUSSÃO

7.1. Características Ambientais

As características ambientais implicam diretamente nos processos de entrada, modificações e deposição da MOP e MOD e saída para o ambiente adjacente. Como podemos observar através da condutividade a água marinha é a principal fonte de água para a região, tendo, no entanto, alguma contribuição dos rios e a descarga subterrânea. Confirmado pelas pequenas alterações nos valores de condutividade. As maiores

quantidades de MPS foram observadas no meio da baía (339,25 mg L⁻¹ na superfície e 381,95 mg L⁻¹ no fundo), não muito diferente da área mais interna (média de 344,57 mg L⁻¹) com uma acentuada diminuição na parte mais externa (88,23 mg L⁻¹ na superfície e 83,64 mg L⁻¹ no fundo). As características do ambiente e todos os parâmetros mensurados já citados, contribuem para caracterizar este complexo como um retentor de material particulado. Quando observamos as quantidade de carbono orgânico contido no material particulado (média 2,6%) e a quantidade que se encontra dissolvida na coluna d'água (média 31,4%) inferimos que o estuário em questão exporta mais carbono na forma dissolvida do que na forma particulada. Bauer *et al.* (2013) em seu estudo sobre o ciclo do carbono, sugeriram através do balanço de massa que os estuários exportam cerca de 10% mais carbono para prateleiras continentais do que importam dos rios, e que este carbono está principalmente na forma dissolvida. Para distinguir a origem do carbono e sua forma nos ambientes costeiros, na maioria das vezes a salinidade é usada como um traçador (DITTMAR et al., 2006).

O entendimento da dinâmica das partículas no estuário é de grande relevância para a compreensão de alguns processos. Uncles et al. (2002) mostraram que a turbidez estuarina depende principalmente do alcance da maré e do comprimento da sua intrusão. Os estuários de marés fracas têm em geral baixas concentrações de MPS, enquanto os estuários com forte influência da maré têm altas concentrações de MPS. Consistente com o que observamos neste estudo. Este modelo conceitual simples das marés regendo as concentrações e a dinâmica do MPS aplica-se somente quando os rios fornecem quantidades suficientes de sedimentos.

Devido ao MPS ter exibido um comportamento não conservativo com uma perda expressiva em relação ao aumento da condutividade elétrica, podemos dizer que essa zona costeira de contato direto com o mar aberto é um retentor de sedimentos e não o dissipador do mesmo. Os estudos de Corrêa (2016) na mesma região corroboram com os dados mensurados. Mostrou em seu estudo a baixa variabilidade nas concentrações do MPS nos perfis verticais e diminuição com o aumento da salinidade, esse fato foi atribuído a grande exportação de partículas em suspensão pelo rio Mearim, forte interação da maré em toda coluna d'água, sedimentação e floculação induzida pela salinidade e retenção desse material em suspensão dentro do ambiente.

Essa tendência do MPS a se sedimentar com o aumento da condutividade pode ser devido a agregação desse material em suspensão as partículas de sal. Tendo em vista,

que a flocculação pode alterar o tamanho de partícula, densidade e velocidade de sedimentação do MPS e, assim, afetar os efeitos e processos marinhos associados ao mesmo (MIKKELSEN *et al.*, 2007). A distribuição e flocculação do MPS são controladas por múltiplos fatores que incluem: a composição do material, origem, dinâmica marinha, salinidade da água e atividade biológica que acabam afetando o comportamento da MOD e MOP nos ambientes localizados na interface continente oceano (MARI *et al.*, 2012; LI *et al.*, 2016).

Os valores de condutividade em toda extensão da área estudada foram bem elevados mostrando uma intrusão marinha intensa, intensificada pela maré de sizígia e baixa influência do escamento terrestre. A influência sazonal, a evaporação, a precipitação e fenômenos de maré são fatores determinantes para a diluição dos sais pela água doce.

Hermes e Sikes (2016) relataram o comportamento da maré no estuário do rio Delaware sob diferentes condições de descarga fluvial, onde nas estações do ano de menor vazão a influência marinha chegou a 125 km estuário a cima, e na época de maior vazão do rio houve um barramento hidráulico nos 65 km dentro do estuário. A maré sizígia e quadratura também influenciam bastante na quantidade de sais dentro do estuário.

O oxigênio dissolvido com valores mínimos de 3,3 e 3,0 mg L⁻¹ e máximos de 6,3 e 5,5 mg L⁻¹ na superfície e fundo da coluna d'água, respectivamente. Estão abaixo do que diz a Resolução CONAMA 357/05, que estabelece 6,0 mg L⁻¹ para a preservação da vida aquática. Toda via, através dos dados analisados não foi possível observar nenhum tipo de impacto, podendo caracterizar o ambiente como natural, e assim mostrando uma variabilidade no sistema. A temperatura e a salinidade afetam as concentrações de oxigênio de forma direta e indireta, através do controle sobre a solubilidade e também pelas taxas dos processos de demanda e produção de oxigênio (DITTMAR, *et al.*, 2001; BIANCHI, 2006). A duração e a intensidade das deficiências de oxigênio dependem da disponibilidade e da degradação do carbono orgânico dissolvido ou particulado (ABRIL *et al.*, 2002).

7.2. Distribuição espacial do carbono orgânico dissolvido (COD) e particulado (COP)

As concentrações de COD e COP no complexo estuarino da baía de São Marcos foram superiores na parte interna até o meio do estuário, nas regiões onde a condutividade elétrica foi inferior a $48.000 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Altos volumes de COD ($>70\mu\text{M}$) detectados em correspondência com as águas de origem estuarina, evidenciado pelos baixos valores de salinidade e temperatura foram reportados por Vignudelli et al. (2003) em seu estudo sobre a distribuição do COD nas águas costeiras do norte da Itália.

As maiores concentrações de COD na BSM devem-se a circulação interna deste ambiente semifechado e a contribuição de matéria orgânica oriunda de manguezais, remineralização. Estes são bem abundantes na região estudada e contribuem para o aporte e dinâmica do carbono nas áreas costeiras adjacentes. Estudos comprovam que quanto maior for a abundância de manguezais na região maior será o aporte e a dinâmica do carbono nas áreas costeiras adjacentes (ALMEIDA et al., 2007; TREMBLAY et al., 2007). Além disso, a ocorrência de processos característicos de estuários como floculação da matéria orgânica fluvial, produção autóctone fitoplanctônica, contribuição alóctone de MO originada da vegetação e fontes antropogênicas contribuem para o comportamento não conservativo do COD no ambiente estuarino causados pelas adições e remoções em diferentes valores de condutividade elétrica (GOÑI et al., 2003).

Apesar do comportamento não conservativo do COD e COP ao longo do gradiente de salinidade que confirma a presença de fontes e sumidouros de CO nessa região estuarina, podemos afirmar que essa zona costeira tem uma contribuição significativa na exportação de carbono para o oceano adjacente. Comparando a exportação de C em três bacias de drenagens importantes para a região nordeste do Brasil, Carvalho *et al.*, (2017) mostrou que a área adjacente a baía recebe a maior contribuição de COD, apresentando a média mais alta ($0,75 \text{ mg L}^{-1}$) em relação as encontradas na plataforma continental externa aos rios Parnaíba ($0,70 \text{ mg L}^{-1}$) e Jaguaribe ($0,57 \text{ mg L}^{-1}$).

Esse comportamento de relativa diminuição das concentrações de C no fluxo continente-oceano é esperado, já que, os valores no oceano são inferiores aos encontrados na zona costeira, e estes menores que os encontrados nas fontes terrestres. Devido à alta variabilidade espacial e temporal do COD e COP nos rios, em suas bacias hidrográficas e estuários, conduzidas por numerosos processos biológicos, químicos, geológicos e

hidrológicos e as interações entre cada um desses processos dentro do sistema. Moyer *et al.*, (2015) observaram essas interações e variações nos cinco pequenos rios subtropicais e riachos de maré estudados, observaram diferenças significativas espaciais e temporais na abundância e fluxo de COD nas águas dos rios, da região costeira e dentro das suas zonas de mistura e dinâmica estuarina.

7.3. Característica isotópica e elementar da matéria orgânica dissolvida feita pela extração de fase sólida e particulada

Análise de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e razão atômica carbono e nitrogênio (C/N)_a são úteis para distinguir entre MO marinha e terrestre, mas fontes de matéria orgânica em sistemas costeiros são complexas e podem ter seus valores sobrepostos (CLOERN *et al.*, 2002). A razão (C/N)_a, utilizada para identificar fontes terrestres e marinhas de matéria orgânica, registrou valores na MOD entre 18 e 27 em toda área de estudo. Os valores da razão (C/N)_a na MOP variaram de 9 a 13 indicam uma mistura entre fontes marinha e terrestre (Figura 11), nessa fração $>0,7\ \mu\text{m}$, tanto na superfície da coluna d'água quanto nas amostras coletadas próximo ao fundo. Segundo Meyers (1997), um valor de C/N >20 é um indicativo de forte contribuição de fontes terrestres oriunda de plantas superiores, uma vez que apresentam em sua composição altos conteúdos de celulose, e consequentemente, altos teores de carbono. Este fato indica que a fração dissolvida da MO nas águas da BSM, é predominantemente formada por fontes terrestres. Segundo De Souza *et al.*, (2017) variação nos valores de razão C/N encontrados nos ambientes costeiros são indicativos que estes possuem diferentes fontes de contribuição de MO. De acordo com Liu *et al.*, (2015) quando a razão C/N diminui há um incremento de compostos ricos em nitrogênio dentro do ambiente costeiro, com base nos resultados da razão C/N, variando de 5,8 a 11,7, os pesquisadores observaram um indicativo de mistura de fontes marinhas e terrestres.

Foi possível comparar os dados de matéria orgânica dissolvida e particulada com os $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N do fitoplâncton, sedimento e folhas de mangues na mesma região de estudo (figura 13), dados pertencentes ao estudo de Jefferson Serejo ainda não publicados.

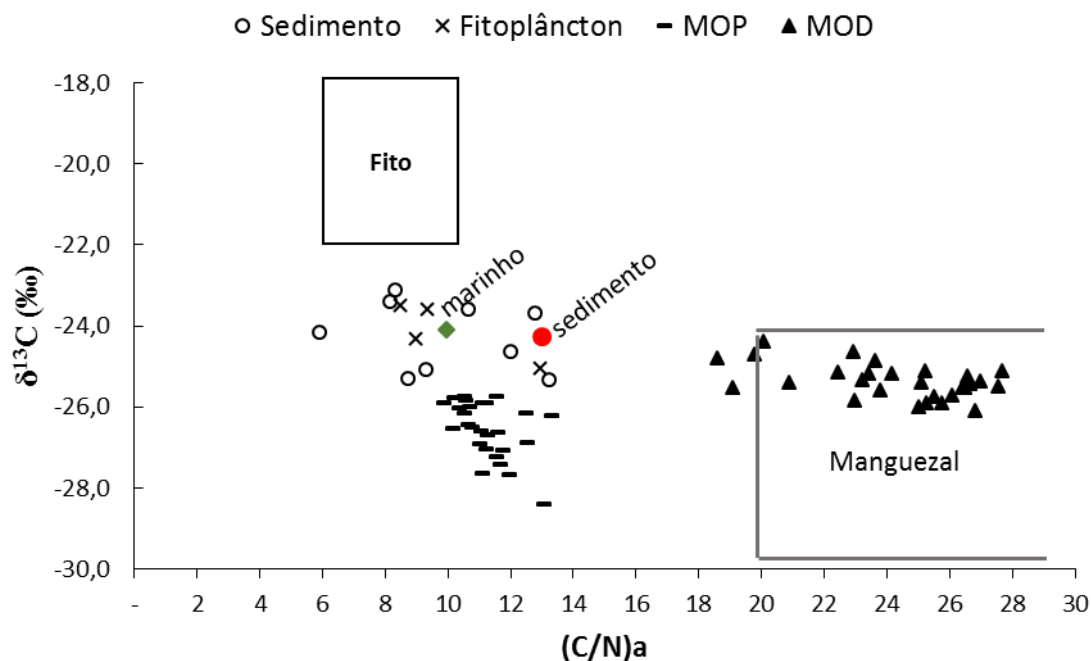


Figura 13. Diagrama de dois membros finais com valores típicos do fracionamento isotópico $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e razão carbono/nitrogênio (C/N)_a, da matéria orgânica de origem continental e marinha (círculo as fontes da contribuição do sedimento e quadrado fontes marinhas, ambos são dados locais – estudo do Jefferson Serejo).

Segundo Pancost e Boot (2004), matéria orgânica de origem terrestre, proveniente de plantas de metabolismo C3, possui razão isotópica entre -33 a -22‰, enquanto plantas de metabolismo via C4, possuem uma faixa entre -16 a -9‰. Entretanto, os valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica marinha, produzida principalmente por fitoplâncton variam de -18 a -24‰ (FRY AND SHERR, 1984; MEYERS, 1997) e a mistura entre matéria orgânica marinha e terrestre possui um volume de $\delta^{13}\text{C}$ -23‰ (PANCOST & BOOT, 2004). E para a vegetação e sedimentos de manguezal de -25 a -28‰ (LACERDA et al., 1986). Bouillon et al., 2008 considerou $\delta^{13}\text{C} \sim -27\text{‰}$ como sendo as fontes para os manguezais.

A relação C/N com $\delta^{13}\text{C}$ no presente estudo indica que o ambiente é composto por uma mistura de fontes, em alguns casos as amostras parecem ter uma mistura de fonte predominantemente terrestre via manguezal e em outro caso pode ter contribuição do fitoplâncton (Figura 13). Barros *et al.*, (2010) relataram que as proporções de C/N de partículas em estuários de maré são surpreendentemente uniformes, apesar de indícios claros de diferenças em fontes de matéria orgânica com base em valores de $\delta^{13}\text{C}$.

O sinal isotópico de ^{13}C na fração particulada apresentou valores entre -28,4‰ a -25,7‰ típicas da vegetação de mangue, plantas do tipo C3 (Figura 14), a fração

dissolvida apresentou valores um pouco mais pesados $-26,1\text{‰}$ a $-24,4\text{‰}$ (figura 13), ambos os resultados relacionados ao $\delta^{15}\text{N}$. No período de seca onde a vazão dos rios é menor, se espera uma assinatura isotópica tendendo mais para características marinhas.

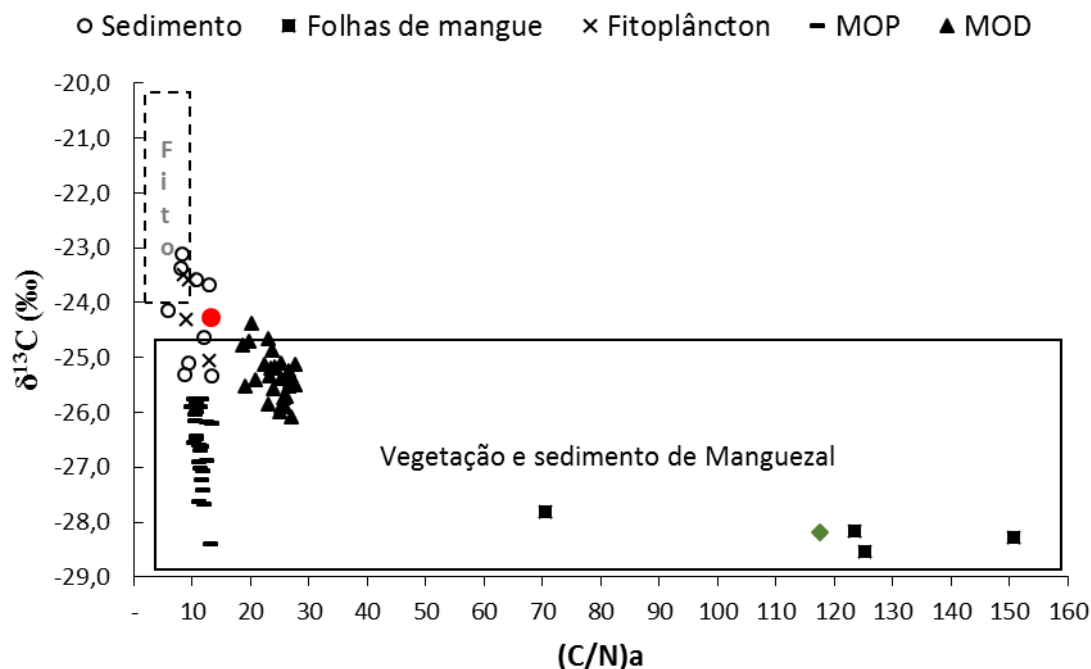


Figura 14. Diagrama de dois membros finais com valores típicos do fracionamento isotópico $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e razão carbono/nitrogênio (C/N)_a, da matéria orgânica de origem continental e marinho (círculo as fontes da contribuição do sedimento e losango fontes folhas de mangue, ambos são dados locais – estudo do Jefferson Serejo).

A partir dos teores de $\delta^{13}\text{C}$ registrados (Figura 15) no presente estudo foi considerado dois possíveis fontes de matéria orgânica para o sistema. Matéria orgânica de plantas terrestres e solo (manguezal), ($\delta^{13}\text{C}$ -28‰ a -26‰), oriunda do extenso manguezal que compõe essa baía, e matéria orgânica mista ($\delta^{13}\text{C}$ -26‰ a -24‰) com contribuição do sedimento e do fitoplâncton. Segundo Kristensen *et al.*, (2008) 58% dos seus dados compilados mostraram que a $\delta^{13}\text{C}$ são inferiores a -25‰ e, portanto, sugerem uma entrada importante de detritos de manguezal ($\delta^{13}\text{C}$ $\sim -28\text{‰}$ a -30‰). Middelburg & Herman (2007) estudando os processos da matéria orgânica em estuários de maré, observaram que estuários de alta turbidez têm valores uniformes e intermediários de $\delta^{13}\text{C}$ (-30‰ a -22‰). Em um estuário localizado na região Norte do Brasil, Giarrizzo *et al.* (2011) observaram que a fonte de carbono predominante para MOP vinham de detritos de manguezal, principalmente folhas. Suas amostras apresentaram um intervalo estreito

de $\delta^{13}\text{C}$, entre 25,5‰ e 25,2‰, sugerindo que os manguezais são a principal fonte de carbono sedimentar dentro do sistema.

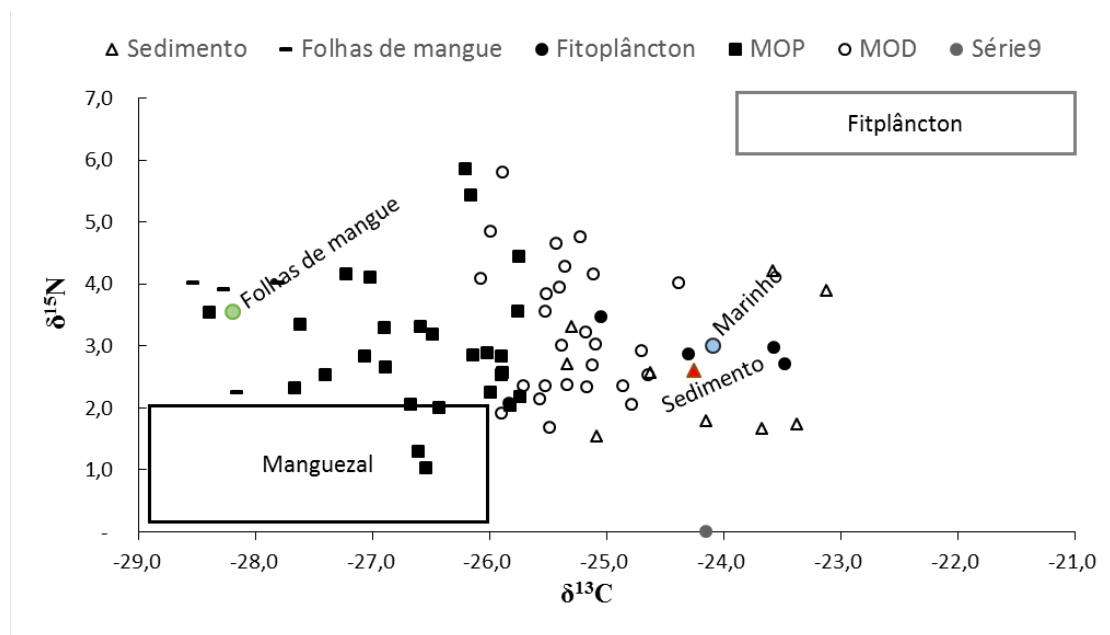


Figura 15. Relação dos volumes de $\delta^{13}\text{C}$ e do $\delta^{15}\text{N}$ e valores típicos em todas as amostras analisadas e nas amostras do estudo ainda não publicado de Jefferson Serejo. As fontes estão representadas na imagem.

Os resultados obtidos da $\delta^{13}\text{C}$ e as características de maré local são condizentes com alguns estudos (DITTMAR, 2001; HERMES & SIKES, 2016; SIGMA et al., 2017) no qual manguezais dominados pelo bombeamento de maré são caracterizados por fluxos bidirecionais que favorecem a retenção do material autóctone e a estreita relação entre manguezais e fontes marinhas. Onde o reflexo da maré de sizígia favorece a ressuspensão da MO terrestre dos mangues e aumenta a exportação dessa MOS para a plataforma continental adjacente.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ ficaram entre 1,0‰ e 5,9‰ em ambas as frações analisadas nas porções superior e inferior da coluna d'água. De maneira geral, os valores $\delta^{15}\text{N}$ de MOP e MOD podem ser explicados em termos de mistura simples entre a matéria particulada terrestre (derivada do mangue) com valores geralmente de $\delta^{15}\text{N}$ (entre 5‰ e 18‰) e fitoplâncton marinho ($\delta^{15}\text{N}$ 3‰ a 12‰). O presente estudo, apresentou similaridade ao estudo Bardhan *et al.*, (2015) que encontrou teores de $\delta^{15}\text{N}$ variando de 1,0‰ a 6,5‰, indicando uma mistura de fonte terrestre e marinha, e os baixos valores isotópicos encontrados eles relacionaram ao amônio que sai do sedimento podendo levar à produção de matéria orgânica empobrecida de ^{15}N . Estes resultados de $\delta^{15}\text{N}$ podem ser

interpretados como uma consequência do processo de volatilização da amônia e subsequente processo de nitrificação (MAYA et al., 2011).

Os resultados reportados nesse em relação a composição isotópica os valores de $\delta^{13}\text{C}$ foram semelhantes aos estudos apresentados na tabela (Tabela 7), sobre tudo nos ambientes com maior influência da maré.

Tabela 7. Composição isotópica do COP e COD em alguns ambientes estuarinos

Local	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	(C/N)a	Referências
Baía de São Marcos	-28,4 a -24,4	9,9 a 27,7	Presente estudo
Baía de Sepetiba	-26,7 $\pm$ 0,5	-	Rezende et al., 1990
Winyah Bay	-28,0 a -24,0	8 a 32	Göni et al., 2003
Baía de Babitonga	-26,2 a -21,7	5,8 a 13,1	Barros et al., 2010
Yellow River Estuary	-23,9 a -20,8	5,8 a 11,7	Liu et al., 2015
Rio Mocajuba	-27,7 $\pm$ 0,7	5,5 $\pm$ 0,24	Vilhena M.P.S.P et al., 2017
Rio Pará	-26,4 $\pm$ 0,61	8,0 $\pm$ 0,9	Vilhena M.P.S.P et al., 2017

Os resultados calculados para a contribuição relativa do manguezal estão de acordo com nossas observações anteriores na Baía de São Marcos, com valores distintos de razão C/N em diferentes pontos amostrais, apesar de $\delta^{13}\text{C}$ parecidos. É percebido as diferentes fontes de matéria orgânica para esse ambiente costeiro, no entanto a contribuição do manguezal se destaca. Os insumos do manguezal presente na MOP têm uma variação na abundância ficando entre 30% e 90%. Não sendo possível distinguir qual zona é mais influenciada, já que as proporções de matéria orgânica na superfície e fundo da coluna de água são certas vezes diferentes nos mesmo ponto de coleta, no entanto próximas aos pontos e zonas diferentes e o contrário também é percebido. A mesma tendência foi observada na MOD, no entanto a proporção é cerca de 90% de contribuição do manguezal em todos os pontos amostrais.

8 CONCLUSÃO

Algumas informações sobre as fontes e o destino da matéria orgânica nos sedimentos em suspensão na água da Baía de São Marcos podem ser inferidas a partir da abordagem realizada neste trabalho. As principais conclusões são resumidas abaixo:

Existem fortes indícios de que ocorre um grande aporte de material em suspensão no estuário por meio da foz do rio Mearim, através das maiores quantidades de MPS estarem nas áreas mais internas próximas a desembocadura do rio.

Os valores de temperatura e condutividade nos mostraram que a Baía de São Marcos tem pouca variação no gradiente horizontal e quase nenhuma variação vertical.

Apesar da evidente quantidade de material em suspensão, esse MPS diminui ao longo do gradiente de salinidade mostrando a característica retentora da área de estudo, mesmo assim a quantidade exportada para a região adjacente é percebida em toda a costa.

Os marcadores elementares (C/N) e isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) demonstram que a matéria orgânica no gradiente estuarino da Baía de São Marcos é proveniente de fontes difusas, em grande parte originária do manguezal. Confirmando o papel dos estuários como um ambiente altamente produtivo e de reciclagem de matéria orgânica.

A fração de MOD apresentou uma faixa de variação dos seus valores de composição elementar e isotópica referente à vegetação e sedimento de manguezal, com volumes similares aos das plantas do tipo C3, evidenciada pela abundância relativa do carbono orgânico que a influência dos mangues para a região é grande, principalmente no material dissolvido. A fração particulada apresentou assinaturas que se encaixa na mistura de fontes marinhas e de manguezal.

A análise de MO em duas frações diferentes acabou mostrando que esse complexo estuarino exporta quantidades significantes de carbono para plataforma continental adjacente.

9 REFERÊNCIAS

- ABRANTES, K. G.; JOHNSTON, R.; CONNOLLY, R. M.; SHEAVES, M. Importance of Mangrove Carbon for Aquatic Food Webs in Wet-Dry Tropical Estuaries. *Estuaries and Coasts*, v. 38, n. 1, p. 383–399, 2014.
- ABRIL, G.; NOGUEIRA, M.; ETCHEBER, H.; CABECADAS, G.; LEMAIRE, E.; BROGUEIRA, M.J. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 54, n. 2, p. 241–262, 2002.
- ALONGI, D. The energetics of mangrove forests. Springer Science & Business Media, 2009
- ALMEIDA, M. G.; REZENDE, C. E.; SOUZA, C. M. M. Variação temporal, transporte e partição de Hg e Carbono Orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n. 1, p. 111–128, 2007.
- ALUMAR (Maranhão). Porto. Disponível em: <<http://www.alumar.com.br>>. Acesso em: 13 out. 2016.
- ANDREWS, J.E., GREENAWAY, A.M., DENNIS, P.F.; Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 46, n. 5, p. 743–756, 1998.
- ARAUJO, T. D. Boletim Climático do Maranhão. Sagraima. Governo do Estado do Maranhão, 2017.
- BANDEIRA, I. C. N. Geodiversidade do estado do maranhão. p. 294, 2013.
- BARROS, G. V.; MARTINELLI, L. A.; OLIVEIRA NOVAIS, T. M.; OMETTO, J. P. H. B.; ZUPPI, G. M. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 10, p. 2226–2232, 2010.
- BIANCHI, T. S. Biogeochemistry of estuaries. Oxford University Press, 2006.
- BAUER, J. E.; CAI, W.-J.; RAYMOND, P. A.; BIANCHI, T. S.; HOPKINSON, C. S.; REGNIER, P. A. G. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, v. 504, n. 7478, p. 61–70, 2013
- BOUILLON, S.; CHANDRA, M. P.; SREENIVAS, N.; DEHAIRS, F. Sources of suspended organic matter and selective feeding by zooplankton in an estuarine mangrove ecosystem as traced by stable isotopes. *Marine Ecology Progress Series*, v. 208, p. 79–92, 2000.
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; LEE, S. Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. *Journal of Sea Research*, v. 59, n. 1–2, p. 44–58, 2008
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; GILLIKIN, D. P. 7.07 Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. 2011.
- BRISTOW, L. A.; JICKELLS, T. D.; WESTON, K.; MARCA-BELL, A.; PARKER, R.; ANDREWS, J. E. Tracing estuarine organic matter sources into the southern North Sea using C and N isotopic signatures. *Biogeochemistry*, v. 113, n. 1–3, p. 9–22, 2013
- CANUEL, E.A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*, v. 32, n. 4, p. 563–583, 2001
- CANUEL, E. A.; HARDISON, A. K. Sources, Ages, and Alteration of Organic Matter in Estuaries. *Annual Review of Marine Science*, v. 8, n. 1, p. 409–434, 2016.
- CARREIRA, R.S; WAGENER, A.R; FILEMAN, T; READMAN, J; MACKO, S.A; VEIGA, A. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry*, v. 79, n. 3, p. 207–227, 2002.
- CARREIRA, R. S.; CORDEIRO, L. G. M. S.; BERNARDES, M. C.; HATJE, V. Distribution and characterization of organic matter using lipid biomarkers: A case study in a pristine tropical bay in NE Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 168, p. 1–9, 2016.

CARVALHO, A. C. O.; MARINS, R. V.; DIAS, F. J. S.; REZENDE, C. E.; LEFÈVRE, N.; CAVALCANTE, M. S.; ESCHRIQUE, S. A. Air-sea CO₂ fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. *Journal of Marine Systems*, v. 173, p. 70–80, 2017.

CAVALCANTE, G. H. Processos oceanográficos na região costeira e Estuarina do rio Caeté, Pará, Brasil. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2007.

CLOERN, James E.; CANUEL, Elizabeth A.; HARRIS, David. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnology and oceanography*, v. 47, n. 3, p. 713–729, 2002.

CORREIA, M. C. Hidrogeoquímica dos sólidos totais em suspensão no estuário do rio Mearim 111 f. TCC (Graduação) - Curso de Oceanografia, Departamento de Oceanografia e Limnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

DALRYMPLE, R.W., ZAITLIN, B.A., and Boyd, R. A conceptual model of estuarine sedimentation. *J. Sed. Petrol.* 62, 1130–1146, 1992.

DE SOUZA, J. R. B. et al. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia–Brazil. Indicators of sources and preservation. *Marine Pollution Bulletin*, 2017.

DITTMAR, T.; LARA, R. J. Driving Forces Behind Nutrient and Organic Matter Dynamics in a Mangrove Tidal Creek in North Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 52, n. 2, p. 249–259, 2001.

DITTMAR, T.; HERTKORN, N.; KATTNER, G.; LARA, R. J. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 20, n. 1, p. 1–7, 2006

EL-ROBRINI, M. et al. Maranhão. Erosão e progradação do litoral brasileiro: Maranhão. Brasília, MMA. Access, v. 14, n. 10, p. 2014, 2006. Fry, 1981

GIARRIZZO, T.; SCHWAMBORN, R.; SAINT-PAUL, U. Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 95, n. 4, p. 447–457, 2011.

GIRI, C.; OCHIENG, E.; TIESZEN, L. L.; ZHU, Z.; SINGH, A.; LOVELAND, T.; MASEK, J.; DUKE, N. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Global Ecology and Biogeography*, v. 20, n. 1, p. 154–159, 2011.

GOMES, V.J.C.; FREITAS, P.T.A.; ASP, N.E. 2013 Dynamics and seasonality of the middle sector of a macrotidal estuaries. *Journal of Coastal Research*, v. 65, n. sp2, p. 1140–1145, 2013.

GOÑI, M. A.; TEIXEIRA, M. J.; PERKEYA, D. W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 57, n. 5–6, p. 1023–1048, 2003.

HECKY, R., CAMPBELL, P., HENDZEL, L., 1993. The Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Particulate Matter of Lakes and Oceans. *Limnology and Oceanography*, v. 38, n. 4, p. 709–724, 1993.

Hedges JI, Keil RG, Benner R.. What happens to terrestrial organic matter in the ocean Org. *Geochem*, 1997. 27:195–212

HERMES, A. L.; SIKES, E. L. Particulate organic matter higher concentrations, terrestrial sources and losses in bottom waters of the turbidity maximum, Delaware Estuary, U.S.A. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 180, p. 179–189, 2016.

HERTKON, N., CLAUS, H., SCHMITT-KOPPLIN, PH., PERDUE, E.M.. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms. *Environmental Science and Technology*, vol36, p.4334–4345, 2002.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia – estação: a203 - São Luís. Disponível em: < www.inmet.gov.br/ >. Acesso em: 09 dez. 2016.

KJERFVE, B. ET AL. Hydrological and Hydrogeochemical Variations in Mangrove Ecosystems. *Ecosistemas de Manglar en América Tropical*, p. 380, 1999.

KOMADA, T.; DRUFFEL, E. R. M.; HWANG, J. Sedimentary rocks as sources of ancient organic carbon to the ocean: An investigation through $\delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signatures of organic compound classes. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 19, n. 2, p. 1–10, 2005.

KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; MARCHAND, C. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany*, v. 89, n. 2, p. 201–219, 2008.

KUWAE, M., et al., Spatial distribution of organic and sulfur geochemical parameters of oxic to anoxic surface sediments in Beppu Bay in southwest Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 72, n. 1, p. 348–358, 2007.

LACERDA, L. D. DE; JOSÉ, D. V.; REZENDE, C. E. DE; FRANCISCO, M. C. F. J. C. W.; MARTINS, J. C. Leaf Chemical Characteristics Affecting in a New World Mangrove Forest. *pdfBotropica*, 1986.

LACERDA, L. D. et al. Composição isotópica de carbono em componentes de um ecossistema de manguezal, Baía de Sepetiba, RJ. *Ciência e Cultura*, v. 38, p. 1714–1717, 1986.

LEBRETON, B.; BESERES POLLACK, J.; BLOMBERG, B.; PALMER, T. A.; ADAMS, L.; GUILLOU, G.; MONTAGNA, P. A. Origin, composition and quality of suspended particulate organic matter in relation to freshwater inflow in a South Texas estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 170, p. 70–82, 2016.

LI, Y.; ZHANG, H.; TU, C.; FU, C.; XUE, Y.; LUO, Y. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 181, p. 114–122, 2016.

LIU, D.; LI, X.; EMEIS, K.-C.; WANG, Y.; RICHARD, P. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of Bohai Sea near the Yellow River Estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 165, p. 128–136, 2015.

LUZ, D. S.; PINHEIRO, R. M. P.; BEZERRA, V. L. A. R.. Panorama da Desertificação do Estado do Maranhão. 2005MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*, v. 106, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 127–147, 2007.

MACHIWA, J.F., HALLBERG, R.O. An empirical model of the fate of organic carbon in a mangrove forest partly affected by anthropogenic activity. *Ecol. Model.* 147, 2002

MARI, X., TORRÉTON, J.-P., TRINH, C.B.-T., BOUVIER, T., CHU, V.T., LEFEBVRE, J.-P., OUIILLON, S. Aggregation dynamics along a salinity gradient in the Bach Dang estuary, North Vietnam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 96, p. 151–158, 2012.

MARTINELLI, L.A., OMETTO, J.P.H.B., FERRAZ, E.S., VICTORIA, R.L., CAMARGO, P.B & MOREIRA, M.Z. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo. Oficina de Textos. p.144. 2009.

MATSUURA, Y., WADA, E., Carbon and nitrogen stable isotope ratios in marine organic matters of the coastal ecosystem in Ubatuba, southern Brazil. *Ciência e Cultura* 46 (3), 141 – 146, 1994.

MAYA, M.V., SOARES, M.A., AGNIHOTRI, R., PRATHIARY, A.K., KARAPURKAR, S., NAIK, H., NAQVI, S.W. A.. Variations in some environmental characteristics including C and N stable isotopic composition of suspended organic matter in the Mandovi Estuary. *Environ. Monit. Assess.* v. 175, p. 501–517, 2011.

MCTIERNAN, K.B.; JARVIS, S.C.; SCHOLEFIELD, D.; HAYES, M.H.B.. Dissolved organic carbon losses from grazed grasslands under different management regimes. *Water Research*, 35: 2565–2569, 2001.

MEYERS, P.A., Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, v. 27, n. 5, p. 213–250, 1997

MEYERS, P., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v. 114, n. 3–4, p. 289–302, 1994.

MIKKELSEN, O.A., HILL, P.S., MILLIGAN, T.G. Seasonal and spatial variation of floc size, settling velocity and density on the inner Adriatic Shelf (Italy). *Continental Shelf Research*, v. 27, n. 3, p. 417–430, 2007.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFVE, B. Princípios de oceanografia física de estuários. Edusp. São Paulo, p.411. 2002.

- MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*, v. 106, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 127–147, 2007.
- MOYER, R. P.; POWELL, C. E.; GORDON, D. J.; LONG, J. S.; BLISS, C. M. Abundance, distribution, and fluxes of dissolved organic carbon (DOC) in four small sub-tropical rivers of the Tampa Bay Estuary (Florida, USA). *Applied Geochemistry*, v. 63, p. 550–562, 2015.
- PANCOST, R.D.; BOOT, C.S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 92, n. 1-4, p. 239–261, 2004.
- PETERSON, B. J.; HOWARTH, R. W.; GARRITT, R. H. Multiple Stable Isotopes Used to Trace the Flow of Organic Matter in Estuarine Food Webs. *Science*, v. 227, n. 4692, p. 1361–1363, 1985.
- PERILLO, G.M.E. (ed.) Definitions and geomorphic classifications of estuaries. In *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology* 53, pp. 17–47, Elsevier Science, New York., 1995.
- PORTO DO ITAQUI (Maranhão). Infraestrutura. Disponível em: <<http://www.portodoitaqui.ma.gov.br>>. Acesso em: 13 out. 2016.
- PRITCHARD, D.W. Observations of circulation in coastal plain estuaries. In *Estuaries* (Lauff, G.H., ed.), pp. 3–5, American Association for the Advancement of Science, Publ. 83, Washington, DC, 1967.
- REZENDE, C.E.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; SILVA, C. A. R. E. ; MARTINELLI, L. A. 1990. Nature of POC transport in a mangrove ecosystem: A carbon stable isotopic study. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol.30, p. 641-646
- SANTOS, J. P. C. M. Morfologia de fundo e sedimentologia da baía de São Marcos - Ma: implicações hidrodinâmicas e ecológicas. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Biologia Ambiental. Universidade Federal do Pará, 2009.
- SAVAGE, C. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes. *Ambio* v. 34, p. 145 - 150, 2005.
- SIGNA, G.; MAZZOLA, A.; KAIRO, J.; VIZZINI, S. Small-scale variability in geomorphological settings influences mangrove-derived organic matter export in a tropical bay. *Biogeosciences*, v. 14, n. 3, p. 617–629, 2017
- SILVA, C. A. R. e. *Oceanografia química*. 1ed. Rio de Janeiro. Interciência, 2011, 218p.
- SOUZA, J. R. B. DE; ROSARIO ZUCCHI, M. DO; COSTA, A. B.; AZEVEDO, A. E. G. DE; SPANO, S. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia - Brazil. Indicators of sources and preservation. *Marine Pollution Bulletin*, v. 119, n. 2, p. 239–246, 2017.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Bull. Fish. Res. Bd can. v 169, P 1 -131. 1968
- TEIXEIRA, S.G.; SOUZA FILHO, PEDRO W.M. Mapeamento de Ambientes Costeiros Tropicais (Golfão Maranhense, Brasil) Utilizando Imagens de Sensores Remotos Orbitais. *Revista Brasileira de Geofísica* (impresso) v. 27, p. 69-82, 2009.
- TREMBLAY, L. B.; DITTMAR, T.; MARSHALL, A. G.; COOPER, W. J.; COOPER, W. T. Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 105, n. 1–2, p. 15–29, 2007.
- UNCLES, R.J.; STEPHENS, J.A.; SMITH, R.E. The dependence of estuarine turbidity on tidal intrusion length, tidal range and residence time. *Continental Shelf Research*, v. 22, n. 11, p. 1835-1856, 2002.
- VALE (Maranhão). Portos e Terminais. Disponível em: <<http://www.vale.com>>. Acesso em: 13 out. 2016.
- VILHENA M.P.S.P., et al., The sources and accumulation of sedimentary organic matter in two estuaries in the Brazilian Northern coast. *Regional Studies in Marine Science*, 2017.
- VIGNUDELLI, S.; SANTINELLI, C.; MURRU, E.; NANNICINI, L.; SERITTI, A. Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 60, n. 1, p. 133–149, 2004

