

Aspectos geoquímicos da matéria orgânica de sedimentos superficiais de dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo: Canal de Bertioiga e Cananéia-Iguape

Bruno Otero Sutti, Vitor Gonzalez Chiozzini, Christian Millo, Elisabete de Santis Braga

Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo

E-mail: suttioceano@hotmail.com

Resumo: Em estuários subtropicais, estudos geoquímicos da matéria orgânica sedimentar (MOS) têm contribuído para medidas de adaptação às mudanças climáticas. O objetivo deste estudo foi avaliar a geoquímica da MOS de diferentes setores do Canal de Bertioiga e do estuário de Cananéia-Iguape através de determinações de metais e de composições isotópicas. Uma ampla e intensa área deposicional foi evidenciada na região central do Canal de Bertioiga, onde a MOS esteve associada as maiores concentrações de Fe e Zn. A MOS observada no Canal de Bertioiga demonstrou ter elevada influência do carbono orgânico dissolvido (COD) de origem terrestre, enquanto que a MOS observada em setores do sul do estuário de Cananéia-Iguape demonstrou ter elevada influência do COD de origem marinha.

Palavras-chave: Estuários Subtropicais; Áreas Depositionais; Geoquímica Sedimentar; Matéria Orgânica; Isótopos Estáveis

Geochemical aspects of organic matter from surface sediments of two estuarine systems in the São Paulo State: Bertioiga Channel and Cananéia-Iguape Estuary

Abstract: In subtropical estuaries, geochemical studies of sedimentary organic matter (SOM) have contributed to measures of adaptation to climate change. The objective of this study was to evaluate the SOM geochemistry of different sectors of the Bertioiga Channel and the Cananéia-Iguape estuary through determinations of metals and isotopic compositions. A large and intense depositional area was evidenced in the central region of the Bertioiga Channel, where SOM was associated with the highest concentrations of Fe and Zn. The SOM observed in the Bertioiga Channel showed a high influence of dissolved organic carbon (DOC) of terrestrial origin, while the SOM observed in southern sectors of the Cananéia-Iguape estuary showed a high influence of the DOC of marine origin.

Keywords: Subtropical Estuaries; Depositional Areas; Sedimentary Geochemistry; Organic Matter; Stable Isotopes

Introdução

Dentre os ambientes costeiros ao redor do mundo, os estuários apresentam os ecossistemas mais relevantes em relação ao armazenamento de carbono enquanto são os mais pressionados pelo ser humano [1]. Desta forma, estudos qualitativos e quantitativos da matéria orgânica em sedimentos estuarinos têm sido essenciais para melhor compreender a influência humana nas mudanças climáticas, bem como as alternativas para mitigação e adaptação.

A circulação estuarina (condicionada pela amplitude das marés e fluxo fluvial) promove uma variação espaço-temporal na salinidade, estabelecendo locais com níveis distintos de

“aprisionamento” de partículas e, conseqüentemente, de taxas de deposição de matéria orgânica [2]. Em síntese, locais de elevada taxa de deposição são normalmente influenciados por baixa hidrodinâmica e intensos processos de floculação, onde os sedimentos superficiais tendem a apresentar elevados percentuais de argila associados a elevadas concentrações de matéria orgânica e metais [3-4]. Por sua vez, análises de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) aplicadas em diferentes compartimentos de estuários tropicais/subtropicais têm revelado importantes *insights* sobre o destino do carbono [5].

Objetivos

Avaliar espaço-temporalmente e sazonalmente a geoquímica da matéria orgânica de sedimentos superficiais de dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo com distintos níveis de intervenções antrópicas: Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e Sistema estuarino – Canal de Bertioga (SECB).

Material e Métodos

Por um lado, a região sul do CELCI reflete um estuário com condições naturais [6]. Por outro lado, baixos índices de qualidade ambiental promovidos por entradas de esgotos têm sido revelados no Canal de Bertioga (porção oriental do Complexo Estuarino de Santos) [7].

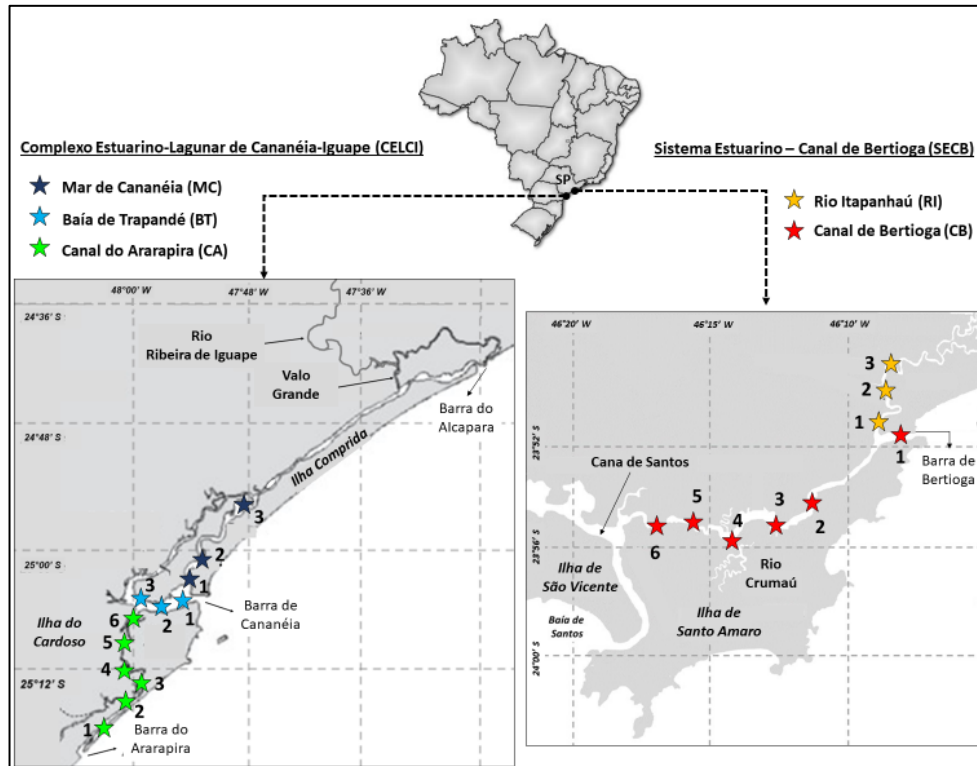


Figura 1. Localização geográfica dos sistemas estuarinos (CELCI e SECB) ao longo do litoral de São Paulo (SP). As estrelas especificam as estações amostrais dentro de cada setor estuarino estudado.

As campanhas amostrais ocorreram no inverno de 2018 (agosto) e no verão de 2019 (fevereiro) em diferentes setores dos dois complexos estuarinos. A região sul do CELCI foi avaliada em três setores: Mar de Cananéia, Baía de Trapandé e Canal do Ararapira (Figura 1). Enquanto isso, dois setores foram estudados no SECB: zona estuarina do Rio Itapanhaú e Canal de Bertioga. É importante destacar que devido à troca de água mais restrita com o canal de Santos, o SECB pode ser considerado um subsistema do Complexo Estuarino de Santos [8].

Os sedimentos superficiais foram coletados com auxílio de um amostrador de fundo tipo *van Veen* e posteriormente armazenados em freezer (-20°C). A partir de cerca de 30g de amostras, teores de matéria orgânica e de CaCO_3 foram determinados, respectivamente, após adições de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl); enquanto que as frações granulométricas foram determinadas em duas etapas, “peneiramento seco” (areia grossa, média e fina) e “fracionamento úmido” (silte e argila) [9]. Concentrações totais de ferro (Fe), zinco (Zn), bário (Ba), potássio (K) e sódio (Na) foram quantificadas por análises de ativação neutrônica (AAN) realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN/SP. Por sua vez, cerca de 10 mg de sedimentos (acondicionados em cápsulas de estanho) foram inseridos no analisador elementar *Costech Instruments Elemental Combustion System*

acoplado ao detector de espectrometria de massas para obter os valores de Carbono Orgânico (COT), nitrogênio (NT), bem como as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

Resultados e Discussão

A maioria dos setores estudados no CELCI apresentou predominância de areias finas (40-60%), sendo as frações mais grosseiras observadas nas estações mais próximas da desembocadura. Os teores de MO não superaram os 6%, com exceção na região mais a montante da BT (15%). Já no SECB, o RI apresentou predominância de areias finas ($\approx 50\%$) no inverno/2018 e média ($\approx 45\%$) no verão/2019. Sob predominância de silte+argila ($>80\%$), a área central do CB (2-3-4) revelou os mais elevados teores de MO (22-31-45%). Em ambos os sistemas estuarinos (CELCI e SECB), as maiores concentrações de Fe (32054,2 e 40199,7 mg kg^{-1}) e Zn (82,4 e 115,3 mg kg^{-1}) foram encontradas no verão/2019 nas estações mais internas, onde também foram encontradas as maiores frações finas, bem como os maiores teores de matéria orgânica.

A Análise de Componentes Principais (Figura 2) revelou diferentes ambientes aquáticos com relação às taxas de deposição de partículas orgânicas. No SECB, os vetores silte, argila, MO, NT, COT, Fe e Zn se projetam na direção das estações do Canal de Bertioga, evidenciando uma grande área deposicional de matéria orgânica. As mais elevadas concentrações de Fe e Zn observadas no verão/2019 provavelmente se devem aos aportes terrígenos que normalmente são intensificados nessa estação do ano mais chuvosa. Contudo, tais elementos são também considerados micronutrientes para diversos organismos, os quais podem contribuir para as concentrações de Fe e Zn encontradas em sedimentos estuarinos ao gerarem pelotas fecais e se decomporem junto ao sedimento [10].

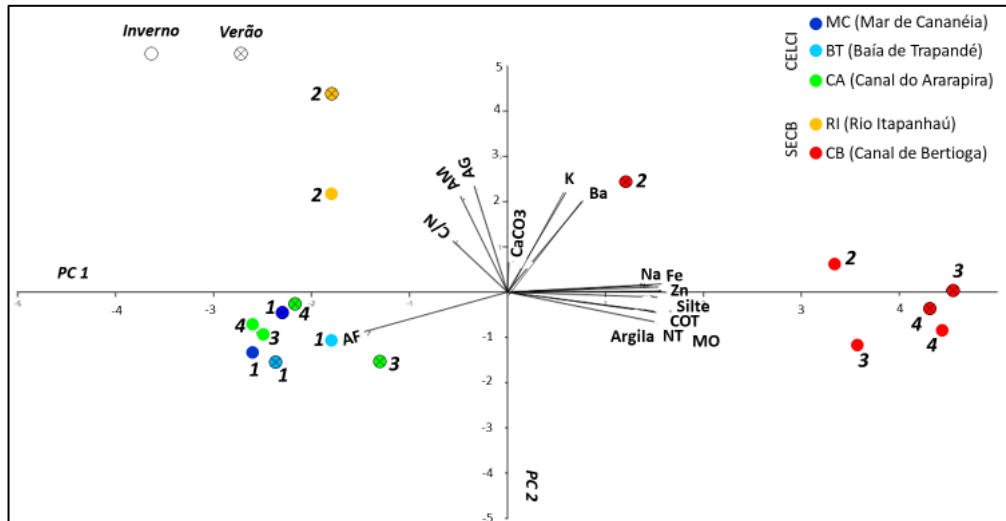


Figura 2. Análise de Componentes Principais, dentro da qual a PC1 representa 58% da variância e a PC2 30%. Nota: AM (Areia Média), AG (Areia Grossa), AF (Areia Fina).

Com base nos contribuintes da matéria orgânica aquática de [11], diferentes assinaturas geoquímicas foram reveladas entre os setores estudados (Figura 3).

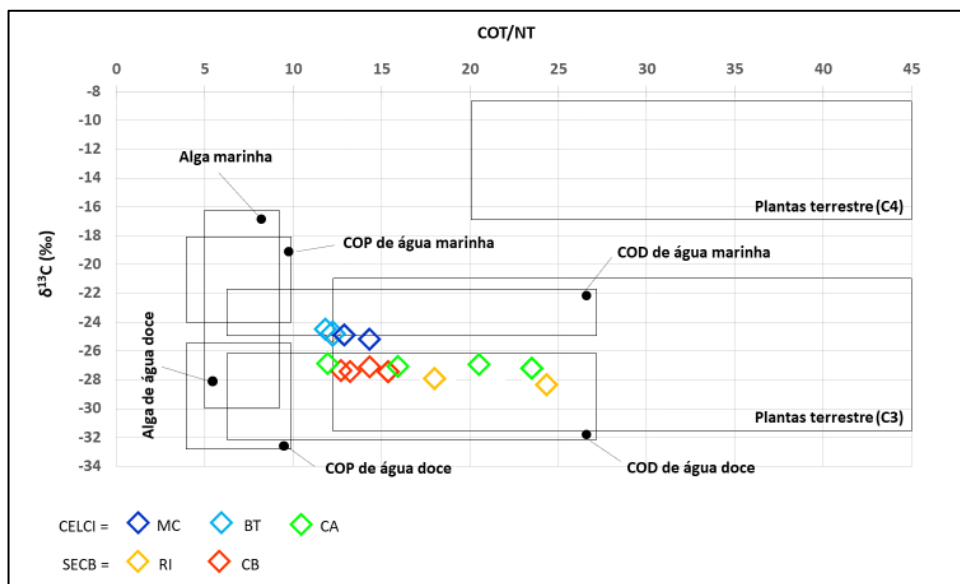


Figura 3. Gráfico de dispersão cruzando valores de $\delta^{13}C$ e COT/NT para o conteúdo de matéria orgânica encontrado em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). Os retângulos demarcam assinaturas geoquímicas referentes aos diferentes contribuintes da matéria orgânica aquática [11].

É possível notar que os sedimentos superficiais da maioria dos setores estuarinos aqui estudados apresentam certa influência do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) de origem terrestre, com exceção aos setores lagunares do CELCI (BT e MC) que mostraram uma maior influência do COD de origem marinha, corroborando com os valores levantados em [5].

Conclusões

A avaliação dos níveis de metais, juntamente com as análises granulométricas e das composições elementares (C/N) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), revelaram importantes ferramentas para o entendimento dos processos deposicionais no SECB e nos setores sul do CELCI.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio dado pela Agência de Fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

Referências

1. Soares, OM, Bezerra, LEA, Copertino, M, Lopes, BD. Blue Carbon Ecosystems in Brazil: Overview and an Urgent Call for Conservation and Restoration. *Front. Mar. Sci.* 9:797411, 2022.
2. Bianchi, TS. *Biogeochemistry of Estuaries*, Oxford University Press, 704p, 2007.
3. Thill, A, Moustier, SJ, Garnier, MC, Estournel, J, Naudin, J, Bottero, JY. Evolution of particle size and concentration in the Rhone river mixing zone: influence of salt flocculation. *Continental Shelf Research*, 21: 2127-2140, 2001
4. Mari, X, Torrétou, JP, Trinh, CBT, Bouvier, T, Thuoc, CV, Lefebvre, JP, Ouillon, S. Aggregation dynamics along a salinity gradient in the Bach Dang estuary, North Vietnam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 96: 151-158, 2012.
5. Millo, C, Bravo, C, Covelli, S, Pavoni, E, Petranich, E, Cotin, M, Nobili, M, Crosera, M, Sutti, BO, Silva, CM, Braga, ES. Metal Binding and Sources of Humic Substances in Recent Sediments from the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex (South-Eastern Brazil). *Applied Science*, 11: 8466, 2021.
6. Azevedo JS, Braga ES. Caracterização hidroquímica para qualificação ambiental dos estuários de Santos-São Vicente e Cananéia. *Arquivos de Ciências do Mar*, 44(2): 52-61, 2011.
7. Sutti, BO, Guimarães, LL, Borges, RP, Braga, E. River Flows Influence on Nutrients (Si, N and P) and Fecal Coliforms (E.coli) in Two Tributaries of the Estuarine Channel of Bertioga (Santos Estuary, São Paulo, Brazil). *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 10: 26-46, 2022.
8. Miranda, LB, Castro, BM, Kjerfve, B. Circulation and Mixing Due to Tidal Forcing in the Bertioga Channel, São Paulo, Brazil. *Estuaries*, 21: 204-214, 1998.
9. Suguio, K. *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo: Edgar Blücher-EDUSP, 1973.
10. Marcovecchio, JE, Botte, SE, Severini, MDF. Distribution and behavior of zinc in estuarine environments: an overview on Bahía Blanca estuary (Argentina). *Environ Earth Sci*, 75:1168, 2016
11. Lamb, AL, Wilson, GP, Leng, M.J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth Science Review*, 75: 29–5, 2006