

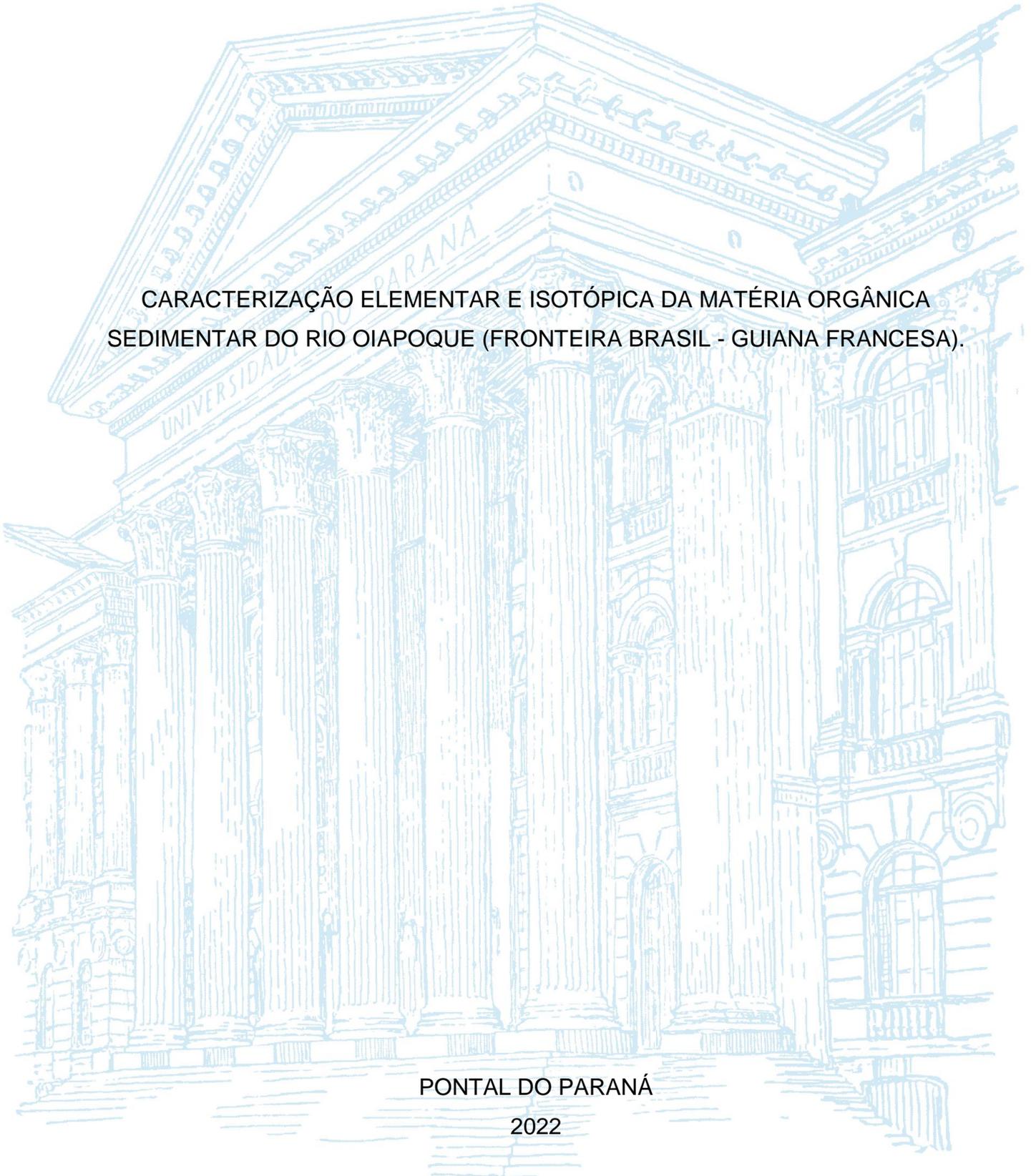
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Yasmym Schutz de Vincenzi Weirich

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA
SEDIMENTAR DO RIO OIAPOQUE (FRONTEIRA BRASIL - GUIANA FRANCESA).

PONTAL DO PARANÁ

2022



YASMYM SCHUTZ DE VINCENZI WEIRICH

CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA
SEDIMENTAR DO RIO OIAPOQUE (FRONTEIRA BRASIL - GUIANA FRANCESA).

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Graduação em Oceanografia, Campus Pontal do Paraná - Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ATA DE REUNIÃO

TERMO DE APROVAÇÃO

Yasmym Schutz de Vincenzi Weirich

“CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR DO ESTUÁRIO DO RIO OIAPOQUE (FRONTEIRA BRASIL - GUIANA FRANCESA)”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharela em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos membros:

Prof. Dr. César de Castro Marns
Prof. Orientador - CEM/UFPR

Prof^ª. Dr^ª. Renata Hanae Nagai
Centro de Estudos do Mar - UFPR

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende
Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF

MSc. Marines Maria Wilhelm
Doutoranda PGSSISCO - CEM/UFPR

Pontal do Paraná, 13 de maio de 2022



Documento assinado eletronicamente por **CESAR DE CASTRO MARTINS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/05/2022, às 09:34, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **MARINES MARIA WILHELM, Usuário Externo**, em 16/05/2022, às 10:15, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Eduardo de Rezende, Usuário Externo**, em 16/05/2022, às 14:49, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **RENATA HANA E NAGAI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/05/2022, às 08:30, conforme art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida [aqui](#) informando o código verificador **4499339** e o código CRC **A24FC96D**.

Dedico este TCC a minha mãe Ticiane, a minha tia Geniviéve, que fizeram com que esse sonho se tornasse realidade. Também dedico ao Rafael, que me apoiou e incentivou durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer nesses 5 anos de faculdade: pessoas, momentos e oportunidades. Com certeza começo agradecendo a minha mãe, Ticiane, que sempre deu seu melhor por mim, me amando e incentivando de maneira que seu cuidado se reflete em mim e em meu trabalho. Agradeço por toda a força e apoio que minha família me trouxe, em especial aos meus avós (Ingrid, Luzia e Fernando) e meus tios (Geneviève, Cláudio, Alexander, Carlos e Silvia).

Agradeço as pessoas que sempre estiveram do meu lado e me apoiando, mesmo eu estando longe, em Pontal, continuaram se fazendo presentes, minhas amigas Stefanie, Camila e Juliane. Também a família que fiz em Pontal, em especial a Maria Luiza e Michele, que são amizades fundamentais em minha vida e formação, e a todos os meus amigos de Pontal que fizeram minha vida um pouco mais feliz e leve. Em especial, agradeço a meu melhor amigo e parceiro, Rafael, que divide casa e sonhos comigo, que me traz amor e alegria e me faz enxergar um mundo onde a Oceanografia é possível.

A todos os momentos que me fizeram lembrar o porquê eu escolhi Oceanografia, a todas as oportunidades que tive durante esses anos. Agora, agradeço a quem fez com que se tornasse realidade esse TCC e esse sonho, quem acreditou, ensinou e incentivou: Prof. César de Castro Martins. Agradeço a Dra. Fernanda Maria de Souza pela coleta das amostras de sedimento no Rio Oiapoque, ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Rezende pelas análises elementares e de isótopos estáveis e bem como ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e o Auxílio Financeiro para a execução do projeto (432285/2016-4 e 310850/2020-7).

Agradeço também aos meus amigos e colegas do LaGPoM, que desde o início compartilharam e me ensinaram com muito cuidado e parceria, em especial a Marines, Ana Carol e Amanda. Obrigada a todos os professores que passaram e deixaram um lugarzinho especial em meu coração, especialmente ao Prof. Dr. Maikon Di Domenico pela ajuda com questões estatísticas, e aqui deixo minha homenagem ao Prof. Carlos Soares, que foi muito mais que um professor, foi um amigo e jamais será esquecido.

Em meio de tantas pessoas e momentos, cada um com sua particularidade, assim foram se formando e aperfeiçoando a vivência e os sonhos que fizeram desses 5 anos tão especiais e essenciais. Singularidades que fizeram de mim quem

eu sou, e me moldaram profissionalmente, me fizeram uma oceanógrafa! Por fim, mas não menos importante, deixo uma lembrança aquela criança sonhadora, que amava Júlio Verne e Atlantis, e que um dia sonhou com Oceanografia.

Não entre em Pânico!

Existe uma teoria que diz que, se algum dia alguém descobrir exatamente para que serve o universo e por que ele está aqui, ele desaparecerá instantaneamente e será substituído por algo ainda mais estranho e inexplicável.

Existe uma segunda teoria que diz que isso já aconteceu.

(Douglas Adams, 1979.)

RESUMO

O estuário do Rio Oiapoque se localiza na fronteira Brasil – Guiana Francesa, e é caracterizado como um ambiente pristino com uma intensa descarga fluvial, de sedimentos e de matéria orgânica (MO). A MO sedimentar corresponde à biomassa presente e que alcança os ambientes marinhos, onde condições ambientais e dinâmicas das zonas costeiras influenciam estas fontes de MO. Desta forma, busca-se compreender e distinguir as principais fontes de MO para os estuários, utilizando de ferramentas geoquímicas, como os indicadores da composição elementar e isotópica da MO. Neste trabalho utilizaram-se as razões elementares de COT, NT e C/N e as razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para determinar a composição da MO em amostras de sedimentos superficiais do estuário do Rio Oiapoque. Cerca de 8-10 mg de sedimento amostrado foram pesados e analisados, juntamente com os padrões de calibração, através de um analisador elementar Carlo Elba Flash 2000 acoplado à interface Conflo IV com um detector de espectrometria de massa de razão isotópica (Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope ratio MS). Análises estatísticas foram realizadas (correlação de Pearson e Spearman, ACP, entre outras) onde se obtiveram os teores e devidas correlações para as razões estudadas. Em primeiro lugar observou-se a natureza orgânica da MO sedimentar coletada, as análises de COT, CIT e NT (onde NT foi correspondente a fração orgânica) apresentaram uma distribuição similar. A razão C/N apresentou, a montante do estuário, teores correspondentes ao aporte terrígeno (~ 24); a jusante, os teores estavam relacionados ao aporte marinho (~5 e 9). Os resultados foram marcados pela alta presença de mistura, predominante no centro do estuário. Para as razões isotópicas do $\delta^{13}\text{C}$ (‰) os teores apresentados foram pouco variáveis ao longo do estuário, com baixos teores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (~ -27 (‰)) a montante e próximos ao deságue de rios (aporte terrestre e/ou por plantas do tipo C3). Os valores intermediários (~ -24 (‰)) (mistura) foram presentes em todo o estuário, principalmente ao centro. Quanto mais próximos à desembocadura mais altos os teores encontrados (~ -22 (‰)) (aporte marinho). A razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) apresentou uma variação de valores em torno de ~ 3 (‰) (provenientes de vegetais terrestres), sendo encontrados principalmente na região interna, ao centro do estuário, e em sua desembocadura onde há o deságue de rios. Assim, as características elementares e isotópicas presentes na MO sedimentar mostraram-se ferramentas fundamentais ao trabalho e permitiram a identificação e a caracterização das fontes de MO sedimentar para o estuário do Rio Oiapoque. Podendo caracterizá-lo como um estuário com influências de mistura de MO sedimentar, com a predominância de MO terrígena (maior aporte terrígeno próximo à boca do estuário e na região de deságue dos rios Uáça e Ouanary), sendo que a dinâmica estuarina (principalmente regime de chuvas e correntes de maré) influencia na distribuição do aporte marinho e na mistura, que se mantém presente em todo o estuário e flui da desembocadura em direção à montante do estuário.

Palavras-chave: Amazônia; Carbono; Indicadores geoquímicos; Matéria orgânica; Nitrogênio.

ABSTRACT

The Oiapoque River estuary is located on the Brazil-French Guiana border and is characterized as a pristine environment with an intense fluvial, sediment, and organic matter (OM) discharge. The sedimentary OM corresponds to the biomass present and that reaches the marine environments, environmental conditions and dynamics of the coastal zones influence these sources of OM. In this way, we seek to understand and distinguish the main sources of OM for estuaries, using geochemical tools, such as indicators of the elemental and isotopic composition of OM. In this work, the elemental ratios of TOC, NT, and C/N and the isotopic ratios of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were used to determine the composition of OM in superficial sediment samples from the Oiapoque River estuary. About 8-10 mg of sampled sediment was weighed and analyzed, along with the calibration standards, through a Carlo Erba Flash 2000 elemental analyzer coupled to the ConFlo IV interface with an isotopic ratio mass spectrometry detector (Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope ratio MS). Statistical analyzes were carried out (Pearson and Spearman correlation, ACP, among others) where the contents and appropriate correlations were obtained for the studied ratios. Firstly, the organic nature of the collected sedimentary OM was observed, and the analyzes of TOC, TIC, and NT (where NT corresponded to the organic fraction) showed a similar distribution. The C/N ratio showed, upstream of the estuary, levels corresponding to the terrigenous input (~ 24); downstream, the contents were related to the marine input (~ 5 and 9). The results were marked by the high presence of mixture, predominant in the center of the estuary. For the isotopic ratios of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) the levels presented were little variable along the estuary, with low levels of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (~ -27 (‰)) upstream and close to the river outlet (land and/or by C3 type plants). Intermediate values (~ -24 (‰)) (mixture) were present throughout the estuary, mainly in the center. The closer to the mouth, the higher the contents found (~ -22 (‰)) (marine input). The isotopic ratio $\delta^{15}\text{N}$ (‰) presented a variation of values around ~ 3 (‰) (from terrestrial plants), being found mainly in the inner region, in the center of the estuary, and in its mouth where there is the outflow of rivers. Thus, the elementary and isotopic characteristics present in the sedimentary OM proved to be fundamental tools for the work and allowed the identification and characterization of the sources of sedimentary OM for the Oiapoque River estuary. It can be characterized as an estuary with influences of sedimentary OM mixing, with a predominance of terrigenous OM (larger terrigenous input near the mouth of the estuary and in the region where the Uaça and Ouanary rivers flow), and the estuarine dynamics (mainly rainfall and tidal currents) influence the distribution of marine input and the mixture, which remains present throughout the estuary and flows from the mouth towards the upstream of the estuary.

Keywords: Amazon; Carbon; Geochemical proxies; Nitrogen; Organic matter.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da Área de Estudo e Pontos de Coleta Estuário do Rio Oiapoque (Brasil-Guiana Francesa).	32
Figura 2 - Mapa de distribuição para os valores de COT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).....	39
Figura 3 - <i>Box plot</i> para COT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	40
Figura 4 - Mapa de distribuição para os valores de CIT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).....	41
Figura 5 - <i>Box plot</i> para CIT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	41
Figura 6 - Mapa de distribuição para os valores de NT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).....	43
Figura 7 - <i>Box plot</i> para NT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	43
Figura 8 - Dispersão COT e NT (%) para a Estação amostral A e B.....	44
Figura 9 - Mapa de distribuição para os valores da razão C/N para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).....	46
Figura 10 - <i>Box plot</i> para a razão C/N nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	46
Figura 11 - Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).	48
Figura 12 – <i>Box plot</i> para a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	48
Figura 13 - Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).	50
Figura 14 - <i>Box plot</i> para a razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).	50
Figura 15 - Gráfico da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).....	51
Figura 16 – Gráfico de dispersão da razão C/N vs. $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para as duas campanhas amostrais no Estuário do Rio Oiapoque.	52

Figura 17 - Gráfico de dispersão da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. COT (%), para as duas campanhas amostrais no Estuário do rio Oiapoque.....	53
Figura 18 - Gráfico de dispersão da razão C/N vs. razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para as campanhas amostrais A e B.	54
Figura 19 - Gráfico de dispersão da razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vs. NT (%), para as duas campanhas amostrais no Estuário do Rio Oiapoque.	55
Figura 20 - Gráfico de PCA para as variáveis estudadas, para as duas campanhas amostrais (A e B).	56
Figura 22 – Mapa das fontes e influências da MO sedimentar representada ao longo do estuário do Rio Oiapoque.....	63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.1.1 Objetivos específicos.....	17
2.2 HIPÓTESE	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 ESTUÁRIOS.....	19
3.1.1 Estuários Amazônicos	20
3.2 MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR	22
3.3 CICLOS GEOQUÍMICOS DO CARBONO E NITROGÊNIO.....	25
3.4 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MO SEDIMENTAR.....	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 ÀREA DE ESTUDO.....	31
4.2 AMOSTRAGEM	32
4.3 PROCEDIMENTO LABORATORIAL.....	33
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	34
5 RESULTADOS	36
5.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FONTES DE MO SEDIMENTAR.....	38
5.1.1 Carbono.....	38
5.1.2 Nitrogênio	42
5.1.3 Correlação COT e NT (%).....	44
5.1.4 Razão C/N.....	45
5.2 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS FONTES DE MO SEDIMENTAR	47
5.2.1 Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰).....	47
5.2.2 Razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰).....	49
5.2.3 Correlações entre Razões Isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (‰)), C/N, COT e N.....	51
5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	55
6 DISCUSSÃO	57
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	66
REFERÊNCIAS	67
Anexo-1	74

1 INTRODUÇÃO

Os estuários são caracterizados como zonas de transição entre o ambiente marinho e terrestre. Apresentam grande dinâmica de circulação e seus fatores físico-químicos são governados por marés, ventos e taxas pluviométricas (COSTANZA; KEMP; BOYNTON, 1993). Além disso, são ecossistemas sob grande influência antrópica, devido principalmente à disponibilidade de recursos (vivos, minerais e econômicos) e a ocupação humana (GALLAY *et al.*, 2018). Ademais, os estuários funcionam como armadilha para sedimentos e matéria orgânica (MO), devido a suas características hidrodinâmicas e geomorfológicas, associado ao regime de marés e a conexão com as bacias de drenagem adjacentes (ALLISON; LEE, 2004; FROIDEFOND *et al.*, 2004; FUKUMOTO, 2003).

O estuário do Rio Oiapoque é um sistema costeiro localizado na porção norte da América do Sul, e estabelece uma das fronteiras entre o Brasil e a Guiana Francesa. O rio Oiapoque é caracterizado como o corpo de água mais setentrional do Brasil, percorrendo cerca de 350 km desde a Serra de Tumucumaque até o oceano Atlântico. É um ambiente que está sob influência de regimes de macro marés amazônicas, de ventos alísios, da zona de convergência intertropical e de correntes costeiras associadas (Corrente Norte do Brasil e Corrente da Guiana); tais características em conjunto ao fluxo do rio na direção da costa contribuem para uma imensa descarga de água salobra, sedimentos e MO do estuário até o oceano Atlântico (FROIDEFOND *et al.*, 2004; SANTOS; SHORT; MENDES, 2016). Assim, com o aporte fluvial intenso e a entrada de água costeira nos estuários, a água doce mistura-se com a salgada criando um gradiente salino onde ocorre a entrada do rio para a zona eurihalina do estuário. Tal diferença promove a existência de diversos habitats na região, como os manguezais e marismas (PICHLER *et al.*, 2021). Logo, o estuário do rio Oiapoque corresponde a uma área com elevada biodiversidade e produtividade aquática (ARTIGAS *et al.*, 2003), sendo também a maior faixa marinha protegida do Brasil (MMA, 2008) e pertencente a um sítio RAMSAR (nº 2190).

O estuário do Oiapoque apresenta três municípios principais estabelecidos em sua margem, sendo Oiapoque, Clevelândia do Norte (ambos localizados no Brasil) e Saint-Georges of Oyapock (Guiana Francesa). Este estuário é uma importante via para a movimentação de mercadorias e pessoas, apresentando tráfego constante de embarcações. É uma área considerada de baixa densidade

demográfica (cerca de 0,91 habitantes m² dado do último senso do IBGE), sendo constituída principalmente por pequenas aldeias de pescadores (IBGE, 2018). Ainda assim, o estuário do rio Oiapoque está bastante exposto a ações antrópicas, devido à falta de saneamento básico, atividades de garimpagem clandestina e às grandes ações de desmatamento (GALLAY *et al.*, 2018).

A MO presente nos sedimentos estuarinos se caracteriza pela intensa mistura de material marinho e terrígeno, possuindo origem natural ou antrópica (CANUEL; HARDISON, 2016). As baixas profundidades associadas às altas taxas de sedimentação, os diferentes tipos de aporte e a hidrodinâmica além da elevada taxa de produção de MO autóctone influenciam na variabilidade do conteúdo dos sedimentos presente nos estuários. Assim, os estuários são considerados reservatórios ideais para a acumulação de material orgânico e inorgânico (BROWNAWELL; FARRINGTON, 1986; PÉREZ-FERNÁNDEZ; VIÑAS; BESADA, 2020), tornando esses ambientes vulneráveis a mudanças climáticas e a atividades antrópicas (CANUEL; HARDISON, 2016).

A MO sedimentar corresponde à biomassa presente e que alcança os ambientes marinhos e agrega um conjunto de substâncias químicas formadas a partir da combinação de moléculas simples, contendo átomos de carbono, nitrogênio, fósforo, oxigênio e hidrogênio. Por sua vez, está diretamente relacionada aos ciclos biogeoquímicos globais, principalmente com o ciclo global do carbono orgânico (MARTINS *et al.*, 2003). Além disso, condições ambientais exercem forte influência sobre a quantidade de MO original que efetivamente se preserva no registro sedimentar, podendo ser expressa pelo fluxo de carbono orgânico (relação da taxa de produtividade primária para com a profundidade do pacote sedimentar) (BICKERT, 2006; RULLKÖTTER, 2000).

Os sedimentos costeiros apresentam grande mistura de MO alóctone e autóctone, já que, nestes casos, o aporte continental pode trazer consigo também material com alterações ocorridas em sua bacia de drenagem e tendo sua composição modificada por atividades antrópicas como: introduções irregulares de esgoto, queima de combustíveis fósseis, entre outros fatores (CANUEL; HARDISON, 2016).

Desta forma, a mistura de diversas fontes no material analisado, as diferentes entradas, e a variabilidade espaço-temporal, torna difícil a investigação completa das fontes de MO para os estuários (BARROS *et al.*, 2010; SEREJO,

2018). Portanto, a combinação de parâmetros elementares Carbono Orgânico Total, Nitrogênio Total e a razão entre estes (COT, NT e C/N, respectivamente) e isotópicos de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), trazem informações mais precisas sobre as fontes de MO presentes no estuário, podendo representar a mistura de componentes da MO (MEYERS, 1997; MEYERS; ISHIWATARI, 1993). Esta abordagem geoquímica permite inferir sobre a contribuição de material aquático e continental presente na região estudada, identificar os tipos de vegetação com a maior importância para a área, assim como compreender o ciclo do carbono em escala local e global a partir de seu registro sedimentar elementar e isotópico (BICKERT, 2006; MEYERS, 1997).

A determinação de parâmetros elementares e isotópicos da MO sedimentar permite a compreensão das alterações ambientais sofridas em uma determinada escala de tempo, facilitando a identificação destas fontes de MO, sendo elas: terrestres, marinhas ou antrópicas (BARROS *et al.*, BRANDINI *et al.*, 2021; 2010; FUKUMOTO, 2003; SOBRINHO *et al.*, 2021). Desta maneira, traçar as rotas de carbono e nitrogênio orgânico e determinar a qualidade ambiental local (MEYERS, 1997; RULLKÖTTER, 2000). Como exemplo desta influência, podemos citar que os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ do CO_2 atmosférico diminuem com as entradas de ^{13}C empobrecido, originado pela queima de combustíveis fósseis, queimadas e decomposição (PEREIRA; BENEDITO, 2018), e demonstram, assim, a possibilidade da utilização de razões isotópicas para a determinação da composição da MO, e da efetiva presença de influência antrópica nos estuários.

Assim, o objetivo do trabalho foi determinar a composição elementar e isotópica da MO sedimentar no estuário do Rio Oiapoque (Fronteira Brasil - Guiana Francesa). Trata-se de uma região pouco estudada da costa brasileira, sendo uma área de grande importância ambiental a nível global, devido a seu caráter pristino e por se localizar em uma região equatorial. Desta forma, a obtenção de dados inéditos para esse ambiente deve auxiliar na elucidação de questões sobre o aporte de MO antrópica e biogênica e da caracterização de fontes e predominâncias, assim como apontar mudanças ambientais recentes.

Assim, estudos sobre indicadores geoquímicos na região do estuário do Rio Oiapoque são de grande relevância, devido a sua localização equatorial e potencial como sumidouro de CO_2 , e por sua dinâmica sedimentar que reflete no elevado aporte de sedimentos e MO continental (DITTMAR *et al.*, 2001; FROIDEFOND *et al.*,

2004; SANTOS, SHORT, MENDES, 2016). Ainda há uma escassez de estudos científicos realizados na região, principalmente em relação à geoquímica de sedimentos recentes. Então, se faz importante determinar a composição isotópica e elementar da região, a fim de identificar as principais fontes de MO, carbono e nitrogênio orgânico para o estuário do Rio Oiapoque e então, inferir sobre sua contribuição, assim como, caracterizar o estuário com relação a influências terrestres, marinhas e antrópicas; identificar possíveis alterações ambientais e trazer uma importante contribuição científica para a região que carece das mesmas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a composição da matéria orgânica, do ponto de vista elementar e isotópico, em amostras de sedimentos superficiais coletadas no estuário do Rio Oiapoque (Fronteira Brasil - Guiana Francesa).

2.1.1 Objetivos específicos

→ Determinar o conteúdo de carbono orgânico (COT) e nitrogênio total (NT), e as razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) em amostras de sedimentos coletados no estuário do rio Oiapoque;

→ Identificar as principais fontes de matéria orgânica para o estuário do Rio Oiapoque a fim de avaliar as possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrígena), possibilitando uma setorização quanto à influência marinha ou continental sobre o estuário, com base na composição elementar e isotópica da MO;

→ Verificar a variabilidade da composição da matéria orgânica sedimentar através da comparação de dados de duas coletas distintas em diferentes condições meteorológicas;

→ Selecionar, através de ferramentas estatísticas, quais parâmetros elementares e isotópicos da matéria orgânica podem ser representativos na avaliação das mudanças ambientais de curta escala de tempo neste sistema estuarino.

2.2 HIPÓTESE

“Se diferentes valores encontrados para as razões elementares e isotópicas do carbono e nitrogênio podem ser relacionados a fontes naturais da matéria orgânica sedimentar, então, a variação nos valores destes indicadores geoquímicos em escala espacial e temporal no estuário do Rio Oiapoque, irá refletir as principais fontes de matéria orgânica assim como as mudanças ambientais associadas a estas (como precipitação, fatores físicos e biogeoquímicos, e indicar a possíveis fontes antrópicas) locais”.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESTUÁRIOS

Estuários são ambientes caracterizados por sua grande dinâmica de circulação, e seus fatores físicos e químicos são governados por marés, ventos e taxas pluviométricas (COSTANZA; KEMP; BOYNTON, 1993). São zonas de transição entre ambientes terrestres e marinhos caracterizados pelas constantes misturas de água doce com água salgada, elevada produtividade biológica, e regiões de aporte e aprisionamento de sedimentos e matéria orgânica (MO). Além disso, são ambientes que proporcionam diversas fontes de recursos, sendo eles: vivos, minerais e econômicos. Sendo assim, são áreas de grande importância para a dinâmica ambiental e para o desenvolvimento humano, tornando esse ecossistema vulnerável às atividades antrópicas e passível de perturbação da dinâmica ambiental natural (CANUEL; HARDISON, 2016).

A atividade antrópica nos estuários pode estar presente desde a bacia de drenagem, até suas margens e dentro do próprio estuário. Dentre as principais atividades desenvolvidas estão: atividades portuárias, de navegação, drenagem urbana e descarte direto de efluentes urbanos (esgoto) e industriais (CLOERN *et al.*, 2016; VENTURINI *et al.*, 2008). Por se tratar de um ambiente dinâmico, tais atividades podem efetuar mudanças nos padrões ambientais do estuário, de acordo com sua intensidade (variável com fatores sazonais e climáticos), em escala temporal e espacial (BIANCHI, 2007).

Em razão de seus processos hidrodinâmicos (regime de marés e sistema de drenagem) e características geomorfológicas (baixa profundidade), os estuários representam ambientes propícios para o aprisionamento de sedimentos - principalmente para material fino e lamoso. Devido à elevada taxa de produção de MO, sendo ela natural e/ou antrópica, por sua dinâmica, os estuários podem ser considerados excelentes reservatórios para a acumulação de diferentes tipos de material orgânico e inorgânico (BROWNAWELL; FARRINGTON, 1986; PÉREZ-FERNÁNDEZ; VIÑAS; BESADA, 2020).

3.1.1 Estuários Amazônicos

Os estuários amazônicos apresentam características peculiares em relação a outras zonas costeiras do Brasil, associadas a uma intensa descarga fluvial e de sedimentos, sujeitos a baixas variações sazonais de temperatura (regiões equatoriais), porém com diferentes regimes de chuva (que causam flutuações na salinidade), elevada influência dos ventos alísios e o regime de macro marés (SANTOS; SHORT; MENDES, 2016). Além disso, a floresta amazônica e seus ambientes costeiros adjacentes são um dos mais importantes ecossistemas tropicais existentes no mundo, abrangendo 8 países da América do Sul e cobrindo cerca de 6 milhões de km² (GODINHO; DA SILVA, 2018). Inserido nesta região, encontra-se o Estuário do Rio Oiapoque (Fronteira Brasil - Guiana Francesa). Localizado no Norte da América do Sul, no estado do Amapá-Brasil. Este sistema fica situado no Parque Nacional do Cabo Orange (MMA, 2008), que é uma unidade de conservação de proteção integral, constitui a maior faixa marinha protegida do Brasil e é um sítio RAMSAR (nº 2190).

O estado do Amapá pode ser considerado um dos mais preservados do Brasil, pois mais da metade de seu território está inserido em Unidades de Conservação e/ou de Terras Indígenas, representando, junto das Reservas de Patrimônio Particular, cerca de 55% da área total do estado (MMA, 2008). Entretanto, devido principalmente a dificuldade de acesso, o que tende a gerar dificuldades para a realização de expedições *in situ*, o litoral do Amapá é um dos menos estudados do Brasil. Como resultado, poucos estudos foram realizados sobre o estuário do Rio Oiapoque, sendo que, o conhecimento disponível está relacionado principalmente à biologia dos peixes (JÉGU; KEITH, 1999; KULLANDER, 2012) ou aos impactos do desmatamento e mineração na área (GALLAY *et al.*, 2018; SONDAG *et al.*, 2010). O conhecimento geoquímico da área é restrito a um único e recente estudo sobre a distribuição espacial e temporal de curto prazo e de fontes de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) realizado no estuário (PICHLER *et al.*, 2021).

Ademais, o Rio Amazonas atua como um grande influenciador para o aporte sedimentar e de MO para o interior dos estuários da região Norte do país (como o Oiapoque), representando cerca de 10% dos sedimentos fluviais do planeta (MEADE *et al.*, 1985). Devido ao extenso sistema fluvio-estuarino, sua descarga

fluvial para o Oceano Atlântico representa aproximadamente 20% do total de água descarregado em todo o planeta, formando assim, o maior sistema de escoamento de água, sedimentos, MO e nutrientes dissolvidos do mundo (MEADE *et al.*, 1979). Fluxos de macro maré, precipitação, entre outros; citados anteriormente são fatores que podem ser determinantes na dinâmica espaço-temporal da produção e deposição de MO (DA COSTA *et al.*, 2011; NITTROUER; DEMASTER, 1986).

Além das ondas, marés e correntes associadas, o regime de precipitação também modifica o nível do rio sazonalmente (FROIDEFOND *et al.*, 2004), assim como os eventos de El Niño e La Niña (SANTOS; SHORT; MENDES, 2016). Com todas estas características, juntamente da influência dos ventos alísios e das ondas, ocorre uma mistura das águas estuarinas menos salinas com as águas mais salinas do Oceano Atlântico, formando assim uma intensa pluma de sedimentos e MO, com salinidade reduzida (MULLER-KARGER; MCCLAIN; RICHARDSON, 1988) que é desviada pela Corrente Norte do Brasil, uma corrente de contorno oeste que flui para norte, em direção ao Equador (MORAES, 2011).

Gradientes de salinidade são comuns nos estuários, os quais apresentam uma camada superficial com salinidades baixas, típicas dos ambientes amazônicos. Logo, a variação da salinidade e da turbidez nos estuários amazônicos são influenciadas sazonalmente por 3 períodos distintos, sendo eles: (i) fevereiro a abril (tendo início da estação chuvosa e aumento do fluxo dos rios da região da Amazônia), (ii) maio a outubro (estação chuvosa, início da retroflexão da Corrente Norte do Brasil e o fluxo máximo do rio Amazonas) e, (iii) novembro a janeiro (estação seca, presença de retroflexão da Corrente Norte do Brasil e fluxo mínimo da Amazônia) (ARTIGAS *et al.*, 2003).

Com a ressuspensão frequente e profunda existente nos estuários, estes ambientes estão sujeitos ao efeito de reciclagem destas partículas sedimentares, podendo agir como um sumidouro de carbono orgânico terrestre e atuando na remineralização de nutrientes nos oceanos (ALLER *et al.*, 2004). Essas zonas também podem agir como sumidouro para partículas suspensas na água dos estuários, assim como podem reabastecer quantidades de material particulado através da produção de MO e/ou erosão da costa (MEADE *et al.*, 1985). Apesar de o oceano equatorial ser considerado uma fonte global de emissão de CO₂, esta área atua como sumidouro para o CO₂ atmosférico no oceano, através do efeito causado pela intensa diluição de CO₂ pelo aporte de águas fluviais e com grande quantidade

de MO e nutrientes trazidos com as mesmas, fertilizando assim as águas oceânicas adjacentes (TERNON *et al.*, 2000).

3.2 MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

A matéria orgânica (MO) representa um conjunto de substâncias químicas formadas a partir da combinação de moléculas simples contendo átomos de carbono, nitrogênio, fósforo, oxigênio e hidrogênio, e corresponde a biomassa presente nos ambientes marinhos. Por sua vez, está diretamente relacionada aos ciclos biogeoquímicos globais, principalmente com o ciclo global do carbono orgânico (CANUEL; HARDISON, 2016; MARTINS *et al.*, 2003; MEYERS, 1997; RULLKÖTTER, 2000).

A MO pode ter origem alóctone ou autóctone, se diferenciando a partir de sua fonte, sendo a matéria orgânica autóctone produzida dentro do próprio ambiente (exemplo: fotossíntese, quimiossíntese), e a alóctone sendo oriunda de fora do ambiente e transportada (exemplo: erosão de rochas, material continental, efluentes domésticos) (RULLKÖTTER, 2000). A MO ainda pode ser dividida entre sua porção particulada e dissolvida (apresenta maior afinidade química com a água), sendo classificadas a partir do tamanho de suas partículas (MONROY *et al.*, 2017; SIMON *et al.*, 2002).

A produtividade fitoplanctônica rege a produção de MO primária na maioria dos ambientes aquáticos, sendo responsável pela formação da biomassa. A produção primária está intimamente ligada à captura de energia pela luz solar, através, por exemplo, de pigmentos fotossensíveis presentes nas microalgas. Tal energia é utilizada para converter CO₂ em MO, e esta reação é resumida pela equação de Redfield (MEYERS, 1997; REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963). A partir da equação de Redfield, também podemos inferir sobre a composição química de toda a MO em ambientes marinhos e terrestres, sendo esta constituída por moléculas orgânicas da classe dos lipídeos, ácidos nucleicos, proteínas, aminoácidos, carboidratos e biopolímeros.

Assim como a luminosidade, a disponibilidade de elementos como: C (carbono), H (hidrogênio), N (Nitrogênio), O (oxigênio) e P (fósforo) é de extrema importância para a produção de MO (MEYERS, 1997; REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963). Estes elementos podem agir como limitantes em ambientes

marinhos e terrestres para a produção de biomassa fitoplanctônica e vegetais superiores, sendo o N e o P os principais elementos limitantes. A partir disso, temos que as águas oceânicas dependem do aporte continental para a manutenção dos níveis destes elementos; logo, as águas costeiras são geralmente mais ricas em nutrientes do que em oceano aberto, sendo ainda mais ricas nos estuários (ARTIGAS *et al.*, 2003; MEYERS, 1997).

No caso dos estuários amazônicos, as estações secas tendem a contribuir para o transporte de íons PO_4^{3-} pelos rios, enquanto nas estações chuvosas, as intensas vazantes transportam MO do continente para o mar, fornecendo, assim, nutrientes e uma mudança na salinidade (que aumenta a riqueza de espécies eurihalinas nestes habitats) (ARTIGAS *et al.*, 2003). Ainda assim, os estuários se apresentam como grandes áreas de aprisionamento de MO e sedimentos.

Além disso, a disponibilidade de nutrientes em águas superficiais também depende da eficiência de reciclagem destes nutrientes em sistemas aquáticos (FUKUMOTO, 2003). Assim, a mistura vertical também é uma importante fonte para o retorno destes nutrientes dissolvidos, que após constituírem a biomassa tendem a se depositar no sedimento de fundo, onde se decompõem (MEYERS, 1997). A ciclagem desses nutrientes também depende de processos físicos, como: ventos, ondas, correntes e precipitação, afetando a produtividade oceânica (MEYERS, 1997).

A matéria orgânica secundária é proveniente principalmente dos detritos de fitoplâncton, plantas terrestres, pelotas fecais e microrganismos. Essas fontes de matéria orgânica sedimentar são fortemente influenciadas por processos de transporte e produtividade, produzindo assim componentes importantes para reconstruções das condições ambientais (MEYERS, 1997).

A transformação da MO passa por processos diagenéticos, logo após a senescência dos organismos que sintetizaram os compostos orgânicos, podendo ser retrabalhada através de transportes físicos no local de destino (após ser transportada) ou ser reciclada/mineralizada (material autóctone) (MITRA *et al.*, 2014). Uma parte deste material se sedimenta e é depositado sobre os sedimentos superficiais, onde o processo diagenético prossegue (DIDYK *et al.*, 1978; MEYERS; ISHIWATARI, 1993). A sedimentação da MO degradada é influenciada pelo tempo de residência das partículas na coluna d'água, que depende de esfericidade, tamanho e composição da partícula (RULLKÖTTER, 2000).

Portanto, a MO pode apresentar uma mistura complexa de material alóctone e autóctone, em diferentes estados de degradação/remineralização, e ser composta por diversas classes de biomoléculas como: polissacarídeos, lipídeos e proteínas (BALDOCK *et al.*, 2004). Entretanto a MO pode ter sua degradação e/ou preservação controlada a partir da presença/ausência de oxigênio (ambientes óxicos ou anóxicos). Assim, a degradação da MO tende a ser rápida na zona fótica (principalmente em regiões equatoriais), lenta durante a sedimentação e se intensifica na camada sedimentar superficial bioturbada, para então ser soterrada sob os sedimentos (MEYERS, 1997). Condições ambientais possuem influência sobre a quantidade de MO original que é efetivamente preservada no registro sedimentar, podendo ser expressa pelo fluxo de carbono orgânico, que é a relação entre a taxa de produtividade primária vs. a profundidade do pacote sedimentar. A partir da taxa de carbono orgânico atribuída a MO sedimentar, pode-se estimar as taxas de produção primária (MEYERS, 1997; RULLKÖTTER, 2000).

Os sedimentos costeiros apresentam MO de diferentes fontes e composições, já que, o aporte continental pode trazer consigo MO intacta e também MO que sofreu alterações ocorridas em na bacia de drenagem, tendo sua composição modificada por atividades antrópicas como introduções irregulares de esgoto e queima de combustíveis fósseis (CANUEL; HARDISON, 2016; GALLAY *et al.*, 2018). Uma maior concentração de carbono e nitrogênio em ambientes sob influência de atividades antrópicas pode ser esperada, sendo essa quantidade maior do que os produtores conseguem absorver. Por esse motivo, busca-se compreender e distinguir as principais fontes de MO, utilizando de ferramentas geoquímicas como indicadores da composição elementar e isotópica da MO (MEYERS, 1997).

Ademais, uma porção de matéria orgânica primária e secundária é preservada nos sedimentos, constituindo um registro orgânico geoquímico, o que possibilita determinar fontes de MO, condições ambientais pretéritas e atuais, entre outros processos e características (FUKUMOTO, 2003). A MO sedimentar fornece uma grande variedade de *proxies* ambientais, climáticos e oceanográficos, já que tanto sua produção quanto sua preservação são afetadas por mudanças ambientais (FUKUMOTO, 2003), sendo elas naturais ou antrópicas.

A deposição e a remineralização da MO correspondem a diversos fatores, como: produtividade das águas superficiais, redução e oxidação das partículas, aporte de material continental, dinâmica de massas de água e a taxa de

sedimentação (MEYERS, 1997). Em consequência, pode-se inferir sobre a contribuição de material aquático e continental presente na região estudada, entender o tipo de vegetação com a maior importância para a área, assim como compreender o ciclo do carbono em escala local e global a partir de seu registro sedimentar do ponto de vista elementar e isotópico. Ainda, é possível traçar rotas de carbono orgânico, entendendo a quantidade de carbono nos diferentes compartimentos, suas diferentes fontes e respectivas contribuições (MEYERS, 1997).

Por fim, uma série de fatores deve ser avaliada para a compreensão da MO e suas contribuições e influências, sendo eles: quantificar a produção de MO (através dos teores de carbono orgânico total); a taxa de preservação de MO (comparação entre regiões óxicas e anóxicas); utilizar indicadores elementares, isotópicos e moleculares para identificação das fontes de MO (MEYERS, 1997). Essas abordagens possibilitam a compreensão da dinâmica ecológica de um ecossistema e o impacto das influências ambientais e antrópicas na região estudada. Em conjunto com a geocronologia e a sedimentologia do estuário, permitem entender as alterações ambientais sofridas em uma determinada escala de tempo e suas consequências no presente.

3.3 CICLOS GEOQUÍMICOS DO CARBONO E NITROGÊNIO

Dentre os diferentes ciclos geoquímicos globais, destacam-se os ciclos do carbono e do nitrogênio orgânico, pois ambos envolvem trocas na fase gasosa (CO_2 e N_2) entre diversos compartimentos, devido à transição da biosfera para a litosfera. Na litosfera a MO biogênica se transforma em material fóssil logo após a decomposição (RULLKÖTTER, 2000), influenciada por eventos químicos, físicos e biológicos (BICKERT, 2006; MARTINS *et al.*, 2003).

O carbono e seus compostos (por exemplo, lipídeos, proteínas, carboidratos, gorduras) possuem grande importância na natureza, sendo constituintes essenciais de toda a matéria orgânica 'viva', além de serem fundamentais para a respiração, fotossíntese e para a regulação do clima (MARTINS *et al.*, 2003; RULLKÖTTER, 2000). O ciclo do carbono nos oceanos consiste na fixação do CO_2 através da fotossíntese e da dissolução deste gás na água do mar, atuando assim na remoção do carbono atmosférico. Uma parte deste material é decomposto e inserido no ciclo

do carbono geológico, enquanto outra parte é retrabalhada por processos físicos e químicos e permanece como fração solúvel. Ademais, uma parte do CO₂ utilizado pela fotossíntese é devolvida ao sistema por meio da respiração e decomposição da MO, podendo ser incorporado na formação de MO recente ou transferida para atmosfera sob condições específicas de pressão e temperatura (BICKERT, 2006; MARTINS *et al.*, 2003).

O nitrogênio, por sua vez, se apresenta em uma diversidade de compostos orgânicos presentes na natureza, devido à habilidade de fazer ligações químicas e elevada eletronegatividade, além de ser o elemento químico mais abundante na atmosfera terrestre (MARTINS *et al.*, 2003). Logo, o nitrogênio é essencial à vida, estando presente nas proteínas e no DNA, além de ser um elemento limitante para a fotossíntese (RULLKÖTTER, 2000). Logo, o ciclo do nitrogênio envolve processos dinâmicos de transferência de nitrogênio entre a atmosfera, MO viva e sedimentar.

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera é resultado da contínua troca de carbono orgânico entre os diferentes compartimentos do planeta, da queima de combustíveis fósseis e de processos de desmatamento e mineração (GALLAY *et al.*, 2018). O óxido nitroso (N₂O) e o N₂, por sua vez, também tiveram suas emissões aumentadas através de atividades antrópicas, como as práticas de fertilização do solo e queima de combustíveis fósseis (CANFIELD; GLAZER; FALKOWSKI, 2010). Assim, não só processos naturais, mas também atividades antrópicas (como agricultura, aporte de esgotos, mineração, queima de combustíveis fósseis, desmatamentos, queimadas e indústrias) interferem direta ou indiretamente nos ciclos geoquímicos globais, gerando diferenças nas distribuições espacial e temporal e na concentração destes constituintes elementares em todos os compartimentos (CLOERN *et al.*, 2016; GALLAY *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2003). Entretanto, o impacto global de tais mudanças ainda não está completamente entendido, sendo necessária a realização de estudos para a compreensão destes processos em todos os compartimentos (atmosfera, hidrosfera e litosfera).

Como exemplo desta influência, pode-se citar que os valores da razão entre isótopos de carbono com número de massas 12 e 13 ($\delta^{13}\text{C}$) do CO₂ atmosférico diminuem, pois, a queima de combustíveis fósseis, queimadas e decomposição gera CO₂ empobrecido em ¹³C (PEREIRA; BENEDITO, 2018). Demonstra-se assim, uma aplicação da utilização de razões isotópicas para a determinação da influência antrópica sobre a composição da MO já que a maior disponibilidade de ¹³CO₂ pode

resultar em menores valores de $\delta^{13}\text{C}$ da MO continental que é transportada para os estuários e incorporada aos sedimentos de fundo. Desta maneira, os estudos sobre a composição elementar e isotópica da MO sedimentar auxiliam diretamente no entendimento de diversos processos naturais e antrópicos, auxiliando na compreensão dos ciclos do carbono e nitrogênio em níveis local e global (MEYERS, 1997).

3.4 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MO SEDIMENTAR

As ferramentas geoquímicas como a composição elementar e isotópica dos sedimentos, podem ser utilizadas a fim de compreender e distinguir principais fontes e composição da MO sedimentar (MEYERS, 1997). Tais ferramentas nos trazem informações sobre as principais características dos ambientes, processos físicos e biogeoquímicos, condições climáticas e oceanográficas, e influências antrópicas. Devido a esta variedade de aplicações, a caracterização elementar e isotópica sedimentar vem sendo amplamente utilizada para a compreensão do ciclo dos elementos químicos e da MO. Estas abordagens fornecem informações acerca dos fluxos energéticos de cadeias alimentares do ambiente, vias de ciclagem de nutrientes entre ambientes terrestres e aquáticos, além de caracterizar aportes e fontes de MO para o ambiente em diferentes escalas de tempo (PEREIRA; BENEDITO, 2018).

Em regiões costeiras, como os estuários, a aplicação da razão entre o carbono orgânico total (COT) e o nitrogênio total (NT) (COT/NT, que neste estudo denominaremos apenas como 'C/N') para a caracterização elementar dos sedimentos é bastante útil, por englobar inúmeras fontes de sedimentos e MO (alóctones e/ou autóctones, terrestres e/ou marinhas) (FUKUMOTO, 2003), podendo também indicar aportes provenientes de fontes antrópicas. Assim, a determinação da razão C/N demonstra a importância destas fontes para o ambiente (MÜLLER; MATHESIUS, 1999), podendo auxiliar na caracterização de estuários com base na composição elementar da MO (SOBRINHO *et al.*, 2021). Portanto, a partir da análise elementar da matéria orgânica, utilizando COT e NT, e através da razão C/N, podemos verificar a contribuição da MO terrígena ou marinha nos sedimentos amostrados.

Os valores da razão C/N devem variar de acordo com o tipo de MO sedimentar e podem ser representados por seu peso ou por sua razão atômica (neste trabalho, utilizaremos a razão atômica), sendo que valores para a razão atômica de C/N > 15,0 indicam maior influência de MO proveniente de plantas superiores no ambiente, enquanto valores da razão C/N entre 4,0 e 10,0 são associados a maior presença de MO proveniente de algas aquáticas (MEYERS, 1997). Desta maneira, a razão C/N se apresenta como uma boa ferramenta exploratória para a descrição química da MO sedimentar (RULLKÖTTER, 2000), pois a ocorrência destes elementos na formação da MO 'viva' é tão importante para a produtividade quanto a disponibilidade de luz (MEYERS, 1997).

Os isótopos, por sua vez, são átomos que possuem o mesmo número de prótons, portanto, apresentam o mesmo número atômico, e logo pertencem ao mesmo elemento químico. Podem ser diferenciados pelo número de nêutrons, e conseqüentemente, por seu número de massa. Os principais isótopos estáveis estudados em geoquímica orgânica marinha e utilizados neste trabalho são: carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $\delta^{15}\text{N}$).

Isótopos estáveis podem ser aplicados como indicadores (*proxies*), dos quais os mais utilizados são os isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), devido a sua associação direta com o ciclo da MO terrígena e marinha (FUKUMOTO, 2003; MEYERS, 1997). Carbono e nitrogênio são encontrados em diversos processos biológicos, onde a formação, degradação da MO e o fracionamento isotópico os distribuem em diversos compartimentos (PEREIRA; BENEDITO, 2018). Esses processos fazem com que os isótopos estáveis apresentem uma valores específica quanto a sua distribuição na MO em diferentes compartimentos do ecossistema. Essa valores representa a razão isotópica (razão entre isótopo 'pesado' – mais nêutrons - e 'leve' de um mesmo elemento), onde é possível obter informações sobre a fonte de carbono ou nitrogênio que compõem a amostra de MO (RULLKÖTTER, 2000).

Tais razões são baseadas na diferentes composições isotópicas das amostras estudadas (PEREIRA; BENEDITO, 2018). Essas diferenças ocorrem devido a reações físico-químicas e/ou biológicas que promovem o fracionamento isotópico (ou discriminação isotópica) (BICKERT, 2006), que consiste no enriquecimento ou empobrecimento do isótopo 'pesado' da amostra (produto) em relação a sua fonte (substrato) (PEREIRA; BENEDITO, 2018). Portanto, a razão

isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) é baseada no fracionamento ocorrido entre ^{12}C e ^{13}C , por parte do metabolismo dos organismos durante o processo de fotossíntese. Logo, há uma diferenciação nos valores de razão isotópica do carbono para plantas terrestres e marinhas, além da diferenciação entre diferentes tipos de plantas terrestres como: C3 (fixação de CO_2 via ciclo de Calvin), C4 (fixação de CO_2 pelo Ciclo de Hatch-Slack) e do tipo CAM (metabolismo ácido de crassulácea). As plantas C3 ($\delta^{13}\text{C} = -30,0$ a $-20,0$ ‰) apresentam menores valores de ^{13}C do que as C4 ($\delta^{13}\text{C} = -14,5$ a $-11,5$ ‰), e se diferenciam das algas marinhas ($\delta^{13}\text{C} \sim -22,0$ a $-20,0$ ‰) e algas lacustres ($\delta^{13}\text{C} \sim -27,0$ ‰) (BICKERT, 2006; FUKUMOTO, 2003; PEREIRA; BENEDITO, 2018).

Em um estudo realizado em um estuário tropical, BARROS *et al.* (2010) demonstrou que o material terrígeno apresenta razão $\delta^{13}\text{C}$ entre -30 e -24 ‰, enquanto a razão $\delta^{13}\text{C}$ do material orgânico de origem marinha tem valores de -22 e -18 ‰. Tal diferença permite a caracterização de fontes de material orgânico presentes no ambiente a partir dos valores encontrados para as razões isotópicas, podendo então efetuar associações com processos biogeoquímicos que podem ser afetados por causas naturais, por mudança climática e pela atividade humana.

Assim, a composição isotópica de carbono se mostra eficiente em estudos da MO em sedimentos estuarinos (BARROS *et al.*, 2010, BRANDINI *et al.*, 2021; SEREJO, 2018), já que, a partir desta, podemos inferir sobre a composição da MO e suas devidas fontes a partir dos valores de $\delta^{13}\text{C}$. A razão $\delta^{13}\text{C}$, quando sem a influência de plantas C4, apresenta valores para material terrestre entre -30 e -24 ‰, enquanto o material de origem marinha apresenta valores superiores, entre -22 e -18 ‰. Ainda, a razão $\delta^{13}\text{C}$ pode ser um bom traçador para identificar entradas de esgoto no ambiente, apesar de os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ para efluentes de esgoto variando de -26 a -22 ‰, se sobreporem aos valores de fontes terrestres e marinhas, (BARROS *et al.*, 2010; CARREIRA *et al.*, 2002).

O nitrogênio e seu fracionamento isotópico são também uma importante ferramenta para estimar a composição e identificação de fontes de MO, de contaminantes (esgoto) e da variabilidade dos nutrientes na coluna d'água, além de sua contribuição para a alteração isotópica do plâncton, visto que está presente em diversos processos biológicos no ambiente marinho (FUKUMOTO, 2003; SEREJO, 2018). A diferenciação da origem da matéria orgânica por meio da razão $\delta^{15}\text{N}$ é feita pela diferença nas composições isotópicas encontradas no nitrogênio orgânico

marinho e terrestre. Valores de $\delta^{15}\text{N}$ do NO_3^- (assimilado pelo fitoplâncton marinho) variam entre 7,0 e 10,0 ‰, e os valores de N_2 atmosférico (incorporado pelas plantas terrestres) é próximo de 0,0 ‰ (BICKERT, 2006). Essa diferença é preservada no conteúdo isotópico da MO produzida pelo fitoplâncton e pelas plantas terrestres dentro dos ecossistemas estuarinos (FUKUMOTO, 2003). O grau de assimilação do NO_3^- e sua composição isotópica afetam a composição isotópica do nitrogênio na MO (BICKERT, 2006). Assim, uma parte do nitrogênio orgânico não remineralizado, é incorporado na MO e atinge os sedimentos, podendo ser utilizado como marcador de origem e composição da MO sedimentar.

Além disso, o nitrogênio pode ser utilizado na compreensão da trama trófica a partir da razão $\delta^{15}\text{N}$, pois a transferência de nitrogênio ao longo dos níveis da malha trófica promovem um enriquecimento de ^{15}N em cada nível da cadeia (acréscimo, em média, de 3,5 ‰ por nível na $\delta^{15}\text{N}$) (PEREIRA; BENEDITO, 2018). A razão $\delta^{15}\text{N}$ pode, também, indicar a presença de contaminantes no ambiente estudado, auxiliando na detecção da entrada de esgoto, por exemplo, ou na identificação de processo de bioacumulação e biomagnificação (BARROS *et al.*, 2010; HANSSON *et al.*, 1997).

A mistura de diversas fontes na MO, provenientes de diferentes entradas, que podem ser variáveis no espaço e no tempo, torna difícil a investigação detalhada das fontes de MO para os estuários (BARROS *et al.*, 2010). Portanto, a combinação de parâmetros elementares (COT, NT e C/N) e isotópicos de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) nos trazem informações sobre as fontes de MO para o estuário, representando toda a mistura de componentes da MO (MEYERS, 1997; MEYERS; ISHIWATARI, 1993). Logo, a composição da MO em nível elementar e isotópico torna-se uma importante ferramenta para a compreensão das mudanças recentes nos ecossistemas estuarinos, suas fontes e composição da MO, e também determinar a qualidade ambiental (BARROS *et al.*, 2010; FUKUMOTO, 2003; SOBRINHO *et al.*, 2021).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÀREA DE ESTUDO

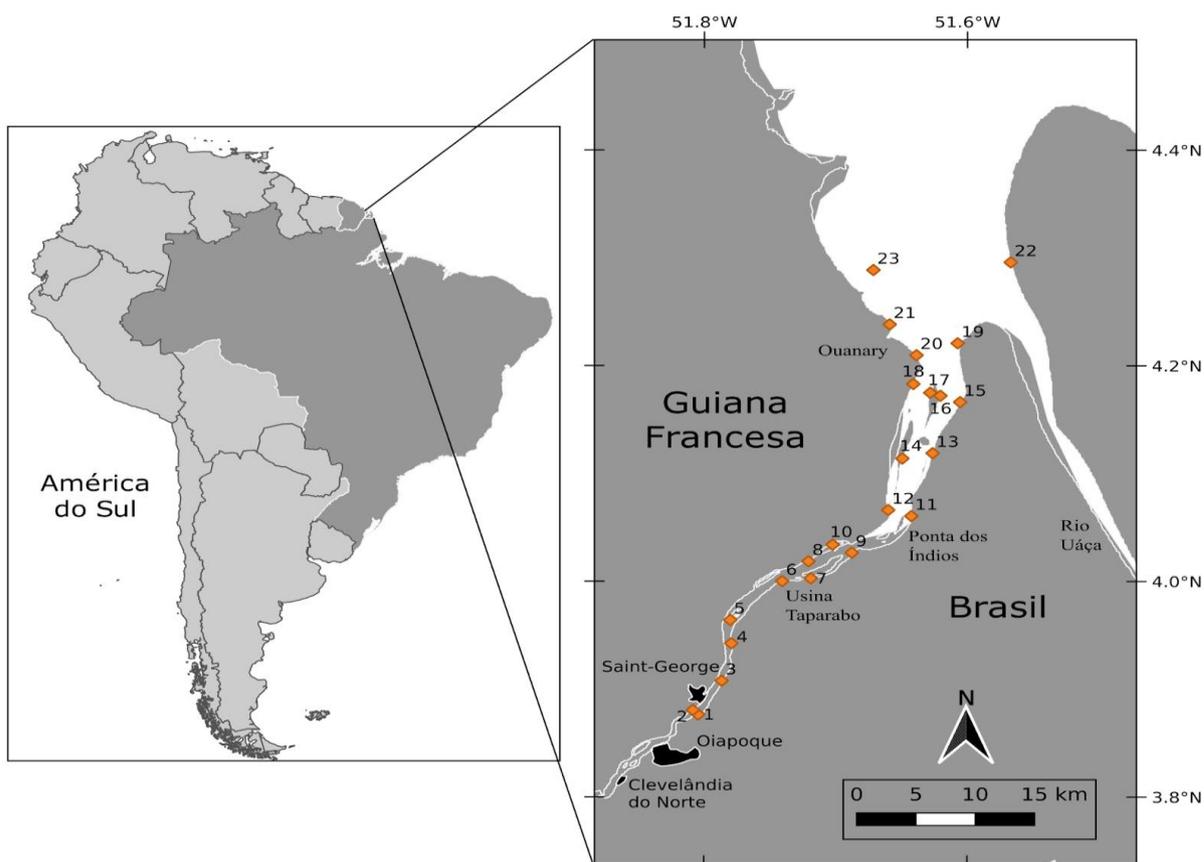
O estuário do Rio Oiapoque se localiza ao norte da América do Sul, e estabelece uma das fronteiras entre o Brasil e a Guiana Francesa (Figura 1). O rio Oiapoque é caracterizado como o corpo de água mais setentrional do Brasil, percorrendo cerca de 350 km desde a Serra de Tumucumaque até o Oceano Atlântico. O estuário está inserido em um sistema de cabos lamosos, sendo constituído por rochas ígneas (como: granito, glabro e diorito), localmente metamorfizadas (SONDAG *et al.*, 2010). Os processos costeiros estão ligados aos regimes de macromarés amazônicas, ventos alísios e as correntes costeiras associadas (Corrente Norte do Brasil e Corrente da Guiana); tais características em conjunto ao fluxo do rio contribuem com a descarga de imensas quantidades de água salobra e sedimentos do estuário até o Oceano Atlântico.

O clima da região pelo modelo de classificação de Koppen-Geiger é totalmente úmido (Af), como esperado em uma região de floresta tropical, e apresenta temperaturas médias acima de 18 °C em todos os meses do ano (KOTTEK *et al.*, 2006). Devido à presença da zona de convergência intertropical (ITCZ), a área do estuário apresenta períodos de chuvas sazonais, com períodos mais intensos de dezembro a junho (estação chuvosa) e mais amenos de julho a novembro (estação seca) (MMA, 2008). Com o aporte fluvial intenso e a entrada de água costeira nos estuários, a água doce mistura-se com a salgada criando um gradiente salino onde ocorre a entrada do rio para a zona eurihalina do estuário. Tal diferença promove a existência de diversos habitats, como manguezais e marismas (PICHLER *et al.*, 2021). A composição mineralógica dos sedimentos é aquela tipicamente esperada em áreas tropicais, apresentando caulinita (com Al e Fe como principais elementos transportados), e a composição química da água reflete a geologia da região (rochas ígneas) (SONDAG *et al.*, 2010).

Além disso, o estuário do rio Oiapoque, apesar de constituir uma importante via para a movimentação de mercadorias e pessoas, com tráfego constante de embarcações, é uma área considerada de baixa densidade populacional, sendo constituída principalmente por pequenas aldeias de pescadores (IBGE, 2018). Ainda assim, o estuário do rio Oiapoque está sujeito ao aporte de esgoto não tratado

devido à falta de saneamento básico adequado nas cidades localizadas em suas margens, atividades de garimpagem clandestina e está sujeito a intensas ações de desmatamento (GALLAY *et al.*, 2018).

Figura 1 - Mapa da Área de Estudo e Pontos de Coleta Estuário do Rio Oiapoque (Brasil-Guiana Francesa).



FONTE: O autor (2022); shapefiles Brasil – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2021) e América do Sul – Laboratório de Geoprocessamento e Estudos Ambientais (LAGEAMB - UFPR) (2020).

LEGENDA: Mapa com a representação da área de estudo, assim como seus respectivos pontos de coleta. Há em destaque as regiões mais importantes ao redor da área de estudo, sendo: Rio Uaçá, Ponta dos Índios, Usina Taparabo, Oiapoque, Clevelândia do Norte (BR) e Rio Ouanary e Saint-George (GF).

4.2 AMOSTRAGEM

As coletas de campo foram realizadas ao longo de 2018 inseridas no projeto "Sistemas Estuarinos Amazônicos: variabilidade ambiental e mudanças climáticas -

SEAM", financiado pelo CNPq (432285/2016-4). Duas campanhas de amostragem de sedimentos superficiais foram conduzidas: (i) em maio de 2018 (estação chuvosa - campanha A) e (ii) outubro de 2018 (estação seca - campanha B). As estações de amostragem cobriram o gradiente espacial estuarino e o canal principal do estuário. As coletas foram realizadas ao longo das margens de deposição de sedimentos, evitando-se as regiões de exposição subaéreas e o fundo dos canais centrais com alta hidrodinâmica e sedimentos grosseiros. Foram amostrados 23 pontos distribuídos no canal principal do estuário (Figura 1) em cada uma das duas campanhas amostrais.

Amostras de sedimento de superfície não perturbadas (camada superior de 0 - 2 cm) foram obtidas com um pegador de fundo de inox do tipo Ekman, e acondicionadas em bandejas de alumínio previamente descontaminadas. Após a coleta, as amostras de sedimentos foram congeladas e sendo posteriormente liofilizadas. Por fim, as amostras foram cuidadosamente homogeneizadas, e armazenadas em frascos de vidro previamente limpos à temperatura ambiente até análise posterior. As amostras obtidas foram utilizadas para a determinação de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) razão C/N e razão de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).

4.3 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

Os dados de precipitação foram obtidos pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) a partir de uma estação meteorológica a montante do estuário do Rio Iapoque nos meses correspondentes ao ano de 2018, porém, só existem dados disponíveis a partir do mês julho para este ano. Por esse motivo, somente os dados do mês de julho e outubro de 2018 foram utilizados no presente trabalho.

As amostras foram processadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar (CEM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Cerca de 8-10 mg de sedimento seco foi utilizados para a determinação da porcentagem de nitrogênio total (NT), da razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ e de carbono total (CT) (RYBA; BURGESS, 2002). A mesma quantidade de amostra foi utilizada e descarbonatada em cápsulas de prata, após ataque ácido com solução de HCl 1 mol L⁻¹, sendo esta amostra utilizada para a determinação da porcentagem de carbono orgânico total (COT) e da razão $\delta^{13}\text{C}$.

Também foi realizada uma análise granulométrica com as amostras referentes à campanha amostral A, esta foi disponibilizada pela Prof. Dra. Fernanda Souza do Núcleo de Pesquisas Aquáticas (NUPAq) no Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá (IEPA). As análises granulométricas foram realizadas na Universidade Federal do Pará (UFPA) (BARROS, SANTOS, BERRÊDO, 2020), onde as amostras foram dessalinizadas, oxidadas (H₂O₂ a 37%) e descarbonatadas (HCl a 10%). Posteriormente foram realizados os processos de peneiramento e análise no analisador de partículas Cilas 1190 (com refração a laser), com parte da amostra. Os resultados obtidos para os parâmetros granulométricos foram processados no software SysGran e classificados segundo Folk (1957). Até a confecção do presente trabalho, apenas os dados referentes a campanha A estavam disponíveis e estes foram utilizados para a discussão com os resultados obtidos para os parâmetros geoquímicos estudados.

As amostras foram pesadas juntamente com os padrões de calibração, e analisadas através de um analisador elementar Flash 2000 (Thermo Scientific) acoplado com um detector de espectrometria de massa de razão isotópica (Delta V Advantage Isotope Ratio Mass Spectrometer) e à interface Conflo IV (Model BR30140, Thermo Scientific), em parceria com o Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). A reprodutibilidade tem sido avaliada de forma frequente utilizando um padrão próprio do LCA e os valores tem sido inferior a 10% (Sobrinho *et al*, 2021). Seis réplicas foram analisadas e o desvio padrão relativo variou entre 0.1 ($\delta^{13}\text{C}$) e 14,3 % (NT). Os resultados completos são apresentados no Anexo 1.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Inicialmente, foi confeccionado (utilizando o software QGIS, versão 3.18.3) um mapa para a região do Oiapoque (Fronteira Brasil – Guiana Francesa), mostrando os pontos da coleta amostral. Os dados brutos obtidos no procedimento laboratorial foram tratados utilizando software R (versão 4.1.1) e Python (versão 3.9.7), utilizando o pacote de estatística (SCIPY STATS). Parâmetros estatísticos básicos (média e desvio padrão) foram obtidos, bem como gráficos entre os valores da razão C/N e entre as razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) para efeito de comparações e correlações.

Foram gerados *box-plots* no Python através do pacote para geração de gráficos (SEABORN) com os dados obtidos para as variáveis: C/N, , NT, COT, CIT, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, a fim de avaliar a variabilidade dos dados e possíveis *outliers* ou valores extremos. Para avaliar a aplicabilidade da razão C/N, foi utilizada uma regressão linear (correlação de Pearson com nível de significância $\alpha = 0,05$) e a confecção de um gráfico de dispersão utilizando COT e NT. Ainda, foi realizado o coeficiente de correlação de postos de Spearman (r , $p < 0,05$), pois os dados apresentaram relações não lineares, e a geração de gráficos de dispersão a partir do mesmo com as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e C/N, como proxy para a origem da Matéria orgânica amostrada.

Mapas de distribuição foram confeccionados para todas as variáveis, nos dois períodos amostrais (A e B), utilizando o programa ODV (Ocean Data View – versão 5.6.2), a fim de melhor visualizar o predomínio de cada fonte na área de estudo, auxiliando na setorização do estuário de qualquer com a MO sedimentar. Em seguida, foi realizada uma análise de componentes principais (ACP/PCA - Principal component analysis), para efeito de dimensionalidade, permitindo assim, a identificação de parâmetros com tendências semelhantes e o agrupamento de amostras com o mesmo padrão.

5 RESULTADOS

Os dados estatísticos analisados e utilizados para a confecção dos gráficos estão representados na Tabela 1 e 2. Os dados da amostra 1-B são apresentados nesta tabela, mas não foram considerados nos cálculos das médias e faixas para COT, CIT, NT e razão C/N, para os demais gráficos e representações, não foram utilizados os dados referentes às amostras 1-A e 1-B.

Além disso, dados de precipitação mensal foram utilizados no presente trabalho devido ao objetivo de identificar diferenças na composição e aporte da MO com base em influências meteorológicas. Os dados obtidos para o período chuvoso correspondente a campanha A apresentou precipitação mensal de 242,6 mm (esse valor é correspondente ao mês de julho de 2018, mês que apresenta dados coletados e se encontra o mais próximo da campanha amostral A), e para a campanha amostral B uma média de 23,8 mm (correspondente ao mês de outubro de 2018).

Os valores de carbono orgânico (COT) na campanha A variaram entre 0,55 e 7,63 % (média \pm DP = $1,87 \pm 1,81$ %), e para a campanha B temos os valores variando entre 0,69 a 4,69 % ($1,41 \pm 1,04$ %). Os dados de carbono inorgânico total (CIT) para a campanha A variaram entre $< 0,01$ e 3,32 % ($0,33 \pm 0,72$ %), e para a campanha B entre 0,04 a 0,92 % ($0,18 \pm 0,26$ %).

Os valores de nitrogênio total (NT) na campanha amostral A, houve uma variação de 0,08 e 0,69 % (média \pm desvio padrão = $0,21 \pm 0,16$ %), enquanto para a campanha B a variação ocorrida foi entre os valores de 0,09% a 0,36 % ($0,16 \pm 0,07$ %).

A média (\pm desvio padrão, DP) dos valores obtidos para a razão C/N foi de $9,61 \pm 2,56$ para a campanha amostral A (variando entre 6,49 a 15,9). Já para a campanha amostral B, os valores de média (\pm DP) foi de $9,78 \pm 2,17$, variando entre 7,32 e 16,6.

Para a razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰), os valores variaram entre -30,60 e -25,59 ‰ para A ($-27,68 \pm 1,42$ ‰), para B variaram de -29,00 a -25,30 ‰ ($-26,72 \pm 1,16$ ‰). Por fim, a razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) apresentou uma variação de 1,47 a 4,72 ‰ na campanha A ($3,16 \pm 0,73$ ‰). Já para a campanha B, a variação foi de 2,10 a 5,30‰ ($3,79 \pm 0,95$ ‰).

TABELA 1 – Tabela com os dados referentes à campanha amostral A. Cálculo de C/N leva em consideração a massa atômica dos elementos envolvidos $[(COT/12)/(NT/14)]$.

Código	Latitude (S)	Longitude (W)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	NT (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	CIT (%)	C/N _a	finos (%)
1_A	3.8763	-51.8042	2.90	-30.0	0.22	4.7	0.13	15.4	89.2
2_A	3.8805	-51.8083	7.63	-30.6	0.69	2.7	3.32	12.9	89.6
3_A	3.9077	-51.7864	1.48	-27.7	0.21	2.2	0.05	8.2	97.9
4_A	3.9424	-51.7791	5.07	-29.8	0.52	3.9	1.49	11.4	94.8
5_A	3.9641	-51.7799	5.75	-29.9	0.55	4.07	0.20	12.2	99.6
6_A	4.0001	-51.7405	1.04	-27.5	0.15	3.2	0.05	8.09	99.6
7_A	4.0027	-51.7188	2.36	-28.6	0.23	4.0	0.31	12.0	na
8_A	4.0185	-51.7205	2.23	-28.9	0.25	3.5	0.19	10.4	97.8
9_A	4.0265	-51.6876	0.66	-26.1	0.10	4.1	0.06	7.70	na
10_A	4.0340	-51.7022	1.27	-27.1	0.16	1.4	< 0.01	9.26	97.6
11_A	4.0605	-51.6424	2.31	-27.8	0.17	2.7	0.16	15.9	na
12_A	4.0661	-51.6600	1.12	-27.9	0.13	3.5	0.07	10.1	99.6
13_A	4.1188	-51.6263	0.82	-25.9	0.13	2.9	0.03	7.36	99.7
14_A	4.1139	-51.6493	0.91	-26.6	0.12	3.0	0.04	8.85	97.8
15_A	4.1662	-51.6054	0.78	-26.5	0.13	3.0	0.02	7.00	97.7
16_A	4.1721	-51.6204	0.68	-26.2	0.11	2.0	0.15	7.21	99.5
17_A	4.1749	-51.6281	0.82	-26.7	0.11	3.0	0.08	8.70	99.5
18_A	4.1830	-51.6410	0.90	-26.8	0.13	2.9	0.09	8.08	99.6
19_A	4.2208	-51.6073	0.74	-25.5	0.13	3.2	0.02	6.64	na
20_A	4.2097	-51.6386	0.89	-28.8	0.16	2.4	0.97	6.49	85.8
21_A	4.2383	-51.6590	0.55	-26.8	0.08	3.6	0.11	8.02	na
22_A	4.2959	-51.5670	1.24	-26.9	0.15	2.9	0.08	9.64	na
23_A	4.2887	-51.6714	0.89	-26.9	0.11	3.0	0.03	9.44	99.7
		Menor	0.55	-30.6	0.08	1.4	< 0.01	6.49	85.8
		Maior	7.63	-25.5	0.69	4.7	3.32	15.9	99.7
		Média	1.87	-27.68	0.21	3.1	0.33	9.61	96.8
		Desvio Padrão	1.81	1.42	0.16	0.7	0.72	2.56	4.2

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Tabela com os valores referentes à latitude e longitude dos pontos amostrais, seguida pelos teores de COT, $\delta^{13}C$, NT, $\delta^{15}N$, CIT, C/N e porcentagem de sedimentos finos. Abaixo, seguem os dados estatísticos de média, desvio padrão, mínimo (menor) e máximo (maior), para a campanha amostral A.

TABELA 2 – Tabela com os dados referentes à campanha amostral B. Cálculo de C/N leva em consideração a massa atômica dos elementos envolvidos $[(COT/12)/(NT/14)]$.

Código	Latitude (S)	Longitude (W)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	NT (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	CIT (%)	C/N _a
1_B	3.8763	-51.8042	15.0	-29.0	0.53	2.1	0.66	33.0
2_B	3.8805	-51.8083	4.69	-28.5	0.33	3.1	0.91	16.6
3_B	3.9077	-51.7864	2.77	-28.3	0.26	3.6	0.22	12.4
4_B	3.9424	-51.7791	2.01	-28.2	0.23	4.3	0.11	10.2
5_B	3.9641	-51.7799	4.00	-28.7	0.36	4.8	0.92	13.0

6_B	4.0001	-51.7405	1.53	-27.8	0.17	3.2	0.06	10.5
7_B	4.0027	-51.7188	1.19	-27.9	0.14	3.4	0.13	9.92
8_B	4.0185	-51.7205	0.92	-26.3	0.13	2.5	0.07	8.26
9_B	4.0265	-51.6876	0.89	-26.5	0.12	2.1	0.10	8.65
10_B	4.0340	-51.7022	0.93	-26.4	0.14	2.6	0.06	7.75
11_B	4.0605	-51.6424	0.84	-25.8	0.12	3.3	0.05	8.17
12_B	4.0661	-51.6600	1.21	-26.9	0.16	2.9	0.08	8.82
13_B	4.1188	-51.6263	0.83	-26.0	0.12	4.0	0.05	8.07
14_B	4.1139	-51.6493	0.97	-25.5	0.13	4.7	0.12	8.71
15_B	4.1662	-51.6054	0.69	-25.7	0.11	3.6	0.05	7.32
16_B	4.1721	-51.6204	0.98	-25.8	0.13	4.6	0.10	8.79
17_B	4.1749	-51.6281	0.99	-26.8	0.10	3.9	0.10	11.6
18_B	4.1830	-51.6410	0.84	-26.0	0.12	4.9	0.04	8.17
19_B	4.2208	-51.6073	0.82	-25.3	0.12	4.0	0.04	7.97
20_B	4.2097	-51.6386	0.91	-26.4	0.09	4.6	0.08	11.8
21_B	4.2383	-51.6590	0.87	-25.7	0.11	5.3	0.07	9.23
22_B	4.2959	-51.5670	1.20	-25.3	0.13	5.3	0.07	10.8
23_B	4.2887	-51.6714	0.94	-25.8	0.13	4.4	0.06	8.44
		Menor	0.69	-29.0	0.09	2.1	0.04	7.32
		Maior	4.69	-25.3	0.36	5.3	0.92	16.6
		Média	1.41	-26.7	0.16	3.7	0.16	9.78
		Desvio Padrão	1.04	1.16	0.07	0.95	0.24	2.17

FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Tabela com os valores referentes à latitude e longitude dos pontos amostrais, seguida pelos teores de COT, $\delta^{13}\text{C}$, NT, $\delta^{15}\text{N}$, CIT e C/N. Abaixo, seguem os dados estatísticos de média, desvio padrão, mínimo (menor) e máximo (maior), para a campanha amostral B. Os valores obtidos para o ponto 1-B não foram considerados para COT, NT, CIT e C/N.

5.1 CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DAS FONTES DE MO SEDIMENTAR

5.1.1 Carbono

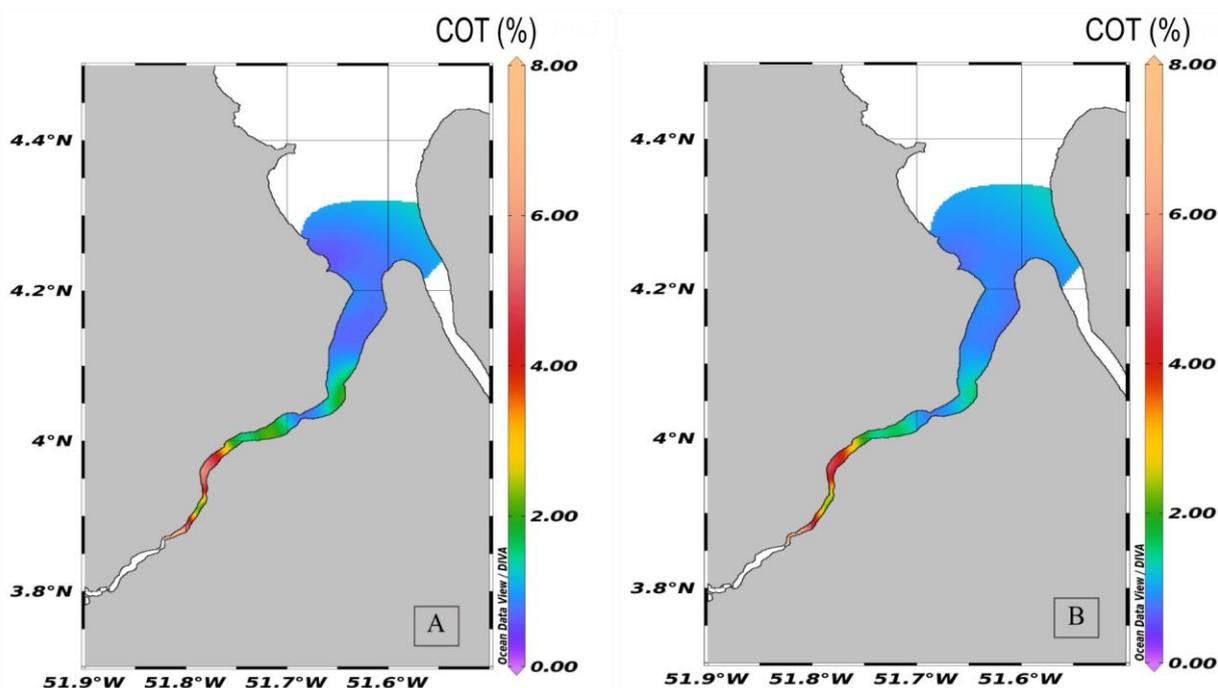
A análise da caracterização elementar do carbono (COT e CIT (%)) é fundamental para a compreensão das fontes de carbono para o estuário do Rio Oiapoque e como estas fontes se distribuem espacial e temporalmente.

Os dados granulométricos apresentados na Tabela 1 para a campanha amostral A, demonstram que COT apresentou maiores valores relacionados à maior porcentagem de sedimentos finos (siltes e argilas) presentes nas amostras, principalmente nas amostras referentes à montante do estuário (amostras 2-A, 4-A e 5-A). Próximo ao centro do estuário em direção à desembocadura, mesmo com porcentagens altas de finos, os valores de COT amostrados foram baixos.

A Figura 2 apresenta a distribuição espacial dos valores obtidos de COT (%) para as duas campanhas amostrais (A e B). É possível observar que os maiores valores de COT (%) (6 a 10 %) ocorrem na porção mais interna do estuário, diminuindo gradativamente em direção à desembocadura do estuário, onde ocorrem os menores valores (< 2 %). Com base na Figura 2, nota-se que a distribuição espacial dos valores de COT é similar considerando as duas campanhas de coleta.

Entretanto, para a confirmação da baixa variabilidade nos valores de COT entre as campanhas A e B, foi construído um *box-plot* com os valores obtidos para COT (%) (Figura 3). A campanha amostral A apresentou uma maior variabilidade nos dados de COT, com *outliers* (amostras 2-A, 4-A e 5-A) relacionados às estações da porção mais interna do estuário. Na campanha amostral B, a variabilidade entre os dados de COT foi comparativamente menor, porém com valores na mesma faixa de variação aos encontrados na campanha A. Novamente, os *outliers* (amostras 2-B, 3-B, 4-B e 5-B) ocorreram nas estações mais internas do estuário, assim como ocorreu na campanha A.

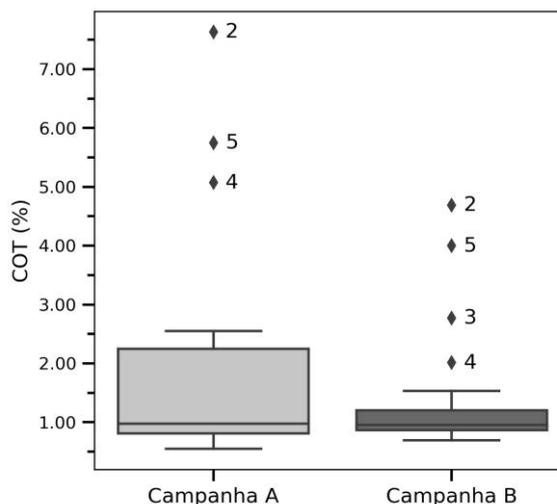
Figura 2 - Mapa de distribuição para os valores de COT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores de COT (%) ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo e azul (0 e 2%), intermediários por amarelo (~ 4%) e mais altos por vermelho (6 a 8%).

Figura 3 - *Box plot* para COT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).

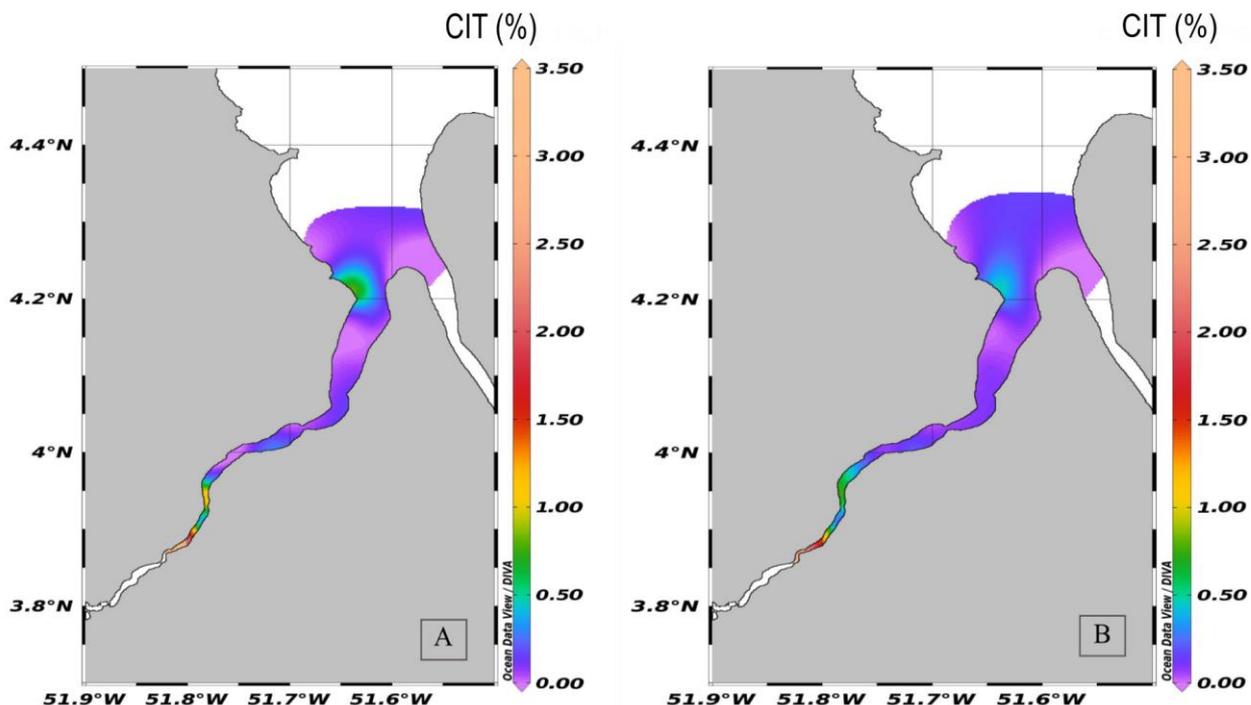


FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: *Box Plot* realizado para as amostras das campanhas A e B para a variável COT (%), com a representação dos pontos *outliers* 2- A, 2-B, 3-B, 4-A, 4-B, 5-A e 5-B.

O percentual de carbono inorgânico (CIT (%)) encontrado ao longo da área de estudo está representado no mapa de distribuição presente na figura 4. Percebe-se que os valores mais baixos (entre < 0,01 e 0,50 %) predominam ao longo da área estudada, sendo encontrados desde a desembocadura do estuário até as porções mais internas. Os maiores valores de CIT (1,5 a 3,5%) foram detectados a montante do estuário, assim como verificado para COT. A Figura 5 representa o *box-plot* gerado para os dados de CIT (%). A campanha amostral A apresentou uma maior, porém discreta variabilidade nos dados de CIT em relação à campanha B, na qual os valores obtidos são similares àqueles encontrados na campanha A. Os *outliers* estão relacionados à porção mais interna do estuário (2-A, 4-A, 2-B e 5-B) e a um ponto na margem oeste (20-A).

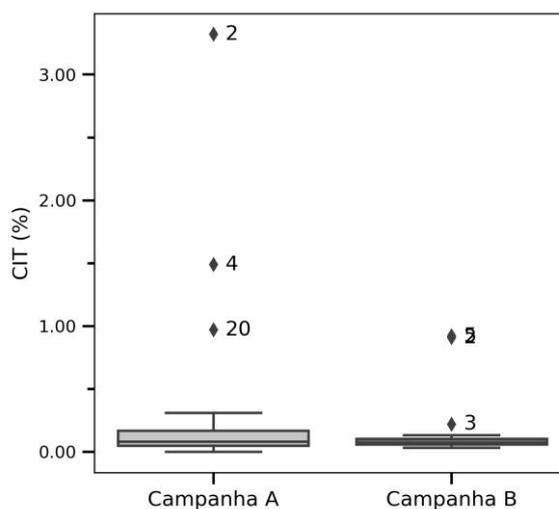
Figura 4 - Mapa de distribuição para os valores de CIT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores de CIT (%) ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo e azul (< 0,01 e 0,5%), intermediários por amarelo (~ 1%) e mais altos por vermelho (1,5 a 3,5%).

Figura 5 - Box plot para CIT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

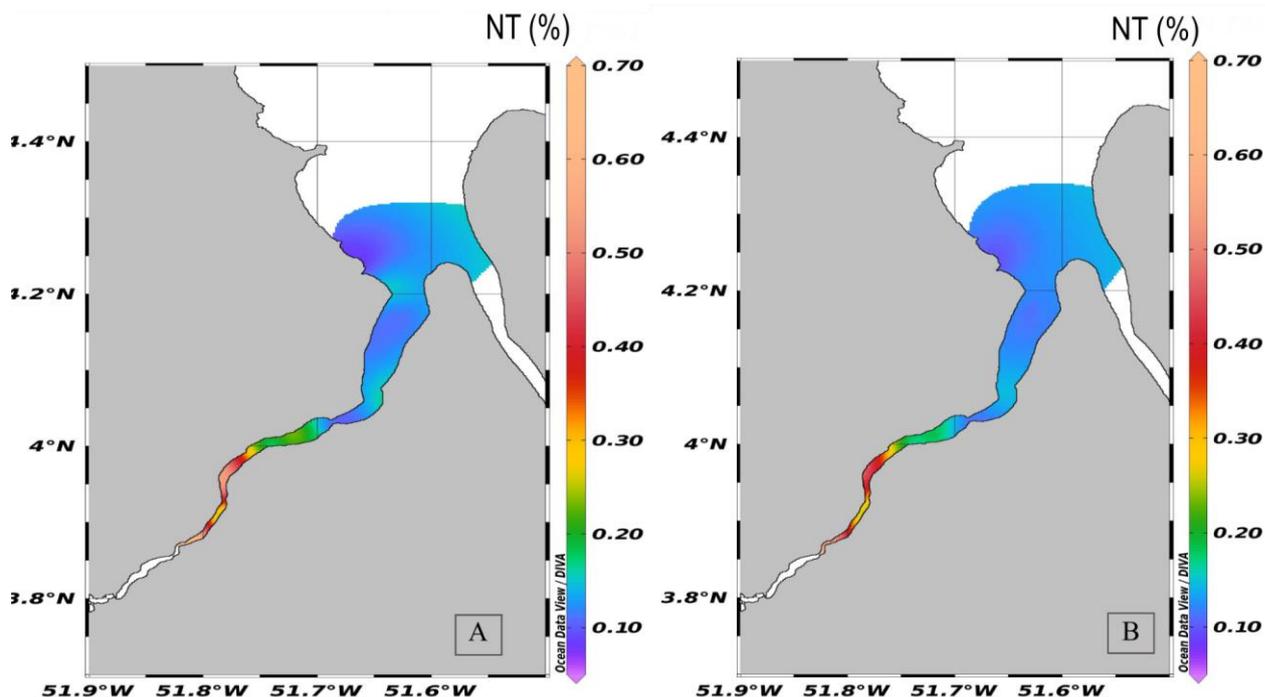
LEGENDA: Box Plot para as amostras das campanhas A e B para a variável CIT (%), com os pontos outliers 2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 5-B e 20-A.

Os mapas de distribuição espacial obtidos para o carbono (CIT e COT (%)), apresentaram distribuições espaciais semelhantes. Sendo, os menores valores de carbono para a região da desembocadura e os maiores valores em direção à montante do estuário. Em todos os *box plots*, a assimetria apresentada foi positiva e os dados apresentaram *outliers* (2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 5-B e 20-A) com valores extremos nos mesmos locais em ambas campanhas de coleta, sempre na porção mais interna do estuário. A estação A apresentou dados mais variáveis entre si do que a estação B, onde os dados permaneceram mais agrupados, demonstrando uma baixa variabilidade.

5.1.2 Nitrogênio

A análise elementar do nitrogênio leva em conta seu percentual total (NT (%)), logo, a partir do percentual obtido nas amostras do Rio Oiapoque, para campanhas amostrais A e B, gerou-se o mapa de distribuição espacial a seguir (Figura 6). Os valores mais baixos (0,1 - 0,2%) de NT (%) ocorreram em direção à jusante do estuário, os valores intermediários (0,3 a 0,4%) e mais elevados (0,5 a 0,7%) ocorreram na porção mais interna, formando um gradiente decrescente de valores bem definidos em direção ao oceano. Houve pouca variação da distribuição espacial de NT com relação as duas campanhas amostrais (A e B). O *box plot* para os valores obtidos para NT (%) está representado na figura 7. As amostras da campanha A apresentaram uma maior variabilidade nos dados do que a estação B, com padrão similar ao verificado para COT. Os *outliers* (amostras 2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 4-B, 5-A e 5-B) estiveram relacionados às estações da porção mais interna do estuário em ambas as campanhas e nos mesmos locais onde *outliers* para COT foram detectados.

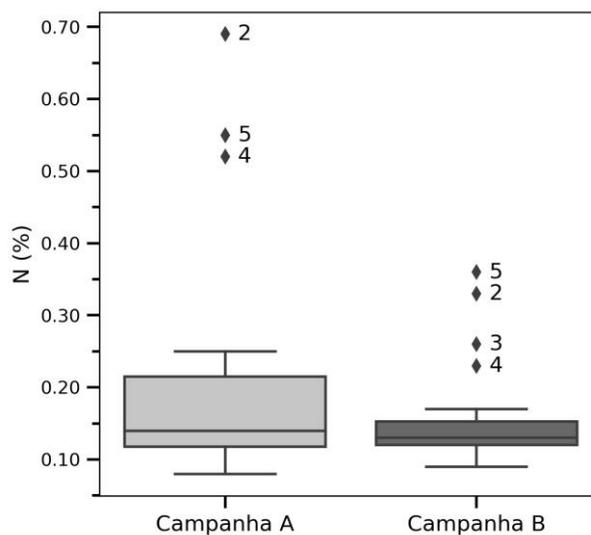
Figura 6 - Mapa de distribuição para os valores de NT (%) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores de NT (%) ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo e azul (0,1 e 0,2%), intermediários por amarelo (0,3 a 0,4%) e mais altos por vermelho (0,5 a 0,7%).

Figura 7 - Box plot para NT (%) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

Legenda: Box Plot realizado para as amostras das campanhas A e B para a variável NT (%), com pontos outliers 2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 4-B, 5-A e 5-B.

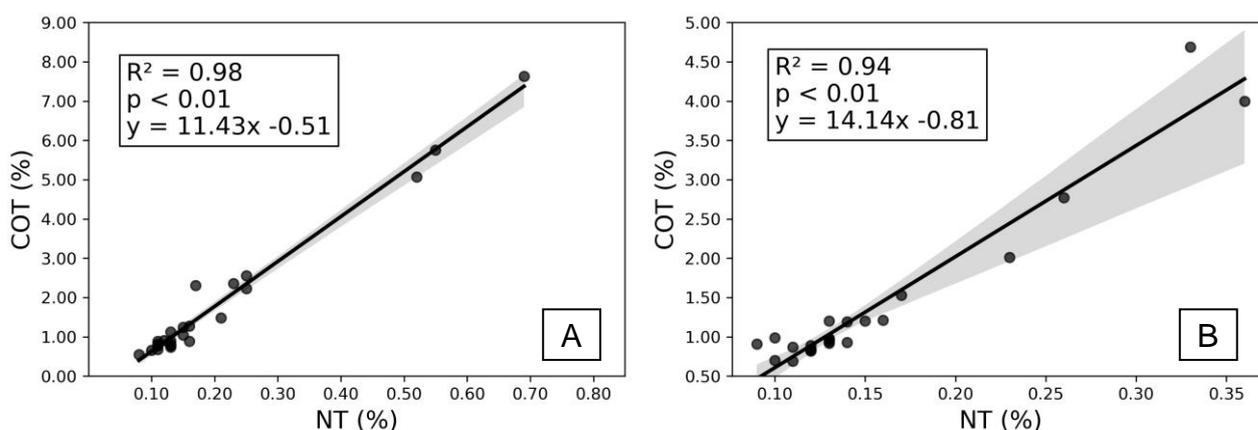
5.1.3 Correlação COT e NT (%)

Ao correlacionar COT e NT obtém-se a natureza da MO sedimentar encontrada nas amostras do estuário do Rio Oiapoque, sendo ela correspondente a fração orgânica ou inorgânica e, desta forma, permite inferir sobre a natureza do NT amostrado.

A regressão linear realizada para COT e NT (%) teve como resultado o gráfico de dispersão representado na Figura 8. O coeficiente de determinação (R^2) para a razão COT/NT em A possui um valor de 0,97, representando uma correlação positiva, o que demonstra uma relação direta entre nossas variáveis (NT e COT (%)). O p -valor $< 0,05$ também indica que a correlação é significativa. Já o coeficiente de determinação (R^2) para a estação B possui um valor de 0,94 e com o p -valor $< 0,05$, portanto, com correlação positiva e significativa. A presença de pontos *outliers* (amostras 2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 4-B, 5-A E 5-B) em ambas as campanhas amostrais podem estar aumentando a linearidade da regressão, ao retirá-los, obtêm-se valores de $R^2 = 0,75$ (A) e $0,55$ (B) e p -valor $< 0,0$, confirmando a existência de uma correlação significativa e positiva mesmo com a presença e retirada dos *outliers*.

Assim, quanto maior a quantidade de COT (%) no sedimento, maior será a quantidade de NT (%) (vice-versa), representando uma relação direta que expressa a natureza orgânica do nitrogênio (NT) obtido em ambas às campanhas de coleta, permitindo então, a utilização da razão C/N como *proxy* para a determinação da MO sedimentar no estuário do Rio Oiapoque.

Figura 8 - Dispersão COT e NT (%) para a Estação amostral A e B.



FONTE: O autor (2022).

Legenda: Regressão linear realizada para as amostras da campanha A e B, respectivamente, para as variáveis NT (%) (eixo x) e COT (%) (eixo y). Utilizando correlação de Pearson com a representação do coeficiente de determinação (R^2), do p-valor e da equação da reta.

5.1.4 Razão C/N

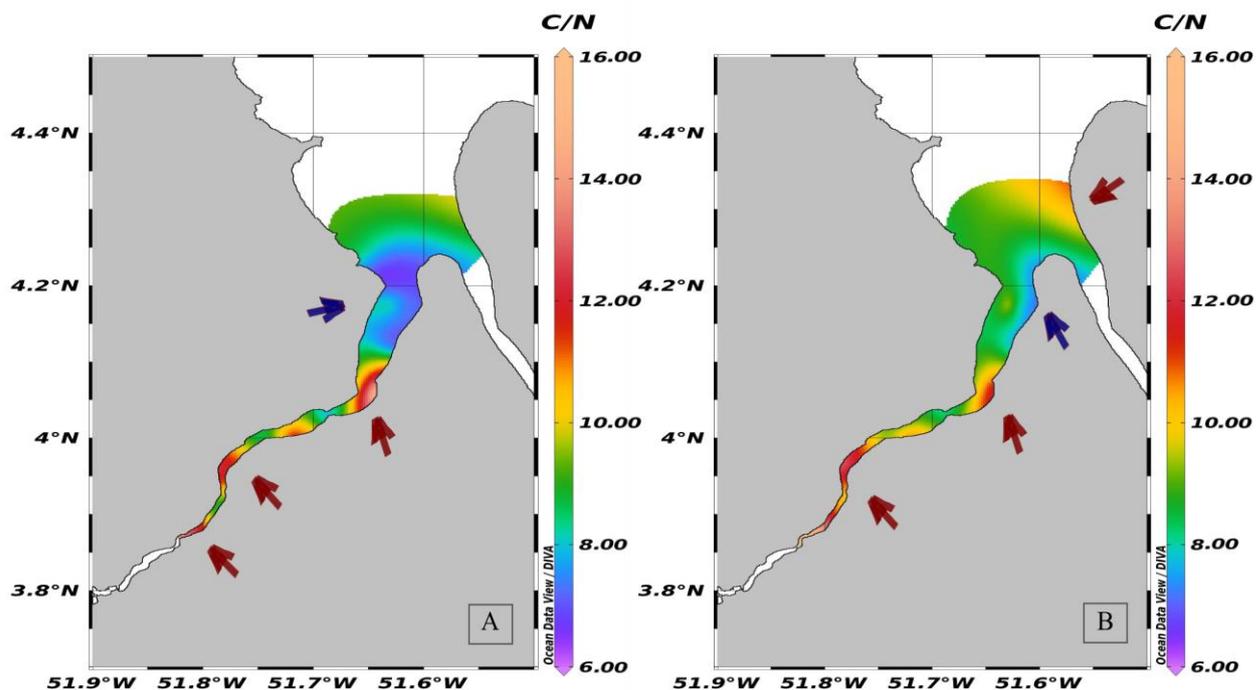
A razão C/N (COT/NT, sendo adotada neste trabalho a correção com a massa atômica destes elementos, ou seja, $C = COT/12$ e $N = NT/14$) nos permite identificar a origem da MO sedimentar presente nas amostras e na escala temporal considerada neste trabalho, sendo assim, uma análise fundamental.

No mapa de distribuição da razão C/N para com a área de estudo (Figura 9), pode-se observar que na campanha amostral A, valores mais elevados ocorreram na porção interna do estuário e os valores mais baixos na porção intermediária. Nesse sentido, quanto mais próximo à montante do estuário, mais altos são os valores encontrados para a razão C/N (variando de 12 a 16), enquanto os valores mais baixos (~ 7 a 8%) predominam nas áreas intermediárias mais próximas à desembocadura. Para a campanha amostral B, há um gradiente decrescente de valores em direção a desembocadura com um aumento pontual na porção nordeste da área de estudo, onde pode-se identificar valores mais baixos da razão C/N para a porção intermediária e mais elevados para a desembocadura.

A campanha A apresentou três pontos bem marcados (relacionados com a Ponta dos Índios, Usina Taparabo, montante do estuário e demais cidades na beira do Rio Oiapoque) com maiores valores para a razão C/N (marcados no mapa por flechas em vermelho), que sugerem o aporte terrígeno de MO, intercalados por pontos com valores intermediários mais baixos onde uma mistura de fontes alóctones e autóctones devem ocorrer. A desembocadura apresenta, em ambas as campanhas, valores mais baixos para a razão, que predominam até se encontrarem próximos ao aporte do rio Uáça (BR) e Ouanary (GF), onde os valores aumentam indicando possível aporte de material terrígeno e sua respectiva mistura com o aporte marinho.

O *box plot* da razão C/N (Figura 10) mostra que a faixa de variação foi a mesma nas duas campanhas, onde, em B os valores estão ligeiramente mais agrupados que em A. Foram encontrados um valor *outlier* para campanha A (11-A) e um para a campanha B (2-B).

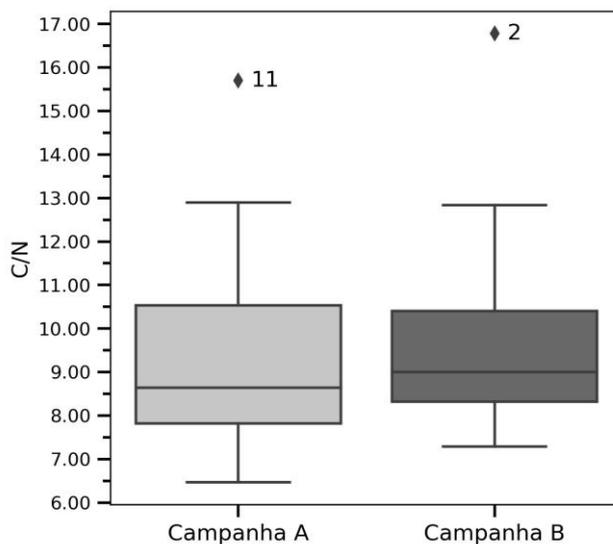
Figura 9 - Mapa de distribuição para os valores da razão C/N para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores da razão C/N ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo e azul (6 e 8), intermediários por amarelo (~ 10) e mais altos por vermelho (12 a 16), as flechas em vermelho apontam os pontos onde são encontrados os maiores valores para a razão C/N, e os pontos em azul representam os menores valores registrados.

Figura 10 - Box plot para a razão C/N nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: *Box Plot* realizado para as amostras das campanhas A e B para a variável C/N, com valores *outliers* em 11-A e 2-B.

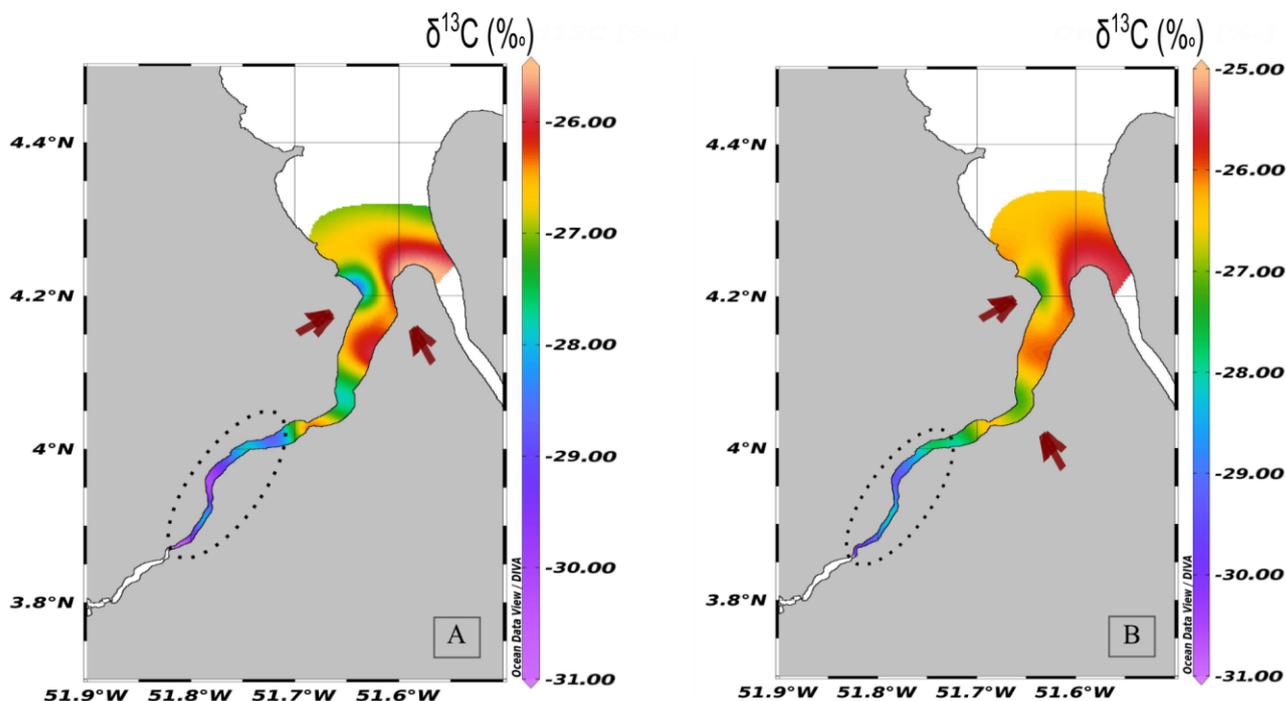
5.2 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS FONTES DE MO SEDIMENTAR

5.2.1 Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

A partir da razão isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ (‰) pode-se identificar com maior nível de precisão a origem da MO sedimentar presente nas amostras obtidas, com caráter espacial e temporal. Assim, a seguir, apresenta-se o mapa de distribuição espacial da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) com a área de estudo (Figura 11). Os valores mais baixos (-31 a -27 ‰) representam o aporte terrestre e/ou por plantas do tipo C3, enquanto os valores intermediários (~ -26 ‰) e maiores (~ -25 ‰) podem significar a mistura das fontes e, por consequência uma possível contribuição de fontes marinhas. Ademais, as diferenças encontradas entre as campanhas amostrais A e B são referentes à maior mistura de fontes indicada nos valores desta razão. Os pontos com os menores valores estão identificados (demarcados por um círculo) e localizados mais próximos às porções mais internas do estuário, e os maiores valores (principais áreas representadas por flechas no mapa) seguem em direção à desembocadura do mesmo. Já os valores intermediários encontram-se dispersos entre todo o estuário.

Realizado o *box plot* para os valores obtidos para a razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (Figura 12), nota-se que as amostras da estação A são compostas por valores mais variáveis de $\delta^{13}\text{C}$ (‰), com os máximos e mínimos bem distantes, enquanto a campanha B apresentou valores com um menor intervalo entre seus máximos e mínimos, ambas as campanhas apresentaram um padrão de agrupamento semelhante. Nenhuma das duas estações possuem valores de *outliers* representados no *box plot*.

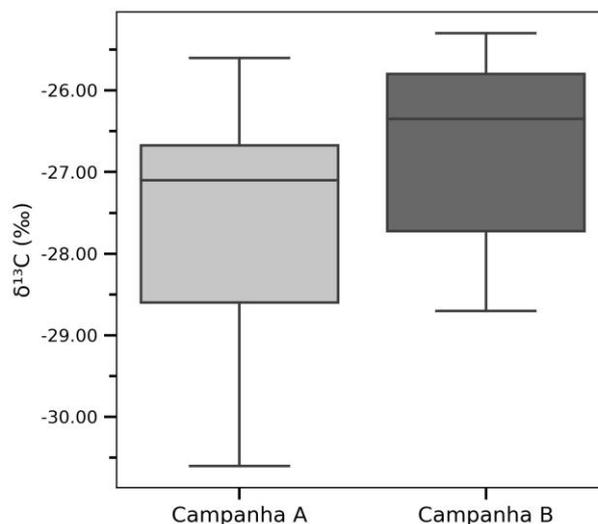
Figura 11 - Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo, azul e verde (-31 a -27 ‰), intermediários por amarelo (~ -26 ‰) e mais altos por vermelho (~ -27 ‰), as flechas em vermelho apontam os pontos onde são encontrados os maiores valores para a razão $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰), e o círculo representa os menores valores registrados e sua região de ocorrência.

Figura 12 – *Box plot* para a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: *Box plot* realizado para as amostras da campanha A e B para a razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰).

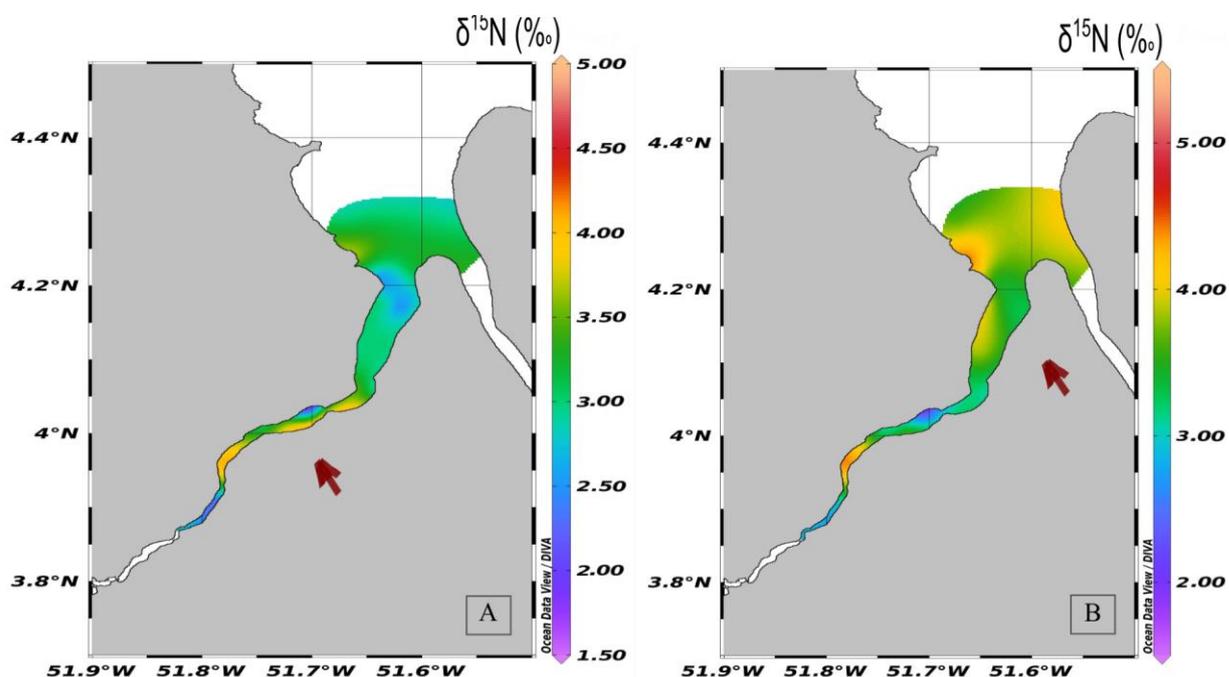
5.2.2 Razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰)

A razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) assim como $\delta^{13}\text{C}$ (‰) auxilia na classificação da MO sedimentar. Neste sentido, o mapa de distribuição (Figura 13) para os valores encontrados para $\delta^{15}\text{N}$ (‰) mostra a influência das fontes de MO no estuário do Rio Oiapoque. Os valores obtidos variam de ~ 2 até ~5 ‰, que são indicadores de múltiplas fontes (MO marinha, MO terrígena, antrópica e a mistura de todas as anteriores). Os valores foram bem variáveis ao longo da área amostrada. Houve pouca diferença entre as campanhas amostrais, na campanha A os valores foram mais homogêneos, enquanto em B eles foram levemente mais variáveis.

Os valores em torno de ~3 ‰, que podem indicar fontes de vegetais terrestres (e/ou manguezais), estão demarcados por flechas nos mapas, ocorrendo mais próximos a porção central do estuário e em sua desembocadura, onde há o deságue de dois rios, o Uaçá (Brasil) e o Ouanary (Guiana Francesa). Destacam-se os valores mais altos (~ 4 ‰) encontrados para campanha amostral A, e localizados em pontos da porção central a citar a Ponta dos índios (margem nordeste) e a Usina Taparabo, (na margem sudeste). Ademais, está bem marcado, em ambas campanhas (A e B), o aporte de vegetais terrestres nas porções internas do estuário (valores de $\delta^{15}\text{N}$ de ~3 ‰).

O *Box plot* representado a seguir (Figura 14) indica que as amostras da campanha A apresentaram valores menos variáveis de $\delta^{15}\text{N}$, enquanto na campanha B, os valores apresentaram uma maior amplitude. Apenas um valor *outlier* foi encontrando (amostra 10-A), sendo este, com valor abaixo do mínimo.

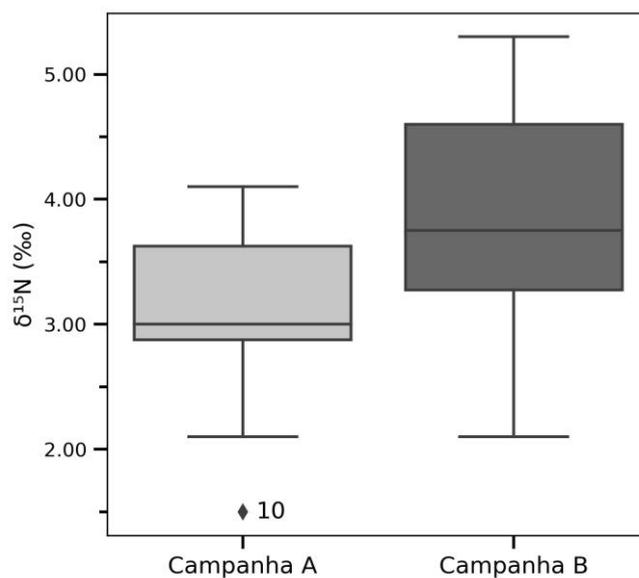
Figura 13 - Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para a área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Mapa de distribuição para os valores da razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) ao longo da área de estudo (Estuário do Rio Oiapoque) nas campanhas A e B. Os valores mais baixos são representados pelas cores roxo e azul (2 a 3 ‰), intermediários por verde e amarelo (~ 4 ‰) e mais altos por vermelho (~ 5 ‰), as flechas em vermelho apontam os pontos onde são encontrados os maiores valores para a razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰).

Figura 14 - Box plot para a razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



FONTE: O autor (2022).

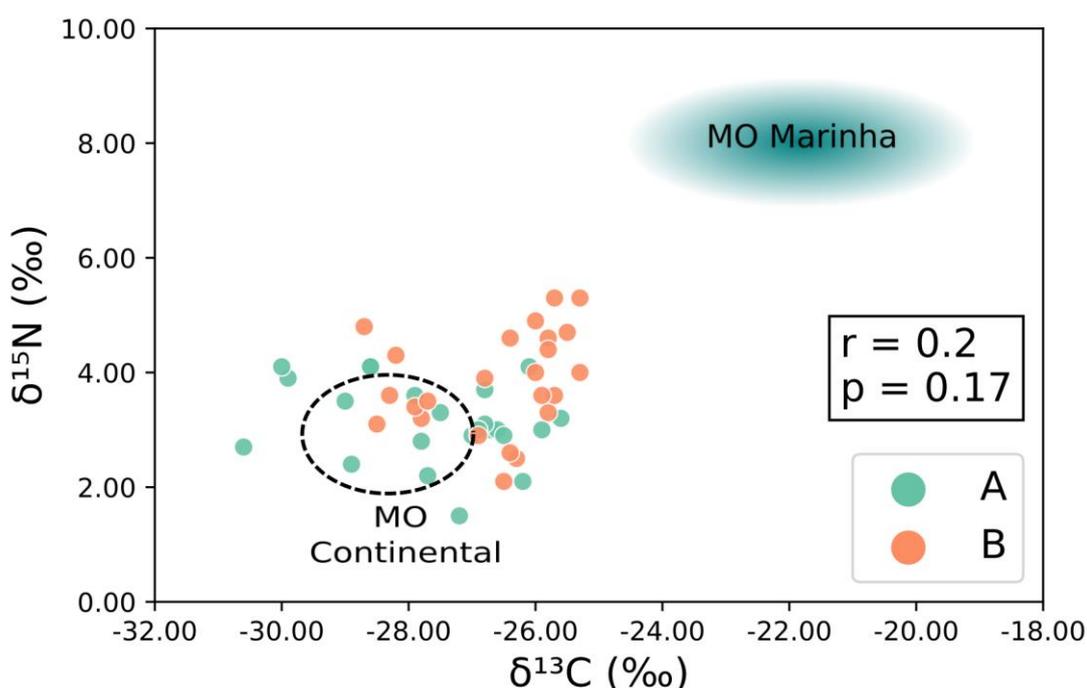
LEGENDA: *Box plot* realizado para as amostras da campanha A e B para a razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰), *outlier* em 10-A.

5.2.3 Correlações entre Razões Isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (‰)), C/N, COT e NT

A análise do gráfico de dispersão através da correlação de Spearman para a campanha A e B em conjunto (Figura 15), apresentou um valor de $r = 0,20$ e o p -valor = $0,17$, representando uma correlação não significativa para estas variáveis. Portanto, a variação na composição de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) não está diretamente relacionada com a distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰), e vice-versa, nas amostras das do Rio Oiapoque.

Ainda, o gráfico representa os intervalos referentes a MO de origem marinha ($\delta^{13}\text{C} = \sim -22$ e $\delta^{15}\text{N} = \sim 8$) e de origem terrígena ($\delta^{13}\text{C} = \sim -27$ e $\delta^{15}\text{N} = \sim 3$), a fim de classificar a principal fonte de MO sedimentar para o estuário do Rio Oiapoque. Assim, observa-se que os valores encontrados para as razões isotópicas se encontram em sua maioria dentro do intervalo referente a MO de origem continental terrígena e entre valores intermediários que representam a mistura de fontes alóctones e autóctones.

Figura 15 - Gráfico da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nas duas campanhas amostrais para a área de estudo (estuário do Rio Oiapoque).



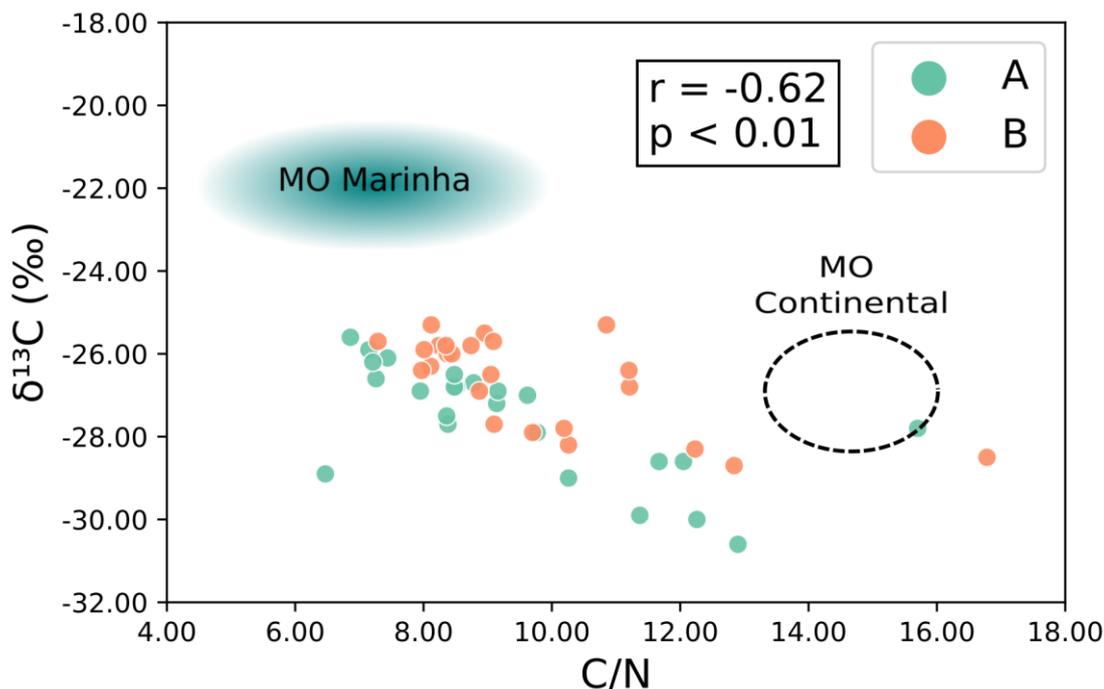
FONTE: O autor (2022).

LEGENDA Gráfico de dispersão (correlação de Spearman) realizado para as amostras das campanhas A e B, para as variáveis $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (eixo x) e razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) (eixo y). Os intervalos relacionados ao aporte de MO marinha estão representados pela área sombreada em verde, e o aporte de MO continental está representado pelo círculo tracejado.

O gráfico de dispersão através da correlação de Spearman para $\delta^{13}\text{C}$ e C/N, incluindo os dados de ambas as campanhas amostrais (A e B) é apresentado na Figura 16. O coeficiente de correlação de Spearman foi $r = -0,62$ e o p -valor $< 0,01$, representando uma correlação significativa e inversa para estas variáveis. Assim, a variação da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) está diretamente relacionada com a razão C/N, porém, quando uma alcança seu valor máximo, a outra encontra seu valor mínimo.

Ainda, o gráfico obtido representa os intervalos referentes a MO de origem marinha ($\delta^{13}\text{C} = \sim -22$ ‰ e C/N = ~ 6 a 10) e de origem terrígena ($\delta^{13}\text{C} = \sim -27$ ‰ e C/N = ~ 15). Os valores encontrados para $\delta^{13}\text{C}$ e C/N se encontram em sua maioria dentro do intervalo referente à mistura de fontes de MO, estando mais próximos aos quadrantes relacionados a origem continental terrígena.

Figura 16 – Gráfico de dispersão da razão C/N vs. $\delta^{13}\text{C}$ (‰) para as duas campanhas amostrais no Estuário do rio Oiapoque.



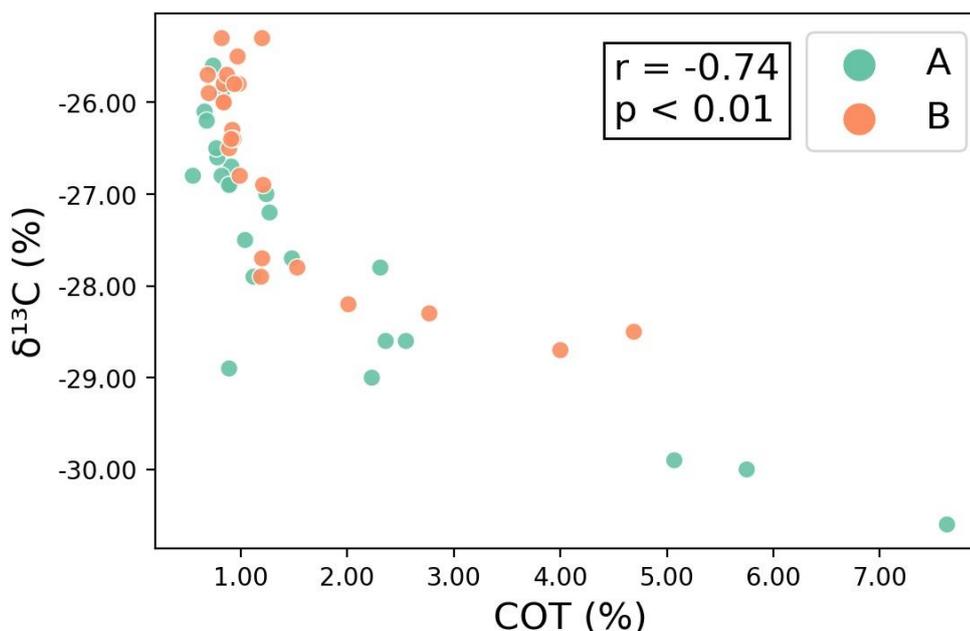
FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Gráfico de dispersão (correlação de Spearman) realizado para as amostras das campanhas A e B, para as variáveis $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (eixo y) e razão C/N (eixo x). Os intervalos relacionados

ao aporte de MO marinha estão representados pela área sombreada em verde, e o aporte de MO continental está representado pelo círculo tracejado.

A análise do gráfico de dispersão através da correlação de Spearman entre $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e COT para as campanhas A e B em conjunto (Figura 17), apresentou o coeficiente de correlação de Spearman igual a $r = -0,74$ e o p -valor $< 0,01$, logo, com correlação significativa e inversa. Portanto, a variação na razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) está diretamente relacionada com a variação de COT, sendo que, quanto mais negativo o valor de $\delta^{13}\text{C}$, mais terrígeno é o material, portanto maior será a porcentagem de COT no sedimento.

Figura 17 - Gráfico de dispersão da razão $\delta^{13}\text{C}$ (‰) vs. COT (%), para as duas campanhas amostrais no Estuário do rio Oiapoque.



FONTE: O autor (2022).

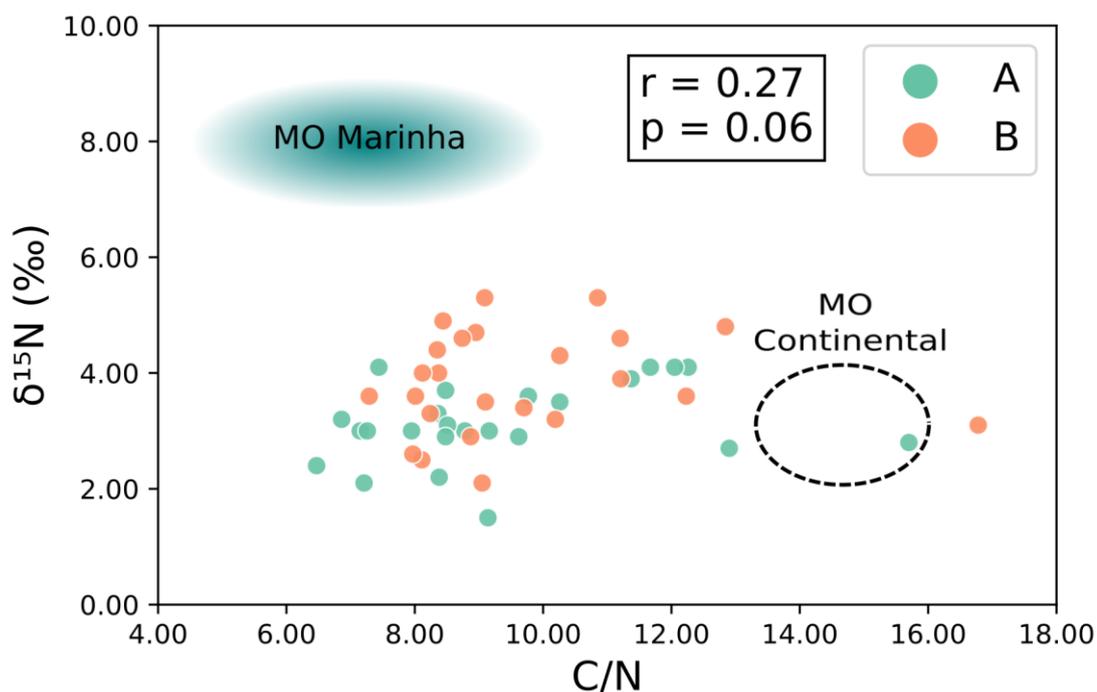
Legenda: Gráfico de dispersão (correlação de Spearman) realizado para as amostras das campanhas A e B, para as variáveis: razão C/N (eixo x) e razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) (eixo y).

O gráfico de dispersão através da correlação de Spearman para $\delta^{15}\text{N}$ (‰) e a razão C/N para o conjunto de dados total (campanhas A e B) é apresentado na Figura 18. O coeficiente de correlação de Spearman foi igual a $r = 0,27$ e o p -valor $< 0,06$, representando uma correlação não significativa para estas variáveis. Portanto, a variação os valores de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) não está diretamente relacionada com os valores

da razão C/N, e vice-versa, nas amostras das campanhas A e B obtidas no Rio Oiapoque.

Ainda, o gráfico representa os intervalos referentes a MO de origem marinha (C/N= ~ 6 a 10 e $\delta^{15}\text{N}$ = ~ 8,6 ‰) e de origem terrígena (C/N = ~ 15 e $\delta^{15}\text{N}$ = ~ 3 ‰). Os valores obtidos se encontram em um quadrante intermediário entre as fontes, representando a mistura de influências de MO sedimentar para o estuário, porém, com algumas amostras se aproximando do intervalo relacionado ao aporte de MO terrígena.

Figura 18 - Gráfico de dispersão da razão C/N vs. razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para as campanhas amostrais A e B.



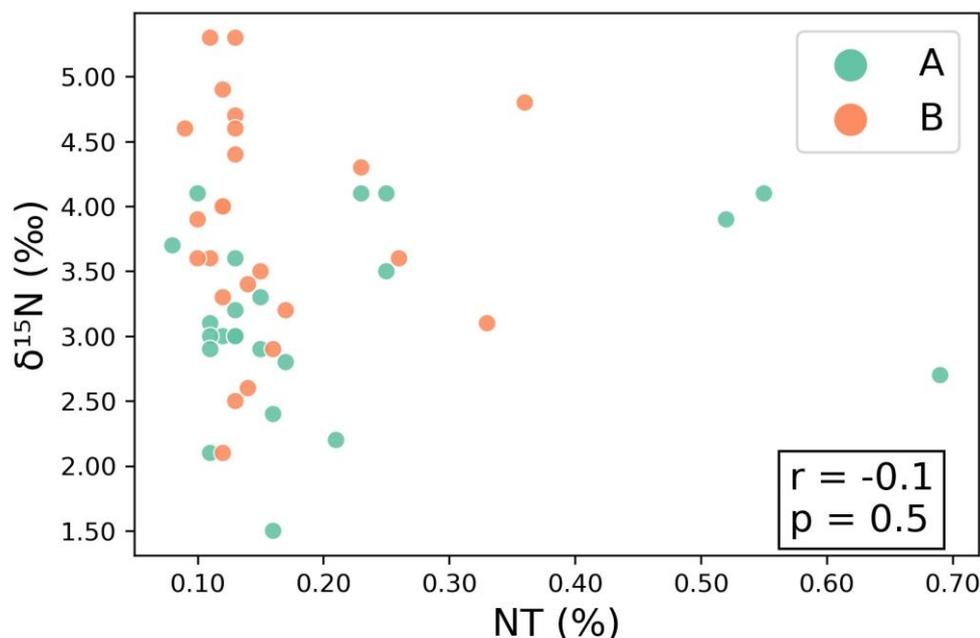
FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Gráfico de dispersão (correlação de Spearman) realizado para as amostras das campanhas A e B, para as variáveis $\delta^{15}\text{N}$ (‰) (eixo y) e razão C/N (eixo x). Os intervalos relacionados ao aporte de MO marinha estão representados pela área sombreada em verde, e o aporte de MO continental está representado pelo círculo tracejado.

A análise do gráfico de dispersão através da correlação de Spearman para o conjunto de dados da campanha A e B entre $\delta^{15}\text{N}$ e NT (Figura 19), apresentou o coeficiente de correlação de Spearman igual a $r = -0,10$ e o p -valor = 0,50, representando uma correlação não significativa e possivelmente inexistente para

estas variáveis ($\delta^{15}\text{N}$ e NT). Portanto, a variação nos valores de $\delta^{15}\text{N}$ (‰) não está diretamente relacionada com a variação dos teores de NT e vice-versa, nas amostras das campanhas A e B do Rio Oiapoque.

Figura 19 - Gráfico de dispersão da razão $\delta^{15}\text{N}$ (‰) vs. NT (%), para as duas campanhas amostrais no Estuário do Rio Oiapoque.



FONTE: O autor (2022).

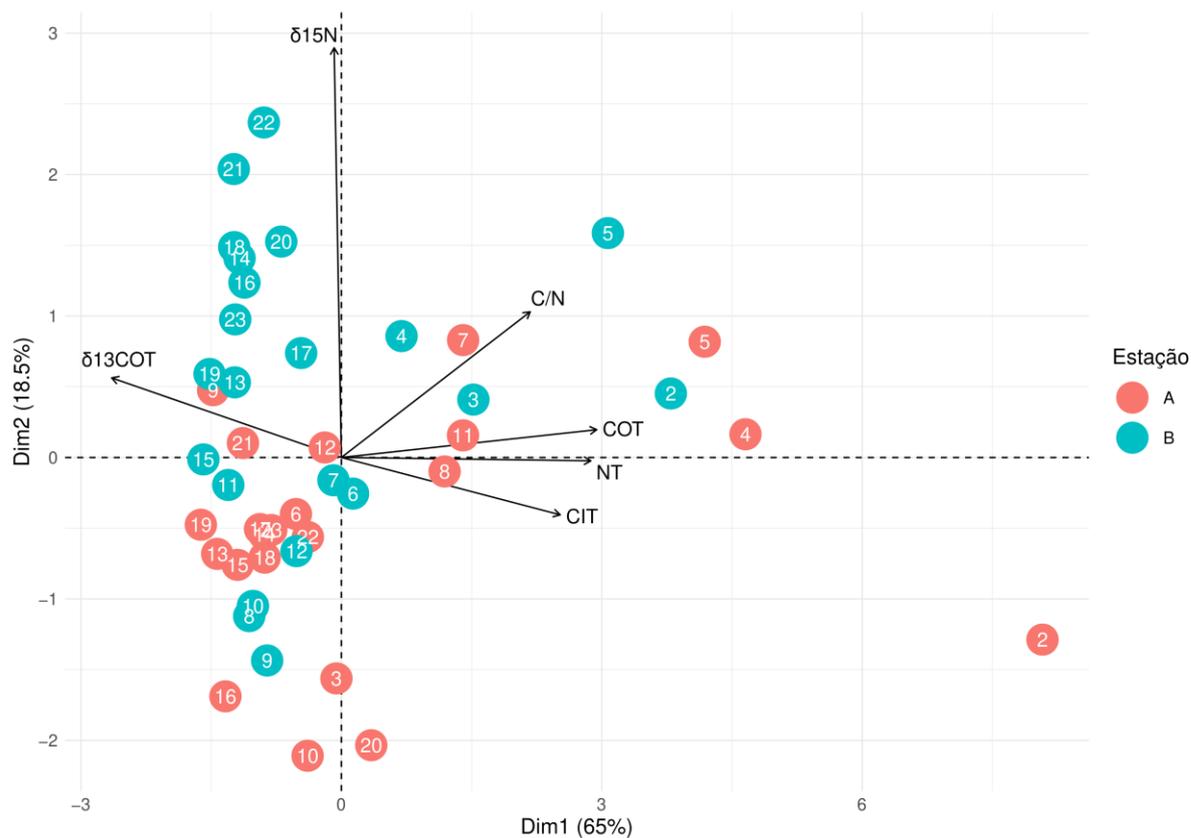
LEGENDA: : Gráfico de dispersão (correlação de Pearson) realizado para as amostras das campanhas A e B, para as variáveis NT (%) (eixo x) e razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (‰) (eixo y).

5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais (ACP/PCA – *Principal Component Analysis*) foi feita incluindo todas as variáveis (COT, CIT, NT, C/N, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) para as amostras das duas campanhas (A e B) (Figura 22). A partir da PCA, identificou-se que 65,00% da variabilidade dos dados foi explicada pela 1ª componente principal e 18,50% pela 2ª componente principal, totalizando 83,50%. Além disso, notam-se um 1º grupo composto por COT, CIT, NT e C/N, e as variáveis isotópicas separadas entre si e do 1º grupo. A distribuição dos parâmetros do 1º grupo apresenta uma relação inversa com o $\delta^{13}\text{C}$, ou seja, altos valores relacionados às variáveis do 1º grupo estão ligados a baixos valores para $\delta^{13}\text{C}$ (vice-versa). Já a razão $\delta^{15}\text{N}$ não possui relação significativa com o 1º grupo e $\delta^{13}\text{C}$. Além disso, observa-se que para a

razão $\delta^{15}\text{N}$ ocorreu uma separação entre os dados das campanhas A e B, podendo ter ocorrido porque os valores máximos obtidos em A são menores que em B. Por fim, alguns locais de coleta estiveram relacionados a altos valores dos parâmetros do 1º grupo, especialmente a amostra 2-A.

Figura 20 - Gráfico de PCA para as variáveis estudadas, para as duas campanhas amostrais (A e B).



FONTE: O autor (2022).

LEGENDA: Gráfico para a PCA realizada para as amostras das campanhas A B, para todas as variáveis estudadas (COT, CIT, NT, C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).

6 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com relação à caracterização elementar e isotópica da MO sedimentar para o estuário do Rio Oiapoque concordam entre si considerando a maioria dos parâmetros analisados. Os teores de COT, CIT e NT apresentaram distribuição espacial similares àquela verificadas em estudos conduzidos em outros estuários brasileiros como em Brandini *et al.* (2022) para o estuário de Guaratuba (Paraná, Brasil), e em Serejo (2018) para o complexo estuarino de São Marcos (Maranhão, Brasil). Neste sentido, a distribuição espacial destes parâmetros apresenta maiores teores a montante do estuário, enquanto que os valores intermediários e os teores mais baixos ocorrem à jusante, em direção as desembocaduras (BARROS *et al.*, 2010).

Além disso, nota-se que o estuário do rio Oiapoque apresentou altos valores para sedimentos finos (%) na campanha amostral A, sendo representativos e pouco variáveis com média \pm DP = $96,80 \pm 4,20$, apesar de apresentarem 6 valores faltantes, podendo caracterizar o fundo estuarino como lamoso. Desta forma, entende-se que o estuário do rio Oiapoque se configura como uma área com intensa descarga, presença e deposição de sedimentos finos (siltes e argilas), ocorrendo em meio a um fluxo de baixa energia, devido ao balanço entre a dinâmica das correntes de macro marés e as intensas vazões fluviais, tornando a dinâmica mais amena. Isso faz com que os sedimentos sejam frequentemente mantidos em suspensão em todo o gradiente estuarino (BARROS, SANTOS, BERRÊDO, 2020). Isso corrobora com a afirmação de Meade *et al.* (1979) a cerca da acentuada descarga de água, sedimentos e MO existente em estuários amazônicos, entretanto se faz necessária a análise sedimentológica e granulométrica da região, a fim de explicar a dinâmica sedimentar existente no estuário.

Ademais, ao relacionar a porcentagem de finos com a de COT, obtiveram-se altos valores para as porções mais internas do estuário. Assim como, quanto mais baixos os teores encontrados para a razão $\delta^{13}\text{C}$, maiores foram os valores de COT e, por consequência, maior a quantidade de MO continental presente nos sedimentos. Ainda, acrescenta-se a presença dos mesmos pontos de *outliers* para COT, CIT, NT e C/N nas amostras 2-A, 2-B, 3-B, 4-A, 4-B, 5-A e 5-B, que também correspondem aos pontos com maior porcentagem de sedimentos finos encontrados para a porção interna do estuário, que podem estar sujeitos à deposição deste

material devido à baixa circulação, associada à diminuição das correntes de maré devido ao afunilamento da área e a profundidade reduzida.

Realizada a simples plotagem em um sistema cartesiano xy entre os dados obtidos para COT e NT (Martins, 2001), verificou-se a natureza orgânica de NT, permitindo assim a utilização da razão C/N como *proxy* para MO sedimentar do estuário do Rio Oiapoque. A razão C/N apresentou correlação significativa e positiva em ambas às estações amostrais realizadas no estuário do Rio Oiapoque, representando um importante parâmetro importante e representativo para o estuário, como esperado para sedimentos estuarinos de área não antropizadas, onde as fontes de nitrogênio inorgânico de origem antrópica (por exemplo, de esgoto e fertilizantes) são negligenciáveis. Tal relação foi demonstrada por Barros *et al.* (2010) ao analisar diferentes fontes de MO para a Baía da Babitonga (Santa Catarina, Brasil) que possui elevado aporte antrópico associado. Diferentemente do encontrado para o estuário do rio Oiapoque, a Baía da Babitonga apresentou altos valores para a razão C/N e $\delta^{15}\text{N}$ associadas diretamente ao aporte antrópico de efluentes, por exemplo.

Como verificado em estudos similares (BRANDINI *et al.*, 2021; FUKUMOTO, 2003; MEYERS, 1997), os resultados obtidos para a razão $\delta^{13}\text{C}$ são concordantes aos resultados da razão C/N. O alto potencial de mistura de fontes de MO sedimentar indicado por ambos parâmetros, se deve ao aporte marinho que adentra a extensão do estuário pela desembocadura e se mistura ao aporte terrígeno predominante na porção interna, através da hidrodinâmica do estuário. Deve-se destacar, também, os altos valores obtidos para o estuário no rio Oiapoque para $\delta^{13}\text{C}$ relacionados à parte mais interna do estuário, que se caracterizam pelo aporte de MO terrígeno proveniente de plantas C3 (~ 31%), assim como observado por Serejo (2018) no complexo estuarino de São Marcos (Maranhão, Brasil). Além disso, o material oriundo de fontes marinhas e estuarinas também se mistura nas porções mais externas do estuário com o aporte continental originário dos rios Uáça (Brasil) e Ouanary (Guiana Francesa). Deste modo, pode-se observar a elevada influência de material alóctone (proveniente do aporte fluvial) que é mais presente nas áreas próximas aos rios associados e a montante do estuário, assim como a mistura deste com o material autóctone (proveniente do fitoplâncton) representada ao longo de toda a extensão, aumentando a quantidade de MO autóctone com a proximidade da desembocadura (SEREJO, 2018).

Ademais, a razão $\delta^{15}\text{N}$ apresentou valores em torno de ~ 3 ‰, que pode indicar a predominância de fontes provenientes de vegetais terrestres no estuário do rio Oiapoque, assim como verificado por Fukumoto (2003) na Baía de Santos (São Paulo, Brasil). Os valores obtidos para $\delta^{15}\text{N}$ podem indicar a ausência de fontes externas de nitrogênio, já que fontes originárias de efluentes, por exemplo, contribuem para o enriquecimento de ^{15}N no material orgânico sedimentar, como visto para a Baía da Babitonga (BARROS *et al.*, 2010), onde as principais vias de efluentes apresentaram maiores teores para a razão $\delta^{15}\text{N}$ do que para as regiões com menores influências antrópicas. Porém os pontos relacionados às áreas próximas a Usina Taparabo (a sudeste) e Pontas dos Índios (a nordeste) merecem devida atenção devido ao aumento apresentado nos teores desta razão. Baixos teores encontrados para $\delta^{15}\text{N}$ demonstram a presença de uma reassimilação eficiente do nitrogênio, que também é averiguado na região do complexo estuarino de São Marcos (Maranhão, Brasil) por Serejo (2018), e em um estuário na costa da Índia (Shynu *et al.*, 2015).

Ainda aqui, destaca-se que os parâmetros estudados para a MO sedimentar foram bem representativos, como demonstrado pelas análises estatísticas, apresentando correlações significativas em sua maioria – com exceção da razão isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ que se apresentou como uma variável independente na ACP e correlações não significativas com os demais parâmetros. Esta independência da $\delta^{15}\text{N}$ já foi verificada anteriormente por Fukumoto (2003). Além disso, as razões C/N e $\delta^{13}\text{C}$ podem ser consideradas como mais representativas para a caracterização elementar e isotópica da MO sedimentar para o estuário do Rio Oiapoque.

Desta forma, com a união dos parâmetros estudados no presente trabalho, tem-se que, assim como encontrado nos artigos de Fukumoto (2003) e Serejo (2018), os teores correspondentes ao aporte terrígeno (por manguezais e plantas C3) (C/N = ~ 24 ; $\delta^{13}\text{C} = \sim -27$ ‰; $\delta^{15}\text{N} = \sim 3$ ‰) se localizaram a montante do estuário, sendo influenciados diretamente pela elevada descarga fluvial de sedimentos e MO, pelo aporte proveniente das cidades em seu entorno (Oiapoque, Clevelândia do Norte, Saint Georges), e também pela baixa profundidade (alta deposição de material fino) aliada ao fim da influência da corrente de maré existente nesta região. A jusante – onde se localiza a desembocadura do estuário, foram encontrados os valores relacionados ao aporte marinho/estuarino (C/N = ~ 5 e 9 ; $\delta^{13}\text{C} = \sim -22$ ‰; $\delta^{15}\text{N} = \sim 8$ ‰), que são distribuídos pela corrente de maré até se encontrarem com

fluxo fluvial ou demais aportes. Já o centro é marcado pela mistura destas fontes de MO sedimentar e valores intermediários para as razões, ocorrendo a efetiva distribuição dessa MO com fontes terrígenas e marinhas/estuarinas ao longo de todo o estuário, influenciada diretamente pela hidrodinâmica do estuário.

Outrossim, destacam-se valores associados ao aporte de material terrígeno e por plantas C3 localizados em quatro pontos distintos presentes ao longo do estuário do Rio Oiapoque, sendo eles: o rio Uáça (Brasil) e o rio Ouanary (Guiana Francesa), com deságue e aporte de sedimentos e MO localizados na desembocadura do estuário, o que leva a presença de teores relacionados a mistura e ao aporte terrígeno para ambas razões nesta área; e a presença da Ponta dos Índios (a nordeste) e Usina Taparabo (a sudeste), que apresentam valores correspondentes ao aporte terrígeno, pode também estar relacionado a um enriquecimento do N em razão do aporte antrópico, ou a maior taxa de sedimentos finos e MO pelo aporte continental e baixa taxa de turbulência na região, o que causa deposição destes sedimentos e MO, podendo causar um aumento nas concentrações. Porém como os teores de aporte antrópico podem se sobrepor aos teores de aporte terrígeno/marinho, devem ser utilizadas análises químicas moleculares a fim de determinar a possível influência antrópica presente nestas regiões em questão, tendo em vista que estas estão cercadas por pequenos povoados e aldeias indígenas (associadas as Terras indígenas de Jumina e Galibi) que podem estar associadas ao descarte irregular de efluentes domésticos, desmatamento e a erosão local, além da possível atividade de garimpagem ilegal atualmente associada as regiões amazônicas (GALLAY *et al.*, 2018).

Além disso, assim como também verificado em outros estuários (BRANDINI *et al.*, 2021; GRAHAM *et al.*, 2001; SEREJO, 2018), a presença de mistura de fontes de MO sedimentar ao longo do estuário, demonstradas pelas razões isotópicas e C/N, podem representar a influência do regime de macro marés existente na área de estudo. Sendo assim, a hidrodinâmica local possui elevada importância nos processos de mistura presentes no estuário, distribuindo diferentes tipos de MO (terrestre, estuarina e/ou marinha, plantas C3; alóctone e/ou autóctone), fazendo com que os valores para as razões elementares e isotópicas sejam homogêneos ao longo de todo o estuário. A influência do regime de macro marés na mistura de MO sedimentar também é verificada no complexo estuarino de São Marcos (Maranhão, Brasil) (SEREJO, 2018) e no rio Caeté, a sudeste do estuário do

Amazonas (DITTMAR, LARA, KATTNER, 2001). Portanto, com a elevada influência da hidrodinâmica estuarina – regida pelas correntes de macro marés e pelo intenso fluxo fluvial, observa-se que fatores como a mudança na direção das correntes de marés e aumento do aporte fluvial podem ter influência direta no transporte e deposição de sedimentos e MO (WANG *et al.*, 2016). Desta forma, a hidrodinâmica local, apesar de apresentar baixos níveis energéticos, é um fator determinante para a distribuição de MO sedimentar ao longo do estuário, podendo-se encontrar valores misturados de MO em toda a extensão do estuário do Rio Oiapoque, demarcado apenas por pontos onde há maior aporte de fontes com influências terrígenas, por plantas C3 e marinhas.

Pichler *et al.* (2021) realizou um estudo com as propriedades físico-químicas da coluna d'água encontradas durante as coletas de sedimentos no estuário do Rio Oiapoque (as mesmas amostras utilizadas neste trabalho). Estes autores identificaram um gradiente de salinidade (correlacionado com os valores de pH) para o estuário do Rio Oiapoque, onde realizou-se uma setorização com base nestes parâmetros. As porções mais internas do estuário (a montante) apresentaram salinidade zero, baixas salinidades foram encontradas na porção central e médias-altas com a proximidade da desembocadura, demonstrando novamente a influência do aporte de água marinha e fluvial e a mistura destes pelo regime de macro marés no estuário do Rio Oiapoque. Além disso, o estuário apresentou salinidade zero para a campanha amostral realizada em maio (campanha A) e um leve gradiente, apresentado anteriormente, para a campanha realizada em outubro do mesmo ano (campanha B). Tal gradiente ocorre devido ao expressivo fluxo fluvial presente na área de estudo, relacionado ao fluxo de água e sedimentos registrado no Rio Amazonas que flui em direção ao Oiapoque. Além disso, os valores referentes à salinidade zero associada à campanha amostral realizada no mês de maio pode estar relacionada com a maior vazão dos rios e grande aporte de água e sedimentos continentais, por consequência da alta taxa de precipitação característica desta época do ano.

Os valores obtidos no presente trabalho para as razões C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nas estações amostrais A e B apresentam valores intermediários, que podem representar as diferentes fontes de MO presentes (influência marinha/estuarina e terrígena/plantas C3) no estuário e sua respectiva mistura. Na campanha amostral B, há uma menor variação nos valores obtidos, demonstrando maior

homogeneidade nos teores e respectiva predominância do componente de mistura, que pode estar relacionada com um menor aporte terrígeno, justamente por corresponder a amostras coletadas em um período sazonal com menor precipitação e assim, a mistura de fontes dominadas pela hidrodinâmica local. Enquanto para a campanha amostral A, nota-se maior influência terrestre, proveniente do maior aporte fluvial e intensidade pluviométrica, intercaladas por áreas com a presença de deposição marinha recente que adentram o estuário pelas correntes de maré.

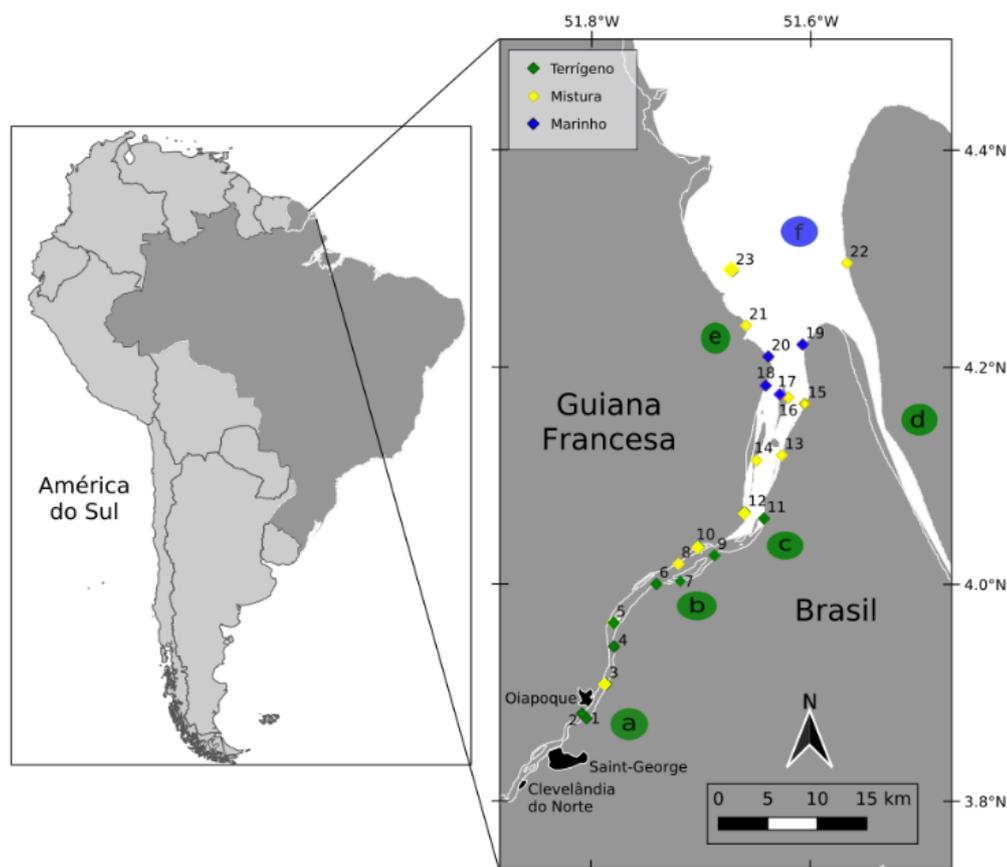
Por exemplo, em A identificam-se menores valores para a razão C/N que demonstram a influência de MO de origem marinha (~ 6) (MEYERS, 1997), enquanto em B esses valores mais baixos são de pouca ocorrência. Além disso, a campanha A apresentou valores intermediários significativos, representando novamente a mistura de fontes proveniente do regime de macro marés, desta vez, associado a maior vazão fluvial e predominando na região interna do estuário. Logo, esse aporte intenso de MO terrígena pode estar relacionada à alta taxa de precipitação que é característica do mês de maio, quando foi realizada a campanha A, aumentando desta forma, a vazão fluvial (PICHLER *et al.*, 2021). A campanha amostral B, realizada durante um período com menor índice de precipitação (outubro), apresenta um menor fluxo de aporte fluvial. Isso pode ser demonstrado pela predominância de valores de mistura entre material terrígeno e de plantas C3 com o material marinho e estuarino ao longo do estuário (inclusive em porções mais internas) e, também, pela menor variação dos dados encontrados para os pontos da campanha B. Esses resultados sugerem que diferenças sazonais de precipitação podem ter influência no aporte de MO sedimentar para o estuário do Rio Oiapoque, influenciando no fluxo de água, sedimentos e MO orgânica continental que adentra o estuário.

Levando em conta a observação das características físico-químicas encontradas para o estuário do Rio Oiapoque (PICHLER *et al.*, 2021), que possuem uma concordância com o que foi obtido para as razões C/N e isotópicas da MO sedimentar, pode-se dividir o estuário do Rio Oiapoque em 6 regiões de acordo com a maior influência de aporte de MO sedimentar, destacadas a partir da montante do estuário até sua jusante:

- a) Porção interna do estuário e demais cidades na beira do Rio Oiapoque (fonte de MO terrígena e plantas C3);
- b) Usina Taparabo (fonte de MO terrígena);

- c) Ponta dos Índios (fonte de MO terrígena);
- d) Rio Uáça (fonte de MO terrígena);
- e) Rio Ouanary (fonte de MO terrígena);
- f) Desembocadura (fonte de MO marinha/estuarina).

Figura 21 – Mapa das fontes e influências da MO sedimentar representada ao longo do estuário do Rio Oiapoque.



Fonte: O autor (2022).

LEGENDA Mapa da área de estudo relacionando os resultados obtidos com as razões C/N e isotópicas para as fontes e influências na MO sedimentar. a – Porção interna do estuário; b – Usina Taparabo; c – Ponta dos Índios; d – Rio Uáça; e – Rio Ouanary; f – Desembocadura do estuário.

Os 6 pontos representados são fontes significativas de MO e estão intercalados entre si por regiões com valores intermediários que representam a mistura das influências, sendo que os valores intermediários estão presentes em todo o estuário (principalmente na porção central e durante a campanha amostral B).

Avalia-se então, que ocorre a predominância de valores de mistura ao longo do estuário, sendo na região da desembocadura ocorrem os valores relacionados à influência marinha/estuarina, que predominam até se encontrarem próximos ao aporte do rio Uáça (Brasil) e Ouanary (Guiana Francesa), onde os valores se alteram e se sobrepõem à influência marinha, criando um leve gradiente de mistura do material marinho autóctone com o aporte de MO terrígena proveniente de fontes fluviais (SEREJO, 2018). Já a MO sedimentar de origem terrígena e por plantas C3 predomina a montante, próxima ao aporte proveniente dos pontos relacionados à boca do estuário (a), da Usina Taparabo (b) e Ponta dos Índios (c) em partes mais internas do estuário.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As características elementares e isotópicas presentes na MO sedimentar mostraram-se ferramentas fundamentais ao estudo de fontes e influências de MO, uma vez que permitiram a identificação espacial e temporal, a confecção de mapas de distribuição e a caracterização da MO sedimentar presente no estuário do rio Oiapoque.

Neste estudo, destacam-se os resultados obtidos na caracterização do estuário quanto à influência das diferentes fontes de MO, onde a razão C/N e as razões isotópicas apresentaram uma clara distinção entre suas fontes, com a presença de aporte terrígeno, por plantas C3 e alóctone à montante do estuário e na região de deságue dos rios Uáça e Ouanary. O aporte marinho/estuarino e autóctone, por sua vez esteve presente quanto mais próximo à desembocadura do estuário e distribuído ao longo do mesmo pelas correntes de maré.

Assim, o estuário do Rio Oiapoque pode ser caracterizado como um estuário com a predominância de MO sedimentar terrígena e por plantas C3, mas com um componente marinho e autóctone destacado, apresentando um alto gradiente de mistura do material terrígeno (continental e/ou de manguezais) com material marinho/estuarino (fito e zooplâncton), de montante a jusante. Tal gradiente de mistura demonstra a importância de fatores hidrodinâmicos para o estuário, que possui um regime de macro marés, na distribuição de MO ao longo de toda a sua extensão. Além disso, nota-se a influência de períodos mais chuvosos na região, como retratado na campanha amostral A, que apresenta um maior aporte de material terrígeno relacionado à maior variabilidade dos valores apresentados, devido ao maior aporte fluvial em decorrência dos fatores meteorológicos.

Destaca-se a importância do trabalho para a região estudada já que por se tratar de uma região pristina, faz-se necessário compreender as possíveis alterações ambientais que podem vir a ocorrer em nível local e regional, tendo em vista que as regiões amazônicas estão em constante ameaça de desmatamento, descarga de efluentes não tratados e da mineração ilegal. Apesar de que os resultados obtidos parecem não estar diretamente relacionados a fontes antrópicas, deve-se utilizar de outras análises geoquímicas para corroborar com os parâmetros elementares e isotópicos, uma vez que os valores que poderiam ser indicativos de influência antrópica podem se sobrepor aos valores de fontes marinhas e terrestres.

Por fim, conclui-se que as análises realizadas foram importantes para um conhecimento exploratório da região, do ponto de vista geoquímico, e que o estuário possui características sedimentares relacionadas a MO depositada similar às aquelas verificadas em outros estuários, quanto a suas fontes e influências, gerando assim dados inéditos e importantes de contribuição científica para a região do estuário do Rio Oiapoque.

7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com este trabalho, recomenda-se a complementação dos resultados obtidos com a caracterização elementar e isotópica dos sedimentos através da análise de marcadores moleculares e contaminantes orgânicos para o estuário do Rio Oiapoque, assim como a complementação dos dados granulométricos e de indicadores inorgânicos como elementos maiores e traços. Ademais, é de grande importância que sejam desenvolvidos estudos na região do estuário do Rio Oiapoque, por exemplo: estudos a cerca da dinâmica de circulação e sedimentar, e dados meteoceanográficos; a fim de criar uma base científica e da possível obtenção de dados inéditos para uma região que carece dos mesmos.

REFERÊNCIAS

ALLER, R. C. *et al.* Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon–Guianas mobile mud belt: coastal French Guiana. **Marine Geology**, v. 208, n. 2-4, p. 331-360, 2004.

ALLISON, M. A.; LEE, M. T. Sediment exchange between Amazon mudbanks and shore-fringing mangroves in French Guiana. **Marine Geology**, v. 208, n. 2-4, p. 169-190, ago. 2004.

ARTIGAS, L. F. *et al.* Marine biodiversity in French Guiana: estuarine, coastal, and shelf ecosystems under de influence of Amazonian waters. **Gayana (concepción)**, v. 67, n. 2, 2003.

BALDOCK, J. *et al.* Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. **Marine Chemistry**, v. 92, n. 1-4, p. 39-64, 2004.

BARROS, G. V. *et al.* 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, abr. 2010.

Barros, B.; Santos, V. F.; Berrêdo, J. F. B. Workshop do PGGM - Edição Amazônica, 2020. **Anais dos workshops do PGGM: Faciologia do Estuário do Rio Oiapoque**. Macapá, p. 211, nov. 2020.

BIANCHI, T.S. Biogeochemistry of estuaries. **Oxford University**, Oxford, 2007.

BICKERT, T. Influence of geochemical processes on stable isotope distribution in marine sediments. **Marine Geochemistry**, p. 339-369, 2006.

BRANDINI, N. *et al.* Organic matter processing through an estuarine system: Evidence from stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and molecular (lignin phenols) signatures. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 265, n. 1, p. 1-15, 2021.

BROWNAWELL, B. J.; FARRINGTON, J. W. Biogeochemistry of pcbs in interstitial waters of a coastal marine sediment. **Geochimica et Cosmochimica acta**, v. 50, n. 1, p. 157-169, 1986.

CANFIELD, D. E.; GLAZER, A. N.; FALKOWSKI, P. G. The evolution and future of earth's nitrogen cycle. **Science**, v. 330, n. 6001, p. 192-196, 2010.

CANUEL, E. A.; HARDISON, A. K. Sources, ages, and alteration of organic matter in estuaries. **Annual Review of Marine Science**, v. 8, p. 409-434, 2016.

CARREIRA, R. S. *et al.* Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, n. 3-4, p. 207-227, 2002.

CLOERN, J. E. *et al.* Human activities and climate variability drive fast-paced change across the world's estuarine-coastal ecosystems. **Global Change Biology**, v. 22, n. 2, p. 513-529, 2016.

COSTANZA, R.; KEMP, W. M.; BOYNTON, W. R. Predictability, scale, and biodiversity in coastal and estuarine ecosystems: implications for management. **Ambio**, p. 88-96, 1993.

DA COSTA, R. *et al.* Seasonal and spatial variation in hydrological parameters and microzooplankton communities in an Amazonian estuary. **Journal of Coastal Research**, p. 1477-1481, 2011.

DIDYK, B. *et al.* Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 5650, p. 216-222, 1978.

DITTMAR, T.; LARA, R.; KATTNER, G. River or Mangrove? Tracing Major Organic Matter sources in tropical Brazilian coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 73, p.253-271, 2001

FOLK, R.L.; WARD, W.C. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sed. Petrol.**, v.27, p.3-27. 1957.

FROIDEFOND, J. M. *et al.* Mudflats and mud suspension observed from satellite data in French Guiana. **Marine Geology**, v. 208, n. 2-4, p. 153-168, ago. 2004.

FUKUMOTO, M. M. Caracterização da sedimentação atual e reconstituição da história deposicional recente na baía de Santos, a partir das características composicionais e isotópicas da matéria orgânica. 2003. 107 f. **Dissertação (mestrado) - curso de mestrado em ciências**, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GALLAY, M. *et al.* Impact of land degradation from mining activities on the sediment fluxes in two large rivers of French Guiana. **Land Degradation & Development**, v. 29, n. 12, p. 4323-4336, 2018.

GRAHAM, M.C *et al.* A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indications of source and fate of organic matter in sediments of the Forth estuary, Scotland. **Estuarine, Coast and Shelf Science**, v.52, n.3, p.375-380, 2001.

GODINHO, M. B. DE C.; DA SILVA, F. R. The influence of riverine barriers, climate, and topography on the biogeographic regionalization of Amazonian anurans. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 3427, 2018.

HANSSON, S. *et al.* The stable nitrogen isotope ratio as a marker of food-web interactions and fish migration. **Ecology**, v. 78, n. 7, p. 2249-2257, 1997.

IBGE. Estimativas de população IBGE. Portal do IBGE, 2018. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticasnovoportais/sociais/populacao/9103-estimativas-de-populacao.html?=&t=o-que-e>>. Acesso em: 23 ago. 2021.

JÉGU, M.; KEITH, P. Le bas Oyapock limite septentrionale ou simple étape dans la progression de la faune des poissons d'amazone occidentale. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series iii-Sciences de la Vie**, v. 322, n. 12, p. 1133-1143, 1999.

KOTTEK, M. *et al.* World map of the köppen-geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259-263, 2006.

KULLANDER, S. O. A taxonomic review of *satanoperca* (teleostei: cichlidae) from French Guiana, south america, with description of a new species/une revision taxonomique des *satanoperca* (teleostei: cichlidae) de Guyane Francaise, amerique du sud, avec description d'une espece nouvelle. **Cybium, International Journal of Ichthyology**, v. 36, n. 1, p. 247-263, 2012.

MARTINS, C. C. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em Testemunhos de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 2001. 237 f. **Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Área de Oceanografia Química e Geológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2001.

MARTINS, C. R. *et al.* Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 5, p. 28–41, 2003.

MEADE, R. H. *et al.* Sediment loads in the Amazon river. **Nature**, v. 278, n. 5700, p. 161-163, 1979.

MEADE, R. H. *et al.* Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon river of Brazil. **Science**, v. 228, n. 4698, p. 488-490, 1985.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MITRA, A. *et al.* The role of mixotrophic protists in the biological carbon pump. **Biogeosciences**, v. 11, n. 4, p. 995-1005, 2014.

MMA. Atlas das unidades de conservação do estado do amapá. **Ibama/ICMBIO**, 2008.

MONROY, P. *et al.* Modeling the dynamical sinking of biogenic particles in oceanic flow. **Nonlinear Processes in Geophysics**, v. 24, n. 2, p. 293-305, 2017.

MORAES, S. O. Caracterização da corrente norte do Brasil na região da retroflexão. **Revista Brasileira de Oceanografia**, p. 1-81, Rio de Janeiro, 2011.

MÜLLER, A.; MATHESIUS, U. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic sea, i. The application of sedimentary corg/n ratios as source indicators of organic matter. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 145, n. 1–3, p. 1-16, 1999.

MULLER-KARGER, F. E.; MCCLAIN, C. R.; RICHARDSON, P. L. The dispersal of the Amazon's water. **Nature**, v. 333, n. 6168, p. 56-59, 1988.

NITTROUER, C. A.; DEMASTER, D. J. Sedimentary processes on the Amazon continental shelf: past, present and future research. **Continental shelf research**, v. 6, n. 1-2, p. 5-30, 1986.

PEREIRA, A. L.; BENEDITO, E. Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas. **Revista de Biociências**, v.13, n.1-2, p.16-27, Taubaté, 2007.

PÉREZ-FERNÁNDEZ, B.; VIÑAS, L.; BESADA, V. Concentrations of organic and inorganic pollutants in four Iberian estuaries, north eastern Atlantic. Study of benchmark values estimation. **Marine Chemistry**, v. 224, p. 10, 2020.

PICHLER, N. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in sediments of the Amazon coast: evidence for localized sources in contrast to massive regional biomass burning. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 10, 2021.

REDFIELD, A.; KETCHUM, B.; RICHARDS, F. The influence of organisms on the composition of seawater. **The Sea**, v. 2, p. 26-77, 1963.

RULLKÖTTER, J. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: schulz, h. D.; zabel, m. (eds.). **Marine Geochemistry**. Berlin, p. 129-172, 2000.

RYBA, S. A.; BURGESS, R. M. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments. **Chemosphere**, v. 48, n. 1, p. 139-147, 2002.

SANTOS, V. F. DOS; SHORT, A. D.; MENDES, A. C. Beaches of the Amazon coast: Amapá and west Pará. **Brazilian beach systems. Coastal research library**. V. 17, p. 67-93, 2016.

SEREJO, J. H. F. Desvendando as fontes de matéria orgânica para os sedimentos de uma área de manguezal sobre a influência de macromaré: Complexo Estuarino de São Marcos, Maranhão, Brasil. 2018. 65 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Oceanografia**, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

SHYNU, R. *et al.* Sources and fate of organic matter in suspended and bottom sediments of the Mandovi and Zuari estuaries, western India. **Current Science**, v. 108, n -2, p.226-238, 2015.

SIMON, M. *et al.* Microbial ecology of organic aggregates in aquatic ecosystems. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 28, n. 2, p. 175-211, 2002.

SOBRINHO, R. DE L. *et al.* A multiproxy approach to characterize the sedimentation of organic carbon in the Amazon continental shelf. **Marine Chemistry**, v. 232, p. 1-11, maio 2021.

SONDAG, F. *et al.* Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from the Guiana shield: maroni river at Langa Tabiki and Oyapock river at Saut Maripa (French Guiana). **Hydrological Processes**, v. 24, n. 11, p. 1433-1445, 2010.

TERNON, J.F. *et al.* A seasonal tropical sink for atmospheric CO₂ in the Atlantic Ocean: the role of the Amazon river discharge. **Marine Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 183-201, 2000.

VENTURINI, N. *et al.* Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 3, p. 457-467, 2008.

WANG, A. JUN *et al.* Settling flux and origin of particulate organic carbon in a macro-tidal semi-enclosed embayment: Luoyuan Bay, Southeast China Coast. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, p. 1-11, 2016.

Anexo – 1 Dados de validação analítica para os parâmetros estudados.

Amostr s	Orgânico		Total		CIT (%)
	COT (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	NT (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
Les 11	3.74	-24.31	0.44	5.67	0.23
Replica Les 11	3.67	-24.45	0.33	5.43	0.19
Média	3.71	-24.38	0.39	5.55	0.21
Desvio padrão	0.04	0.07	0.06	0.12	0.02
% DVP	0.9	0.3	14.3	2.2	9.5

Les 21	3.75	-24.21	0.33	6.21	0.21
Replica Les 21	3.74	-24.37	0.33	6.04	0.17
Média	3.75	-24.29	0.33	6.13	0.19
Desvio padrão	0.00	0.08	0.00	0.09	0.02
%DVP	0.1	0.3	0.0	1.4	10.5

7-A	2.36	-28.62	0.23	4.06	0.31
Réplica 7 A	2.55	-28.61	0.25	4.05	0.16
Média	2.46	-28.62	0.24	4.06	0.24
Desvio padrão	0.10	0.01	0.01	0.00	0.08
%DVP	3.9	0.0	4.2	0.1	31.9

15-A	0.78	-26.57	0.13	3.00	0.02
Réplica 15 A	0.77	-26.52	0.11	2.90	0.05
Média	0.78	-26.55	0.12	2.95	0.04
Desvio padrão	0.01	0.03	0.01	0.05	0.02
%DVP	0.6	0.1	8.3	1.7	42.9

7-B	1.19	-27.93	0.14	3.35	0.13
Réplica 7 B	1.20	-27.73	0.15	3.49	0.07
Média	1.20	-27.83	0.15	3.42	0.10
Desvio padrão	0.01	0.10	0.00	0.07	0.03
%DVP	0.4	0.4	3.4	2.0	30.0

15-B	0.69	-25.69	0.11	3.57	0.05
Réplica 15 B	0.70	-25.88	0.10	3.64	0.03
Média	0.70	-25.79	0.11	3.61	0.04
Desvio	0.01	0.09	0.01	0.04	0.01

padrão					
%DVP	0.7	0.4	4.8	1.0	25.0