



**Universidade Federal do Rio Grande – FURG**

**Instituto de Oceanografia**

**Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica**

**DISTRIBUIÇÃO DE SULFETOS EM SEDIMENTOS  
DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS**

**André Luiz de Bem**

**Orientador: *Prof. Dr. Nicolai Mirlean***  
Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Brasil

Rio Grande, RS, Brasil

Maio de 2018



## Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Lista de Acrônimos, Abreviaturas e Símbolos</b> .....	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>viii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>ix</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>x</b>
<b>3. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 Objetivo Geral.....	<b>4</b>
2.2 Objetivos Específicos.....	<b>4</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>4</b>
3.1 Área de Estudo.....	<b>4</b>
3.2 Amostragem.....	<b>6</b>
3.3 Amostras contempladas.....	<b>6</b>
3.4 Analítico.....	<b>7</b>
3.4.1 <i>Análises Eletroquímicas</i> .....	<b>7</b>
3.4.2 <i>Análises de Sulfato, Granulometria e Carbono Orgânico</i> .....	<b>8</b>
3.4.3 <i>Destilação de Sulfetos</i> .....	<b>8</b>
3.5 <i>Análises Estatísticas</i> .....	<b>9</b>
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>10</b>
4.1 Características gerais dos sedimentos em Z2 e M2.....	<b>10</b>
4.2 Distribuição vertical e variação temporal de Eh e sulfetos nos sedimentos da marisma (M2).....	<b>11</b>
4.3 Distribuição vertical e variação temporal de Eh e sulfetos nos sedimentos da zona não vegetada (Z2).....	<b>13</b>
4.4 Variações locais ao longo do gradiente estuarino (zonas não vegetadas, período de água doce).....	<b>15</b>
<b>5. DISCUSSÕES</b> .....	<b>19</b>
5.1 Diferenças entre os sítios amostrais com e sem vegetação (M2 e Z2) e correlação entre as variáveis.....	<b>19</b>
5.2 Regime hidrológico e bioturbação como principais indutores de variação sobre a distribuição vertical de sulfetos na Marisma.....	<b>22</b>

5.3	Variações hidroquímicas nas águas estuarinas e sua influência sobre a distribuição de sulfetos na zona não vegetada.....	26
5.4	Peculiaridades gerais na variação temporal para os teores de sulfetos nos sedimentos.....	28
5.5	Variações locais na distribuição de sulfetos em resposta à heterogeneidade granulométrica.....	29
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>32</b>
<b>7.</b>	<b>IMPLICAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....</b>	<b>33</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>43</b>
9.1	Granulometria.....	43
9.2	C-org, Sulfato e Condutividade.....	47
9.3	Potencial Redox e Sulfetos.....	51

## Agradecimentos

O meu primeiro e maior agradecimento vai para a minha família, sem a qual nada disto teria acontecido e, caso tivesse, não teria tido razão para acontecer.

Agradeço também aos meus colegas e amigos “autossuficientes” da geoquímica, e cada um sabe a que eu agradeço.

E agradeço por fim, mas não com menos importância, ao meu orientador, Prof. Nicolai, pela compreensão nos momentos difíceis e pelas broncas nos momentos de idiotice, mas, principalmente, pelas vezes em que compartilhou comigo a sua grande vivência e experiência no mundo acadêmico.

“O grau de realização do desejo de ser feliz, que todo homem sóbrio possui, será diretamente proporcional à capacidade que ele tiver de viver em paz. Quanto ao homem bêbado, não lembro.”

Chico de Sousa.

## Lista de Acrônimos, Abreviaturas e Símbolos

**AVS** – Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (Acid Volatile Sulfides). Formas metaestáveis, mais reativas, de sulfetos insolúveis. Definição operacional referente a todo componente dos sedimentos que evolui à  $H_2S$  quando submetido a um ataque com ácido clorídrico.

**C-org** – Carbono orgânico nos sedimentos

**CRS** – Enxofre Redutível por Cromo (Chromium Reducible Sulfur). Definição operacional que inclui as formas menos reativas de sulfetos insolúveis. Todo o sulfeto que não é extraído pelo método AVS. ( $CRS = TRIS - AVS - Free-S^{2-}$ )

**DO** – Oxigênio dissolvido

**dw** – Peso seco (dry weight)

**Eh** – Potencial de oxirredução

**Free-S<sup>2-</sup>** - Sulfetos livres. Sulfetos dissolvidos na água intersticial, o que inclui principalmente as formas pH-dependentes: sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ , pH ácido), bissulfeto ( $HS^-$ , pH neutro a alcalino) ou  $S^{2-}$  (ion sulfeto, pH altamente alcalino, inexistente na natureza); podendo-se incluir também nanopartículas de sulfetos de ferro e alguns polissulfetos “*filter passing* (0,45  $\mu m$ )”. Pelo método analítico aqui efetuado, onde todos os sulfetos livres são lidos na forma  $S^{2-}$  pelo eletrodo, achou-se mais correto utilizar o termo sulfetos livres, abreviado aqui como Free-S<sup>2-</sup>. No entanto, na maioria das literaturas a respeito, normalmente os sulfetos livres são, de maneira simplificada, referidos apenas como  $H_2S$ . Sulfetos livres muitas vezes são incluídos entre o AVS, mas aqui nós optamos por separá-los, visto que os perfis de Free-S<sup>2-</sup> dão um indicativo da ocorrência de sulfato-redução.

**ISE** – Eletrodo combinado de íon seletivo (ion-selective electrode)

**M1** – Testemunho em zona de marisma, baixo estuário

**M2** – Testemunho em zona de marisma, médio estuário

**M3** – Testemunho em zona de marisma, alto estuário

**TRIS** – Enxofre Inorgânico Reduzido Total (Total Reduced Inorganic Sulfur). Reservatório de todas as formas reduzidas de enxofre no ambiente sedimentar ( $CRS+AVS+Free-S^{2-}$ ). Muitas vezes referido na literatura como  $\Sigma H_2S$  ou  $\Sigma S(-II)$ .

**SAOB** – Solução básica tampão antioxidante para sulfetos (sulfide antioxidant buffer).

**SiMCosta** – Sistema de Monitoramento da Costa Brasileira

**rpm** – rotação por minuto

**RSD** – Desvio Padrão Relativo

**Z1** – Testemunho de zona sem vegetação, baixo estuário

**Z2** – Testemunho de zona sem vegetação, médio estuário

**Z3** – Testemunho de zona sem vegetação, alto estuário

## Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Características gerais dos sedimentos em M2 e Z2: média  $\pm$  DP para todo o testemunho..... **11**
- Tabela 2.** Características gerais dos sedimentos para as zonas sem vegetação (período doce): média  $\pm$  DP para todo o testemunho..... **16**
- Tabela 3.** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho M2 durante período de água doce. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$ ..... **20**
- Tabela 4.** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho M2 durante período de água salgada. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$ ..... **20**
- Tabela 5** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho Z2 durante período de água doce. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$ ..... **20**
- Tabela 6** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho Z2 durante período de água salgada. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$ ..... **21**



## Lista de Figuras

- Fig. 1.** Área de estudo (modificado de Niencheski *et al* (2011)) com localização aproximada dos sítios amostrais.....**5**
- Fig. 2** Destilação de sulfetos, modelo simplificado (adaptado de Fagnani *et al.* 2011). (1) Purga com gás inerte; (2) Injeção do ácido (HCl para AVS e HCl + Cr<sup>2-</sup> para CRS); (3) Balão de extração; (4) Fluxo do H<sub>2</sub>S recém gerado; (5) Frasco contendo solução de retenção de sulfetos; (6) Saída do sistema para o ambiente; (7) Agitador magnético.....**9**
- Fig. 3.** Distribuição vertical da granulometria.....**10**
- Fig. 4.** Distribuição Vertical do C-org em M2 e Z2.....**10**
- Fig. 5.** Distribuição vertical de sulfetos e potencial redox em M2.....**12**
- Fig. 6.** Distribuição vertical de sulfetos e potencial redox em Z2.....**14**
- Fig. 7** Distribuição vertical da granulometria nos testemunhos Z1, Z2 e Z3.....**16**
- Fig. 8** Distribuição vertical para a condutividade, Eh e C-org nos testemunhos Z1, Z2 e Z3.....**17**
- Fig. 9** Distribuição vertical de sulfetos nos testemunhos Z1, Z2 e Z3.....**18**

## Resumo

Os processos diagenéticos recentes associados a sulfato-redução são de grande importância para a química de sedimentos costeiros e estuarinos. No estuário da Lagoa dos Patos, no entanto, até agora não haviam sido efetuados estudos sobre distribuição vertical de sulfetos nos sedimentos. Este trabalho teve como objetivo estudar a distribuição vertical de diferentes formas de sulfetos (Free-S<sup>2-</sup>, AVS e CRS), bem como outros parâmetros geoquímicos, em testemunhos sedimentares (0-40cm), buscando investigar como estes produtos e subprodutos da sulfato-redução variam temporalmente e localmente na região. Para tanto, em termos de variação temporal, foi efetuada uma investigação geoquímica comparativa entre condições hidrológicas distintas (período de água doce e período de água salgada) em dois sítios de natureza contrastante (marisma (M2) e zona não vegetada (Z2)). Para investigação acerca de variações locais, foram analisados testemunhos coletados em zonas sem vegetação (Z1, Z2 e Z3) ao longo do gradiente estuarino. A investigação sobre variação temporal demonstrou que houveram condições mais redutoras durante período de água doce em ambos os sítios (M2 e Z2). Isto se refletiu em um maior teor médio de enxofre reduzido em ambos os testemunhos neste período (água doce), com um grande acúmulo de AVS (>100 mg kg<sup>-1</sup>) sendo observado nos primeiros centímetros da pilha sedimentar. No período de água salgada, condições mais oxidantes passam a prevalecer nas camadas superficiais, o que diminui significativamente as concentrações dos sulfetos metaestáveis. Em camadas mais profundas dos testemunhos, a variação temporal dos parâmetros tendeu a ser influenciada por fatores inerentes a cada sítio amostral. Intensos processos de bioturbação presentes em M2, muito provavelmente, exercem um controle de igual importância sobre a formação e distribuição de sulfetos àquele exercido pelas variações do regime hidrológico local. Na zona sem vegetação (Z2), não foram observadas variações temporais significativas para a distribuição de sulfetos abaixo de 10cm de profundidade, o que indicou que a influência exercida pelas variações hidroquímicas entre os dois períodos é de maior importância apenas sobre processos geoquímicos ocorrendo próximos a interface água-sedimento. Localmente, foi possível observar que a zonação vertical da sulfato-redução e o teor e a distribuição de sulfetos ao longo do gradiente estuarino foram controlados pela granulometria e pelo teor de carbono orgânico nos sedimentos. As profundidades onde há aumento dos teores da fração fina coincidem com aquelas onde há aumento dos teores de C-org. Isto visivelmente se refletiu na distribuição dos sulfetos, principalmente Free-S<sup>2-</sup> e CRS. No geral, nossos resultados demonstraram que sulfetos são componentes abundantes, localmente heterogêneos e temporalmente variáveis nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos, e sugerem que a sulfato-redução, ainda pouco compreendida neste estuário, é um processo de grande importância na geoquímica dos sedimentos da região.

Palavras-Chave: Sulfetos, Sedimentos, Estuário, Marisma, Variação, Distribuição.

## Abstract

The early diagenetic processes associated with sulfate reduction and its products are of great importance for the chemistry of coastal and estuarine sediments. In the Patos Lagoon estuary, however, there were no research works on the vertical distribution of sulfides in the sediments until now. The objective of this work was to study the vertical distribution of different forms of sulfides (Free-S<sup>2-</sup>, AVS and CRS), as well as other geochemical parameters in sediment cores (0-40cm), in order to investigate how these products and by-products of sulfate-reduction vary temporarily and locally in the region. To do so, in terms of temporal variation, was performed a comparative geochemical investigation between distinct hydrological conditions (fresh- and brackish-water periods) in two sites of contrasting nature (salt marsh (M2) and a non-vegetated zone (Z2)). For the investigation about local variations, we analyzed the cores collected in non-vegetated zones (Z1, Z2 and Z3) along the estuarine gradient. The investigation on temporal variation showed large changes to the sulfides content and distribution between the two periods. The largest variation, however, are mainly observed in the superficial layers (0-10 cm). There was the predominance of more reducing conditions during fresh-water period in both sites (M2 and Z2). This was reflected in a higher average TRIS content in both cores in this period (fresh water), with a large accumulation of AVS (> 100 mg kg<sup>-1</sup>) being observed in the first centimeters of the sedimentary pile. In the brackish-water period, more oxidizing conditions prevailed in the superficial layers, which significantly decreased the concentrations of metastable sulfides. In deeper layers of the sediment cores, the temporal variation of sulfides tended to be influenced by inherent factors from each site. Intense bioturbation processes present in the M2 were very likely to exert an equally important control over the sulfide formation and distribution than that exerted by the variations of the local hydrological regime. In the Z2, no significant variations in the sulfide distribution were observed below 10 cm of depth, which indicated that the influence exerted by hydrochemical variations between the two periods was only important on geochemical processes occurring close to water-sediment interface. Locally, was observed that the sulfate-reduction vertical zonation and the sulfides content and distribution along the estuarine gradient were controlled by the grain-size and organic carbon content in the sediments. The layers where the fine-grained fraction increase coincide with those where there is increase of the C-org contents. This was noticeably reflected in the sulfides distribution, mainly Free-S<sup>2-</sup> and CRS. Overall, our results demonstrated that sulfides are abundant, locally heterogeneous and temporally variable components in sediments of the Patos Lagoon estuary, and suggest that sulfate reduction, still poorly understood in this estuary, is a process of great importance for local sedimentary geochemistry.

Keywords: Estuary, Sulfides, Sediments, Salt Marsh, Variation, Distribution

# 1. INTRODUÇÃO

As transformações diagenéticas do enxofre exercem um papel de maior importância sobre a química dos sedimentos, principalmente em ambientes costeiros e estuarinos (Huerta-Diaz & Reimer, 2010), com grande influência sobre o ciclo do carbono (Hyun *et al.*, 2007), do ferro e metais traço (Otero *et al.*, 2009; Hernández-Crespo & Martín, 2013; Yang *et al.*, 2014) e do oxigênio (Brüchert *et al.*, 2003). A etapa inicial que controla todas as transformações do enxofre em sedimentos é a ocorrência de sulfato-redução, a qual é um dos processos participantes da diagênese recente. Esta, por sua vez, pode ser definida como o conjunto de processos pós-deposicionais que provocam mudanças em sedimentos aquáticos e que estão associados direta ou indiretamente com a degradação da matéria orgânica (Berner, 1980).

A degradação da matéria orgânica durante a diagênese recente é mediada pela ação de micro-organismos (i.e. bactérias e archaea) que oxidam os compostos orgânicos para ganho energético, utilizando para isso um receptor de elétrons disponível. O receptor de elétrons de maior rendimento energético será utilizado preferencialmente, na seguinte ordem:  $O_2 > MnO_2 > NO_3^- > \text{óxidos-Fe} > SO_4^{2-} > CO_2$  (Froelich *et al.*, 1979). Em sedimentos ricos em matéria orgânica, o oxigênio tende a ser rapidamente consumido próximo à interface água-sedimento. A partir daí, passa a predominar o metabolismo anaeróbico, com o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), principalmente em ambientes sob influência marinha, sendo o mais disponível dos receptores de elétrons (Bianchi, 2007). A zonação vertical e a taxa da sulfato-redução em sedimentos são, desta forma, determinadas por diversos fatores, tais como a disponibilidade de oxigênio e outros receptores de elétrons, o teor e a reatividade do carbono orgânico sedimentar, a taxa de sedimentação, a granulometria e a disponibilidade de sulfato (Jørgensen & Kasten, 2005).

Sulfetos livres (i.e.  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) são os primeiros produtos da sulfato-redução bacteriana (Jørgensen, 1977; Jørgensen & Kasten, 2005; Rickard & Morse, 2005). São eles que determinam as maiores vias de transformações do enxofre sedimentar, bem como, são de grande importância para a geoquímica do ferro em condições anaeróbicas (Vairavamurthy *et al.*, 1995).

Sulfetos de Ferro são os principais componentes do reservatório de Enxofre Inorgânico Reduzido Total (TRIS) em sedimentos marinhos e estuarinos (Jørgensen & Kasten, 2005; Bianchi, 2007). Operacionalmente, estes sulfetos insolúveis tendem a ser divididos em dois grupos de acordo com a sua reatividade e estabilidade no sistema: Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (AVS), que consistem principalmente de espécies metaestáveis de sulfetos de ferro insolúveis, como Mackinawita (FeS) e Greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) (Morse & Cornwell, 1987; Rickard & Morse, 2005); e Enxofre Redutível por Cromo (CRS), que inclui as formas mais estáveis de sulfeto sedimentar, como o enxofre elementar (S<sup>0</sup>) e, principalmente, a Pirita (FeS<sub>2</sub>). Esta última, de fato, consiste no maior reservatório de S reduzido em sedimentos (Rickard & Morse, 2005).

Berner (1984) definiu que a formação de sulfetos de ferro em sedimentos é limitada por três fatores principais: aporte de matéria orgânica, concentração de sulfato e disponibilidade de ferro reativo. Este autor ainda diz que a importância relativa destes fatores dependerá do ambiente em que a sulfato-redução está ocorrendo, como segue: em ambientes marinhos não euxínicos, o teor de matéria orgânica tenderá a ser o maior controlador na formação de sulfetos de ferro; em ambientes de água doce, a baixa concentração de sulfato atua como principal fator limitante para a formação de sulfetos de ferro; e em ambientes marinhos euxínicos, onde as taxas de sulfato-redução são elevadas, a formação de sulfetos de ferro é controlada principalmente pela disponibilidade de ferro reativo. No entanto, nenhum destes fatores limitantes tendem a ser observados em zonas estuarinas de alta produtividade, onde há forte hidrodinâmica para favorecer processos de mistura, bem como há aporte significativo de ferro proveniente da bacia hidrográfica e sulfato a partir do oceano adjacente, (Bianchi, 2007). Em tais condições, outras variáveis, como temperatura e bioturbação, devem ser incluídas para se compreender a intensidade e a zonação da sulfato-redução, bem como, variações locais e temporais na formação e na distribuição de sulfetos em sedimentos (Marvin-DiPasquale & Capone, 1998; Panutrakul *et al.*, 2001; Marvin-DiPasquale *et al.*, 2003; Koretsky *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015).

A temperatura, que aumenta o metabolismo bacteriano, e bioturbação, que estende na vertical a interface sedimento-água, são parâmetros que inicialmente afetam a disponibilidade de oxigênio nos sedimentos,

condicionando indiretamente todos os processos diagenéticos (Kristensen *et al.*, 1992; Sundby, 2006; Ferreira, 2010; Zhang *et al.*, 2013). No estuário da Lagoa dos Patos, no sul do Brasil, a disponibilidade de oxigênio nos sedimentos está fortemente relacionada com a hidrodinâmica local. Este estuário de micro-maré, dominado por rio, apresenta um regime hidrológico irregular ao longo do ano, o qual é controlado principalmente por vento e descarga fluvial (Costa *et al.*, 2003; Moller *et al.*, 2009; Barros *et al.*, 2014). No entanto, em média são observadas condições de alta salinidade nas águas estuarinas durante verão e outono (hemisfério Sul); e condições de baixa salinidade durante inverno e primavera (Marques, 2005). De acordo com Windom *et al.* (1999), o oxigênio dissolvido (DO) varia de saturado em baixas salinidades à supersaturado em altas salinidades neste estuário. Estes autores ressaltam que a saturação de DO ao longo de todo o ano é uma característica na região, raramente ficando abaixo de saturado. Os regimes hidrológicos afetam também o nível de água no estuário, o que leva a um alagamento irregular em zonas mais elevadas, como as marismas da região (Costa *et al.*, 2003; Vaz *et al.*, 2006; Moller *et al.*, 2009).

Outros estudos demonstraram que a mudança entre período de água doce e salgado exerce impacto sobre processos geoquímicos nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos (Costa *et al.*, 2003; Mirlean & Costa, 2017). A influência das variações hidrológicas locais sobre a geoquímica de sulfetos já foi indicada por Mirlean & Costa (2017) nos sedimentos superficiais de uma marisma na região. No concerne a geoquímica do enxofre na região, Cabrera (2005) estudou  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Free-S}^{2-}$  na água intersticial e coluna D'água, e enxofre orgânico nos sedimentos de um local do estuário conhecido como Saco da Mangueira. De interesse direto para o presente trabalho, seu estudo demonstrou, através de um diagrama de mistura, que o sulfato é removido dentro do estuário da Lagoa dos Patos, o que é indicativo de ocorrência de sulfato-redução. Bem como, indicou que as regiões de marismas podem ser importantes fontes naturais de enxofre para atmosfera. No entanto, nenhum trabalho sobre distribuição vertical de sulfetos de ferro foi efetuado neste estuário até agora.

Buscou-se neste trabalho investigar a distribuição vertical de diferentes formas de sulfetos durante distintas condições hidroquímicas no estuário da Lagoa dos Patos (período de água doce e período água salgada). Esse estudo parte da premissa que as variações no regime hidrológico, por influenciarem o

nível da água e a disponibilidade de DO no estuário, exercem influência sobre a zonação redox nos sedimentos, o que impactaria diretamente a diagênese do enxofre. Nós escolhemos conduzir esta investigação em dois locais de natureza contrastante (marisma e zona não-vegetada), para estabelecer uma comparação a respeito de como as formas de sulfetos variam temporalmente em sedimentos onde o teor de matéria orgânica e a intensidade da bioturbação são distintos. Por fim, também foi conduzida uma investigação a respeito de como a distribuição dos sulfetos varia ao longo do gradiente estuarino de salinidade, buscando-se identificar quais os fatores que controlam localmente o processo de sulfato-redução e seus produtos nos sedimentos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral deste estudo é identificar as tendências temporais e espaciais acerca da distribuição de sulfetos em perfis sedimentares do estuário da Lagoa dos Patos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Verificar a influência das variações temporais da hidrodinâmica local sobre o processo de sulfato-redução e sobre a distribuição de sulfetos.
- ✓ Comparar a distribuição de formas livres e insolúveis de sulfetos entre marismas e zonas sem vegetação.
- ✓ Identificar como varia ao longo do gradiente estuarino a distribuição de sulfetos nos sedimentos.

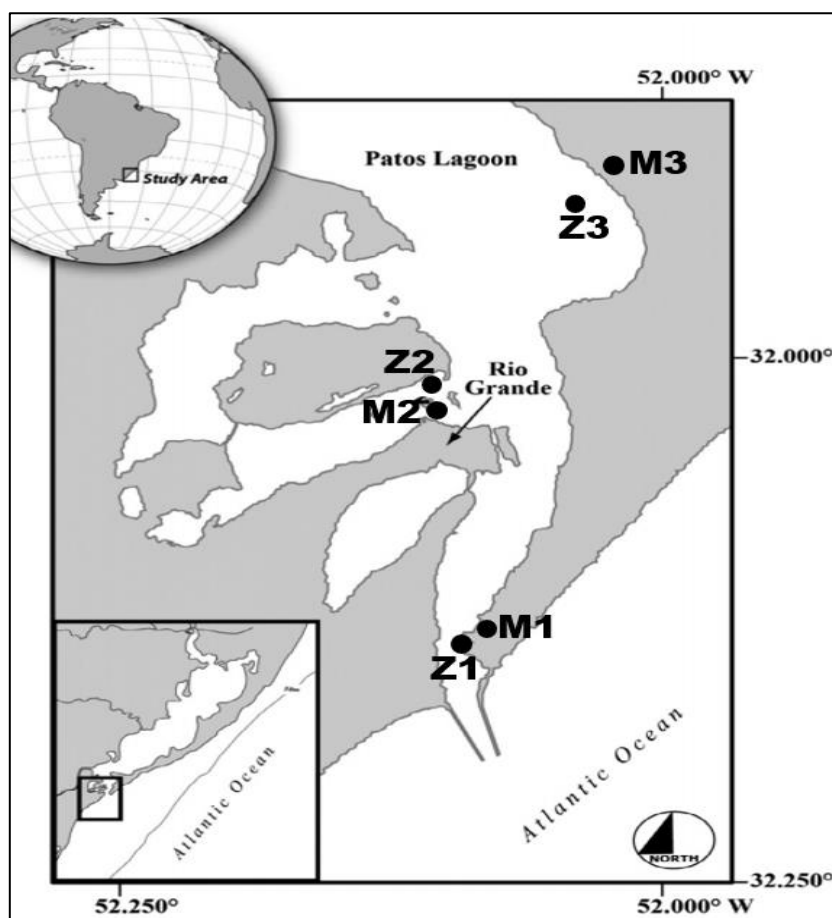
## **3. MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 Área de Estudo**

A Lagoa dos Patos é considerada a maior lagoa costeira do tipo “estrangulada” do mundo (Kjerfve, 1994). Na sua porção Sul é formada uma zona estuarina (~900 Km<sup>2</sup>) que desemboca no Oceano Atlântico. Às margens deste estuário situam-se as cidades de Rio Grande e São José do Norte, bem como o

Porto do Rio Grande, segundo maior porto em movimentações de cargas no Brasil (Fig. 1).

A região estuarina é caracterizada por um clima subtropical e um regime de micro-maré (<0,5m). De acordo com Möller *et al.* (1996), a hidrodinâmica local é controlada principalmente pela combinação dos efeitos de três fatores: a ação do vento local sobre a superfície da água do estuário; a ação do vento não-local agindo na região costeira; e a descarga dos rios na região norte da lagoa, cuja intensidade está diretamente associada ao grau de precipitações atmosféricas na região da bacia hidrográfica (200.000 km<sup>2</sup>). O estuário tende a apresentar condições de maior salinidade durante o verão e outono (hemisfério Sul), períodos onde se têm uma menor descarga fluvial. Condições de baixa salinidade tendem a ocorrer durante inverno e primavera (hemisfério Sul), onde, apesar de uma dominância de ventos do quadrante Sul, as altas descargas dificultam a intrusão de sal (Marques, 2005).



**Fig. 1.** Área de estudo (modificado de Niencheski *et al.* (2014)) com localização aproximada dos sítios amostrais.



### **3.2 Amostragem**

A amostragem foi efetuada em dois períodos: i) setembro de 2016, quando o estuário se encontrava sobre domínio fluvial (período de água doce) e ii) abril de 2017, correspondendo ao período de alta salinidade nas águas do estuário (período de água salgada). As condições de salinidade para cada período – 0-5 para o período de água doce e 10-20 para o período de água salgada - prevaleciam na região por cerca de um mês antes das amostragens ocorrerem, de acordo com dados do SiMCosta e monitoramento próprio. Os testemunhos foram coletados em três regiões do estuário: uma próxima ao molhe Leste (baixo estuário), uma próxima a região da Ilha da Pólvora (médio estuário) e uma próxima a região conhecida como Capivaras (alto estuário), adquirindo-se assim amostras representativas do gradiente estuarino (Fig. 1). Em cada região foram coletados dois testemunhos, um deles foi amostrado em uma região sem presença de vegetação, e outro em uma marisma próxima. Analisou-se, portanto, um total de doze testemunhos, cuja a espessura variou entre cada um, indo desde 60cm a 100 cm. Dentre estes 12 testemunhos, neste trabalho foram escolhidos 6 para a discussões feitas, como será especificado no item 3.3.

As amostras foram coletadas com o uso de tubos de PVC (8cm de diâmetro), os quais foram hermeticamente selados e transportados na posição vertical para o laboratório, onde foram armazenados a 4°C. No dia seguinte após as coletas, os testemunhos foram abertos longitudinalmente e cada parte foi imediatamente selada com plástico filme. Uma metade foi direcionada para análises eletroquímicas (Eh e Free-S<sup>2-</sup>), carbono orgânico e extração de água intersticial por centrifugação. A outra metade foi fatiada em segmentos de 2cm de espessura, e cada subamostra, rapidamente, foi hermeticamente selada e congelada para posterior destilação de sulfetos (AVS e CRS).

### **3.3 Amostras contempladas**

Os resultados e as discussões expressos nesta dissertação serão pautados em 6 testemunhos (Z1(doce), Z2(doce e salgado), M2(doce e salgado) e Z3(doce)) dentre os 12 que foram coletados e analisados. Em cada um destes 6

testemunhos, se contemplará, aqui, os primeiros 40 cm de profundidade. Os dados adquiridos para todos os 12 testemunhos inteiros constam nos anexos.

Para a investigação feita acerca de variação temporal, escolheu-se os testemunhos coletados na região central do estuário (M2 e Z2). Esta região central tende a demonstrar o maior contraste nas condições hidroquímicas frente às variações do regime hidrológico, bem como, situa-se próxima à boia oceanográfica RS-1 do SiMCosta, utilizada para o monitoramento da salinidade antes das amostragens. O testemunho em M2 foi coletado na borda (zona com vegetação) de uma estrutura anelar de *Spartina densiflora*. Esta marisma, situada na ilha da Pólvora, é submetida a variações randômicas de nível de água dentro do estuário (Costa *et al.*, 2003; Mirlean & Costa, 2017). No momento da amostragem, os sedimentos em M2 encontravam-se subaquáticos (~10cm coluna d'água) no período de água doce, já no período de água salgada, eles encontravam-se subaéreos. Em ambos os períodos, para o sítio de M2, foi observada a presença de caranguejos escavadores (*Neohelice granulata*). O testemunho do sítio sem vegetação (Z2) foi coletado em uma zona marginal rasa (~1 m coluna d'água) nas proximidades. Esta zona encontra-se permanentemente subaquática ao longo de todo o ano.

Para a discussão acerca de variação local, escolheu-se aqui os testemunhos coletados nas zonas sem vegetação apenas no período de água doce (Z1, Z2 e Z3) (Fig.1). Estas zonas não vegetadas encontram-se permanentemente subaquáticas ao longo de todo ano.

### **3.4 Procedimentos Analíticos**

#### **3.4.1 Análises Eletroquímicas**

O potencial de oxirredução (Eh) foi medido diretamente nos sedimentos a cada 2cm e em temperatura ambiente, com um Pt-eletrodo específico da marca Analion®. A condutividade foi medida na água intersticial (intervalos de 4cm) com célula de condutividade da marca Oakton®.

As análises dos sulfetos livres na água intersticial (Free-S<sup>2-</sup>), também em intervalos de 2cm, foram feitas com a utilização de um eletrodo de íon seletivo combinado de prata/sulfeto Hanna® Modelo 9616 BNC, acoplado a um medidor

ISE/pH/mV/Eh/temperatura Orion™ modelo 290<sup>a</sup>. O medidor tem uma faixa de concentração que varia de 0,0-19,9 mol L<sup>-1</sup> (S<sup>2-</sup>) e uma precisão relativa de ±0,5%. Uma solução básica antioxidante para sulfetos (SAOB) e um padrão para sulfetos (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O) foram feitos previamente na mesma manhã das análises. O eletrodo foi calibrado a cada 12 leituras a partir de uma curva de calibração de três pontos (100, 1000 e 10000 μmol L<sup>-1</sup> S<sup>2-</sup>) (Brooks, 2001).

#### *3.4.2 Análises de Sulfato, Granulometria e Carbono Orgânico*

Da metade dos testemunhos usadas para as análises eletroquímicas, foram posteriormente retiradas fatias de sedimentos de 4cm para extração de água intersticial por centrifugação (3400 rpm) e para análise de carbono orgânico total nos sedimentos. O carbono orgânico (C-org) foi analisado nos sedimentos com um aparelho TOC-L Shimadzu® e o sulfato foi medido na água intersticial com uso de cromatógrafo iônico Metrohm®.

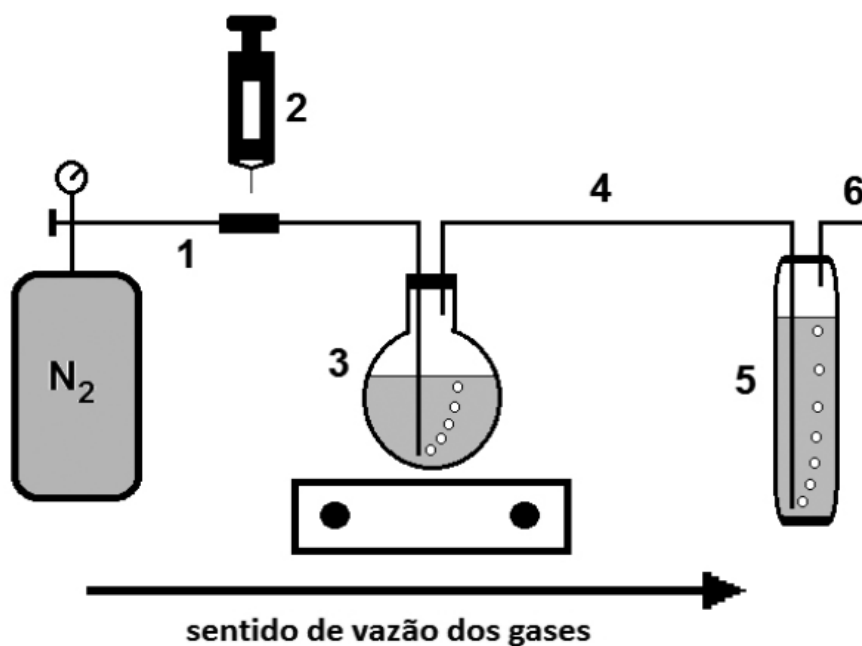
A análise granulométrica dos sedimentos foi feita em intervalos de 4cm utilizando método padrão (ABNT, 1984), com discriminação entre finos (silte+argila) e grosseiros (areia). Carbono Orgânico e Granulometria foram considerados conservativos entre as duas amostragens, tendo sido analisados apenas nos testemunhos coletados no período de água doce.

#### *3.4.3 Destilação de Sulfetos*

As análises de AVS e CRS foram feitas em subamostras de segmentos de 2cm de espessura ao longo do testemunho. O conteúdo de Acid Volatile Sulfides (AVS) foi determinado de acordo com a metodologia padrão USEPA 821-R-100 (U.S. EPA, 1991) com as amostras ainda congeladas. Este procedimento consiste em submeter a amostra à um ataque com ácido clorídrico (HCl) sob purga de gás inerte (N<sub>2</sub>), produzindo H<sub>2</sub>S que então é recolhido em uma solução de retenção de sulfetos (Zn-Acetato + NaOH) (Fig. 2). Foi descontado do AVS os teores de sulfetos livres (Fig. 2).

A determinação do Enxofre Inorgânico Reduzido Total (TRIS) seguiu o protocolo analítico Chromium Reducible Sulfur (CRS), de acordo com metodologia descrita por Fossing & Jørgensen (1989), onde os sedimentos são

atacados com uma solução de  $\text{Cr}^{2+}$  em HCl, também sob purga de gás inerte ( $\text{N}_2$ ). O procedimento, a partir daí, é idêntico ao utilizado para o AVS. Foram descontados os teores de AVS e Free- $\text{S}^{2-}$  dos valores de CRS para os perfis aqui construídos, sendo assim, o termo CRS, representa no presente trabalho apenas as formas estáveis de sulfetos insolúveis, em contraste ao AVS, que se refere às espécies metaestáveis (Rickard & Morse, 2005). A quantificação dos teores de AVS e CRS foi realizada por iodometria. O RSD% para análises em duplicata em 20% das amostras analisadas foi de ~5% para CRS e ~10% para AVS.



**Fig. 2** Destilação de sulfetos, modelo simplificado (adaptado de Fagnani & Guimarães, 2012). (1) Purga com gás inerte; (2) Injeção do ácido (HCl para AVS e HCl +  $\text{Cr}^{2+}$  para CRS); (3) Balão de extração posicionado sobre um agitador magnético; (4) Fluxo do  $\text{H}_2\text{S}$  recém gerado; (5) Frasco contendo solução de retenção de sulfetos; (6) Saída do sistema para o ambiente;

### 3.5 Análises Estatísticas

A relação entre as variáveis alvo foi baseada no coeficiente de correlação  $r$  de Pearson, com um nível de significância definido em  $p < 0,01$ . As análises foram feitas com a utilização do software STATISTICA 10.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Características gerais dos sedimentos em Z2 e M2.

A caracterização da granulometria e do teor de carbono orgânico sedimentar são essenciais para o entendimento da geoquímica de sedimentos estuarinos (Zhou *et al.*, 2004; McAnally, 2009). Observou-se predomínio de uma granulometria mais grosseira em ambos os locais (Tab. 1). No entanto, é possível notar que a marisma (testemunho M2) demonstra teores mais elevados da fração fina (silte+argila) do que a zona não vegetada (testemunho Z2). Em Z2, o teor da fração fina aumenta ligeiramente com a profundidade, apresentando os maiores valores nos últimos 10cm da pilha sedimentar (Fig. 3). Em M2, os maiores teores de finos são observados no meio do testemunho, com um pico na camada de 20-24cm.

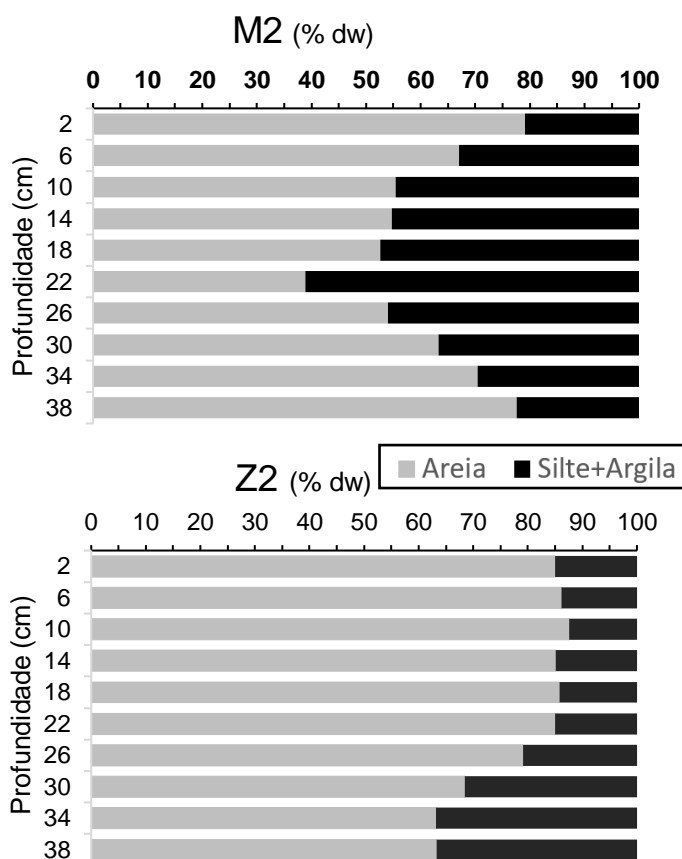


Fig. 3. Distribuição vertical da granulometria

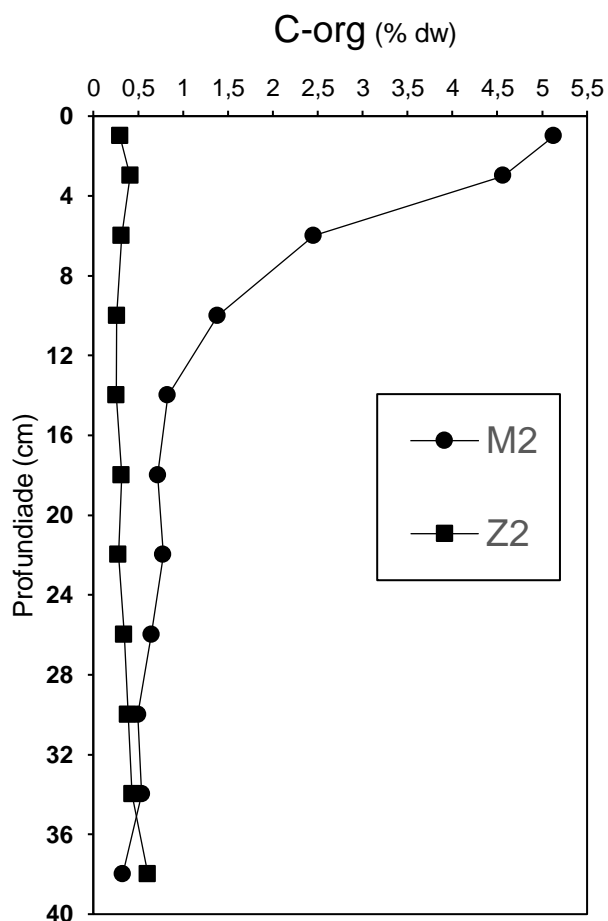


Fig. 4. Distribuição Vertical do C-org em M2 e Z2

**Tabela 1** Características gerais dos sedimentos em M2 e Z2: média  $\pm$  DP para todo o testemunho

Período	Água doce		Água salgada	
	M2	Z2	M2	Z2
Sulfato (mmol L <sup>-1</sup> )	5,09 $\pm$ 1,38	4,53 $\pm$ 0,67	14,40 $\pm$ 6,64	20,54 $\pm$ 6,16
Eh (mV)	-118 $\pm$ 64	-135 $\pm$ 91	-61 $\pm$ 70	-140 $\pm$ 72
TRIS (mg kg <sup>-1</sup> dw)	2025 $\pm$ 1270	1309 $\pm$ 1227	791 $\pm$ 133	823 $\pm$ 776
Free-S <sup>2-</sup> ( $\mu$ mol L <sup>-1</sup> )	14,1 $\pm$ 6,37	95,49 $\pm$ 90,73	9,94 $\pm$ 3,97	65,5 $\pm$ 43
CRS (mg kg <sup>-1</sup> dw)	1940 $\pm$ 1282	1236 $\pm$ 1252	715 $\pm$ 146	810 $\pm$ 774
AVS (mg kg <sup>-1</sup> dw)	73 $\pm$ 28	62 $\pm$ 72	81 $\pm$ 74	12 $\pm$ 6
C-org (% dw)	1,63 $\pm$ 1,32	0,36 $\pm$ 0,08		
Granulometria (%) (Fração < 63 $\mu$ m)	40,51 $\pm$ 12,54	24,15 $\pm$ 11,42		

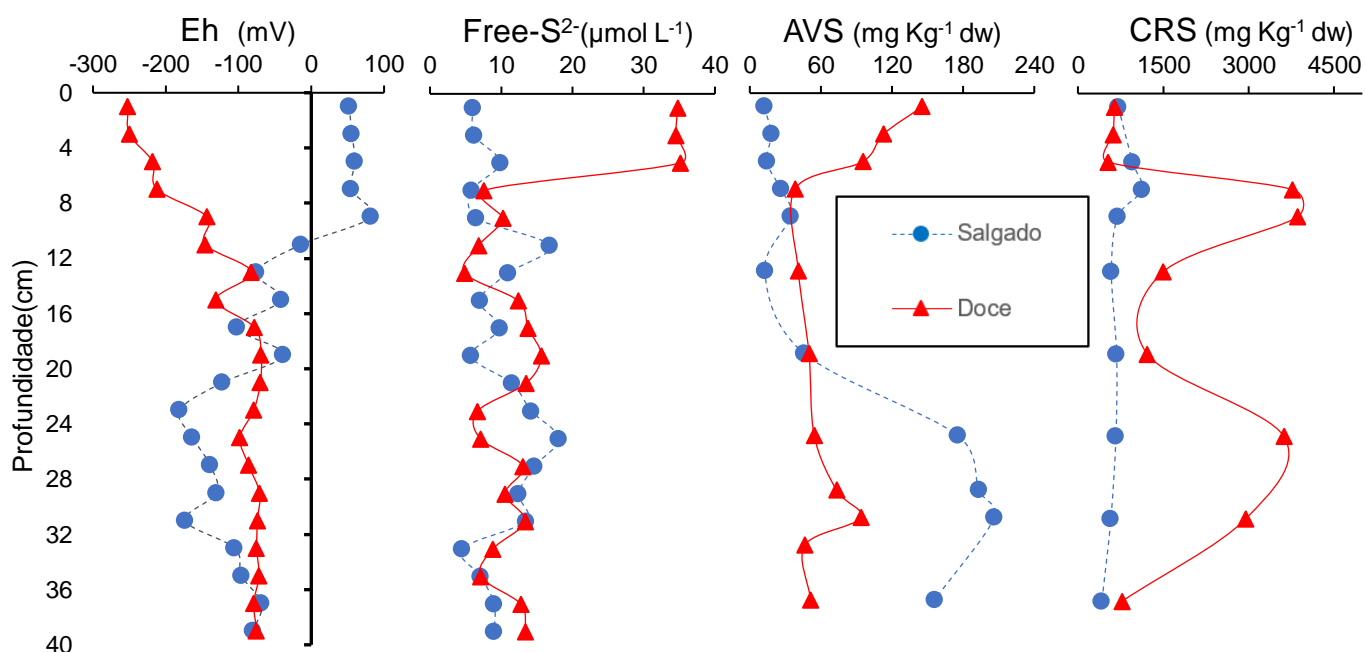
Como esperado, os sedimentos de M2 demonstraram maiores concentrações de C-org em relação a Z2 (Tab. 1). Um claro declínio do C-org com o aumento da profundidade é observado no M2, com uma concentração média de 2,87% para os primeiros 15cm, 0,74% para camada de 15-30cm e 0,45% nos últimos 10cm (Fig. 4). Em Z2, o C-org se manteve não variável ao longo do perfil, com uma concentração média de 0,31% até a profundidade de 30cm, apresentando um sutil aumento nos últimos 10 cm, onde a concentração média foi de 0,47% (Fig. 3).

#### **4.2 Distribuição vertical e variação temporal de Eh e sulfetos nos sedimentos da marisma (M2)**

Em média para todo o testemunho M2, o período de água doce demonstrou condições mais redutoras do que o período de água salgada (Tab. 1). As maiores variações para o Eh, no entanto, são observadas principalmente nas camadas superficiais. Para o período de água doce, a porção superficial do perfil (0-10cm) demonstrou condições altamente redutoras, com o Eh variando de -250 mV a -131 mV (Fig. 5). A partir desta profundidade, o potencial redox manteve-se estável em torno de -80 mV. No período de água salgada, os

primeiros 10 cm do perfil passam a apresentar condições oxidantes, com o Eh em torno de +62 mV. Entre 10-20 cm, o Eh passa a apresentar valores similares aos observados para o período de água doce nestas mesmas camadas. Na camada de 20-35cm, o potencial redox indicou condições mais redutoras para o período de água salgada se comparado ao período de água doce, com um Eh em torno de -150 mV (Fig. 5).

O teor médio de Free-S<sup>2-</sup> para todo o testemunho em M2 foi ligeiramente maior no período de água doce (Tab. 1). Como ocorreu para Eh, as variações entre os dois períodos foram mais significativas nas camadas superficiais (0-10 cm) (Fig. 5). Para os primeiros 10 cm dos perfis, observou-se, em média, concentrações de  $18,2 \pm 13,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $8,6 \pm 3,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Free-S<sup>2-</sup> para os períodos de água doce e salgada respectivamente. Nota-se uma considerável diminuição dos teores de sulfetos livres a partir dos 10 cm de profundidade no período de água doce, enquanto que no período de água salgada, nota-se uma distribuição conservativa ao longo de todo o perfil (Fig. 5). A partir desta profundidade até fim dos perfis (10-40 cm), os teores foram próximos entre os dois períodos, em torno de  $\sim 11 \pm 3,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



**Fig. 5.** Distribuição vertical de sulfetos e potencial redox nos sedimentos do testemunho M2.

Diferentemente dos sulfetos livres, o AVS demonstrou uma concentração média para todo o testemunho maior para o período de água salgada (Tab. 1). No entanto, observando-se apenas as camadas superficiais dos perfis (0-10 cm), as formas metaestáveis de sulfetos insolúveis demonstraram um comportamento similar ao dos Free-S<sup>2-</sup>, com concentrações menores no período de água doce ( $97,8 \pm 44,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em relação ao período água salgada ( $20,9 \pm 9,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Abaixo dos 20cm de profundidade, observou-se um grande aumento dos teores de AVS ( $>150 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no período de água salgada, representando um acúmulo superior a duas vezes ao que havia sido observado no testemunho coletado no período de água doce para o mesmo intervalo (Fig. 4).

As formas estáveis de sulfetos insolúveis (CRS) demonstraram uma concentração média para todo o testemunho significativamente maior para o período de água doce (Tab. 1). No entanto, nos primeiros 5cm dos testemunhos, a variação temporal foi mínima, com as concentrações de CRS, sendo, no entanto, ligeiramente maiores para o período de água salgada. Abaixo de 5cm, observa-se um grande enriquecimento de CRS no período de água doce, com concentrações superiores a  $3500 \text{ mg kg}^{-1}$ , e uma distribuição visivelmente oscilatória (Fig. 4). Já no período de água salgada, o CRS não ultrapassou os  $700 \text{ mg kg}^{-1}$  para o mesmo intervalo (5-30 cm), demonstrando uma distribuição mais conservativa (Fig. 4). De fato, ao longo de quase todo o perfil, exceto para as camadas de 0-5cm e 30-40cm, os teores de CRS foram, em média, cerca de quatro vezes menores no período de água salgada em relação ao período de água doce. O CRS correspondeu, em média para todo o testemunho, a cerca de 93% do reservatório de Enxofre Inorgânico Reduzido Total (TRIS) no período de água doce, enquanto que no período de água salgada esse valor diminui para cerca de 83%.

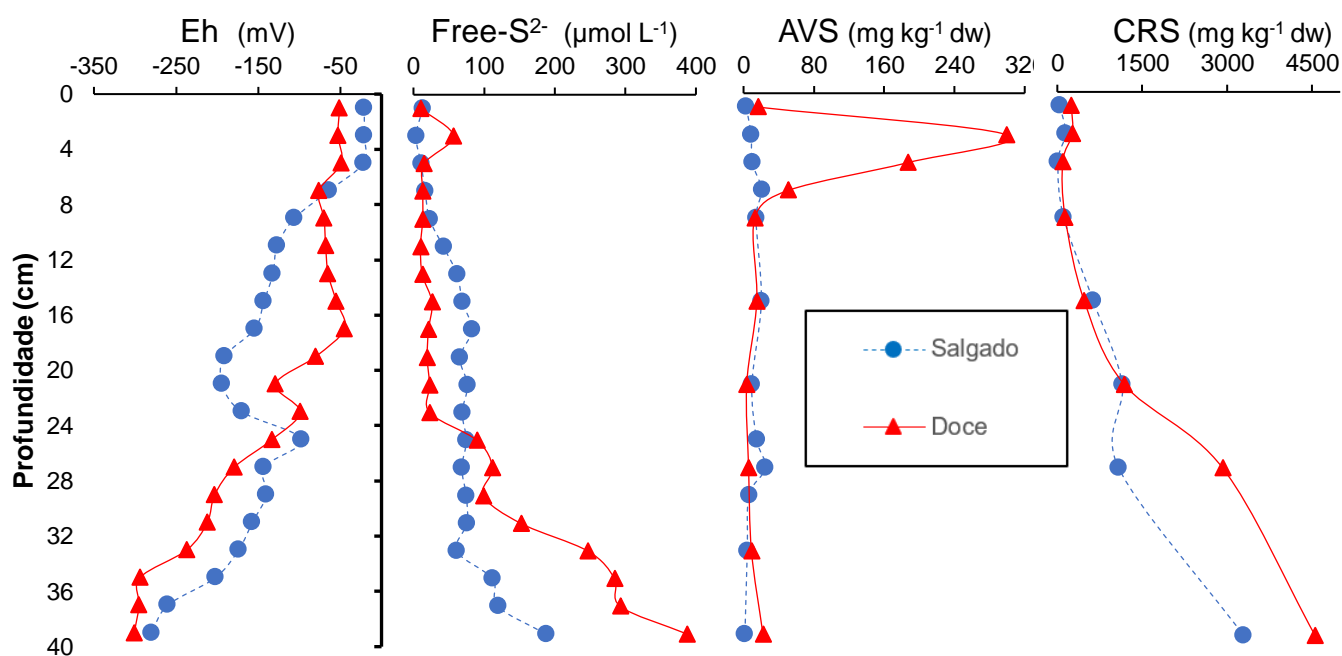
### ***4.3 Distribuição vertical e variação temporal de Eh e sulfetos nos sedimentos da zona não vegetada (Z2)***

Para o testemunho Z2, o potencial redox, em ambos os períodos, apresenta uma tendência de diminuição com a profundidade, atingindo valores inferiores a -250 mV nos últimos centímetros dos perfis (Fig. 6). Diferentemente



de M2, em Z2 observou-se condições ligeiramente mais redutoras no período de água salgada em média para todo o testemunho (Tab. 1). No entanto, tomando-se apenas as camadas superficiais (0-10cm), o Eh demonstrou-se ligeiramente menor no período de água doce (~-60 mV) em relação ao período de água salgada (~-49 mV) (Fig. 6).

Similarmente ao que foi observado no testemunho de M2, os teores médios de Free-S<sup>2-</sup> para todo o testemunho Z2 foram maiores durante o período de água doce (Tab. 1). Para a porção superficial dos perfis (0-10 cm) também se observou um teor médio de Free-S<sup>2-</sup> mais elevado no período de água doce (21,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) do que no período de água salgada (13,42  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (Fig. 6). Entre 10-25 cm, teores mais elevados de Free-S<sup>2-</sup> ocorreram no período de água salgada, o que é refletido em um menor Eh nesta mesma camada para este período. Nas últimas camadas (25-40 cm), Free-S<sup>2-</sup> demonstrou um grande aumento com a profundidade, da ordem de 60  $\mu\text{mol L}^{-1}$  a cada 2cm no período de água doce. Condições similares foram observadas a partir dos 30 cm no período de água salgada (Fig. 5).



**Fig. 6.** Distribuição vertical de sulfetos e potencial redox nos sedimentos do testemunho Z2.

A distribuição do AVS é claramente distinta entre os dois regimes hidrológicos na porção superficial dos perfis em Z2. Há significativa diminuição dos teores de AVS na camada de 0-10 cm entre os períodos de água doce ( $>100 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e água salgada ( $< 20 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). Para o resto do perfil, não se observou variação, com os teores de AVS ficando em torno de  $\sim 11 \pm 8 \text{ mg Kg}^{-1}$  em ambos os períodos (Fig. 6).

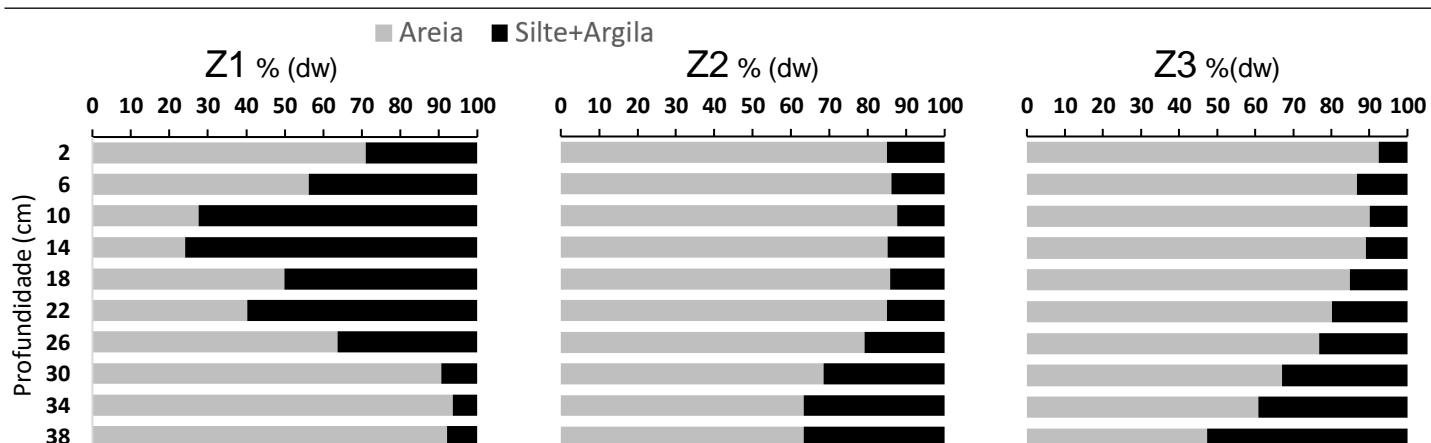
O CRS demonstrou uma mesma tendência de distribuição nos dois períodos, com baixos teores nas camadas superficiais e grande aumento com a profundidade. Nas camadas superficiais, o CRS em Z2 chegou a demonstrar concentrações inferiores ao AVS no período de água doce. De fato, na camada de 0-5cm, o CRS correspondeu a cerca de 40% e 60% do reservatório de TRIS nos períodos de água doce e salgada respectivamente. Nas camadas mais profundas, foi observado um grande acúmulo de CRS em ambos os períodos, com valores superiores a  $4000 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Fig. 6). Em média para todo o testemunho, o CRS em Z2 correspondeu a cerca de 83% e 91% do TRIS para os períodos de água doce e salgada respectivamente, um comportamento diferente do observado no sítio SM, onde a parcela de CRS no reservatório de TRIS diminuiu entre os dois períodos.

#### ***4.4 Variações ao longo do gradiente estuarino de salinidade (zonas não vegetadas, período de água doce).***

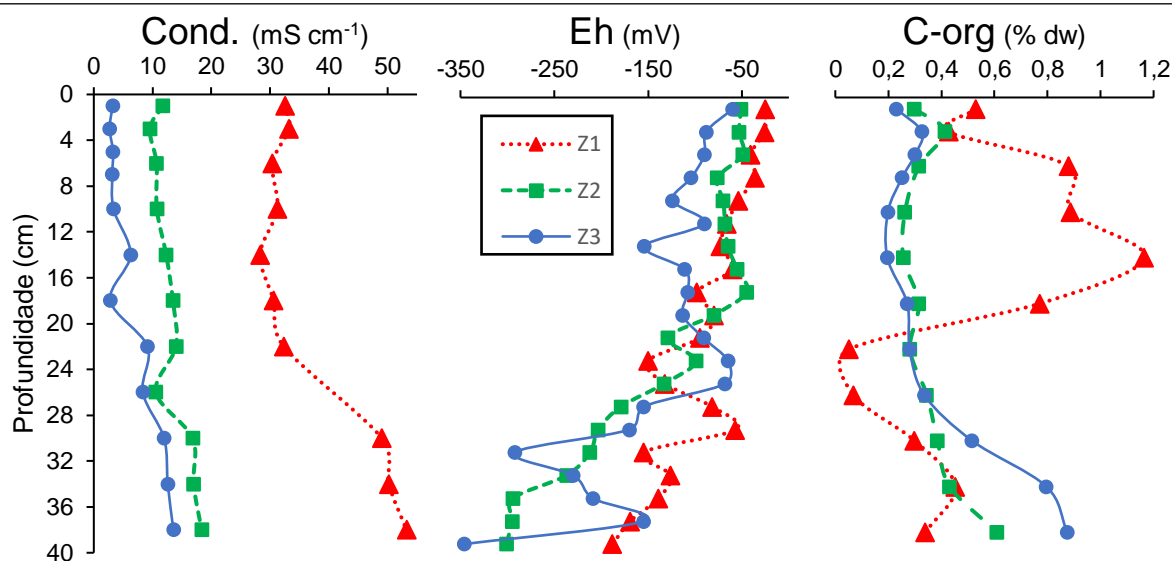
É possível notar que o gradiente estuarino de salinidade, representado aqui pela condutividade, foi refletido na água intersticial, com a condutividade diminuindo entre o testemunho Z1, mais próximo da desembocadura do estuário, e o testemunho Z3, situado a montante (Tab. 2; Fig. 8). O mesmo pode ser observado para a concentração do sulfato em média para todo testemunho (Tab.2).

**Tabela 2** Características dos sedimentos para as zonas sem vegetação (período doce): média  $\pm$  DP para todo o testemunho.

Testemunho	Z1	Z2	Z3
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	37,10 $\pm$ 9,60	13,20 $\pm$ 3,00	6,69 $\pm$ 4,23
Sulfato (mmol L <sup>-1</sup> )	10,18 $\pm$ 4,86	4,53 $\pm$ 0,67	3,57 $\pm$ 2,24
C-org (% dw)	0,56 $\pm$ 0,29	0,36 $\pm$ 0,08	0,38 $\pm$ 0,17
Granulometria (%) (Fração < 63 $\mu$ m)	39,07 $\pm$ 21,32	24,15 $\pm$ 11,42	22,44 $\pm$ 11,64
Eh (mV)	-93 $\pm$ 50	- 135 $\pm$ 91	-141 $\pm$ 77
TRIS (mg Kg <sup>-1</sup> )	1505 $\pm$ 978	1309 $\pm$ 1227	1469 $\pm$ 1659
Free-S <sup>2-</sup> ( $\mu$ mol L <sup>-1</sup> )	65,69 $\pm$ 34,45	95,49 $\pm$ 90,73	30,56 $\pm$ 26,71
CRS (mg Kg <sup>-1</sup> )	1404 + 679	1236 $\pm$ 1252	1422 $\pm$ 1671
AVS (mg Kg <sup>-1</sup> )	104 + 49	62 $\pm$ 72	41 + 19



**Fig. 7** Distribuição vertical da granulometria nos testemunhos Z1, Z2 e Z3.



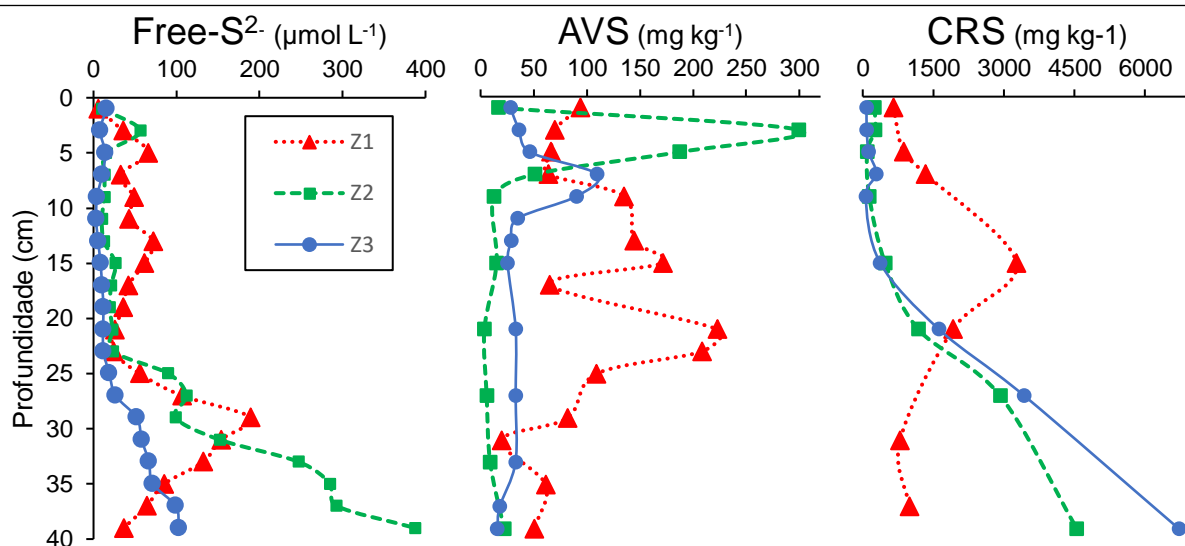
**Fig. 8** Distribuição vertical para a condutividade, Eh e C-org nos testemunhos Z1, Z2 e Z3

A granulometria demonstrou uma distribuição similar para os testemunhos Z2 e Z3, com uma tendência de aumento da concentração da fração fina com o aumento da profundidade (Fig. 7). Estes dois testemunhos apresentaram também, em média, um teor aproximado de finos (Tab. 2). No testemunho Z1, a granulometria é distinta, com os teores da fração fina sendo maiores na porção central do perfil. Diferentemente do que foi observado nos testemunhos Z2 e Z3, em algumas camadas de Z1 foi possível observar predomínio da fração fina em relação a fração grosseira, especificamente, no intervalo de 8-24cm (Fig. 7). O testemunho Z1, de fato, foi o que apresentou o maior teor médio de finos (Tab.1).

Os teores de C-org nestas zonas sem vegetação demonstraram valores baixos, se comparados ao que foi observado nas zonas de marisma (anexos). Em média para todo o testemunho, apenas Z1 apresentou um teor acima de 0,5 % (Tab. 2). A distribuição vertical do C-org, como ocorreu para a granulometria, foi similar entre Z2 e Z3 e distinta para Z1 (Fig. 8). Foi possível observar em Z1 um significativo aumento nos teores de C-org no intervalo de 4-20 cm, com um teor médio de ~0,93%. Um ligeiro aumento dos teores de C-org foi observado para as camadas mais profundas nos testemunhos Z2 e Z3.

A distribuição vertical do Eh foi similar entre os três testemunhos, com uma tendência de diminuição com o aumento da profundidade (Fig. 8). Foi possível notar que nas camadas mais profundas nos testemunhos Z2 e Z3, o Eh

atinge valores inferiores a -300mV, enquanto que em Z1, o Eh em nenhum momento fica abaixo de -200 mV. Nas camadas superficiais, é possível notar uma ligeira variação do Eh ao longo do gradiente estuarino, com valores diminuindo com o afastamento da desembocadura.



**Fig. 9** Distribuição vertical de sulfetos nos testemunhos Z1, Z2 e Z3

Os sulfetos livres demonstraram, para os três testemunhos, uma tendência de aumento com a profundidade (Fig. 9). O testemunho Z3 demonstrou, em média, a menor concentração de Free-S<sup>2-</sup> (Tab.2), com teores não ultrapassando 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  até a camada de 25cm, a partir de quando pode-se observar um aumento com a profundidade, chegando a atingir valores de aproximadamente 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  nas últimas camadas. A profundidade de 25 cm, de fato, aparentemente marcou um limiar a partir de quando foi possível observar tendência de aumento das concentrações de sulfetos livres nos três testemunhos (Fig. 9). Este aumento foi mais significativo para Z1 e Z2. No entanto, em Z1 nota-se nova diminuição dos teores já a partir de 30 cm, enquanto que em Z2, como o correu em Z3, as concentrações de Free-S<sup>2-</sup> aumentam gradativamente com a profundidade até o fim do testemunho, atingido altas concentrações (> 300  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Similarmente ao que se observou para Free-S<sup>2-</sup>, o testemunho Z1 apresentou a maior concentração média de AVS para todo o testemunho (Tab.2). Os teores de AVS mais elevados neste testemunho foram observados na porção

central do perfil (10-25cm). Em Z2 e Z3, as maiores concentrações de AVS se deram nas camadas superficiais (0-10 cm), com concentrações maiores em Z2 do que em Z3. Abaixo de 10cm, no entanto, isto se inverte, com as concentrações de AVS em Z3 sendo maiores do que em Z2 (Fig. 9).

O CRS demonstrou uma distribuição muito parecida em Z2 e Z3, com baixos valores nas camadas mais superficiais e tendência de aumento com a profundidade. Em Z1, similarmente ao observado para a granulometria, C-org e AVS, os maiores teores de CRS ocorreram nas porções centrais do perfil (Fig. 9). Comparando-se com Z2 e Z3, o testemunho Z1 foi o que demonstrou as maiores concentrações de CRS para as camadas superficiais (0-10 cm) e foi o único que demonstrou uma tendência de diminuição do CRS com a profundidade, que é possível observar a partir dos 15cm.

## 5. DISCUSSÕES

### 5.1 *Diferenças entre os sítios amostrais com e sem vegetação (M2 e Z2) e correlações entre as variáveis*

Para os testemunhos Z2 e M2, os resultados obtidos neste estudo demonstraram uma clara heterogeneidade entre os dois sítios amostrais para a distribuição vertical dos parâmetros estudados. Isto era esperado, visto as significativas diferenças nas características dos sedimentos entre os dois locais (Tab 1; Fig. 3, 4). Variações temporais significativas na distribuição e nos valores absolutos de Eh e sulfetos também foram demonstradas (Fig. 5, 6). A grande diferença nas concentrações de sulfato entre os dois períodos amostrais, em ambos os sítios (Tab. 1), caracteriza as condições hidroquímicas contrastantes nas águas estuarinas entre os períodos. Um modelo de Lovley & Klug (1986) predisse que, para condições de água doce, a sulfato-redução se torna limitada quando a concentrações de sulfato na água intersticial fica abaixo de 0,03 mmol L<sup>-1</sup>. Para condições marinhas, um modelo de Wijsman *et al.* (2002) definiu uma concentração de 1,62 mmol L<sup>-1</sup> como limitante para a ocorrência de sulfato-redução. Os teores de sulfato aqui observados (Tab. 1) indicaram, portanto, que

a disponibilidade deste íon não foi, em momento algum, um fator limitante para a ocorrência de sulfato-redução nos sedimentos da região.

**Tabela 3** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho M2 durante período de água doce. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$

Período doce						
	C-org (n=11)	Silte+Argila (n=10)	Eh (n=20)	Free-S <sup>2-</sup> (n=20)	CRS (n=10)	AVS (n=11)
C-org	1	-0,632401	<b>-0,922186</b>	<b>0,840301</b>	-0,443455	<b>0,802560</b>
Silte+Argila (< 63 µm)		1	0,472571	-0,578354	0,647067	-0,511906
Eh			1	<b>-0,718184</b>	0,254447	-0,642075
Free-S <sup>2-</sup>				1	-0,702760	<b>0,856827</b>
CRS					1	-0,512570
AVS						1

**Tabela 4** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho M2 durante período de água salgada. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$

Período salgado						
	C-org (n=11)	Silte+Argila (n=10)	Eh (n=20)	Free-S <sup>2-</sup> (n=20)	CRS (n=9)	AVS (n=11)
C-org	1	-0,632401	0,216068	-0,521997	0,404196	-0,618603
Silte+Argila (< 63 µm)		1	-0,202486	0,562348	0,066732	0,282122
Eh			1	<b>-0,582982</b>	0,596256	-0,608302
Free-S <sup>2-</sup>				1	-0,312241	<b>0,730985</b>
CRS					1	-0,537182
AVS						1

**Tabela 5** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho Z2 durante período de água doce. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$

Período doce						
	C-org (n=11)	Silte+Argila (n=10)	Eh (n=20)	Free-S <sup>2-</sup> (n=20)	CRS (n=8)	AVS (n=10)
C-org	1	<b>0,835472</b>	<b>-0,815938</b>	<b>0,927233</b>	0,793618	0,104503
Silte+Argila (< 63 µm)		1	<b>-0,946385</b>	<b>0,902774</b>	<b>0,974784</b>	-0,38323
Eh			1	<b>-0,940008</b>	<b>-0,984706</b>	0,406748
Free-S <sup>2-</sup>				1	<b>0,918029</b>	-0,205633
CRS					1	-0,362765
AVS						1

**Tabela 6** Matriz de correlação (r de Pearson) no testemunho Z2 durante período de água salgada. Correlações marcadas são significantes em  $p < 0,01$

	Período salgado					
	C-org (n=11)	Silte+Argila (n=10)	Eh (n=20)	Free-S <sup>2-</sup> (n=20)	CRS (n=8)	AVS (n=12)
C-org	1	0,835472	-0,566772	0,680062	0,822834	-0,593030
Fine-grained ( $< 63 \mu\text{m}$ )		1	-0,607798	0,826968	0,930217	-0,38857
Eh			1	-0,901087	-0,877375	0,143078
Free-S <sup>2-</sup>				1	0,983851	-0,238439
CRS					1	-0,247837
AVS						1

No testemunho M2, a granulometria não demonstrou correlação significativa com nenhuma outra variável. Em Z2, a granulometria demonstrou relacionar-se de maneira significativa com Eh, Free-S<sup>2-</sup> e CRS durante o período de água doce (Tab. 5), mas apenas com Free-S<sup>2-</sup> e CRS no período de água salgada (Tab. 6). As diferenças de granulometria entre os dois sítios amostrais podem ser explicadas pela diferença deposicional de cada local. A presença de vegetação no sítio de M2 contribui para uma maior atenuação do efeito do vento, possibilitando acúmulo de silte e argila nos períodos em que a marisma se encontra alagada (Chmura, 2009). Zonas estuarinas marginais rasas, como o sítio do testemunho Z2, normalmente são submetidas a uma hidrodinâmica mais intensa devido a ação do vento, o que favorece a deposição de sedimentos mais grosseiros (Calliari, 1980). O aumento do teor de finos com a profundidade em Z2 (Fig. 3) pode ter contribuído para o aumento observado nas concentrações de Free-S<sup>2-</sup> e CRS neste sítio (Fig. 6). No entanto, a influência que a granulometria exerce sobre a formação e a distribuição de sulfetos ainda é pouco conhecida, sendo que ela possivelmente se dá de maneira indireta, a partir da influência que a granulometria exerce sobre os teores de carbono orgânico (e.g. Li *et al.*, 2016). Esta relação entre granulometria e distribuição de sulfetos no estuário da Lagoa dos Patos será discutida em mais detalhes posteriormente (item 5.5).

Os teores e a distribuição do C-org foram significativamente distintos entre os dois sítios amostrais (Fig. 4). A principal fonte de carbono orgânico em sedimentos superficiais de marismas consiste na própria vegetação local. Em



zonas rasas não vegetadas estuarinas, as fontes de C-org tendem a ser muito mais variadas, como aporte fluvial e produtividade primária na coluna d'água (Huerta-Diaz & Reimer, 2010). O declínio de C-org com a profundidade em M2 (Fig. 4) é um reflexo direto de processos diagenéticos recentes. Isto não fica tão evidente no sítio Z2, em decorrência dos teores muito menores de C-org neste local (Tab. 1). O acúmulo sutil de C-org em maiores profundidades observado no testemunho Z2 (Fig. 4) pode ser consequência do efeito granulométrico (Rojas & Silva, 2005; Li *et al.*, 2016), visto que há aumento do teor de finos nas últimas camadas deste testemunho (Fig. 3). Isto foi indicado pela forte correlação entre C-org e granulometria neste local (Tab. 5). Mas, como indicado por Álvarez-Iglesias & Rubio (2012), um aumento dos teores de C-org com a profundidade pode ser também indicativo da presença de compostos orgânicos de natureza mais refratária.

Os baixos teores de C-org no sítio Z2 não demonstram ser um fator limitante para a ocorrência de sulfato-redução, o que é indicado pelos elevados teores médios para formas livres e insolúveis de sulfetos observados neste local (Tab. 1) e pela forte correlação do C-org com Eh e com Free-S<sup>2-</sup> durante o período de água doce (Tab. 5). Em M2, o C-org igualmente demonstrou forte correlação com Eh e Free-S<sup>2-</sup> no período de água doce (Tab. 3). No período de água salgada, C-org, em ambos os sítios, não demonstrou correlação significativa com nenhum outro parâmetro (Tab. 4, 6). Isso indica que, com a entrada de água salgada no estuário, outros fatores talvez tenham passado a exercer um controle mais significativo sobre a sulfato-redução e a formação de sulfetos nos sedimentos estuarinos.

## ***5.2 Regime hidrológico e bioturbação como principais indutores de variação sobre a distribuição vertical de sulfetos na Marisma.***

Foi possível observar, a partir do perfil de Free-S<sup>2-</sup>, a ocorrência de intensa sulfato-redução, que foi acompanhada de significativa queda no potencial redox, para as porções superficiais dos sedimentos no sítio da marisma (M2) durante o período de alto nível da água e baixa salinidade (Fig. 5). O grande teor de matéria orgânica em M2 (Fig. 4), somado a presença de condições menos oxidantes no

estuário no período de água doce, induziram um ativo processo de sulfato-redução que se refletiu em uma elevada concentração de AVS nos primeiros 10 cm do perfil (Fig. 5). O ambiente de água doce no estuário da Lagoa dos Patos ocorre durante o inverno e primavera, i. e., no período em que a vegetação na marisma demonstra mínimo crescimento e grande aporte de detritos vegetais para os sedimentos (Peixoto & Costa, 2004). Isto leva a um maior consumo de oxigênio no ambiente sedimentar, o que aumenta a ocorrência condições redutoras ainda nas porções mais superficiais do perfil (Fig. 5).

Durante o período de baixo nível de água e alta salinidade, condições oxidantes passaram a predominar nos sedimentos superficiais de M2, o que diminuiu significativamente os teores de AVS (Fig. 5). Esta reoxidação dos sulfetos e diminuição da sulfato-redução na porção superficial dos sedimentos se deveu, possivelmente, à exposição deste sedimento a condições aéreas. Mirlean & Costa (2017) já haviam reportado que condições óxicas prevalecem nesta marisma durante o período de água salgada devido ao baixo nível da água no estuário. Estes autores também observaram um decréscimo das concentrações de AVS e de parcela do CRS entre os dois regimes hidrológicos. Variações de nível de água já foram reportadas como um fator importante para a zonação redox de marismas (Feijtel *et al.*, 1988; Oenema, 1990a; Xin *et al.*, 2013). Estas variações, no entanto, tipicamente são cíclicas, induzidas por maré (Chmura, 2009). Para um estuário de micro-maré (~0,5m), como é caso do estuário da Lagoa dos Patos, a maré é um fator quase desprezível para a hidrodinâmica local (Barros *et al.*, 2014). Variações de nível de água neste estuário tendem a ser randômicas, associadas principalmente ao vento e a descarga fluvial (Vaz *et al.*, 2006; Moller *et al.*, 2009; Barros *et al.*, 2014). Isto resulta em um alagamento irregular nas zonas mais elevadas dentro do estuário (Costa *et al.*, 2003; Mirlean & Costa, 2017) e induz grande variabilidade temporal nas condições redox nos sedimentos destes locais. Isto foi indicado aqui pelo perfil do potencial redox (Fig. 5). Para o período de água doce, apesar das condições altamente redutoras em superfície, abaixo de 20 cm os valores de Eh indicam a presença de condições subóxicas. No período de água salgada, condições oxidantes foram identificadas para as camadas superficiais, mas, a partir de 20 cm, foram observadas condições mais redutoras do que no período de água doce para o mesmo intervalo (20-35 cm). Isto sugere que a penetração

de oxigênio para as porções mais profundas dos sedimentos da marisma não é constante e, provavelmente, se dá por diferentes vias que independem do regime hidrológico (i.e. bombeamento pelas raízes, canais de caranguejos).

As oscilações redox nos sedimentos altamente perturbados deste sítio refletiram, aqui, na distribuição das diferentes formas de sulfetos. Apesar da carga orgânica muito maior em M2, os teores médios de Free-S<sup>2-</sup> na água intersticial para todo o testemunho foram muito menores se comparados ao Z2, mesmo para o período de água doce (Tab. 1). A formação de sulfetos de ferro insolúveis tende a ser o principal processo responsável pela remoção de sulfetos livres de solução (Panutrakul *et al.*, 2001). No entanto, estes baixos teores de Free-S<sup>2-</sup> em M2 provavelmente se devem também a forte influência que processos de reoxidação induzidos por bioturbação exercem sobre a química dos sedimentos destes locais (Ferreira, 2010). Koretsky *et al.* (2008) na ilha de Sapelo, demonstrou que a geoquímica da água intersticial em marismas tende a ser influenciada por processos de bioturbação de maneiras distintas. Fatores como espécie e grau de desenvolvimento da vegetação, bem como densidade da macrofauna bentônica, tenderam a ser determinantes na zonação redox do meio. Lee (1999), baseado em estudos de laboratório, demonstrou que as raízes da vegetação em marismas podem catalisar a oxidação de sulfetos em profundidade a partir do bombeamento de oxigênio para a rizosfera. Costa *et al.* (2017) já haviam reportado que a penetração de O<sub>2</sub> a zonas mais profundas via raízes da vegetação e canais de caranguejos exercem forte impacto sobre processos geoquímicos nesta mesma marisma. Nossos dados sugeriram que processos de reoxidação induzidos tanto por bioturbação quanto por parâmetros hidrodinâmicos, possivelmente contribuíram para os baixos teores de sulfetos livres observados em M2. Estas variadas perturbações nos sedimentos deste sítio possivelmente também favoreceram o escape de H<sub>2</sub>S para a atmosfera, tido como outro destino importante para os sulfetos livres em marismas (Luther *et al.*, 1991).

O somatório da influência exercida por bioturbação e pela dinâmica de alagamento irregular nesta marisma impactou também significativamente a distribuição dos sulfetos insolúveis nas camadas mais profundas. A partir dos 20cm de profundidade, enquanto os teores de CRS são fortemente reduzidos entre o período de água doce para o de água salgada, os teores de AVS

demonstraram grande aumento (Fig. 5). Se formos atribuir a diminuição observada para os teores de CRS a processos de reoxidação em função do predomínio de condições oxidantes nestas camadas (20-40 cm) durante período de água salgada, o mesmo deveria ocorrer com o AVS, e de forma mais intensa. A ocorrência de AVS em sedimentos tende a ser fortemente controlada pelo potencial redox. O estabelecimento de condições oxidantes em uma camada contendo AVS tenderá a rapidamente reoxidar estes sulfetos metaestáveis à sulfato e/ou converte-los à pirita (Rickard & Luther, 2007). Logo, o esperado aqui seria uma diminuição dos teores de AVS e manutenção ou aumento dos teores de CRS entre os dois regimes hidrológicos. Efetivamente, isso ocorreu para a porção superficial do perfil (0-5cm). No entanto, nas camadas mais profundas (20-40 cm), foi observado o contrário (Fig. 5).

Este comportamento peculiar na distribuição destas distintas formas de sulfetos pode ser explicado pela natureza redox altamente oscilatória deste ambiente e pela natureza altamente reativa do AVS. Como discutido previamente, os processos de bioturbação e de alagamento irregular nesta marisma possivelmente induzem, em curtos espaços de tempo, forte variação redox nos sedimentos. Na persistência de condições oxidantes, a oxidação do AVS e de parte do CRS poderiam, inicialmente, levar a uma grande diminuição nas concentrações destes sulfetos nos sedimentos, com o AVS praticamente desaparecendo. No entanto, apesar da destruição oxidativa do AVS ocorrer mais rapidamente do que para o CRS, a formação de AVS igualmente se dá mais rapidamente em condições anaeróbicas (Rickard & Morse, 2005). Assim sendo, mesmo durante período de água salgada, um repentino aumento de nível água dentro do estuário pode ter contribuído para uma intensificação de curto prazo nas condições redutoras nesta marisma, levando a um aumento da taxa de sulfato-redução e rápido acúmulo de AVS, enquanto os teores de CRS se mantêm baixos (Fig. 5).

Mais dados certamente são necessários para a comprovação da ocorrência deste processo aqui sugerido. No entanto, se for realmente o caso, seria uma particularidade de sedimentos submetidos a grande perturbação, como é o caso desta marisma de alagamento irregular e alta bioturbação, onde as condições redox do ambiente sedimentar variam randomicamente e com grande frequência. Tais processos demonstram quão únicas e complexas são

estas zonas de vegetação costeira. Além disso, demonstram a forte influência que pode ser exercida pela dinâmica estuarina e pela ecologia da biota bioturbadora sobre a geoquímica dos sedimentos nestes ambientes.

### **5.3 Variações hidroquímicas nas águas estuarinas e sua influência sobre a distribuição de sulfetos na zona não vegetada.**

Para o sítio Z2, a distribuição do Eh para as camadas superficiais demonstrou uma ligeira variação entre os dois períodos (Fig. 6), indicando a presença de condições menos redutoras durante o período de água salgada. Em maiores profundidades, no entanto, isto não foi observado. Os sedimentos em Z2 são pouco perturbados, estando permanentemente subaquáticos, não demonstrando indícios de processos de bioturbação. Possivelmente, a água sobrejacente mais óxica durante o período de água salgada (Windom *et al.*, 1999) levou a uma maior disponibilidade de oxigênio nos sedimentos, influenciando a zonação redox. No entanto, esta influência parece ser restrita aos primeiros centímetros da pilha sedimentar. Com o aumento da profundidade, a distribuição do Eh indicou o estabelecimento de condições cada vez mais redutoras (Fig. 6), atingindo valores inferiores a -250 mV em ambos os períodos amostrais. Estes valores de Eh são característicos de condições sulfídricas (Du Laing *et al.*, 2009; Mansfeldt, 2004).

Uma forte correlação pode ser observada entre o Eh com Free-S<sup>2-</sup> e com CRS, bem como entre CRS e Free-S<sup>2-</sup> em ambos os períodos amostrais (Tab. 5, 6). Durante a diagênese recente, os sulfetos livres tendem a sofrer três processos principais: oxidação, participação na formação de sulfetos metálicos e incorporação em compostos orgânicos (Vairavamurthy *et al.*, 1995). Para as camadas abaixo 10 cm de profundidade, nossos dados sugerem que a distribuição dos sulfetos livres em Z2 é controlada principalmente pela formação de pirita. O acúmulo de Free-S<sup>2-</sup> e CRS com o aumento da profundidade, bem como os baixos teores de AVS (Fig. 6), sugerem que a pirita nos sedimentos de Z2 esteja se formando pelo *mecanismo do H<sub>2</sub>S*, onde, em condições redutoras, H<sub>2</sub>S reage diretamente com monossulfeto de ferro(II) para formar pirita (Rickard & Luther, 1997, 2007; Rickard & Morse, 2005). Esta conversão do AVS em CRS

contribuiu para os baixos teores de AVS e para o grande acúmulo de CRS que foi observado a partir dos 10cm de profundidade nos testemunhos deste sítio. As altas concentrações de Free-S<sup>2-</sup> observadas, por sua vez, podem estar indicando dois fatores distintos: (i) a presença de altas taxas de sulfato-redução nestas camadas e/ou (ii) uma baixa disponibilidade de ferro reativo para reagir com H<sub>2</sub>S e removê-lo de solução. Este segundo fator também explicaria as baixas concentrações de AVS nestas camadas mais profundas e indicaria que o CRS presente é produto de um acúmulo ao longo do tempo.

Para as porções superficiais (0-10 cm) dos perfis em Z2, no entanto, a relação entre AVS e CRS sugere que as variações hidroquímicas nas águas estuarinas controlam a distribuição destes sulfetos em cada período amostral (Fig. 6). No período de água doce, os primeiros centímetros da pilha sedimentar demonstraram concentrações anômalas de AVS, onde ele chega a predominar em relação ao CRS. Isto indica que as condições redox que predominaram nos sedimentos neste período propiciaram a preservação das formas metaestáveis de sulfetos. A concentração de AVS em sedimentos é determinada tanto pela taxa em que o AVS é produzido quanto pela taxa em que ele é perdido por oxidação ou conversão à pirita (Rickard & Morse, 2005). De modo geral, CRS tende a predominar em relação ao AVS, mas existem algumas exceções. Por exemplo, Oenema (1990b) aponta que uma taxa de sedimentação elevada e aumento de temperatura, ao induzirem condições redutoras persistentes ao longo do tempo, favorecem o acúmulo de sulfetos metaestáveis. Gagnon *et al.* (1995) demonstrou que altas concentrações de ferro reativo e altas taxas de sulfato-redução propiciam acúmulo de AVS em relação a pirita. Este autor argumenta ainda que a conversão de AVS à pirita tende a ser lenta, e depende da presença de oxidantes que levam a formação de subprodutos intermediários, como enxofre elementar e polissulfetos, para a subsequente conversão de AVS em pirita. Este processo de formação de pirita a partir do AVS em condições oxidantes é também referido como *mecanismo dos polissulfetos* (Rickard & Morse, 2005; Rickard & Luther, 2007). Se esses processos oxidativos do AVS são lentos ou inexistentes, então o AVS tende a acumular, podendo atingir concentrações anômalas (Gagnon *et al.* 1995; Rickard & Morse, 2005).

A comparação que os nossos dados permitem entre duas condições hidroquímicas contrastantes no estuário da Lagoa dos Patos nos sugerem que

um menor teor de DO nas águas do estuário durante período doce (Windom *et al.*, 1999) provavelmente possibilitou a persistência ao longo do tempo de condições redutoras, o que permitiu a preservação do AVS. Isto porque menores teores de DO na água sobrejacente implicam em uma menor disponibilidade deste receptor de elétrons nos sedimentos, e a difusão do O<sub>2</sub> tende a ser confinada aos primeiros milímetros da pilha sedimentar. Com a entrada da água salgada mais óxica, a maior disponibilidade de O<sub>2</sub> na água sobrejacente levou a um aprofundamento da camada óxica. Como consequência, o AVS foi reoxidado, culminando nos baixos teores observados no testemunho coletado no período de água salgada (Fig. 6). Esta hipótese de oxidação do AVS em decorrência do aumento da concentração de DO na água sobrejacente já havia sido sugerida por Hernández-Crespo & Martín (2013). O CRS também demonstrou diminuição de seus teores entre o período de água doce para o de água salgada nestas camadas superficiais. Isto indica que as condições redox que prevaleceram no período de água salgada impediram a conversão do AVS à pirita pelo *mecanismo de polissulfetos* (Rickard & Morse, 2005; Rickard & Luther, 2007) e possibilitaram até mesmo a oxidação de uma parcela do CRS que era presente no período de água doce.

#### **5.4 Peculiaridades gerais na variação temporal para os teores de sulfetos nos sedimentos.**

A variação temporal observada para a distribuição de sulfetos no estuário da Lagoa dos Patos demonstrou-se peculiar, se formos comparar com outros estudos similares. De modo geral, a maioria dos trabalhos que encontramos que estudaram variação temporal de sulfato-redução e distribuição de sulfetos sugeriram que, entre outros fatores, quanto maior a temperatura e a disponibilidade de sulfato, maiores serão as concentrações de sulfetos e a taxa de sulfato-redução. Por exemplo, Panutrakul *et al.* (2001) observou um aumento exponencial nas taxas de sulfato-redução com o aumento da temperatura no estuário de Ballastplat. Marvin-DiPasquale *et al.* (2003), na Baía de Chesapeake, reportou que variações sazonais de temperatura, concentração de sulfato e bioturbação seriam os principais fatores de controle temporal sobre a taxa de

sulfato-redução. Wang *et al.* (2015) observou que o AVS em sedimentos superficiais variou sazonalmente em função de mudanças de temperatura nas águas do Estuário do Rio Yangtze, observando maiores concentrações de AVS nas estações quentes.

O período de água doce no estuário da Lagoa dos Patos ocorre durante inverno e primavera do hemisfério Sul (Moller *et al.*, 2009). Condições de alta temperatura e maiores concentrações de sulfato se dão no período de água salgada (verão e outono), quando, no entanto, se observou um menor teor de TRIS em ambos os sítios amostrais (Tab. 1), bem como, uma forte diminuição dos teores de AVS para as camadas superficiais (Fig. 5, 6). Isto sugere que as variações hidroquímicas e de nível de água associadas ao regime hidrológico local são fatores de grande importância no controle temporal de processos geoquímicos neste estuário, algo já reportado em outros trabalhos (Costa *et al.*, 2003; Mirlean & Costa, 2017). No entanto, mais estudos precisam ainda ser efetuados nesta região para que se determine o efeito da sazonalidade sobre processos diagenéticos recentes.

### **5.5 Variações locais na distribuição de sulfetos em resposta à heterogeneidade granulométrica**

A zonação geoquímica da sulfato-redução e seus produtos, em estuários, tende a ser significativamente heterogênea ao longo do gradiente estuarino (Bianchi, 2007; Marvin-DiPasquale & Capone, 1998). Os perfis aqui construídos (Fig. 7, 8, 9) indicaram que os principais fatores controladores sobre variações locais para a distribuição de sulfetos foram a granulometria e o C-org.

Foi possível observar nos três testemunhos (Z1, Z2 e Z3) que o teor de C-org foi maior onde os teores da fração fina foram maiores (Fig. 7, 8). Isto pode ser explicado pelo fato de que partículas finas (i.e. silte e argila) possuem áreas superficiais maiores do que partículas arenosas e tendem a ter associadas cargas negativas em sua superfície. Esta partícula fina e eletricamente carregada, ao adentrar o sistema estuarino, tenderá a sofrer um rápido revestimento por uma camada de material orgânico (Rojas & Silva, 2005). Assim



sendo, a transferência de C-org para o compartimento sedimentar em estuários tende a ser controlado principalmente pela sedimentação da fração fina. Portanto, sedimentos de granulação fina tendem a conter maiores concentrações de material orgânico (Rojas & Silva, 2005, Álvarez-Iglesias & Rubio, 2012).

Um maior teor de C-org, por sua vez, remete a um aumento de substrato para a atividade bacteriana durante a diagênese recente, o que tende a induzir um maior consumo de oxigênio nos sedimentos, diminuir o potencial redox e levar a um aumento das taxas de sulfato-redução (Berner, 1984; Jørgensen & Kasten, 2005; Bianchi, 2007). Foi possível observar para os testemunhos de zonas sem vegetação ao longo do gradiente estuarino, a ocorrência de intensa sulfato-redução, acompanhada de significativa queda no Eh, nas camadas mais profundas em Z2 e Z3. Nestas profundidades em Z2 e Z3 (25-40 cm), observou-se aumento, mesmo que sutil, nos teores da fração fina e de C-org (Fig. 7, 8). Neste intervalo, igualmente, foi observado um grande acúmulo de CRS para estes testemunhos (Fig. 9). Os teores de AVS, no entanto, foram baixos a partir de 10cm em Z2 e Z3, o que, como discutido previamente, deriva do provável fato de que, nestas profundidades, o AVS formado tende a ser convertido à pirita, bem como, de que a própria formação de AVS pode estar sendo limitada pela disponibilidade de ferro reativo (Rickard & Morse, 2005; Rickard & Luther, 2007).

Esta relação entre as distribuições verticais da granulometria e do C-org com a distribuição vertical de sulfetos pode ser observado também em Z1. No entanto, como o maior acúmulo de finos e C-org neste testemunho foi na porção central do perfil, neste intervalo (7-25 cm) foi onde se observou o maior acúmulo de CRS e AVS (Fig. 9). Isto contribuiu para a presença de baixos teores de Free-S<sup>2-</sup> neste intervalo (7-25cm), visto que a formação de sulfetos insolúveis os remove de solução (Panutrakul *et al.*, 2001). É interessante observar que as concentrações de AVS passam a decair em Z1 abaixo de 30 cm, enquanto as concentrações de Free-S<sup>2-</sup> demonstram aumento entre 25-30cm. Isto é um indicativo de que talvez, neste intervalo, uma baixa disponibilidade de ferro reativo esteja limitando a formação do AVS. Isto também é refletido no CRS, que demonstrou uma tendência de diminuição com a profundidade nas camadas mais profundas em Z1. No entanto, não se pode descartar também o efeito

granulométrico, visto que nestas últimas camadas de Z1 o teor da fração fina diminui consideravelmente.

Este controle da granulometria, do C-org, e, possivelmente, da disponibilidade de ferro reativo, sobre as tendências locais de distribuição de sulfetos no estuário da Lagoa dos Patos parecem ser de grande importância não apenas em camadas mais profundas, mas também nas porções superficiais dos perfis (0-10cm). Como discutido previamente, os sulfetos nas porções superficiais dos sedimentos estuarinos possivelmente são submetidos a um controle temporal relacionando a flutuações hidroquímicas e hidrológicas da região (Windom *et al.*, 1999; Costa *et al.*, 2003; Mirlean & Costa, 2017).

Localmente, no entanto, o esperado era que o gradiente estuarino de salinidade demonstrasse uma clara influência sobre os sulfetos para estas camadas superficiais, algo que não foi observado. O testemunho em Z1, mais próximo da desembocadura e apresentando condições de alta salinidade mesmo no período de água doce, esperava-se aqui que demonstrasse menores concentrações de sulfetos metaestáveis para camadas superficiais em relação aos testemunhos em Z2 e Z3, visto que, como discutido previamente, um maior domínio marinho implica em maior disponibilidade de DO na água sobrejacente (Windom *et al.*, 1999). No entanto, observou-se que as concentrações de AVS em Z1 ( $\sim 86 \text{ mg kg}^{-1}$ ), em média para os primeiros 10cm, superaram as encontradas em Z3 ( $\sim 62 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo que Z2 ( $\sim 113 \text{ mg kg}^{-1}$ ) demonstrou o maior teor de AVS dentre os três para os primeiros 10cm. O testemunho Z1 também demonstrou altas concentrações para o CRS nestes primeiros 10cm da pilha sedimentar. Em Z1, de fato, observou-se o maior teor de TRIS dentre os três testemunhos aqui analisados, o que indica a presença de altas taxas de sulfato-redução nos sedimentos desta região. Isso pode ser explicado pela maior disponibilidade de sulfato e pelo maior teor de finos, que induziu um maior teor de C-org nos sedimentos em Z1 (Tab. 2). A natureza do carbono orgânico em Z1 também pode estar representando um fator determinante neste local. Como ressaltado por Marvin-DiPasquale & Capone (1998), bem como por Berner (1984), a reatividade do C-org presente é um fator de grande importância sobre a sulfato-redução. Talvez, em Z1, situado no baixo estuário, o C-org presente seja predominantemente de origem marinha, diferentemente de Z2 e Z3, situados a montante, onde pode haver maior presença de matéria orgânica de

origem terrígena, reconhecidamente mais refratária (Álvres-Iglesias & Rubio, 2012).

Mais estudos certamente são necessários para realmente compreendermos os fatores que induzem variações locais de sulfato-redução e formação de sulfetos nos sedimentos deste estuário. Esta heterogeneidade espacial observada para a distribuição de sulfetos pode estar associada a diversos parâmetros não abordados aqui. Por exemplo, um estudo de Marvin-DiPasquale & Capone (1998) na baía de Chesapeake demonstrou que não apenas diferenças na concentração de sulfato e diferenças granulométricas, mas também diferenças na taxa de sedimentação e até mesmo da microbiologia nos sedimentos ao longo do gradiente estuarino influenciaram as tendências espaciais na taxa de sulfato-redução, sendo também determinantes sobre a distribuição de AVS e CRS.

## 6. CONCLUSÕES

Foi investigada pela primeira vez a distribuição vertical de distintas formas de sulfetos nos sedimentos no estuário da Lagoa dos Patos. Em termos de variação temporal, durante o período de menor salinidade e alto nível de água, observou-se condições mais redutoras nas camadas superficiais dos testemunhos Z2 e M2 em relação ao período de maior salinidade e baixo nível de água. Isto se refletiu na concentração e na distribuição dos sulfetos nos sedimentos. Em ambos os testemunhos, se observou uma diminuição nas concentrações de TRIS entre os dois períodos. As variações temporais mais significativas para Eh e sulfetos foram observadas nas camadas mais superficiais (0-10 cm). Especificamente para os sulfetos, as formas mais reativas (i.e Free-S<sup>2-</sup> e AVS) foram as que demonstraram maior variação temporal.

Na zona sem vegetação (Z2), o AVS no período de água doce representou a forma predominante de enxofre reduzido para os primeiros 5cm da pilha sedimentar. Com a mudança para o período de água salgada, condições mais oxidantes passam a predominar, e os teores de AVS nesta mesma camada diminuem fortemente. Isto possivelmente se deu devido a um aumento das concentrações de DO nas águas estuarinas no período de água salgada.

Variações temporais na distribuição de Eh e de sulfetos foram também muito evidentes no sítio da marisma (M2), onde a diminuição do nível de água entre os dois períodos levou a exposição dos sedimentos a condições aéreas. Isto, por sua vez, ocasionou a oxidação da maior parte do AVS presente nas camadas superficiais (0-10 cm).

Estas variações temporais aqui observadas indicaram que o regime hidrológico local exerce forte controle temporal sobre processos diagenéticos recentes nos sedimentos deste estuário. Este controle, no entanto, aparentemente é limitado às camadas mais próximas a interface água-sedimento.

Em camadas mais profundas, a distribuição dos sulfetos foi dependente de fatores intrínsecos de cada sítio amostral. Na marisma, além das variações randômicas de nível de água que resultam em um alagamento irregular, a presença de intensos processos de bioturbação também parecem controlar a distribuição de sulfetos. Isto resultou em uma variação temporal peculiar para distribuição de AVS e CRS abaixo de 20 cm. Este alto grau de perturbações nos sedimentos, muito provavelmente, também contribuiu para as baixas concentrações de Free-S<sup>2-</sup> que foram observadas em M2.

Em Z2 não foram observadas variações significativas entre os dois períodos para as camadas mais profundas, o que possivelmente se deve a maior estabilidade dos sedimentos deste sítio. A análise de variação local para zonas sem vegetação no estuário indicou que a zonação vertical da sulfato-redução e a distribuição de sulfetos de ferro tendem a ser controlados pelo teor da fração fina e de C-org nos sedimentos. Possivelmente, fatores não contemplados aqui, como diferenças locais na taxa de sedimentação, no aporte de ferro reativo e na reatividade da matéria orgânica, exerçam também forte controle sobre a diagênese do enxofre no estuário da Lagoa dos Patos.

## **7. IMPLICAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

A visível heterogeneidade local e as fortes variações temporais demonstradas aqui para sulfetos configuram o alto grau de complexidade inerente a geoquímica dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos, onde

processos geoquímicos demonstraram ser influenciados por fatores hidrodinâmicos, hidroquímicos e biológicos. Assim sendo, é importante finalmente frisar que ainda há muitos aspectos necessários a serem estudados e revisados para que devidamente possamos compreender os processos diagenéticos recentes neste estuário.

Os teores de Free-S<sup>2-</sup> demonstrados aqui indicam que, provavelmente, ocorrem altas taxas de sulfato-redução no estuário da Lagoa dos Patos, o que pode configurar esta via metabólica como sendo possivelmente responsável por uma significativa parcela da remineralização da matéria orgânica nos sedimentos. Assim, a quantificação das taxas de sulfato-redução, bem como a determinação de como esta taxa varia temporalmente e localmente, é um parâmetro essencial para compreensão do ciclo do carbono na região.

Os teores de CRS observados, principalmente nas camadas mais profundas dos testemunhos, indicam que a formação de sulfetos de ferro exerce um papel de maior importância sobre a geoquímica do ferro nos sedimentos deste estuário. De fato, assim como dados de ferro são parâmetros fundamentais para um aprofundamento acerca da geoquímica do enxofre, como sequência deste trabalho, igualmente, qualquer estudo futuro sobre ferro nos sedimentos estuarinos exigirá uma devida compreensão acerca da geoquímica de sulfetos, especialmente no que concerne a formação de pirita sedimentar (i.e. grau de piritização do ferro).

Os processos de reoxidação dos sulfetos, induzidos por variações temporais na hidroquímica das águas estuarinas e por bioturbação, aparentemente se configuram como sendo de grande importância para geoquímica do enxofre sedimentar. De acordo com Brüchert et al. (2003), a demanda de oxigênio para a oxidação de sulfetos dissolvidos é o segundo mais importante sumidouro de O<sub>2</sub> na coluna D'água depois da respiração aeróbica em estuários. Aqui observamos que não apenas sulfetos dissolvidos (i.e. Free-S<sup>2-</sup>), mas também sulfetos de ferro são reoxidados como resultado do aumento de DO nas águas estuarinas no período salgado. Isto levanta a pergunta: a oxidação de sulfetos representa quanto do consumo de oxigênio no sistema estuarino da Lagoa dos Patos?

Por fim, cabe ainda frisar que a grande variação temporal que o AVS demonstrou aqui, principalmente em camadas superficiais (0-10cm),

provavelmente tem grandes implicações em termos de ciclagem e toxicidade de metais traço. É amplamente reconhecido que em condições anóxicas, sulfetos desempenham um importante papel na limitação da mobilidade de metais pesados (Otero *et al.*, 2009; Hernández-Crespo & Martín, 2013; Yang *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2015). Portanto, este comportamento do AVS, que parece se dar em resposta as variações do regime hidrológico local, pode se constituir em um fator de grande importância no estudo de processos de contaminação por metais pesados nos sedimentos superficiais deste estuário.

## 8. REFERÊNCIAS

- Álvarez-Iguezias, P., Rubio, B. 2012. Early diagenesis of organic-matter-rich sediments in a ría environment: Organic matter sources, pyrites morphology and limitation of pyritization at depth. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 100, 113-123. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2012.01.005>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 1984. NBR 7181. Análise Granulométrica (Método de ensaio). 12p.
- Barros, G.P. De, Marques, W.C., Kirinus, E.D.P., 2014. Influence of the Freshwater Discharge on the Hydrodynamics of Patos Lagoon , Brazil. *Int. J. Geosci.* 2014, 925–942. <https://doi.org/10.4236/ijg.2014.59080>
- Berner, R.A. 1980. *Early Diagenesis. A Theoretical Approach.* Princeton University Press. Chichester, West Sussex, UK. 241 p.
- Berner, R.A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 605–615. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90089-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90089-9)
- Bianchi, T.S. 2007. *Biogeochemistry of Estuaries.* Oxford University Press, New York, USA. 706p.
- Brooks, K.M., 2001. Materials and Methods - Free Sulfide analysis. In: Brooks, K.M. (Prod.). An evaluation of the relationship between salmon farm biomass, organic inputs to sediments, physicochemical changes associated with those inputs and the infaunal response – with emphasis on total sediment sulfides, total volatile solids, and oxidation-reduction potential as surrogate endpoints for biological monitoring. 172 pp. *Aquatic Environmental Sciences*, Washington, U.S.A, pp. 43-44.
- Brüchert, V., Jørgensen, B.B., Neumann, K., Riechmann, D., Schlösser, M., Schulz, H., 2003. Regulation of bacterial sulfate reduction and hydrogen sulfide fluxes in the central Namibian coastal upwelling zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4505–4518. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00275-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00275-8)
- Cabrera, L. C. 2005. Formas de enxofre na coluna D'água e sedimentar numa enseada rasa do Estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação. Programa de

- Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, IO-FURG.  
Rio Grande, BR. 104 p.
- Calliari, L.J. 1980. Aspectos sedimentológicos e ambientais na região estuarina da Laguna dos Patos. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Geociências, CECO-UFRGS. Porto Alegre, BR. 190p.
- Chmura, G.L. 2009. Tidal Salt Marshes and Mangroves Swamps. In: Isla, F.I., Iribarne, O. (Eds.), *Coastal Zones and Estuaries*, EOLSS Publishers, Oxford, UK, pp. 379-393.
- Costa, C.S.B., Marangoni, J.C., Azevedo, A.M.G., 2003. Plant zonation in irregularly flooded salt marshes: Relative importance of stress tolerance and biological interactions. *J. Ecol.* 91, 951–965. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2745.2003.00821.x>
- Costa, L, Mirlean, N, Garcia, F., 2017. Arsenic Environmental Threshold Surpass in Estuarine Sediments : Effects of Bioturbation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98, 521–524. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-2024-z>
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ.* 407, 3972–3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>
- Fagnami, E., Guimarães, J.R., 2012. Controle da qualidade na determinação potenciométrica de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) utilizando adições de padrão. *Quim. Nova.* 35, 832-836. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000400033>
- Feijtel, T.C., DeLaune, R.D. and Patrick, W.H., Jr., 1988. Seasonal pore water dynamics in marshes of Barataria Basin, Louisiana. *Soil Sci. Soc. Am. J* 52, 59-67. doi:10.2136/sssaj1988.03615995005200010011x
- Ferreira, T.O., 2010. Bioturbation and its role in iron and sulfur geochemistry in mangrove soils. In: Pérez, X.L.O., Vazquez, F.M. (Eds.), *Biogeochemistry and Pedogenetic Process in Saltmarsh and Mangrove Systems*. Nova Science Publishers, New York, USA, pp. 199-222.
- Fossing, H., Jorgensen, B.B., 1989. Chromium Reduction Method of bacterial sulfate reduction in sediments: Measurement reduction of a single-step chromium method Evaluation. *Biogeochemistry* 8, 205–222. <https://doi.org/10.2307/1468889>



- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43,1075-1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4)
- Gagnon, C., Mucci, A., Pelletier, É., 1995. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2663–2675. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00163-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00163-T)
- Hernández-Crespo, C., Martín, M., 2013. Mid-term variation of vertical distribution of acid volatile sulphide and simultaneously extracted metals in sediment cores from Lake Albufera (Valencia, Spain). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 65, 654–664. <https://doi.org/10.1007/s00244-013-9941-1>
- Huerta-Diaz, M.A., Reimer, J.J. 2010. Biogeochemistry of Sediments. In: Pérez, X.L.O., Vazquez, F.M. (Eds.), *Biogeochemistry and Pedogenetic Process in Saltmarsh and Mangrove Systems*. Nova Science Publishers, New York, USA, pp. 1-25.
- Hyun, J.H., Smith, A.C., Kostka, J.E., 2007. Relative contributions of sulfate- and iron(III) reduction to organic matter mineralization and process controls in contrasting habitats of the Georgia saltmarsh. *Appl. Geochemistry* 22, 2637–2651. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.06.005>
- Jørgensen, B.B. 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark)<sup>1</sup>. *Limnol. Oceanogr.* 22, 814-832. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.5.0814>
- Jørgensen, B.B. & Kasten, S. 2005. Sulfur Cycling and Methane Oxidation. In: Schulz, H.D. & Zabel, M. (Eds.). *Marine Geochemistry (Second Edition)*. Springer. Berlin, pp. 271-309.
- Kjerfve, B. 1994. Coastal Lagoons. In: Kjerfve, B. (Ed.), *Coastal Lagoon Processes*, Elsevier Oceanographic Series, Amsterdam, pp. 1-8.
- Koretsky, C.M., Cuellar, A., Haveman, M., Beuving, L., Shattuck, T., Wagner, M., 2008. Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. I. Pore Water Geochemistry. *Chem. Geol.* 255, 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.014>
- Kristensen, E., Andersen, F.Ø., Blackburn, T.H., 1992. Effects of benthic

- macrofauna and temperature on degradation of macroalgal detritus: The fate of organic carbon. *Limnol. Oceanogr.* 37, 1404–1419. <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.7.1404>
- Lee, R.W., 1999. Oxidation of sulfide by *Spartina alterniflora* roots. *Limnol. Oceanogr.* 44, 1155–1159. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.4.1155>
- Li, D., Liu, X., Liu, Z., Zhao, X., 2016. Variations in total organic carbon and acid-volatile sulfide distribution in surface sediments from Luan River Estuary, China. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–11. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5873-1>
- Lovley, D.R., Klug, M.J., 1986. Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 11–18. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90043-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90043-8)
- Luther, G.W., Ferdeman, T.G., Kostka, J.E., Tsamakis, E.J., Church, T.M., 1991. Temporal and Spatial Variability of Reduced Sulfur Species ( $\text{FeS}_2, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) and Porewater Parameters in Salt Marsh Sediments. *Biogeochemistry* 14, 57-88. <https://doi.org/10.1007/BF00000886>
- McAnally, W. H. 2009. Sediment Transport in Estuaries. In: Isla, F.I., Iribarne, O. (Eds.), *Coastal Zones and Estuaries*, EOLSS Publishers, Oxford, UK, pp. 106-134.
- Marques, W.C. 2005. Padrões de variabilidade temporal nas forçantes da circulação e seus efeitos na dinâmica da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, IO-FURG. Rio Grande, BR. 87 p.
- Mansfeldt, T., 2004. Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 167, 7–16. <https://doi.org/10.1002/jpln.200321204>
- Marvin-DiPasquale, M.C., Capone, D.G., 1998. Benthic sulfate reduction along the Chesapeake Bay central channel. I. Spatial trends and controls. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 168, 213–228. <https://doi.org/10.3354/meps168213>
- Marvin-DiPasquale, M., Boynton, W., Capone, D., 2003. Benthic sulfate reduction along the Chesapeake Bay central channel. II. Temporal controls. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 260, 55–70. <https://doi.org/10.3354/meps260055>
- Mirlean, N., Costa, C.S.B., 2017. Geochemical factors promoting die-back gap formation in colonizing patches of *Spartina densiflora* in an irregularly

- flooded marsh. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 189, 104–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.03.006>
- Möller, O.O., Lorenzetti, J.A., Stech, J.L., Mata, M.M., 1996. The Summertime circulation and dynamics in Patos Lagoon. *Continent. Shelf Research* 16, 335–351. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(95\)00014-R](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00014-R)
- Möller, O.O., Castello, J.P., Vaz, A.C., 2009. The effect of river discharge and winds on the interannual variability of the pink shrimp *Farfantepenaeus paulensis* production in Patos Lagoon. *Estuaries and Coasts* 32, 787-796.  
<https://doi.org/10.1007/s12237-009-9168-6>
- Morse, J.W., Cornwell, J.C., 1987. Analisis and distribution of iron sulfide minerals in recent anoxic marine sediments, *Mar. Chem.* 22, 55-69.  
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90048-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90048-X)
- Niencheski, L.F., Moore, W.S., Windom, H.L. 2014. History of human activity in coastal southern Brazil from sediment. *Mar. Pollut. Bull.* 78, 209-212.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.042>
- Oenema, O., 1990a. Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, southwest Netherlands. *Biogeochemistry* 9, 75–98.  
<https://doi.org/10.1007/BF00002718>
- Oenema, O., 1990b. Sulfate reduction in fine-grained sediments in the Eastern Scheldt, southwest Netherlands. *Biogeochemistry* 9, 53–74.  
<https://doi.org/10.1007/BF00002717>
- Otero, X.L., Ferreira, T.O., Huerta-Díaz, M.A., Partiti, C.S.M., Souza, V., Vidal-Torrado, P., Macías, F., 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia - SP, Brazil). *Geoderma* 148, 318–335.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.10.016>
- Panutrakul, S., Monteny, F., Baeyens, W., 2001. Seasonal Variations in Sediment Sulfur Cycling in the Ballastplaat Mudflat, Belgium. *Estuaries* 24, 257. <https://doi.org/10.2307/1352949>
- Peixoto, A.R., Costa, C.S.B., 2004. Produção primária líquida aérea de *Spartina densiflora* Brong. (Poacea) no estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil, Iheringia, Ser. Bot. 59, 27-34.  
[doi:http://repositorio.furg.br/handle/1/1919](http://repositorio.furg.br/handle/1/1919)
- Rickard, D., Luther, G.W. 1997. Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation

- of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 degrees C: the mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 115-134. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00322-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00322-5)
- Rickard, D., Luther, G.W., 2007. Chemistry of iron sulfides, *Chemical Reviews* 107, 514-562. <https://doi.org/10.1021/cr0503658>
- Rickard, D., Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS), *Marine Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.08.004>
- Rojas, N., Silva, N., 2005. Early diagenesis and vertical distribution of organic carbon and total nitrogen in recent sediments from southern Chilean fjords (Boca del Guafo to Pulluche Channel). *Investig. Mar.* 33, 183–194. <https://doi.org/10.4067/S0717-71782005000200005>
- Sundby, B., 2006. Transient state diagenesis in continental margin muds. *Mar. Chem.* 102, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.016>
- USEPA, 1991. Draft Analytical Method for Determination of Acid Volatile Sulfide in Sediment. EPA-821-R-91-100, Washington, DC.
- Vairavamurthy, M.A., Orr, W.L., Manowitz, B., 1995. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur: An Introduction. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M. A. A. (Eds.), *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. American Chemical Society, Washington, USA, pp.1-14.
- Vaz, A.C., Moller, O.O., Almeida, T.L., 2006. Análise quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos. *Atlantica* 28, 13-23 (in Portuguese). <https://doi.org/10.5088/atlantica.v28i1.1724>
- Wang, C., Lin, D., Wang, P., Ao, Y., Hou, J., Zhu, H., 2015. Seasonal and spatial variations of acid-volatile sulphide and simultaneously extracted metals in the Yangtze River Estuary. *Chem. Ecol.* 31, 466–477. <https://doi.org/10.1080/02757540.2015.1061512>
- Wijsman, J.W.M., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., Soetaert, K., 2002. A model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the Black Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 403–421. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0655>
- Windom, H.L., Niencheski, L.F., Smith, R.G., 1999. Biogeochemistry of nutrients and trace metals in the estuarine region of the patos lagoon (Brazil). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 113–123. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0410>

- Xin, P., Li, L., Barry, D.A., 2013. Tidal influence on soil conditions in an intertidal creek-marsh system. *Water Resour. Res.* 49, 137–150. <https://doi.org/10.1029/2012WR012290>
- Yang, Y., Zhang, L., Chen, F., Kang, M., Wu, S., Liu, J., 2014. Seasonal Variation of Acid Volatile Sulfide and Simultaneously Extracted Metals in Sediment Cores from the Pearl River Estuary. *Soil Sediment Contam.* 23, 480–496. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.838207>
- Zhang, L., Liao, Q., He, W., Shang, J., Fan, C., 2013. The effects of temperature on oxygen uptake and nutrient flux in sediment inhabited by molluscs. *J. Limnol.* 72, 13–20. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2013.e2>
- Zhou, H.Y., Peng, X.T., Pan, J.M., 2004. Distribution, source and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl River Estuary, China. *Cont. Shelf Res.* 24, 1857–1875. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2004.06.012>

## 9. ANEXOS

O projeto de mestrado incluiu ao todo 12 testemunhos coletados e analisados, cada qual com espessuras distintas. Para as discussões proferidas nesta dissertação, foram escolhidos 6 testemunhos até a profundidade de 40 cm. Nestes anexos constam tabelados os resultados dos parâmetros contemplados nesta dissertação para todos os testemunhos inteiros.

### 9.1 Granulometria

- Analisada apenas no período de água doce

<b>Z1 - Granulometria</b>				
<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	71,03	14,94	14,03	28,97
4-8	56,23	24,75	19,02	43,77
8-12	27,53	40,20	32,27	72,47
12-16	24,13	45,90	29,97	75,87
16-20	49,90	23,83	26,27	50,10
20-24	40,26	26,89	32,85	59,74
24-28	63,68	14,48	21,84	36,32
28-32	90,69	3,91	5,40	9,31
32-36	93,65	3,39	2,96	6,35
36-40	92,16	4,34	3,50	7,84
40-44	58,48	23,48	18,04	41,52
44-48	71,98	15,60	12,41	28,02
48-52	19,51	59,07	21,42	80,49
52-56	7,61	48,63	43,75	92,39
56-60	19,45	51,23	29,32	80,55
60-64	36,70	35,30	28,00	63,30
64-68	40,00	30,43	29,57	60,00
68-72	50,43	20,49	29,09	49,57
72-76	74,08	17,18	8,74	25,92
76-80	95,93	2,34	1,73	4,07

80-84	63,30	4,85	31,85	36,70
84-88	30,17	34,47	35,35	69,83
88-92	40,20	32,43	27,37	59,80
92-96	21,01	43,35	35,63	78,99
96-100	56,83	21,11	22,06	43,17
100-104	33,02	48,61	18,37	66,98

### **M1 - Granulometria**

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	85,38	8,16	6,47	14,63
4-8	84,34	7,15	8,50	15,65
8-12	88,40	2,93	8,67	11,60
12-16	89,28	3,11	7,61	10,72
16-20	78,15	7,10	14,76	21,86
20-24	86,46	4,51	9,02	13,53
24-28	77,54	7,86	14,59	22,45
28-32	74,50	7,09	18,42	25,51
32-36	85,28	5,26	9,47	14,73
36-40	88,65	3,53	7,82	11,35
40-44	84,44	7,14	8,41	15,55
44-48	88,91	3,29	7,81	11,10
48-52	88,07	4,44	7,50	11,94
52-56	87,23	5,59	7,18	12,77
56-60	81,23	3,74	15,03	18,77
60-64	96,72	0,92	2,35	3,27
64-68	85,20	0,30	14,50	14,80
68-72	97,58	1,97	0,45	2,42
72-76	97,24	0,58	2,18	2,76
76-80	94,19	0,31	5,50	5,81
80-84	98,03	0,92	1,05	1,97
84-88	95,84	2,17	1,99	4,16
88-92	91,81	1,49	6,71	8,19
92-96	84,22	5,04	10,74	15,78
96-100	99,22	0,59	0,18	0,78

### **Z2 - Granulometria**

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	84,99	5,08	9,93	15,01
4-8	86,22	5,60	8,19	13,78
8-12	87,58	5,04	7,37	12,42
12-16	85,17	5,83	9,00	14,83

16-20	85,77	6,47	7,76	14,23
20-24	84,99	5,54	9,47	15,01
24-28	79,10	6,25	14,66	20,90
28-32	68,43	7,37	24,20	31,57
32-36	63,20	12,93	23,87	36,80
36-40	63,33	15,75	20,92	36,67
40-44	45,63	19,37	35,00	54,37
44-48	53,22	14,13	32,65	46,78
48-52	54,94	12,74	32,32	45,06
52-56	66,72	9,50	23,78	33,28
56-60	72,47	7,52	20,00	27,53
60-64	72,01	7,25	20,74	27,99
64-68	60,09	11,22	28,69	39,91
68-72	56,74	9,40	33,86	43,26
72-76	42,25	16,01	41,73	57,75
76-80	65,83	12,38	21,79	34,17
80-82	64,08	10,43	25,49	35,92

### **M2 - Granulometria**

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	79,16	3,54	17,30	20,84
4-8	67,07	6,48	26,45	32,93
8-12	55,39	19,64	24,97	44,61
12-16	54,74	19,53	25,73	45,26
16-20	52,61	25,03	22,36	47,39
20-24	38,83	34,16	27,01	61,17
24-28	54,02	27,03	18,96	45,98
28-32	63,23	17,94	18,84	36,77
32-36	70,41	14,86	14,73	29,59
36-40	77,56	10,62	11,82	22,44
40-44	75,92	10,77	13,31	24,08
44-48	77,43	8,96	13,61	22,57
48-52	85,59	5,38	9,03	14,41
52-56	84,97	3,84	11,18	15,03
56-60	75,85	9,72	14,43	24,15
60-64	77,39	9,29	13,32	22,61
64-68	79,03	9,57	11,40	20,97
68-72	78,70	9,06	12,24	21,30

### **Z3 - Granulometria**

--	--	--	--	--



<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	92,40	2,99	4,61	7,60
4-8	86,73	4,76	8,51	13,27
8-12	90,10	4,04	5,86	9,90
12-16	89,17	4,54	6,30	10,83
16-20	84,92	6,51	8,58	15,08
20-24	80,25	8,27	11,48	19,75
24-28	76,83	10,11	13,06	23,17
28-32	67,08	13,58	19,34	32,92
32-36	60,74	17,10	22,16	39,26
36-40	47,38	22,75	29,87	52,62
40-44	38,18	29,31	32,51	61,82
44-48	41,61	25,89	32,50	58,39
48-52	29,75	35,55	34,70	70,25
52-56	58,49	21,54	19,97	41,51
56-60	49,43	22,64	27,94	50,57
60-64	49,23	24,16	26,60	50,77
64-68	34,76	29,93	35,31	65,24
68-72	19,30	37,52	43,18	80,70
72-76	0,19	0,41	99,39	99,81
76-80	34,95	33,58	31,46	65,05
80-84	68,85	4,72	26,43	31,15
84-88	42,71	27,47	29,82	57,29
88-92	57,87	17,46	24,67	42,13
92-96	64,78	17,51	17,71	35,22
96-98	50,22	22,40	27,38	49,78

### **M3 - Granulometria**

<b>Profundidade (cm)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Silte (%)</b>	<b>Argila (%)</b>	<b>Finos (%)</b>
0-4	12,84	31,08	56,08	87,16
4-8	57,01	14,88	28,12	42,99
8-12	59,45	18,13	22,43	40,55
12-16	85,68	2,65	11,68	14,32
16-20	88,31	2,32	9,37	11,69
20-24	86,56	3,25	10,19	13,44
24-28	78,61	6,52	14,87	21,39
28-32	91,65	0,41	7,94	8,35
32-36	94,70	1,17	4,13	5,30
36-40	96,55	1,17	2,27	3,45
40-44	94,89	2,59	2,53	5,11
44-48	93,47	1,61	4,92	6,53

48-52	93,49	2,38	4,13	6,51
52-56	91,07	2,61	6,32	8,93
56-60	91,46	4,24	4,31	8,54
60-64	93,83	2,21	3,97	6,17
64-68	94,77	1,52	3,71	5,23
68-72	94,17	1,52	4,31	5,83
72-76	93,64	1,56	4,80	6,36
76-80	92,18	3,63	4,19	7,82
80-84	94,35	2,91	2,74	5,65
84-88	93,95	1,58	4,47	6,05
88-92	94,73	1,71	3,56	5,27

## 9.2 C-org, Sulfato e Condutividade

- C-org foi analisado apenas para o período de água doce

### Testemunho Z1

Período de água doce				Período de água salgada		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	0,53	11,01	32,54	0-4	18,91	52,6
2-4	0,43	16,56	33,24	4-8	20,79	31,24
4-8	0,88	15,96	30,40	8-12	22,79	29,2
8-12	0,89		31,22	12-16	22,59	28
12-16	1,17	9,64	28,30	16-20	19,43	29,5
16-20	0,77	8,53	30,60	20-24	22,79	31,62
20-24	0,05		32,32	24-28		
24-28	0,07			28-32	17,04	34,16
28-32	0,30	6,48	49,00	32-36	15,31	38,9
32-36	0,45		50,20	36-40	17,93	37,82
36-40	0,34	3,10	53,20	40-44	13,69	44
40-44	0,96	2,95	54,40	44-48	10,25	43,6
44-48	0,48		55,00	48-52	10,73	46,4
48-52	0,60	2,20	56,40	52-56	10,80	46,8
52-56	0,19		56,40	56-60	11,69	48,8
56-60	0,46		57,00	60-64	6,24	48,4
60-64	0,30	1,48	57,40	64-68	7,63	50,4
64-68	0,05		58,80	68-72	4,05	52
68-72	0,08		64,20	72-76	5,84	53,2
72-76	0,14		59,00	76-80	6,16	51,6
76-80	1,12	0,05	59,60	80-84	6,48	51,2

80-84	1,20		57,60	84-88	3,64	52,8
84-88	0,60		59,20			
88-92	1,22		59,60			
92-96	1,42	0,25	59,80			
96-100	1,14		49,40			

## Testemunho M1

Período de água doce				Período de água salgada		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	1,93	2,65	23,36	0-4	25,09	45,2
2-4	0,68	2,81	14,68	4-8	42,07	38,88
4-8	0,73	2,56	14,43	8-12	24,81	32,4
8-12	0,99	1,51	12,48	12-16	0,00	
12-16	1,05	1,89	15,38	16-20	23,21	32,4
16-20	0,52	18,10	18,85	20-24	18,61	30,98
20-24	0,94	14,81	13,70	24-28	19,58	33,02
24-28	0,82	7,19	13,28	28-32	16,10	29,38
28-32	0,66	9,39	13,40	32-36	34,83	30,3
32-36	0,62	13,49	13,38	36-40	23,57	28,24
36-40	0,57	18,97	14,16	40-44	19,42	29,32
40-44	0,40	8,79	15,68	44-48	20,06	27,78
44-48	0,42	12,95	14,30	48-52	13,63	26,82
48-52	0,49	19,10	14,00	52-56	16,91	26,02
52-56	0,52	14,85	14,30	56-60	21,59	24,2
56-60	0,23	36,05	13,21	60-64	17,64	26,1
				64-66		8,18

## Testemunho Z2

Z2 - Período de água doce				Z2 - Período de água salgada		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	0,30	4,85	11,76	0-2		
2-4	0,41	4,58	9,54	2-4		
4-8	0,32	3,98	10,68	4-8		48,65
8-12	0,26	5,42	10,72	8-12		
12-16	0,26	4,51	12,32	12-16	29,59	38,46
16-20	0,31	4,96	13,46	16-20	19,16	36,46
20-24	0,28	4,78	13,98	20-24		35,40
24-28	0,35	3,30	10,58	24-28		34,16
28-32	0,39	3,72	16,82	28-32	16,11	30,74

32-36	0,43	4,35	16,98	32-36	17,30	43,60
36-40	0,61	5,44	18,34	36-40	11,41	34,40
40-44	0,88	4,31	19,00	40-44	11,12	32,36
44-48	1,06	4,43	19,88	44-48	19,34	32,08
48-52	1,12	4,21	21,08	48-52	20,39	22,40
52-56	0,73	3,65	21,24	52-56	14,04	29,40
56-60	0,70	3,17	20,86	56-60	10,54	29,60
60-64	0,63	3,12	22,36	60-64	9,71	30,58
64-68	0,89	2,47	23,30	64-68	19,31	33,04
68-72	0,97	2,68	23,16	68-72	7,85	32,34

## Testemunho M2

Período de água doce				Período de água doce		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	5,13	2,27	9,08	0-4	15,46	25,70
2-4	4,57	4,42	8,18	4-8	22,38	27,60
4-8	2,46	3,95	10,12	8-12	26,41	28,96
8-12	1,39	5,03	10,54	12-16	21,48	28,14
12-16	0,83	4,70	10,94	16-20	11,51	26,18
16-20	0,72	4,98	12,78	20-24	9,84	25,64
20-24	0,78	5,08	13,44	24-28	8,94	28,08
24-28	0,65	5,57	15,34	28-32	10,55	25,70
28-32	0,50	7,16	14,84	32-36	8,89	26,62
32-36	0,54	5,71	15,84	36-40	8,57	26,02
36-40	0,33	7,16	15,58	40-44	11,41	25,40
40-44	0,35	5,71	16,00	44-48	7,27	26,12
44-48	0,33	5,61	18,60	48-52	6,56	23,40
48-52	0,26	5,92	20,12	52-56		29,14
52-56	0,27	6,91	20,60	56-60	9,09	30,14
56-60	0,24	7,09	20,36	60-64	10,24	31,56
60-64	0,24	7,32	21,74	64-68	10,98	33,72
64-68	0,23	11,78	22,34			
68-70	0,23	13,44	21,52			

## Testemunho Z3

Período de água doce				Período de água salgada		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	0,23	1,41	3,184	0-4		25,4
2-4	0,33	0,40	2,704	4-8		
4-6	0,30	1,28	3,282	8-12		1,44
6-8	0,25	1,51	3,154	12-16		3,99

8-12	0,20	2,39	3,348	16-20		16,06
12-16	0,20	4,34	6,24	20-24		14,48
16-20	0,27	2,62	2,836	24-28		15,34
20-24	0,28	4,40	9,14	28-32		10,32
24-28	0,34	5,28	8,34	32-36		11,9
28-32	0,52	5,97	11,96	36-40		13,64
32-36	0,80	6,78	12,58	40-44		13,38
36-40	0,87	6,43	13,54	44-48		16,14
40-44	1,01	6,65	14,08	48-52		17,12
44-48	0,66	6,96	14,72	52-56		19,02
48-52	0,86	6,52	15,8	56-60		19,32
52-56	0,59	6,57	16,5	60-64		18,92
56-60	0,32	9,21	17,44	64-68		21,6
60-64	0,82	8,07	17,74	68-72		20,1
64-68	0,84	9,03	18,86			
68-72	1,28	7,86	19,72			
72-76	1,49	7,79	20,08			
76-80	0,85	9,66	19,36			
80-84	0,37	8,47	20,42			
84-88	0,82	25,47	20,98			
88-92	0,62	22,56	20,52			
92-96	0,55	27,82	21,5			
96-98	0,87	24,36	21,28			

\*Em decorrência de problemas analíticos, não há dados de sulfato para o período de água salgada neste testemunho

### Testemunho M3

Período de água doce				Período de água salgada		
Profundidade (cm)	C-org (%)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
0-2	12,95	1,19	6,70	0-4	23,19	15,70
2-4	11,76	1,44	3,14	4-8	29,13	15,04
4-8	9,32	0,41	3,99	8-12	18,01	13,78
8-12	5,96	0,63	6,78	12-16	17,69	13,70
12-16	4,20	1,56	8,28	16-20	9,45	11,48
16-20	3,37	1,28	7,40	20-24	10,34	12,24
20-24	3,25	0,62	6,54	24-28		
24-28	1,83	3,26	6,82	28-32		
28-32	1,51	3,91	6,96	32-36		
32-36	0,54	27,89	8,08	36-40		
36-40	0,25	48,87	8,62	40-44		
40-44	0,24	35,99	7,16	44-48		
44-48	0,26		5,22	48-52	10,24	
48-52	0,30		5,77	52-56		
52-56	0,28	3,64	2,13	56-60		
56-60	0,25	3,06	2,21	60-64	10,11	

60-64	0,23	3,60	1,87	64-68		
64-68	0,26	2,65	1,34	68-72		
68-72	0,24		1,27	72-76	5,44	
72-76	0,33	1,76	0,86	76-80		
76-80	0,22	1,75	1,01			
80-84	0,18	2,36	1,27			
84-88	0,11		2,99			
88-92	0,17		2,84			

### 9.3 Potencial Redox e Sulfetos

#### Testemunho Z1

Período de água doce						Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
-25	5,97	93,71	651,32	745,23	0-2	-101	9,03	66,08	903,43	969,81
-26	35,47	69,67			2-4	-107	4,62	8,67		
-41	65,92	66,24	865,23	933,72	4-6	-86	4,15	19,99	630,67	650,80
-36	32,41	63,86	1340,46	1405,43	6-8	-81	6,18	48,83	1357,01	1406,05
-54	48,46	135,08			8-10	-101	6,21	145,87		
-66	42,47				10-12	-113	23,84			
-73	72,04	144,52			12-14	-130	19,57	111,59		
-60	61,51	171,75	3267,92	3441,76	14-16	-129	22,31	74,43	2335,31	2410,50
-98	41,84	65,12			16-18	-121	14,88			
-80	35,60				18-20	-117	14,66			
-95	25,62	222,82	1916,57	2140,26	20-22	-183	5,51	46,01	1465,88	1512,08
-150	23,92	208,18			22-24	-75	22,66			
-132	55,58	109,20			24-26	11	11,41			
-82	106,51				26-28	-132	14,05	29,79		
-57	189,10	81,65			28-30	-192	27,71			
-155	153,43	19,57	794,07	818,87	30-32	-134	26,52			
-126	132,07				32-34	-105	11,29	18,07	3921,87	3940,84
-139	85,24	61,30			34-36	-127	6,65			
-169	64,34		989,15	1052,65	36-38	-96	7,79			
-188	36,34	50,53			38-40	-134	8,86	17,58	1167,71	1185,55
-187	80,79	177,40			40-42	8	4,74	16,55		
-167	62,37	174,56	2327,37	2504,06	42-44	-107	9,68			
-158	50,02	141,27			44-46	-112	5,91	24,52	2659,62	2684,46
-128	25,48	104,61			46-48	-146	4,07			
-126	23,78	311,28			48-50	-132	6,22	23,57		
-171	54,77	343,01	5129,50	5474,38	50-52	-5	8,30	19,24	762,98	782,51

-147	43,42				<b>52-54</b>	-74	7,78			
-132	37,43				<b>54-56</b>	-128	4,95			
-135	40,78	266,37	3931,71	4199,47	<b>56-58</b>	-139	8,90			
-137	54,79				<b>58-60</b>	-146	8,01	47,86	3388,25	3436,41
-158	32,89	159,66			<b>60-62</b>	-133	11,78			
-180	34,58	219,40	2590,05	2810,62	<b>62-64</b>	-149	12,39	36,70	2160,65	2197,77
-165	49,98				<b>64-66</b>	-119	32,32			
-186	43,22				<b>66-68</b>	-174	17,05			
-180	20,23	251,77			<b>68-70</b>	-152	16,45	60,72	2047,13	2108,41
-225	17,54				<b>70-72</b>	-163	12,58			
-239	76,21	99,21			<b>72-74</b>	-134	23,81	54,30		
-233	89,81				<b>74-76</b>	-138	35,10	32,38	2799,28	2832,56
-18	60,76	41,00	2468,47	2511,54	<b>76-78</b>	-145	26,75			
-191	30,82	32,88			<b>78-80</b>	-158	10,24			
-181	14,87				<b>80-82</b>	-133	10,57	27,80	4468,78	4497,07
-189	18,52	197,38			<b>82-84</b>	-182	14,25			
-133	16,72				<b>84-86</b>	-158	5,28			
-177	39,79				<b>86-88</b>	-192	0,00	32,54	4075,16	4107,69
-173	15,95	264,67			<b>88-90</b>					
-161	16,86	440,24			<b>90-92</b>					
-144	35,16	524,69			<b>92-94</b>					
-147	20,75	381,60	673,16	1055,47	<b>94-96</b>					
-147	22,04				<b>96-98</b>					
-175	26,90	176,11			<b>98-100</b>					

## Testemunho M1

Período de água doce						Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
52	4,59	3,90	389,77	393,83	0-2	101	5,93	17,43	172,07	189,70
180	7,39	4,80			2-4	97	5,68	12,40		
168	11,69	9,47	246,76	256,63	4-6	9	4,08	5,84	53,21	59,18
211	12,85	52,18	19,86	72,48	6-8	10	12,13	5,84	68,44	74,69
98	7,33	14,01			8-10	7	5,75	4,04		
167	7,51				10-12	30	13,54			
110	4,65				12-14	42	21,11			
65	6,24	4,16	65,02	69,38	14-16	12	12,70	8,61	168,76	177,81
138	14,67				16-18	-28	19,00			
42	13,71				18-20	28	23,80	12,15		
-18	11,18	3,90	436,42	440,70	20-22	-43	3,48	21,54	670,37	692,04
45	15,52				22-24	31	21,26			
27	10,44	4,69			24-26	-15	18,70			
-21	10,00	35,80	503,75	539,89	26-28	-15	21,30	11,16	1911,30	1923,18

21	11,48	8,48			28-30	16	12,12			
23	6,45				30-32	24	30,72			
75	15,49	4,15	998,86	1003,54	32-34	-8	24,81	6,33	3721,89	3729,07
37	26,48				34-36	39	23,00			
32	18,98				36-38	-42	27,14			
-1	21,12	4,66	1913,94	1919,32	38-40	-196	31,67	5,56	3224,30	3230,93
25	21,52				40-42	-181	44,99			
28	31,29				42-44	-261	42,57			
-12	18,45	14,54	2527,77	2542,94	44-46	-275	34,08	4,40	2868,92	2874,48
-61	27,47				46-48	-299	42,48			
82	28,84				48-50	-313	51,19			
62	26,78	8,33	4952,01	4961,26	50-52	-319	38,19	5,02	5299,65	5305,97
126	26,63				52-54	-311	53,10			
58	28,74				54-56	-285	28,12			
124	33,98	14,26	4396,83	4412,25	56-58	-241	50,47	5,09	4307,18	4313,99
22	13,85				58-60	-229	51,36			
					60-62	-135	38,23			
					62-64	78	38,00	4,73	3502,54	3508,45
					64-66	101	34,41			
					66-68	82	26,94			
					68-70	76	34,57	3,63		
					70-72	79	9,24			
					72-74	76	8,67	4,66	1267,97	1272,93

## Testemunho Z2

Período de água doce						Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
-51	10,61	16,49	249,47	266,32	0-2	-21	13,16	3,07	47,04	50,57
-53	56,46	299,65	264,52	566,10	2-4	-21	3,73	8,64	145,05	153,82
-49	14,96	187,10	95,90	283,50	4-6	-22	10,84	9,88	12,46	22,71
-76	13,36	51,19			6-8	-64	16,47	20,66		
-70	13,11	12,74	138,63	151,82	8-10	-106	22,91	14,20	110,93	125,92
-68	9,98				10-12	-127	42,51			
-65	12,51				12-14	-32	61,92			
-55	26,27	15,09	475,95	491,94	14-16	-10	69,38	20,25	635,98	658,60
-45	21,22				16-18	-154	82,79			
-80	19,50				18-20	-191	65,89			
-129	22,91	3,60	1183,53	1187,91	20-22	-194	76,47	9,51	1148,55	1160,67
-99	23,14				22-24	-170	68,98			
-133	90,11				24-26	-97	75,01	15,06		
-179	111,81	5,75	2924,33	2933,89	26-28	-143	68,45	24,90	1085,47	1112,71
-203	98,85				28-30	-40	74,82	6,16		



-212	152,20				30-32	60	75,65			
-237	247,09	9,01			32-34	-74	61,33	4,24		
-294	284,90				34-36	-202	112,17			
-295	293,03				36-38	-260	119,63			
-301	387,87	22,08	4554,79	4590,09	38-40	-280	187,81	1,61	3290,38	3298,39
-297	522,92				40-42	-300	231,06			
-331	682,70				42-44	-322	259,30			
-324	544,54	7,32			44-46	-333	291,92	0,00		
-304	475,11				46-48	-337	476,30	0,00		
-317	651,76	23,38			48-50	-337	256,18	7,65		
-371	755,51	42,08	5406,20	5474,03	50-52	-353	256,88	2,74	4088,83	4100,33
-330	625,72	14,68			52-54	-367	355,94			
-337	640,43				54-56	-365	455,45			
-354	600,77	10,22			56-58	-355	492,26	0,00		
-370	584,53				58-60	-355	542,25			
-378	686,48				60-62	-363	489,72			
-359	705,26	11,08	4342,57	4377,69	62-64	-358	491,04	0,00	4036,11	4052,85
-370	1088,77				64-66	-357	485,68			
-338	876,94				66-68	-360	754,39			
-337	983,37	0,25	4860,19	4893,96	68-70	-362	616,81	0,00	4844,76	4865,78
-388	1443,93				70-72	-359	534,10			
-366	1406,26				72-74	-355	420,28			
-374	1049,66	4,39			74-76	-339	408,17	0,00	2404,64	2418,55
-376	1020,88				76-78					
-380	1041,58				78-80					
-344	385,86	13,38	3601,14	3627,66	80-82					

## Testemunho M2

Período de água doce					Profundidade (cm)	Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )		Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
-252	34,78	145,18	642,50	788,86	0-2	52	6,01	12,24	712,36	724,80
-250	34,53	112,73	616,24	730,15	2-4	-200	6,20	17,99		
-218	35,18	95,14	534,35	630,69	4-6	60	9,87	14,34	961,34	976,02
-212	7,56	38,20	3776,03	3814,49	6-8	55	5,85	26,14	1126,06	1152,40
-143	10,21		3858,53	3899,85	8-10	82	6,48	34,26	699,60	734,08
-146	6,84				10-12	-14	16,77			
-82	4,87	40,96	1497,03	1547,08	12-14	-75	10,97	12,53	588,95	601,86
-131	12,37				14-16	-41	6,97			
-78	13,79				16-18	-102	9,81			
-69	15,61	49,89	1220,04	1274,91	18-20	-38	5,75	45,72	680,36	726,27
-70	13,45				20-22	-122	11,51			
-79	6,68				22-24	-181	14,23			

-98	7,06	54,34	3621,64	3695,12	24-26	-163	18,09	175,49	668,17	844,27
-86	13,04				26-28	-139	14,69			
-71	10,53	73,24			28-30	-130	12,45	193,02		
-74	13,35	93,55	2947,05	3041,05	30-32	-173	13,45	206,16	579,01	785,62
-75	8,83	46,41			32-34	-105	4,46			
-72	7,12				34-36	-96	7,15			
-79	12,74	51,30	774,33	826,06	36-38	-68	9,01	155,91	421,47	577,69
-75	13,44				38-40	-80	9,04	84,58		
-65	27,64				40-42	-106	10,66			
-72	23,74	61,11	733,70	795,62	42-44	-105	9,83	64,70	480,48	545,51
-55	38,91				44-46	-105	9,40			
-52	39,58				46-48	-77	11,44			
-48	27,42	47,50	708,86	757,30	48-50	-79	7,22	115,46	520,34	636,05
-70	28,43				50-52	-99	10,72			
-48	34,06				52-54	-75	7,59			
-36	39,81	28,65	822,88	852,89	54-56	-112	7,61	206,72	322,33	529,41
-15	16,16				56-58	-106	9,14	91,26	241,67	333,19
-38	17,82				58-60	-100	5,27			
-51	18,58	37,49			60-62	-104	7,24	56,50		
-65	33,65	52,26	828,18	881,59	62-64	-105	8,13			
					64-66	-95	12,21			
					66-68	-97	12,14	27,10	322,26	349,77

## Testemunho Z3

Período de água doce						Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
-118	15,53	28,06	80,49	109,08	0-2	-160	38,26	32,86	255,25	289,41
-88	8,21	36,07	84,90	121,25	2-4	-80	30,38	30,61	194,38	226,03
-90	14,17	46,23	127,82	174,53	4-6	-148	25,57	33,93	204,95	239,76
-104	10,33	109,51	286,10	395,96	6-8	-180	17,38	90,31	105,57	196,47
-124	4,27	90,17	63,31	153,62	8-10	-118	20,02	61,70		
-90	3,06	34,70			10-12	-162	13,08			
-154	5,53	28,58			12-14	-156	16,06			
-111	8,45	25,43	369,55	395,27	14-16	-164	24,70	51,61	159,42	211,87
-108	10,27				16-18	-161	54,01			
-113	11,96				18-20	-165	18,02			
-91	11,42	33,01	1622,84	1656,24	20-22	-147	17,44	38,41	218,08	257,08
-65	12,03				22-24	-185	48,40	72,98		
-68	18,94				24-26	-190	31,46	279,45		
-155	26,62	32,96	3438,12	3471,99	26-28	-227	45,43	492,96	672,40	1166,91
-170	52,10				28-30	-157	69,27	201,55		
-292	58,04				30-32	-154	21,37			

-230	66,82	32,83			32-34	-123	28,49	82,35	782,11	865,43
-209	71,49				34-36	-135	26,87			
-155	98,92	17,95			36-38	-71	24,58			
-346	103,13	15,86	6725,79	6745,16	38-40	-115	19,52	74,79	429,07	504,53
-293	124,73				40-42	-138	21,60			
-346	165,79	24,18			42-44	-114	17,38	22,80	597,68	621,07
-361	199,77	36,50			44-46	-107	19,30	9,53	2053,33	2063,52
-351	149,90				46-48	-106	17,35		4194,85	4204,97
-351	256,62				48-50	-94	21,43			
-365	282,30	28,29	6381,47	6419,38	50-52	-162	23,53	12,76	7053,93	7067,49
-329	288,29				52-54	-115	43,09			
-334	309,59				54-56	-238	41,66			
-282	314,64	22,64			56-58	-232	31,82	9,97		
-343	327,80				58-60	-214	52,14			
-334	336,17				60-62	-332	126,75			
-334	322,89	28,76	5629,27	5669,04	62-64	-331	198,49	7,25	6617,53	6631,54
-367	433,59				64-66	-301	228,07			
-350	472,93				66-68	-309	240,34			
-373	454,44	11,31			68-70	-321	290,04	3,06	5809,65	5822,59
-357	498,86				70-72					
-297	583,30				72-74					
-325	743,94	24,75	10010,83	10060,93	74-76					
-339	710,07				76-78					
-353	862,64				78-80					
-373	541,37	2,85	2659,60	2680,90	80-82					
-384	549,97				82-84					
-375	686,25				84-86					
-378	619,52	11,30	5490,37	5522,79	86-88					
-351	773,42				88-90					
-345	727,21				90-92					
-364	730,77	0,00	3913,90	3938,81	92-94					
-368	594,73	18,17			94-96					
-366	211,34	29,22	4015,30	4051,72	96-98					

### Testemunho M3

Período de água doce						Período de água salgada				
Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )	Profundidade (cm)	Eh (mV)	S <sup>2-</sup> - Livres (μmol L <sup>-1</sup> )	AVS (mg kg <sup>-1</sup> )	CRS (mg kg <sup>-1</sup> )	TRIS (mg kg <sup>-1</sup> )
-60	53,74	581,73	6438,02	7021,59	0-2	-2	0,00	125,96	1234,35	1360,31
-72	81,06	869,19	7312,65	8184,60	2-4	-90	0,00	118,41	2144,81	2263,22
-134	78,63	380,52	6277,07	6660,27	4-6	-57	17,00	118,23	1883,30	2002,11
-153	70,16	62,50	5354,90	5419,80	6-8	-180	18,82	214,93	4515,28	4730,85
-131	175,92	92,65			8-10	-137	32,35	148,90		
-230	408,38				10-12	-157	63,10	56,54		

-264	330,02				12-14	-203	66,31	22,88		
-298	330,58	24,00	5185,90	5221,17	14-16	-290	120,85	10,93	3326,25	3341,31
-277	314,01				16-18	-289	286,52			
-286	128,61				18-20	-308	193,87			
-281	96,08	24,63			20-22	-274	117,86	7,11	664,07	675,20
-293	214,77				22-24	-242	88,92			
-297	170,58	15,93			24-26	-222	70,13			
-256	235,74	42,12	4368,02	4418,17	26-28	-226	54,91	4,49	554,80	561,16
-132	236,04				28-30	-131	116,42			
-130	321,16				30-32	-100	97,19			
-146	126,20	18,62	2393,92	2416,85	32-34	-90	100,98	2,72	2111,29	2117,46
-133	85,32				34-36	-111	104,27			
-40	81,02				36-38	-88	67,44			
-27	62,57	17,33	2038,37	2057,83	38-40	-80	68,64	7,65	1720,06	1730,04
-25	74,41				40-42	-67	62,32			
-90	63,45				42-44	-94	69,65			
-90	44,67	26,95	2383,87	2412,34	44-46	-53	64,52	4,35		
-90	57,86				46-48	-180	67,93			
-70	60,90				48-50	-173	72,80			
-75	57,14	17,59	2899,10	2918,82	50-52	-170	68,18	7,29	2661,67	2672,39
-54	62,61				52-54	-106	100,54			
-65	50,92				54-56	-212	86,16			
-103	47,99	30,02			56-58	-196	69,97	6,91		
-163	48,76				58-60	-293	76,83			
-206	66,36				60-62	-206	69,12			
-209	69,59	14,27	2188,43	2205,07	62-64	-117	67,74	7,60	1829,11	1839,02
-90	70,97				64-66	-60	62,41			
-172	63,96				66-68	-58	63,74			
-60	50,67	15,78			68-70	-80	53,10	10,73		
-155	56,42				70-72	-16	38,86			
45	46,85				72-74	-36	36,13			
25	52,90	14,26	2035,27	2051,34	74-76	-61	33,93	11,63		
58	40,34				76-78	-60	32,50			
-117	40,85				78-80	30	26,35	8,24	1434,96	1444,10
30	28,56	17,69			80-82					
-83	43,02				82-84					
-25	34,95				84-86					
-124	34,41	24,56			86-88					
-40	32,84				88-90					
-116	27,17	23,50	873,00	897,43	90-92					