

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS-GEOQUÍMICA

IGOR MARTINS VENANCIO PADILHA DE OLIVEIRA

**DINÂMICA DAS MASSAS D'ÁGUA NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO
FRIO E OS PRINCIPAIS PROCESSOS QUE MODULAM SUAS ASSINATURAS
ISOTÓPICAS**

NITERÓI

2014

IGOR MARTINS VENANCIO PADILHA DE OLIVEIRA

**DINÂMICA DAS MASSAS D'ÁGUA NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO
FRIO E OS PRINCIPAIS PROCESSOS QUE MODULAM SUAS ASSINATURAS
ISOTÓPICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Geoquímica Ambiental da Universidade
Federal Fluminense como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestre em Geociências.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Ana Luiza Spadano Albuquerque

Co-orientador:

Dr. Andre Luiz Belem

NITERÓI

2014

O48 Oliveira, Igor Martins Venancio Padilha de.

Dinâmica das massas d'água no sistema de ressurgência de Cabo Frio e os principais processos que modulam suas assinaturas isotópicas / Igor Martins Venancio Padilha de Oliveira. – Niterói : [s.n.], 2014.

85 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2014. Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Luíza Spadano Albuquerque. Co-orientador: Prof^o Dr^o André Luiz Belem.

1. Isótopo. 2. Isótopo estável. 3. Ressurgência. 4. Cabo Frio (RJ). 5. Produção intelectual. I. Título.

CDD 551.4601

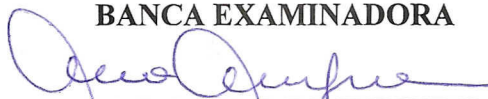
IGOR MARTINS VENÂNCIO PADILHA DE OLIVEIRA

**A DINÂMICA DAS MASSAS D'ÁGUA NO SISTEMA DE
RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO E OS PROCESSOS QUE
MODULAM SUAS ASSINATURAS ISOTÓPICAS**

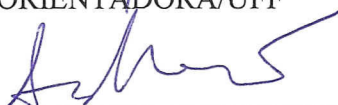
Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a obtenção do **Grau
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica
Ambiental**.

Aprovada em março de 2014.

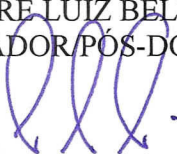
BANCA EXAMINADORA



PROFa. DRa. ANA LUIZA SPADANO ALBUQUERQUE
ORIENTADORA/UFF



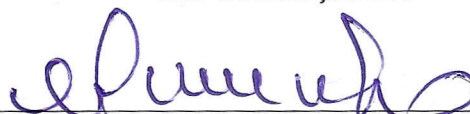
DR. ANDRÉ LUIZ BELÉM
CO-ORIENTADOR/PÓS-DOC/UFF



PROF. DR. CRISTIANO MAZUR CHIESSI
USP



PROF. DR. ABDELETTAH BIEDDINE
IRD-FRANÇA/UFF



PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO
UFF

NITERÓI
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Giselle e Homero (Henrique e Vânia também) que sempre me apoiaram e que são pessoas maravilhosas.

Agradeço aos meus avós por todo o carinho especial que sempre tiveram comigo.

Agradeço a todos os meus irmãos Tomás, Isadora, Vitória, Isabela e Isis, com quem me divirto muito.

Agradeço a minha namorada Raquel por me aturar durante tanto tempo e conviver com minhas manias. Amo você.

Agradeço a todos os meus amigos que tornam os dias menos estressantes, com uma cerveja no final do dia.

Agradeço aos meus orientadores André e Ana por todos os conselhos, aprendizados e oportunidades que me fizeram chegar onde estou.

Agradeço aos funcionários e professores do Departamento de Geoquímica da UFF.

*“Quando ouvi o astrônomo erudito,
Quando as provas, os números foram enfileirados diante de mim,
Quando me foram mostrados os mapas e diagramas a somar, dividir e medir,
Quando, sentado, ouvia o astrônomo muito aplaudido, na sala de conferências,
Senti-me logo inexplicavelmente cansado e enfermo,
Até que me levantei e saí, parecendo sem rumo
No ar úmido e místico da noite, e repetidas vezes
Olhei em perfeito silêncio para as estrelas.”*

(Walt Whitman)

RESUMO

Com o objetivo de analisar a influência dos processos internos da plataforma continental sudeste do Brasil na composição isotópica das massas de água, apresentamos dados de isótopos estáveis ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e δD) e concentração de fosfato de um total de 32 estações. Os resultados foram comparados com observações no oceano aberto, a fim de identificar os principais desvios isotópicos. Como resultado, observou-se um elevado grau de mistura das principais massas de água: Água Subtropical de Plataforma (ASP), Água Central do Atlântico Sul (ACAS) e Água Tropical (AT), na maioria das amostras recolhidas. Este resultado foi relacionado aos processos de ressurgência, descarga de águas continentais e a mistura advectiva, que promovem a mistura entre as massas d'água da região. Posteriormente, a metodologia do triângulo de mistura revelou a contribuição das massas d'água em cada amostra. Dessa forma foi possível caracterizar isotopicamente as massas d'água: ASP ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 2,31 \pm 0,41$; $\delta^{18}\text{O} = 0,22 \pm 0,06$); ACAS ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 1,30 \pm 0,22$; $\delta^{18}\text{O} = 0,46 \pm 0,10$); AT ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 1,74 \pm 0,24$; $\delta^{18}\text{O} = 0,88 \pm 0,11$). A associação dos isótopos estáveis com os parâmetros físicos e com a concentração de fosfato permitiu acessar a influência dos processos físico-biogeoquímicos sobre a distribuição isotópica na coluna d'água. Os resultados da correlação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade mostraram a influência de processos costeiros na distribuição dos isótopos estáveis e sua distinção em comparação com o oceano aberto. A correlação observada entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ -fosfato mostrou a predominância do fracionamento biológico como fator modulador dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na plataforma. Além disso, foi possível testar as implicações paleoceanográficas relacionadas aos dados obtidos. Diferenças nas estimativas de paleosalinidade, paleotemperatura e paleoprodutividade mostraram ser resultantes da escolha de valores diferentes de $\delta^{18}\text{O}$ da água (ASP, ACAS ou AT), ou na escolha da relação atual entre parâmetros, como $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ -fosfato por exemplo.

Palavras-chave: Isótopos estáveis. Ressurgência. Cabo Frio.

ABSTRACT

In order to analyze the influence of the internal processes of the southeastern continental shelf of Brazil in the isotopic composition of water masses, we present stable isotope data ($\delta^{18}\text{O}$, δD and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and phosphate concentration of a total of 32 stations. The results were compared with observations in the open ocean in order to identify the main isotopic shifts. As a result, there was a high degree of mixing of the major bodies of water: Subtropical Shelf Water (SSW), South Atlantic Central Water (SACW) and Tropical Water (TW), in most of the samples. This result was related to the processes of upwelling, continental water discharge and advective mixing, which promote mixing between water masses of the region. Subsequently, the methodology of the triangle mixture indicated the contribution of water masses in each sample. Thus, it was possible to characterize the water masses: SSW ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 2.31 \pm 0.41$, $\delta^{18}\text{O} = 0.22 \pm 0.06$), SACW ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 1.30 \pm 0.22$, $\delta^{18}\text{O} = 0.46 \pm 0.10$), TW ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 1.74 \pm 0.24$, $\delta^{18}\text{O} = 0.88 \pm 0.11$). The combination of stable isotope data with the physical parameters and the concentration of phosphate allowed to access the influence of physical and biogeochemical processes on the isotopic distribution in the water column. The results of the correlation $\delta^{18}\text{O}$ -salinity showed the influence of coastal processes in the distribution of stable isotopes and their distinctiveness compared to the open ocean. The correlation observed between $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -phosphate showed the predominance of biological fractionation factor as a modulator of values $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the shelf. Furthermore, it was possible to test the paleoceanographic implications related to data. Differences in paleosalinity, paleotemperature and paleoproductivity estimates shown to be derived from the choice of different values of $\delta^{18}\text{O}$ water (SSW, SACW, TW), or the choice of the relation between the current parameters, such as for example $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -phosphate.

Keywords: Stable isotopes. Upwelling. Cabo Frio.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Ilustração de um triângulo de mistura teórico. Os valores de temperatura estão no eixo y e os de salinidade no eixo x..... | 18 |
| Figura 2- Ciclo hidrológico com os principais processos que fracionam e afetam a distribuição dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio..... | 21 |
| Figura 3- Relações $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade determinadas para algumas regiões do oceano e para certas massas d'água, Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) e Água Antártica de Fundo (AAF). | 22 |
| Figura 4- Perfil de $\delta^{18}\text{O}$ do Oceano Atlântico (unidades em per mil vs. SMOW)..... | 23 |
| Figura 5- Perfis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato (PO_4) da estação GEOSECS 346 (28°N , 121°O) no Oceano Pacífico..... | 25 |
| Figura 6- $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e conteúdo de fosfato de águas profundas dos oceanos Pacífico e Índico.. | 26 |
| Figura 7- Circulação oceânica atual (acima) e pretérita (abaixo) no oeste do Oceano Atlântico baseada no $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (acima) e no $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos (abaixo). | 28 |
| Figura 8- Área de estudo com representações da oceanografia local. O polígono de contorno branco representa o banco lamoso e os pontos amarelos representam os testemunhos longos retirados pelo Projeto Ressurgência. | 29 |
| Figura 9- Perfis de temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e nutrientes no verão DJF (esquerda) e inverno JJA (direita) para a região do SRCF. Os dados foram extraídos do NODC (National Oceanographic Data Center)..... | 33 |
| Figura 10- Mapa das estações de coleta e diagrama T-S das amostras obtidas. Os pontos em cinza no diagrama T-S representam os dados físicos para a região extraídos do NODC (National Oceanographic Data Center). Os espaços estabelecidos para as massas d'água foram definidos com base nos trabalhos de Castro; Miranda (1998) e Silveira et al. (2000)..... | 35 |
| Figura 11- Diagramas T-S da região de estudo durante o inverno e o verão: (acima) inverno e (abaixo) verão. Os dados foram retirados do banco de dados oceanográficos do NODC. | 39 |
| Figura 12- Distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{18}\text{O}$ interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$. 41 | 41 |
| Figura 13- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de $\delta^{18}\text{O}$. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores | |

representa os valores de $\delta^{18}\text{O}$ interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$42

Figura 14- Distribuição dos valores de δD na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de δD interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de δD43

Figura 15- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de δD . Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de δD interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de δD43

Figura 16- Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$44

Figura 17- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$45

Figura 18- Distribuição dos valores de fósforo na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de fósforo interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de fósforo.46

Figura 19- Caracterização isotópica das massas d'água no SRCF. Os símbolos representam as médias e seus respectivos desvios. Os dados brutos estão representados pelos losangos cinza (este estudo) e branco (Pierre et al, 1991). As médias e os desvios foram calculados apenas com amostras que apresentaram mais de 60% de contribuição de uma massa d'água específica...49

Figura 20- Modelo 3-end-member isotópico para as massas d'água do SRCF. Os dados brutos estão representados pelos losangos cinza (este estudo) e branco (Pierre et al., 1991)...52

| | |
|--|----|
| Figura 21- Dados de $\delta^{18}\text{O}_a$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dos últimos 9.000 anos, reconstruídos a partir dos dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de <i>G. ruber</i> do testemunho CF10-01B (Lessa, 2013). Os valores de $\delta^{18}\text{O}_a$ foram reconstruídos a partir da equação de Shackleton (1974), utilizando os dados de Mg/Ca de <i>G. ruber</i> do testemunho CF10-01B para estimar a paleotemperatura..... | 54 |
| Figura 22- Comparação entre a relação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade encontrada neste estudo com os resultados obtidos por Pierre et al. (1991). | 55 |
| Figura 23 – Variação da relação entre o δD - $\delta^{18}\text{O}$ de acordo com a profundidade. Os dados foram divididos a partir da profundidade limite de 45 metros. | 56 |
| Figura 24- Relação entre o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e a concentração de fosfato no SRCF. O fracionamento biológico é representado pela linha de Redfield..... | 59 |
| Figura 25- Modelo conceitual mostrando a dinâmica das massas d'água no SRCF e os principais processos que modulam as assinaturas isotópicas. | 60 |
| Figura 26- Reconstrução de salinidade para os últimos 9.000 anos na plataforma continental. As estimativas foram geradas a partir dos dados de Lessa (2013) e das relações entre $\delta^{18}\text{O}_a$ e salinidade encontradas neste estudo e em Pierre et al. (1991). As barras em cinza representam o erro na salinidade baseado no desvio padrão das amostras de $\delta^{18}\text{O}_a$ | 62 |
| Figura 27- Reconstrução da paleotemperatura de fundo da plataforma continental nos últimos 180 anos. As diferentes curvas representam os valores distintos de $\delta^{18}\text{O}_a$ escolhidos para a equação de Shackleton (1974). Os dados de $\delta^{18}\text{O}_c$ foram extraídos de Faria (2014) | 65 |
| Figura 28- Reconstrução das concentrações de fosfato entre os anos de 1820 e 2000 para a plataforma continental. As estimativas foram geradas a partir dos dados de Faria (2014) e da relação encontrada entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato por este estudo. | 67 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Matriz de correlação do teste de Spearman. Os valores marcados em vermelho são significativos ($p < 0,01$). O número de dados (n) utilizados variou de 38 a 63..... | 47 |
| Tabela 2- Tabela com os valores observados e adotados dos end-members. Os coeficientes termohalinos para as diferentes condições estão descritos na tabela..... | 53 |
| Tabela 3- Variação da correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e o δD de acordo com a profundidade. Os limites escolhidos estão na primeira coluna e a direita estão os valores de r para profundidades menores ou maiores que o limite..... | 55 |
| Tabela 4- Tabela mostrando estimativas de temperatura para diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água, utilizando a equação de Shackleton (1974)..... | 64 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 6 |
| ABSTRACT | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABELAS | 11 |
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 HIPÓTESE E OBJETIVOS | 16 |
| 2.1 HIPÓTESE | 16 |
| 2.2 OBJETIVO GERAL | 16 |
| 2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 16 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 17 |
| 3.1 OCEANOGRAFIA FÍSICA | 17 |
| 3.2 GEOQUÍMICA MARINHA DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS | 19 |
| 3.2.1 A Notação Delta (δ) | 19 |
| 3.2.2 Isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio na água do mar ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) | 20 |
| 3.2.3 Isótopos estáveis do carbono inorgânico dissolvido na água do mar ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CD}}$) | 24 |
| 4 ÁREA DE ESTUDO | 29 |
| 5 MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 5.1 METODOLOGIA DE COLETA | 35 |
| 5.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS | 36 |
| 5.3 PROCEDIMENTO MATEMÁTICO | 38 |
| 6 RESULTADOS | 39 |
| 6.1 CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS MASSAS D'ÁGUA | 39 |
| 6.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS E NUTRIENTES | 40 |
| 6.2.1 Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) | 40 |
| 6.2.2 Hidrogênio (δD) | 42 |

| | |
|---|-----------|
| 6.2.3 Carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$)..... | 44 |
| 6.2.4 Fosfato | 45 |
| 6.3 CORRELAÇÃO ESTATÍSTICA..... | 46 |
| 7 DISCUSSÃO | 48 |
| 7.1 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS MASSAS D'ÁGUA | 48 |
| 7.2 INFLUÊNCIAS DOS PROCESSOS DE MISTURA NA DISTRIBUIÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS | 54 |
| 7.3 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ COMO <i>PROXY</i> DE PRODUTIVIDADE PARA O SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO | 57 |
| 7.4 MODELO CONCEITUAL | 60 |
| 7.5 IMPLICAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS | 61 |
| 8 CONCLUSÕES | 68 |
| 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |
| 10 APÊNDICE | 83 |

1 INTRODUÇÃO

Os oceanos são um importante agente de redistribuição de vários componentes importantes do sistema climático da Terra, como calor, nutrientes e dióxido de carbono. A maioria destes componentes formam as impressões digitais dos processos biogeoquímicos quando ativamente trocados com a atmosfera, durante a formação e posterior transporte de massas d'água. A magnitude destes processos físico-biogeoquímicos pode ser avaliada a partir da composição isotópica das massas de água e, consequentemente, o equilíbrio isotópico entre a água do mar e o carbonato biogênico. Esta é a razão pela qual a composição isotópica dos foraminíferos tem sido uma das ferramentas mais utilizadas para reconstituir tanto as variações de temperatura e salinidade da superfície do mar (TSM e SSM, respectivamente) ($\delta^{18}\text{O}$), quanto à paleoprodutividade ($\delta^{13}\text{C}$) em testemunhos marinhos (PIOTROWSKI et al., 2009; THORNALLEY et al., 2010; MORLEY et al., 2011; GANSSEN et al., 2011). O estabelecimento de funções de equilíbrio isotópico, com base em experimentos de cultura (EREZ; LUZ, 1983; KIM; O'NEIL, 1997; BEMIS et al., 1998) calibradas por estudos com topos de testemunho (STEPH et al., 2009; GRAUEL; BERNASCONI, 2010), redes de plâncton (MULITZA et al., 2003) e armadilhas de sedimentos (SAUTTER; THUNELL, 1991; WEJNERT et al., 2010), torna possível reconstruir as variações de TSM e SSM em estudos paleoceanográficos. No entanto, a precisão dessas reconstruções depende, principalmente, de valores assumidos para o $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar, que por sua vez possuem características singulares regionais. Tais valores são considerados conservativos e próximos do padrão VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) para o mar aberto, mas podem sofrer grandes variações nas margens continentais. Essas variações são resultantes da ação do balanço precipitação-evaporação, da descarga de água continental ou mesmo da ressurgência costeira se desviando, portanto, do sinal médio de escala global (MEREDITH et al., 1999; BIGG; ROHLING, 2000; MACKENSEN, 2001).

Na busca de registros com alta resolução, especialmente para o Holoceno, muitos estudos têm utilizado os sedimentos marinhos depositados na plataforma continental (MENDES et al., 2010; NIZOU et al., 2011; LIMMER et al., 2012). Nestas áreas, a dinâmica oceanográfica é complexa devido à interação de processos internos de plataforma continental como, por exemplo, a mistura de massas d'água e a descarga de águas continentais. Nestas condições, o sinal isotópico da água do mar ($\delta^{18}\text{O}_a$) se desvia dos valores estabelecidos para águas de oceano aberto. Consequentemente, o sinal isotópico encontrado no carbonato

($\delta^{18}\text{O}_c$) estará desviado do equilíbrio, comprometendo, assim, as funções utilizadas para reconstruir as temperaturas de calcificação dos organismos com carapaça carbonática. Portanto, uma avaliação do grau de mistura de águas de plataforma e processos biogeoquímicos envolvidos no fracionamento isotópico são críticos para a precisão das reconstruções paleoceanográficas que utilizam sedimentos obtidos em ambiente de plataforma continental.

Sobreposto aos processos que potencialmente podem atuar sobre o sinal do $\delta^{18}\text{O}_a$ nas águas de plataforma, as margens continentais também representam o principal compartimento produtivo dos oceanos. O potencial de fertilização das águas costeiras decorrente das entradas de material fluvial, contribuição eólica e ressurgência costeira, também alteram substancialmente o $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido (CID), o que se reflete nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carbonatos biogênicos, influenciando, assim, o entendimento da variabilidade da paleoprodutividade (EBERWEIN; MACKENSEN, 2008; LÜCKGE et al., 2009).

No Atlântico Sul, o único estudo que aborda a composição isotópica da água do mar através do par $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e $\delta^{18}\text{O}_a$ foi conduzido por Pierre et al. (1991). Este estudo mostrou uma clara distinção entre as principais massas de água transportadas pela principal corrente de contorno oeste do Atlântico Sul, ou seja, a Corrente do Brasil (CB). Na camada superficial, foram estudadas a Água Tropical (AT) e a Água Central do Atlântico Sul (ACAS). Foram analisadas, também, as massas d'água de profundidade intermediária, transportadas pelas correntes de fundo menos organizadas, como a Água Intermediária Antártica (AIA), a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) e a Água Antártica de Fundo (AAF). No entanto, o regime oceanográfico do oceano aberto é distinto daquele da plataforma continental, o que pode conduzir a diferenças na composição isotópica das massas d'água da Corrente do Brasil (AT e ACAS). A partir desses resultados pioneiros, a principal motivação deste trabalho foi caracterizar os desvios isotópicos ($\delta^{18}\text{O}_a$, δD $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) sofridos pelas massas de água, ao serem influenciadas por processos de plataforma, permitindo inferir e identificar estes processos, os quais afetam as reconstruções paleoceanográficas.

2 HIPÓTESE E OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESE

Devido aos processos oceanográficos exclusivos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF), ao entrar na plataforma continental, as massas d'água sofrem desvios nas suas assinaturas isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$, δD e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$).

2.2 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral a caracterização isotópica das principais massas d'água presentes na plataforma continental sudeste do Brasil, identificando os processos físico-biogeoquímicos atuantes e sua influência sobre os desvios isotópicos que, por fim, repercutem também sobre as interpretações paleoceanográficas.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as principais massas d'água presentes na plataforma continental sudeste através dos isótopos $\delta^{18}\text{O}$ e δD (água do mar) e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (carbono inorgânico dissolvido);
- Aplicar o método do triângulo de mistura para separar as massas d'água por seus coeficientes termohalinos e calcular o grau de mistura destas na plataforma continental;
- Identificar os principais processos físico-biogeoquímicos que modulam a assinatura isotópica das massas d'água;
- Comparar os resultados obtidos com estudos realizados próximos à área de estudo, mas em uma condição de oceano aberto;
- Discutir os desvios isotópicos sofridos pelas massas d'água na plataforma continental;
- Inferir as implicações paleoceanográficas a partir dos desvios isotópicos observados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este estudo possui uma fundamentação multidisciplinar que se baseia no acoplamento de conceitos relacionados às áreas de biogeoquímica e oceanografia física.

3.1 OCEANOGRAFIA FÍSICA

Na Oceanografia, uma massa de água tipo pode ser identificada pelo seu par T-S (Temperatura-Salinidade), compreendido dentro de um intervalo pré-definido e condizente com seu processo de formação (MIRANDA, 1972). Esta ferramenta permite identificar as principais massas d'água de um sistema e observar os padrões de mistura lateral e vertical entre elas, a partir do diagrama T-S. No entanto, esta é uma técnica clássica para identificação e, qualitativamente, observar o grau de mistura entre diferentes massas d'água. O diagrama de mistura, por sua vez, se caracteriza como uma abordagem direcionada diretamente para a quantificação do grau de mistura entre as massas d'água, aprimorando as interpretações sobre os processos de mistura (Figura 1).

Baseado nos teoremas propostos por Shtokman (1946) e sintetizados no trabalho de Mamayev (1975), um diagrama de mistura permite calcular a contribuição relativa de cada massa d'água, a partir de seus índices termohalinos. Assumindo que o processo de mistura não modifica as propriedades físicas das massas d'água, mas produz novas combinações não encontradas nestas, é possível identificar as massas d'água que contribuíram para a mistura, quantificando o percentual de cada uma. A resolução mais comum deste método envolve a mistura entre três massas d'água, gerando um triângulo de mistura. Esta técnica tem sido amplamente utilizada para o cálculo de porcentagens de massas d'água, visando entender como que a contribuição de cada uma, assim como a interação entre elas, pode afetar os processos biogeoquímicos na coluna d'água (CASTRO et al., 1998).

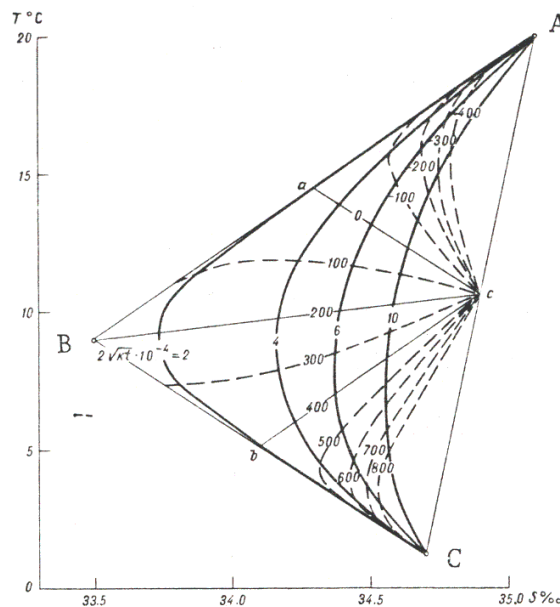


Figura 1- Ilustração de um triângulo de mistura teórico. Os valores de temperatura estão no eixo y e os de salinidade no eixo x.

Fonte: MAMAYEV, 1975.

A maioria dos estudos utiliza os diagramas de mistura para a análise de massas d'água intermediárias, ou seja, distantes da superfície do oceano, onde a temperatura e a salinidade podem ser consideradas como parâmetros conservativos (ANDERSON et al., 1994; CASTRO et al., 1998). Baseado nestes estudos, as plataformas continentais não poderiam ser avaliadas, pois possuem uma coluna d'água pouco profunda e, portanto, afetada por processos de superfície, como a descarga de águas continentais e o balanço evaporação-precipitação, os quais se caracterizam por condição não conservativa. Entretanto, o método do triângulo de mistura, que é o diagrama de mistura para três massas d'água, pode ser usado para águas de plataforma (MILLER, 1950), assumindo que dentro de uma área restrita, os processos de mistura ocorrem mais rapidamente do que os fatores locais. Baseados neste preceito, muitos estudos tem utilizado o método do triângulo de mistura para entender melhor a dinâmica oceanográfica e os processos de mistura de massas d'água nas plataformas continentais (PÉREZ et al., 1993; PÉREZ et al., 2001).

Em plataformas continentais, o uso do diagrama de mistura é relevante para determinar os percentuais de contribuição de cada massa d'água para a condição de mistura na plataforma. Para isso, o cálculo da contribuição relativa pode ser descrito por um sistema de equações, como descrito por Mamayev (1975).

O sistema resolve apenas os casos de mistura entre três massas d'água. Em casos de mistura entre mais de três massas d'água, outros parâmetros físico-químicos, como conteúdo de nutrientes, por exemplo, devem ser inseridos para resolver o sistema de mistura. Outras abordagens incluem a utilização de múltiplos triângulos de mistura para analisar a mistura entre várias massas d'água (PÉREZ et al., 2001) e a Análise Multiparamétrica Ótima, desenvolvida por Tomczak (1981). Atualmente, estas análises são muito utilizadas em estudos que buscam compreender a distribuição das massas d'água nos oceanos e quantificar a influência do grau de mistura entre determinadas águas-tipo (PARDO et al., 2012; FRANTS et al., 2013; ÁLVAREZ et al., 2014).

3.2 GEOQUÍMICA MARINHA DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS

O uso dos isótopos estáveis se tornou uma parte essencial da geoquímica marinha, contribuindo consideravelmente para o entendimento das mudanças ambientais atuais e pretéritas dos oceanos (HOEFS, 2009). Em algumas áreas do conhecimento, como o da paleoclimatologia e paleoceanografia, surgem cada vez mais aplicações dos isótopos estáveis, com objetivo de entender as variações climáticas e os processos envolvidos em tais mudanças (ADKINS, 2002; CRUZ et al., 2005; LACHINET, 2009; HONISCH et al., 2009; WANG et al., 2010; ELDERFIELD et al., 2012). Entretanto, para que haja maior acurácia nas reconstruções paleoambientais, estes *proxies* devem ser calibrados por estudos que objetivam compreender quais processos afetam sua distribuição no cenário atual (LEGRANDE; SCHMIDT, 2006; SCHMITTNER et al., 2013). Entre principais elementos estudados, estão os isótopos estáveis de carbono, oxigênio e hidrogênio.

3.2.1 A Notação Delta (δ)

No campo da geoquímica isotópica, as composições isotópicas são comumente expressas pela notação delta (δ). A partir desta notação, pode-se demonstrar as razões entre os isótopos estáveis em relação a um padrão de referência. Esta prática padronizada permite aos diferentes laboratórios a comparação entre seus resultados. Dessa forma, mesmo que a composição isotópica de uma amostra seja completamente desconhecida, esta deve apresentar um desvio em relação ao padrão (HOEFS, 2009).

Utilizando o oxigênio como exemplo, é possível mostrar que as diferenças entre os isótopos ^{18}O e ^{16}O podem ser apresentadas na forma de $\delta^{18}\text{O}$ como:

$$\delta^{18}\text{O} = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}} - 1] \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

A presença do isótopo mais leve e abundante no denominador da razão isotópica é uma forma comum e padronizada. Além disso, os termos “enriquecido” e “empobrecido” caracterizam uma maior presença ou ausência em relação a um determinado isótopo, em comparação com outra fase ou amostra. A compreensão destes conceitos é fundamental para um melhor entendimento dos processos de fracionamento descritos nos dois tópicos a seguir.

3.2.2 Isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio na água do mar ($\delta^{18}\text{O}$ e δD)

O hidrogênio é um elemento que se concentra principalmente na hidrosfera, onde estão incluídos os oceanos, as geleiras e a água doce. Este elemento químico possui dois isótopos estáveis, ^1H e ^2D , cujas abundâncias relativas médias são 99,9885 e 0,0115%, respectivamente. O hidrogênio possui uma das maiores diferenças entre as massas de seus isótopos em comparação com outros elementos. Consequentemente, este elemento apresenta as maiores variações isotópicas de todos os elementos (HOEFS, 2009).

O padrão de referência primário adotado para os isótopos de hidrogênio é o VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), ou água média padrão dos oceanos. Este padrão é, na verdade, uma amostra composta por várias amostras de água do mar dessalinizada, cujo valor na escala delta (δ) é zero.

Os processos mais efetivos na geração de variações isotópicas para o hidrogênio são as transições entre os diferentes estados físicos da água (sólido, líquido e gasoso). As variações são decorrentes das diferenças nas pressões de vapor. A pressão de vapor de uma molécula HDO é levemente menor do que aquela exercida pela H_2O , o que faz com que a concentração do D seja menor na fase gasosa do que na fase líquida. Dessa forma, o δD é um excelente traçador do ciclo hidrológico, uma vez que podemos verificar grandes variações em virtude de evaporação e precipitação (CRAIG; GORDON, 1965).

O oxigênio, por sua vez, é um dos mais abundantes elementos na Terra. Este elemento possui três isótopos estáveis de massas 16, 17 e 18, onde as abundâncias relativas médias são 99,76; 0,037; 0,204%, respectivamente. De maneira semelhante ao hidrogênio, o oxigênio

também tem o VSMOW como material de referência, para amostras de água (HOEFS, 2009). No entanto, para isótopos estáveis em carbonatos marinhos, os valores são comparados com o padrão extraído de um carbonato da Formação Pee Dee, chamado VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*).

A medida atual dos valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ e δD nos oceanos se aproximam de 0‰ (VSMOW), variando dentro de um curto intervalo de valores. A variação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD observada nos oceanos é controlada principalmente por processos de evaporação e precipitação na superfície da coluna d'água, degelo das calotas polares, advecção de massas d'água contendo diferentes assinaturas isotópicas, descarga de águas continentais, além do próprio conteúdo isotópico global dos oceanos (HOEFS, 2009) (Figura 2).

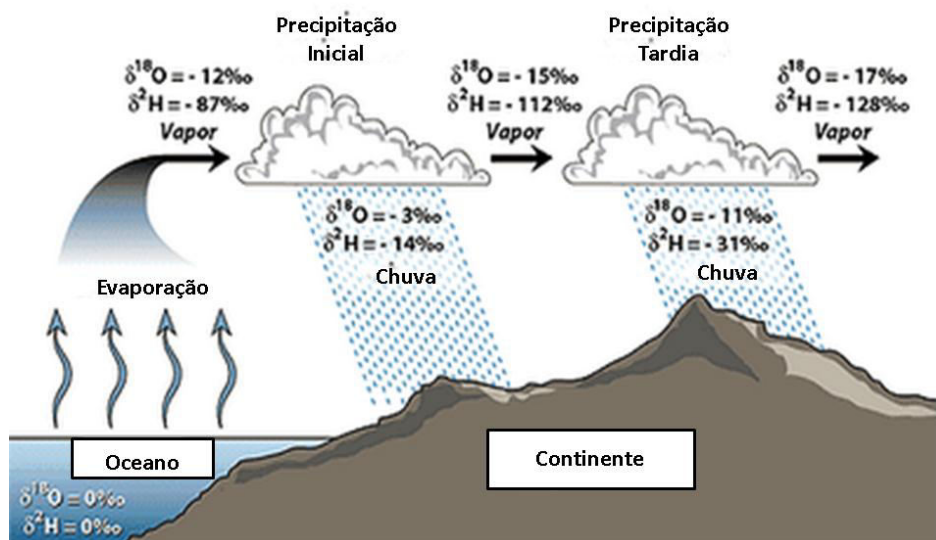


Figura 2- Ciclo hidrológico com os principais processos que fracionam e afetam a distribuição dos isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio.

Fonte: web.sahra.arizona.edu.

O balanço evaporação-precipitação afeta a distribuição dos isótopos de oxigênio e hidrogênio na superfície dos oceanos, assim como a própria assinatura isotópica das chuvas sobre os continentes (TIWARI et al., 2013). Durante a evaporação, as razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$ na superfície dos oceanos sofrem alterações, pois as moléculas de água contendo os isótopos mais leves são preferencialmente transportadas para a fase de vapor, devido a seus maiores valores de pressão de vapor. O oposto acontece durante a precipitação, quando os isótopos pesados (^{18}O e D) são favorecidos, causando um enriquecimento do $\delta^{18}\text{O}$ e δD na chuva, se comparado ao valor isotópico da fração gasosa anterior (HOEFS, 2009). Simultaneamente, estes processos afetam e são afetados tanto pela temperatura, quanto pela salinidade

superficial dos oceanos, tornando a distribuição destes isótopos correlacionada com estes parâmetros (DELAYGUE et al., 2001). Os trabalhos de Craig e Gordon (1965) e Fairbanks et al. (1982), definiram regressões lineares entre a salinidade e o $\delta^{18}\text{O}$ em escala global e regional, demonstrando que os coeficientes angulares das retas podem variar regionalmente de acordo com a latitude, mas também em função da presença de diferentes massas d'água no sistema (Figura 3). Além disso, esta relação pode ter mudado na escala do tempo geológico devido a expansão ou retração das calotas polares, que modificam tanto a salinidade quanto o $\delta^{18}\text{O}$ (HOEFS, 2009).

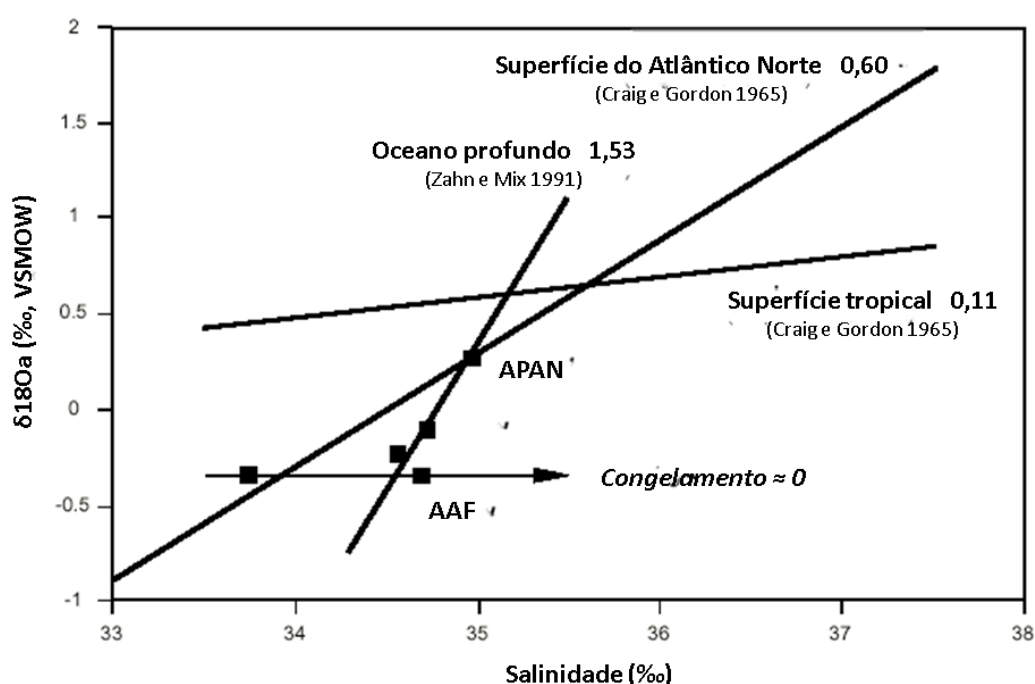


Figura 3- Relações $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade determinadas para algumas regiões do oceano e para certas massas d'água, Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) e Água Antártica de Fundo (AAF).
Fonte: HOEFS, 2009.

Na superfície da coluna d'água, outros processos como a descarga de águas continentais e degelo das calotas polares, também influenciam os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD . Estes contribuem normalmente com valores empobrecidos em $\delta^{18}\text{O}$ e δD , assim como com baixos valores de salinidade (COOPER et al., 2005). No caso da descarga fluvial, podem ser observadas múltiplas assinaturas isotópicas para um mesmo valor de salinidade. Isto se dá devido à dependência dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD frente à circulação atmosférica e o conteúdo isotópico advindo da precipitação regional (FREW et al., 2000). Em altas latitudes, a influência maior se deve ao volume de gelo, que altera tanto a razão isotópica destes

elementos, quanto à salinidade das águas superficiais. Mudanças significativas no volume de gelo causam variações não apenas regionais, mas globais, alterando o conteúdo oceânico de $\delta^{18}\text{O}$ e δD (ADKINS et al., 2002).

Distante da superfície, a distribuição dos isótopos de oxigênio e hidrogênio não é mais controlada pelos processos descritos anteriormente. Em profundidade, as assinaturas isotópicas do oxigênio e hidrogênio tornam-se conservativas, mas controladas pelo padrão de circulação e mistura das massas d'água (MEREDITH et al., 1999). Isto permite traçar as massas d'água pelos oceanos a partir de suas assinaturas isotópicas, possibilitando o esclarecimento dos padrões de circulação. Diversos estudos têm acoplado o $\delta^{18}\text{O}$ com a salinidade, no intuito de caracterizar as massas d'água intermediárias e profundas, além de traçar o movimento destas nas bacias oceânicas (PIERRE et al., 1991; FREW et al., 2000; MACKENSEN, 2001). Assim, a partir da caracterização isotópica das massas d'água é possível também compreender como os processos de mistura afetam os sinais do $\delta^{18}\text{O}$ e do δD .

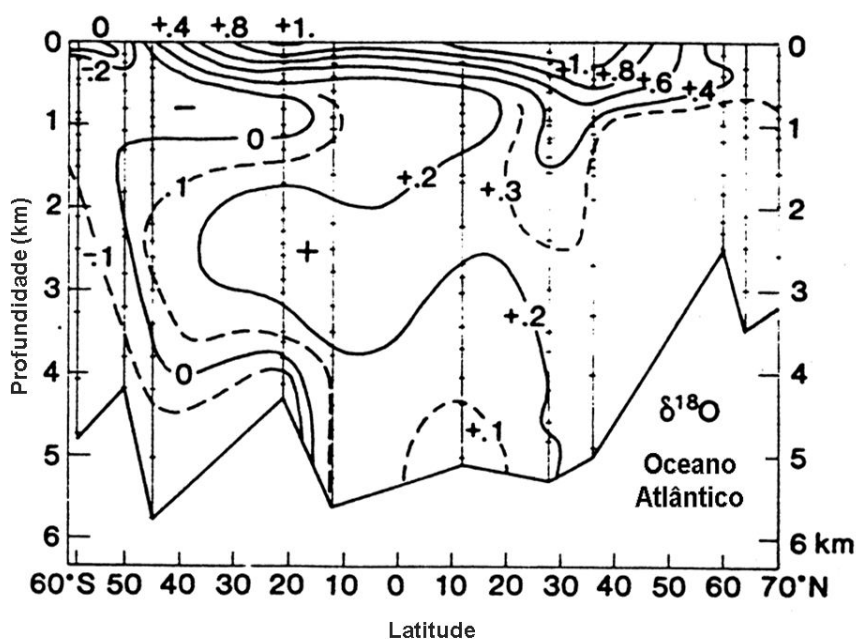


Figura 4- Perfil de $\delta^{18}\text{O}$ do Oceano Atlântico (unidades em per mil vs. SMOW).
Fonte: BIRCHFIELD et al, 1987.

A partir do entendimento dos principais processos que controlam a distribuição dos isótopos de oxigênio e hidrogênio nos oceanos e com a aquisição de dados em escala global, os modelos climáticos podem fazer previsões sobre a distribuição destes isótopos e sobre a interação atmosfera-oceano (LEGRANDE; SCHMIDT, 2006). A vantagem da utilização do

$\delta^{18}\text{O}$ e δD está no fato de ambos serem *proxies* aplicáveis em estudos paleoceanográficos. Esta vantagem permite observar as alterações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e δD dos oceanos na escala de tempo geológica e inferir sobre mudanças na temperatura, salinidade e na circulação de massas d'água.

A utilização do $\delta^{18}\text{O}$ como *proxy* ao longo do tempo geológico se baseia na premissa de que a composição isotópica presente nos carbonatos biogênicos está em equilíbrio com aquela da água do mar. Este equilíbrio entre as razões isotópicas do carbonato ($\delta^{18}\text{O}_\text{c}$) e da água do mar ($\delta^{18}\text{O}_\text{a}$) foi discutido primeiramente por Harold Urey em 1947. Em seu estudo, Urey sugeriu que variações na temperatura durante a precipitação do carbonato proveniente da água, levariam a mudanças no $\delta^{18}\text{O}$ do carbonato. Dessa forma, seria possível determinar as temperaturas pretéritas através da composição do $\delta^{18}\text{O}$ de carapaças de carbonato fósseis.

A partir deste estudo e dos estudos de McCrea (1950) e Epstein (1953), muitas equações de paleotemperatura baseadas no $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ têm sido propostas (EREZ; LUZ, 1983; BEMIS et al., 1998; MULITZA et al., 2003). Apesar das equações serem muito similares às temperaturas estimadas, elas variam muito devido às condições locais de temperatura e composição isotópica da água. Além disso, o $\delta^{18}\text{O}$ da carapaça de organismos carbonáticos pode ser afetado pela atividade fotossintética de seus simbiontes e pela concentração do íon carbonato na água do mar (SPERO et al., 1997).

Através do $\delta^{18}\text{O}$ da carapaça de foraminíferos, por exemplo, também é possível observar as variações no $\delta^{18}\text{O}$ da água causadas pelas mudanças no volume de gelo nos pólos durante os ciclos glaciais/interglaciais (SHACKLETON, 1974). Isto permite identificar as variações climáticas ocorridas no passado e entender os processos envolvidos, para aplicação de modelos para o futuro.

3.2.3 Isótopos estáveis do carbono inorgânico dissolvido na água do mar ($\delta^{13}\text{C}_\text{CD}$)

O carbono ocorre em uma grande variedade de compostos no globo terrestre, desde compostos orgânicos na biosfera até compostos inorgânicos como CO_2 e carbonatos. Este elemento apresenta dois isótopos estáveis de massa 12 e 13, com abundâncias relativas de 98,89 e 1,11%, respectivamente (HOEFS, 2009). O padrão para o $\delta^{13}\text{C}$ é o carbonato fóssil da formação Pee Dee (VPDB). Nos oceanos, o carbono apresenta distintas formas no sistema carbonato (H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-}). Estas formas estão em um equilíbrio dependente da

temperatura e do pH do sistema. A soma destas três formas é referenciada como Carbono Inorgânico Dissolvido (CID).

A partir dos trabalhos de Kroopnick et al. (1972) e Kroopnick (1985) que foram os primeiros a realizar medições globais de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, estudos subsequentes tentam identificar e explicar os padrões de distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dos oceanos. Com isso, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ nos oceanos foram considerados modulados principalmente por dois processos: o fracionamento biológico, relacionado à produção e decomposição da matéria orgânica e o fracionamento termodinâmico, resultante da interação entre a superfície do oceano e a atmosfera (BROECKER; MAIER-REIMER, 1992). O fracionamento biológico faz com que a superfície dos oceanos seja enriquecida em ^{13}C , devido à remoção preferencial de ^{12}C pela atividade fotossintética. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ decrescem com aumento da profundidade devido à diminuição na atividade biológica (Figura 5). No entanto, o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ tem uma tendência ao aumento em grandes profundidades devido à oxidação, ou remineralização, da matéria orgânica. Uma vez que essa atividade biológica também remove os nutrientes, tais como o fosfato, por exemplo, os perfis desses dois parâmetros mostram uma forte correlação (Figura 5).

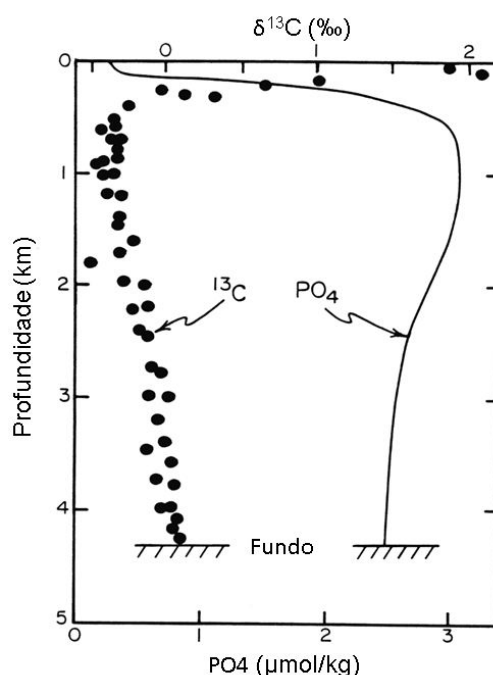


Figura 5- Perfis de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato (PO_4) da estação GEOSECS 346 (28°N , 121°O) no Oceano Pacífico. Fonte: PROJETO GEOSECS ; CRAIG ; TUREKIAN, 1980.

Em um estudo publicado em 1992, Broecker e Maier-Reimer demonstraram que sem a influência do fracionamento termodinâmico, a relação entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato no oceano seria:

$$\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_{\text{m.o.}} = \frac{\epsilon_p}{\Sigma\text{CO}_2_{\text{m.o.}}} \cdot \frac{\text{C}}{\text{P}_{\text{org}}} \cdot (\text{PO}_4 - \text{PO}_4_{\text{m.o.}}) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde ϵ_p (‰) é o efeito isotópico associado com a fixação de carbono durante a fotossíntese, $\text{C}/\text{P}_{\text{org}}$ é a razão de Redfield e m.o. é um índice para valores médios oceânicos. Substituindo estes termos por valores típicos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{m.o.}} = 0,3\text{‰}$; $\epsilon_p = -19\text{‰}$; $\Sigma\text{CO}_2_{\text{m.o.}} = 2200 \mu\text{mol/kg}$; $\text{C}/\text{P}_{\text{org}} = 128$; $\text{PO}_4 = 2,2 \mu\text{mol/kg}$), a relação fica similar aquela encontrada para as águas de fundo do Oceano Pacífico e Índico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 2,7 - 1,1 \text{ PO}_4$) (BROECKER; MAIER-REIMER, 1992). Visto que essas massas d'água não sofrem mais influência na interface atmosfera-oceano, o efeito termodinâmico pode ser considerado constante (Figura 6).

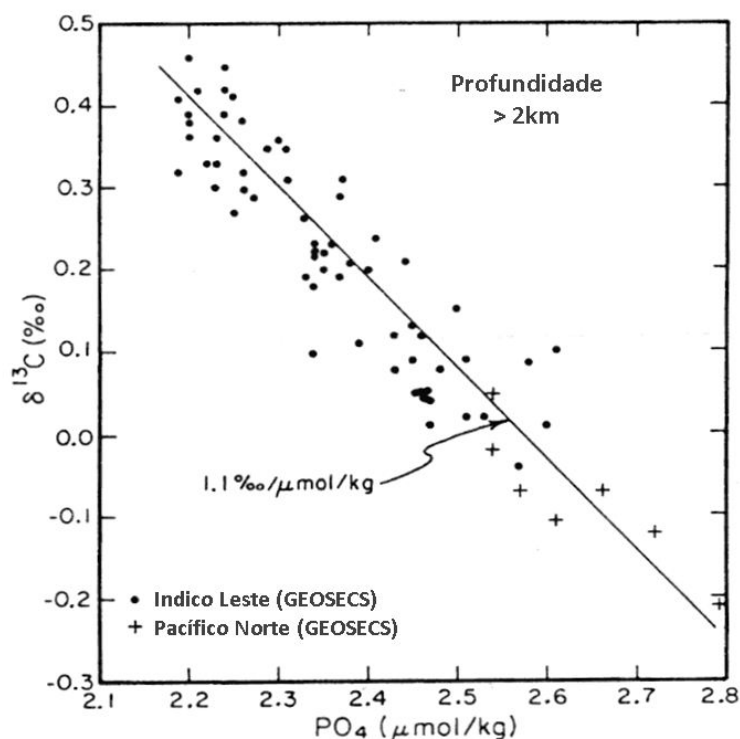


Figura 6- $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e conteúdo de fósforo de águas profundas dos oceanos Pacífico e Índico.
Fonte: BROECKER ; MAIER-REIMER, 1992.

No entanto, não se pode descartar a influência do fracionamento termodinâmico e da troca de CO_2 na interface atmosfera-oceano, na modulação dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$

(CHARLES et al., 1993). Caso o CO_2 da atmosfera estivesse em equilíbrio isotópico com o oceano, o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ deveria ficar enriquecido em aproximadamente 8‰ a 20°C (ZHANG et al., 1995). Esse enriquecimento seria o resultado da predominância da fração bicarbonato (HCO_3^-) nos oceanos em relação à atmosfera. E este equilíbrio é dependente da temperatura da superfície do mar, produzindo um enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ em 0.1‰ a cada decréscimo de 1°C (MOOK et al., 1974). Entretanto, devido à dinâmica oceanográfica intensa, que produz um baixo tempo de residência das águas superficiais dos oceanos, o carbono dos oceanos nunca está em equilíbrio com a atmosfera (BROECKER; MAIER-REIMER, 1992; ZHANG et al., 1995). Esta ausência de equilíbrio do carbono entre os compartimentos oceano e atmosfera também pode ser observada através do isótopo de carbono radioativo (^{14}C). Este carbono radioativo é estocado nos oceanos através da interação com a atmosfera ou pela mistura com águas profundas (BROECKER; PENG, 1986). Como a magnitude destes processos varia geograficamente, as datações através do ^{14}C em organismos marinhos devem ser corrigidas, levando em consideração este efeito reservatório marinho.

Após deixar a superfície, as massas d'água podem conservar seus valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, devido a não influência da atividade biológica. Isto torna o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ um traçador conservativo de massas d'água intermediárias e de fundo (MACKENSEN, 2001). Devido ao equilíbrio existente entre o carbono inorgânico dissolvido e o carbonato biogênico marinho, o ^{13}C pode ser utilizado como um *proxy* na paleoceanografia. Como este traçador é conservativo em massas d'água mais profundas, muitos estudos utilizam a composição isotópica de foraminíferos bentônicos para acessar informações sobre a circulação pretérita. Um exemplo é o estudo realizado por Curry e Oppo (2005) que utilizou o $\delta^{13}\text{C}$ de carapaças de foraminíferos bentônicos para inferir sobre a paleocirculação oceânica de fundo no Oceano Atlântico. Os diferentes valores encontrados entre o conteúdo de ^{13}C de foraminíferos bentônicos no recente e no Último Máximo Glacial (UMG) levaram a interpretações sobre as mudanças na dinâmica das massas d'água. A figura 7 mostra as mudanças entre o padrão de circulação atual e no último máximo glacial, inferidas a partir deste *proxy*.

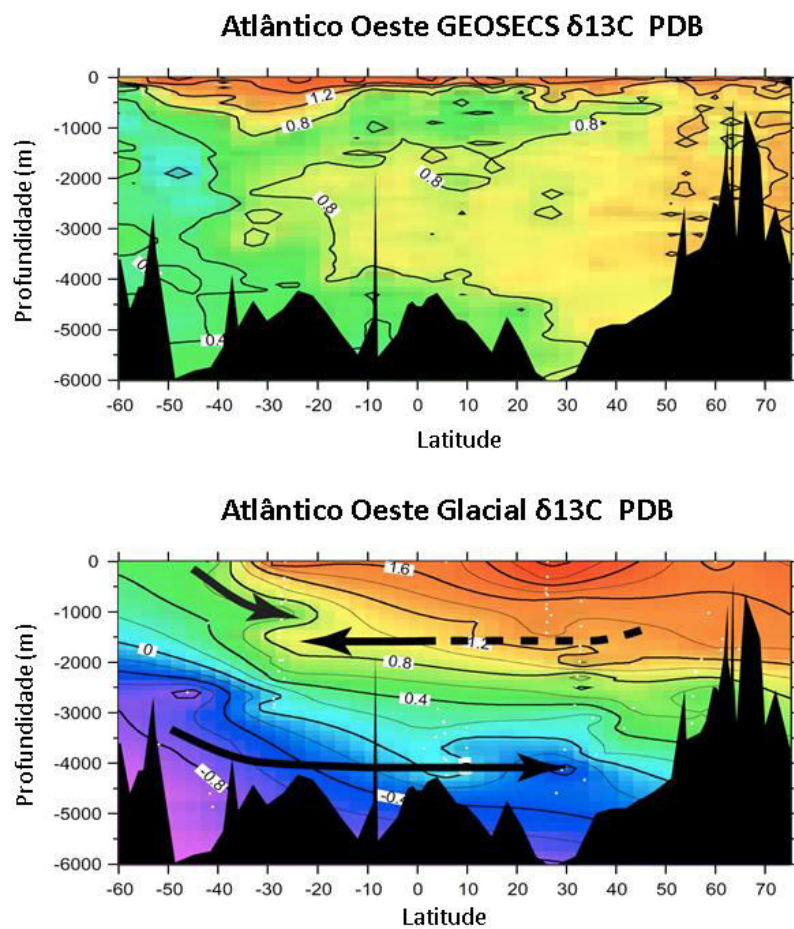


Figura 7- Circulação oceânica atual (acima) e pretérita (abaixo) no oeste do Oceano Atlântico baseada no $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (acima) e no $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos (abaixo).
 Fonte: CURRY; OPPO, 2005.

4 ÁREA DE ESTUDO

A plataforma continental sudeste do Brasil, especialmente entre os paralelos 21°S e 25°S, é amplamente estudada devido ao sistema de ressurgência presente nesta porção da costa (BELEM et al., 2013; CERDA; CASTRO, 2014; CASTRO, 2014). A Corrente do Brasil (CB) flui para o sul ao longo da quebra da plataforma e do talude, como um componente do Giro Subtropical do Atlântico Sul, ganhando integridade e velocidade ao sul do banco de Abrolhos (Figura 8). No entanto, em torno de 23°S a margem continental sofre uma mudança brusca na sua orientação, de Nordeste-Sudoeste para Leste-Oeste, produzindo instabilidade na trajetória da CB. Essa instabilidade no fluxo da CB, juntamente com os ventos predominantes de nordeste e o divergente do vento na plataforma média (CASTELÃO; BARTH, 2006) atuam como agentes que propiciam o bombeamento da ACAS sobre a plataforma continental, produzindo um sistema de ressurgência costeira, que controla a oceanografia e a produtividade regional (CASTRO, 2014).

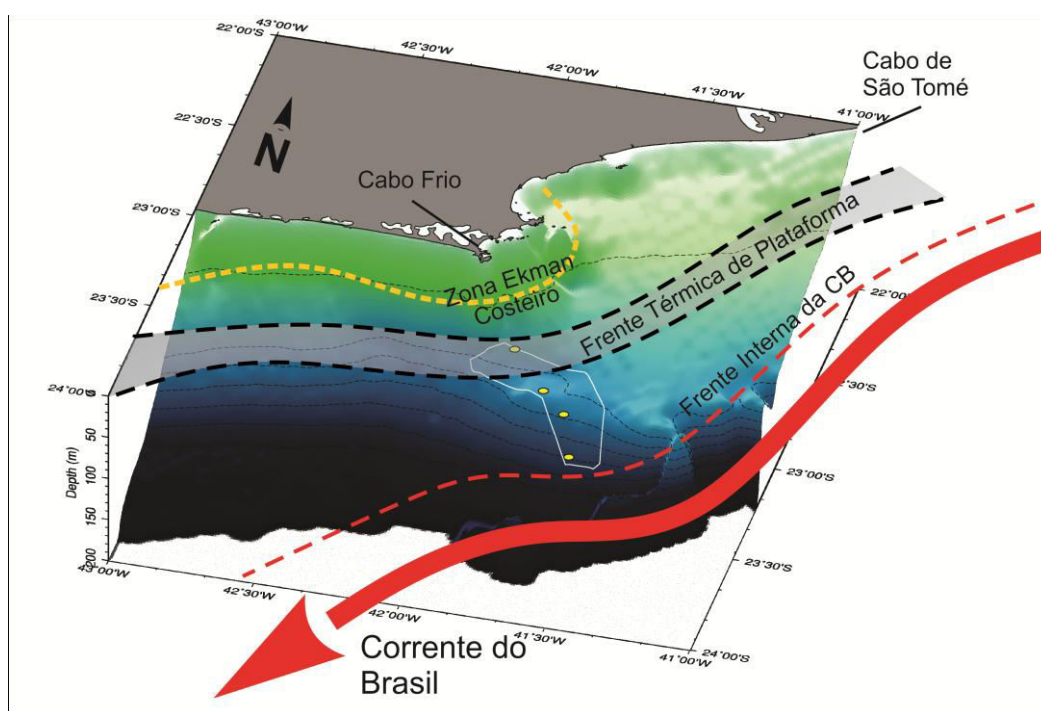


Figura 8- Área de estudo com representações da oceanografia local. O polígono de contorno branco representa o banco lamoso e os pontos amarelos representam os testemunhos longos retirados pelo Projeto Ressurgência.

Além disso, a CB transporta a Água Tropical (AT) na camada superior e a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) em uma profundidade intermediária na direção sul (STRAMMA; ENGLAND, 1999). A AT e a ACAS, além da Água Costeira (AC), são as principais massas de água na região (CASTRO; MIRANDA, 1998). Estas três diferentes massas de água são caracterizadas pelos seus perfis de temperatura e salinidade. Desta forma,

a AT está associada com temperaturas superiores a 20°C e valores de salinidade acima de 36,40. Segundo Castro et al. (1987), o índice da AT, ou seja, o valor referente ao seu núcleo, pode ser caracterizado por uma temperatura de 24°C e salinidade de 37,0. Apesar de terem os mesmos valores de temperatura, sendo o núcleo da AC também igual a 24°C, a AC e a AT diferem em relação à salinidade. A AC é caracterizada por valores de salinidade mais baixos (<35), resultantes da mistura de massas d'água de plataforma e da influência das águas de origem continental (CASTRO; MIRANDA, 1998). No entanto, esta influência de águas fluviais provenientes do continente é relativamente baixa devido à ausência de grandes sistemas estuarinos na região (CASTRO, 2014). Entretanto, vale ressaltar que existe, mesmo que em menor escala, a influência de plumas costeiras na região, provenientes principalmente da Baía de Guanabara e do Rio Paraíba do Sul (EKAU; KNOPPERS, 2003). Esta massa d'água, portanto, é caracterizada por temperaturas acima de 15°C e o índice de salinidade da AC pode ser considerado 34,9 (CASTRO et al., 1987). No entanto, alguns estudos também definem essa massa d'água como Água de Plataforma (AP), ou mencionam esta como uma quarta massa d'água presente na região (PEREIRA et al., 2009). A AP seria oriunda da mistura da AC, da AT e da ACAS, tendo temperatura superior a 20°C e um intervalo de salinidade compreendido entre 35 e 36. Portanto, neste estudo, o termo adotado será Água Subtropical de Plataforma (ASP), conforme descrição de Piola et al. (2000), considerando o índice de temperatura e o intervalo de salinidade mencionado anteriormente. Finalmente, a ACAS é caracterizada por temperaturas abaixo de 20°C e valores de salinidade inferiores aos da AT, compreendidos no intervalo entre 35 e 36,4. (CASTRO; MIRANDA, 1998; SILVEIRA et al., 2000).

A presença da ACAS, uma massa d'água rica em nutrientes, na superfície e próxima da costa, caracteriza a ressurgência costeira na área de estudo. Este fenômeno pode ser observado ao longo de toda a plataforma sudeste do Brasil, entre o Cabo de São Tomé (22°S) e o Cabo de Santa Marta (28°S). A ressurgência é associada com a persistência de ventos de nordeste intensos, embora outros fatores, tais como a topografia do fundo, geometria da costa e o divergente do vento na plataforma média também modulem o processo de ressurgência costeira da ACAS (RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001; CASTELÃO; BARTH, 2006; PALMA; MATANO, 2009; CERDA; CASTRO, 2014). Desta forma, o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF), no sudeste do Brasil, é considerado único devido à sua configuração em um mosaico de feições oceanográficas, que atuam sinergicamente nos processos biogeoquímicos na plataforma. Tipicamente, o SRCF é definido como um sistema

de corrente de borda oeste, devido à presença da CB, possuindo características oligotróficas, mas com uma produtividade aumentada em decorrência da presença da ACAS na camada fótica no SRCF na plataforma a 23°S (Figura 9). Em uma abordagem *cross-shelf*, o SRCF pode ser dividido em três compartimentos, os quais se diferenciam em função dos processos dominantes em cada um deles. Neste sentido, os compartimentos são definidos como:

- A. Compartimento de ressurgência costeira – este é o compartimento mais costeiro, em profundidades entre 0 e 50 metros, aonde o transporte de Ekman produzido pela ação dos ventos paralelos à costa (NE) favorecem o deslocamento das águas superficiais e o afloramento da ACAS na superfície, em um processo típico de ressurgência costeira. Esta região estende-se por cerca de 10-15 km ao redor da ilha de Cabo Frio, e as águas superficiais (ASP) da região são geralmente de baixa salinidade (35-36) e temperatura variável (20-25°C).
- B. Compartimento da plataforma média – este compartimento representa a maior porção da plataforma continental, e está compreendida em um gradiente *cross-shelf* entre 10 km e 60 km da costa, com profundidades variando entre 80 e 110 m. Neste compartimento, os efeitos da ação do divergente do vento, da frente térmica de plataforma (CASTRO et al., 2007) e, também, dos vórtices produzidos pela instabilidade e meandramento da CB dominam. Além destes, o transporte lateral induzido pelo Ekman costeiro possui relativa influência na dinâmica deste compartimento. A principal massa de água nesta região é a ASP, formada pela mistura de plumas costeiras com a AT e com a ACAS. No entanto, a ACAS pode, eventualmente, ser encontrada na zona fótica;
- C. Compartimento da quebra de plataforma - é a porção mais externa do sistema, possuindo profundidades entre 145 e 200 metros e apresentando, também, influência da ACAS nos seus registros. Além de intenso efeito de transporte lateral controlado pelo Ekman costeiro e, possivelmente, pela presença de plumas costeiras provenientes do Cabo de São Tomé. A ACAS está sempre presente na camada de fundo (> 100 m de profundidade), assim como nos outros compartimentos, e a região é caracterizada principalmente por sinais de instabilidade da CB, ondas internas e correntes de contorno. Entretanto, assim

como nos outros compartimentos, existem intrusões da ACAS na sub-superfície da coluna d'água, até 50 metros, onde a ACAS pode então atingir a zona fótica.

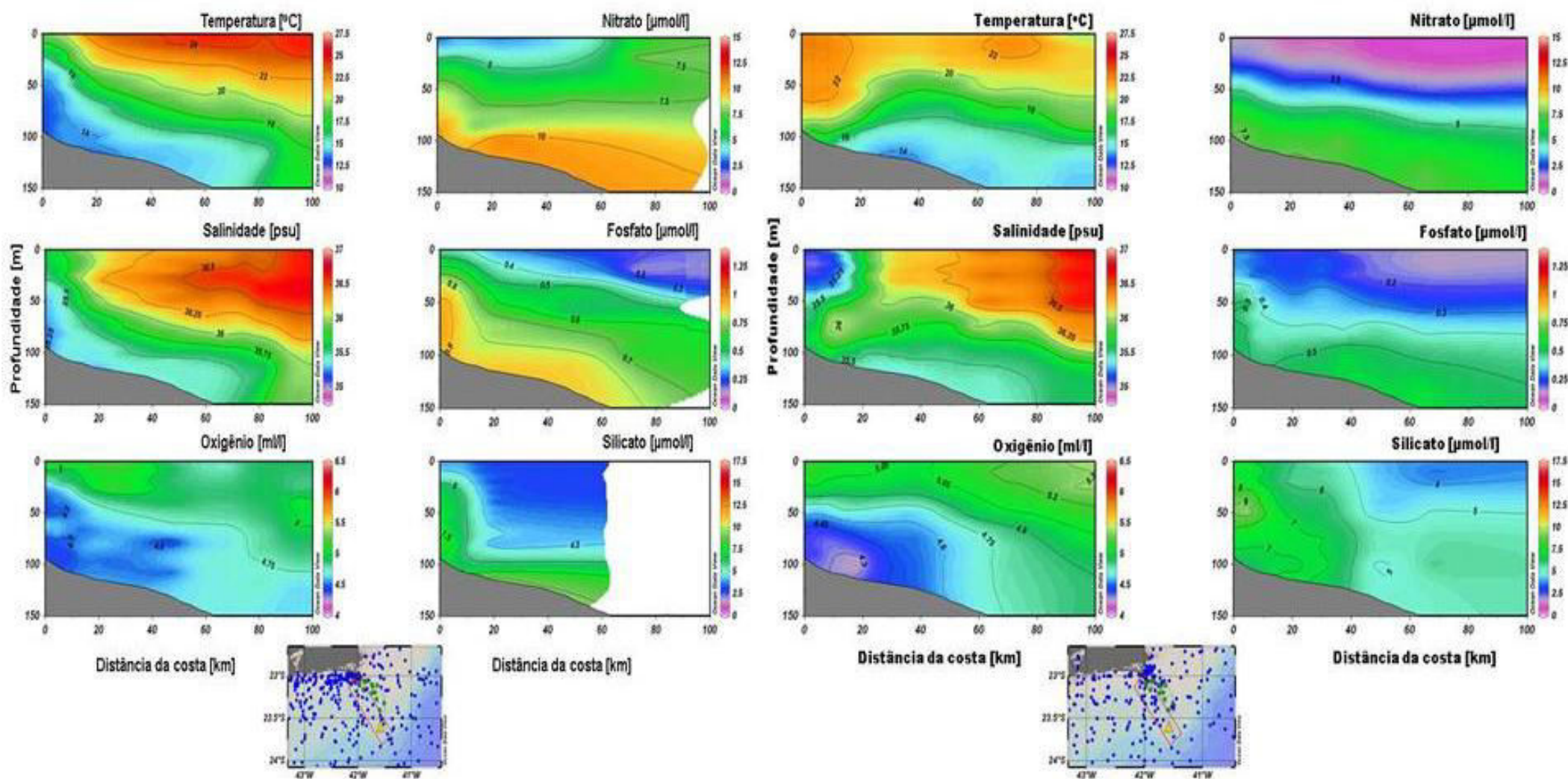


Figure 9-Perfis de temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e nutrientes no verão DJF (esquerda) e inverno JJA (direita) para a região do SRCF. Os dados foram extraídos do NODC (National Oceanographic Data Center).

É importante enfatizar que o afloramento de ACAS na superfície, produzido pela ressurgência costeira em sua definição *stricto sensu* ocorre apenas no compartimento A. Os demais compartimentos (B e C) são marcados por frequentes intrusões de ACAS na zona fótica, o que não se encaixa na definição clássica de ressurgência, mas produz efeitos significativos sobre a produtividade e sobre os processos biogeoquímicos na região (ALBUQUERQUE et al., no prelo).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 METODOLOGIA DE COLETA

Entre março de 2011 e dezembro de 2012, um total de trinta e duas estações foram amostradas em 12 incursões de periodicidade quase mensal na plataforma continental do Estado do Rio de Janeiro (Figura 10). Estas expedições foram realizadas por duas embarcações, o navio Av.Pq.Oc. Aspirante Moura (Marinha do Brasil) e a embarcação de mergulho "PL Divers".

Previamente à coleta de água, dados de perfis de temperatura e salinidade foram obtidos com a sonda multiparamétrica YSI 6600V2. A partir dos perfis T-S, usados para identificar as massas de água presentes no ponto de coleta, foram obtidas amostras de água do mar em profundidades específicas, que representassem cada uma das massas d'água identificadas. A coleta de água do mar foi realizada utilizando uma garrafa de Niskin com capacidade para 5 L, cujo o "frame" tinha acoplado a sonda multiparamétrica. As amostras de água do mar para a análise dos isótopos estáveis foram armazenadas em frascos âmbar de 100 ml e fixadas com 1 mL de uma solução saturada de cloreto de mercúrio. Para a análise de fosfato foram separadas sub-amostras de 1 L. Um total de sessenta e três amostras foram coletadas e analisadas.

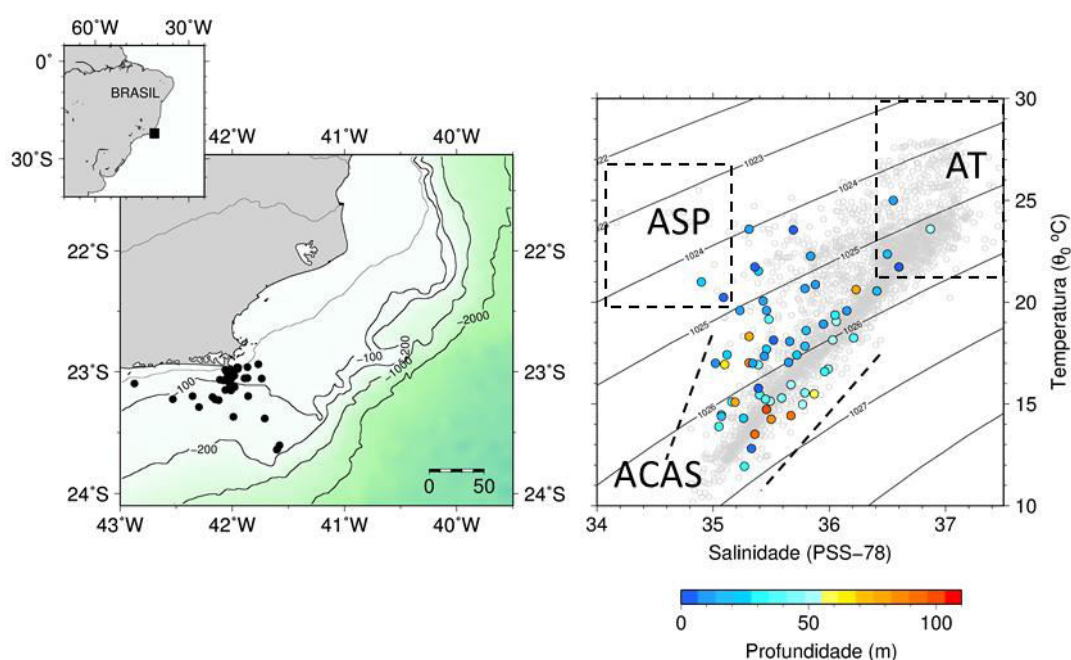


Figura 10- Mapa das estações de coleta e diagrama T-S das amostras obtidas. Os pontos em cinza no diagrama T-S representam os dados físicos para a região extraídos do NODC (National Oceanographic Data Center). Os espaços estabelecidos para as massas d'água foram definidos com base nos trabalhos de Castro; Miranda (1998) e Silveira et al. (2000).

5.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

As abundâncias foram relatadas na notação δ em partes por mil:

$$\delta = (R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}} - 1) \times 1000 \quad (\text{Eq.3})$$

As análises $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ foram realizadas em espectrômetro de massa IRMS (ThermoFinnigan MAT Delta ^{PLUS}). O padrão internacional VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) foi utilizado como referência. Sub-amostras de 700 μl foram colocadas em frascos contendo 30 mL de ácido fosfórico. Estas sub-amostras foram pressurizados com gás hélio visando à liberação do dióxido de carbono (MCCREA, 1950). Após um tempo de equilíbrio de 18 horas numa temperatura de 25°C, o CO_2 foi injetado no IRMS por meio de uma interface *open split* da Finnigan II GasBench que controla a entrada de gás de referência da amostra, bem como a sua injeção e diluição no espectrômetro. As análises foram replicadas e os valores médios foram calculados entre os 10 picos analisados para todas as amostras e padrões. O valor do $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ foi relatado em relação ao padrão primário (VPDB). A precisão da medição é de 0,1 ‰.

Para as análises de $\delta^{18}\text{O}$ e δD , foi utilizado um espectrômetro de cavidade ressonante tipo *Ring-Down* (CRDS) (BERDEN; ENGELN, 2009) e o padrão primário foi o VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*). O aparato experimental consistiu em um sistema de Laser (Modelo L2120 -I Picarro) contendo uma cavidade tipo *ring-down* ressonante. Assim, uma alíquota de 2 mL das amostras de água foi injetada em um vaporizador à 110°C, visando a produção de vapor, o qual foi transferido para o analisador, através de um gás (N_2) transportador. Cada medição foi baseada no tempo de decaimento da intensidade do feixe de luz, tendo sido medido (ou determinado) o coeficiente de absorção e, consequentemente, as razões para hidrogênio e oxigênio, simultaneamente. No CRDS, a notação δ foi calculada a partir do coeficiente de absorção medido α_n , onde n refere-se ao isótopo mais leve ou mais abundante ($y = \text{H}^{16}\text{OH}$) ou pesado ou menos abundante ($x = \text{H}^{18}\text{OH}$, H^{17}OH ou H^{16}OD). Sendo assim, pode-se escrever:

$$\delta(x) = \frac{R_x^{\text{amostra}}}{R_x^{\text{padrão}}} - 1 = \frac{(\alpha_x / \alpha_y)^{\text{amostra}}}{(\alpha_x / \alpha_y)^{\text{padrão}}} - 1 = \frac{(\alpha_x^{\text{amostra}} / \alpha_x^{\text{padrão}})}{(\alpha_y^{\text{amostra}} / \alpha_y^{\text{padrão}})} - 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

Cada amostra foi medida oito vezes, sendo as primeiras três rejeitadas devido ao efeito de memória. Os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e δD foram calculados em relação aos padrões primários da Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), ou seja, VSMOW, VSLAP (*Vienna Standard Light Antarctic Precipitation*) e GISP (*Greenland Ice Sheet Precipitation*). A precisão da medição é de 0,3 ‰ para δD e 0,05 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$. Todas as medidas isotópicas foram realizadas no Departamento de Física da Terra e do Meio Ambiente, da Universidade Federal da Bahia.

O fosfato dissolvido ($< 0.45 \mu\text{m}$) foi determinado por espectrofotometria, seguindo metodologia descrita por Grasshoff et al. (1999). O fosfato inorgânico reagiu com molibdato acidificado, produzindo um complexo fosfomolibdato, posteriormente reduzido por ácido ascórbico. Dessa forma, para cada alíquota de 10 ml da amostra, foram adicionados 0,2 ml de ácido ascórbico e 0,2 ml de reagente misto para fosfato. A leitura foi feita no intervalo de 10 a 20 minutos para não haver interferência pelo silicato. A absorbância foi lida no comprimento de onda 880 nm.

5.3 PROCEDIMENTO MATEMÁTICO

Os resultados isotópicos foram agregados aos valores encontrados na análise do triângulo de mistura e submetidos a uma análise de correlação. Os dados não apresentaram uma distribuição normal, inviabilizando a utilização de testes paramétricos. Para tal, foi escolhido o teste não paramétrico de correlação de Spearman. Este teste tem como objetivo determinar o grau de associação entre duas variáveis, dispostas em pontos ordenados, estudando a correlação existente entre elas. Neste teste, o coeficiente de correlação é adimensional e situa-se no intervalo entre -1 e 1. Os resultados desta matriz de correlação estão resumidos na tabela 1.

Os dados primários de temperatura e salinidade foram utilizados para o cálculo dos percentuais de mistura em cada amostra. Para tal, foi utilizada a metodologia do triângulo de mistura, descrita anteriormente, que possibilita o cálculo através de um simples sistema de equações lineares:

$$\begin{aligned} X_1\Theta_1 + X_2\Theta_2 + X_3\Theta_3 &= \Theta \\ X_1S_1 + X_2S_2 + X_3S_3 &= S \\ X_1 + X_2 + X_3 &= 1 \end{aligned} \tag{Eq.5}$$

Neste sistema, X_1 , X_2 e X_3 representam os respectivos percentuais de contribuição das massas d'água que estão se misturando. Os índices termohalinos são definidos por pares T-S, representados como (Θ_1S_1 ; Θ_2S_2 ; Θ_3S_3).

A solução do sistema depende da definição de valores típicos de temperatura e salinidade para cada massa d'água. Os pares temperatura-salinidade específicos de cada massa d'água foram confrontados com a nuvem de dados extraídos do NODC (*National Oceanographic Data Center*) e filtrados segundo a qualidade de aquisição dos mesmos, para a região de estudo. Os dados referentes às condições de inverno e verão foram separados, uma vez que a sazonalidade exerce um importante papel sobre o diagrama T-S. Sendo assim, os dados coletados no verão e no inverno foram analisados separadamente, visando minimizar os erros das estimativas. Foram utilizadas fórmulas matriciais para resolução do sistema apresentado.

6 RESULTADOS

6.1 CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS MASSAS D'ÁGUA

Os índices termohalinos aplicados foram definidos a partir do conjunto de pontos do diagrama T-S para a região mudando, ligeiramente, dependendo da estação do ano. Assim, entre os meses de novembro e abril, os índices da ASP ($T = 25,5$; $S = 34,4$), AT ($T = 27$; $S = 37,6$) e ACAS ($T = 10,9$; $S = 35,1$) foram estabelecidos para a plataforma continental. No entanto, entre os meses de maio e outubro, os índices da ASP, AT e ACAS, mudaram para ($T = 24$; $S = 34,2$) ($T = 25,75$; $S = 37,5$) e ($T = 9,65$; $S = 34,97$), respectivamente (Figura 11).

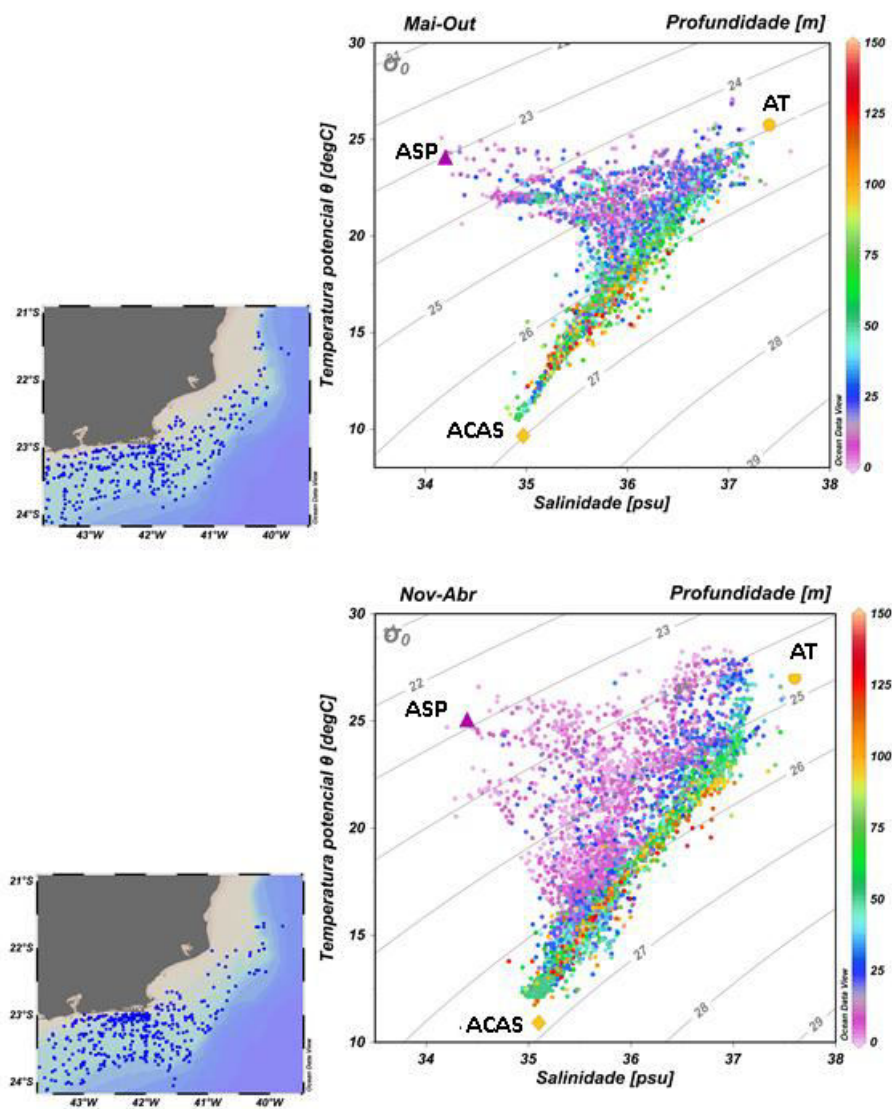


Figura 11- Diagramas T-S da região de estudo durante o inverno e o verão: (acima) inverno e (abaixo) verão. Os dados foram retirados do banco de dados oceanográficos do NODC.

Os resultados obtidos demonstraram que a maior parte das amostras representa uma mistura entre as principais massas d'água presentes na região (ver apêndice). A contribuição da ASP nas amostras coletadas variou entre 0,59 e 61,22%. No caso da AT, os percentuais variaram entre 9,04 e 72,74%, enquanto que para a ACAS as amostras apresentaram percentuais entre 1,74 e 85,56%. A média de contribuição da ACAS nas amostras foi de 49,11%, demonstrando a presença significativa dessa massa d'água na plataforma continental. A AT e a ASP apresentaram médias menores, 30,30% e 20,59%, respectivamente.

O maior percentual de contribuição da AT (72%) foi observado durante o verão, enquanto que durante o inverno a ASP (61%) teve ser maior valor de contribuição em uma amostra (ver apêndice). No entanto, a ACAS apresentou contribuições altas tanto no verão (83%), quanto no inverno (85%) (ver apêndice). Isto está relacionado à própria variabilidade da distribuição dessas massas d'água na região, nas diferentes estações. A presença da AT é mais evidente na condição de verão e o estabelecimento de um ramo bem definido da ASP é observado no inverno e no outono (Figura 11). Por sua vez, a presença da ACAS na plataforma, mesmo que distante da superfície é independente da estação do ano.

6.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS E NUTRIENTES

A seguir serão delineados os dados de isótopos estáveis e concentração de fosfato, focando em sua distribuição espacial. O formato da distribuição está relacionado ao método de interpolação e pode mostrar alguns padrões distorcidos da realidade. No entanto, os valores utilizados são resultantes de métodos de medição confiáveis.

6.2.1 Oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$)

As análises isotópicas mostraram uma grande variabilidade nos resultados, confirmando a complexidade de assinaturas presentes na plataforma continental. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ das amostras variaram de 0,03 a 0,98‰ (ver apêndice). Estes valores apresentam um padrão de distribuição espacial na plataforma continental (Figura 12). Nas proximidades de Cabo Frio e da Baía de Guanabara, é possível observar os menores valores de $\delta^{18}\text{O}$, abaixo de 0,5 ‰. Estas áreas são mais influenciadas pela descarga de águas continentais, no caso da Baía de Guanabara, e pela ressurgência costeira, no caso de Cabo Frio. As assinaturas acima de 0,6 ‰ são mais presentes na porção mais externa da plataforma. Esta área é mais

influenciada pela presença da frente térmica da Corrente do Brasil. A partir desses resultados é possível observar um padrão *cross-shelf* na distribuição das assinaturas de $\delta^{18}\text{O}$.

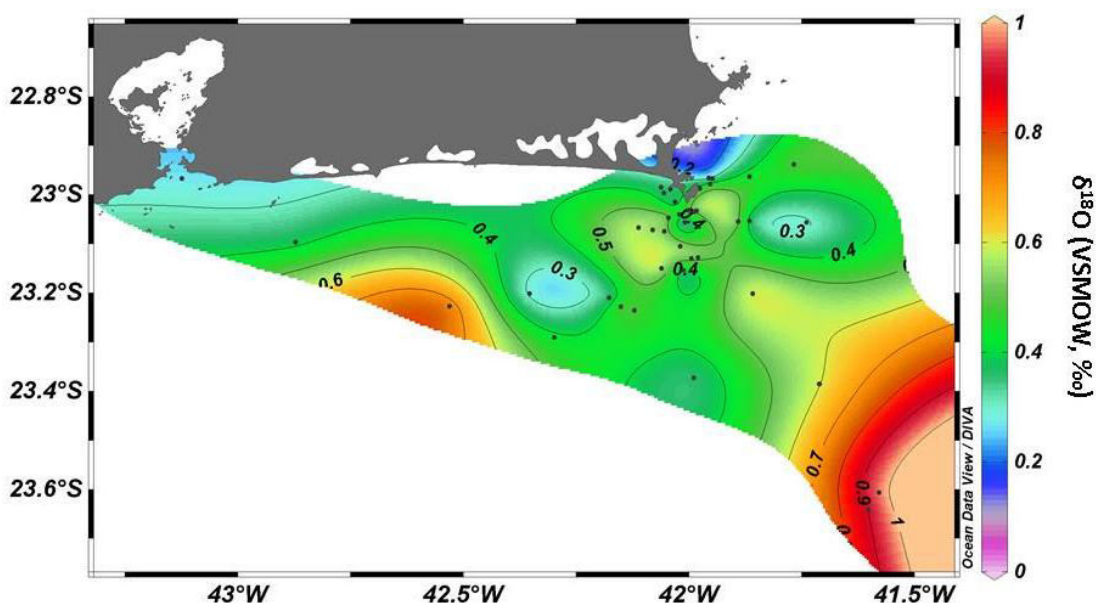


Figura 12- Distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{18}\text{O}$ interpolados pelo método DIVA (Data-Interpolating Variational Analysis) ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$.

Definindo uma seção transversal à costa, é possível confirmar a influência da componente *cross-shelf* sobre os dados de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 13). Entretanto, não existe um padrão definido em relação à profundidade. Os resultados demonstram uma homogeneidade nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ no gradiente de profundidade, dependente apenas do compartimento da plataforma observado. Na plataforma externa, os poucos pontos abaixo de 40 metros fazem com que o $\delta^{18}\text{O}$ pareça muito constante ao longo da coluna d'água, caracterizando um sinal da AT. No entanto, a partir dos perfis de temperatura e salinidade (Figura 9) podemos perceber que a AT se restringe mais aos primeiros 50 metros.

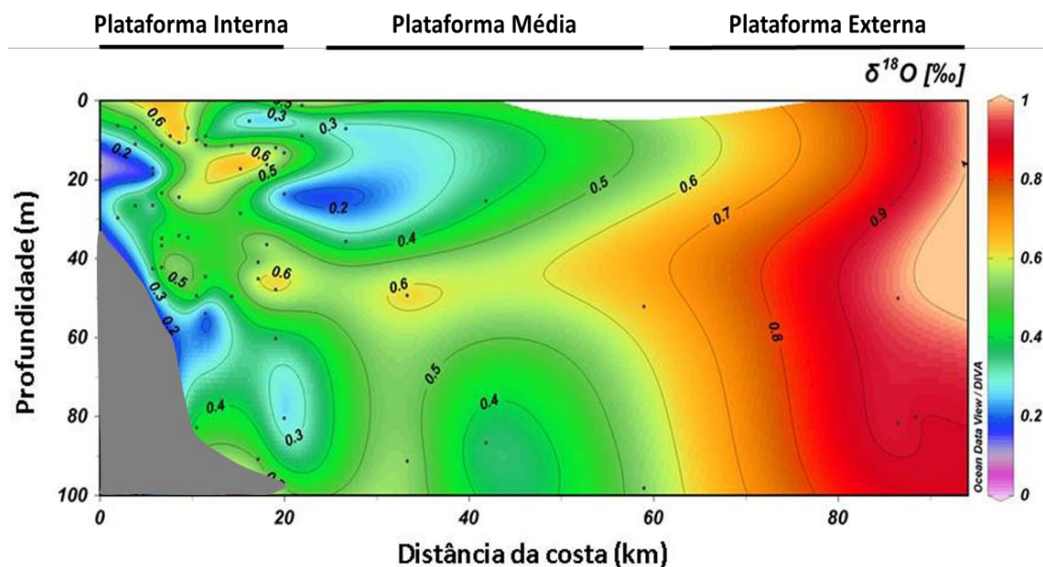


Figura 13- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de $\delta^{18}\text{O}$. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{18}\text{O}$ interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{18}\text{O}$.

6.2.2 Hidrogênio (δD)

O δD apresentou uma variação ainda maior do que o $\delta^{18}\text{O}$, onde pode ser observada uma variação entre 0,68 e 8,9‰ (ver apêndice). De maneira similar ao $\delta^{18}\text{O}$, os valores mais baixos de δD (<5‰) se encontram na plataforma interna e média, e na direção da Baía de Guanabara. Assinaturas com valores mais elevados de δD (> 6‰) podem ser observadas na região da plataforma externa (Figura 14).

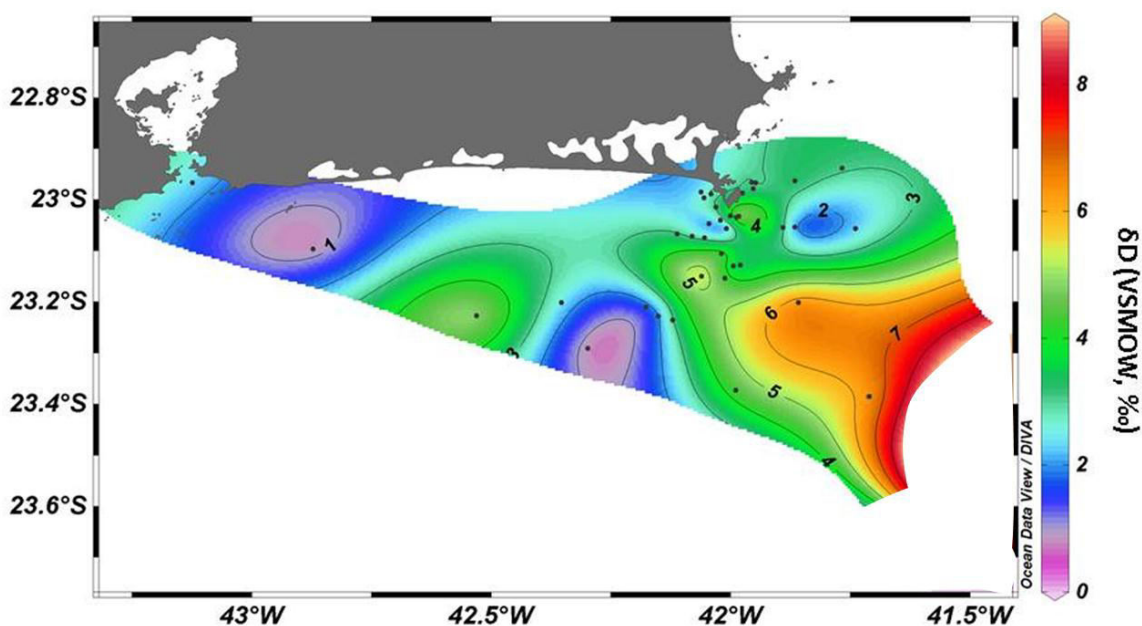


Figura 14- Distribuição dos valores de δD na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de δD interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de δD .

Observando uma seção transversal da plataforma, é possível confirmar a presença de valores maiores na parte mais externa (Figura 15). Entretanto, com relação à profundidade, o padrão é muito difuso, não sendo possível a visualização de um gradiente de δD ao longo da coluna d'água. Os perfis isotópicos referentes a profundidades maiores que 40 metros na plataforma externa podem ser distorcidos pela baixa cobertura de dados.

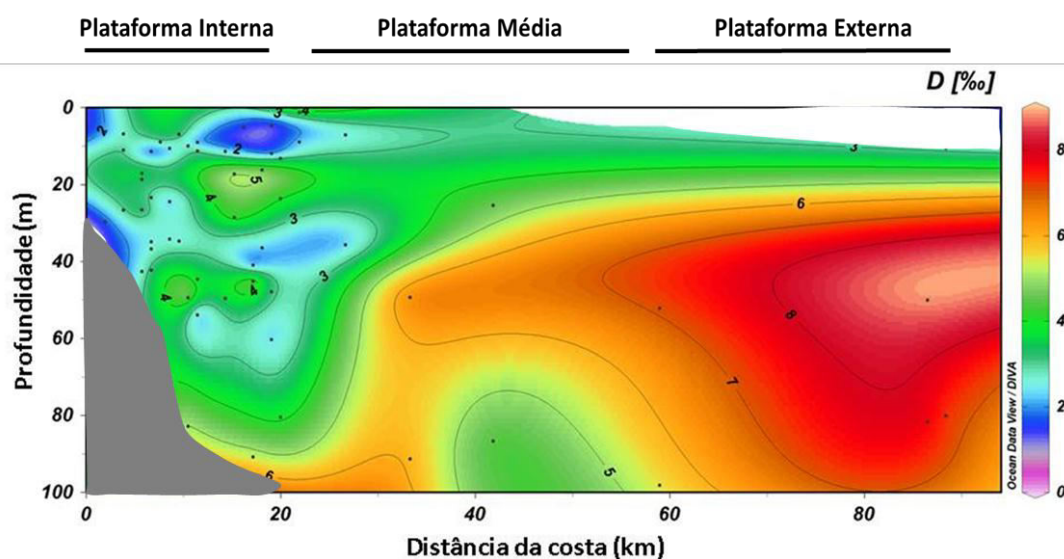


Figura 15- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de δD . Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de δD interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de δD .

6.2.3 Carbono ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$)

Em relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, o menor valor encontrado foi de 0,85‰, enquanto o maior foi de 2,7‰ (ver apêndice). Os valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($< 1,25\text{‰}$) situam-se ao redor da ilha de Cabo Frio (Figura 16). No compartimento B, na plataforma média, estão os valores mais altos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($> 1,5\text{‰}$). Assim como observado nas outras razões isotópicas, existe uma distinção nas assinaturas isotópicas do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ em uma componente *cross-shelf*. No entanto, diferentemente do $\delta^{18}\text{O}$ e do δD , os maiores valores se encontram na plataforma média, apesar destes altos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ serem representados por poucos dados.

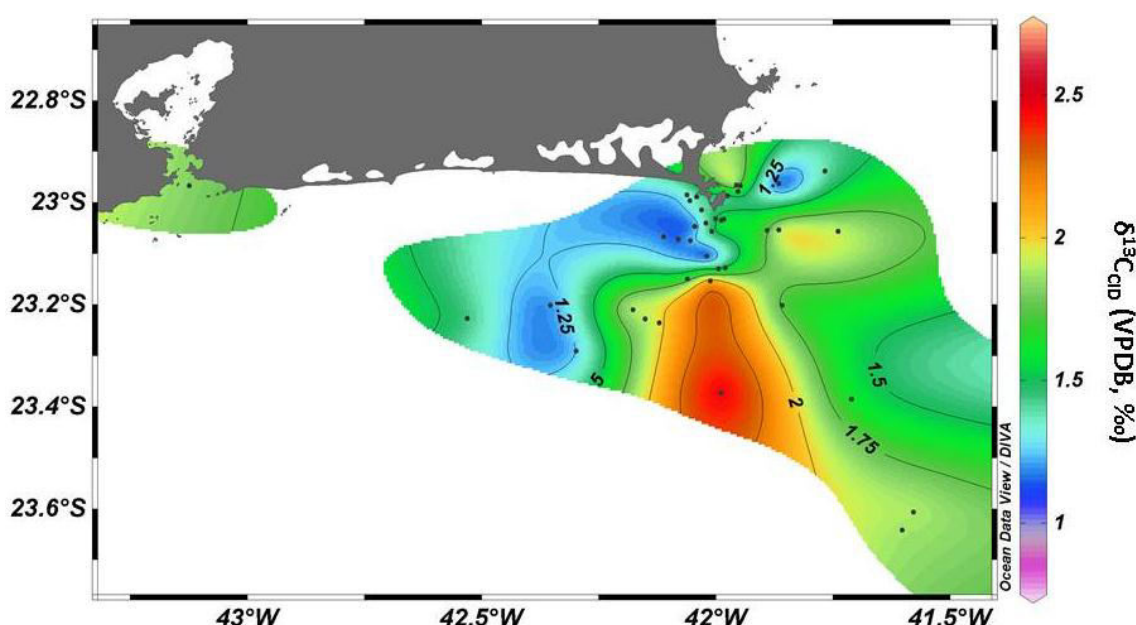


Figura 16- Distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ interpolados pelo método DIVA ($x=45\text{‰}; y=55\text{‰}$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

Outro padrão observável é a presença de valores abaixo de 1,25‰ em um perfil de profundidade próximo à costa, no compartimento A. Ao redor destes baixos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ existem núcleos com altos valores, acima de 1,75‰ (Figura 17).

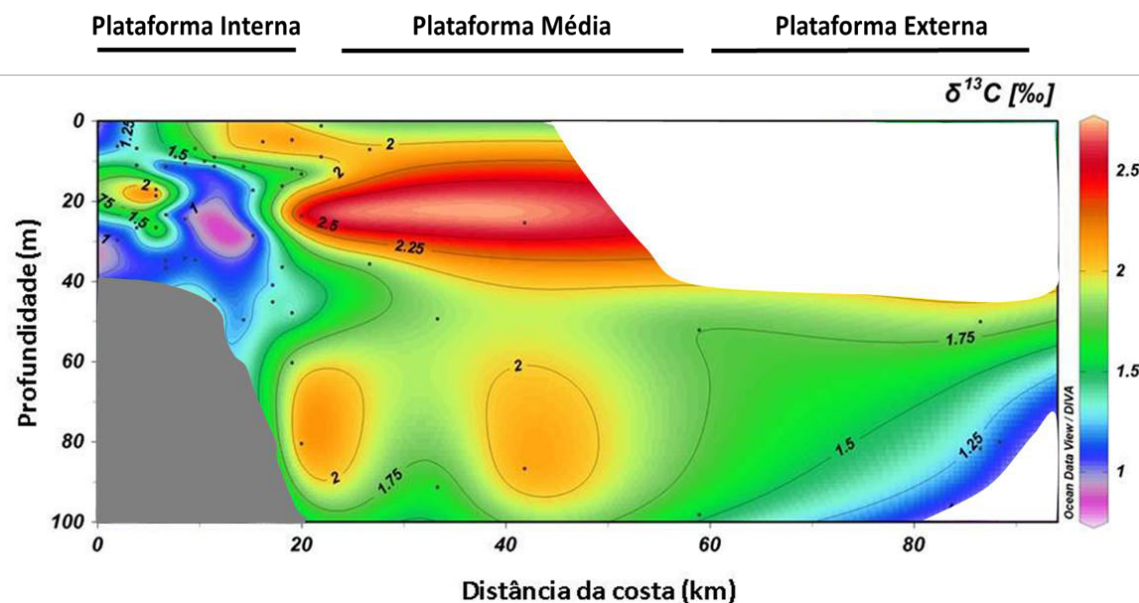


Figura 17- Seção transversal da plataforma continental mostrando os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ interpolados pelo método DIVA usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$.

6.2.4 Fosfato

As concentrações de fosfato nas amostras coletadas variaram entre 0 e 1,1 $\mu\text{mol/l}$ (ver apêndice). Os maiores valores de fosfato foram encontrados nas proximidades de Cabo Frio. Nesta área, a maioria das amostras mostrou concentrações acima de 0,4 $\mu\text{mol/l}$. Baixas concentrações, menores que 0,2 $\mu\text{mol/l}$ podem ser observadas na plataforma externa (Figura 18).

O padrão de distribuição espacial das concentrações de fosfato mostrou similaridade com o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, porém inverso. Na área onde as concentrações de fosfato foram mais elevadas, os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ são os mais baixos. Isso aponta para um processo único que possa modular as distribuições das concentrações de fosfato e dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na plataforma continental.

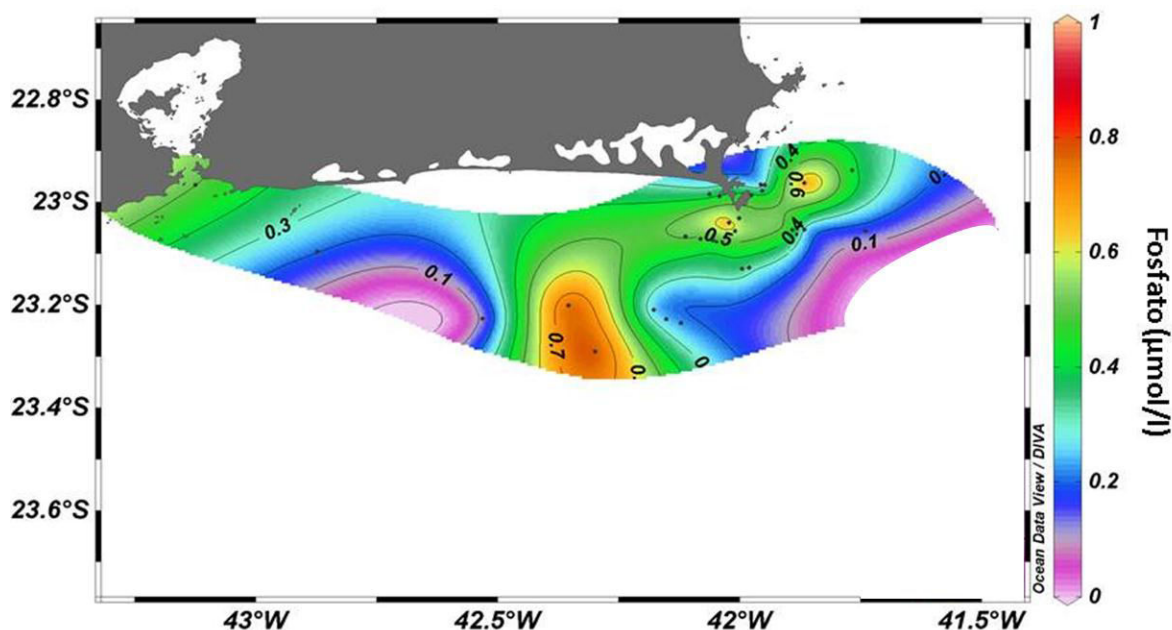


Figura 18- Distribuição dos valores de fosfato na plataforma continental. Os locais dos pontos de coleta estão representados por círculos pretos. A barra de cores representa os valores de fosfato interpolados pelo método DIVA ($x=45\%$; $y=55\%$), usando o software Ocean Data View (ODV) (Schlitzer, 2013). As linhas em preto com valores representam as isolinhas de fosfato.

6.3 CORRELAÇÃO ESTATÍSTICA

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ apresentaram correlação positiva e significativa com os valores de δD (Tabela 1). Estas razões isotópicas possuem normalmente uma elevada correlação positiva, pois ambos *proxies* são influenciados por processos de fracionamento similares. Desta forma, tal resultado indica a existência de fatores que tendem a diminuir a correlação entre eles, tornando ela baixa (0,47). O δD não mostrou correlação significativa com os outros parâmetros estudados (fosfato, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, ou os percentuais das massas d'água). Os resultados mostram uma correlação entre o $\delta^{18}\text{O}$ e os percentuais de contribuição das massas d'água. A correlação da AT com o $\delta^{18}\text{O}$ foi positiva e significativa (0,40), de onde podemos dizer que quanto maior for o percentual dessa massa d'água, maior serão os valores de $\delta^{18}\text{O}$. De maneira oposta, o $\delta^{18}\text{O}$ e o percentual de ASP se correlacionaram negativamente (-0,32), indicando um padrão contrário ao da AT. Esta observação é totalmente coerente com o esperado. A AT é proveniente de um sistema evaporativo, onde os valores de $\delta^{18}\text{O}$ tendem a serem maiores. Enquanto que a ASP, é uma massa d'água resultante da mistura de águas de plataforma e águas de origem continental, que possuem baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$.

Observando o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, percebemos uma forte correlação negativa (-0,77) com o conteúdo de fosfato presente nas amostras e com o percentual de ACAS na plataforma (-0,48). Esta inferência é sustentada pela forte correlação (0,77) existente entre a concentração de fosfato e o percentual de contribuição da ACAS. Isto porque a ACAS aporta uma alta concentração de nutrientes e baixos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, portanto, aumentando o percentual de ACAS temos aumento no conteúdo de nutrientes. De maneira contrária, o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ apresenta uma correlação positiva (0,42) com a ASP. Isto pode estar indicando que um mesmo processo está atuando em sentidos contrários, aumentando os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na ASP e diminuindo na ACAS.

As concentrações de fosfato mostraram uma relação coerente com os percentuais das principais massas d'água. A ACAS, uma massa d'água rica em nutrientes apresentou correlação fortemente positiva com o conteúdo de fosfato, enquanto que, tanto a AT como a ASP, mostraram uma correlação negativa, devido às suas características oligotróficas.

Tabela 1- Matriz de correlação do teste de Spearman. Os valores marcados em vermelho são significativos ($p < 0,01$). O número de dados (n) utilizados variou de 38 a 63

| Variável | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{13}\text{CDIC}$ | δD | Fosfato | %ACAS | %AT | %ASP |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|------|
| $\delta^{18}\text{O}$ | 1 | | | | | | |
| $\delta^{13}\text{CDIC}$ | -0,294813 | 1 | | | | | |
| δD | 0,467814 | 0,151041 | 1 | | | | |
| Fosfato | 0,021260 | -0,778239 | -0,168646 | 1 | | | |
| %ACAS | -0,092676 | -0,481039 | -0,004029 | 0,771024 | 1 | | |
| %AT | 0,400771 | 0,136988 | 0,129144 | -0,443618 | -0,622943 | 1 | |
| %ASP | -0,324947 | 0,425583 | -0,234159 | -0,512776 | -0,616887 | -0,165349 | 1 |

Spearman $p < 0,01$

7 DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DAS MASSAS D'ÁGUA

Examinando os valores obtidos a partir da análise de mistura triangular (ver apêndice), observou-se que a maioria das amostras coletadas na plataforma continental possui um elevado grau de mistura. Isto era esperado, uma vez que a plataforma continental é um sistema muito complexo e dinâmico, com múltiplos fatores que influenciam a estrutura física e biogeoquímica de coluna de água (CASTRO; MIRANDA 1998; EKAU; KNOPPERS 2003; CASTELÃO; BARTH, 2006; CERDA; CASTRO, 2014). Alguns dos processos-chave que evidenciam tal complexidade são os processos de mistura advectiva de massas d'água, a descarga de águas continentais e os processos de ressurgência, tanto costeira, dependente de ventos do quadrante nordeste, quanto da ressurgência de plataforma média, impulsionada pela força do divergente do vento (RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001; CASTELÃO; BARTH, 2006; CERDA; CASTRO, 2014). Apesar dos processos de mistura, o principal foco deste trabalho, assim como em outros estudos (PIERRE et al., 1991; PIERRE, 1999; MACKENSEN, 2001), foi o de caracterizar isotopicamente estas massas de água. Assim, foram selecionadas as amostras cuja mistura de massas d'água representasse pelo menos 60% de uma delas. Com isso, foram calculadas as médias e os desvios-padrão dos isótopos de oxigênio e carbono (Figura 19).

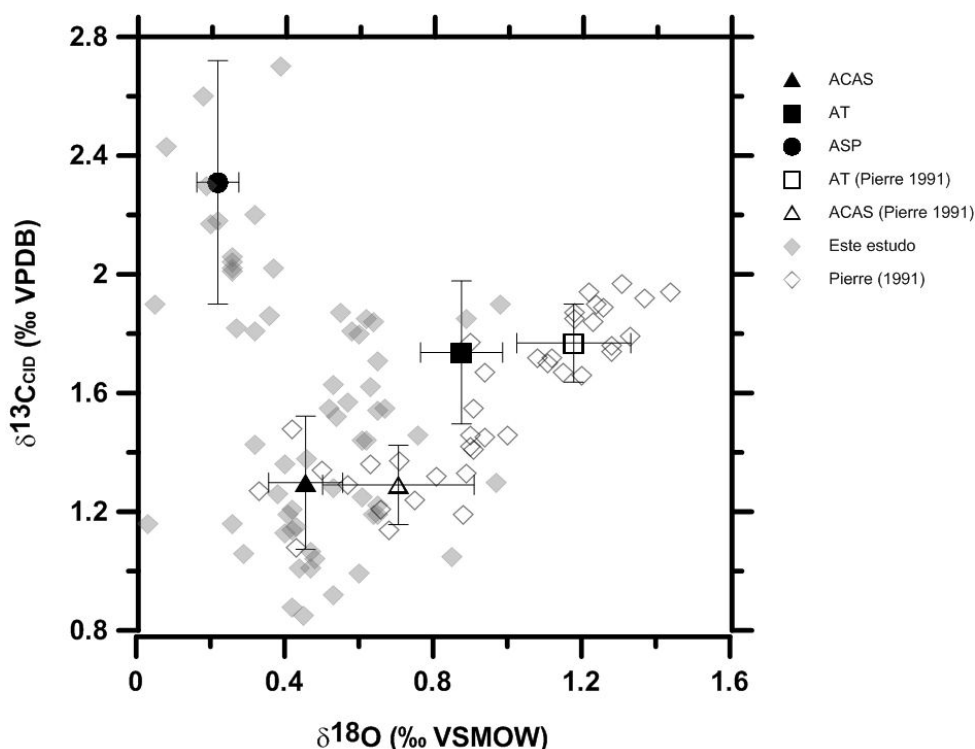


Figura 19-Caracterização isotópica das massas d'água no SRCF. Os símbolos representam as médias e seus respectivos desvios. Os dados brutos estão representados pelos losangos cinza (este estudo) e branco (PIERRE et al., 1991). As médias e os desvios foram calculados apenas com amostras que apresentaram mais de 60% de contribuição de uma massa d'água específica.

Os resultados foram comparados com os valores encontrados por Pierre et al. (1991), que caracterizou massas de água em uma condição de oceano aberto. Os valores isotópicos médios de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ da AT ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 1,74 \pm 0,24\text{‰}$) e da ACAS ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 1,30 \pm 0,22\text{‰}$) na plataforma foram semelhantes aos encontrados em mar aberto. Indicando pouca variação na assinatura de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ dessas águas ao entrarem na plataforma. No entanto, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ da AT ($\delta^{18}\text{O} = 0,88 \pm 0,11\text{‰}$) e da ACAS ($\delta^{18}\text{O} = 0,46 \pm 0,10\text{‰}$) apresentaram um desvio significativo em relação aos valores encontrados por Pierre et al. (1991). Desta forma, é possível assumir que os valores isotópicos encontrados na plataforma são desviados no sentido de apresentarem menores valores de $\delta^{18}\text{O}$. Isto é observável nos dados brutos, o que possibilita atribuir essa mudança aos processos presentes na plataforma que tendem a causar uma redução nos valores de $\delta^{18}\text{O}$. Sendo assim, os desvios encontrados podem ser interpretados por alguns fatores distintos. (1) O desvio pode ser associado à influência de plumas costeiras, que carregam uma água com sinal empobrecido em $\delta^{18}\text{O}$ proveniente de rios (Rio Paraíba do Sul) e baías (Baía de Guanabara). (2) Também pode estar vinculado ao processo de mistura de massas d'água por advecção, onde a ASP contribui com baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em sua composição. (3) Além disso, não é possível descartar a influência devido à mudança no balanço de evaporação-precipitação no sinal de $\delta^{18}\text{O}$ da AT ao entrar na

plataforma, uma vez que em direção ao litoral à influência da precipitação aumenta, contribuindo com baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ (CRAIG; GORDON, 1965; GAT et al., 1996). (4) Por último, os desvios podem ser gerados pelo fato de cada amostra não ser resultado da contribuição total de uma massa d'água singular, ainda existe uma mistura residual e, portanto, a influência das outras massas d'água em cada amostra. No entanto, isto reforça a ideia de que as amostras de água coletadas na plataforma continental são majoritariamente resultantes de mistura entre massas d'água.

No caso da ASP ($\delta^{18}\text{O} = 0,22 \pm 0,06\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 2,31 \pm 0,41\text{‰}$) não há valores em um ambiente próximo para comparação, pois este estudo é pioneiro na caracterização isotópica desta massa d'água na plataforma continental sudeste do Brasil. No entanto, resultados de $\delta^{18}\text{O}$ do projeto AMASSEDS para as águas superficiais na foz do Rio Amazonas, indicam valores variando entre -9 e 1‰ (DEMASTER et al., 1991). Esta grande variação isotópica é resultante de mudanças sazonais na magnitude da descarga de águas continentais pelo Rio Amazonas. Isto faz com que nos períodos de pico, o $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais fique mais negativo, podendo atingir até -9‰. Enquanto que nos períodos de menor descarga de água, o $\delta^{18}\text{O}$ fica mais positivo podendo chegar até 1‰. Essas variações no sinal do $\delta^{18}\text{O}$ das águas superficiais também foram relacionadas com a quantidade de água reciclada no processo de evaporação-precipitação em diferentes partes da bacia amazônica (DEMASTER et al., 1991). Dessa forma, comparando os resultados do projeto AMASSEDS com os resultados obtidos para a ASP, é possível compreender como os valores de $\delta^{18}\text{O}$ estão ligados ao regime hidrológico regional. Devido ao menor aporte de águas continentais, tanto provenientes de rios como de baías no SRCF, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são comparáveis aos períodos de baixa descarga do Rio Amazonas. Além disso, a variação isotópica do $\delta^{18}\text{O}$ da ASP no SRCF é muito menor ($\pm 0,22\text{‰}$), do que das águas superficiais na foz do Rio Amazonas ($\pm 10\text{‰}$).

Em relação ao sinal do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ encontrado para esta massa de água (ASP), os valores indicam um processo de fracionamento intenso, com um consequente enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Considerando que os principais fatores que influenciam o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ são o fracionamento termodinâmico e o biológico, torna-se indispensável encontrar o fator dominante, considerando a diferença isotópica em relação às outras massas d'água ($\pm 1\text{‰}$). Para essa diferença de quase 1‰ no $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, em algumas amostras da ASP, em comparação com o sinal encontrado da AT, seria improvável pensar que o efeito termodinâmico é o principal fator que controla o sinal do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na superfície da coluna d'água. Isto porque, de

acordo com o estudo de Broecker e Maier-Reimer (1992), 1‰ de variação representaria pelo menos 10°C de diferença entre AT e ASP, o que não é observado nos dados de temperatura para a região. Além disso, o tempo de residência das águas superficiais deveria ser muito mais alto para que estas pudessem ser influenciadas pelo processo de fracionamento termodinâmico (CHARLES et al., 1993). Sendo assim, esta mudança pode ser atribuída, predominantemente, ao fracionamento biológico, sendo esta hipótese sustentada pelo fato dessa região da plataforma continental apresentar uma elevada produtividade biológica, devido ao fenômeno de ressurgência. Esta produtividade primária é, principalmente, desencadeada por intrusões da ACAS na zona eufótica, seja pelo transporte de Ekman, causado por ventos de nordeste, ou pelo mecanismo de divergente do vento que ocorre na plataforma média (RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001; CASTELÃO; BARTH, 2006; BELEM et al., 2013). Por conseguinte, estes eventos contribuem para a entrada de nutrientes na zona eufótica que, posteriormente, são consumidos o que leva a captura preferencial de ^{12}C pelo fitoplâncton, devido ao aumento da atividade metabólica (KROOPNICK, 1985; CHARLES et al., 1993).

Com base nos resultados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, foram escolhidos os *end-members* de cada massa d'água, no intuito de propor um modelo isotópico para a região (Figura 20). Os valores isotópicos adotados como *end-members* para cada massa de água estão resumidos em uma tabela (Tabela 2). Os valores dos *end-members* foram definidos com base nos dados observados neste estudo, em comparação com dados obtidos por Pierre et al. (1991). Foram priorizados os valores mais extremos da distribuição para que os valores médios estivessem contidos dentro do modelo. Os dados indicam que as variações isotópicas do sistema de plataforma têm consequências significativas para reconstruções paleoceanográficas. Isto porque os organismos carbonáticos planctônicos e bentônicos, tais como foraminíferos, possuem o sinal isotópico de suas carapaças em equilíbrio com o sinal encontrado na coluna d'água, preservando, assim, esse sinal nos sedimentos (MULITZA et al., 2003). Neste sentido, esta abordagem permite a reconstrução da estrutura da coluna d'água a partir do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e do $\delta^{18}\text{O}$ reconstruídos. Em outras palavras, seria possível a observação da contribuição de cada massa de água em cenários pretéritos, considerando as limitações de tal método (CASTRO et al., 1998) e a influência de outros fatores ao longo do tempo geológico (DUPLESSY et al., 2002).

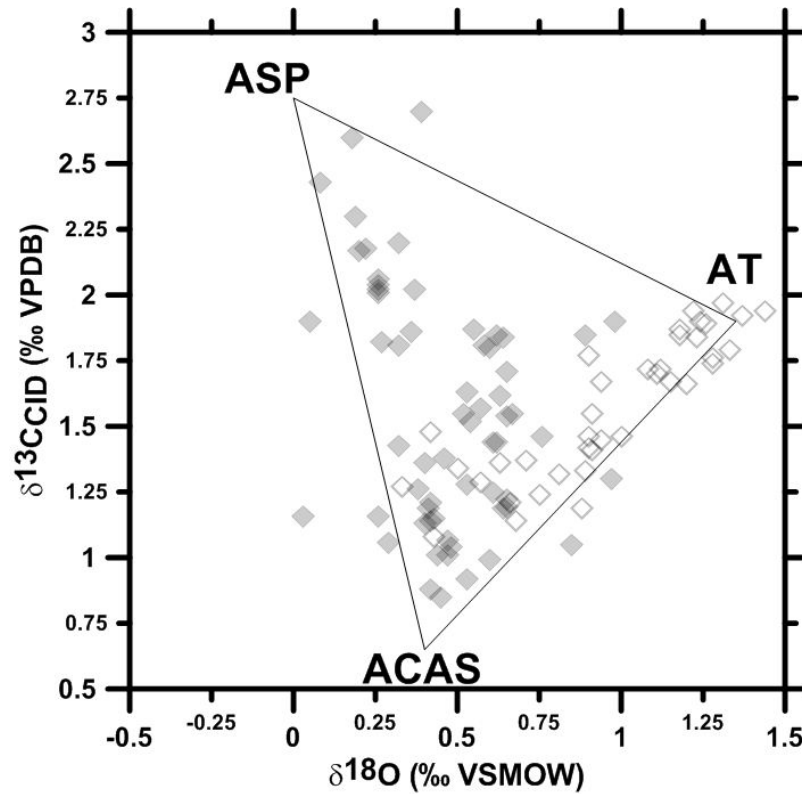


Figura 20-Modelo 3-end-member isotópico para as massas d'água do SRCF. Os dados brutos estão representados pelos losangos cinza (este estudo) e branco (PIERRE et al., 1991).

No intuito de aplicar o modelo e demonstrar sua importância para as interpretações paleoceanográficas, foram utilizados dados $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos planctônicos da mesma região de estudo. Os dados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram extraídos do testemunho CF10-01B para os últimos 9.000 anos, do trabalho de Lessa (2013) para a espécie *Globigerinoides ruber*. As paleotemperaturas também foram retiradas de Lessa (2013) através dos valores de Mg/Ca para a mesma espécie, utilizando a equação de Anand et al. (2003). Para reconstruir o $\delta^{18}\text{O}$ da água foi utilizada a equação de Shackleton (1974):

$$\delta^{18}\text{O}_a = \delta^{18}\text{O}_c + 0,20 - \frac{4,38 - \sqrt{(12,4244 + 0,4T)}}{0,2} \quad (\text{Eq.6})$$

sendo $\delta^{18}\text{O}_a$ e $\delta^{18}\text{O}_c$, a composição isotópica na água e no carbonato, respectivamente. Enquanto T é o valor de temperatura estimado pelo Mg/Ca, e 0,20 que está somado ao $\delta^{18}\text{O}_c$ é o fator de conversão do VPDB para o VSMOW segundo Bemis et al. (1998). O $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ pode ser reconstruído a partir do $\delta^{13}\text{C}$ do carbonato, aplicando uma correção de +1‰ conforme proposto por Romanek et al. (1992).

Tabela 2- Tabela com os valores observados e adotados dos end-members. Os coeficientes termohalinos para as diferentes condições estão descritos na tabela

| Massa d'água | Coeficientes Termohalinos | | Observado | | Adotado | |
|--------------|---------------------------|---------------|-------------|-------------|---------|------|
| | Temperatura | Salinidade | 13C | 18O | 13C | 18O |
| ASP | 24*/25** | 34.2*/34.4** | 2.31(0.41) | 0.22 (0.06) | 2.75 | 0 |
| AT | 25.75*/27** | 37.5*/37.6** | 1.74 (0.24) | 0.88 (0.11) | 1.9 | 1.35 |
| ACAS | 9.65*/10.9** | 34.97*/35.1** | 1.30 (0.22) | 0.46 (0.10) | 0.65 | 0.4 |

*valores para condição de inverno (Maio-Outubro)

**valores para condição de verão (Novembro-Abril)

Plotando os dados juntamente com os *end-members* isotópicos, obtemos uma distribuição que demonstra um forte componente da AT ao longo dos últimos 9.000 anos (Figura 21). Essa distribuição indica que a espécie *G. ruber* calcifica sua carapaça na AT durante grande parte do Holoceno, sem muita influência da ACAS e da ASP. Essa afirmação é coerente com a literatura, que aponta esta espécie como uma espécie de superfície (0-50 m), com preferência por águas quentes e salinas (MULITZA et al., 2003). Portanto, as reconstruções de temperatura que utilizam o $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* nesta região, podem interpretar seus resultados como variações de temperatura da AT. Assim como, estimativas de paleoprodutividade utilizando valores de $\delta^{13}\text{C}$ desta mesma espécie apontarão para variações no conteúdo de nutrientes e na produtividade relacionadas a AT.

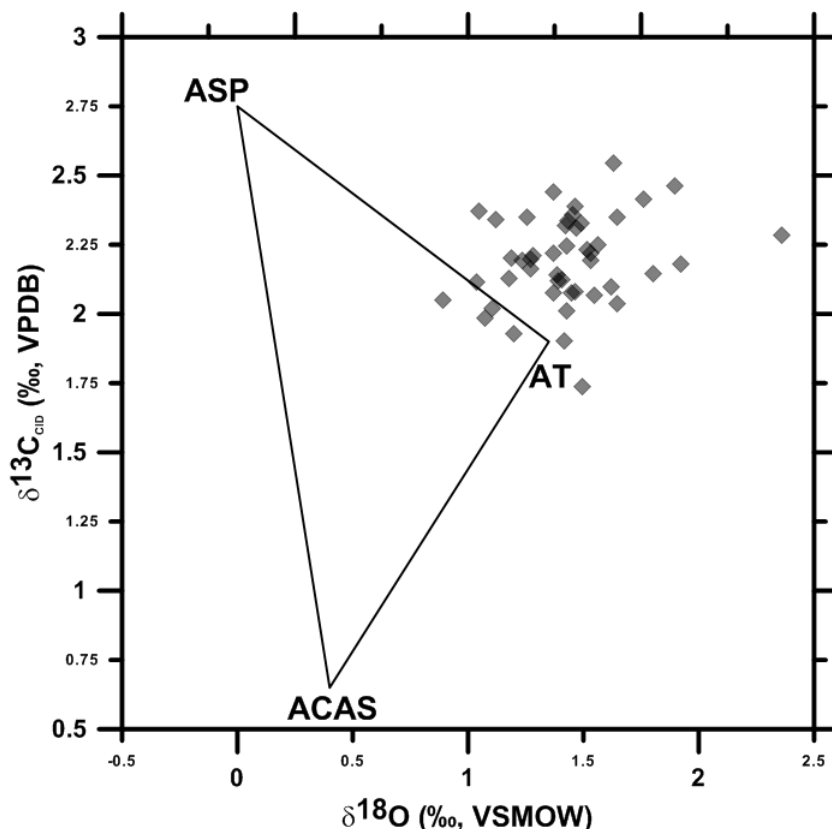


Figura 21- Dados de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C_{CID}$ dos últimos 9.000 anos, reconstruídos a partir dos dados de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ de *G.ruber* do testemunho CF10-01B. Os valores de $\delta^{18}O$ foram reconstruídos a partir da equação de Shackleton (1974), utilizando os dados de Mg/Ca de *G.ruber* do testemunho CF10-01B para estimar a paleotemperatura. Fonte: LESSA, 2013.

7.2 INFLUÊNCIAS DOS PROCESSOS DE MISTURA NA DISTRIBUIÇÃO DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Os isótopos estáveis auxiliam no entendimento da dinâmica oceanográfica e dos processos biogeoquímicos atuantes na coluna d'água, como já discutido anteriormente. Por esse motivo, as razões isotópicas ($\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C_{CID}$) foram plotadas com alguns parâmetros físicos e o δD foi relacionado com o $\delta^{18}O$. Plotando o $\delta^{18}O$ com a salinidade e comparando os resultados com os de Pierre et al. (1991), é possível observar a baixa correlação linear entre estes parâmetros no sistema de plataforma ($r=0,32$), quando comparado com o sistema oceânico ($r=0,81$) (Figura 22). A elevada correlação encontrada no sistema *offshore* pode ser atribuída a uma estrutura estratificada da coluna de água. Em contraste, a plataforma continental mais influenciada pela mistura lateral e vertical não apresenta o mesmo padrão, o que, consequentemente, resulta numa menor correlação entre estes parâmetros.

Os processos anteriormente descritos, tais como a mistura de massas de água, a descarga continental e a ressurgência costeira são, provavelmente, os que mais contribuem

para tornar a estrutura da coluna de água muito variável, diminuindo, assim, a correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e salinidade. Um aspecto importante é a influência de múltiplas fontes, com assinaturas diferentes de $\delta^{18}\text{O}$, mas não necessariamente com diferentes valores de salinidade, o que é provavelmente explica a tendência observada (MEREDITH et al., 1999; FREW et al., 2000). Isso é mais evidente quando olhamos para a variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ no intervalo entre 35 e 36 de salinidade. Neste intervalo específico de salinidade, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam de aproximadamente 0 a 0,8‰. Além disso, de maneira geral, os dados de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos são menores para a plataforma, quando comparados com os dados *offshore*. Isto indica uma maior influência de processos costeiros como, por exemplo, as plumas costeiras, bem como a mistura da ASP com outras massas de água na área da plataforma, caracterizando, assim, os processos internos capazes de diminuir o sinal do $\delta^{18}\text{O}$.

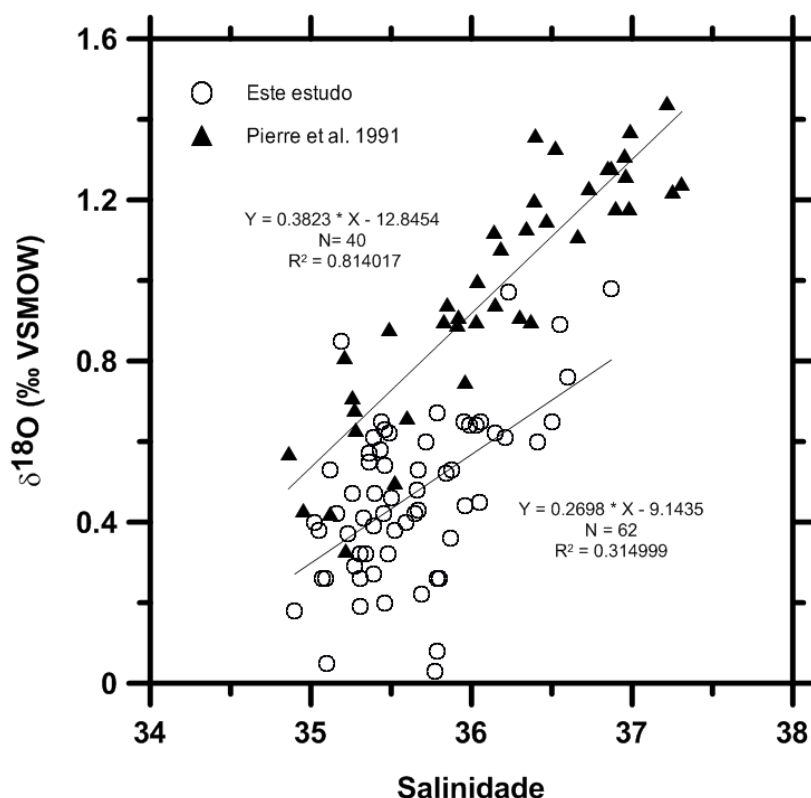


Figura 22- Comparação entre a relação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade encontrada neste estudo com os resultados obtidos por Pierre et al. (1991).

Além da importância de se entender as influências externas na distribuição dos isótopos estáveis no SRCF, os processos internos também são o foco deste estudo. Nesse sentido, buscou-se melhor estimar a influência da mistura vertical na distribuição e relação dos isótopos estáveis na plataforma. Para este fim, o δD foi plotado versus os dados de $\delta^{18}\text{O}$.

considerando a profundidade de 45 m (Figura 23). Em geral, estes isótopos são linearmente correlacionados na superfície da coluna d'água em mar aberto, uma vez que os mesmos mecanismos de fracionamento afetam ambos os elementos (CRAIG; GORDON, 1965). No entanto, uma vez que temos uma coluna de água pouco profunda e extremamente variável em relação a sua estrutura física, podemos esperar alguns desvios nesta tendência geral (ROHLING, 2007).

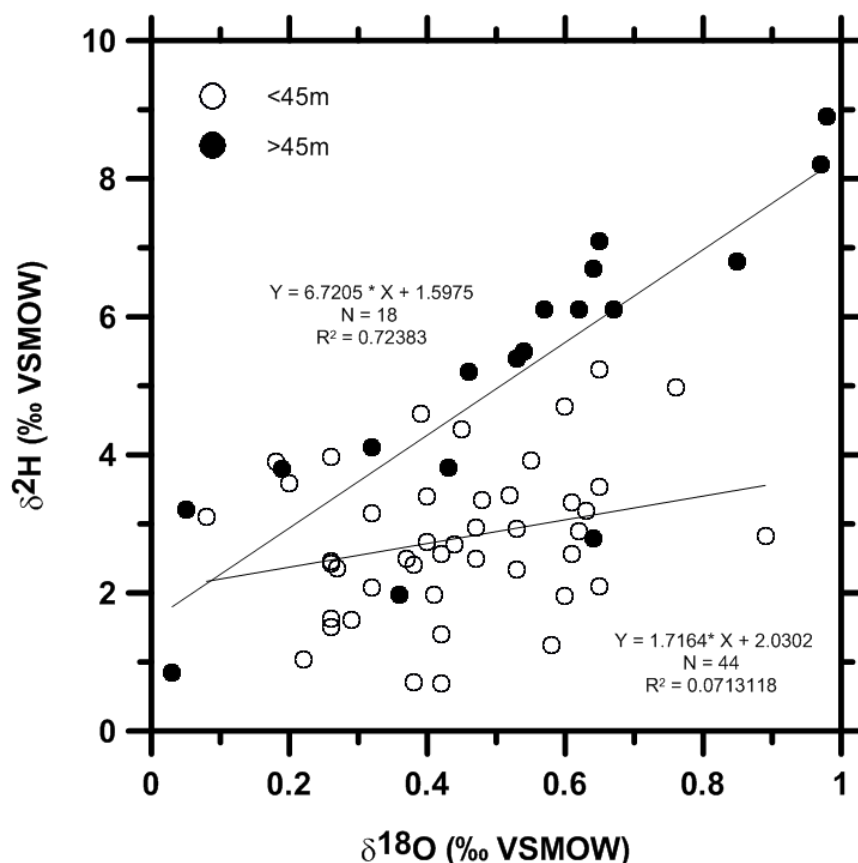


Figura 23 – Variação da relação entre o δD - $\delta^{18}O$ de acordo com a profundidade. Os dados foram divididos a partir da profundidade limite de 45 metros.

Assim, os dados apresentaram comportamentos distintos em relação à profundidade, indicando que diferentes processos podem estar atuando na superfície e na sub-superfície. Nos primeiros 10 metros existe uma boa correlação entre o $\delta^{18}O$ e o δD ($r^2=0,66$) e uma baixa correlação para profundidades maiores ($r=0,29$). No entanto, após este limite, a correlação diminui progressivamente para os dados de superfície, enquanto aumenta para os dados de sub-superfície (Tabela 3). A mudança progressiva na significância das correlações atinge uma estabilidade entre 45 e 50 metros. Dessa forma, o limite entre 45 e 50 metros foi estabelecido como sendo a profundidade onde existem diferenças no comportamento destes isótopos.

Acima destas profundidades o δD e o $\delta^{18}O$ têm um comportamento não conservativo, devido à presença de múltiplas assinaturas de $\delta^{18}O$ e δD , o que indica que a estrutura da coluna de água não é estável e que os processos de mistura, por conseguinte, afetam principalmente os primeiros 50 metros. Abaixo desta profundidade, temos um comportamento mais conservativo entre estes isótopos resultantes provavelmente de mistura conservativa entre a ACAS e a AT. Estes resultados confirmam a ideia de um cenário oceanográfico complexo na plataforma, com processos de mistura que afetam a estrutura físico-biogeoquímica da coluna d'água e evidenciam a influência dos processos de mistura na dimensão vertical.

Tabela 3- Variação da correlação entre $\delta^{18}O$ e o δD de acordo com a profundidade. Os limites de profundidade escolhidos estão na primeira coluna enquanto à direita estão os valores de r^2 (regressão linear) para profundidades menores ou maiores que o limite

| Profundidade limite (m) | Correlação $\delta^{18}O$ - δD (r^2) | |
|----------------------------|--|-------------------------------|
| | Prof. menores que o limite | Prof. maiores que o limite |
| 10 | 0,66 | 0,29 |
| 15 | 0,29 | 0,46 |
| 20 | 0,17 | 0,47 |
| 25 | 0,10 | 0,55 |
| 30 | 0,07 | 0,57 |
| 35 | 0,07 | 0,58 |
| 40 | 0,07 | 0,62 |
| 45 | 0,07 | 0,72 |
| 50 | 0,13 | 0,85 |
| 60 | 0,29 | 0,76 |

7.3 $\delta^{13}C_{CID}$ COMO *PROXY* DE PRODUTIVIDADE PARA O SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO

Os valores de $\delta^{13}C_{CID}$ encontrados na coluna d'água indicam uma provável associação com os processos de assimilação de carbono no SRCF. Caso estes resultados estejam realmente sendo modulados pela produtividade biológica, seria esperada uma correlação significativa entre estes e as concentrações de nutrientes. Assim, plotando o $\delta^{13}C_{CID}$ com fosfato e colocando a "linha de Redfield" como referência, é possível inferir sobre a magnitude destes processos no SRCF (Figura 24). Esta "linha de Redfield" proposta por Broecker Maier-Reimer (1992), é a linha da tendência esperada no caso de uma maior influência do fracionamento biológico, assumindo alguns valores definidos para determinados

parâmetros, como discutido previamente na fundamentação teórica. A mesma abordagem foi utilizada em outros sistemas marinhos, incluindo sistemas de ressurgências, para verificar a magnitude dos processos biológicos na composição e distribuição do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (LYNCH-STIEGLITZ et al, 1995; MACKENSEN et al., 1996; BICKERT; WEFER, 1999; MACKENSEN, 2001).

Os dados mostram que valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ estão relacionados com concentrações mais altas de fosfato. Estes dados podem ser identificados como uma assinatura da ACAS, que é uma massa d'água rica em nutrientes e que possui uma assinatura com baixos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} = 1,30 \pm 0,22$). A ascensão dos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, juntamente com a queda na concentração de nutrientes pode ser interpretada como resultado do processo de produtividade primária, desencadeado pela ressurgência da ACAS. A assinatura da ressurgência pode ser observada no padrão de distribuição do $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ (Figura 16 e 17) e do fosfato (Figura 18) na plataforma continental. É possível observar nestas figuras a deflexão da pluma de ressurgência próxima a Cabo Frio, a partir dos elevados valores de fosfato e dos baixos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Esta correlação confirma a predominância de fracionamento biológico, demonstrando que os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ na coluna de água tem uma relação direta com a produtividade na plataforma.

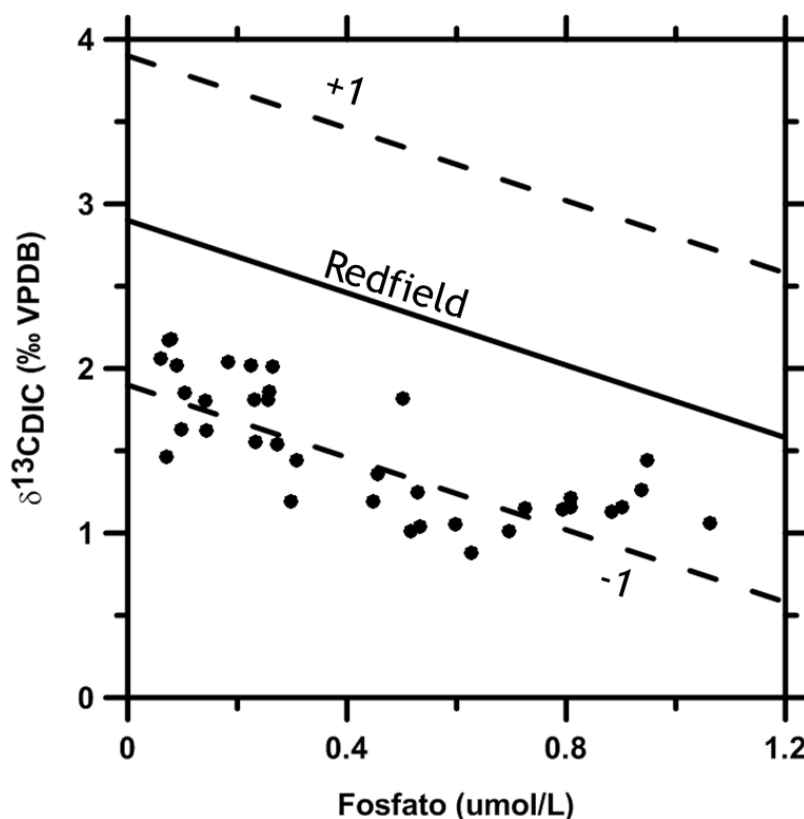


Figura 24- Relação entre o $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e a concentração de fósforo no SRCF. O fracionamento biológico é representado pela linha de Redfield.

Em um estudo realizado na costa da Namíbia, Bickert e Wefer (1999) coletaram amostras de água dentro do sistema de ressurgência e em mar aberto. Nestas amostras foram medidos o $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ e as concentrações de fósforo, para o entendimento dos processos biogeoquímicos nos diferentes sistemas. Dentro do sistema de ressurgência foram observadas as maiores concentrações de fósforo ($>2\mu\text{mol/kg}$) e os menores valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($<0,5\text{‰}$). Dentre as amostras coletadas neste estudo, amostras referentes a ACAS apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ que variaram entre 0,2 e 1,5 ‰, enquanto as concentrações de fósforo variaram entre 0,1 e 1,3 $\mu\text{mol/kg}$. Estes valores são muito similares aos encontrados no SRCF, e se encontram na mesma posição relativa à linha de Redfield.

Dessa forma, existe a possibilidade de se fazer reconstruções de paleoprodutividade na plataforma continental, ou mais especificamente reconstruir a fertilidade potencial da ACAS, através de valores de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos e planctônicos. Também é esperado que em futuras interpretações com base no $\delta^{13}\text{C}$ destes organismos carbonáticos sejam levadas em conta as diferenças entre o sistema de plataforma e o sistema de oceano aberto em relação ao sinal do $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ na coluna de água. Isto minimizaria os erros nas estimativas de

paleoprodutividade e estoque de nutrientes, como demonstrado em estudos anteriores (PIERRE et al., 1994; BICKERT; WEFER, 1999).

7.4 MODELO CONCEITUAL

O acoplamento do conhecimento sobre a oceanografia física da região, com as interpretações obtidas através dos isótopos estáveis, permitiu a construção de um modelo conceitual para a plataforma continental (Figura 25). O modelo mostra que as oscilações da CB em direção à costa causam um aumento na contribuição relativa da AT. Isto faz com que estas águas aportem valores enriquecidos de $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} = 0,88 \pm 0,11$) para a plataforma externa e média. No caso da ASP ($\delta^{18}\text{O} = 0,22 \pm 0,06$) e da ACAS ($\delta^{18}\text{O} = 0,46 \pm 0,10$), as assinaturas isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ são empobrecidas e a influência da ASP é mais restrita a plataforma interna, enquanto a ACAS pode influenciar a coluna d'água em todas as regiões da plataforma. Os valores enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ($>1,25 \text{ ‰}$) podem ser encontrados na plataforma interna e média, onde os movimentos de intrusão da ACAS na zona fótica causam aumento da produtividade e maior *imprint* destes altos valores na ASP. Na plataforma externa, a AT mantém uma assinatura de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ estável e constante na coluna d'água, devido a seu maior percentual de ocorrência.

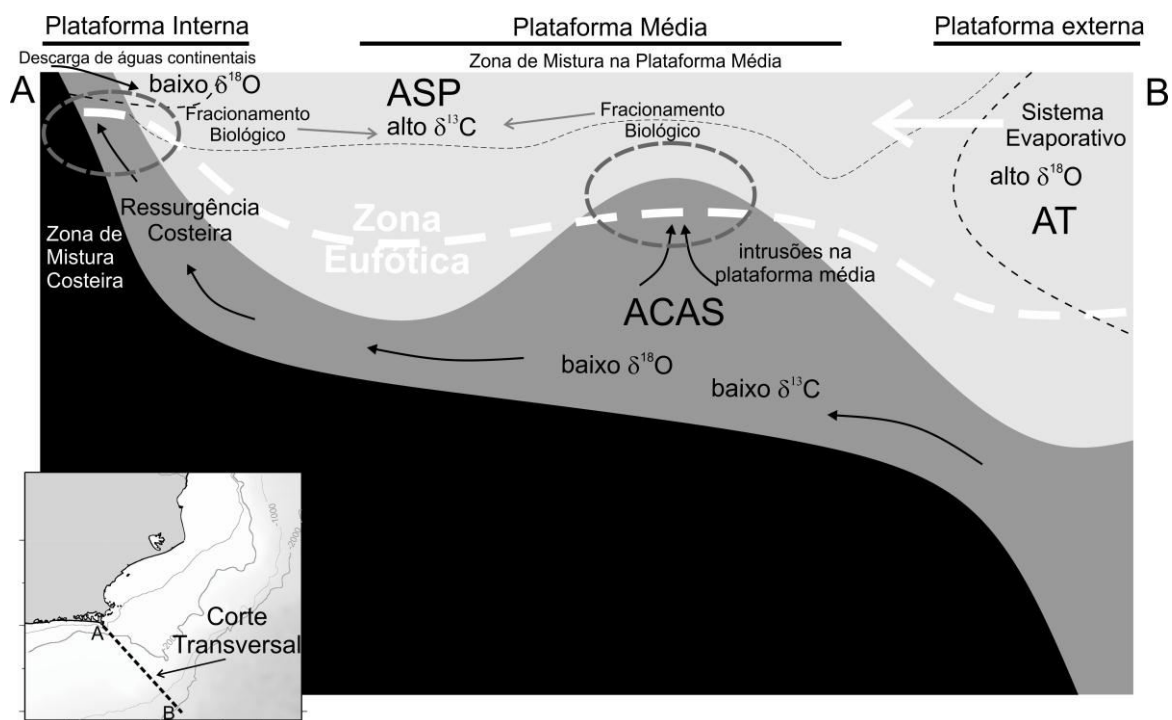


Figura 25- Modelo conceitual mostrando a dinâmica das massas d'água no SRCF e os principais processos que modulam as assinaturas isotópicas.

7.5 IMPLICAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS

Implicações para reconstruções de paleosalinidade

Temperatura e salinidade são fatores determinantes para definir a densidade de uma massa d'água, e, portanto são importantes para inferir sobre mudanças na circulação termohalina dos oceanos (WOLFF et al., 1999). No entanto, as reconstruções de paleosalinidade são um desafio atualmente, visto que não existem métodos ou *proxies* diretos para se estimar valores de salinidade. Desta maneira, estimativas de paleosalinidade tem uma tendência a serem meramente qualitativas, uma vez que os erros são muito grandes (ROHLING; BIGG, 1998; SCHMIDT, 1999; ROHLING, 2000).

Nas plataformas continentais essa abordagem é mais crítica, pois a descarga de águas continentais, assim como a mistura entre as massas d'água aumentam a complexidade do sistema. Os desvios isotópicos observados, assim como a sua ligação a processos estritamente costeiros, revelaram a importância deste estudo para reconstruções paleoceanográficas na plataforma continental. Os resultados do $\delta^{18}\text{O}$, quando acoplados com os dados de salinidade, demonstraram uma possível inviabilidade de estudos de paleosalinidade na região do estudo. Isto porque a variabilidade encontrada nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ está restrita ao intervalo mais comum de salinidade para águas presentes na plataforma. Dessa forma, seria difícil estabelecer de maneira precisa um valor de salinidade para representar cada massa d'água, ou outra fonte, como os rios. Além disso, a correlação não significativa mostrada entre estes parâmetros ($r=0,32$) torna praticamente inviável qualquer estimativa precisa deste parâmetro no passado.

Outro fator complicador das reconstruções de paleosalinidade é a questão sobre a estabilidade da relação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade ao longo do tempo geológico. As paleosalinidades são estimadas de acordo com a relação moderna entre $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade em um sistema (SCHMIDT, 1999). Portanto, qualquer alteração no ciclo hidrológico causa alterações nesta relação, afetando as estimativas de salinidade (LEGRANDE; SCHMIDT, 2011; LEDUC et al., 2013). Sendo assim, reconstruções de paleosalinidade em escalas temporais longas precisam levar em consideração variações no volume global de gelo (ROHLING, 2000).

No intuito de abordar de maneira comparativa e qualitativa as diferenças da relação $\delta^{18}\text{O}$ -S, encontrada para a plataforma e para mar aberto (PIERRE et al., 1991), foram utilizados dados de $\delta^{18}\text{O}$ e Mg/Ca de *G. ruber* extraídos de Lessa (2013) para reconstrução de paleosalinidade. O $\delta^{18}\text{O}$ foi reconstruído a partir dos dados e da metodologia descrita

anteriormente (Eq.6). Portanto, para se obter estimativas de paleosalinidade, foram utilizadas as seguintes equações:

$$(a) \text{SSM} = 2,13 * \delta^{18}\text{Oa} + 34,07$$

$$(b) \text{SSM} = 1,17 * \delta^{18}\text{Oa} + 35,08$$

(Eq.7)

a equação (a) representa a relação encontrada no trabalho de Pierre et al. (1991), e a (b) a relação encontrada neste estudo. Os valores de salinidade gerados pela equação (a), variaram de 35,97 a 39,09, enquanto da (b) ficaram entre 36,12 e 37,84 (Figura 26). O intervalo de salinidade gerado pela equação (b) parece ser mais coerente com os valores encontrados para a plataforma continental. Além disso, vale ressaltar que valores de salinidade acima de 38, estimados pela equação (a), não são observados para o Atlântico Sul. Apesar das diferenças entre as estimativas, os resultados apresentam o mesmo padrão.

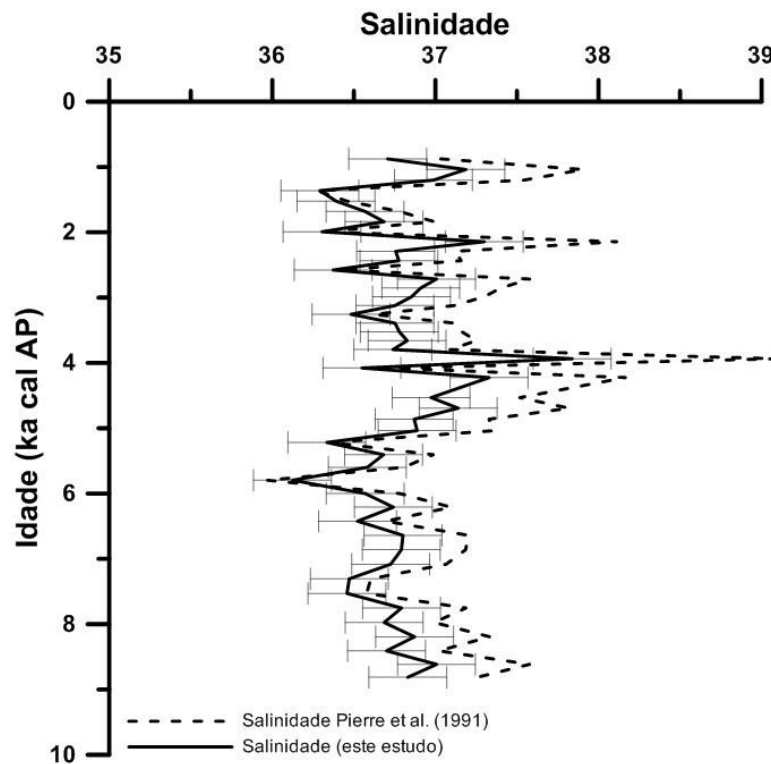


Figura 26- Reconstrução de salinidade para os últimos 9.000 anos na plataforma continental. As estimativas foram geradas a partir dos dados de Lessa (2013) e das relações entre $\delta^{18}\text{Oa}$ e salinidade encontradas neste estudo e em Pierre et al. (1991). As barras em cinza representam o erro na salinidade baseado no desvio padrão das amostras de $\delta^{18}\text{Oa}$.

Em um estudo realizado na costa brasileira, Toledo et al. (2007) estimaram valores de paleosalinidade para os últimos 30.000 anos, utilizando uma metodologia similar. O padrão

de variação da salinidade encontrado para parte do Holoceno por Toledo et al. (2007) é semelhante ao gerado pelos dados extraídos de Lessa (2013). De 8.000 a 5.000 anos, a salinidade sofre uma diminuição constante. Em torno de 4.000 anos, existe um aumento abrupto de salinidade. Após isso, existe um decréscimo nos valores de salinidade até cerca de 2.000 anos. E de 2.000 anos até 800 anos existe pequena tendência ao aumento da salinidade. Estas variações de salinidade na plataforma continental podem ser decorrentes das mudanças no balanço evaporação-precipitação, ou mesmo da mudança na dinâmica e circulação das massas d'água. O padrão similar de variação da salinidade existente entre os dados de Toledo et al. (2007) e os gerados neste estudo, mostram que a possibilidade de se abordar qualitativamente reconstruções de paleosalinidade para a plataforma. No entanto, devemos ressaltar mais uma vez que a correlação entre $\delta^{18}\text{O}_a$ e salinidade não é significativa, o que pode tornar praticamente inviável a reconstrução de paleosalinidade para a região com base neste *proxy*.

As reconstruções de paleosalinidade poderiam ser aprimoradas por uma maior resolução temporal de dados. No entanto, estudos no campo da modelagem oceanográfica e paleoceanográfica, ressaltam a importância da aquisição de dados regionais para a compressão da relação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade em ambientes costeiros (LEGRANDE; SCHMIDT, 2006; CALEY; ROCHE, 2013).

Implicações para reconstruções de paleotemperatura

No que concerne às reconstruções de paleotemperatura utilizando foraminíferos, por exemplo, faz-se necessária a escolha de valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água, para serem inseridos nas equações (BEMIS et al., 1998; MULITZA et al., 2003). Os valores podem ser estimados a partir de valores de salinidade, caso a coluna d'água tenha uma estrutura vertical bem definida (ROHLING, 2007). No entanto, a plataforma continental possui um cenário distinto, onde sua estrutura termohalina é muito variável, sendo, portanto, de difícil abordagem. Sendo assim, outra alternativa seria escolher o valor mais aproximado de $\delta^{18}\text{O}$, referente a água na qual a carapaça do foraminífero esteve em contato durante o processo de calcificação. Esta abordagem é possível uma vez que as profundidades habitat das diferentes espécies de foraminíferos, assim como suas preferências em relação à temperatura, por exemplo, são relativamente bem definidas na literatura (WEJNERT et al., 2010).

Desta maneira, este estudo possibilita a utilização da segunda abordagem, uma vez que foram caracterizadas em relação ao $\delta^{18}\text{O}$ as principais massas d'água presentes na

plataforma. A partir dos outros parâmetros presentes na equação de paleotemperatura e variando apenas o $\delta^{18}\text{O}$ da água, pode-se quantificar a variação de temperatura gerada apenas pela mudança dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água. Em outras palavras, apenas pelas variações das massas d'água onde os foraminíferos poderiam construir suas carapaças. Neste intuito foi escolhida a clássica equação desenvolvida por Shackleton (1974), para a observação dos desvios de temperatura gerados apenas pelas mudanças no $\delta^{18}\text{O}$ da água, de acordo com os valores representativos no SRCF (Tabela 4). Utilizando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ médios observados para as massas d'água (Figura 15), aplicando-se a correção de -0,20 ‰ para mudança de padrão VSMOW para PDB (BEMIS et al., 1998), e fixando-se o valor de $\delta^{18}\text{O}$ da calcita em zero, foram obtidas temperaturas variando entre 16,98 e 19,62 °C, ou seja, uma variação de 2,64 °C. Isto demonstra a amplitude de variação decorrente apenas da mudança no $\delta^{18}\text{O}$ da água. Além disso, o valor mais baixo de temperatura estimado não está ligado à massa d'água que possui de fato os menores valores de temperatura. Estes menores valores estão ligados a ASP, a massa d'água que apresenta valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$. Em um estudo utilizando diferentes proxies ligados a temperatura, Grauel et al. (2013) mostraram que a dinâmica das massas d'água em uma região de plataforma influencia de maneira significativa as reconstruções de temperatura. Este mesmo aspecto pode ser ressaltado para a região do SRCF, onde mudanças na dinâmica das massas d'água na região da plataforma continental no passado podem alterar significativamente as reconstruções de temperatura.

Tabela 4- Tabela mostrando estimativas de temperatura para diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ da água, utilizando a equação de Shackleton (1974)

| Massa d'água | $\delta^{18}\text{O}$ | | Paleotemperatura (Shackleton, 1974) |
|--------------|-----------------------|-----------|--|
| | Observado | Corrigido | $T = 16,9 - 4 (\delta^{18}\text{O}_c - \delta^{18}\text{O}_a)$ |
| ASP | 0.22 | 0.02 | 16.98 |
| AT | 0.88 | 0.68 | 19.62 |
| ACAS | 0.46 | 0.26 | 17.94 |

Com o intuito de se observar as variações nas reconstruções de paleotemperatura para a plataforma caudadas pelo valor de $\delta^{18}\text{O}_a$ escolhido, foram utilizados dados de $\delta^{18}\text{O}_c$ de foraminíferos bentônicos do estudo de Faria (2014). A partir da equação proposta por

Shackleton (1974) utilizou-se quatro valores diferentes de $\delta^{18}\text{O}_a$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{asp}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{at}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{acas}}$) para se estimar as paleotemperaturas de fundo (Figura 27).

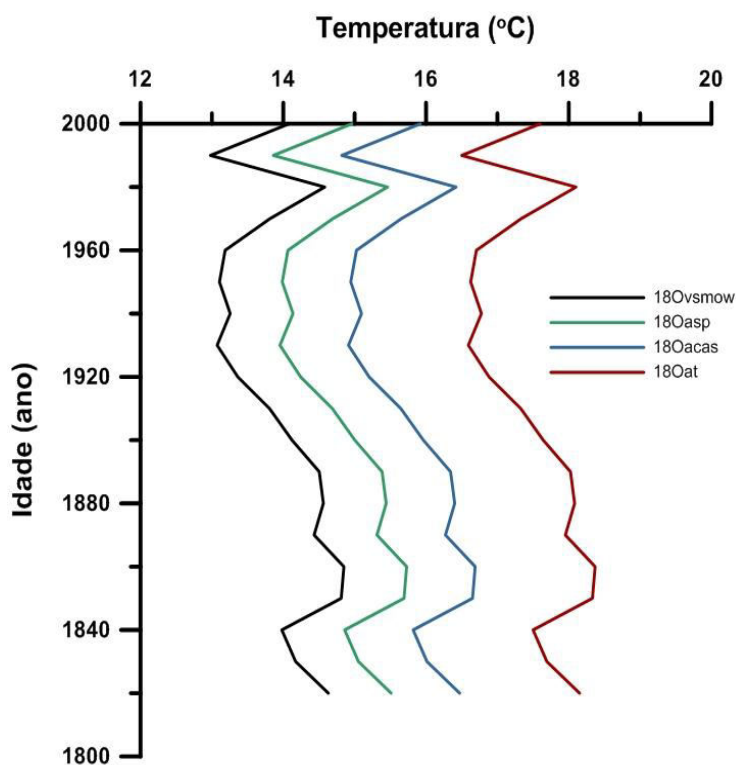


Figura 27- Reconstrução da paleotemperatura de fundo da plataforma continental sudeste nos últimos 180 anos. As diferentes curvas representam os valores distintos de $\delta^{18}\text{O}_a$ escolhidos para a equação de Shackleton (1974). Os dados de $\delta^{18}\text{O}_c$ foram extraídos de Faria (2014).

Os padrões de variação são iguais, pois foi utilizada a mesma equação para gerar as paleotemperaturas. No entanto, existe uma grande diferença entre as estimativas de temperatura devido ao valor de $\delta^{18}\text{O}_a$ adotado. A diferença nas estimativas de paleotemperatura pode chegar a 3,5 °C entre os menores valores gerados pela utilização do $\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$, e as maiores usando o $\delta^{18}\text{O}_{\text{at}}$. Isto demonstra a importância da escolha do valor de $\delta^{18}\text{O}_a$ para interpretações sobre as variações de temperatura da plataforma no passado.

Implicações para reconstruções de paleoprodutividade

As diferenças de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ entre as massas d'água, também influenciam as interpretações paleoceanográficas para o SRCF. Reconstruções de paleoprodutividade na plataforma continental e em oceano aberto podem apresentar um desvio constante na magnitude dos valores, mesmo que o padrão de variação seja o mesmo. Isto foi demonstrado no estudo de Bickert e Wefer (1999), onde foram comparadas variações de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos do sistema de ressurgência da costa africana, com valores de $\delta^{13}\text{C}$ de

foraminíferos bentônicos em oceano aberto. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos no sistema de ressurgência foram constantemente menores em relação aos valores de mar aberto ao longo do tempo geológico. Essa diminuição foi atribuída a grande quantidade de fitodetrítus que atingem o sedimento no sistema de ressurgência. A influência desta sedimentação fitodetrítica sobre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos foraminíferos bentônicos está descrita na literatura (MACKENSEN et al., 1993).

Apesar de sistemas distintos, o SRCF pode se comportar de maneira semelhante, influenciando os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos, tornando a magnitude geral dos valores diferente do sistema *offshore*. Além disso, mudanças na intensidade da ressurgência no passado, podem alterar os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ superficiais no SRCF, o que implicaria em mudanças nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de carapaças de foraminíferos.

Neste sentido, a partir de dados de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos bentônicos da plataforma continental extraídos de Faria (2014) foram estimadas variações na carga de nutrientes das águas presentes na plataforma. Para isso, foi utilizada a relação entre o $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e o fosfato definida por este estudo. Além disso, foi considerado que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos bentônicos estão em equilíbrio com os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ da água. Sendo assim, a equação ficou representada como:

$$[\text{PO}_4] = -0,59 * \delta^{13}\text{C} + 1,32 \quad (\text{Eq.8})$$

A reconstrução mostrou uma variação pequena na concentração de fosfato na ACAS, de 0,62 a 0,76 $\mu\text{mol/l}$, entre os anos de 1820 e 2000 (Figura 28). Dessa maneira, é possível interpretar os dados de $\delta^{13}\text{C}$ dos bentônicos como indicadores da paleofertilidade, ou potencial produtivo, da ACAS. Além disso, as mudanças no estoque de nutrientes da ACAS podem estar relacionadas à diluição, ou menor volume desta massa d'água no fundo da plataforma continental. Dessa forma, as variações observadas estariam ligadas a dinâmica desta massa d'água, indicando períodos de maior percentual de ocorrência da ACAS. Portanto, pode-se inferir que as variações no potencial produtivo, ou no conteúdo de nutrientes da ACAS, apesar de não terem sido muito grandes nos últimos 180 anos, podem indicar variações na dinâmica de fundo da plataforma continental.

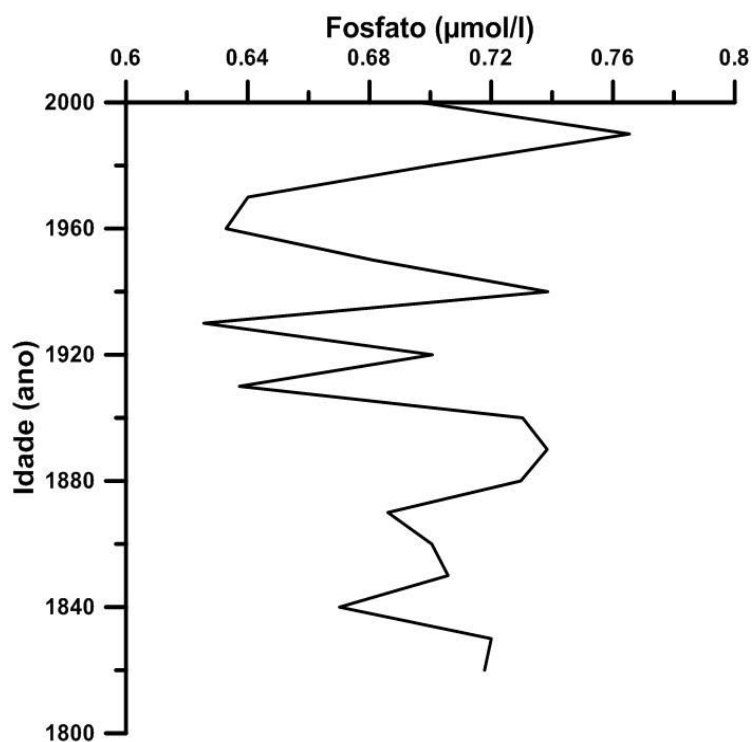


Figura 28- Reconstrução das concentrações de fosfato entre os anos de 1820 e 2000 para a plataforma continental de Cabo Frio. As estimativas foram geradas a partir dos dados de Faria (2014) e da associação encontrada entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato por este estudo.

8 CONCLUSÕES

As massas d'água do sistema de ressurgência de Cabo Frio foram caracterizadas isotopicamente através do $\delta^{18}\text{O}$, δD e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$. Através do método do triângulo de mistura foi possível concluir que a maioria das amostras coletadas é o resultado da mistura entre as três massas d'água da região (ASP, ACAS e AT). Este fato reflete a complexidade da hidrodinâmica regional, apontando para processos de mistura (advecção, descarga continental e ressurgência costeira). Com este método também foram calculadas as contribuições relativas de cada massa d'água para cada amostra. Filtrando os dados, foi possível caracterizar cada uma das massas de água e verificar a magnitude da variabilidade isotópica em cada caso. A ASP apresentou os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, considerados resultantes da produtividade local e os menores valores de $\delta^{18}\text{O}$, em virtude da contribuição da descarga de águas continentais. No caso da AT, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ foram os mais altos, uma vez que essa massa d'água é proveniente de um sistema evaporativo. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ da AT ficaram dentro do intervalo esperado para uma massa d'água de superfície presente em um sistema oligotrófico. Enfim, a ACAS apresentou baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$, se comparada com a AT, sendo estes valores compatíveis com uma massa d'água de profundidade intermediária. Além disso, também foi possível estabelecer valores específicos com base na composição isotópica das massas de água e propor a utilização de um diagrama de mistura isotópico em estudos paleoceanográficos.

O objetivo deste estudo era também compreender quais processos físico-biogeoquímicos afetam a distribuição de isótopos estáveis. Os dados mostraram desvios para valores mais baixos de $\delta^{18}\text{O}$ na plataforma, indicando a influência de fontes com assinaturas contendo baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$. Além disso, também observamos uma variabilidade significativa de $\delta^{18}\text{O}$ em um curto intervalo de salinidade, que pode ser ligada a múltiplas fontes de diferentes águas-tipo entrando na plataforma, como por exemplo, as plumas costeiras. A influência dessas plumas como outros processos de superfície (ressurgência), parecem ser as principais razões para a mudança vertical na correlação entre δD e $\delta^{18}\text{O}$. Em contraste, os desvios no $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ foram menos expressivos no caso da AT e da ACAS caracterizadas na plataforma. No entanto, a composição de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ encontrado para a ASP indica o registro da produtividade biológica, como foi confirmado pela correlação entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ e fosfato, demonstrando a magnitude da produtividade neste sistema de ressurgência e chamando a atenção para o potencial de estudos de paleoprodutividade nesta região.

As implicações paleoceanográficas dos resultados mostraram o potencial deste tipo de estudo para o aprimoramento das interpretações de diversos *proxies* durante o Holoceno. Reconstruções de paleotemperatura e paleosalinidade na plataforma podem gerar mais informações sobre a dinâmica das massas d'água, a partir dos *end-members* isotópicos propostos. Além disso, diferenças entre os valores estimados de paleosalinidade podem diferir significativamente em virtude da relação $\delta^{18}\text{O}$ -salinidade escolhida. Enquanto que as estimativas de paleotemperatura dependem do valor de $\delta^{18}\text{O}$ da água escolhido. Isto demonstra a importância da aplicação dos resultados aqui obtidos nas reconstruções paleoceanográficas para todo o sistema da plataforma continental sudeste.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADKINS, J. F.; MCINTYRE, K.; SCHRAG, D. P. The Salinity, Temperature, and $\delta^{18}\text{O}$ of the Glacial Deep Ocean. **Science**, v. 298, p. 1769-1773, 2002.

ALBUQUERQUE, A. L. S.; BELEM, A.; ZULUAGA, F. J. B.; CORDEIRO, L. G. M.; MENDOZA, U.; KNOPPERS, B.; GURGEL, M. H.; MEYERS, P.; CAPILLA, R. (no prelo). Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment trap experiments between spring 2010 and summer 2012. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio De Janeiro, 2014.

ÁLVAREZ, M.; BREA, S.; MERCIER, H.; ÁLVAREZ-SALGADO, X. A. Mineralization of biogenic materials in the water masses of the South Atlantic Ocean. I: Assessment and results of an optimum multiparameter analysis. **Progress in Oceanography**, Oxford, 2014. Doi: 10.1016/j.pocean.2013.12.007.

ANAND, P.; ELDERFIELD, H.; CONTE, M. H. Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. **Paleoceanography**, Washington, v. 18, p. 1050, 2003.

ANDERSON, L. G.; BJORK, G.; HOLBY, O.; JONES, E. P.; KATTNER, G.; KOLTERMAN, K. P.; LILJEBLAD, B.; LINDERGREN, R.; RUDELS B.; SWIFT, J. Water masses and circulation in the Eurasian Basin: Results from the Oden 91 expedition. **J. Geophys. Res.**, Washington, v. 99, p. 3273–3283, 1994.

BELÉM, A. L.; CASTELÃO, R. M.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 40, p. 1362-1366, 2013.

BEMIS, B. E.; SPERO, H. J.; BIJMA, J.; LEA, D. W. Reevaluation of the oxygen isotopic composition of planktonic foraminifera: Experimental results and revised paleotemperature equations. **Paleoceanography**, Washington, v. 13, p. 150-160, 1998.

BERDEN, G.; ENGELN, R. **Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications**. United Kingdom: Ed. Wiley, 2009. 344 p.

BICKERT, T. ; WEFER, G. South Atlantic and benthic foraminifer $\delta^{13}\text{C}$ deviations: implications for reconstructing the Late Quaternary deep-water circulation. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 46, p. 437-452, 1999.

BIGG, G. R. ; ROHLING, E. J. An oxygen isotope data set for marine waters. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 105, p. 8527-8536, 2000.

BROECKER, W. S. ; MAIER-REIMER, E. The influence of air and sea exchange on the carbon isotope distribution in the sea. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 6, p. 315-320, 1992.

BROECKER, W. S. ; PENG, T. CARBON CYCLE: 1985 Glacial to interglacial changes in the operation of the global carbon cycle. **Radiocarbon**, v. 28, p. 309-327, 1986.

CALEY, T.; ROCHE, D. M. $\delta^{18}\text{O}$ water isotope in the iLOVECLIM model (version 1.0) – Part 3: A palaeo-perspective based on present-day data–model comparison for oxygen stable isotopes in carbonates. **Geoscientific Model Development**, v. 6, p. 1505-1516, 2013.

CASTELÃO, M. R. ; BARTH, J. A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, L03602, 2006.

CASTRO, B. M.; MIRANDA, L. B.; MIYAO, S. Y. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: Variações sazonais e em média escala. **Boletim do Instituto Oceanográfico de São Paulo**, São Paulo, v. 35, p. 135-151, 1987.

CASTRO, B. M. ; MIRANDA, L. B. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 4°N and 34°S. In: ROBINSON, A. R.; BRINK, K. H. (Eds.). **The sea**. Hoboken, N. J: John Wiley, 1998. p. 209 – 251.

CASTRO, B. M. Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight. **Continental Shelf Research**, Oxford, 2014.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.12.002>.

CASTRO, C. G.; PÉREZ, F. F.; HOLLEY, S. E.; RÍOS, A. F. Chemical characterization and modeling of water masses in the Northeast Atlantic. **Progress in Oceanography**, Oxford, v. 41, p. 249-279, 1998.

CERDA, C.; CASTRO, B. M. Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between Sao Sebastiao (24S) and Cabo Sao Tome (22S). **Continental Shelf Research**, Oxford, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.003>.

CHARLES, C. D.; WRIGHT, J. D.; FAIRBANKS, R. G. Thermodynamic influences on the marine carbon isotope record. **Paleoceanography**, Washington, v. 8, p. 691-697, 1993.

COOPER, L. W. R.; BENNER, R.; MCCLELLAND, J. W.; PETERSON, B. J.; HOLMES, R. M.; RAYMOND, P. A.; HANSELL, D. A.; GREBMEIER, J. M.; CODISPOTI, L. A. Linkages among runoff, dissolved organic carbon, and the stable oxygen isotope composition of seawater and other water mass indicators in the Arctic Ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 110, G02013, 2005.

CRAIG, H. ; GORDON, L. I. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: TONGIORGI, E. (Ed.). **Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures**. Italy: Spoleto, 1965. p. 9 – 130.

CRUZ, F. W.; BURNS, S. J.; KARMANN, I.; SHARP, W. D.; VUILLE, M.; CARDOSO, A. O.; FERRARI, J. A.; DIAS, P. L. S.; VIANA, O. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. **Nature**, v. 434, p. 63-66, 2005.

CURRY, W. B.; OPPO, D. W. Glacial water mass geometry and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of ΣCO_2 in the western Atlantic Ocean. **Paleoceanography**, Washington, v. 20, p. PA1017, 2005.

DELAYGUE, G.; BARD, E.; ROLLION, C.; JOUZEL, J.; STIEVERNARD, M.; DUPLESSY, J. C.; GANSSEN, G. Oxygen isotope/salinity relationship in the northern Indian Ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 106, p. 4565-4574, 2001.

DEMASTER, D. J.; MCKEE, B. A.; MOORE, W. S.; NELSON, D. M.; SHOWERS, W. J.; SMITH, W. O. Geochemical processes occurring in the waters at the amazon river-ocean boundary. **Oceanography**, v. 4, n. 1, p. 12-20, 1991.

DUPLESSY, J. C.; LABEYRIE, L.; WAELBROECK, C. Constraints on the ocean oxygen isotopic enrichment between the Last Glacial Maximum and the Holocene: Paleoceanographic implications. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 21, p. 315-330, 2002.

EBERWEIN, A. ; MACKENSEN, A. Last Glacial Maximum paleoproductivity and water masses off NW-Africa: Evidence from benthic foraminifera and stable isotopes. **Marine Micropaleontology**, Amsterdam, v. 67, p. 87-103, 2008.

EKAU, W. ; KNOPPERS, B. A review and redefinition of the large marine ecosystems of Brazil. In: SHERMAN, K. ; HEMPEL, G. (Eds.). **Large Marine Ecosystems of the World – Trends in Exploitation, Protection and Research**. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.

ELDERFIELD, H.; FERRETTI, P.; GREAVES, M.; CROWHURST, S.; MCCAVE, I. N.; HODELL, D.; PIOTROWSKI, A. M. Evolution of Ocean Temperature and Ice Volume Through the Mid-Pleistocene Climate Transition. **Science**, v. 337, p. 704-709, 2012.

EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H.; UREY, H. C. Revised Carbonate-water temperature scale. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 62, p. 417–426, 1953.

EREZ, J. ; LUZ, B. Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 47, p. 1025-1031, 1983.

FAIRBANKS, R. G. The origin of continental shelf and slope water in the New York Bight and Gulf of Maine: Evidence from H₂ 18O/H₂ 16O ratio measurements. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 87, p. 5796-5808, 1982.

FARIA, G. R. **Variabilidade da Água Central do Atlântico Sul no último século com base em isótopos estáveis e foraminíferos betônicos sobre a plataforma continental ao largo de Cabo Frio**. Niterói, 2014. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.

FRANTS, M.; GILLE, S. T.; HEWES, C. D.; HOLM-HANSEN, O.; KAHRU, M.; LOMBROZO, A.; MEASURES, C. I.; MITCHELL, B. G.; WANG, H.; ZHOU, M. Optimal multiparameter analysis of source water distributions in the Southern Drake Passage. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 90, p. 31-42, 2013.

FREW, R. D.; DENNIS, P. F.; HEYWOOD, K. J.; MEREDITH, M. P.; BOSWELL, S. M. The oxygen isotope composition of water masses in the northern North Atlantic. **Deep-Sea Research I**, Oxford, v. 47, p. 2265-2286, 2000.

GANSSEN, G. M.; PEETERS, F. J. C.; METCALFE, B.; ANAND, P.; JUNG, S. J. A.; KROON, D.; BRUMMER, G. J. A. Quantifying sea surface temperature ranges of the Arabian Sea for the past 20 000 years. **Climate of the past**, Munich, v. 7, p. 1337-1349, 2011.

GAT, J. R.; SHEMESH, A.; TZIPERMAN, E.; HECHT, A.; GEORGOPOULOS, D.; BASTURK, O. The stable isotope composition of waters of the eastern Mediterranean Sea. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 101, p. 6441-6451, 1996.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of Seawater Analysis**. 3rd ed. New York: Wiley-VCH, 1999. 634 p.

GRAUEL, A. L.; BERNASCONI, S. M. Core-top calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ of *G. ruber* (white) and *U. mediterranea* along the southern Adriatic coast of Italy. **Marine Micropaleontology**, Amsterdam, v. 77, p. 175-186, 2010.

GRAUEL, A. L.; LEIDER, A.; GOUDEAU, M. S.; MULLER, I. A.; BERNASCONI, S. M.; HINRICHS, K. U.; LANGE, G. J.; ZONNEVELD, K. A. F.; VERSTEEGH, G. J. M. What do SST proxies really tell us? A high-resolution multiproxy (U^{K}_{37} , TEX^{H}_{86} and foraminifera $\delta^{18}O$) study in the Gulf of Taranto, central Mediterranean Sea. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 73, p. 115-131, 2013.

HOEFS, J. **Stable isotope geochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 2009. 340 p.

HONISCH, B.; HEMMING, N. G.; ARCHER, D.; SIDALL, M.; MCMANUS, J. F. Atmospheric Carbon Dioxide Concentration Across the Mid-Pleistocene Transition. **Science**, v. 324, p. 1551-1554, 2009.

KIM, S. T.; O'NEIL, J. R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, p. 3461-3475, 1997.

KROOPNICK, P. M. The distribution of ^{13}C of ΣCO_2 in the world oceans. **Deep-Sea Research**, Oxford, v. 32, p. 57-84, 1985.

KROOPNICK, P.; WEISS, R. F.; CRAIG, H. Total CO_2 , ^{13}C , and dissolved oxygen - ^{18}O at Geosecs II in the North Atlantic. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 16, p. 103-110, 1972.

LACHINET, M. S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen isotope values. **Quaternary Science Reviews**, Oxford, v. 28, p. 412-432, 2009.

LEDUC, G.; SACHS, J. P.; KAWKA, O. E.; SCHNEIDER, R. R. Holocene changes in eastern equatorial Atlantic salinity as estimated by water isotopologues. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 362, p. 151-162, 2013.

LEGRANDE, A. N.; SCHMIDT, G. A. Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, p. L12604, 2006.

LEGRANDE, A. N.; SCHMIDT, G. A. Water isotopologues as a quantitative paleosalinity proxy. **Paleoceanography**, Washington, v. 26, p. PA3225, 2011.

LIMMER, D. R.; BONING, P.; GIOSAN, L. PONTON, C.; KOHLER, C. M.; COOPER, M. J.; TABREZ, A. R.; CLIFT, P. D. Geochemical record of Holocene to Recent sedimentation on the Western Indus continental shelf, Arabian Sea. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, E.U.A., v. 13, p. Q01008, 2012.

LESSA, D. O. **Paleoceanografia do sistema de ressurgência de Cabo Frio (RJ) nos últimos 12.000 anos inferida por geoquímica e assembléias de foraminíferos planctônicos**. Niterói, 2013. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

LÜCKGE, A.; MOHTADI, M.; RÜHLEMANN, C.; SCHEEDER, G.; VINK, A.; REINHARDT, L.; WIEDICKE, M. Monsoon versus ocean circulation controls on paleoenvironmental conditions off southern Sumatra during the past 300,000 years. **Paleoceanography**, Washington, v. 24, p. PA1208, 2009.

LYNCH-STIEGLITZ, J.; STOCKER, T. F.; BROECKER, W. S.; FAIRBANKS, R. G. The influence of air-sea exchange on the isotopic composition of oceanic carbon: Observations and modeling. **Global Biogeochem. Cycles**, Washington, v. 9, n. 4, p. 653–665, 1995.

MACKENSEN, A.; HUBBERTEN, H. W.; BICKERT, T.; FISCHER, G.; FIITERER, D. K. The ^{13}C in benthic foraminifera tests of *Fontbotia wuellerstorfi* relative to the ^{13}C of dissolved inorganic carbon in southern ocean deep water: implications for glacial ocean circulation models. **Paleoceanography**, Washington, v. 8, n. 5, p. 587-610, 1993.

MACKENSEN, A.; HUBBERTEN, H.-W.; SCHEELE, N.; SCHLITZER, R. Decoupling of ^{13}C and phosphate in Recent Weddell Sea Deep and Bottom Water: implications for glacial southern ocean paleoceanography. **Paleoceanography**, Washington, v. 11, n. 2, p. 203-215, 1996.

MACKENSEN, A. Oxygen and carbon stable isotope tracers of Weddell Sea water masses: new data and some paleoceanographic implications. **Deep-Sea Research I**, Oxford, v. 48, p. 1401-1422, 2001.

MAMAYEV, O. I. **Temperature-salinity analysis of world ocean waters**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1975. 374 p.

MCCREA, J. M. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 18, p. 849-857, 1950.

MENDES, I.; ROSA, F.; DIAS, J. A.; SCHONFELD, J.; FERREIRA, Ó.; PINHEIRO, J. Inner shelf paleoenvironmental evolution as a function of land–ocean interactions in the vicinity of the Guadiana River, SW Iberia. **Quaternary International**, v. 221, p. 58-67, 2010.

MEREDITH, M. P.; GROSE, K. E.; MCDONAGH, E. L.; HEYWOOD, K. J.; FREW, R. D.; DENNIS, P. The distribution of oxygen isotopes in the water masses of Drake Passage and the South Atlantic. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 104, p. 20949-20962, 1999.

MILLER, A. R. A study of mixing processes of the edge of the continental shelf. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 9, 1950.

MOOK, W. G.; BOMMERSON, J. C.; STAVERMAN, W. H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 22, p. 169-176, 1974.

MORLEY, A.; SCHULZ, M.; ROSENTHAL, Y.; MULITZA, S.; PAUL, A.; RUHLEMANN, C. Solar modulation of North Atlantic central Water formation at multidecadal timescales during the late Holocene. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 308, p. 161-171, 2011.

MULITZA, S.; BOLTOVSKOY, D.; DONNER, B.; MEGGERS, H.; PAUL, A.; WEFER, G. Temperature: $\delta^{18}\text{O}$ relationships of planktonic foraminifera collected from surface waters. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, Amsterdam, v. 202, p. 143-152, 2003.

NIZOU, J.; HANEUTH, T. J. J.; VOGT, C. Deciphering signals of late Holocene fluvial and aeolian supply from a shelf sediment depocentre off Senegal (north-west Africa). **Journal of Quaternary Science**, Harlow, v. 26, p. 411-421, 2011.

PALMA, E. D.; MATANO, R. P. Disentangling the upwelling mechanisms of the South Brazil Bight. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 29, p. 1525-1534, 2009.

PARDO, P. C.; PÉREZ, F. F.; VELO, A.; GILCOTO, M. Water masses distribution in the Southern Ocean: Improvement of an extended OMP (eOMP) analysis. **Progress in Oceanography**, Oxford, v. 103, p. 92-105, 2012.

PEREIRA, M. D.; SCHETTINI, C. A. F.; OMACHI, C. Y. Caracterização de feições oceanográficas na plataforma de Santa Catarina através de imagens orbitais. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 27, 2009.

PÉREZ, F. F.; MINTROP, L.; LLINÁS, O.; GLEZ-DÁVILA, M.; CASTRO, C. G.; ALVAREZ, M.; KÖRTZINGER, A.; SANTANA-CASIANO, M.; RUEDA, M. J.; RIOS, A. F. Mixing analysis of nutrients, oxygen and inorganic carbon in the Canary Islands region. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v. 28, p. 183-201, 2001.

PÉREZ, F. F.; MOURIÑO, C.; FRAGA, F.; RIOS, A. F. Displacement of water masses and remineralization rates off the Iberian Peninsula by nutrient anomalies. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 51, p. 869-892, 1993.

PIERRE, C. The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses. **Marine Geology**, Berlin, v. 153, p. 41-55, 1999.

PIERRE, C., VANGRIESHEIM, A.; LAUBE-ENFANT, E. Variability of water masses and of organic production-regeneration systems as related to eutrophic, mesotrophic an

oligotrophic conditions in the northeast Atlantic Ocean.. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v. 5, p. 159-170, 1994.

PIERRE, C.; VERGNAUD-GRAZZINI, C.; FAUGÈRES, J. C. Oxygen and carbon stable isotope tracers of the water masses in the Central Brazil Basin. **Deep-Sea Research**, Oxford, v. 38, p. 597-606, 1991.

PIOLA, A. R.; CAMPOS, E. J. D.; MÖLLER, O. O.; CHARO, M.; MARTINEZ, C. Subtropical Shelf Front of eastern South America. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 105, p. 6565-6578, 2000.

PIOTROWSKI, A. M.; BANAKAR, V. K.; SCRIVNER, A. E.; ELDERFIELD, H.; GALY, A., DENNIS, A. Indian Ocean circulation and productivity during the last glacial cycle. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 285, p. 179-189, 2009.

RODRIGUES, R. R.; LORENZZETTI, J. A. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the southeast Brazilian coastal upwelling. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 21, p. 371-394, 2001.

ROHLING, E. J.; BIGG, G. R. Paleosalinity and $\delta^{18}\text{O}$: A critical assessment. **J. Geophys. Res.**, Washington, v. 103 n.1, p.1307–1318, 1998.

ROHLING, E. J. Paleosalinity: confidence limits and future applications. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 163, p. 1-11, 2000.

ROHLING, E. J. Progress in paleosalinity: Overview and presentation of a new approach. **Paleoceanography**, Washington, v. 22, p. PA3215, 2007.

ROMANEK, C. S.; GROSSMAN, E. L.; MORSE, J. W. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 419-430, 1992.

SAUTTER, L. R.; THUNELL, R. C. Planktonic foraminiferal response to upwelling and seasonal hydrographic conditions; sediment trap results from San Pedro Basin, Southern California Bight. **Journal of Foraminiferal Research**, Washington, v. 21, p. 347-363, 1991.

SCHLITZER, R. Ocean Data View, 2013. Disponível em: <<http://odv.awi.de>>. Acesso em: 06 Jul. 2013.

SCHMITTNER, A.; GRUBER, N.; MIX, A. C.; KEY, R. M.; TAGLIABUE, A.; WESTBERRY, T. K. Biology and air-sea gas exchange controls on the distribution of carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in the ocean. **Biogeosciences**, v. 10, p. 5793-5816, 2013.

SCHIMDT, G. A. Error analysis of paleosalinity calculations. **Paleoceanography**, Washington, v. 14, n.3, p. 422-429, 1999.

SHACKLETON, N. J. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: Isotopic changes in the ocean during the last glacial. **Colloq. Int. C.N.R.S.**, v. 209, p. 203-209, 1974.

SHTOKMAN, V. B. A theory of T-S curves as a method for studying the mixing of water masses in the sea. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 6, 1946.

SILVEIRA, I. C. A.; SCHMIDT, A. C. K.; CAMPOS, E. J. D.; GODOI, S. S.; IKEDA, Y. The Brazil Current off the Eastern Brazilian Coast. **Revista Brasileira de Oceanografia**, São Paulo, v. 48, p. 171-183, 2000.

SPERO, H. J.; BIJMA, J.; LEA, D. W.; BEMIS, B. E. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. **Nature**, v. 390, p. 497-500, 1997.

STEPH, S.; REGENBERG, M.; TIEDEMANN, R.; MULITZA, S.; NURNBERG, D. Stable isotopes of planktonic foraminifera from tropical Atlantic/Caribbean core-tops: Implications for reconstructing upper ocean stratification. **Marine Micropaleontology**, Amsterdam, v. 71, p. 1-19, 2009.

STRAMMA, L.; ENGLAND, M. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 104, p. 20863-20883, 1999.

THORNALLEY, D. J. R.; ELDERFIELD, H.; MCCAVE, I. N. Intermediate and deep water paleoceanography of the northern North Atlantic over the past 21,000 years. **Paleoceanography**, Washington, v. 25, p. PA1211, 2010.

TIWARI, M.; NAGOJI, S. S.; KARTIK, T.; DRISHYA, G.; PARVATHY, R. K.; RAJAN, S. Oxygen isotope–salinity relationships of discrete oceanic regions from India to Antarctica vis-à-vis surface hydrological processes. **Journal of Marine Systems**, Amsterdam, v. 113-114, p. 88-93, 2013.

TOLEDO, F. A. L.; COSTA, K. B.; PIVEL, M. A. G. Salinity changes in the western tropical South Atlantic during the last 30 kyr. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 57, p. 383-395, 2007.

TOMCZAK, M. A multiparameter extension of temperature/salinity diagram techniques for the analysis of non-isopycnal mixing. **Progress in Oceanography**, Oxford, v. 10, p. 147-171, 1981.

UREY, H. C.; EPSTEIN, S.; MCKINNEY, C.; MCCREA, J. Method for measurement of paleotemperatures. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 59, p. 1359–1360, 1947.

WANG, P.; TIAN, J.; LOURENS, L. J. Obscuring of long eccentricity cyclicity in Pleistocene oceanic carbon isotope records. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v.290, p. 319-330, 2010.

WEJNERT, K. E.; PRIDE, C. J.; THUNELL, R. C. The oxygen isotope composition of planktonic foraminifera from the Guaymas Basin, Gulf of California: Seasonal, annual, and interspecies variability. **Marine Micropaleontology**, Amsterdam, v. 74, p. 29-37, 2010.

WOLFF, T.; GRIEGER, B.; HALE, W.; DURKOPP, A.; MULITZA, S.; PATZOLD, J.; WEFER, G. On the reconstruction of paleosalinities. In: FISCHER, G.; WEFER, G. (Eds), **Use of proxies in paleoceanography: Examples from the South Atlantic**. Berlin Heidelberg; New York: Springer, 1999. p. 207 – 228.

ZHANG, J.; QUAY, P. D.; WILBUR, D. O. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 59, p. 107-114, 1999.

10 APÊNDICE

Apêndice 1 – Banco de dados divididos por expedição.

| Expedição | Estação | Data/Hora | Longitude | Latitude | Profundidade (m) | Temperatura (°C) | Salinidade (psu) | δ18O (‰) | δ13C _{DIC} (‰) | δD (‰) | Fosfato (μmol/l) | ACAS [%] | AT [%] | ASP [%] |
|-----------|------------|---------------------|-----------|----------|------------------|------------------|------------------|----------|-------------------------|--------|------------------|----------|--------|---------|
| WH11-01 | WH11-01#01 | 2011-03-25T06:52:58 | -41.5788 | -23.6059 | 50.02 | 23.59 | 36.87 | 0.98 | 1.90 | 8.90 | | 20.32 | 72.74 | 6.94 |
| WH11-01 | WH11-01#01 | 2011-03-25T07:04:00 | -41.5984 | -23.6370 | 81.68 | 20.61 | 36.23 | 0.97 | 1.30 | 8.20 | | 38.07 | .86 | 13.07 |
| WH11-01 | WH11-01#02 | 2011-03-25T10:17:00 | -41.7111 | -23.3853 | 52.12 | 19.05 | 36.06 | 0.65 | 1.71 | 7.10 | | 48.07 | 41.36 | 10.57 |
| WH11-01 | WH11-01#03 | 2011-03-25T12:34:00 | -41.8583 | -23.2013 | 49.29 | 18.14 | 36.03 | 0.64 | 1.84 | 6.70 | | 54.20 | 39.08 | 6.72 |
| WH11-01 | WH11-01#04 | 2011-03-25T14:38:00 | -41.9828 | -23.0321 | 49.36 | 15.14 | 35.49 | 0.62 | 1.85 | 6.10 | | 72.51 | 18.20 | 9.29 |
| WH11-01 | WH11-01#02 | 2011-03-25T10:19:00 | -41.7105 | -23.3847 | 98.12 | 14.73 | 35.46 | 0.54 | 1.52 | 5.50 | | 75.20 | 16.67 | 8.12 |
| WH11-01 | WH11-01#04 | 2011-03-25T14:41:00 | -41.9885 | -23.0341 | 82.80 | 14.25 | 35.50 | 0.46 | 1.38 | 5.20 | | 78.68 | 17.16 | 4.16 |
| WH11-01 | WH11-01#03 | 2011-03-25T12:38:00 | -41.8583 | -23.2013 | 91.29 | 13.52 | 35.36 | 0.57 | 1.57 | 6.10 | | 83.10 | 11.82 | 5.08 |
| WH11-02 | WH11-02#01 | 2011-05-27T10:53:00 | -42.0613 | -23.1498 | 45.13 | 15.55 | 35.79 | 0.67 | 1.55 | 6.10 | | 62.97 | 33.49 | 3.54 |
| WH11-02 | WH11-02#01 | 2011-05-27T10:56:00 | -42.0613 | -23.1498 | 90.71 | 14.43 | 35.67 | 0.53 | 1.28 | 5.40 | | 70.13 | 28.18 | 1.69 |
| WH11-03 | WH11-03#03 | 2011-07-14T13:12:00 | -41.9899 | -23.3722 | 25.35 | 21.53 | 35.39 | 0.39 | 2.70 | 4.60 | | 21.01 | 31.16 | 47.83 |
| WH11-03 | WH11-03#02 | 2011-07-14T09:47:00 | -42.0121 | -23.1535 | 23.63 | 20.99 | 34.90 | 0.18 | 2.60 | 3.90 | | 22.91 | 15.87 | 61.22 |
| WH11-03 | WH11-03#02 | 2011-07-14T09:49:00 | -42.0121 | -23.1535 | 80.44 | 18.31 | 35.31 | 0.19 | 2.30 | 3.80 | | 42.54 | 23.71 | 33.75 |
| WH11-03 | WH11-03#01 | 2011-07-14T07:10:00 | -42.0309 | -23.0142 | 23.34 | 17.42 | 35.12 | 0.53 | 0.92 | 2.93 | | 47.89 | 16.70 | 35.40 |
| WH11-03 | WH11-03#03 | 2011-07-14T13:15:00 | -41.9899 | -23.3722 | 86.60 | 17.02 | 35.31 | 0.32 | 2.20 | 4.10 | | 51.28 | 21.67 | 27.05 |
| WH11-03 | WH11-03#01 | 2011-07-14T07:13:00 | -42.0309 | -23.0142 | 63.72 | 16.94 | 35.10 | 0.05 | 1.90 | 3.20 | | 51.07 | 15.36 | 33.57 |
| WH12-01 | WH12-01#02 | 2012-03-09T13:06:30 | -41.8911 | -23.0538 | 16.21 | 20.55 | 36.41 | 0.60 | 1.80 | 4.70 | 0.142 | 39.25 | 54.23 | 6.52 |
| WH12-01 | WH12-01#1B | 2012-03-09T10:50:00 | -41.9565 | -22.9649 | 17.03 | 18.61 | 35.80 | 0.26 | 2.06 | 3.97 | 0.061 | 49.97 | 32.82 | 17.21 |
| WH12-01 | WH12-01#02 | 2012-03-09T15:43:20 | -41.8911 | -23.0538 | 36.38 | 18.25 | 36.21 | 0.61 | 1.44 | 2.56 | 0.948 | 54.21 | 44.70 | 1.08 |
| WH12-01 | WH12-01#1A | 2012-03-09T09:40:05 | -41.9565 | -22.9649 | 18.59 | 17.84 | 35.79 | 0.08 | 2.43 | 3.10 | | 55.23 | 31.36 | 13.42 |
| WH12-01 | WH12-01#01 | 2012-03-09T11:02:10 | -41.9565 | -22.9649 | 26.52 | 17.68 | 35.46 | 0.20 | 2.17 | 3.59 | 0.075 | 54.91 | 21.11 | 23.98 |
| WH12-02 | WH12-02#03 | 2012-04-03T11:43:15 | -41.7395 | -23.0561 | 7.02 | 23.58 | 35.31 | 0.26 | 2.02 | 2.43 | 0.09 | 6.83 | 32.04 | 61.12 |
| WH12-02 | WH12-02#02 | 2012-04-03T15:03:25 | -41.8656 | -23.0529 | 4.72 | 23.55 | 35.69 | 0.22 | 2.18 | 1.03 | 0.08 | 8.40 | 43.19 | 48.41 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|------------|---------------------|----------|----------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| WH12-02 | WH12-02#01 | 2012-04-03T17:05:00 | -42.0093 | -23.0561 | 8.97 | 20.66 | 35.79 | 0.26 | 2.01 | 1.50 | 0.264 | 28.34 | 41.57 | 30.09 |
| WH12-02 | WH12-02#03 | 2012-04-03T10:50:00 | -41.7395 | -23.0561 | 35.64 | 19.15 | 35.48 | 0.32 | 1.81 | 2.07 | 0.231 | 37.46 | 30.05 | 32.49 |
| WH12-02 | WH12-02#02 | 2012-04-03T14:39:05 | -41.8656 | -23.0529 | 60.29 | 15.49 | 35.87 | 0.36 | 1.86 | 1.97 | 0.259 | 63.66 | 35.75 | 0.59 |
| WH12-02 | WH12-02#01 | 2012-04-03T16:53:00 | -42.0093 | -23.0561 | 53.82 | 14.98 | 35.77 | 0.03 | 1.16 | 0.84 | 0.901 | 66.76 | 32.00 | 1.24 |
| WH12-03 | WH12-03#2B | 2012-05-29T11:24:35 | -42.1211 | -23.2350 | 1.21 | 21.72 | 35.36 | 0.55 | 1.87 | 3.92 | | 19.62 | 30.57 | 49.81 |
| WH12-03 | WH12-03#01 | 2012-05-29T08:38:15 | -42.1772 | -23.2092 | 5.09 | 20.23 | 35.09 | 0.26 | 2.04 | 1.63 | 0.183 | 28.74 | 20.26 | 50.99 |
| WH12-03 | WH12-03#03 | 2012-05-29T13:36:25 | -42.1517 | -23.2278 | 11.87 | 20.06 | 35.43 | 0.58 | 1.81 | 1.25 | 0.256 | 31.12 | 30.01 | 38.87 |
| WH12-03 | WH12-03#02 | 2012-05-29T11:09:26 | -42.1211 | -23.2350 | 8.89 | 19.59 | 35.23 | 0.37 | 2.02 | 2.49 | 0.224 | 33.58 | 23.38 | 43.04 |
| WH12-03 | WH12-03#03 | 2012-05-29T14:10:05 | -42.1117 | -23.0667 | 42.18 | 16.93 | 35.39 | 0.61 | 1.25 | 3.31 | 0.53 | 52.18 | 23.89 | 23.93 |
| WH12-03 | WH12-03#02 | 2012-05-29T11:36:00 | -42.2981 | -23.2908 | 40.85 | 15.10 | 35.16 | 0.42 | 1.21 | 0.68 | 0.808 | 63.75 | 14.21 | 22.03 |
| WH12-03 | WH12-03#01 | 2012-05-29T09:57:10 | -42.3536 | -23.2006 | 42.57 | 14.46 | 35.07 | 0.26 | 1.16 | 2.46 | 0.808 | 67.77 | 10.55 | 21.68 |
| WH12-05 | WH12-05#03 | 2012-08-22T08:56:50 | -41.9797 | -23.1272 | 13.18 | 22.26 | 35.84 | 0.52 | 1.55 | 3.41 | 0.234 | 17.68 | 45.57 | 36.75 |
| WH12-05 | WH12-05#02 | 2012-08-22T11:18:00 | -42.0545 | -23.0736 | 9.96 | 19.58 | 36.15 | 0.62 | 1.44 | 2.89 | 0.308 | 36.96 | 50.47 | 12.58 |
| WH12-05 | WH12-05#03 | 2012-08-22T09:24:00 | -41.9948 | -23.1290 | 47.85 | 16.71 | 35.99 | 0.64 | 1.19 | 2.78 | 0.447 | 55.83 | 41.22 | 2.96 |
| WH12-05 | WH12-05#02 | 2012-08-22T11:56:00 | -42.0803 | -23.0715 | 34.17 | 16.59 | 35.96 | 0.44 | 1.01 | 2.71 | 0.516 | 56.53 | 40.14 | 3.32 |
| WH12-05 | WH12-05#01 | 2012-08-22T13:57:00 | -42.0619 | -22.9843 | 6.23 | 12.81 | 35.33 | 0.41 | 1.19 | 1.97 | 0.298 | 79.88 | 15.60 | 4.51 |
| WH12-05 | WH12-05#01 | 2012-08-22T14:42:10 | -42.0619 | -22.9843 | 29.65 | 11.94 | 35.27 | 0.29 | 1.06 | 1.60 | 1.062 | 85.56 | 12.46 | 1.98 |
| WH12-06 | WH12-06#01 | 2012-09-21T06:39:20 | -41.9533 | -22.9780 | 8.91 | 19.59 | 35.46 | 0.63 | 1.62 | 3.18 | 0.144 | 34.41 | 30.15 | 35.44 |
| WH12-06 | WH12-06#02 | 2012-09-21T08:31:10 | -42.0007 | -23.0308 | 6.85 | 17.34 | 35.44 | 0.65 | 1.54 | 3.54 | 0.273 | 49.58 | 26.01 | 24.41 |
| WH12-06 | WH12-06#01 | 2012-09-21T07:32:00 | -41.9760 | -22.9859 | 34.88 | 15.44 | 35.40 | 0.47 | 1.01 | 2.49 | 0.695 | 62.31 | 21.82 | 15.86 |
| WH12-06 | WH12-06#03 | 2012-09-21T11:44:00 | -42.0411 | -22.9878 | 6.78 | 17.00 | 35.02 | 0.40 | 1.36 | 2.73 | 0.457 | 50.38 | 13.09 | 36.53 |
| WH12-06 | WH12-06#03 | 2012-09-21T12:16:00 | -42.0411 | -22.9878 | 17.38 | 14.39 | 35.07 | | | | | 68.24 | 10.44 | 21.32 |
| WH12-06 | WH12-06#02 | 2012-09-21T09:13:48 | -42.0212 | -23.0400 | 34.64 | 13.89 | 35.05 | 0.38 | 1.26 | 2.40 | 0.938 | 71.63 | 9.04 | 19.33 |
| WH12-08 | WH12-08#03 | 2012-10-30T10:02:00 | -41.7674 | -22.9377 | 11.35 | 20.86 | 35.88 | 0.53 | 1.63 | 2.34 | 0.098 | 27.31 | 44.54 | 28.15 |
| WH12-08 | WH12-08#02 | 2012-10-30T13:35:00 | -41.8658 | -22.9621 | 11.22 | 18.07 | 35.66 | 0.48 | 1.04 | 3.34 | 0.533 | 45.43 | 33.64 | 20.93 |
| WH12-08 | WH12-08#01 | 2012-10-30T15:37:00 | -41.9479 | -22.9666 | 11.36 | 17.04 | 35.65 | 0.42 | 0.88 | 1.40 | 0.626 | 52.37 | 31.72 | 15.91 |
| WH12-08 | WH12-08#01 | 2012-10-30T15:55:00 | -41.9479 | -22.9666 | 36.67 | 15.23 | 35.45 | 0.42 | 1.14 | 2.57 | 0.794 | 63.92 | 22.97 | 13.12 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-------------|---------------------|----------|----------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| WH12-08 | WH12-08#03 | 2012-10-30T11:06:00 | -41.7674 | -22.9377 | 49.59 | 15.94 | 35.67 | 0.43 | 1.15 | 3.81 | 0.724 | 59.90 | 30.57 | 9.53 |
| WH12-08 | WH12-08#02 | 2012-10-30T12:53:00 | -41.8658 | -22.9621 | 44.60 | 15.29 | 35.59 | 0.40 | 1.13 | 3.40 | 0.883 | 64.01 | 27.19 | 8.80 |
| WH12-09 | WH12-09#03 | 2012-12-13T09:19:00 | -42.0193 | -23.1042 | 17.22 | 22.35 | 36.50 | 0.65 | 1.22 | 5.24 | | 27.26 | 59.66 | 13.08 |
| WH12-09 | WH12-09#02 | 2012-12-13T12:06:00 | -42.0456 | -23.0466 | 10.52 | 18.92 | 35.95 | 0.65 | 1.19 | 2.10 | | 48.49 | 37.83 | 13.68 |
| WH12-09 | WH12-09#03 | 2012-12-13T09:53:00 | -42.0193 | -23.1042 | 28.49 | 19.37 | 36.05 | 0.45 | 0.85 | 4.37 | | 45.82 | 41.54 | 12.64 |
| WH12-09 | WH12-09#02 | 2012-12-13T11:21:00 | -42.0456 | -23.0466 | 24.39 | 17.40 | 35.72 | 0.60 | 0.99 | 1.96 | | 57.95 | 28.57 | 13.47 |
| WH12-09 | WH12-09#01 | 2012-12-13T14:37:00 | -42.0556 | -22.9955 | 10.96 | 16.99 | 35.34 | 0.32 | 1.43 | 3.15 | | 59.14 | 16.44 | 24.42 |
| WH12-09 | WH12-09#01 | 2012-12-13T13:59:00 | -42.0556 | -22.9955 | 26.60 | 14.30 | 35.26 | 0.47 | 1.07 | 2.95 | | 77.37 | 9.95 | 12.68 |
| WHx12-01 | WHx12-01#01 | 2012-05-10T15:40:02 | -41.6026 | -23.6413 | 10.56 | 24.99 | 36.55 | 0.89 | 1.85 | 2.83 | 0.105 | 1.74 | 70.81 | 27.46 |
| WHx12-01 | WHx12-01#01 | 2012-05-10T16:03:10 | -41.6026 | -23.6413 | 80.10 | 15.09 | 35.19 | 0.85 | 1.05 | 6.80 | 0.598 | 63.93 | 15.08 | 20.99 |
| WHx12-02 | WHx12-02#03 | 2012-09-03T21:51:19 | -42.5308 | -23.2263 | 1.61 | 21.72 | 36.60 | 0.76 | 1.46 | 4.98 | 0.070 | 24.07 | 67.11 | 8.82 |
| WHx12-02 | WHx12-02#02 | 2012-08-27T15:50:30 | -42.8728 | -23.0964 | 1.05 | 18.13 | 35.52 | 0.38 | | 0.71 | 0.204 | 44.52 | 29.61 | 25.87 |
| WHx12-02 | WHx12-02#01 | 2012-08-27T13:11:58 | -43.1239 | -22.9665 | 1.25 | 15.77 | 35.39 | 0.27 | 1.82 | 2.35 | 0.501 | 60.04 | 22.05 | 17.91 |