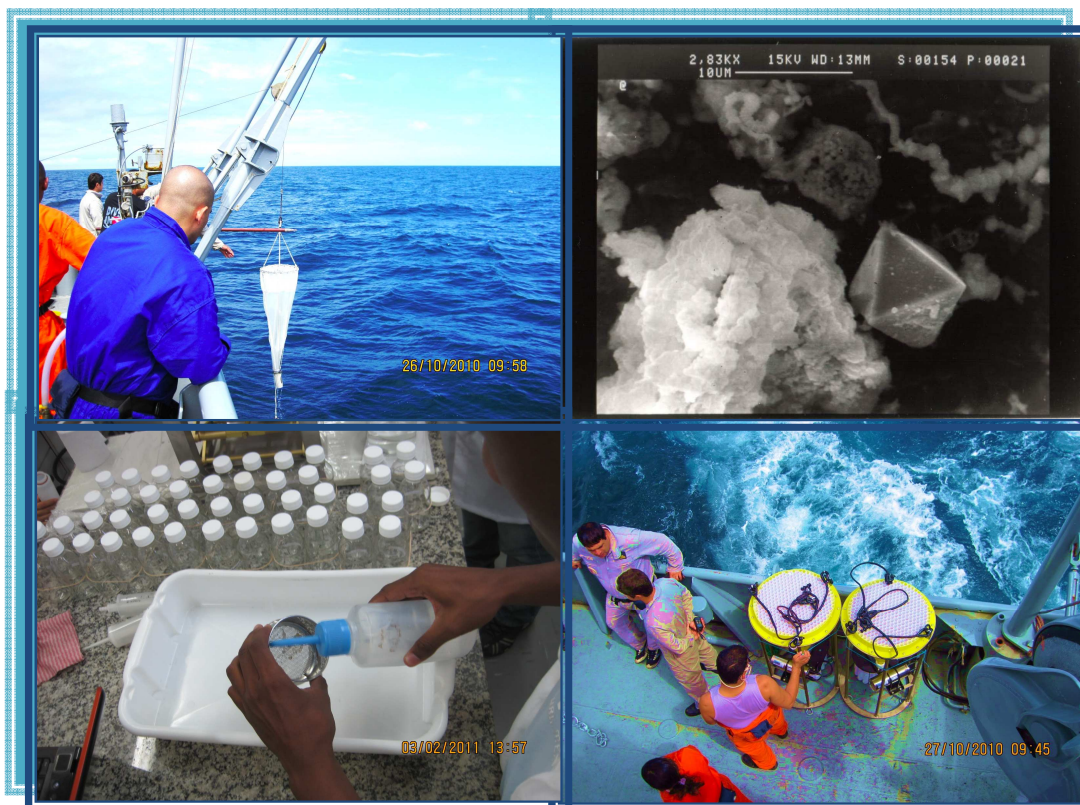


Rede Temática de Geoquímica - Petrobras



Relatório Científico – Parcial Nº 3/2011



Produtividade na ressurgência costeira de Cabo Frio e seu potencial de acúmulo de matéria orgânica :

Interação hidrosfera – biosfera

** Laboratório de Estudos Paleoambientais **

Programa de Geoquímica Ambiental

Universidade Federal Fluminense

Interação hidrosfera - biosfera
REDE TEMÁTICA DE GEOQUÍMICA - PETROBRAS



Termo de Cooperação N° 0050.004388.08.9

PROPONENTE

Universidade Federal Fluminense

Rua Miguel de Frias, 9 – Icaraí – Niterói/RJ – CEP 24220-000

CONVENIENTE

Fundação Euclides da Cunha

Rua São Pedro, 24 – Grupo 801 – Centro – Niterói/RJ – CEP 24020-050

COORDENADOR

Ana Luiza Spadano Albuquerque, D.Sc.

e-mail: analuiza@geoq.uff.br

Programa de Geoquímica Ambiental / Departamento de Geoquímica

Instituto de Química

Outeiro São João Baptista, s/n° - Centro – Niterói/RJ – CEP 24020-015

RELATÓRIO PARCIAL 3-2011

PERÍODO DO RELATÓRIO: Setembro de 2010 a Maio de 2011.

Conteúdo

EQUIPE EXECUTORA DO PROJETO	4
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	5
1.1. Objetivos	6
1.2. Características da região de Cabo Frio.....	7
1.2.1.Oceanografia Regional	8
1.2.2.Sedimentologia	12
2. RESULTADOS DO PROJETO.....	15
2.1. Sedimentologia.....	15
2.1.1. Contexto das Coletas de Sedimentos	15
2.1.2. Características Físicas dos Sedimentos	18
2.1.3. Mineralogia dos Sedimentos – Fração Total	30
2.1.4. Geocronologia e Taxas de Sedimentação	38
2.2. Processos na interface água-sedimento (diagênese).....	52
2.2.1. Elaboração de modelos de diagênese e fluxo difusivo para os testemunhos estudados	57
2.2.2. Integração dos processos diagenéticos ao longo da plataforma continental	71
2.3. Geoquímica Sedimentar	73
2.3.1. Composições Elementares (C, N e S) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).....	73
2.3.2. Compostos moleculares - alquenonas	79
2.4. Foraminíferos Planctônicos.....	83
2.5. Oceanografia.....	88
2.5.1. Resultados do Fundeio 01	94
3. BIBLIOGRAFIA	105
ANEXO I	105
ANEXO II	119
ANEXO III	196

Interação hidrosfera - biosfera
REDE TEMÁTICA DE GEOQUÍMICA - PETROBRAS

EQUIPE EXECUTORA DO PROJETO

NOME	INSTITUIÇÃO	ESPECIALIDADE	FUNÇÃO
Ana Luiza Albuquerque	UFF	Geoquímica sedimentar	Coordenadora
André Luiz Belém	UFF	Oceanografia	Pesq.Contratado
Helenice L.R Santos	UFF	Geoquímica inorgânica	Pesq.Contratado
Úrsula Maria Mendoza	UFF	Geoquímica marinha	Pesq.Contratado
Whertz Amoz Sales	UFF	Técnicas analíticas	Técnico contratado
Wladimir Cardoso	UFF	Técnicas analíticas	Técnico contratado
Juan Luoni	UFF	Apoio administrativo	Contratado
Abdelfettah Sifeddine	UFF/IRD-França	Geoquímica sedimentar	Colaborador
Alberto Figueiredo	UFF	Geofísica	Colaborador
Arthur Ayres	UFF	Geofísica	Colaborador
Bastiaa Knoppers	UFF	Oceanografia	Colaborador
Catia F Barbosa	UFF	Foraminíferos	Colaborador
Eliane Gonzalez	IEAPM/Marinha	Biogeoquímica marinha	Colaborador
Emmanuel Vieira Filho	UFF	ETRs e metais	Colaborador
Lucia Artusi	IEAPM/Marinha	Geofísica	Colaborador
Marcelo C Bernardes	UFF	Geoquímica Orgânica	Colaborador
Marcio Henrique Gurgel	UFF/USP	Geoquímica orgânica	Colaborador
Renato C Cordeiro	UFF	Sedimentologia	Colaborador
Rogério Candella	IEAPM/Marinha	Oceanografia física	Colaborador
Sambasiva Patchneelam	UFF	²¹⁰ Pb e geoquímica	Colaborador
Wilson Machado	UFF	Biogeoquímica	Colaborador
Bruno Turcq	IRD-França	Sedimentologia	Pesq.Associado
Ioanna Boulubassi	LOCEAN-França	Geoquímica orgânica	Pesq.Associado
Michael Boettcher	IOW-Alemanha	Biogeoquímica do enxofre	Pesq.Associado
Phillip Meyers	Univ. Michigan - EUA	Paleoceanografia	Pesq.Associado
Regina de C.Oliveira	UFF	Geoquímica orgânica	Pós-doutoranda
Rodrigo Portilho Ramos	UFF	Geoquímica foraminíferos	Pós-doutorando
Debora Dezidério Souto	UFF	Geoquímica inorgânica	Doutoranda
Douglas Villela O Lessa	UFF	Foraminíferos	Doutorando
Luciano Rapagna	UFF	Diagênese recente	Doutorando
Anna Paula Soares	UFF	Oceanografia geológica	Mestranda
Francisco Javier Zuluaga	UFF	Oceanografia	Mestrando
Manoel Moreira	UFF	Biogeoquímica metais	Mestrando
Manuel Botero	UFF	Oceanografia Biológica	Mestrando
Nívea Santos Amorim	UFF	Geoq. água intersticial	Mestranda
Rut Amélia Diaz Ramos	UFF	Biogeoquímica enxofre	Mestranda
Thiago Figueiredo	UFF	Geoquímica de metais	Mestrando
Bernardo Rolim Rangel	UFRJ	Geoquímica orgânica	Bolsista graduando
Clarissa Razzini Santos	UFF	Oceanografia	Bolsista graduanda
Gabrielle Faria	UFF	Foraminíferos bentônicos	Bolsista graduanda
Igor Martins Oliveira	UFF	Foraminíferos planctônicos	Bolsista graduando
Lorena Alves Santos	UFRJ	Geoquímica do enxofre	Bolsista graduanda
Patricia Piacsek Borges	UFF	Oceanografia Biológica	Estagiária
Pedro Paes Caldeira	UFRJ	Geocronologia isotópica	Bolsista graduando
Thiago P. dos Santos	UFF	Foraminíferos	Bolsista graduando
Walter Ramos Pazzolini	UFF	Geoquímica de metais	Bolsista graduando

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Projeto Ressurgência foi concebido com base em ideias de interações entre múltiplos compartimentos e escalas, as quais foram o alicerce de uma abordagem ambiental moderna e dinâmica do estudo de processos. Para tanto, a multidisciplinaridade é uma exigência tanto para integração entre os Projetos Ressurgências (partes I, II e III), como também para cada parte individualmente. No contexto do Projeto Ressurgência II (*Interações Hidrosfera-Biosfera*) o uso integrado de conhecimentos nas áreas de geofísica, sedimentologia, química analítica, biogeoquímica, geoquímica orgânica e isotópica, oceanografia física, dentre outras, permite o entendimento de processos que vão desde microambientes, tais como os processos de remineralização da matéria orgânica mediados por microrganismos, até a meso e larga escala, como o efeito dos vórtices da Corrente do Brasil sobre a produtividade primária e a deposição de sedimentos na plataforma continental. Da mesma forma, a abordagem em multi-escalas temporais também está sendo aplicada no contexto do Projeto, buscando entendimento das variabilidades na escala sinótica dos efeitos dos eventos meteorológicos sobre a produção/deposição/transporte de carbono nas zonas costeiras até as mudanças paleoambientais ao longo do Holoceno, como é o caso dos impactos das variações do nível do mar sobre os processos na plataforma continental.

Com base no exposto, o Projeto Ressurgência vem sendo reconhecido, na comunidade científica brasileira, como um exemplo de inovação na área de geoquímica marinha, não apenas pela introdução de um *know-how* inédito no país, mas principalmente pela oportunidade de capacitação de recursos humanos na área. Inovações metodológicas ligadas à coleta de dados e amostras, tais como: o uso de rizomas para coleta de água intersticial, a estrutura de fundeio utilizada no projeto, a coleta contínua de particulados em deposição na plataforma continental, a coleta de perfis intactos da interface água-sedimento¹ e o uso de microeletrodos, aliada a abordagens analíticas também desafiadoras, como a criação de uma rotina para determinação do AVS-CRS (*Acid Volatile Sulfides - Chromium Reductible Sulfides*) para determinação do $\delta^{32}\text{S}$ acoplado com as análises em microscopia eletrônica (MEV-EDS) de cristais de minerais de enxofre, análises elementares em carbonatos biogênicos por *laser-ablation*, etc vem constituindo uma excelente oportunidade de consolidação na formação de geoquímicos de processos. Neste sentido, o Projeto Ressurgência – parte II contribui no Programa de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense para o desenvolvimento de oito monografias de graduação de estudantes;

¹ A coleta de perfis sedimentares que preservem a integridade da interface água-sedimento foi reconhecida como necessidade para o estudo de processos de diagênese no Projeto Ressurgência. Para tal, o Projeto está em fase de planejamento para coleta de testemunhos curtos com mergulhadores na plataforma. Neste estudo serão utilizados microeletrodos para definir em escala milimétrica as reações diagenéticas.

com a dissertação de sete mestrados, três doutorados e dois pós-doutorados, além do aperfeiçoamento dos profissionais contratados pelo Projeto.

Por fim, o relatório parcial III do Projeto Ressurgência ilustra o andamento das atividades programadas e executadas no segundo ano do projeto (2010-2011), aonde é possível observar o foco no tripé formado entre abordagens científicas modernas e dinâmicas, adaptação de inovações tecnológicas e a formação/capacitação de estudante e pesquisadores na área de geoquímica. Assim, os resultados parciais aqui apresentados dão seguimento às atividades de preparação de infraestrutura logística e de coleta de sedimentos apresentados nos relatórios anteriores. Neste sentido, após a contextualização das características da região (Capítulo I) serão apresentados os principais resultados obtidos no segundo ano, referentes à Sedimentologia, Geocronologia, Geoquímica das águas intersticiais, Modelos de diagênese na interface água-sedimento, passando para a Geoquímica sedimentar de perfis holocênicos e finalizando com as atividades relacionadas às calibrações de processos, ou seja, os fundeios.

1.1. Objetivos

Estabelecer modelos que expliquem os diversos aspectos ligados aos chamados eventos oceanográficos relacionados à produtividade primária e a acumulação e/ou preservação de matéria orgânica, levando-se em consideração, principalmente, a qualidade da matéria orgânica produzida atualmente e no passado geológico e suas transformações ao longo da coluna d'água e na interface água-sedimento. Neste contexto, este projeto objetiva a elaboração de modelagem de depósitos ricos em matéria orgânica e sua aplicação na construção de modelos preditivos (análogos) a serem aplicados em outros períodos geológicos.

Dentre os objetivos específicos, temos:

- 1) Caracterizar a geometria dos depósitos lamosos na plataforma continental da região de Cabo Frio, como subsídio para a obtenção de novos registros sedimentares em alta resolução temporal;
- 2) Desenvolver um estudo oceanográfico de detalhe para a área da ressurgência de Cabo Frio;
- 3) Caracterizar o ambiente de sedimentação na área da ressurgência de Cabo Frio;
- 4) Caracterizar a biomassa produtora/consumidora/transformadora na área da ressurgência de Cabo Frio;

- 5) Determinação elementar e isotópica na área na ressurgência de Cabo Frio, estabelecendo a influência da interação matéria orgânica-fração mineral na formação dos depósitos sedimentares na área estudada;
- 6) Determinação do conteúdo orgânico nos sedimentos superficiais e subsuperficiais;
- 7) Caracterização dos processos de transformação da matéria orgânica tanto na coluna d'água, quanto nos sedimentos superficiais e subsuperficiais, caracterizando os fatores biogeoquímicos que influenciam na preservação da matéria orgânica, quanto os processos geoquímicos e físicos que determinam sua modificação durante sua incorporação nos sedimentos da plataforma continental;
- 8) Estabelecer um modelo geocronológico regional para os depósitos lamosos na área de ressurgência de Cabo Frio;
- 9) Caracterizar a produção de matéria orgânica na coluna d'água e sua relação com a dinâmica oceanográfica regional;
- 10) Reconstituir a paleoressurgência em Cabo Frio e sua influência na formação dos depósitos ricos em matéria orgânica.

1.2. Características da região de Cabo Frio

O litoral Fluminense compreendido entre o Rio de Janeiro e Cabo Frio alinha-se praticamente na direção E - W, ao longo de 120 km na costa e caracteriza-se pela existência de um importante sistema lagunar formado pelas variações no nível médio do mar durante do Quaternário. O que marca a fisionomia da paisagem costeira deste compartimento é a presença de extensos arcos praias, associados a cordões litorâneos (Muehe & Valentini, 1998). O próprio Cabo Frio é uma charneira onde a linha de costa muda bruscamente de direção. Desta forma para o norte, do Cabo Frio até a foz do Rio Doce, por cerca de 450 km. O alinhamento deste compartimento varia entre NE – SW e NNE – SSW, excetuando-se a configuração da linha de costa na forma de um delta e a presença de um banco submarino defronte ao cabo São Tomé. Definido como macro-compartimento Bacia de Campos, por Muehe & Valentini (1998). A faixa costeira, que se estende da barra do rio Itabapoana ao início da planície costeira norte do rio Paraíba do Sul, é caracterizada por um litoral de falésias esculpidas nos sedimentos do Grupo Barreiras, algumas dessas ativas. A planície do rio Paraíba do Sul, é constituída, na face oceânica, por dois conjuntos de cristas de praia. O do flanco norte é formado por uma sequência de idade holocênica, associada à posição da atual desembocadura. O outro, no flanco sul, é de idade pleistocênica, se estende até as proximidades de Macaé e é precedido por um estreito cordão litorâneo holocênico. Da extremidade sul da planície costeira do rio Paraíba do Sul, a partir

da desembocadura do rio Macaé e estendo-se ao cabo Búzios a linha de costa entre Macaé e Rio das Ostras é constituída por longos arcos de praia interrompidos por afloramentos do embasamento cristalino que recebe as águas do rio das Ostras, do São João e do Una. Destes, o rio Macaé e o São João são os únicos de alguma expressão. Do cabo Búzios ao cabo Frio não há desembocaduras fluviais, constituindo o canal de Itajuru a única via de troca de água entre a laguna de Araruama e o oceano. Não obstante a plataforma continental interna é recoberta, em grande parte, por uma estreita faixa de lama que se estende nas proximidades da isóbata de 20 m, entre Macaé e o embaçamento Búzios-Cabo Frio.

Em termos climáticos, esta parte do litoral brasileiro está situada na zona tropical úmida, caracterizada pela ocorrência de duas estações bem marcadas: uma estação chuvosa durante o verão e uma estação seca durante o inverno (Nimer, 1977). A estação úmida é caracterizada pela predominância de ventos na direção nordeste, enquanto que a estação seca é marcada por períodos descontínuos de ventos em direção S - SW, os quais trazem frente-frias. Em média, a precipitação varia entre 1200 e 1400 mm/ano, enquanto que a evaporação atinge cerca de 700 mm/ano (Barbieri, 1986; Machado & Knoppers, 1988; Martin & Suguio, 1989; Kjerfve *et al*, 1990) e a temperatura média anual é ligeiramente superior à 23°C (Barbieri, 1984).

Dentro dos limites da zona tropical úmida, a região de Cabo Frio caracteriza-se por apresentar um microclima particular do tipo semi-árido (enclave climático), com baixas precipitações (600-700 mm.ano⁻¹) e por altas taxas de evaporação (1300-1400 mm.ano⁻¹) (Barbieri, 1984; Hohn *et al*, 1986). Este microclima é explicado pela presença de uma zona de ressurgência intermitente na região, a qual provoca perturbações no balanço hídrico local, diminuindo o regime pluviométrico e aumentando a taxa de evaporação, os quais conjuntamente provocam um aumento na salinidade das águas das lagoas costeiras desta região.

A ocorrência da ressurgência nesta região da costa brasileira é função de três fatores principais: (1) a mudança brusca da orientação da costa que passa de uma direção mais ou menos norte-sul para uma direção leste-oeste; (2) a mudança sazonal no eixo da corrente do Brasil que se desvia durante o verão; e (3) o regime de ventos na região de Cabo Frio. Estes fatores, especialmente o fator (3) é fortemente perturbado por eventos climáticos, como os do tipo «El Niño», os quais causam drásticas modificações na circulação atmosférica sobre a América do Sul.

1.2.1. Oceanografia Regional

A circulação oceânica regional é dominada pela Corrente do Brasil (CB). Esta corrente se origina a cerca de 10°S, onde a Corrente Sul Equatorial se bifurca, não muito longe do Cabo de São Roque. O ramo que circula para o sul da origem a CB. A CB é uma fraca corrente de bordo

oeste, que transporta água subtropical quente para sul ao longo da costa brasileira, sendo geralmente confinada aos 600m superior da coluna d'água (Figura 1) (Stramma *et al.*, 1990; Podesta *et al.*, 1991). A CB se distancia ligeiramente da costa a cerca de 12°S, onde a plataforma continental se alarga (Peterson & Stramma, 1990; Stramma & autres, 1990). A 40°S, ao nível do Rio da Prata, a CB se encontra com a Corrente das Malvinas (CM, ou Corrente das Falklands) que flui para o norte. Nesta região, conhecida com Confluência Brasil-Malvinas (CBM), uma das mais enérgicas de todos os oceanos, a CB e a CM são desviadas para leste e dão origem a outras correntes.

O transporte da CB é considerado fraco, quando se compara a Corrente do Golfo, por exemplo, sua homóloga no Oceano Atlântico Norte. Valores da ordem de 5 Sv² a 6.5 Sv para águas superficiais (primeiros 500m) foram observados entre 12°S e 19°S (Peterson & Stramma, 1990; Stramma *et al.*, 1990). A cerca de 20°S a CB encontra a série de montes submarinos da Cadeia Vitória-Trindade e apresenta fluxos de transporte mais importantes próximo a costa que ao largo. Nesta região a formação de vórtices ciclônicos é bem documentada (Memery *et al.*, 2000 ; Stramma *et al.*, 1990), e a CB corre a cerca de 50-60 cm.s⁻¹ como estimado por Evans *et al.* (1983). Segundo Castro (1998), medidas realizadas a proximidade do Cabo Frio indicam que quase a metade dos 11 Sv transportados pela CB se concentram localmente entre a costa e a isóbata de 200m. A partir de 24°S o escoamento da CB se intensifica em 5% a cada 100km. Este aumento é comparável as taxas de transporte da Corrente do Golfo, bem que os valores da CB sejam consideravelmente inferiores (Peterson & Stramma, 1990). Assim, a 33°S o transporte total é de 18 Sv; e atinge valores de 19 a 22 Sv por volta de 38°S, onde a CB encontra com a CM (Olson *et al.*, 1988 ; Peterson & Stramma, 1990).

² Sverdrup (Sv) é equivalente a 10⁶ m³xs⁻¹ (0.001 km³xs⁻¹).

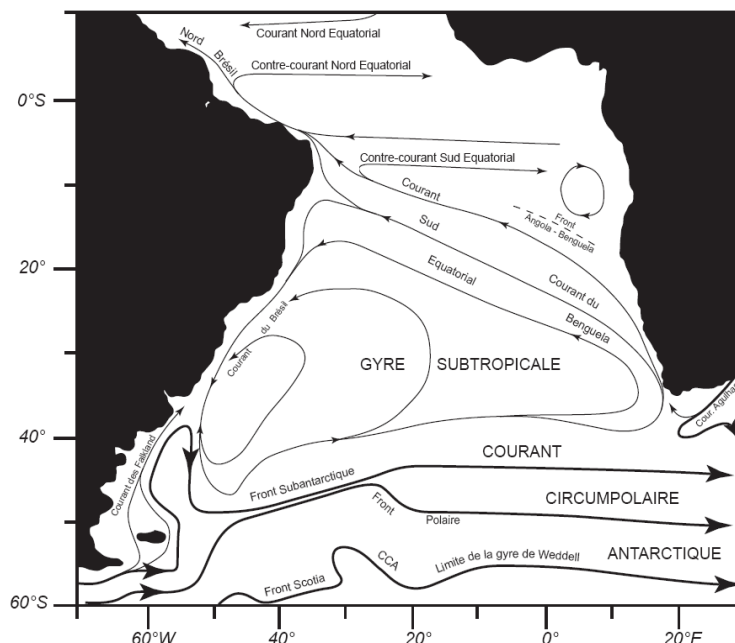


Figura 1 Representação esquemática da circulação oceânica de superfície do Oceano Atlântico Sul (Peterson & Stramma, 1991 APUD Gurgel, 2007).

Em uma escala mais local, a circulação deixa entender que a influência das águas da Baía de Guanabara e Sepetiba sobre as condições hidrológicas da região do Cabo Frio é mais que provável (Figura 2). Quando sobre a ação das marés e dos ventos, as correntes escoam para leste, sobretudo durante o verão, pode-se observar um claro limite entre as águas tropicais quentes e mais salinas vindas do norte e águas menos salinas ($S < 35$), vindas da direção oposta (mais exatamente W – SW) que ocupam em superfície a franja costeira a sudoeste do Cabo Frio (Valentin, 1984). Esta influência possível é reforçada pela composição das argilas do corpo lamoso situado ao largo do Cabo Frio (Saavedra *et al.*, 1999).

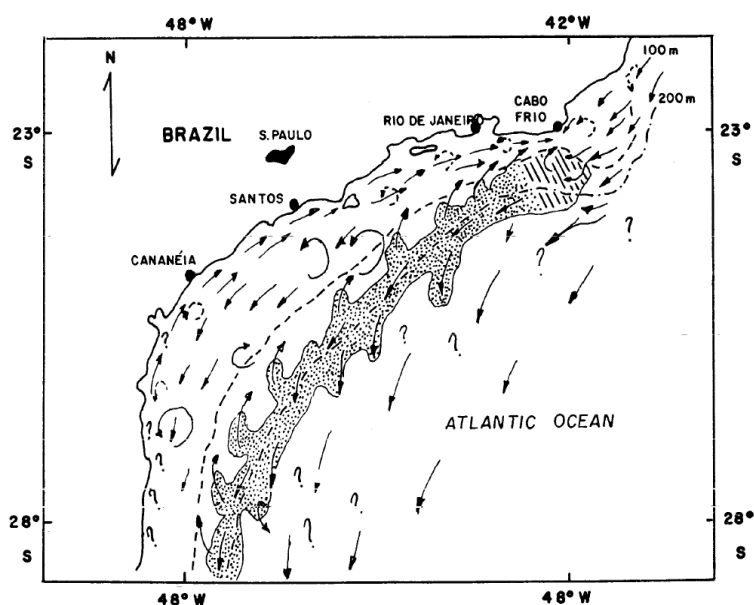


Figura 2 Distribuição esquemática das correntes superficiais do Embaiamento de Sul Brasileiro. (Mesquita, 2000).

A distribuição vertical das massas d'água da região costeira e oceânica do estado do Rio de Janeiro (Figura 3) é dominada pela presença da Água Tropical (AT), quente ($T > 18^{\circ}\text{C}$), de salinidade elevada ($S > 36$) e oligotrófica, transportada pela CB. Esta massa d'água, limitada a capa superficial (0 a ~200m), esta presente ao longo de toda a borda da plataforma continental e do talude continental superior, acima da termoclina permanente.

Entre profundidades de 200-300m e 700-800m, encontra-se a Água Central do Atlântico Sul (ACAS), uma água subtropical cujas temperaturas estão compreendidas entre 7° e 18°C , com salinidades de 34,5 a 36 e rica em elementos nutrientes. Sua origem é na zona da Confluência Brasil-Malvinas ($\sim 40^{\circ}\text{S}$), estas águas após o encontro da CB com a CM afundam e são transportadas para norte sob a CB. Sazonalmente a ACAS pode atingir a plataforma continental (além da isóbata de 50m), sobretudo na região do embaçamento sul brasileiro.

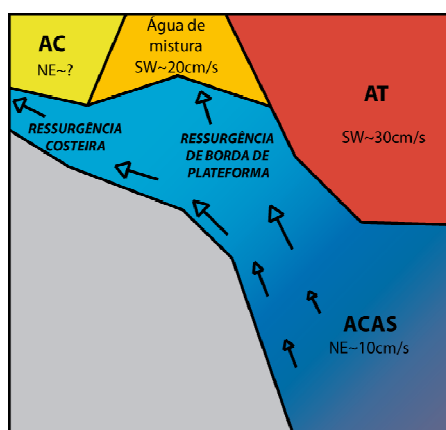


Figura 3 Distribuição vertical das massas d'água ao largo do Cabo Frio. AC= Água Costeira; AT= Água Tropical; ACAS= Água Central do Atlântico Sul; Adaptado de REDEPETRO (2001) e Castro (1998).

A mistura entre águas tropicais e subtropicais (AT e ACAS) e águas com forte influência terrígena, da origem a Água Costeira (AC). Localizadas na plataforma interna, entre a linha de costa e profundidades geralmente inferiores a 50m, estas águas possuem uma salinidade extremamente variável e temperaturas intermediárias. As águas da CB atingem apenas muito raramente o litoral. Todavia participam das características hidrológicas da região através da mistura com as águas costeiras (Miranda, 1985 ; Neves, 1988 ; Mesquita, 2000).

Os limites determinantes das massas d' água apresentadas são apresentadas na tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 Características das massas d'água observadas na Bacia de Campos

Massa d'água	Salinidade	Temperatura	Profundidade
AT	> 36	> 18°C	< 200 m
ACAS	34,5 - 36	6 - 18°C	200 - 700 m

1.2.2. Sedimentologia

Segundo REDEPETRO os aspectos da sedimentação e as relações sismo-estratigráficas demonstram que os sedimentos depositados ao largo do Cabo Frio são holocênicos de origem terrígena, depositados em equilíbrio com as condições oceanográficas atualmente vigentes na plataforma continental.

Segundo Saavedra & Muehe (1993) *in* Muehe & Valentini (1998), garrafas de deriva, lançadas de plataformas de petróleo, apresentaram tendência de convergir em direção ao embaçamento considerado, o que os levou a relacionar a origem destas lamas ao rio Paraíba do Sul. Fontes secundárias de origem dos sedimentos finos parecem constituir as baías de Guanabara e Sepetiba conforme inferido por Dias *et al.* (1982), que relacionam a ocorrência de um corpo lamoso, a sudeste da ilha de Cabo Frio, na plataforma continental média, à convergência de fluxos de nordeste (rio Paraíba do Sul) e oeste (baías de Sepetiba e Guanabara).

Variações do nível do mar tiveram uma importante influência na distribuição passada e atual dos sedimentos da plataforma continental. Os sedimentos da borda da plataforma por exemplo foram depositados e remanejados em períodos de baixos níveis marinhos. Já na plataforma média, nota-se a presença de numerosos corpos de sedimento relíquia, testemunhas das velocidades das flutuações de nível do mar. Ao longo de praticamente toda a plataforma continental brasileira é importante notar a presença de um escarpamento situado a 110 m de profundidade que corresponde a posição do nível do mar durante o período do Último Máximo Glacial. Ao largo do Cabo Frio este escarpamento foi identificado e datado como tendo 13.000 anos ^{14}C por Kowsmann & Costa (1979) (Figura 4).

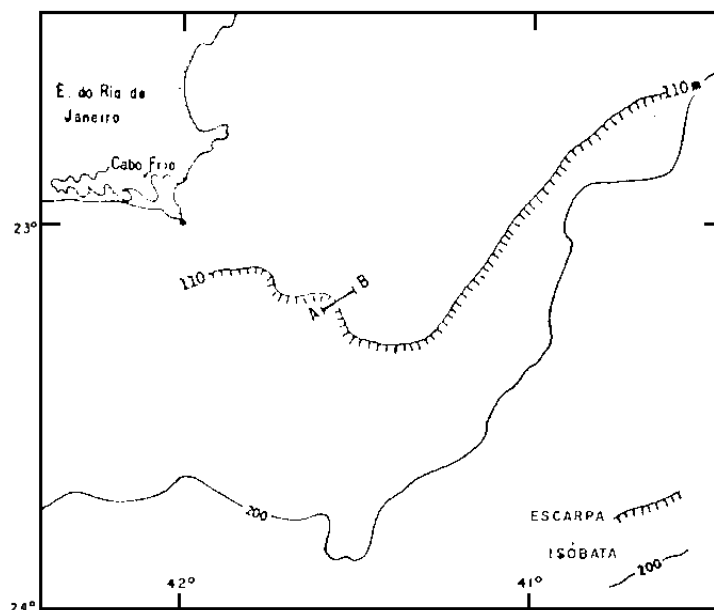


Figura 4 Paleolinha de costa ao largo do Cabo Frio, datada de cerca de 13.000 anos ^{14}C , apresentada por Kowsmann et al. (1979).

Estudos realizados por Dias *et al.* (2000) baseados na composição dos sedimentos superficiais da plataforma continental da região do Cabo Frio (Figura 5) mostraram que em geral ao largo do Cabo Frio a distribuição é dominada por areias mais finas e observa-se um corpo lamoso, constituído por argilas (20 - 40%) com teores crescentes de silte em direção a zonas mais profundas. A porção Oeste, em direção a Baía de Guanabara, apresenta carbonatos biogênicos próximo a borda, areias finas na plataforma média aumentado de diâmetro em direção a costa. Já a porção norte, ao largo do Cabo de São Tomé é dominada por carbonatos biogênicos, sobretudo próximo a sua borda, enquanto que areias grosseiras de origem fluvial atacam a plataforma interna. (Dias *et al.*, 1982 ; REDEPETRO).

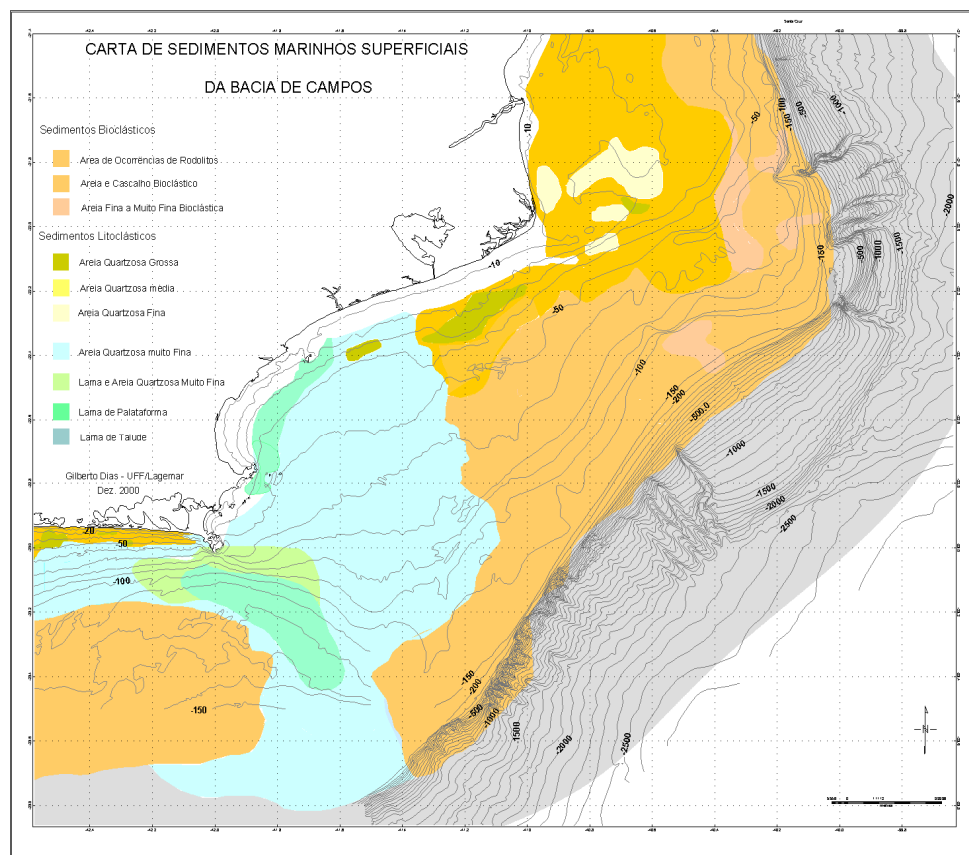


Figura 5 Carta de distribuição de sedimentos superficiais da plataforma continental entre o Rio Doce na Região dos Lagos, segundo Dias *et al.* (1982).

Um estudo dos argilo-minerais encontrados nos sedimentos da plataforma continental realizado em larga escala no quadro do projeto de reconhecimento da margem continental brasileira – REMAC e localmente por Dias *et al.*, (2000), evidenciou que o Cabo Frio representa uma zona de transição na composição das argilas (Figura 6). Na região ao norte do cabo, a província do Espírito Santo é dominada por caulinita, enquanto a província do Rio de Janeiro, a oeste do cabo, apresenta uma composição mais heterogênea contendo montmorilonita, illita e caulinita. Ao largo do Cabo Frio, nota-se a presença de um bolsão isolado de caulinita /

montmorilonita, possivelmente associado à combinação dos transportes de material oriundos de cada província.

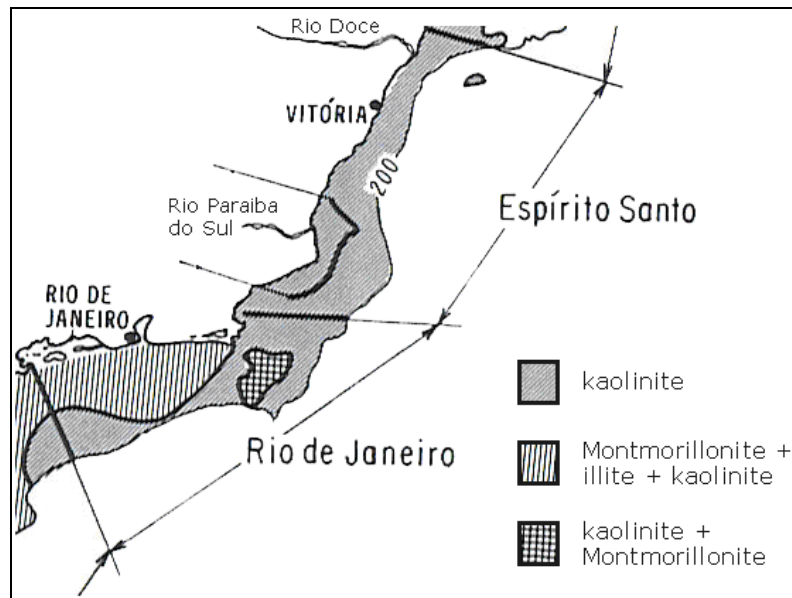


Figura 6 Mineralogia das argilas da cobertura sedimentar superficial da plataforma continental sudeste brasileira, segundo Kowsmann et al. (1979).

Esta diversidade sedimentológica sugere processos geológicos, geoquímicos e oceanográficos interagindo dinamicamente ao longo do tempo geológico, e contribuindo de forma significativa para composição dos sedimentos da plataforma continental, bem como na sua composição elementar. Dessa forma, o estudo integrado destes processos se faz necessário, não só para explicar as feições presentes nos sedimentos superficiais, mas também para fornecer embasamento científico suficiente para modelar processos similares em outras regiões e em tempos geológicos diversos.

2. RESULTADOS DO PROJETO

2.1. Sedimentologia

2.1.1. Contexto das Coletas de Sedimentos

Anteriormente a coleta dos sedimentos foi realizada um levantamento batimétrico (Ecobatímetro multifeixe – Simrad EM3000 Dual Head), de varredura sonar (Sonar Klein série 5000 com dupla frequência 100 / 500 kHz) e sísmico, o qual foi executado em dois períodos, o primeiro entre os dias 22 de outubro e 01 de novembro de 2009 e o segundo entre 30 de abril e 01 de maio de 2010. Para este levantamento foi utilizada a embarcação *OceanSurveyor* da empresa C&C Technologies do Brasil (Foto 1). Após a análise dos perfis sísmicos houve a seleção de potenciais pontos de coleta na plataforma continental, cuja seleção obedeceu a critérios relevantes aos interesses do projeto. Uma descrição detalhada dos critérios de seleção dos pontos de coleta, como também a apresentação do perfil sísmico de cada um dos pontos selecionados encontra-se no Relatório Parcial Nº 2/2010 do Projeto Ressurgência – apresentado à Rede Temática de Geoquímica da Petrobras em agosto de 2010.



Foto 1 Imagem da embarcação *OceanSurveyor* da empresa C&C Technologies do Brasil utilizada para o levantamento sísmico para o Projeto Ressurgência.

A coleta de perfis sedimentares longos foi realizada com coletor de testemunho tipo-*Kullenberg*, cuja capacidade máxima de recuperação era de 6,0 metros. A campanha de coleta dos testemunhos longos foi realizada entre os dias 26 e 30 de janeiro de 2010, utilizando a mesma embarcação para o levantamento sísmico. Dos dezesseis pontos de coleta selecionados através da sísmica, cujo seus sismo-caráteres foram individualmente apresentados no Relatório

Parcial N° 2/2010 – de agosto de 2010, esta campanha de coleta recuperou testemunhos longos em quatro pontos, conforme ilustrado na Figura 7 e descrito na Tabela 2.

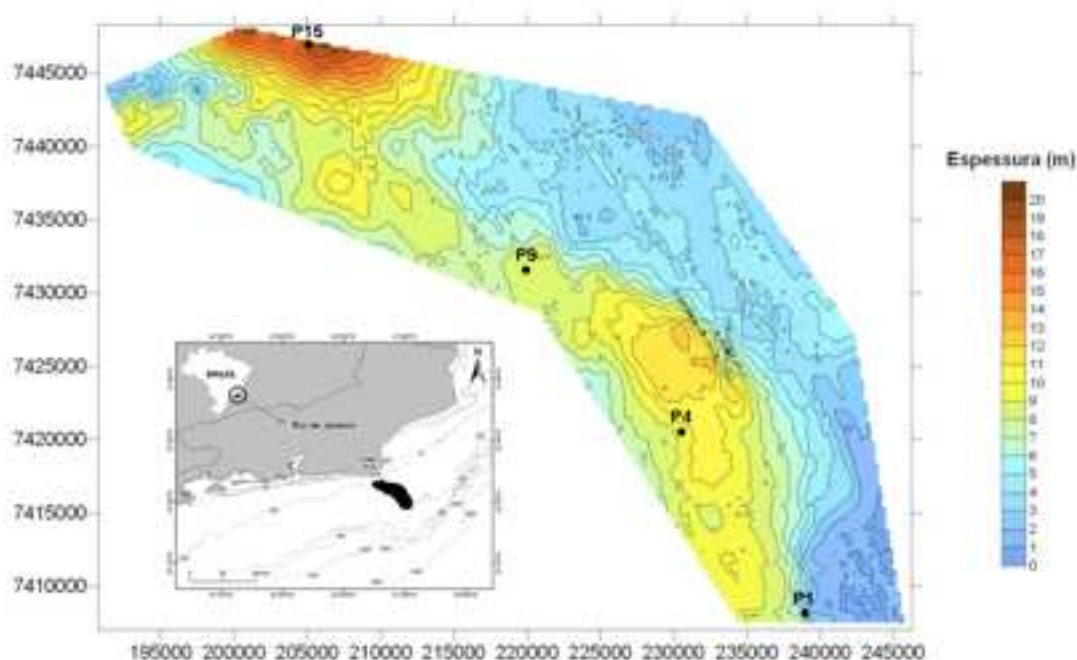


Figura 7 Localização dos pontos de coleta de testemunhos longos (tipo-Kullenberg) no banco lamoso na plataforma continental de Cabo Frio. As diferentes cores na figura indicam a espessura do banco lamoso, calculado com base no levantamento sísmico.

Tabela 2 Informações e características dos testemunhos longos amostrados pelo Projeto.

Ponto Coleta	Identificação Testemunho	Lat. / Long.	Profundidade Coleta (m)	Recuperação máxima(m)
P1	CF10-01	23°24'67" - 41°30'38"	128	3.8
P4	CF10-04	23°17'87" - 41°37'99"	119	4.8
P9	CF10-09	23°11'81" - 41°44'08"	120	5.8
P15	CF10-15	23°03'32" - 41°55'94"	80	4.3

Uma coleta complementar de sedimentos foi realizada com o uso de *box-corer*, o qual permite a recuperação com maior eficiência da interface água-sedimento. Para tal, realizou-se uma segunda campanha para coleta de sedimentos entre os dias 24 de abril e 03 de maio de 2010, a bordo da embarcação Av.Pq.Oc. Diadorim, do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil. Nesta campanha foi utilizado um equipamento *box-corer* de 0,30 cm x 0,30 cm x 0,30 cm. Os pontos de coleta de *box-cores* foram os mesmos previamente selecionados para coleta de testemunhos longos. No entanto, para a coleta de testemunhos curtos (*box-cores*) todos os pontos de coleta foram efetivados, conforme ilustrado na Figura 8.

Interação hidrosfera - biosfera
REDE TEMÁTICA DE GEOQUÍMICA - PETROBRAS

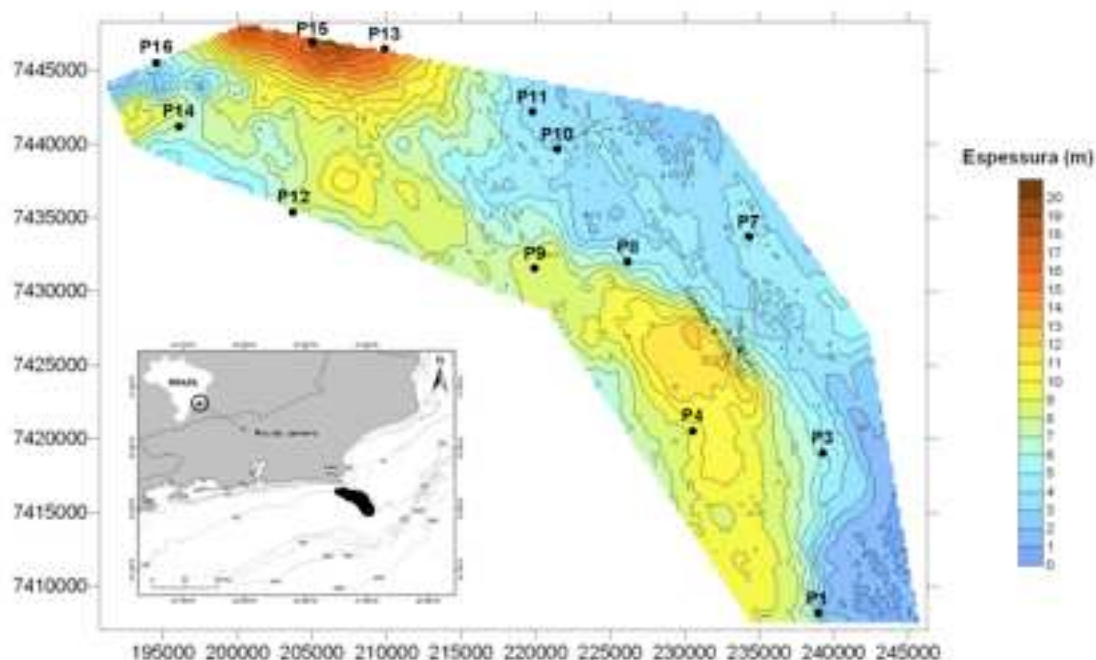


Figura 8 Localização dos pontos de coleta de testemunhos curtos (tipo *box-cores*) no banco lamoso na plataforma continental de Cabo Frio. As diferentes cores na figura indicam a espessura do banco lamoso, calculado com base no levantamento sísmico.

Tabela 3 informações e características dos testemunhos curtos amostrados pelo Projeto.

Ponto Coleta	Identificação Testemunho	Lat./Long.	Profundidade Coleta (m)	Número Réplicas
P1	BCCF10-01	23°40'38" - 41°59'01"	128	10
P3	BCCF10-03	23°31'76" - 41°54'98"	119	1
P4	BCCF10-04	23°27'64" - 41°64'48"	120	13
P7	BCCF10-07	23°11'21" - 41°63'52"	93	6
P8	BCCF10-08	23°19'82" - 41°67'51"	113	6
P9	BCCF10-09	23°20'13" - 41°73'63"	117	14
P10	BCCF10-10	23°12'84" - 41°72'01"	101	6
P11	BCCF10-11	23°10'54" - 41°73'56"	96	7
P12	BCCF10-12	23°16'40" - 41°89'36"	121	8
P13	BCCF10-13	23°06'51" - 41°83'17"	82	6
P14	BCCF10-14	23°11'03" - 41°96'70"	113	7
P15	BCCF10-15	23°05'86" - 41°87'61"	79	12
P16	BCCF10-16	23°07'07" - 41°98'10"	103	8

2.1.2. Características Físicas dos Sedimentos

A perfilagem física dos sedimentos marinhos é uma importante ferramenta que permite identificar e entender os eventos geológicos registrados no ambiente. Na plataforma continental pode refletir a história do nível do mar e o aporte dos sedimentos através da mudança da textura resultante destas flutuações. Os processos deposicionais e pós-deposicionais tem um papel fundamental na determinação da natureza e distribuição espacial dos sedimentos no fundo marinho. Estes processos são fortemente influenciados por fatores, tais como: a geologia, o aporte de sedimentos, condições oceanográficas prevaletentes e paleoclimáticas, assim como mudança do nível do mar (Davis et al., 2002).

A ressurgência de Cabo Frio influencia na deposição de sedimentos na plataforma continental, bem como nos ambientes adjacentes e ambos são influenciados por mudanças do nível do mar ao longo do Pleistoceno Tardio e Holoceno (Angulo & Lessa, 1997; Barbosa, 1997; Dias et al., 2009).

O principal objetivo da varredura dos parâmetros físicos dos sedimentos, a saber: (1) velocidade da onda-P (V_p); (2) densidade gama; (3) susceptibilidade magnética; (4) impedância acústica; e (5) granulometria foi auxiliar as correlações estratigráficas entre os testemunhos coletados no mesmo ponto (réplicas), como também entre os testemunhos coletados nos diferentes pontos de coleta ao longo da plataforma. Além disto, os parâmetros físicos analisados, tais como velocidade de onda-P e densidade gama, também permitem caracterizar a distribuição da sedimentação passada (Holoceno) e sua variabilidade com a ressurgência na região de Cabo Frio. Estes parâmetros confrontados com a granulometria, por exemplo, permite descrever as unidades sedimentares, como também permitem entender a dinâmica da sedimentação das fácies e alterações físicas dos sedimentos.

A perfilagem dos parâmetros físicos dos sedimentos nos testemunhos coletados foi realizada com equipamento MSCL (*Multi-sensor core-logger*) da Geotek, com medidas da velocidade de ondas-P (V_p), densidade gama e susceptibilidade magnética (Figura 9). Os valores de impedância acústica dos sedimentos foram posteriormente calculados pelo produto entre a densidade gama e a velocidade da onda-P. Uma descrição detalhada dos procedimentos realizados nesta atividade encontra-se no PROTOCOLO L-0001 (Procedimento de Laboratório 0001-10, Relatório Científico – Parcial Nº 2/2010).

Análises granulométricas foram realizadas em resolução média de 1:5 cm, totalizando cerca de 310 amostras de sedimentos coletados a partir dos quatro testemunhos tipo-Kullenberg. Foi utilizada a fração não carbonática das amostras de sedimento, após dissolução com HCl 1N e lavagem com água deionizada até obtenção de pH neutro. A composição do tamanho dos grãos

foi feita através da análise das frações com diâmetro inferior a 0.5 mm ou 1.0 phi (500 μ m), as quais foram determinadas através de analisador de difração a laser CILAS - modelo 1064 (Foto 2). As amostras foram peneiradas em intervalos de 0.5 phi. A análise dos parâmetros sedimentares foi determinada através da rotina Gradistat (Blott e Pye, 2001).



Foto 2 Perfilador de testemunhos MSCL da Geotek (esquerda) e Analisador de Difração a laser CILAS 1064 (direita).

2.1.2.1. Perfilagem física dos testemunhos.

Os resultados apresentados a seguir referem-se às perfilagens feitas nos perfis sedimentares longos (Kullenberg). Em geral os perfis sedimentares coletados nos pontos 1 e 15 (CF10-01 e CF10-015) localizadas nos extremos do banco lamoso (porção distal e proximal, respectivamente) e aqueles coletados nos pontos 4 e 9 (CF10-04 e CF10-09) localizadas na porção mais central do banco lamoso apresentaram alta compatibilidade entre si. Os valores de V_p (Figura 10) variaram de 1624 ± 68 m/s a 1619 ± 36 m/s nos testemunhos CF10-01 e CF10-015, respectivamente, enquanto que os perfis de V_p nos testemunhos CF10-04 e CF10-09 mostraram alta compatibilidade com valores médios menores de 1500 ± 25 m/s a 1476 ± 15 m/s. Em geral os maiores valores são encontrados na base do testemunho e os menores valores em direção ao topo. Os valores de densidade gamma nos testemunhos CF10-01 e CF10-015 variaram de 1.88 ± 0.09 g/cm³ a 1.88 ± 0.08 g/cm³, respectivamente (Figura 10). Já as medidas nos testemunhos CF10-04 e CF10-09 mostraram valores menores, variando de 1.66 ± 0.08 g/cm³ a 1.57 ± 0.06 g/cm³, respectivamente. Os valores de densidade também apresentaram uma tendência de diminuição em direção ao topo do testemunho refletindo o processo de compactação normal do sedimento.

Os perfis de impedância acústica, que é obtido pelo produto entre V_p e densidade gamma, (Figura 9) mostraram o mesmo comportamento diferenciado entre os testemunhos: CF10-01 e CF10-015 com médias maiores de 3041 ± 242 m/s.g/cm³ a 3023 ± 179 m/s.g/cm³; CF10-04 e CF10-09 com médias menores de 2524 ± 121 m/s.g/cm³ a 2329 ± 117 m/s.g/cm³,

respectivamente. Comparativamente, os teores de umidade dos testemunhos CF10-01 e CF10-015 mostraram valores médios menores de $28.4 \pm 4.8 \%$ a $28.4 \pm 3.1 \%$ (Figura 9), do que aqueles encontrados nos testemunhos CF10-04 e CF10-09, que apresentaram valores de $43.0 \pm 5.2 \%$ a $47.7 \pm 4.0 \%$. Em geral o teor de água foi caracterizado por uma leve tendência de aumento dos valores em direção ao topo do testemunho.

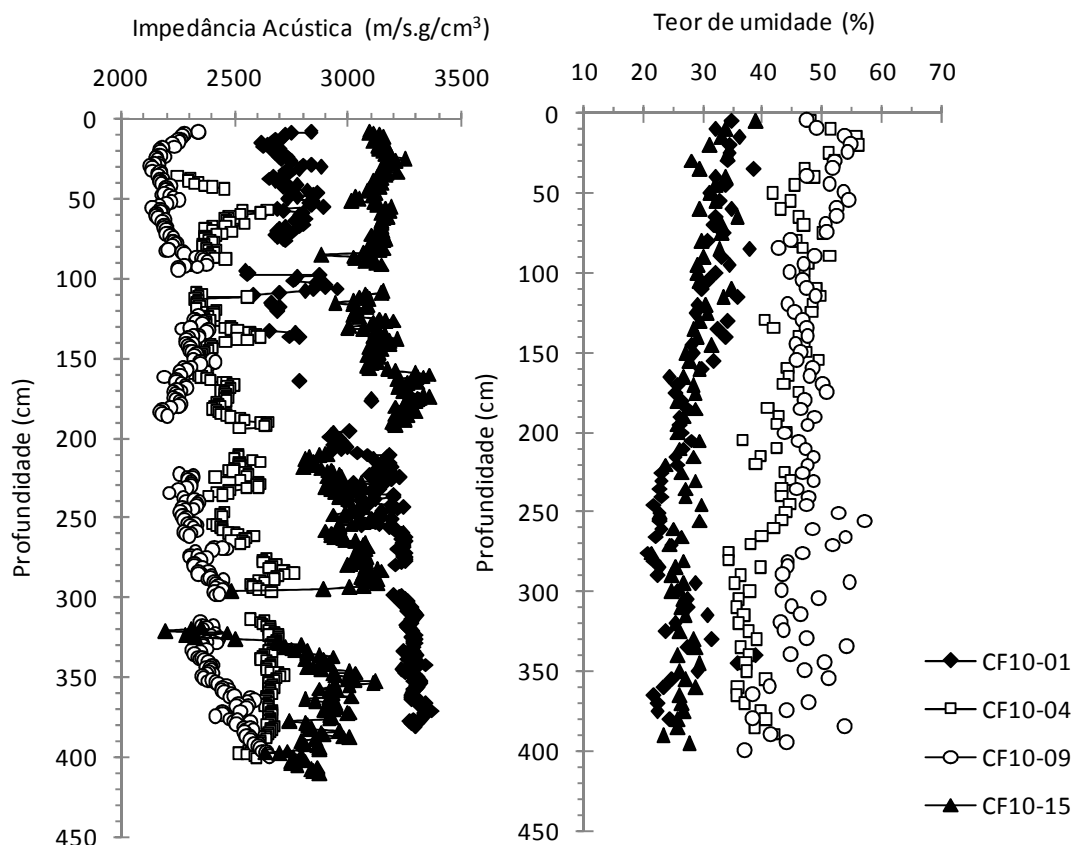


Figura 9 Distribuição vertical dos parâmetros físicos (esquerda) impedância acústica e (direita) teor de umidade dos quatro testemunhos estudados na plataforma continental de Cabo Frio.

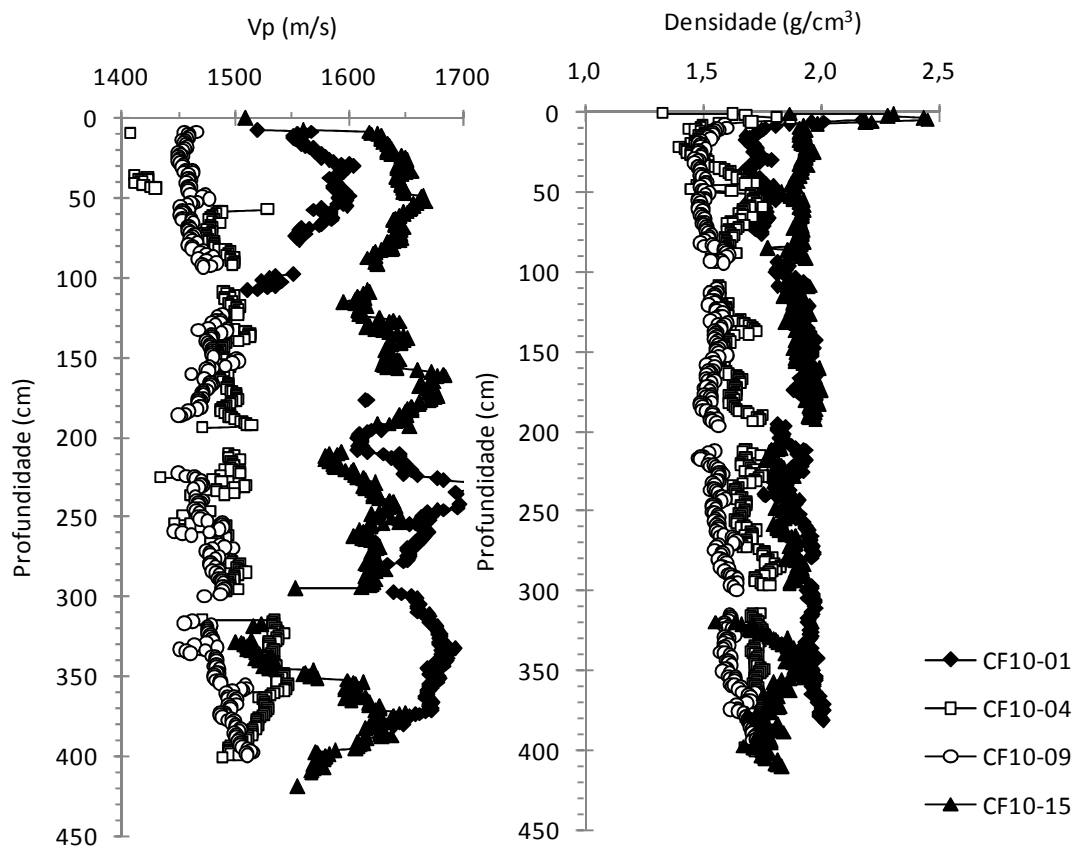


Figura 10 Distribuição vertical dos parâmetros físicos (esquerda) velocidade de onda-P (V_p) e (direita) densidade gamma dos quatro testemunhos estudados na plataforma continental de Cabo Frio.

As correlações entre os parâmetros físicos (V_p , densidade gamma e impedância acústica) e parâmetros químicos (COT) (Figura 11) confirmaram as tendências observadas nos parâmetros físicos, com o agrupamento dos testemunhos CF10-01 - CF10-15, o mais distal e proximal da costa, e dos testemunhos CF10-04 - CF10-09, localizados no meio do banco lamoso. A sobreposição dos valores sugere semelhança das matrizes sedimentares, também corroborada pela granulometria descrita a seguir.

Considerando a relação entre as propriedades físicas e os parâmetros sedimentológicos em relação à profundidade, como descrito por Hamilton (1972) e Hamilton & Bachmann (1982), a tendência geral de aumento do V_p e densidade na base do testemunho reflete um decréscimo da porosidade e aumento da pressão efetiva indicando o processo normal de compactação e litificação do sedimento (Gangi, 1991, Guegeun & Palciauskas, 1994). As maiores velocidades encontradas nos testemunhos do tipo Kullenberg CF10-01 e CF10-015 estão relacionadas ao aumento da granulometria com predominância de areia-siltosa, conforme será apresentado adiante.

Tais resultados são compatíveis com Richardson & Briggs (2004), Ayres & Teilen (2001), Macedo et al. (2009), e portanto, não podem ser explicadas por uma compactação puramente

mecânica e sua correspondente redução de porosidade com a profundidade, e sim por processos geoquímicos sedimentares. A análise macroscópica dos testemunhos durante a fase de preparação das amostras apresentou uma leve cimentação de quartzo, a qual produz o incremento da velocidade através de um efeito de enrijecimento sobre o contato dos grãos (Avseth, 2000). Este cimento pode ser quartzo diagenético, calcita e albita, os quais foram encontrados nas análises mineralógicas (Figura 21).

Os maiores teores de COT observados nos testemunhos Kullenberg CF10-09 e CF10-04 e correlacionados com os parâmetros físicos (Figura 11) podem estar associados primariamente ao tamanho do grão, no qual a acumulação de minerais nos grãos mais finos resultam em altas concentrações de matéria orgânica (Mayer et al., 2002). Alta percentagem de COT foi encontrada em sedimentos de baixa densidade, consistente com a associação preferencial da matéria orgânica com sedimentos ricos em argila servindo de base para a fração mineral. O maior teor de umidade, associado ao menor Vp encontrado nos sedimentos argilosos, mais homogêneos, pode ser justificados pela teoria de Stoll (1980). Esta teoria explica que em sedimentos homogêneos e com alto teor de água, as estruturas das partículas finas e de fluido, quando estimulados por uma onda, se movem quase em fase, não existindo diferença que cause uma dissipação viscosa.

Em relação aos mecanismos de dispersão, os sedimentos podem ser divididos em duas classes: aqueles que permitem a penetração substancial do som e aqueles que não. A primeira classe, de baixa densidade e grãos finos é um material coesivo com conseqüente pouco contraste de impedância. Devido a esta falta de contraste de impedância estes sedimentos têm uma maior probabilidade de dispersar o som num determinado volume. Nos perfis estudados esta classe está representada pelos testemunhos CF10-09 e CF10-04 com valores médios menores de impedância acústica devido aos altos teores de argila. Por outro lado, sedimentos grosseiros e arenosos, têm um contraste de impedância substancial e a dispersão origina-se principalmente na interface água-sedimento. Nesta classe teríamos os testemunhos CF10-01 e CF10-15 com altos valores médios de impedância acústica. Estes dois mecanismos de dispersão contrastantes podem ser utilizados para uma classificação acústica básica dos sedimentos utilizada em modelos de dispersão (Richardson et al., 1997). Esta análise está em andamento no Departamento de Geologia - LAGEMAR, Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense.

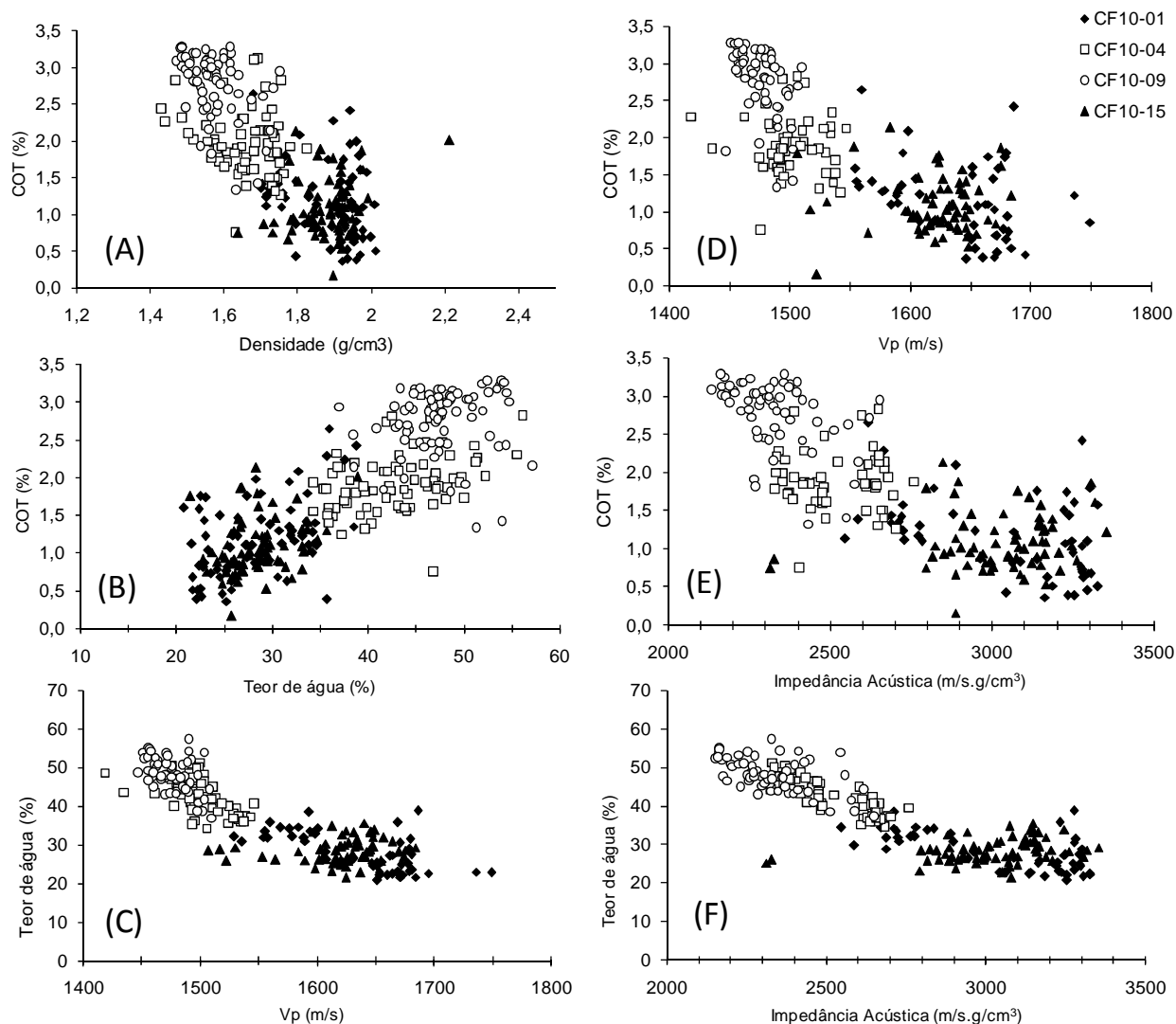


Figura 11 Correlações entre (a) densidade gamma e COT(%); (b) teor de água e COT (%); (c) velocidade da onda-P e teor de água; (d) COT (%) e Vp; (e) impedância acústica e COT; (f) impedância acústica e teor de água.

2.1.2.1.1. Granulometria: Análise de tamanho dos grãos

A sucessão sedimentar do testemunho CF10-01 (Figura 12) apresenta na base areia fina mal selecionada, provavelmente, registro este associado a variações do nível do mar. Esta fase é seguida por uma fase de areia muito fina bem selecionada, provavelmente registro de nível de mar baixo (*lowstand* - LS) seguido por uma tendência de diminuição do tamanho dos grãos em direção ao topo, com predomínio de sedimentos mal selecionados. As porcentagens de argila na base, em geral menores que 10%, são insignificantes no início da fase seguinte. Após o término desta fase, estes valores sobem para valores um pouco maiores, provavelmente associados a um nível do mar alto (*highstand* - HS) e deste momento até o fim da sucessão, o perfil apresenta progressivamente valores maiores de silte e argila. Distribuições excessivamente leptocurticas

dominam o testemunho, com exceção da fase LS/ST (*lowstand /stillstand*) (quase simétrica, mesocurtica). Variações bruscas de assimetria e curtose estão associadas aos estratos com ausência de argila e teores baixos de silte (Figura 13), localizado na porção média da plataforma, mostra um predomínio de silteareno-argiloso na base até o topo, com uma porcentagem diferencial de argila a partir da base (mais argiloso) do que na parte superior, sendo os percentuais de argila diferenciados entre dois grupos de fácies. Comparativamente com os outros testemunhos, a sucessão sedimentar do testemunho CF10-04 apresenta pouca variabilidade, com predomínio silteareno-argiloso. Na base o silte apresenta-se pobremente selecionado, associado à alta porcentagem de areia (> 30%), o que sugere uma fácies sedimentar associada a um nível do mar baixo ou estável (*lowstand / stillstand* – LS/ST). A fase seguinte apresenta distribuição de silte mal selecionado, sugerindo associação a fase HS rica em lama principalmente em direção ao final do testemunho. Os registros brutos da análise granulométrica mostram uma deposição ainda mais fina de sedimentos, o que pode indicar um regime de baixa energia na plataforma, aspecto este que se altera em direção ao topo, sugerindo aumento progressivo na energia em fácies mais recentes. A assimetria do testemunho CF10-04 também apresenta três tendências: a primeira na base fortemente positiva (assimetria fina), a segunda quase simétrica, corroborando a hipótese de associação ao HS, e a terceira negativa em direção ao topo da sucessão. Curvas platicúrticas predominam na base até o início da última fase, quando passa ao predomínio de curvas leptocúrticas.

Comparativamente com o testemunho CF10-04, o testemunho CF10-09 (Figura 14) coletado na porção média da plataforma mostra um padrão mais homogêneo da base para o topo, com distribuição predominantemente siltica, com característica siltico-arenoso na base e siltico-argiloso no topo. Os dados brutos da granulometria mostram ainda que a areia média contribui com >20% na base do testemunho passando a < 5% para o topo e o silte médio também diminui em direção ao topo atingindo os valores máximos > 30%, sugerindo nestas fácies uma influência do alto nível do mar (HS). Os valores médios mostram tamanhos levemente mais finos para o topo da sucessão com sedimentos mal selecionados em todo o testemunho. A assimetria é caracteristicamente positiva na base, mostrando que os grãos mais finos são mal selecionados que os grãos grossos até o nível característico do HS. Desta fase em diante, sedimentos com assimetria grossa estão presentes mostrando que a capacidade do agente de transporte mudou. Esta tendência à assimetria grossa pode ser observada até 120 cm do testemunho, quando a situação se altera em direção ao topo, com comportamento quase simétrico (sem assimetria).

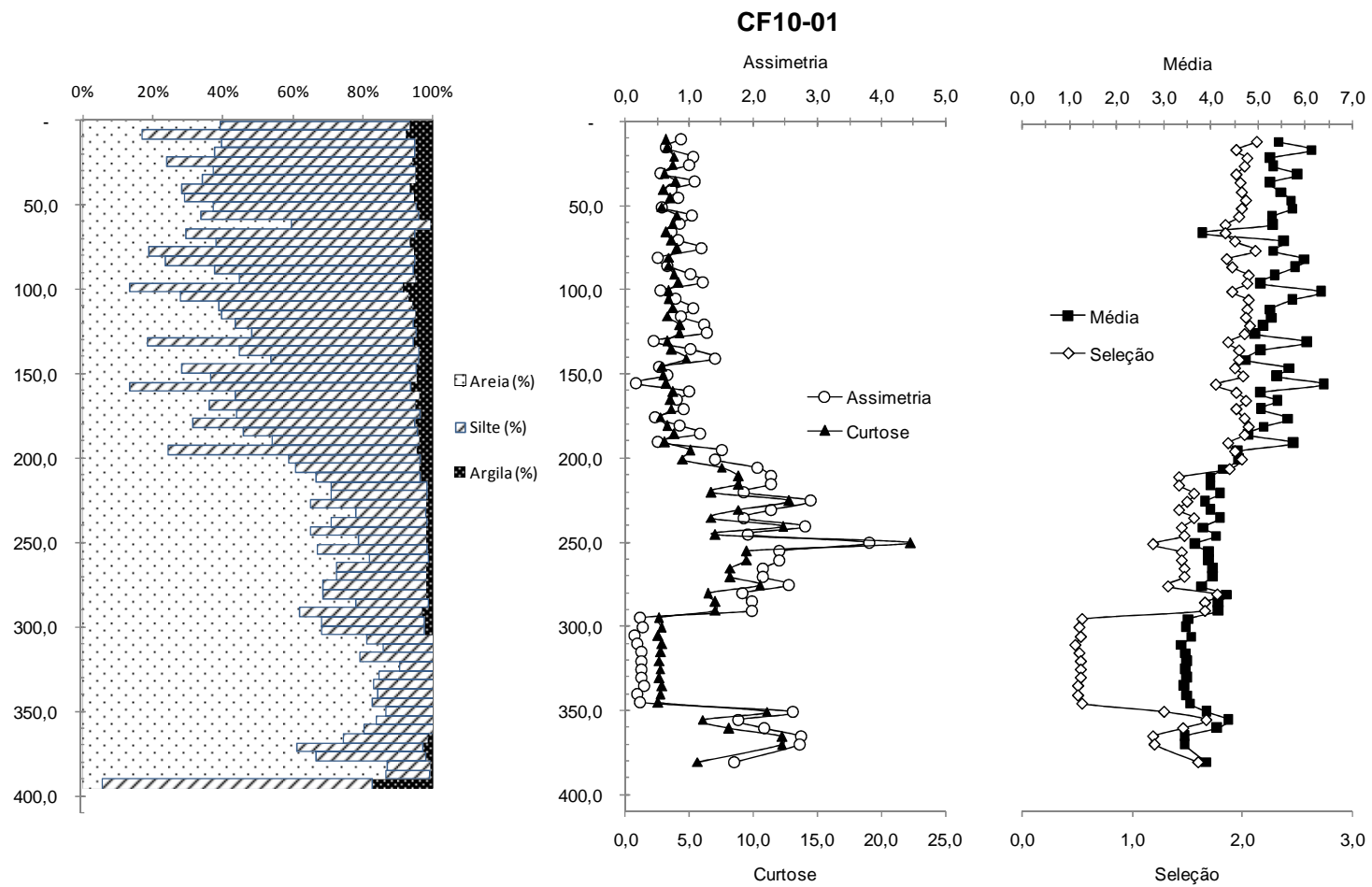


Figura 12 Distribuição percentual de tamanho de grãos, média, grau de seleção, assimetria e curtose (método dos momentos) (ϕ) para o testemunho CF10-01.

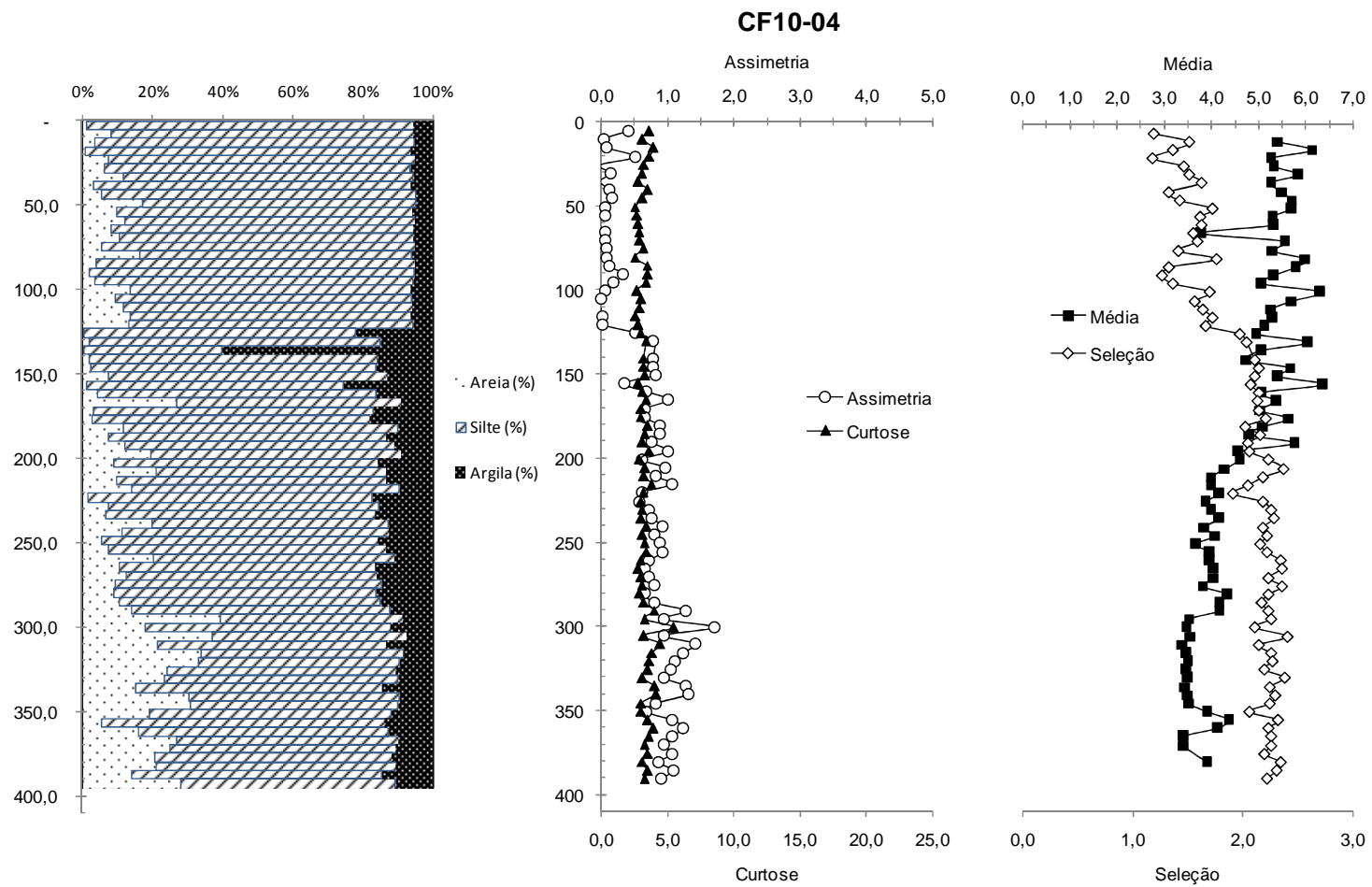


Figura 13 Distribuição percentual de tamanho de grãos, média, grau de seleção, assimetria e curtose (método dos momentos) (ϕ) para o testemunho CF10-04.

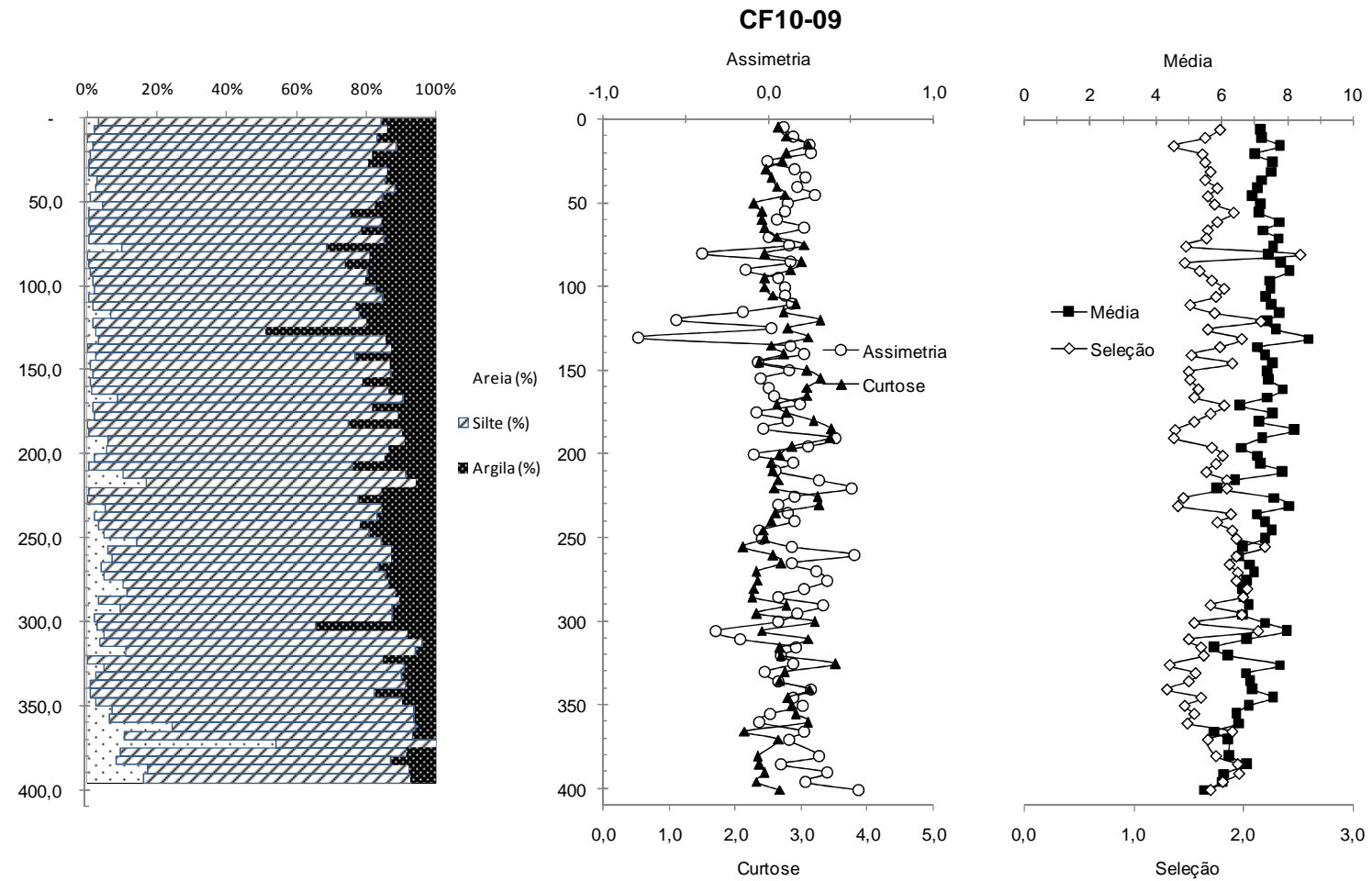


Figura 14 Distribuição percentual de tamanho de grãos, média, grau de seleção, assimetria e curtose (método dos momentos) (phi) para o testemunho CF10-09.

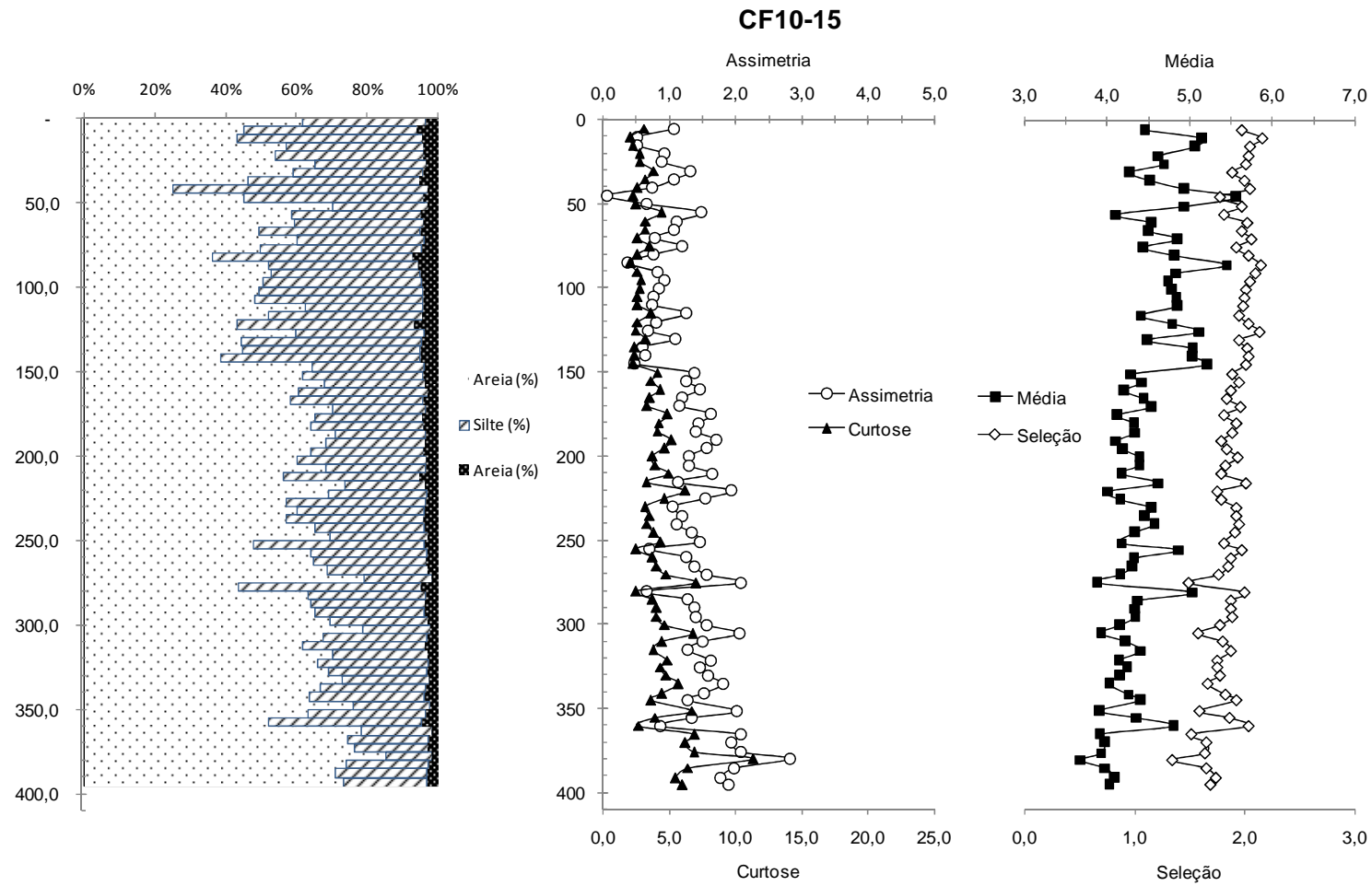


Figura 15 Distribuição percentual de tamanho de grãos, média, grau de seleção, assimetria e curtose (método dos momentos) (phi) para o testemunho CF10-15

Curvas platicúrticas predominam na base até o início da fase de nível do mar alto, quando curvas leptocúrticas passam a ocorrer. Esta fase também finaliza com a ocorrência de valores de curtose baixos, embora valores de curtose $> 1,0$ (leptocúrtica) são característicos para praticamente todo o registro apresenta uma distribuição de areno-silicona base, com mais silteareno-argiloso na parte superior, com distribuição semelhante ao testemunho distal CF10-01. Este testemunho apresenta duas fases características com base nos parâmetros sedimentares. A porcentagem de silte varia em dois blocos, da base até aproximadamente 150 cm de profundidade com percentual $< 40\%$ e desta profundidade até o topo do testemunho, com percentuais $> 40\%$. A porcentagem de areia é $> 60\%$ na base com tendência de diminuição em direção ao topo até 30-60 % e a assimetria e curtose também mudam significativamente em 150 cm apresentando em geral assimetria fina na base e após 150 cm apresentando varias oscilações com assimetria grossa em algumas profundidades. Os valores de curtose apresentam em geral curvas leptocúrticas na base e com dominância de platicúrticas acima de 150 cm.

Estes padrões de sucessão estratigráfica de fácies nos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio, representadas pelos testemunhos CF10-01 à CF10-15, mostram um espectro contínuo de processos sedimentares que, mesmo quando localizadas em porções diferenciadas da plataforma continental, se repetem dentro dos intervalos de tempo analisados, provavelmente afetada pela subida do nível do mar do Holoceno médio. As características sedimentares associadas com o controle de idade (veja as datações ^{14}C e geocronologia no item 0) sugerem que os registros proximais a costa (CF10-15) apresentam características de sedimentação transgressiva mudando rapidamente para a deposição de mar alto (HS), conforme o nível relativo do mar se aproxima de seu máximo. Os dados dos testemunhos localizados na porção média do corpo de lama, CF10-09 e CF10-04, também iniciam esta fase com deposição relativamente espessa do sistema transgressivo. Em contrapartida, o testemunho CF10-01 parece corresponder a uma sucessão de talude, uma vez que está posicionado em direção à bacia na linha de costa do momento de mar baixo (*lowstand*), e desta forma, praticamente inundado durante todo o ciclo de mudanças do nível do mar. Este registro inclui relações de fácies costa a fora (*offshore*) porque a configuração paleogeográfica desta porção do talude encontrava-se submersa a profundidades de mais de 100m durante a maior parte do ciclo relativo do nível do mar (Abbott e Carter, 2007). Ainda assim, na base do testemunho CF10-01, os dados refletem variações na velocidade e na capacidade dos processos de transporte para depositar determinados tamanhos de grãos, sugerindo a ação de correntes de ondas na zona de arrebatamento relacionadas ao retrabalhamento sedimentar sucessivo ou seccionamento induzido por vento durante o nível de mar baixo. Para o topo da sucessão, há duas hipóteses para explicar o padrão encontrado: (1) pode ser o resultado de interceptação sedimentar de ciclos fluviais e estuarinos na plataforma interna durante o nível do mar alto que poderia limitar o espalhamento

dos sedimentos fluviais ou estuarinos e deposição de sedimentos finos mal selecionados na fácies lama de Cabo Frio, ou (2) o topo da sucessão pode estar registrando o paleoambiente relacionado a sistemas lagunares perimaré costeiros análogos aos presentes atualmente na porção costeira de Cabo Frio, onde os efeitos do retrabalhamento das marés podem gerar depósitos de lama rico em material orgânico dominado por circulação de água limitada e química da água redutora.

Concluindo, para os três intervalos de tempo observados ao longo dos testemunhos foram reconhecidas uma fase por volta de 12 ka, segundo a geocronologia, caracterizada por sedimentos mal selecionados. O momento transgressivo e de mar alto (HS) que ocorreu em 5ka é representado por variação textural significativa ao longo de todos os testemunhos analisados predominando sedimentos muito finos e mal selecionados. Por último a fase recente ou pós HS é dominada por silte moderadamente selecionado em maiores porcentagens de finos.

2.1.3. Mineralogia dos Sedimentos – Fração Total

As propriedades físico-químicas dos sedimentos são controladas em grande parte pelos minerais, e desta forma, podem contribuir para o conhecimento da história sedimentar de determinada região, como também para o entendimento de processos ligados às interações entre as frações orgânica e mineral. Os minerais que constituem a fração argila se originam de reações de superfície como o intemperismo e são o resultado de interações complexas de fatores como, litologia da área fonte, topografia, condições deposicionais e paleoclima (Velde, 1995). O conhecimento da assembléia de argilominerais, juntamente com outras ferramentas na área da geoquímica sedimentar pode contribuir para o entendimento dos padrões relativos à variabilidade climática durante o Holoceno e no passado mais recente, conforme demonstrado por Arostegi et al. (2011).

A caracterização da matriz mineral dos sedimentos depositados (com ênfase nos argilominerais) na plataforma continental de Cabo Frio teve por objetivo principal nesta etapa a identificação de fontes para o banco lamoso, bem como o levantamento dos padrões de distribuição dos sedimentos em função de suas fontes e dos processos oceanográficos, incluindo aqui as variações no nível do mar.

Para a identificação dos minerais na fração total as amostras de sedimentos receberam tratamento prévio de retirada dos sais solúveis, com repetidas lavagens com água e solução de álcool etílico a 60 % (Kunze, 1965; Camargo et al., 1986). Posteriormente foram pulverizadas em gral de ágata e prensadas em forma de pastilhas sólidas.

As análises mineralógicas foram realizadas em Difrátômetro de Raios-X modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,54060 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200

W, 60 kv. Foram utilizadas as seguintes condições instrumentais: varredura de 3° a $70^{\circ} 2\theta$, fenda divergente de $1/2^{\circ}$ e anti-espalhamento de 1° , movimento da amostra: spinning, com 1 rotação/s.

A aquisição de dados foi realizada com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore versão 2.1b, também da PANalytical, do Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. A identificação dos minerais foi feita por comparação entre os difratogramas dos diferentes tipos de lâmina (Moore & Reynolds, 1989).

Na fração total as análises de raios-X identificaram a presença de quartzo, feldspatos (anortita, albita e k-feldspato), mica, anfibólio aragonita, calcita, gipso, gibbsita, pirita, caulinita, illita, esmectita e possivelmente a vermiculita, corindo e rutilo. Com o auxílio de microscópio binocular as micas biotita e muscovita foram reconhecidas numa matriz arenosa com predominância de quartzo.

A assembléia mineralógica encontrada nos testemunhos longos Kullenberg CF10-01; CF01-04; CF10-09 e CF10-15 e nos testemunhos curtos *box-cores* BCCF10-01 e BCCF10-15, apresentou-se caracteristicamente uniforme, sugerindo condições geoquímicas semelhantes na plataforma continental (Figura 21). A localização dos pontos estudados pode ser consultada na Figura 16.

Os resultados das análises mineralógicas refletem sedimentos imaturos, maduros e biogênicos. A presença dos minerais que se formam a altas temperaturas como os plagioclásios, albita e anortita encontrados em todos os testemunhos longos e curtos e nos *top-cores*, assim como o K-feldspato observado nos Kullenbergs CF10-15 e CF10-01 (306-308 cm), como também nas amostras de *box-core* BCCF10-15 (2-3 cm), juntamente com as micas: biotita e muscovita, presentes em todas as amostras analisadas indica sedimentos imaturos. Esse resultado somado à peculiar presença do anfibólio, mineral pouco resistente ao intemperismo, nos testemunhos Kullenberg CF10-01 (até 170-171 cm) e *box-core* BCCF10-01 (até 12-13 cm), indica contribuição da área-fonte próxima, provavelmente do embasamento cristalino que compõe a geologia regional.

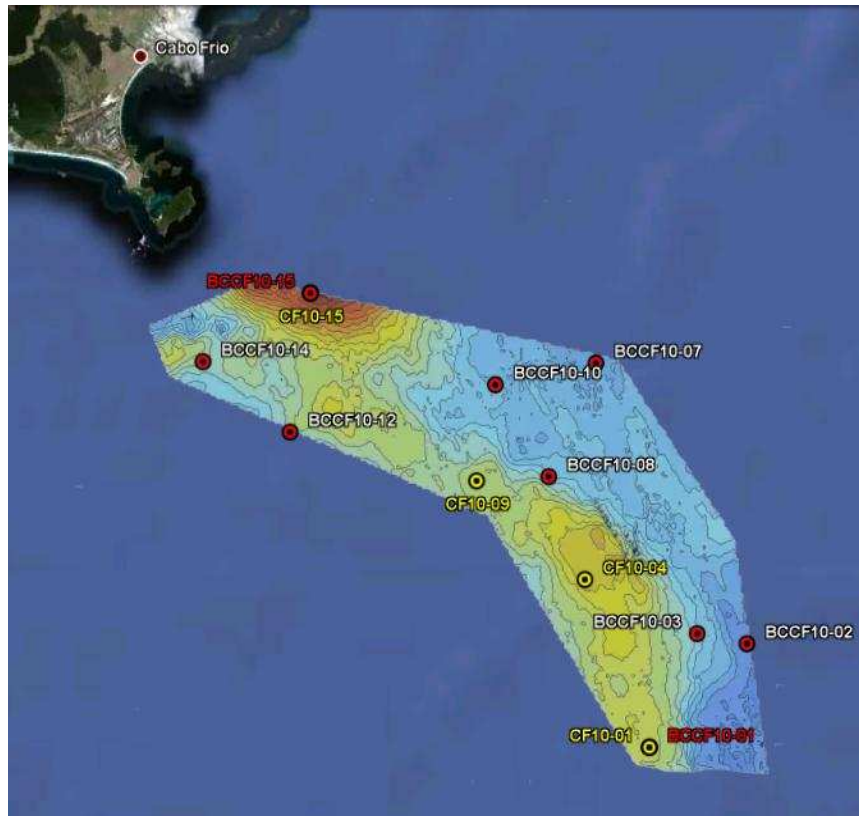


Figura 16 Posição geográfica relativa das amostras de top core (box-core – BCCF10-XX), em branco e dos testemunhos longos Kullenberg (CF10-XX), em amarelo. Note que nos pontos 10-01 e 10-15 foram realizadas análises em ambas as amostras CF (Kullenberg) e BC (box-core – em vermelho).

Por outro lado, a presença da gibsita, principal mineral da bauxita, notada nos Kullenbergs CF10-01 (166-168 cm) e CF10-09 (100-101 cm) sugerem sedimentos maduros, com possível proveniência tanto de bauxita laterítica de origem continental, como de bauxita sedimentar. Esta última, como produto da erosão e sedimentação, em locais apropriados de bauxita laterítica e bauxita cársticas, confinadas a zonas cársticas, que pode ganhar alumínio dos resíduos insolúveis de calcários ou de erosão, transporte e intemperismo de rochas aluminosilicatadas localizadas próximas as zonas de calcários como defendido por Bogatyrev et al. (2009).

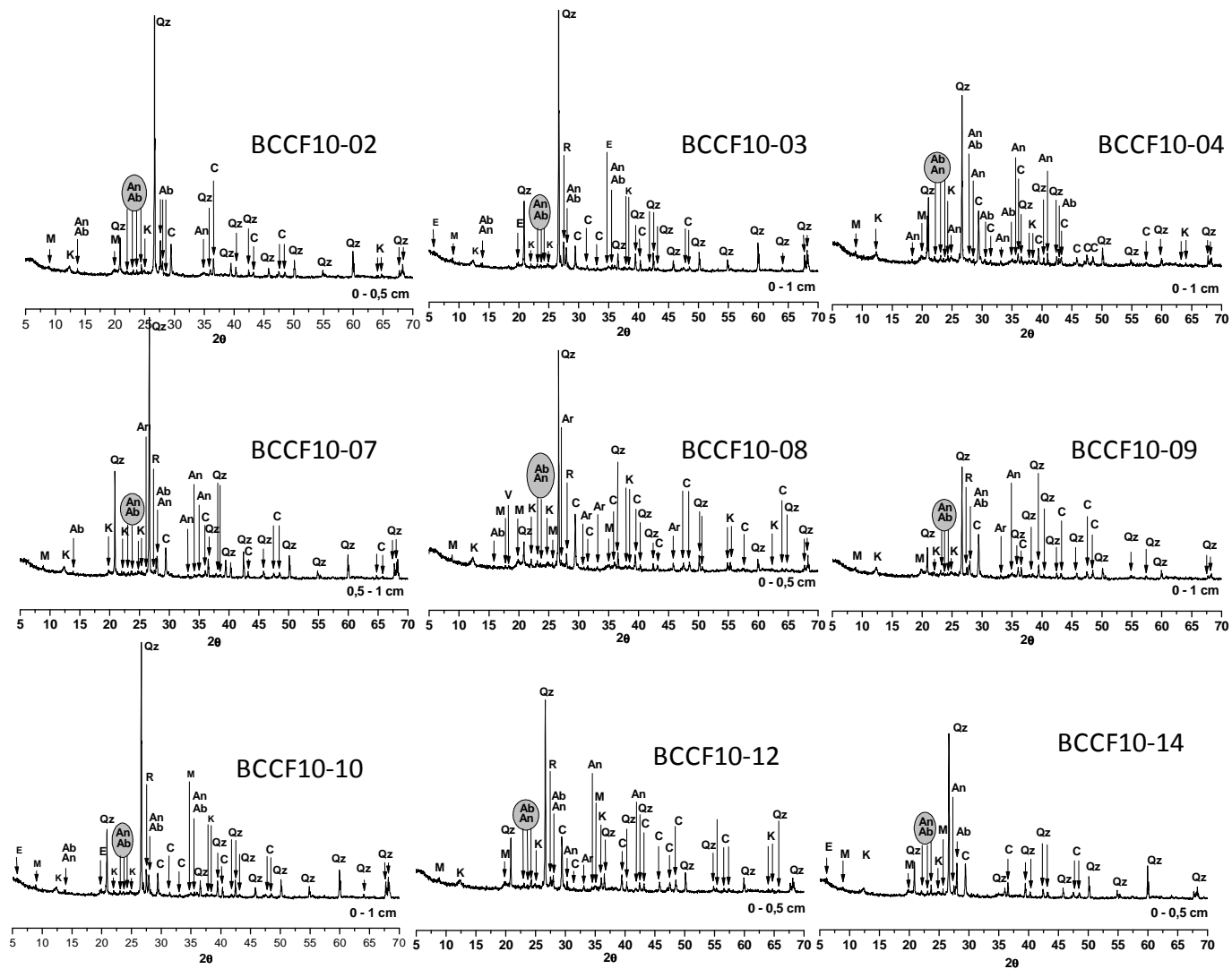


Figura 17 Difratoograma de raios-x nas amostras de sedimento total do top core obtidos dos box-cores indicados.

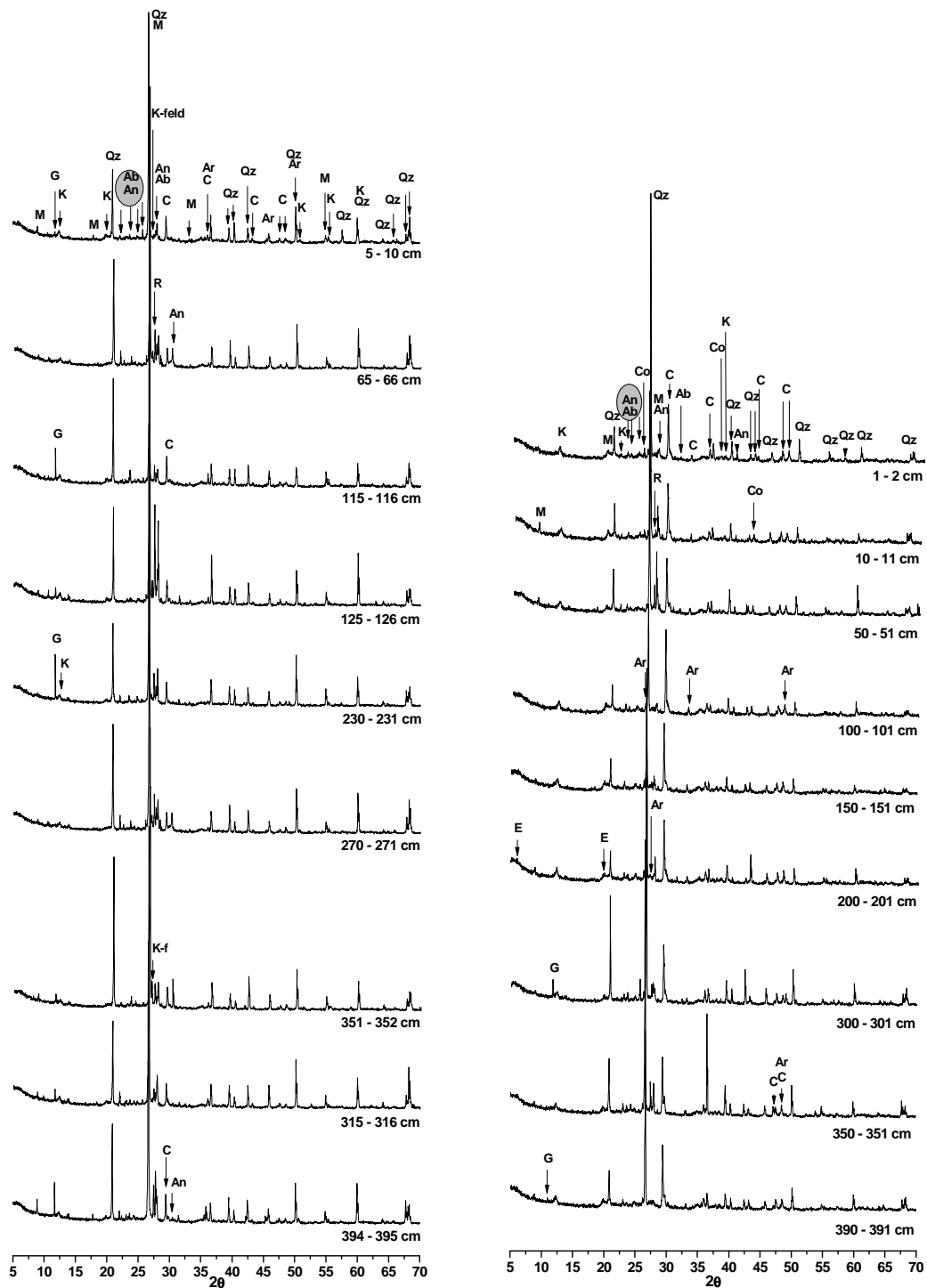


Figura 18 Difrátogramas de raios-x na amostra sedimento total dos testemunhos longos, Kullenberg CF10-15 (esquerda) e CF10-04 (direita).

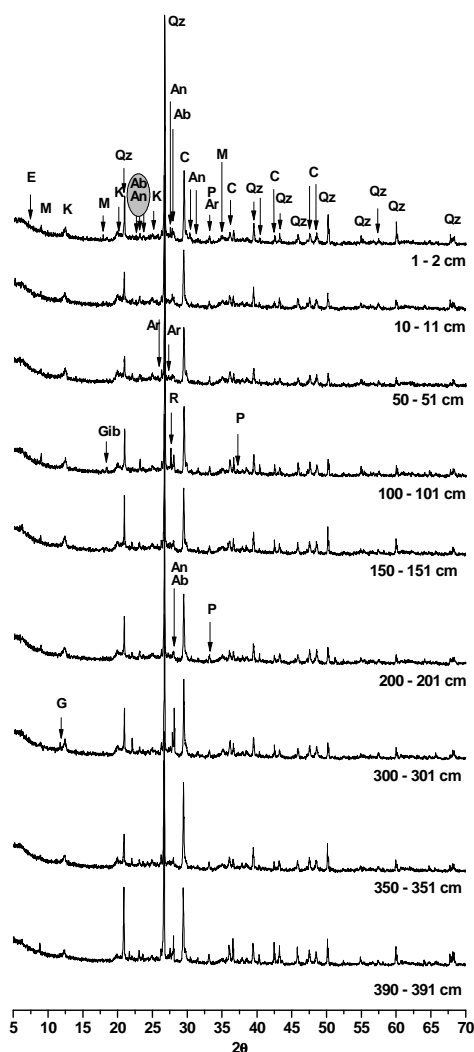


Figura 19 Difrátogramas de raios-x na amostra de sedimento total. Testemunho longo Kullenberg CF10-09

A pirita encontrada ao longo do Kullenberg CF10-09 indica minerais neoformados, típicos de ambiente redutor com disponibilidade de ferro e enxofre na forma de sulfeto. Da mesma forma o gipso que também depende da presença do sulfeto e alumínio no ambiente observado nos testemunhos CF10-09 (300-301 cm) e CF10-04 (300-301 e 390-391 cm), sugere a formação autigênica por processos de oxi-redução da matéria orgânica e intensidade da evaporação, como também, fonte terrígena de rochas vulcânicas. Em todos os testemunhos, a influência da plataforma costeira interna composta de areia siliciclástica é refletida no alto percentual da fração areia na fração granulométrica, composta em grande proporção por quartzo. A presença da aragonita indica sedimentos biogênicos. Enquanto a calcita de origem marinha está relacionada à lama carbonática da plataforma externa, como definido por Kowsmann (1979) ao longo da plataforma costeira.

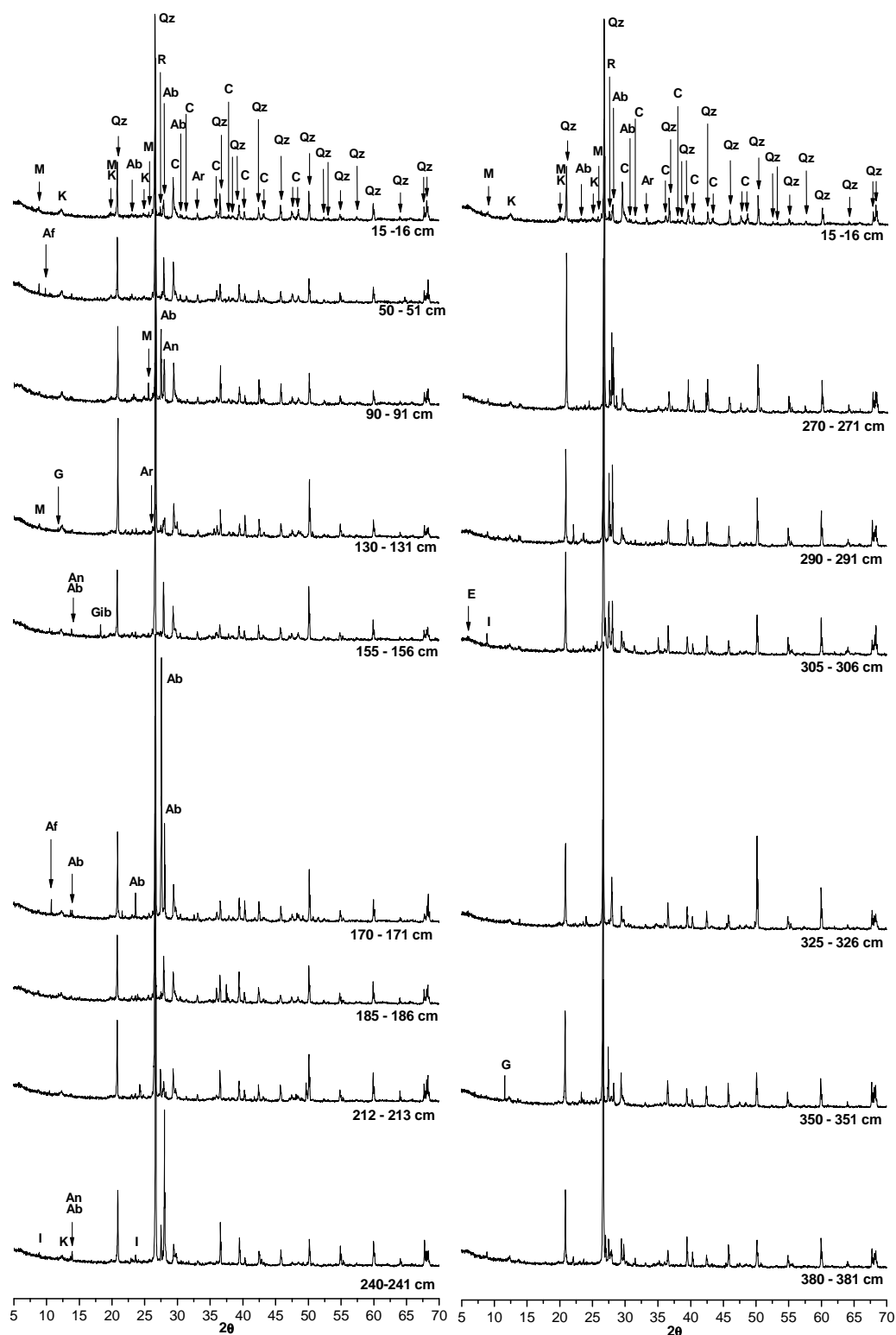


Figura 20 Difratoigramas de raios-x na amostra de sedimento total. Testemunho longo Kullenberg CF10-01.

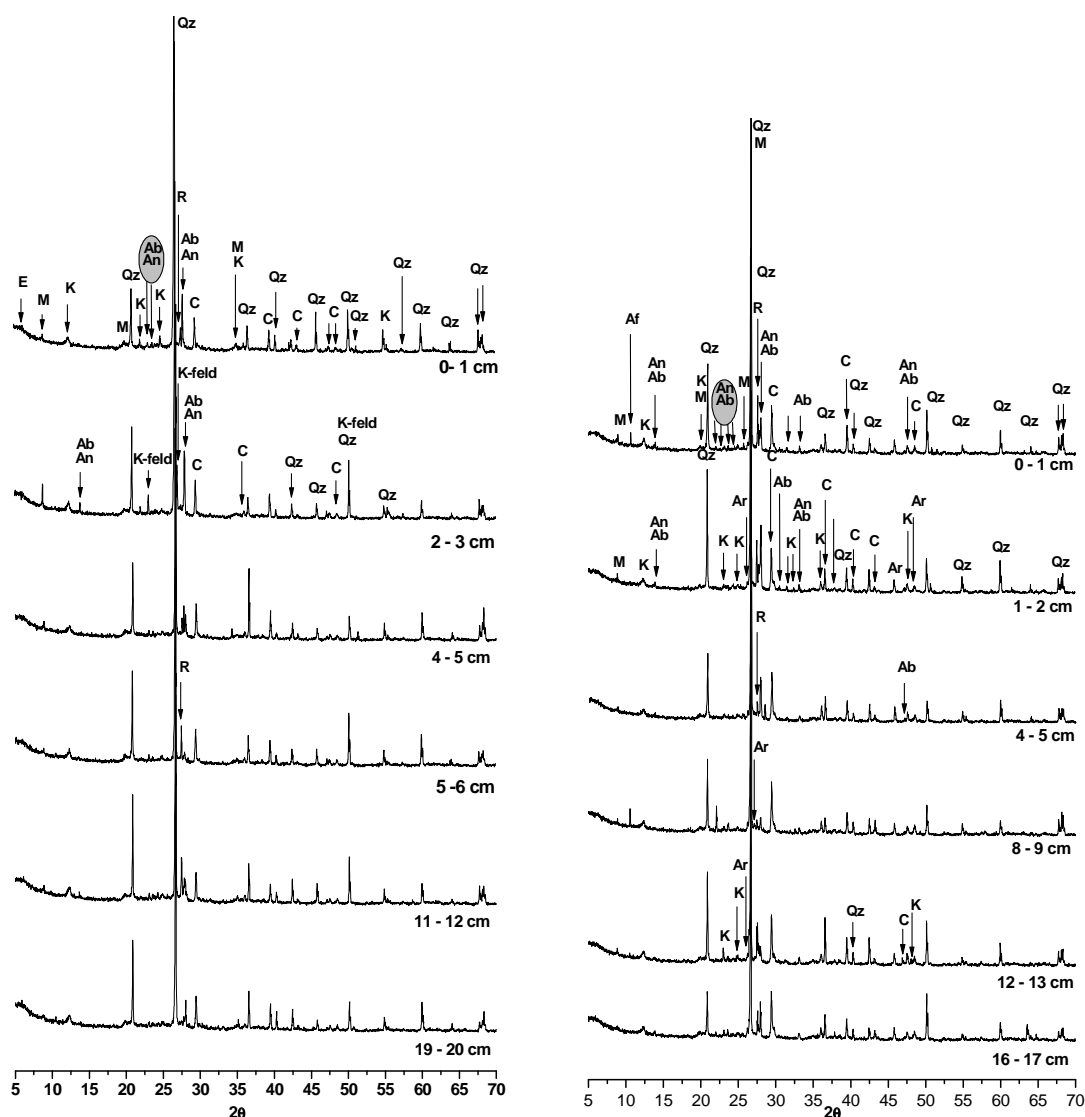


Figura 21 Difrátogramas de raios-x na amostra de sedimento total do testemunho curto box-core BCCF10-15 (esquerda) e BCCF10-01 (direita)

Os argilominerais identificados na fração total, como a caulinita e illita indicam origem continental de sedimentos intemperizados provenientes da hidrólise do K-feldspato e a esmectita tanto pode está relacionada à origem continental como também a origem marinha. Os minerais pesados como o rutilo presente em todos os testemunhos e o coridon bem observado no testemunho CF10-04 tanto podem ser provenientes de áreas fontes próximas, como de regiões distantes da área de estudo. Uma análise microscópica além de reconhecer outros minerais ocultos na matriz quartzosa, pode também auxiliar no entendimento do transporte desse material e sugerir suas possíveis procedências.

2.1.4. Geocronologia e Taxas de Sedimentação

No tocante aos sedimentos, o Projeto Ressurgência aborda processos tanto na escala inter-anual (decadal) nos processos na interface água-sedimento através do estudo dos box-cores, quanto na escala milenar em reconstituições paleoambientes através do estudo dos testemunhos longos (Kullenbergs). Para tanto houve a necessidade de aplicação de duas técnicas complementares de geocronologia e determinação das taxas de sedimentação. Neste sentido, para os testemunhos curtos (box-cores) a técnica do ^{210}Pb , cuja a meia-vida de 22,3 anos, permite a reconstituição do último século, enquanto que a técnica ^{14}C AMS permite a determinação de idades na escala de multi-séculos. Já para os testemunhos longos (Kullenbergs) se utilizou as datações radiocarbônicas AMS que permitem a obtenção de idades milenares.

2.1.4.1. Geocronologia ^{210}Pb e Taxas de Sedimentação (escala secular)

Como mencionado anteriormente, o radioisótopo ^{210}Pb , com uma meia-vida de 22,3 anos, é um traçador ideal para determinar a acumulação sedimentar numa escala temporal de 100 anos, que é a mais relevante escala de tempo para se examinar processos biogeoquímicos nas interfaces entre compartimentos (água-sedimento), como também para o estabelecimento de mudanças climáticas recentes. ^{210}Pb tem provado ser um traçador importante da acumulação sedimentar em diversos estudos no mundo, como também no Brasil (Patchineelam e Smoak, 1999, Saito et al., 2001, Sanders et al., 2006).

O objetivo específico do uso do ^{210}Pb foi o de determinação da taxa de sedimentação e zonas de misturas media da área de estudo através da análise do decaimento do ^{210}Pb em 13 testemunhos retirados ao longo do corpo lamoso.

A metodologia básica do uso do ^{210}Pb foi estabelecida por Goldberg e Koide (1963) e por Koide et al. (1973) para sedimentos marinhos. Este método baseia-se no decaimento da série do ^{238}U . Depois de vários decaimentos de partículas α e β , chega-se ao radionuclídeo ^{226}Ra . Com uma meia-vida de 1600 anos o ^{226}Ra decai para o ^{222}Rn , um gás nobre com uma meia-vida de 3,8 dias. Saindo de uma região terrestre, pelo recuo da ejeção da partícula alfa ou difusão, o radionuclídeo ^{222}Rn entra na atmosfera. Aproximadamente 7,2% dos átomos de ^{222}Rn escapam do material granítico (Krishnaswami e Seidemann, 1988). O ^{222}Rn da atmosfera decai em vários isótopos de meia-vida curtas, chegando ao ^{210}Pb . Os átomos de ^{210}Pb associam-se às partículas do ar e são removidos da atmosfera pela precipitação úmida ou deposição seca. O ^{210}Pb tem um tempo de residência de aproximadamente 9,6 dias na atmosfera (Francis e Chersters, 1970). Há um equilíbrio atômico entre o ^{222}Rn , vindo da terra, e o ^{210}Pb voltando para a terra. O fluxo do ^{210}Pb pode variar durante um curto intervalo de tempo. Entretanto, assumindo condições

climáticas estáveis, o fluxo do ^{210}Pb deveria ser constante em para um intervalo de tempo maior (Turekian et al., 1977).

Para realização das análises de ^{210}Pb nos testemunhos curtos (box-cores) BCCF10-09 BCCF10-15 e BCC10-01 (para localização destes pontos, verifique a Figura 8) foram extrudidos com resolução de 1 cm. Foram retiradas alíquotas para determinação de granulometria e teor de umidade (Foto 3). O material extrudidos foi alocado em placas de Petri de 70ml. As placas foram então deixadas em repouso por 20 dias para alcançarem o equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e seus filhos ^{214}Pb e ^{214}Bi .



Foto 3 Extrusão do testemunho (esquerda) e amostras em repouso (direita).

A atividade do ^{210}Pb foi medida diretamente em detector semi-planar de germânio de alta-pureza no Laboratório de Radioisótopos do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (Foto 4).



Foto 4 Detector semi-planar de germânio de alta-pureza no Laboratório de Radioisótopos do Departamento de Geoquímica da UFF.

Através da contagem dos picos de 46,5 KeV a atividade do ^{226}Ra foi medida através da medida de seus filhos ^{214}Bi e ^{214}Pb (295,2 KeV) (351,9 KeV) e (609,3 KeV) (Moore 1984). A atividade do Pb não suportado foi estimada subtraindo-se o ^{226}Ra do total de ^{210}Pb . A auto absorção foi calculada seguindo o modelo de Cutshall et al. (1982). As taxas de sedimentação

foram então determinadas pelo método de *Constant Initial Concentration* (CIC), seguindo Appleby e Oldfield (1992). Os resultados apresentados são referentes a três testemunhos curtos (box-core): BCCF10-01; BCCF10-09 e BCCF10-15 (veja Figura 8 para localização destes pontos). Os resultados obtidos na análise dos testemunhos mostrou um decaimento regular da atividade do ^{210}Pb em excesso ($^{210}\text{Pb}(\text{ex})$) para todos os três testemunhos (Figura 22). Estas atividades podem, no entanto, ser afetadas por diferentes tendências granulométricas, que podem alterar a distribuição do $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$ (Ravichandran et al., 1995). Assim os resultados foram normalizados com o conteúdo de lama (fração granulométrica $> 63\mu\text{m}$).

Após a normalização o log natural da atividade do ^{210}Pb apresenta uma tendência de declínio aproximadamente linear em relação a profundidade (Figura 23) o que implica em uma taxa de sedimentação consistente (Appleby and Oldfield, 1992). As exceções são os topos dos testemunhos até 2 cm para o ponto 01 e até 3 cm para o ponto 09 e 15, que foram determinados como zona de mistura através da análise dos decaimentos do $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$ e excluídos da determinação das taxas de sedimentação

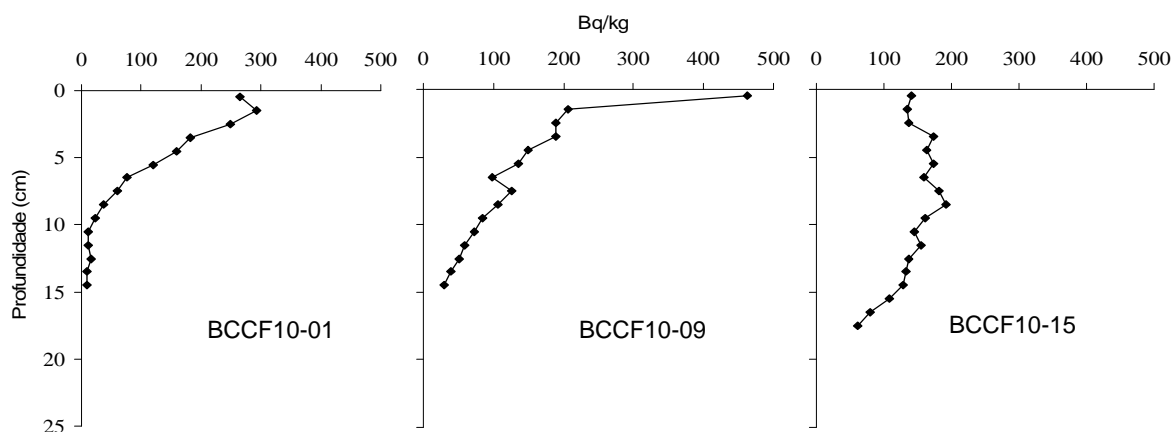


Figura 22 Atividade do $\text{Ln}[^{210}\text{Pb}(\text{ex})]$ em relação a profundidade.

As taxas foram calculadas através do coeficiente angular da tendência do decaimento em relação à profundidade e foram determinadas para os pontos 01, 09 e 15 em respectivamente 1,0 mm/ano, 1,7 mm/ano e 5,5 mm/ano.

Embora os valores encontrados estejam próximos de outros valores para a plataforma continental brasileira, como em Guaratuba na costa de São Paulo 5,2 mm/ano (Sanders et al. 2006) e outras plataformas continentais, como na bacia de Biscay na França, onde foram determinadas taxas de sedimentação variando de 5 a 1 mm/ano (Lesueur et al. 2001), uma taxa de sedimentação da ordem de 5 mm/ano é muito alta, mesmo comparada com regiões clássicas de ressurgência, como a Costa do Peru ou Benguela. Desta forma, a confirmação destas taxas será realizada com o auxílio de um outro radio-isótopo, o Césio-137, análise esta já andamento no

Laboratório de Radioisótopos do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

O R^2 das tendências de decaimento foi plotado na tabela de Pearson e todos obtiveram valores de confiabilidade maiores do que 95%. Estes resultados demonstram uma diminuição na taxa de sedimentação com o aumento da distância para a costa, o que já era esperado. A taxa de sedimentação alta no ponto BCCF10-15 confirma o levantamento sísmico realizado na região, já que este ponto está localizado onde o pacote de lama é mais espesso (Figura 8), e encontra-se em uma zona de intensa atividade da pluma costeira, o que pode favorecer a sedimentação. O avanço do estudo nos outros pontos permitirá melhorar o entendimento da dinâmica de sedimentação do corpo lamoso.

Além do estabelecimento das taxas de sedimentação, a curva de decaimento do ^{210}Pb também permite verificar a camada de mistura ou bioturbada, a qual é representada pelos pontos iniciais que fogem da tendência do decaimento (Figura 23). Neste sentido, os três perfis curtos estudados apresentaram camada de mistura bem definidas e que representaram os primeiros 2 cm para o perfil BCCF10-01 (mais profundo, 128 metros) e 3 cm para os perfis BCCF10-09 e BCCF10-15, coletados respectivamente a 100 e 80 metros de profundidade.

Para a próxima etapa esta sendo considerada a utilização de outros radioisótopos como o cézio (^{127}Cs), para refinamento dos resultados encontrados. Deverão ser utilizados ainda outros radioisótopos de meia-vida menor para determinar a ressuspensão na zona de mistura permitindo estudos ainda mais minuciosos sobre a região.

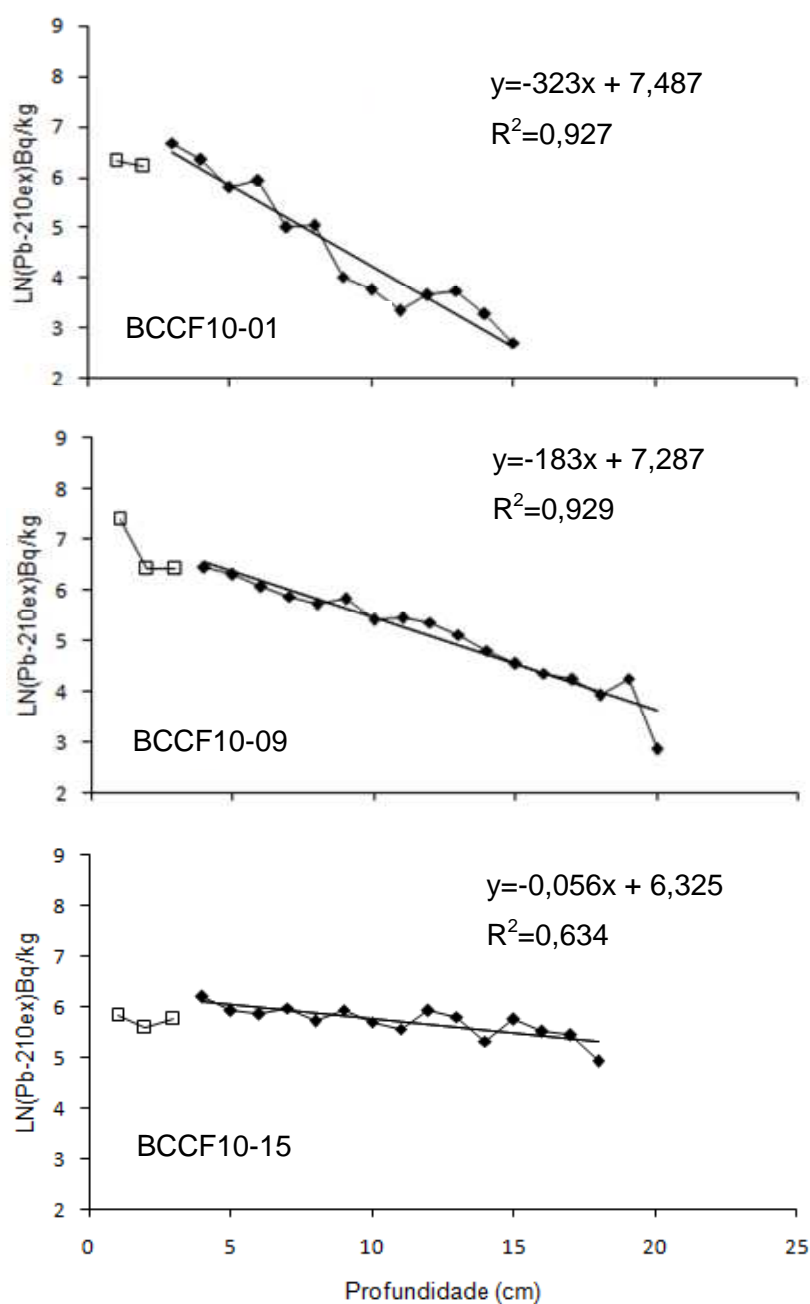


Figura 23 Atividade $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$ nos testemunhos curtos (box-cores) estudados na plataforma continental de Cabo Frio. Os quadrados claros representam a camada de mistura (bioturbação).

2.1.4.2. Geocronologia ^{14}C AMS e Taxas de Sedimentação (escala milenar)

A técnica ^{14}C AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*) é a mais consistente e utilizado método de datação de amostras geológicas recentes (até cerca de 50.000 anos). O ^{14}C com meia-vida de 5730 ± 40 anos permite a datação de matrizes orgânicas e carbonáticas e pela acessibilidade da técnica tem sido uma das técnicas de datação absoluta mais utilizado.

O objetivo desta atividade foi o estabelecimento de um modelo cronológico que permita interpolar as idades nos perfis sedimentares estudados como forma de correlacionar os diferentes

estratos. Além disto, esta atividade permitirá o cálculo das taxas de sedimentação nas escalas milenares.

As datações radiocarbônicas foram feitas sobre a matriz orgânica dos sedimentos marinhos. Para tal utilizou-se cerca de 1 grama de sedimentos secos, que foram enviadas em papel alumínio para o *NSF Isotope Laboratory*, da *University of Arizona*, EUA, onde as amostras foram descarbonatadas e analisadas pela técnica de espectrometria de aceleração de massa (AMS). Os resultados obtidos foram transformados em idades calendário com o uso do software calib 6.0 (<http://calib.qub.ac.uk/calib/>), com correção do efeito reservatório local de $\Delta R = 8 \pm 17$ (Angulo et al. 2005) e intervalo de erro 2σ . A idade calibrada para cada amostra representa o ponto de máxima probabilidade dentro do intervalo de erro assumido.

Foram realizadas 82 datações radiocarbônicas distribuídas nos testemunhos longos (Kullenberg) e curtos (box-cores) conforme descrito na Tabela 4. Todas as datações foram realizadas sobre a matéria orgânica dos sedimentos previamente descarbonatados. Algumas inversões nas datações foram observadas tanto para os testemunhos longos, quanto para os curtos. As inversões de idades estão relacionadas a dois processos que devem sempre ser considerados no estudo dos sedimentos da plataforma de Cabo Frio: (1) bioturbação e (2) retrabalhamento do material devido aos baixos níveis do mar no passado.

Interação hidrosfera - biosfera
REDE TEMÁTICA DE GEOQUÍMICA - PETROBRAS

Tabela 4 Datações ^{14}C AMS obtidas para amostras de sedimentos de testemunhos longos Kullenberg (CF) e curtos-box-cores (BCCF) coletados na plataforma continental de Cabo Frio. As idades calendário indicam o intervalo de erro 2σ , sendo o valor em negrito a idade com máxima probabilidade (continua).

Testemunho	Código Lab.	Prof.	Material Datado	Idade ^{14}C	Idade Calendário
CF10-01B	AA93441	1 cm	Matéria orgânica	1.030 ± 36	628 – 675 – 775
	AA93442	20 cm	Matéria orgânica	1.723 ± 38	1.174 – 1.270 – 1.347
	AA89728	40 cm	Matéria orgânica	2.955 ± 48	2.580 – 2.730 – 2.849
	AA93443	70 cm	Matéria orgânica	3.218 ± 37	2.879 – 3.020 – 3.158
	AA90736	80cm	Matéria orgânica	3.447 ± 41	3.205 – 3.330 – 3.430
	AA93444	100 cm	Matéria orgânica	3.924 ± 38	3.771 – 3.880 – 4.048
	AA93445	130 cm	Matéria orgânica	4.055 ± 39	3.936 – 4.080 – 4.218
	AA90738	140 cm	Matéria orgânica	4.941 ± 44	5.110 – 5.280 – 5.430
	AA93446	160 cm	Matéria orgânica	5.156 ± 40	5.405 – 5.545 – 5.605
	AA93447	170 cm	Matéria orgânica	5.731 ± 41	6.001 – 6.170 – 6.252
	AA90734	200 cm	Matéria orgânica	6.991 ± 48	7.400 – 7.475 – 7.570
	AA93448	210 cm	Matéria orgânica	6.592 ± 43	6.977 – 7.135 – 7.228
	AA93449	230 cm	Matéria orgânica	8.804 ± 48	9.357 – 9.470 – 9.548
	AA89729	250 cm	Matéria orgânica	10.06 ± 59	10.868 – 11.110 – 11.190
	AA90735	300 cm	Matéria orgânica	9.256 ± 56	9.885 – 10.130 – 10.210
	AA93450	330 cm	Matéria orgânica	8.963 ± 58	9.486 – 9.680 – 9.825
	AA90739	340 cm	Matéria orgânica	9.051 ± 67	9.530 – 9.730 – 10.010
	AA93451	360 cm	Matéria orgânica	9.273 ± 50	9.913 – 10.140 – 10.212
	AA89730	370 cm	Matéria orgânica	11.130 ± 110	12.363 – 12.620 – 12.886
CF10-01C	AA 89752	38 cm	Matéria orgânica	2.914 ± 39	2.524 – 2.700 – 2.768
	AA89753	160 cm	Matéria orgânica	6.560 ± 49	6.930 – 7.090 – 7.206
	AA 89754	318 cm	Matéria orgânica	10.548 ± 63	11.382 – 11.740 – 12.012
CF10-01D	AA89731	29 cm	Matéria orgânica	2.660 ± 43	2.188 – 2.333 – 2.484
	AA89732	191 cm	Matéria orgânica	8.297 ± 45	8.670 – 8.880 – 8.987
	AA89733	273 cm	Matéria orgânica	8.923 ± 44	9.469 – 9.530 – 9.704
CF10-04A	AA89734	9 cm	Matéria orgânica	2.250 ± 39	1.722 – 1.860 – 1.955
	AA89735	205 cm	Matéria orgânica	4.939 ± 42	5.109 – 5.280 – 5.423
	AA89736	392 cm	Matéria orgânica	6.972 ± 44	7.391 – 7.460 – 7.560
CF10-04B	AA89737	7 cm	Matéria orgânica	1.969 ± 39	1.386 – 1.520 – 1.632
	AA89738	250 cm	Matéria orgânica	5.475 ± 43	5.715 – 5.870 – 5.943
	AA89739	433 cm	Matéria orgânica	6.703 ± 43	7.130 – 7.230 – 7.340
CF10-09A	AA89740	10 cm	Matéria orgânica	1.924 ± 48	1.335 – 1.480 – 1.590
	AA89741	204 cm	Matéria orgânica	4.225 ± 41	4.160 – 4.320 – 4.430
	AA89742	399 cm	Matéria orgânica	6.635 ± 42	7.020 – 7.150 – 7.260
CF10-09B	AA89743	21 cm	Matéria orgânica	1.759 ± 40	1.215 – 1.290 – 1.390
	AA 89744	225 cm	Matéria orgânica	4.333 ± 41	4.325 – 4.430 – 4.600
	AA89745	424 cm	Matéria orgânica	6.508 ± 43	6.885 – 7.000 – 7.145
CF10-09C	AA89755	28 cm	Matéria orgânica	2.854 ± 36	2.465 – 2.660 – 2.719
	AA89756	260 cm	Matéria orgânica	4.670 ± 210	4.365 – 4.800 – 5.450
	AA89757	560 cm	Matéria orgânica	6.238 ± 35	6.565 – 6.660 – 6.780

(Continuação da Tabela 4).

Testemunho	Código Lab.	Prof.	Material Datado	Idade ¹⁴C	Idade Calendário
CF10-15A	AA93401	1 cm	Matéria orgânica	2.462 ± 39	1.980 – 2.110 – 2.264
	AA89749	12 cm	Matéria orgânica	2.914 ± 39	2.595 – 2.720 – 2.825
	AA93392	30 cm	Matéria orgânica	3.596 ± 0	3.370 – 3.470 – 3.600
	AA89746	34 cm	Matéria orgânica	1.086 ± 39	550 – 650 – 714
	AA93400	50 cm	Matéria orgânica	4.025 ± 43	3.881 – 4.070 – 4.174
	AA93397	70 cm	Matéria orgânica	4.536 ± 42	4.581 – 4.780 – 4.833
	AA93399	90 cm	Matéria orgânica	4.966 ± 43	5.175 – 5.395 – 5.446
	AA90731	100 cm	Matéria orgânica	7.265 ± 60	7.590 – 7.710 – 7.855
	AA93395	110 cm	Matéria orgânica	5.065 ± 43	5.299 – 5.435 – 5.539
	AA93398	131 cm	Matéria orgânica	5.744 ± 48	6.002 – 6.170 – 6.266
	AA93396	141 cm	Matéria orgânica	5.805 ± 45	6.094 – 6.240 – 6.318
	AA93390	161 cm	Matéria orgânica	6.059 ± 44	6.350 – 6.460 – 6.610
	AA89750	199 cm	Matéria orgânica	6.397 ± 43	6.735 – 6.870 – 6.990
	AA90732	200 cm	Matéria orgânica	6.585 ± 60	6.940 – 7140 - 7241
	AA93393	211 cm	Matéria orgânica	6.491 ± 53	6.840 - 6980 – 7.150
	AA93402	231 cm	Matéria orgânica	6.937 ± 48	7.334 – 7.425 – 7.544
	AA93394	261 cm	Matéria orgânica	7.250 ± 47	7.600 – 7.690 – 7.820
	AA93391	281 cm	Matéria orgânica	7.461 ± 48	7.795 – 7.920 – 8.015
	AA89747	298 cm	Matéria orgânica	6.874 ± 42	7.280 – 7.400 – 7.470
	AA93389	311 cm	Matéria orgânica	7.630 ± 50	7.955 – 8.080 – 8.200
	AA93388	331 cm	Matéria orgânica	7.631 ± 48	7.960 – 8.090 – 8.190
	AA89751	364 cm	Matéria orgânica	7.881 ± 43	8.210 – 8.350 – 8.425
	AA90733	380 cm	Matéria orgânica	7.282 ± 58	7.605 – 7.730 – 7.870
	AA89748	398 cm	Matéria orgânica	7.172 ± 45	7.545 – 7.630 - 7750
CF10-15C	AA89759	288 cm	Matéria orgânica	6.908 ± 42	7.310 – 7.410 – 7.500
	AA89760	420 cm	Matéria orgânica	6.879 ± 49	7.275 – 7.400 – 7.485

(Continuação da Tabela 4).

Testemunho	Código Lab.	Prof.	Material Datado	Idade ¹⁴C	Idade Calendário
BCCF10-04C4	AA90724	2 cm	Matéria orgânica	1.030 ± 37	526 – 620 - 660
	AA90723	11 cm	Matéria orgânica	1.579 ± 38	1.020 – 1.140 - 1.240
	AA90722	21 cm	Matéria orgânica	1.847 ± 49	1.280 – 1.370 - 1.505
BCCF10-07A3	AA90718	2 cm	Matéria orgânica	3.248 ± 41	2.920 – 3.060 - 3.210
	AA90720	8 cm	Matéria orgânica	2.246 ± 46	1.710 – 1.870 - 1.965
BCCF10-09C1	AA90727	1,5cm	Matéria orgânica	926 ± 37	470 – 515 - 610
	AA90729	11 cm	Matéria orgânica	1.338 ± 38	760 – 890 - 960
	AA90728	19 cm	Matéria orgânica	1.309 ± 38	740 – 865 - 930
BCCF10-10A2	AA90721	11 cm	Matéria orgânica	1.580 ± 38	1.25 – 1.140 - 1.245
	AA900719	18 cm	Matéria orgânica	1.996 ± 39	1.422 – 1.530 - 1.675
BCCF10-11B3	AA90726	2 cm	Matéria orgânica	904 ± 37	450 – 505 - 570
	AA90725	8 cm	Matéria orgânica	1.002 ± 37	510 – 560 - 645
	AA90730	14.5cm	Matéria orgânica	1.140 ± 37	620 – 670 - 770
BCCF10-12A2	AA90714	2 cm	Matéria orgânica	929 ± 37	470 – 515 - 615
	AA90737	7 cm	Matéria orgânica	1.356 ± 37	780 – 905 - 980
	AA90713	11 cm	Matéria orgânica	1.398 ± 38	830 – 930 - 1.045
BCCF10-13B1	AA90712	2 cm	Matéria orgânica	662 ± 44	220 – 280 - 430
	AA90710	6 cm	Matéria orgânica	805 ± 38	325 – 450 - 500
	AA90711	11 cm	Matéria orgânica	820 ± 37	350 – 475 - 510
BCCF10-15D1	AA90715	2 cm	Matéria orgânica	598 ± 36	100 – 255 - 310
	AA90171	6 cm	Matéria orgânica	864 ± 37	410 – 490 - 540
	AA90716	9 cm	Matéria orgânica	654 ± 36	220 – 285 - 415

Com base nas datações obtidas, foram construídos modelos geocronológicos para interpolação das idades e estimativa das taxas de sedimentação para os dois testemunhos mais estudados neste projeto, ou seja, CF10-01 e CF10-15, que representam as posições mais distal e proximal da costa, respectivamente, conforme mostra a Figura 7. A Figura 34 apresenta o modelo gerado para o testemunho CF10-01B. É possível observar que das 18 medidas de idade consideradas no modelo, cinco apresentaram-se invertidas e, portanto foram desconsideradas na elaboração do modelo geocronológico.

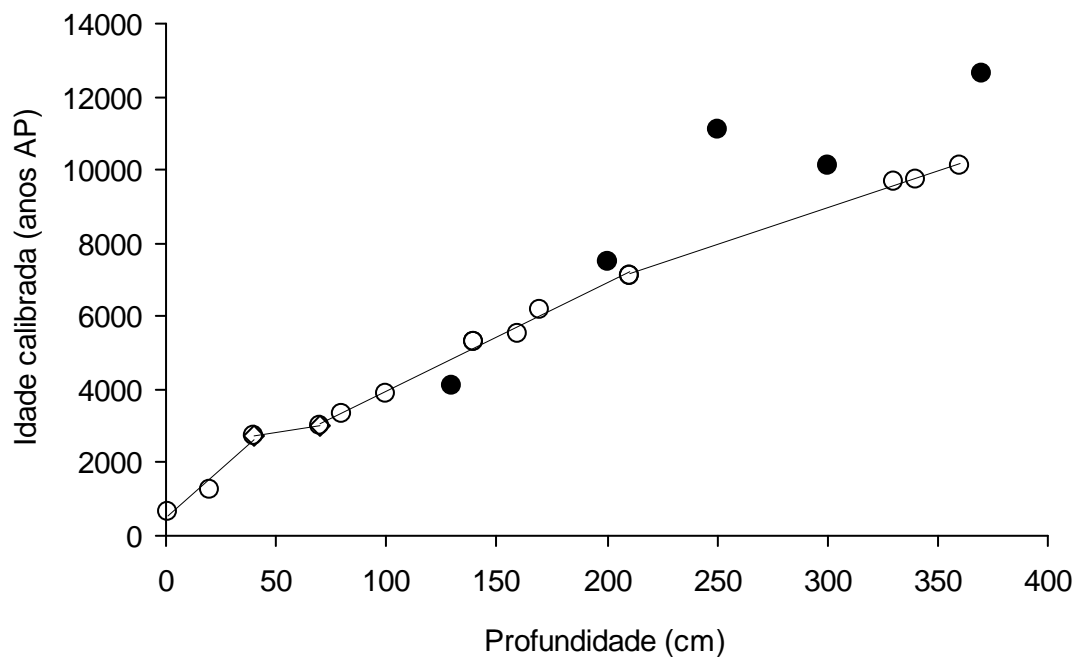


Figura 24 Modelo geocronológico para o testemunho CF10-01, indicando as equações para interpolação de idades entre as três fases de sedimentação observadas. Os pontos representados por círculos escuros foram desconsiderados para elaboração do modelo de idades.

Dentre as datações desconsideradas pelo modelo de idades do testemunho CF10-01, quatro medidas apresentaram idades no período anterior à 8.000 anos AP, quando o nível do mar estava substancialmente abaixo do atual (Angulo et al, 2006). Nestas condições os processos de retrabalhamento podem explicar o fato destas idades se mostrarem sistematicamente mais envelhecidas do que as projeções do modelo. Além das idades desconsideradas pelo modelo de idades, a datação da camada superficial indicou que na amostragem deste testemunho foram perdidos os últimos 570 anos. A perda da camada superficial dos testemunhos é um artefato comum nas técnicas de amostragem por gravidade, como Kullenberg. Por esta razão, o Projeto optou pela conjugação de técnicas de amostragem, ou seja, Kullenbergs para a recuperação de colunas sedimentares longas e box-cores para recuperação das porções superiores do sedimento, com especial ênfase da camada limite água-sedimento.

O modelo geocronológico foi elaborado por funções lineares em três fases de sedimentação distintas (Figura 25). A primeira fase, compreendida entre 570 e 2700 anos cal AP (0 e 40 cm) demonstra as menores taxas de sedimentação, em torno de 0,20 mm/ano. A partir daí, observou-se um aumento escalonado nas taxas de sedimentação ao longo do testemunho, com valores de 0,32 entre 3.000 e 7.000 anos, e de 0,5 mm/ano após 7.000 anos, quando a variação do nível do mar alterou os padrões sedimentares na plataforma.

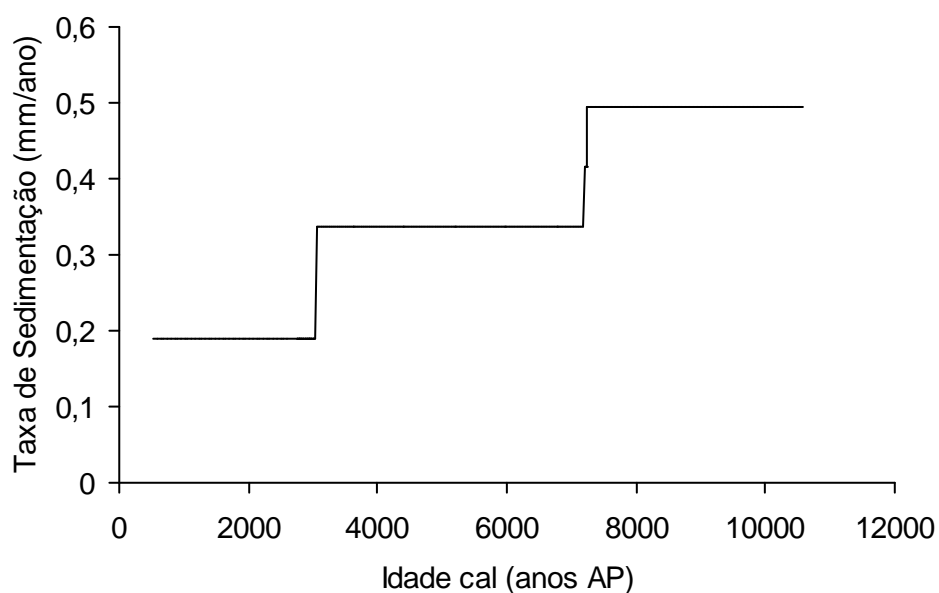


Figura 25 Variação das taxas de sedimentação do testemunho CF10-01 ao longo do tempo recuperado

Para o testemunho CF10-15, o modelo geocronológico foi construído através da integração das idades estimadas em dois testemunhos-irmãos (réplicas). Neste caso, a perda superficial representa os últimos 2.110 anos que não estão representados no testemunho CF10-15. Das vinte e quatro medidas ^{14}C realizadas em amostras do testemunho CF10-15, sete delas foram desconsideradas no modelo de idades, conforme ilustrado na Figura 26.

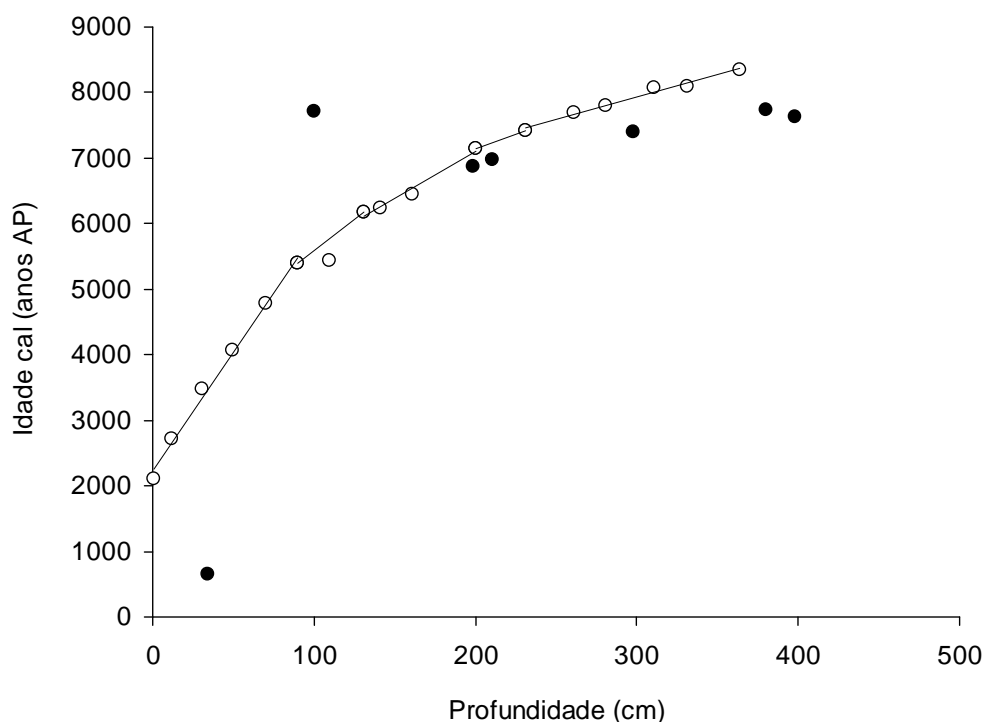


Figura 26 Modelo geocronológico para o testemunho CF10-15, indicando a equação de interpolação de idades. Os pontos representados por círculos escuros foram desconsiderados para elaboração do modelo de idades.

Dentre as oito idades desconsideradas no modelo, sete delas apresentam idades mais jovens que a função projetada sugerindo a ação de efeitos de bioturbação. É importante considerar que este perfil foi coletado na porção mais rasa da área de estudo considerada neste estudo, o que pode favorecer aos processos de bioturbação.

Para o testemunho CF10-15, o modelo de idade foi também construído com múltiplas funções lineares, a qual mostrou melhor ajuste aos dados. As taxas de sedimentação mostram uma aceleração gradual e escalonada ao longo do tempo, com baixas taxas de sedimentação no Holoceno superior, e altas taxas no Holoceno médio e superior (Figura 27).

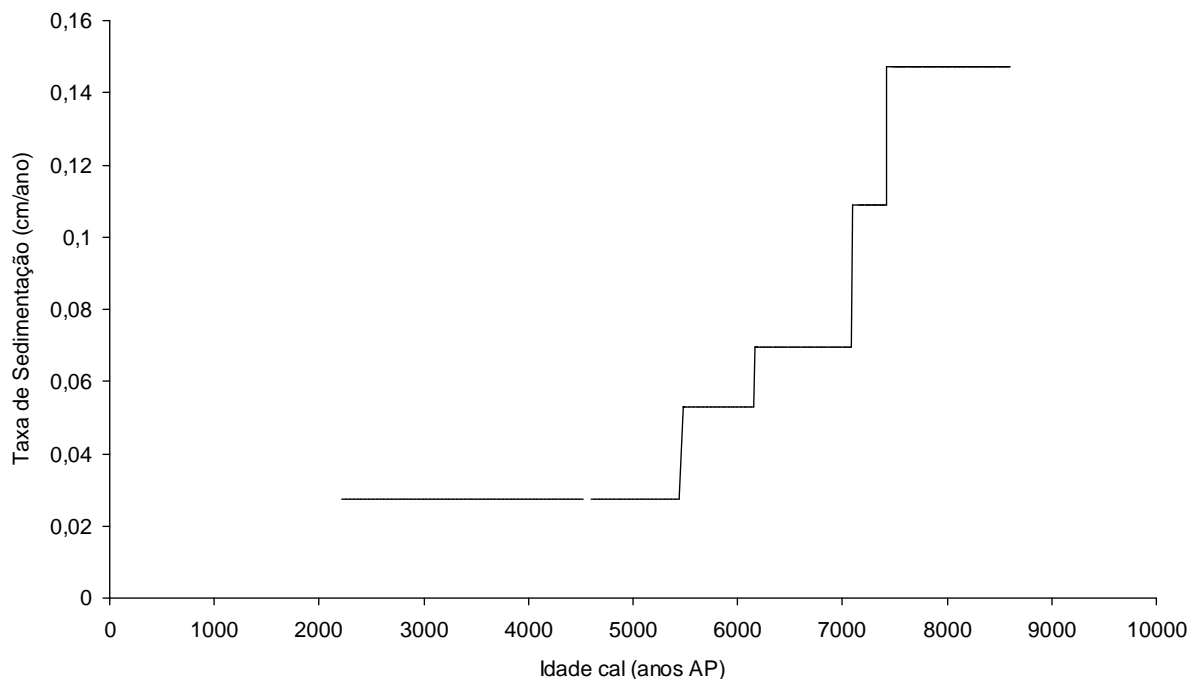


Figura 27 Variação das taxas de sedimentação do testemunho CF10-15 ao longo do tempo recuperado.

É possível que as drásticas e escalonadas mudanças nas taxas de sedimentação estejam também relacionadas as variações do nível do mar na região, tendo em vista que este se estabilizou em torno de 7.000 anos atrás (Angulo et al., 2006).

No entanto, confrontando as variações nas taxas de sedimentação obtidas nos dois testemunhos estudados é possível observar claramente um padrão de sedimentação semelhante nos últimos 5.800 anos. Após este período o perfil CF10-15, coletado na porção mais proximal da plataforma apresenta uma aceleração na taxa de sedimentação bastante superior ao que se observa para o testemunho CF10-01. Esta discrepância nas taxas de sedimentação fica ainda mais evidente após 7.000 anos cal (AP) (Figura 28). Desta forma, estes resultados demonstram que estes testemunhos, coletados a aproximadamente 140 m e 88 m de profundidade, para CF10-01 e CF10-15, respectivamente, foram afetados de forma diversa pelas variações do nível do mar.

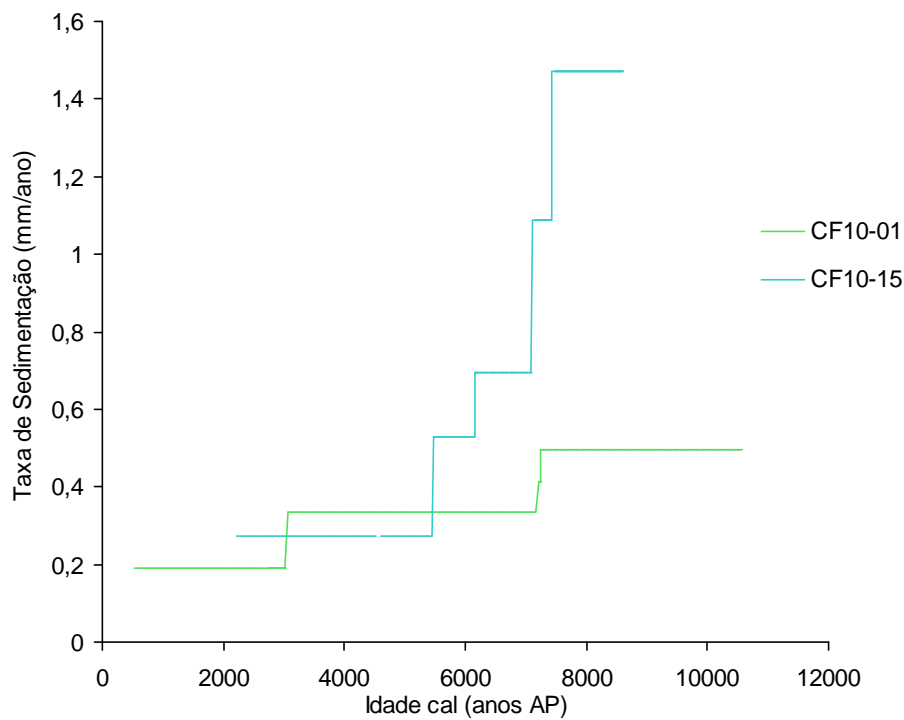


Figura 28 Comparação entre as taxas de sedimentação obtidas nos testemunhos CF10-01 e CF10-15.

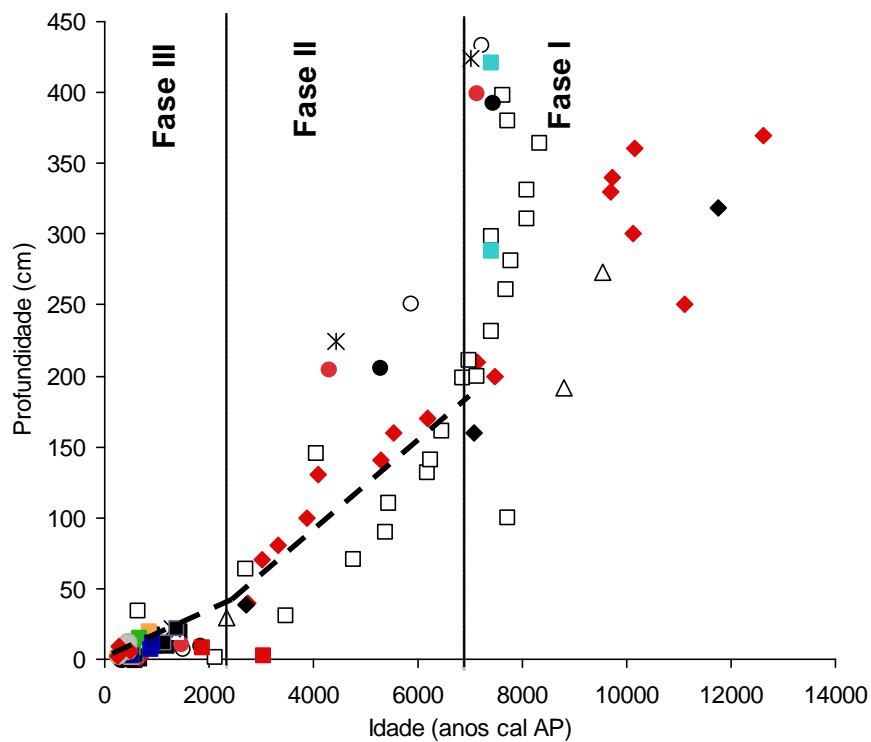


Figura 29 Fases de deposição identificadas na plataforma continental de Cabo Frio. Os diferentes símbolos representam os diversos testemunhos datados. I, II e III representam as fases de sedimentação identificadas.

O modelo cronológico integrado da região, ou seja, com as oitenta e duas datações são inseridas em um único modelo de idades é possível observar três fases de deposição atuantes na plataforma continental de Cabo Frio (Figura 29). A Fase I, que marca o período entre 13.000 e 7.000 anos, apresenta um padrão de sedimentação caótico, provavelmente relacionado aos baixos níveis do mar na região. Nesta fase a sedimentação foi perturbada por uma forte ação de retrabalhamento na plataforma, o que pode ser confirmado pelo grande número de inversões de idade observadas nesta fase. A partir de 7.000 anos até ca. de 2.500 anos, Fase sedimentar II, existe um padrão de sedimentação coerente entre os diversos testemunhos datados, apesar da variabilidade espacial registrada entre os diversos perfis estudados. Nesta fase, a taxa de sedimentação média é de 0,33 mm/ano. Depois de 2.500 anos até o recente, Fase sedimentar III, há uma desaceleração na sedimentação, com uma taxa média de 0,2 mm/ano. É também importante ainda notar que a variabilidade espacial entre os dados obtidos para os diferentes perfis nesta fase, é consideravelmente menor.

2.2. Processos na interface água-sedimento (diagênese)

A degradação da matéria orgânica depositada nos sedimentos depende essencialmente das taxas de sedimentação e da quantidade de oxigênio disponível na interface como também nos espaços intersticiais. Em ambientes óxicos, os organismos aeróbicos usam o O_2 dissolvido para degradação da matéria orgânica. Nestas condições, a matéria orgânica é assimilada por organismos que se alimentam de detritos orgânicos (detritívoros) ou decomposta por bactérias heterotróficas aeróbicas (decompositores). A ação dos organismos detritívoros nos sedimentos (ex: poliquetas e ofiuróides) produz efeitos como a bioturbação, a qual favorece a oxigenação do sedimento, permitindo que bactérias removam os componentes lábeis dos detritos orgânicos, tornando a matéria orgânica remanescente mais refratária.

A remineralização da matéria orgânica também ocorrem em ambientes deficientes em oxigênio, nestes ambientes o metabolismo bacteriano utiliza outros eletroaceptores, além de oxigênio. Tendo em vista a obtenção de energia progressivamente menor ao longo de uma seqüência de eletroaceptores potenciais, o processo de remineralização da matéria orgânica nos sedimentos segue uma seqüência controlada pelo potencial redox do sistema. Neste sentido, Froelich et al. (1979) propôs um modelo conceitual de reações de oxirredução e suas respectivas

energias livres durante a degradação da matéria orgânica. A sequência dos processos de oxirredução de Froelich está descrito na Tabela 5. É importante notar, que as faixas de valores de Eh idealizadas por Froelich nem sempre são as mesmas encontradas na natureza, assim como as reações resultantes.

Tabela 5 Reações químicas envolvidas no processo de remineralização da matéria orgânica durante o metabolismo bacteriano (Stumm & Morgan, 1996).

Processo	Reação química
Respiração aeróbica	$C_6H_{12}O_6 + O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$
Denitrificação	$5 C_6H_{12}O_6 + 24 NO_3^- \rightarrow 12N_2 + 24HCO_3^- + 6CO_2 + 18H_2O$
Redução do manganês	$C_6H_{12}O_6 + 18 CO_2 + 6H_2O + 12 MnO_2 \rightarrow 12Mn^{2+} + 24HCO_3^-$
Redução do Ferro	$C_6H_{12}O_6 + 42CO_2 + 24Fe(OH)_3 \rightarrow 24 Fe^{2+} + 48HCO_3^- + 18H_2O$
Redução de sulfato	$2C_6H_{12}O_6 + 6SO_4^{2-} \rightarrow 6H_2S + 12HCO_3^-$
Metanogênese	$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CH_4 + 6CO_2$

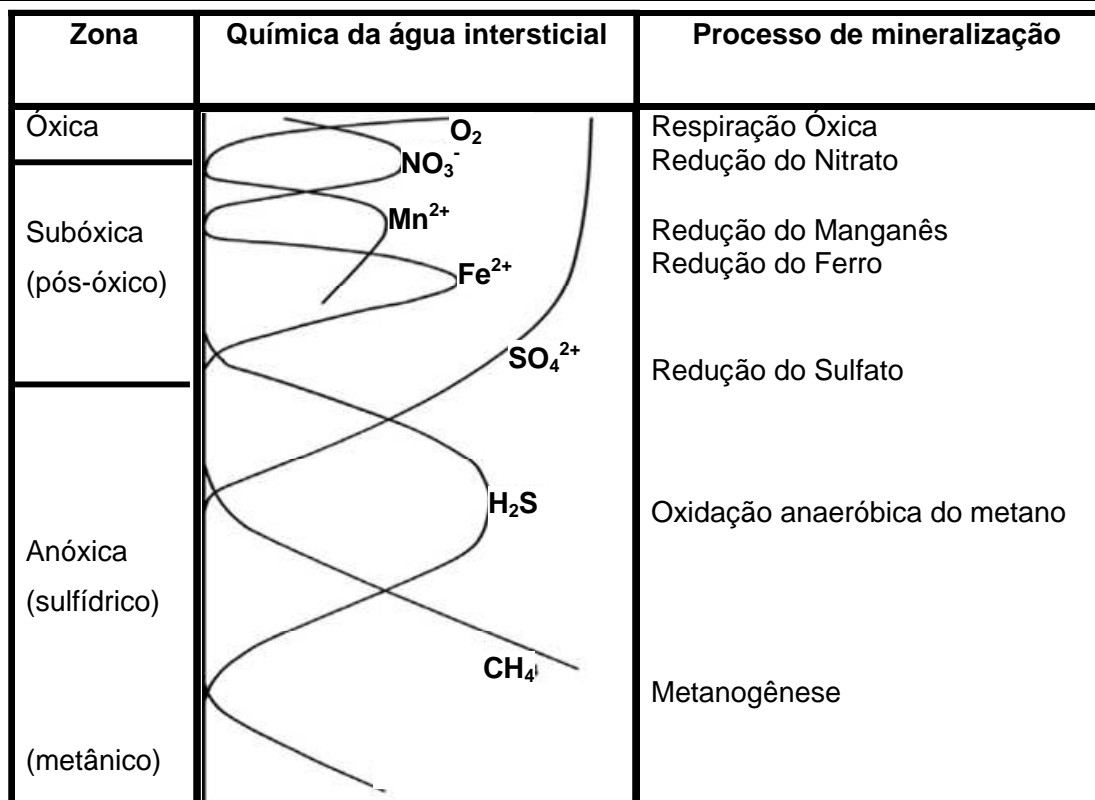


Figura 30 Representação da zonação biogeoquímica em sedimentos marinhos, proposto por Froelich et al. (1979) e Berner (1981). Os perfis das espécies químicas refletem a sequência dos processos predominantes na oxidação da matéria orgânica em CO_2 .

Como mencionado anteriormente, este modelo é uma idealização, uma vez que as propriedades sedimentológicas, efeitos de bioturbação, taxas de sedimentação e oxigenação da coluna d'água adjacente variam, promovendo alterações nos padrões verticais descritos.

Os objetivos desta atividade podem ser definidos como: (1) entender os processos de diagênese recente na interface água-sedimento ao longo da plataforma continental, (2) Elaborar modelos conceituais que descrevam a sucessão de processos de oxi-redução na coluna sedimentar e (3) entender o efeito da dinâmica oceanográfica, como também da qualidade da matéria orgânica aportada aos sedimentos, nos processos oxi-redutivos.

A água intersticial foi coletada através do uso de rizomas (Foto 5). Todos os detalhes da técnica de coleta estão descritos no Relatório Parcial II, de agosto de 2010.

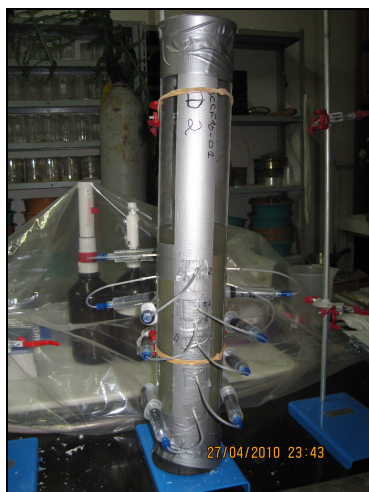


Foto 5 Coleta de água intersticial através do uso de rizomas em um dos box-cores estudados.

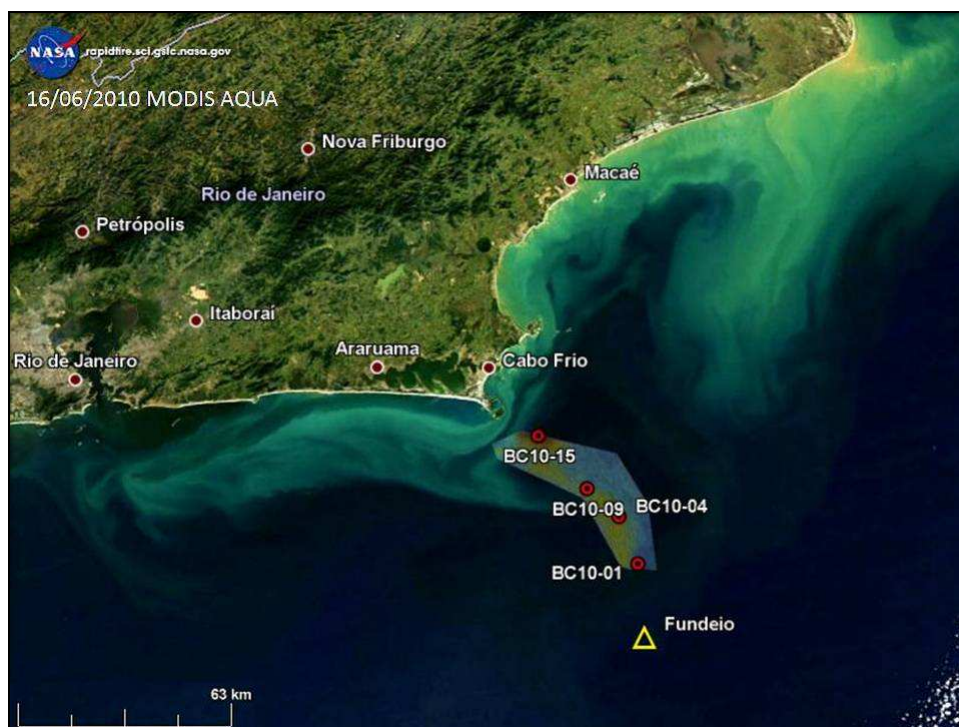


Figura 31 Localização dos box-cores (BCCF10-01; BCCF10-04; BCCF10-09; BCCF10-15) analisados quanto a água intersticial no Projeto Ressurgência, sobreposta a uma imagem do satélite MODIS/AQUA de 16/06/2010. A posição do fundeio e do corpo de lama também estão indicados.

A água intersticial nos box-cores foi analisada nos perfis BCCF10-01, BCCF10-04, BCCF10-09 e BCCF10-15 (Figura 31).

O pH e Eh foram medidos *in situ* através do uso de um pHmetro portátil, com eletrodo externo de aço inoxidável e eletrodo interno de calomelano (*Dual pH Technology* – IQ Scientific Instruments). O conteúdo de metais na AI foi realizada por ICP-MS (XSERIES 2 ICP-MS Thermo Fisher Scientific) após pré-tratamento em coluna Chelex 100 (*Bio-Rad Laboratories*). Para verificação da exatidão dos valores foi realizada a determinação dos mesmos metais em material certificado de referência CASS-4 (*near-shore seawater, National Research Council of Canada*). A recuperação obtida para cada metal analisado está demonstrada na Tabela 6

Tabela 6 Recuperação da determinação de metais em material certificado de referência de água do mar (CASS-4 near-shore seawater), onde n=6 para todos os elementos.

Valor	Fe (ppm)	Mn(ppm)
Obtido	1,2±0,2	2,4±0,1
Certificado	1,4±0,1	2,6±0,2
Recuperação (%)	88,5	93,8

Muito embora a amostragem não tenha permitido a coleta/preservação da água da interface água-sedimento, este estudo realizou o cálculo dos fluxos de difusão dos metais ao longo da coluna sedimentar estudada. Assim, o transporte de elementos traços dentro da coluna sedimentar foi estimado quantitativamente supondo que o fluxo de difusão dos elementos deve-se principalmente aos gradientes de concentração destes na água intersticial. A estimativa foi feita através da primeira lei de Fick para fluxos de difusão:

$$J_i = \varphi D_s^i \left(\frac{dC_i}{dx} \right)$$

Onde, J_i representa o fluxo do metal traço ($10^{-6} \text{nmol. m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$),

Φ representa a porosidade do sedimento,

D_s^i representa o coeficiente de difusão para cada elemento ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

C_i representa a concentração do metal traço dissolvido (nmol. L^{-1}) e

x representa a distância entre as superfícies do sedimento em que se extraiu a água intersticial (cm).

O coeficiente de difusão (D_s^i) foi calculado segundo a equação:

$$D_s^i = \frac{D_0^i}{(1 - \ln \phi^2)}$$

onde D_0^i representa o coeficiente de difusão de cada metal em uma dada temperatura (Boudreau, 1997). Neste trabalho foram utilizados os coeficientes de difusão correspondentes a temperatura de 15°C .

Os fluxos positivos indicam uma migração vertical descendente dos metais na AI da coluna sedimentar estudada, enquanto os fluxos negativos correspondem a uma migração vertical ascendente dos metais na coluna sedimentar.

2.2.1. Elaboração de modelos de diagênese e fluxo difusivo para os testemunhos estudados

Perfil BCCF 10-01 para referência, vide Figura 33

Camada 0-1cm

A camada 0-1cm representa a zona óxica do perfil. Nesta camada observou-se os maiores valores de Eh e alta concentração de nitrito, caracterizando a zona de degradação de matéria orgânica por oxigênio, a qual tem como produto principal o nitrato. Embora o nitrato não tenha sido analisado neste testemunho, segundo Schulz e Zabel (2000), durante o processo de nitrificação, primeiro há a produção de amônio e depois sua transformação a nitrito e por último a oxidação de nitrito a nitrato por meio da ação de bactérias oxidantes de amônio e nitrito.

As baixas concentrações de Fe e Mn na interface sedimento-água provavelmente são devido à presença de óxidos e hidróxidos (MnO_2 e FeOOH) que são formados por processos biológicos. A formação de óxidos de Fe ocorre mais rapidamente do que a de manganês, uma vez que o Fe não precisa de catalisador biológico. É importante notar que esta camada é a única, deste perfil, que não apresenta condições físico-químicas estáveis para a formação da pirita nos sedimentos (Figura 32).

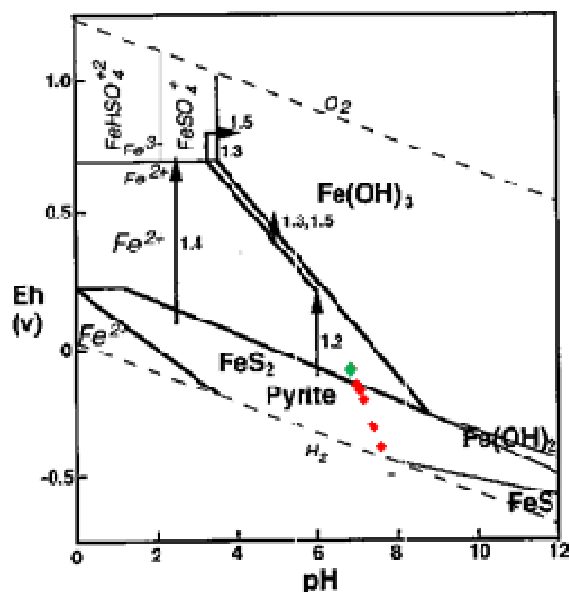


Figura 32 Diagrama Eh x pH mostrando a distribuição das camadas estudadas no testemunho BCCF 10-01. O ponto verde, indica a camada 0-1cm e os pontos vermelhos as demais camadas do perfil estudado

Camada 1 - 2cm

Entre 1 e 2 cm há o aumento da concentração de Mn e do Fe em 2 cm. O aumento da concentração de ambos à medida que as condições dos sedimentos passam a ser subóxicas ($E_h < 0$), sugere que a zona de oxidação por Mn (II) ocorre realmente logo após da zona óxica. Nesta zona há solubilização de oxi-hidróxidos de Fe e Mn, bem como sua possível reatividade no processo de degradação da matéria orgânica mediado por atividade bacteriana (redução do Fe e Mn).

A diminuição de nitrito sugere a possibilidade de ocorrência de denitrificação, a partir do nitrato gerado na oxidação da matéria orgânica na interface sedimento água. As bactérias denitrificadoras (Grupos *Archea* e *Bacteria*) podem existir tanto em ambiente óxico, como subóxico, e segundo Sørensen (1987) o nitrato pode ser reduzido a amônio pelo processo de fermentação do nitrato ou amonificação do nitrato. Estudos com bactérias isoladas de ambientes deficientes em oxigênio e análises da coluna d'água de regiões similares sugerem que este mecanismo ocorre com níveis de O_2 muito próximos a zero (Devol, 1978). Esses processos podem ser escrito como:



Como resultado, a concentração de O_2 diminui com a profundidade no perfil e a concentração de nitrato, resultante da nitrificação, aumenta acompanhando a respiração aeróbica. Dados de ^{210}Pb no perfil estudado (Figura 23) indicam que neste ponto a zona de mistura ou camada bioturbada é de cerca de 2 cm, indicando portanto a amplitude da zona óxica. Na região de Arraial do Cabo a dinâmica oceanográfica ligada ao processo de ressurgência faz com que a oxigenação da coluna d'água mude de acordo com as massas d'água em contato com o fundo. Neste sentido, dados preliminares indicam que quando a ACAS é a massa d'água adjacente ao fundo, os teores de oxigênio da coluna d'água diminuem em cerca de 50%, em relação ao cenário de contato da Água Tropical com o fundo. Desta forma, parece evidente que esta dinâmica oceanográfica afeta de forma consistente os processos na interface, provocando oscilações na profundidade da camada redox limite.

Camada 2-4cm

Entre 2 e 3 cm, os processos de oxidação da matéria orgânica por óxidos de Mn parecem ter continuidade. No entanto, existem condições de equilíbrio para a formação de pirita, provocada principalmente pela diminuição dos teores de Fe dissolvido e sulfato

Embora muitos autores apontem que a sulfato redução da matéria orgânica apenas ocorra após a oxidação por Fe, em sedimentos marinhos, devido à alta concentração de sulfato, estes processos podem ocorrer (Henrichs & Reeburgh, 1987). Desta forma, esta reação ocorre por meio de processos combinados de respiração aeróbica e sulfato redução (Jorgensem, 1983; Canfield, 1989) nos sedimentos.

Em regiões de ressurgência, a sulfato redução é um processo de extrema importância (Thamdrup & Canfield, 1996), devido, principalmente, aos altos teores de matéria orgânica que atingem os sedimentos. O sulfeto produzido pela sulfato redução reage com ferro para formar sulfeto de ferro e pirita, porém cerca de 90% dos produtos intermediários desta reação são transportados por bioturbação para camadas superiores oxidantes e são reoxidados a sulfato. Nestes ambientes marinhos ricos em matéria orgânica, na formação de H_2S , cerca de 15% do enxofre é precipitado como pirita, o restante é reoxidado e potencialmente consumido por 1/3 do total de oxigênio. Este balanço redox é típico de sedimentos costeiros onde metade do oxigênio é usado diretamente ou indiretamente na reoxidação do sulfeto e redução do Mn e Fe (Jørgensen e Nelson 2004).

Nesta camada ocorre diminuição das concentrações de Fe, mas não de Mn. Isto pode ser explicado pelos comportamentos diferenciados do Mn e do Fe, em relação à formação de seus respectivos sulfetos. O Fe forma ligações fortes com o sulfeto para dar origem ao FeS ou FeS_2 , enquanto que o Mn forma oxi-hidróxidos. Assim sendo, o Fe^{2+} é mais reativo do que o Mn^{2+} . Como consequência, quando o Fe reage na zona limite óxica-subóxica geralmente não difunde pelo sedimento, mas pode escapar por fluxo advectivo da água intersticial (Huettel et al. 1998). Por outro lado, o Mn pode ser transportado do sedimento para a interface sedimento-água. Este mecanismo causa a acumulação de óxidos de manganês na superfície dos sedimentos da plataforma continental.

A primeira etapa em toda a seqüência de formação da pirita envolve a reação de sulfetos de hidrogênio com Fe^{2+} ou Fe no estado sólido (oxi-hidróxidos) que podem apresentar-se em diferentes condições de cristalinidade. Segundo Poulton et al.

(2004), minerais com baixo grau de cristalização reagem entre minutos e horas, enquanto minerais com maior ordem cristalina reagem em uma escala de dias a anos. A maior discrepância de tempo de reatividade existe para a magnetita (Canfield et al. 1992; Raiswell et al. 1994; Poulton et al. 2004), de 72 dias a 105 anos. Esta diferença é explicada pela área superficial da magnetita (Poulton et al. , 2004). No caso da pirita o estudo de sua estrutura cristalina permite o entendimento da dinâmica dos processos. Neste sentido, nos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio observaram-se diferentes estágios cristalinos da pirita, ou seja, pirita amorfa, frambóidal e heudral (Foto 6). Estes cristais indicam diferentes processos, oferecendo a oportunidade do entendimento das cinéticas destas reações. Neste sentido, o estudo sistematizado o grau de cristalinidade dos cristais de pirita, a observação dos elementos e o tipo de matéria orgânica associados está em fase de andamento no Projeto Ressurgência e deverá ser apresentado como resultado no próximo relatório.

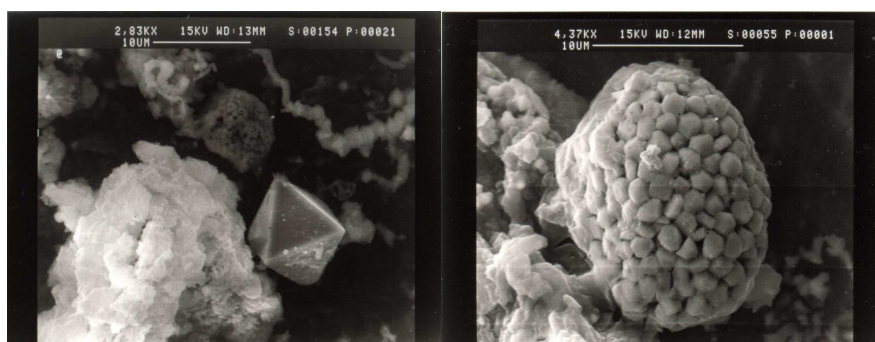


Foto 6 Tipos de cristais de pirita observados nos sedimentos da plataforma continental em Cabo Frio.

Entre 3 e 4cm a formação da pirita parece, pois as concentrações de Fe e o sulfato continuam diminuindo nesta profundidade. A diminuição de concentração de Mn dissolvido entre 2 e 9 cm em geral é atribuída a oxidação de Mn (II) solúvel a óxidos ou carbonatos de Mn (III) insolúvel, que retiram o Mn dissolvido da água intersticial. Ullman e Aller (1985) mostraram que outro possível oxidante de Mn (II) é o iodato dissolvido na água do mar e é adsorvido em partículas sedimentares na interface água-sedimento (Aller, 1990; Luther et al,1997).

Embora a análise do conteúdo de sulfeto ainda não tenha sido realizada para estas amostras, existem sinais que indicam que a formação de pirita, como spots de coloração negra (Lapp e Balzer, 1993).

Camada 4-7cm

Na zona de oxidação anterior há a produção de N_2 , que reoxida e forma NO_2 e posteriormente NO_3 , por isso há o aumento da concentração de nitrito entre 4 e 7cm. A diminuição na concentração de Fe continua refletindo a formação de pirita, porém a estabilização da concentração de sulfato indica que este é o limitante na formação de pirita. É possível também que haja a reoxidação do ferro a óxidos e hidróxidos.

A diminuição da porosidade dos sedimentos, entre 7 e 9cm, também pode estar influenciando a difusão vertical do nitrato, já que diminui a residência hidráulica e capacidade de transporte difusivo resultante do aumento da tortuosidade. A redução nos processos de troca e difusão de água intersticial levam a um maior tempo de residência desta água em algumas camadas específicas.

Camada 7-21cm

O aumento da concentração de Fe dissolvido entre 7 e 15cm, indica que o óxidos e hidróxidos de Fe formados nas camadas superiores estão sendo usados na degradação da matéria orgânica tornando-os novamente disponíveis na AI. Os cálculos dos fluxos difusivos do Fe e Mn ao longo do perfil sedimentar mostram valores negativos, -4,82 para o Fe e -0,50 para Mn, indicando que o sentido da difusão de ambos elementos é descendente, ou seja do topo para a base. Apesar de concordarem no sentido do fluxo difusivo, é importante notar que a diferença de potencial é cerca de 10 vezes maior para o Fe do que para o Mn. Isto pode ser reflexo da capacidade de Fe em formar sulfetos estáveis, durante a oxidação da matéria orgânica, e, portanto ficar retido em camadas sedimentares inferiores, enquanto o Mn tende a formar óxidos e hidróxidos na interface água-sedimento. Além disto, os óxidos e hidróxidos de Mn tendem a ter uma menor mobilidade ao longo da coluna sedimentar devido sua grande superfície de contato.

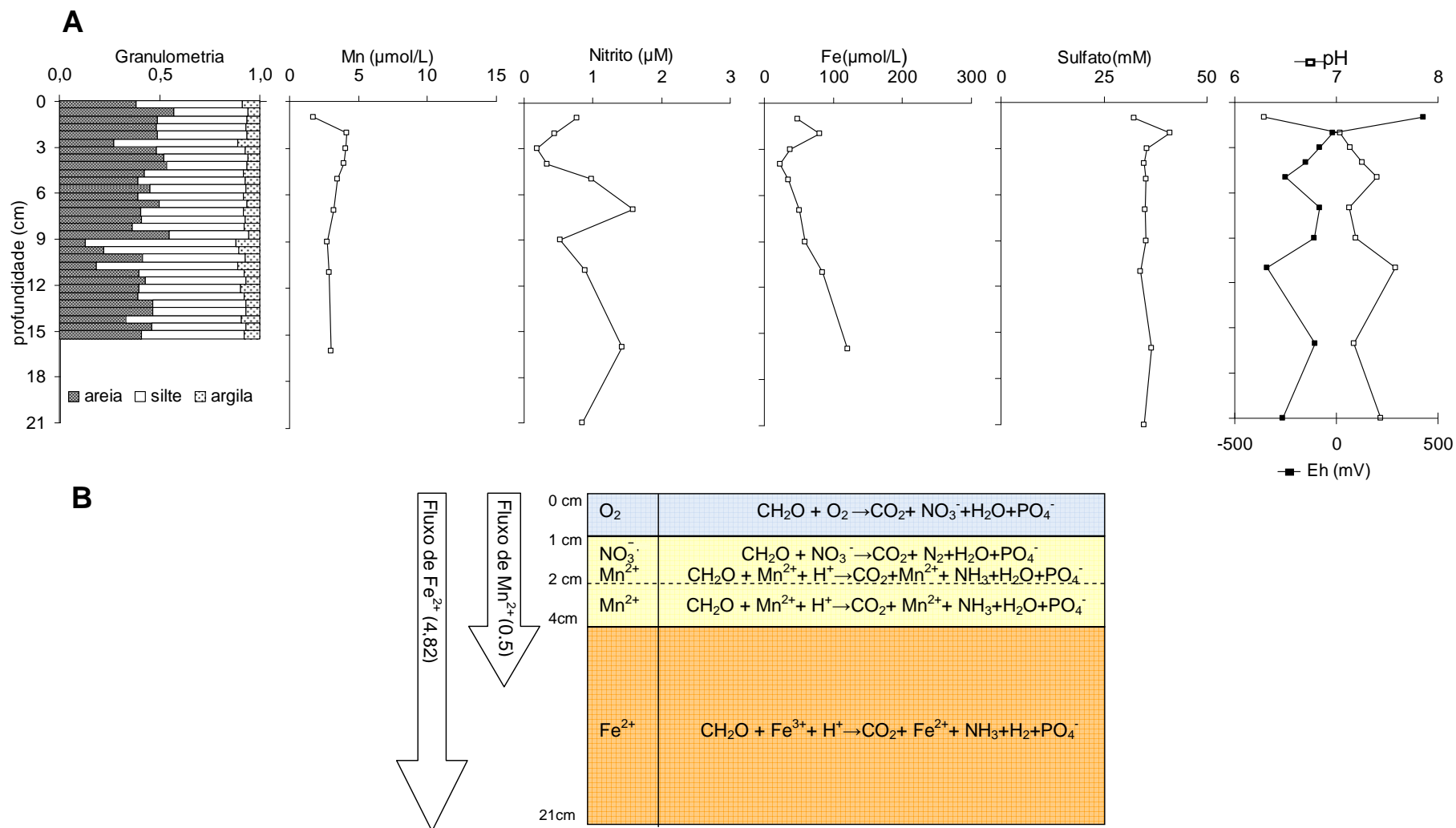


Figura 33 (A) Variação vertical da granulometria, das concentrações de Mn, Nitrito, Fe e Sulfato, pH e Eh no perfil BCCF10-01. (B) Modelo conceitual das distribuições dos processos de oxi-redução na coluna sedimentar e fluxos difusivos do Fe e Mn no perfil BCCF10-01. O sentido da seta indica a direção do fluxo e o tamanho a magnitude.

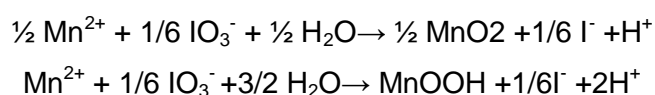
Perfil BCCF 10-04 – para referência, vide figura 33

Camada 0-2cm

Neste perfil a zona óxica da interface água-sedimento não está presente. Os valores de Eh são menores que zero desde a camada limite e não ocorre alta concentração de nitrito na camada. O aumento das concentrações de Mn dissolvido nesta camada caracteriza esta zona como de degradação de matéria orgânica por MnO_2 . Apesar da degradação da matéria orgânica por MnO_2 ter como produto NH_3 , as concentrações de nitrito não aumentaram, provavelmente devido ao rápido acoplamento dos processos nitrificação-denitrificação intensificado pela dificuldade de difusão nos primeiros 2 cm, devido às características granulométricas do perfil.

Camada 2-36cm

Entre 2 e 4 cm ocorre a diminuição do Mn dissolvido (re-oxidação com formação de MnO_2) e possivelmente nesta reação o agente oxidante é o iodato. Segundo Anschutz et al. (2000), o iodato e o nitrato são os oxidantes termodinamicamente favoráveis na reação de oxidação do Mn dissolvido. Assim, como não ocorre diminuição nas concentrações de nitrito nesta camada, e o iodato é um agente oxidante mais forte que o nitrato, pode-se sugerir que o iodato é o agente oxidante do Mn, conforme descrito pela equação abaixo (Luther et al., 1997):



A diminuição de Fe e sulfato em 3 cm pode dever-se à formação de pirita a partir desta camada. A diminuição de sulfato ocorre de 2 a 4 cm, simultaneamente ocorre a diminuição do Ba dissolvido (Figura 34). Assim sendo, a formação de barita pode estar controlando as concentrações de sulfato e bário dissolvido nesta camada. O aumento de Fe dissolvido, entre 3 e 4 cm indica que a oxidação da matéria orgânica está ocorrendo por óxi-hidroxidos de Fe.

Entre 4 e 5 cm o Fe dissolvido continua aumentando, o que indica que a matéria orgânica continua sendo oxidada por óxi-hidroxidos de Fe. Nesta camada a concentração de nitrito começa a aumentar, enquanto que entre 5 e 9 cm a concentração de Fe dissolvido diminui, possivelmente devido à formação de

óxihidroxidos. É importante notar que a formação de sulfetos nesta camada está desfavorecida devido as baixas concentrações do sulfato.

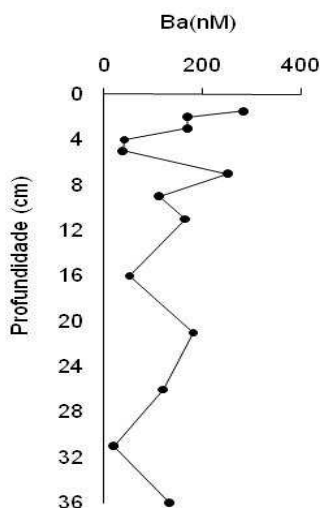
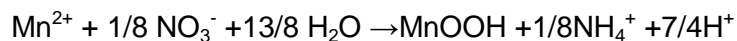
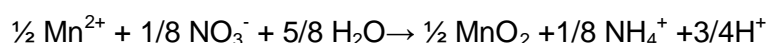


Figura 34 Concentração de Ba dissolvido na água intersticial no perfil BCCF10-04

Entre 4 e 7cm a concentração de Mn aumenta e está possivelmente relacionada à variação de granulométrica, uma vez que a predominância de silte nesta camada dificulta o processo de difusão do Mn, refletindo em alta concentração do mesmo. Entre 7 e 11cm ocorre diminuição das concentrações de nitrito e de Mn dissolvido, que pode ser caracterizado como devido a re-oxidação do Mn por nitrato (Ullman&Aller, 1985). Desta forma, quando o Mn consome todo o iodato (entre 2 e 4cm)tem início a reação de oxidação com o nitrato, como demonstrado na equação a seguir (Aller,1998):



Entre 16 e 36 cm, as concentrações de Mn continuam diminuindo (como óxidos ou carbonatos), enquanto que as concentrações de Fe, sulfato e nitrito permanecem constantes. Este padrão sugere a diminuição dos processos diagenéticos nesta camada.

Em termos de fluxos difusivos ao longo do perfil sedimentar, o Fe apresentou um fluxo positivo (9,6), enquanto que o Mn apresentou valores negativos (-2,48). Isto indica que a difusão do Fe é ascendente, ou seja, da base para o topo da coluna sedimentar, enquanto que a difusão do Mn se dá em sentido inverso, do topo para a

base. As características granulométricas do perfil exercem forte influência sobre estes fluxos difusivos na coluna sedimentar. Neste sentido, a predominância da fração silte no perfil, a qual confere a capacidade de encapsulamento de partículas de Mn pode ser um importante fator que confere imobilidade à este elemento. Somado a isto, a ocorrência de uma camada bioturbada nos primeiros 2 cm da coluna, também pode estar contribuindo para este aprisionamento do Mn. No caso da difusão do Fe, este pode estar diretamente ligada ao fato que a zona de oxidação de Fe é próxima à interface água-sedimento e o aporte de Fe proveniente de partículas minerais é maior do que o liberado pela oxidação da matéria orgânica.

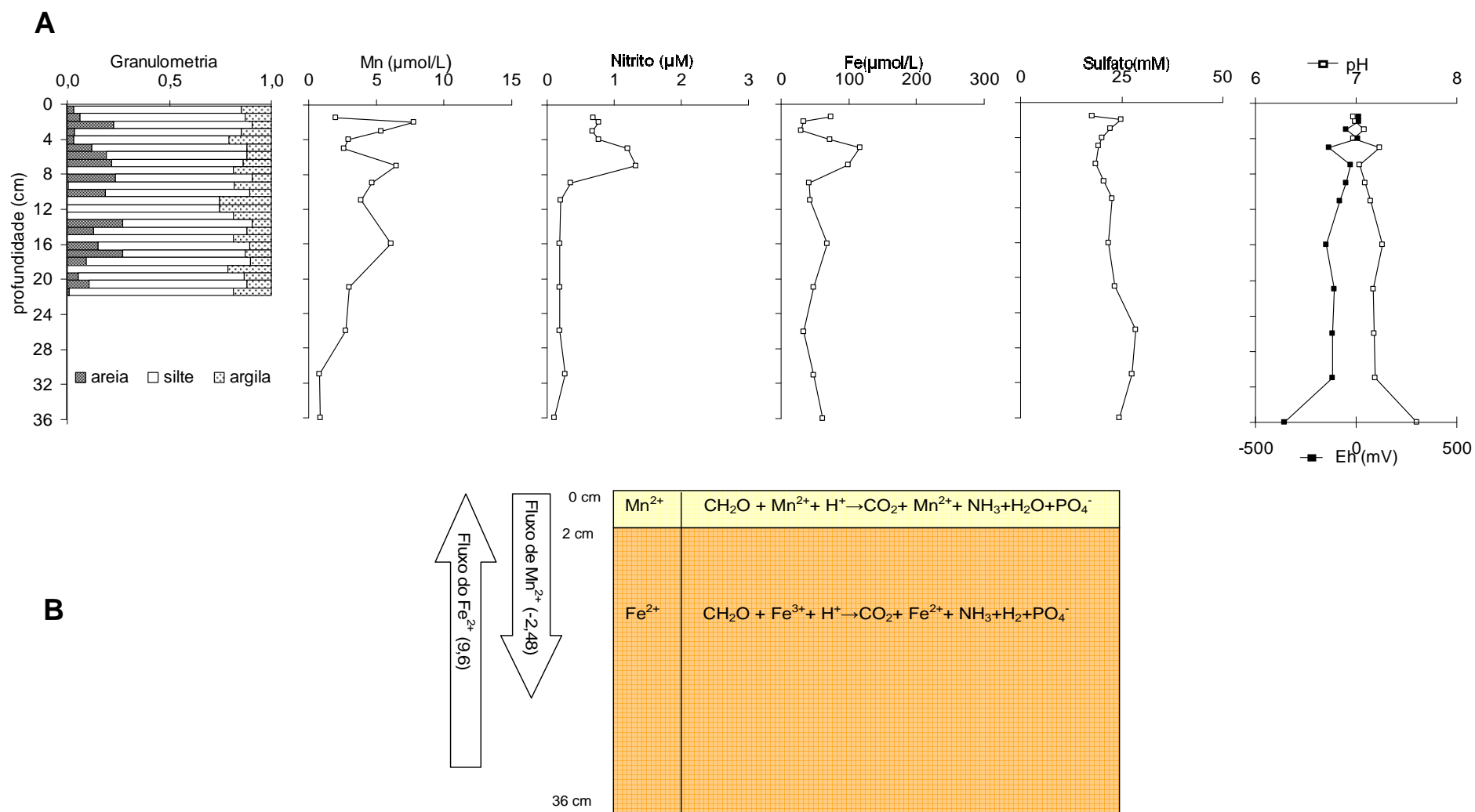


Figura 35 (A) Variação vertical da granulometria, das concentrações de Mn, Nitrito, Fe e Sulfato, pH e Eh no perfil BCCF10-04. (B) Modelo conceitual das distribuições dos processos de oxi-redução na coluna sedimentar e fluxos difusivos do Fe e Mn no perfil BCCF10-04. O sentido da seta indica a direção do fluxo e o tamanho a magnitude.

Perfil BCCF 10-09 – para referência, vide Figura 35

Camada 0-4cm

Semelhante ao observado no perfil BCCF10-04, a camada de interface água-sedimento óxica não foi observada também neste perfil. Da mesma forma, os valores de Eh são menores que zero desde a superfície, como também não há altas concentrações de nitrito, indicando condições subóxicas. O aumento das concentrações de Mn dissolvido nesta camada permite caracterizar esta zona como de degradação de matéria orgânica por MnO_2 . O pequeno aumento da concentração de nitrito nesta profundidade se deve à degradação da matéria orgânica, enquanto que o aumento de Fe dissolvido indica uma possível oxidação da matéria orgânica por oxi-hidroxidos de Fe.

O perfil de sulfato mostra que não ocorre variação significativa das concentrações nesta camada. Assim sendo, a diminuição das concentrações de Fe entre 3 e 4cm não se deve a formação de sulfetos, mas a formação de oxi-hidróxidos.

Camada 4-21cm

As concentrações de Mn diminuem com a profundidade ao longo do perfil, como também as concentrações de nitrito. Processos como a difusão, formação de carbonato ou óxidos por oxidação através de iodato ou nitrato, podem estar provocando tal diminuição nas concentrações de Mn nesta camada. As concentrações de Fe e sulfato permanecem praticamente constantes, enquanto que o Eh diminui, caracterizando condições anóxicas no sedimento a partir de 16cm.

No tocante aos fluxos difusivos do Fe e Mn ao longo da coluna sedimentar estudada, os valores obtidos para ambos os elementos indicam que ambos apresentam fluxos descendentes, ou seja, do topo para a base. Mais uma vez, a característica siltosada dos sedimentos pode estar atuando como fator de aprisionamento de partículas de óxidos de Mn, enquanto o Fe pode estar formando sulfetos estáveis e meta-estáveis, tornando o Fe indisponível para formar óxidos e hidróxidos.

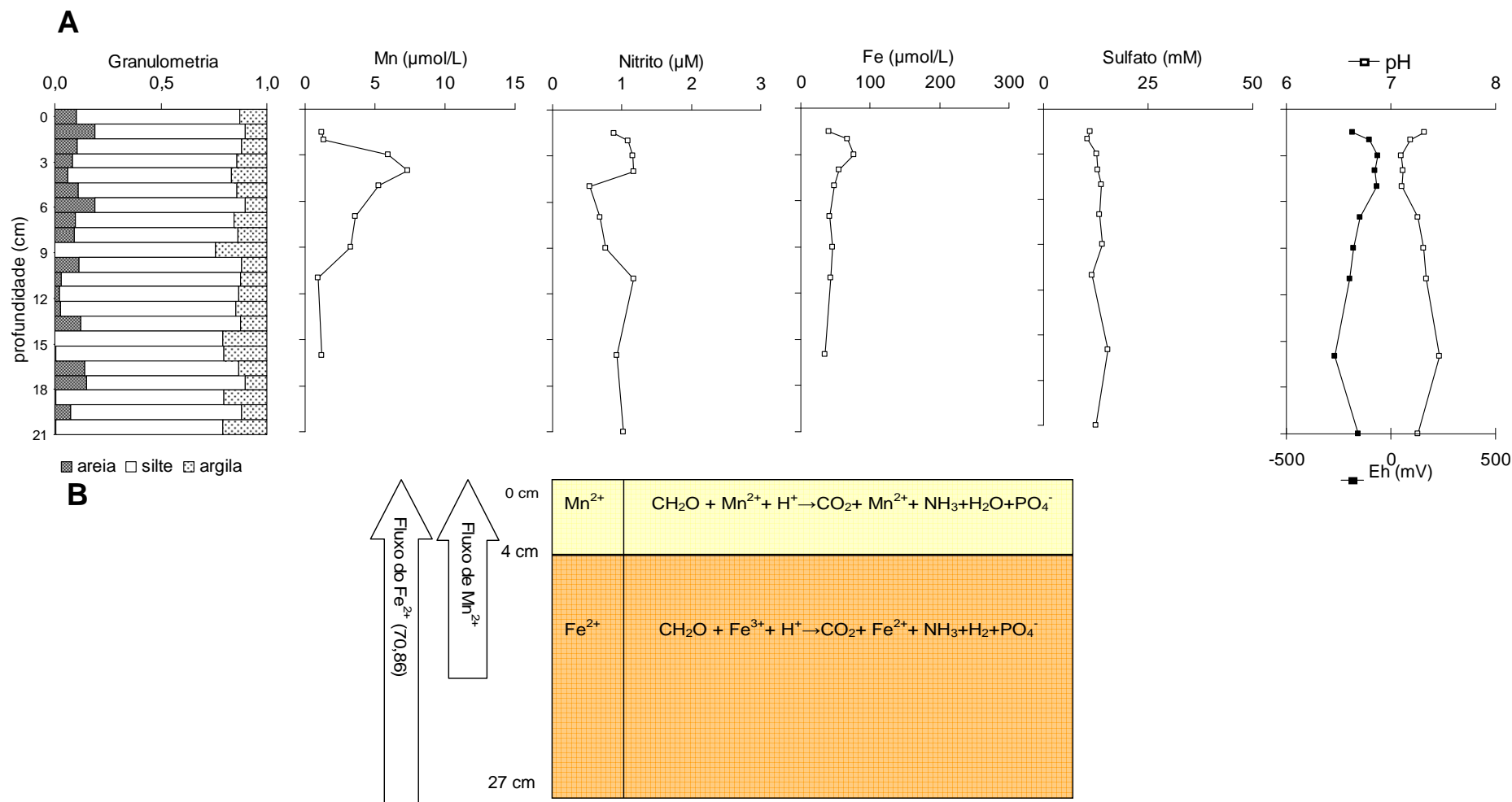


Figura 36 (A) Variação vertical da granulometria, das concentrações de Mn, Nitrito, Fe e Sulfato, pH e Eh no perfil BCCF10-09. (B) Modelo conceitual das distribuições dos processos de oxi-redução na coluna sedimentar e fluxos difusivos do Fe e Mn no perfil BCCF10-09. O sentido da seta indica a direção do fluxo e o tamanho a magnitude.

Perfil BCCF 10-15 – para referência, vide Figura 37

Camada 0-4 cm

Semelhante aos perfis BCCF10-04 e BCCF10-09, a zona óxica na interface água-sedimento também não existe neste perfil. Os valores de pH indicam que desde a superfície este ambiente é subóxico. A concentração de Mn dissolvido indica que os óxidos e hidróxidos de Mn produzidos na interface água-sedimento são rapidamente consumidos na oxidação da matéria orgânica liberando Mn dissolvido na camada de 1 cm. Por sua vez, este manganês retorna a fase sólida por meio de reações com IO_3^- ou carbonato. O aumento da concentração de nitrato entre 1 e 3 cm evidencia que o nitrato não está participando da oxidação do Mn.

Camada 4-26 cm

A concentração de Mn nesta camada não apresenta variação significativa, enquanto o Fe apresenta uma pequena diminuição entre 4 e 5 cm e depois permanece com concentrações estáveis até a base do testemunho, assim como o sulfato. O aumento do nitrito entre 4 e 5 cm e a concomitante diminuição entre 5 e 9 cm são produto da oxidação da matéria orgânica pelo Mn e a subsequente denitrificação.

Os fluxos difusivos para o perfil BCCF10-15 mostraram valores altos valores positivos, 70,86 para o Fe e 2,29 para o Mn, indicando intenso gradiente de concentração para ambos os elementos. Estes altos fluxos ascendentes podem ser explicados pelas altas taxas de sedimentação registrada neste perfil (veja a Figura 23, sobre a taxa de sedimentação ^{210}Pb) que rapidamente faz uso dos eletroceptores nos extratos superiores da coluna sedimentar.

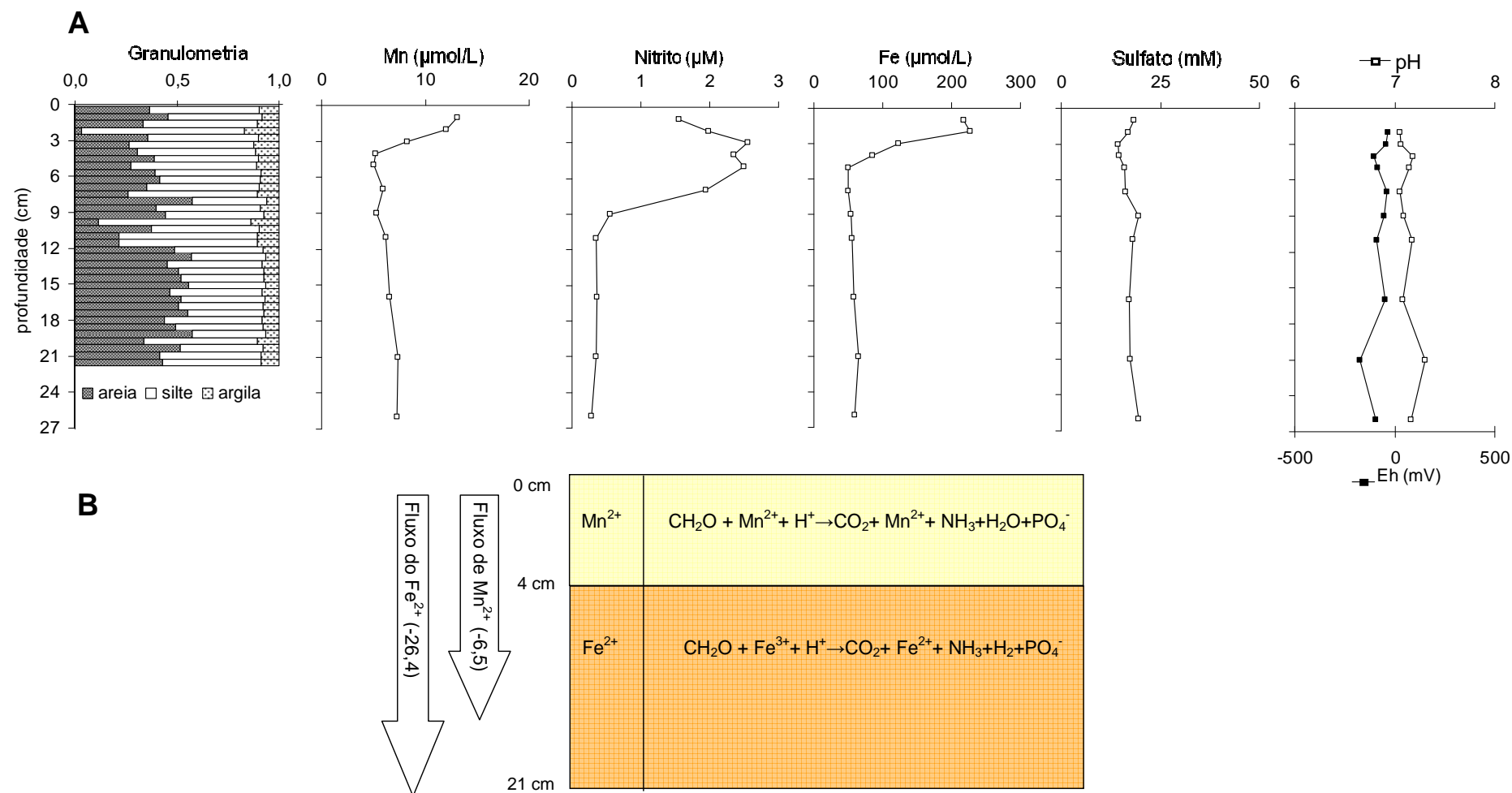


Figura 37 (A) Variação vertical da granulometria, das concentrações de Mn, Nitrito, Fe e Sulfato, pH e Eh no perfil BCCF10-15. (B) Modelo conceitual das distribuições dos processos de oxi-redução na coluna sedimentar e fluxos difusivos do Fe e Mn no perfil BCCF10-15. O sentido da seta indica a direção do fluxo e o tamanho a magnitude.

2.2.2. Integração dos processos diagenéticos ao longo da plataforma continental

Como mencionado anteriormente, a seqüência de reações de oxi-redução na interface água-sedimento é uma característica dinâmica, podendo variar tanto no espaço (ao longo de um gradiente de distância da costa), quanto no tempo (sazonalmente e/ou interanualmente), em função das interações entre as características da massa d'água de contato com o sedimento, aporte de matéria orgânica, dentre outros fatores. Esta dinâmica promove, então, oscilações verticais da camada redox limite, o que confere os padrões de diagênese predominante (Sundby, 2006). A variabilidade da camada redox limite pode ser entendida no contexto da dinâmica das massas d'água de contato com o fundo na plataforma continental. Considerando que características como a temperatura, que modulam a cinética das reações mediadas por microrganismos e conteúdo de oxigênio dissolvido presente nas massas d'água na plataforma continental na região, ou seja, da ACAS e da AT são bastante distintas entre si é possível inferir que a seqüência vertical das reações de oxi-redução reflita o estado médio da circulação regional. Neste sentido, baseado na distribuição espacial dos modelos de oxi-redução descritos anteriormente para os testemunhos curtos estudados foi possível observar que o único perfil que apresenta condições óxicas na interface é o BCCF10-01, situado na porção mais distal da plataforma (Figura 38).

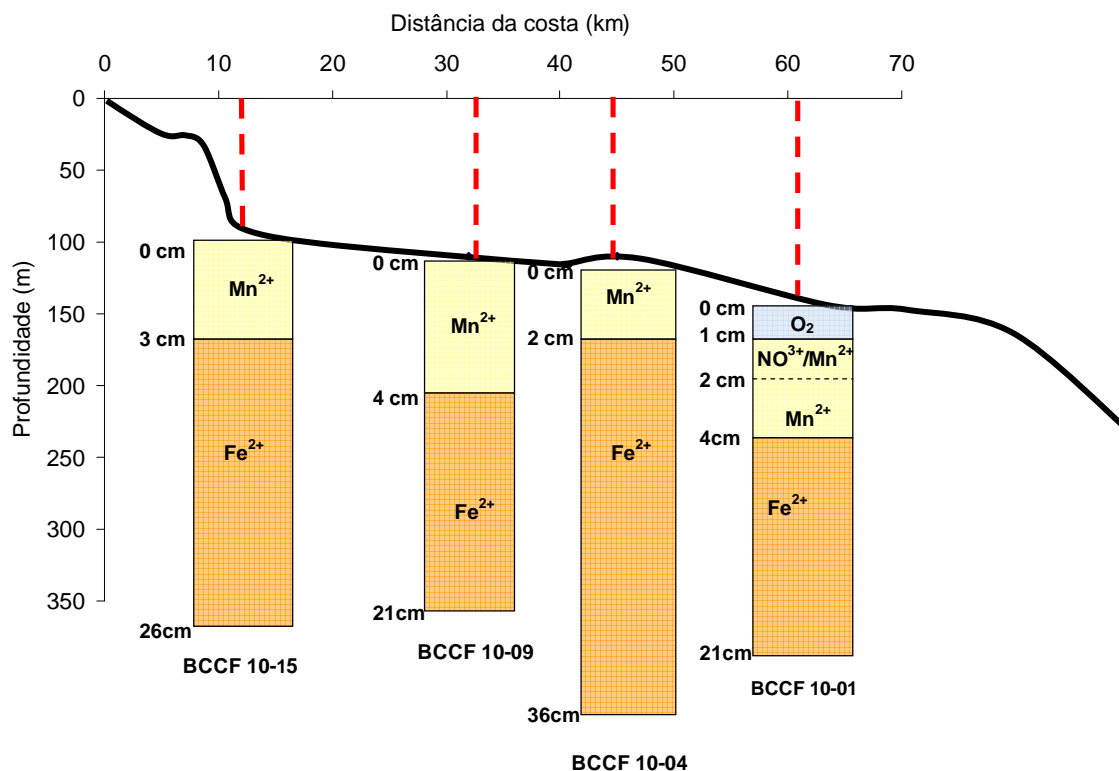


Figura 38 Distribuição espacial dos testemunhos box-cores estudados quanto aos processos de oxi-redução

Considerando que a Água Tropical da Corrente do Brasil (CB) é cerca de 40% enriquecida em oxigênio dissolvido em relação à ACAS é possível sugerir que isto seja o reflexo de meandros da CB sobre estes pontos mais distais da plataforma, como também o efeito de vórtices anti-ciclônicos que produzem movimentos verticais descendentes de águas ricas em oxigênio. Os demais testemunhos concordam em mostrar condições subóxicas na interface água-sedimento e provavelmente caracterizam condições de contato com a ACAS mais freqüente. É importante considerar que as taxas de sedimentação, como também a variabilidade da qualidade da matéria orgânica depositada em cada ponto também exercem um papel fundamental no padrão de diagênese de cada perfil estudado. Como tal, este estudo, em fase de andamento, deverá ainda ser complementado com a análise integrada dos fluxos difusivos, das taxas de sedimentação recentes, e da qualidade da matéria orgânica depositada ao longo da plataforma.

2.3. Geoquímica Sedimentar

2.3.1. Composições Elementares (C, N e S) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)

A identificação da origem da matéria orgânica (MO) depositada nos sedimentos pode ser utilizada como traçador paleoambiental em estudos geoquímicos. O uso de múltiplos traçadores, como por exemplo, as razões elementares em conjunto com as assinaturas isotópicas oferecem uma visão multi-dimensional das mudanças sofridas pelos ambientes estudados, possibilitando assim, uma maior acuidade na interpretação paleoambiental/paleoclimática. Composições elementares e isotópicas provêm do registro das origens biológicas da matéria orgânica, as quais foram depositadas nos sedimentos marinhos ao longo do tempo (Meyers, 1996).

O modelo de produtividade como um fator controlador da acumulação da matéria orgânica (Pedersen & Calvert, 1990) sugere que as mudanças na produtividade primária induzidas por mudanças climáticas e oceanográficas explicam a distribuição de sedimentos recentes (Período Quaternário) ricos em matéria orgânica. Este modelo aplica-se a maioria das áreas de ressurgência costeira. Até que ponto a redução da concentração de oxigênio na interface água-sedimento é necessária para a preservação da matéria orgânica, é um dos principais temas de debate (Demaison, 1991).

A equação de Müller & Suess (1979) relacionando o conteúdo de carbono orgânico (percentagem de peso seco), a densidade do peso seco (g.cm^{-3}) e a taxa de sedimentação linear (cm do sedimento total por 1000 anos) permite estimar a acumulação ou fluxo de carbono sobre condições óxicas em oceano aberto. Entretanto devido à complexidade dos processos de sedimentação e soterramento, a ampla faixa de propriedades químicas e físicas da matéria orgânica de diversos organismos e a própria diagênese da matéria orgânica, esta equação pode ser considerada como uma estimativa aproximada.

A determinação da razão entre o carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST) (razão C/S) permite o entendimento de mudanças no ambiente de sedimentação em decorrência do incremento da quantidade de MO metabolizável disponível para a redução do SO_4^{-2} pelas bactérias, em relação à quantidade total de MO depositada na interface água-sedimento. Portanto a quantidade de ST pode ser correlacionada positivamente com a quantidade de MO não metabolizada (COT) (Levental, 1983;

Berner e Raiswell, 1983). Sedimentos marinhos com baixo C/S mostram que o consumo de MO por parte das bactérias sulfato redutoras leva ao incremento do H_2S e reflete ambiente anóxico, disponível para a formação de pirita. Alto C/S é indicador de baixa concentração de SO_4^{-2} , esta condição é própria de corpos de água doce, indica a presença de um ambiente sedimentar óxico.

A mistura de matéria orgânica marinha autóctone com aporte alóctone vinda dos continentes é difícil de estimar. Os sedimentos marinhos não acumulam somente matéria orgânica da produtividade da coluna de água (autóctone), mas também recebe um aporte de matéria orgânica alóctone, a qual tem duas principais fontes: (1) a re-deposição de sedimentos após erosão, e (2) matéria orgânica continental, transportada por ventos, rios e glaciais. Neste sentido, a determinação da razão C/N a partir da análise elementar dos conteúdos de COT e nitrogênio total (NT) da matéria orgânica, tem sido utilizada para distinguir entre a matéria orgânica sedimentar de origem terrestre e fitoplanctônica (Prahl et al., 1994). O fitoplâncton e zooplâncton possuem razão C/N de 6, matéria orgânica recente estão na faixa de 10, enquanto matéria orgânica terrestres tem razão C/N maiores de 20 (Meyers, 1994).

Outro potencial traçador da fonte da matéria orgânica é a composição isotópica do carbono que permite a discriminação entre as plantas que seguem o ciclo fotossintético C3 e C4 (Hayes, 1993). Como consequência a matéria orgânica marinha tem valores de $\delta^{13}C$ variando entre -20 a -22‰. A utilização do isótopo de nitrogênio em pesquisas paleo-oceanográficas refere-se ao efeito da matéria orgânica terrestre sobre o sinal de $\delta^{15}N$ marinho, como também aos processos ligados ao *turnover* no ciclo do nitrogênio. Entretanto devido á mistura de $\delta^{15}N$ nos compartimentos terrestres e marinhos nem sempre é conclusivo devido á ampla faixa de valores de $\delta^{15}N$ produzidos nos sistema terrestre (Sweeney et al., 1978).

O objetivo principal desta atividade foi verificar se as possíveis alterações na quantidade e na qualidade do aporte de matéria orgânica para a plataforma continental de Cabo Frio ao longo do Holoceno.

As análises de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST) dos testemunhos CF 10-01 e CF 10-15 foram realizadas no Laboratório LOCEAN / IRD –França com equipamento Analisador Elementar– Vario EL III, enquanto que as análises de COT e NT dos testemunhos CF 10-04 e CF 10-09 foram realizadas no Departamento de Geoquímica/UFF com equipamento Analisador Elementar –Perkin Elmer. As razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}C$) e de nitrogênio ($\delta^{15}N$) foram determinadas na Universidade de Davis, Califórnia. Para os cálculos de fluxo de

carbono para os sedimentos, foram utilizados os dados de densidade gama dos perfis (Figura 10), como também suas taxas de sedimentação.

Os perfis CF10-01 e CF10-015 localizados nos extremos do banco lamoso (porção distal e proximal respectivamente) e as estações CF10-04 e CF10-09 localizadas na porção mais central do banco lamoso serão apresentados em conjunto devido a sua alta compatibilidade (Figura 39).

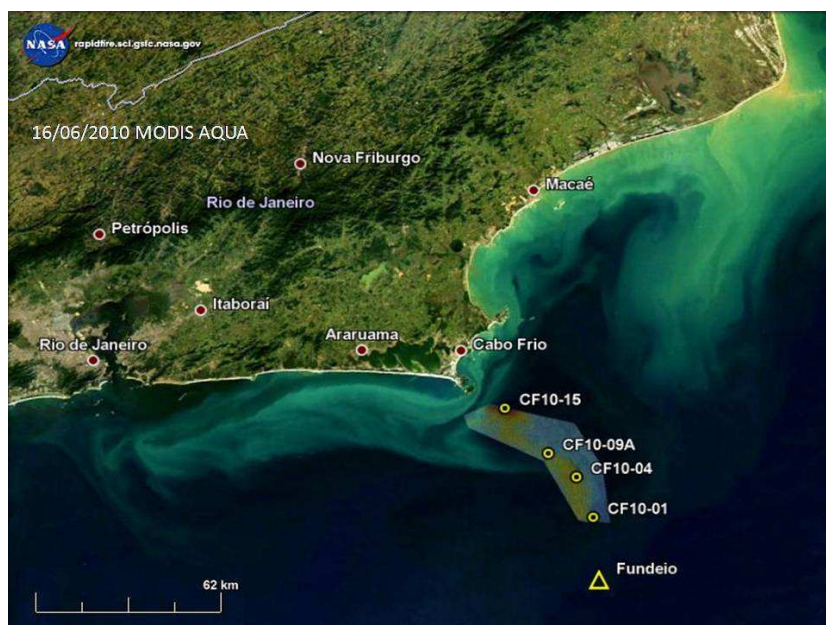


Figura 39 Localização dos testemunhos estudados (CF10-01; CF10-04; CF10-09; CF10-15) ao longo da plataforma continental, as dimensões do corpo de lama, sobrepostas a uma imagem do sensor MODIS/AQUA do dia 16/06/2010 mostrando as plumas dos Rios Paraíba do Sul e São João, e a Baía de Guanabara.

Perfil CF10-01

Os fluxos de COT no perfil CF10-01 apresentaram na base do perfil uma média de $0.09 \pm 0.04 \text{ mgC.cm}^2.\text{ano}^{-1}$, enquanto no topo do perfil, entre o período 750 e 2800 anos cal AP, uma média de $0.07 \pm 0.04 \text{ mgC.cm}^2.\text{ano}^{-1}$. Estes valores são menores em comparação aos encontrados em giros oceânicos de baixa produtividade e estão em uma ordem de magnitude menor dos sedimentos presentes abaixo da Corrente do Perú ($0.3 \text{ mgC.cm}^2.\text{ano}^{-1}$) (Suess & Müller, 1980), que representa o maior sistema de ressurgência da costa leste com uma alta produtividade primária.

De uma forma geral, observa-se um gradativo aumento dos valores em direção ao presente (Figura 40). É importante notar que o fluxo de carbono para os sedimentos se reduz a metade após 2.700 anos, sugerindo que esta mesma tendência

foi também observada em Cabo Frio por Morata (2008) nos testemunhos CF02-01 e CF02-02.

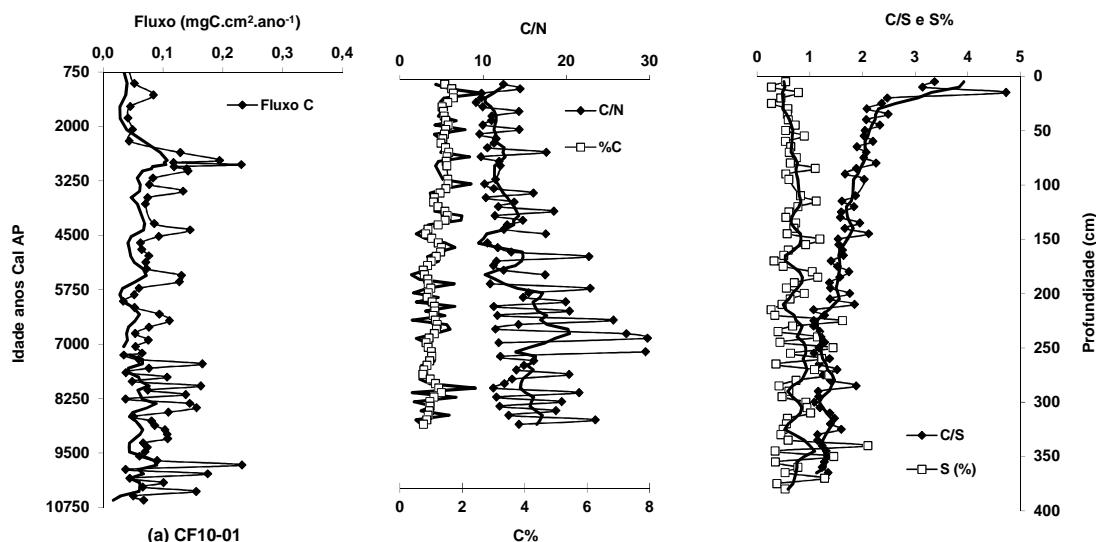


Figura 40 Variação do fluxo de carbono, concentração de carbono e enxofre, razão C/N e C/S em relação à idade ao longo do testemunho CF10-01.

A razão C/N apresentou valores entre 10 e 29, com uma tendência à diminuição na razão C/N em direção ao topo no perfil. Os altos valores da razão C:N na base do perfil indicam o aporte de material refratário nesta fase, a qual representa condições de níveis do mar mais baixos, quando a influência das descargas fluviais deveriam atingir aquele ponto com maior intensidade.

A concentração de enxofre total apresentou uma média de 0.75 ± 0.44 %, também com uma leve diminuição em direção ao topo do perfil, indicando a conversão de H₂S e as espécies de S reduzidas para monossulfetos de Fe ou para S⁰ (Fossing et al., 1995; Ferdelman et al., 1997), o qual sugere que a sulfidização de metais acontece nos sedimentos profundos. Nagai et al., (2009) estudaram as mudanças da paleoprodutividade na plataforma continental de Cabo Frio durante o Holoceno e identificaram a mesma tendência com uma faixa de enxofre total de 0.3 a 1.4%. A relação C/S entre 10.600a 7.500 anos cal AP mostrou valores estáveis com média 1.27 ± 0.09 , enquanto que entre 7.500 e 750 anos cal AP foi observada um considerável incremento em direção ao topo com média de 1.92 ± 0.59 .

Perfil CF10-15

O perfil CF10-15 apresentou a mesma tendência de diminuição dos fluxos de COT em direção ao topo, como registrado para o perfil CF10-01. Neste perfil podemos identificar duas fases, uma mais antiga (8.500 – 5.100 anos cal AP) com valores decrescentes com média $0.21 \pm 0.09 \text{ mgC.cm}^2.\text{ano}^{-1}$ e uma mais recente (2.400 – 5100 anos cal AP) com valores médios de $0.06 \pm 0.02 \text{ mgC.cm}^2.\text{ano}^{-1}$ (Figura 41).

A razão C:N variou neste perfil entre 10 e 27, com tendência de diminuição em direção ao topo. Semelhante ao observado no perfil CF10-01, provavelmente estes altos valores na base do perfil se deve ao aporte continental mais intenso em fases de nível do mar mais baixas. No entanto é importante notar que pulsos de valores de razão C:N mais altos no período após 7.000 anos cal AP podem ser relacionados a intensidade das plumas provenientes dos Rios Paraíba do Sul e São João e /ou da Baía de Guanabara, os quais contribuem para o aporte de detritos no banco lamoso estudo. A imagem de satélite da região mostra claramente o papel destas plumas como fontes de material mais refratário para a plataforma. Os valores de enxofre total se mostraram praticamente constantes ao longo do perfil, com valores médios de $0.45 \pm 0.17 \%$.

A razão C:S apresentou tendência de incremento no topo, com média de 2.25 ± 0.58 , maiores do que aqueles observados no perfil CF10-01. A razão C:S em ambos perfis são menores (~ 2.8) do que o valor estabelecido por Berner e Raiswell (1983), para sedimentos marinhos depositados em condições condições óxicas. Assim, os baixos teores de ST em comparação com os valores de COT podem refletir vários processos, tais como a ausência de Fe disponível para a formação de pirita, a re-oxidação de sulfetos, a difusão de H_2S para a coluna de água ou ainda a incorporação de S na matéria orgânica.

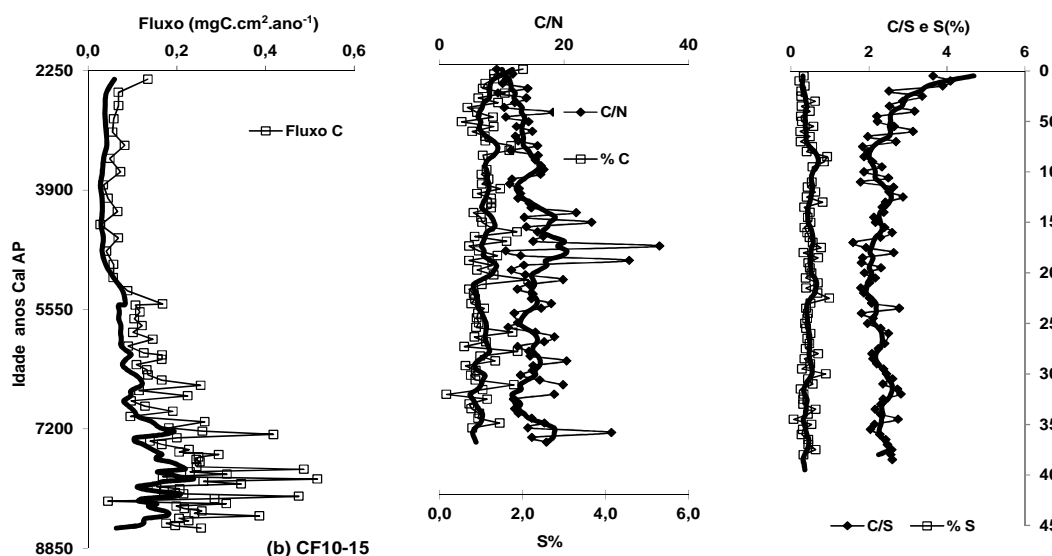


Figura 41 Variação do fluxo de carbono, concentração de carbono e enxofre, razão C/N e C/S em relação à idade ao longo do testemunho CF10-15.

Perfis CF10-04 e CF10-09

Os valores de COT dos perfis CF10-04 e CF10-09 apresentaram um gradativo aumento dos valores em direção ao topo (Figura 42), semelhante à tendência observada nos perfis CF10-01 e CF10-15. Os maiores teores de COT (2.7 ± 0.42 %) apresentaram-se no perfil CF10-09 em comparação ao perfil CF10-04 (1.94 ± 0.41 %). Ambos os perfis por sua vez com maiores teores do que aqueles observados nos perfis CF10-01 e CF10-15. Como mencionado no item xx (Características físicas dos sedimentos) os maiores teores de COT observados nestes perfis estão associados primariamente ao tamanho do grão, no qual a acumulação de minerais nos grãos mais finos resultam em altas concentrações de matéria orgânica (Mayer et al., 2002).

A razão C/N dos perfis CF10-04 e CF10-09 apresentaram valores médios de 9.0 ± 0.37 e 8.7 ± 0.60 , respectivamente, identificando matéria orgânica recente (Meyers, 1994). Neles foi verificada uma diminuição em direção ao topo no perfil, semelhante à tendência dos perfis CF10-01 e CF10-15.

A assinatura isotópica do carbono apresentou valores constantes em torno de -21‰ para ambos os perfis (CF10-04 e CF10-09), indicando matéria orgânica de origem predominantemente marinha. Mahiques et al (2005) cita valores entre a faixa de -19‰ a -25‰ para Cabo Frio. Os resultados obtidos para as razões isotópicas de nitrogênio foram bastante constantes ao longo de ambos os perfis, com valores em

torno de 6,3‰ para ambos testemunhos. Segundo, Foguel & Cifuentes (1993) a razão $\delta^{15}\text{N}$ média de ambientes marinhos é 5‰, resultante da assimilação de nitrato novo. A assimilação de nitrato regenerado pode ser a principal razão para explicar o desvio do valor padrão na plataforma em Cabo Frio.

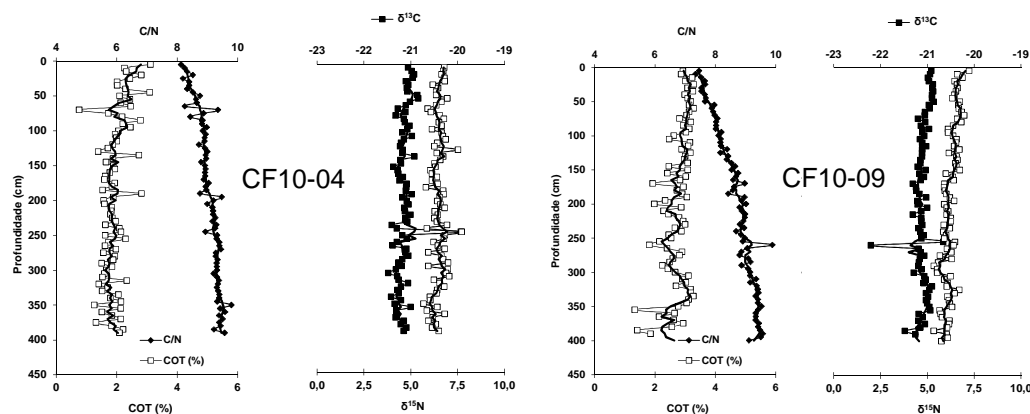


Figura 42 Variação da concentração de carbono, razão C/N e isótopos de carbono e nitrogênio em relação à profundidade ao longo do testemunho CF10-04 e CF10-09.

2.3.2. Compostos moleculares - alquenonas

A reconstrução da temperatura da superfície do mar (TSM) é um dado de grande relevância considerado em diversos estudos paleoceanográficos. No caso do Projeto Ressurgência, as alquenonas serão usadas como *proxy* para o entendimento da dinâmica entre as massas d'água que ocorrem na plataforma continental na região de Cabo Frio.

Diversos *proxies* tem sido usados para se determinar paleo-TSM. Destes destacam-se: funções de transferência, $\delta^{18}\text{O}$ (Gregory e Taylor, 1981), Tex86 (Wutcher et al., 2004), Uk'37, etc. Este último índice foi inferido através do padrão de insaturação das alquenonas produzidas por organismos vivos habitantes das porções superiores do oceano (cocolitoforídeo *Emiliania huxleyi*). Uma das grandes vantagens no uso das alquenonas em relação aos demais *proxies* é o fato de serem preservadas nos sedimentos mesmo após a degradação de suas fontes (Sachs et al., 2007).

No entanto, o entendimento dos padrões espaciais e temporais da deposição da alquenona em ambientes costeiros e na plataforma continental é ainda um desafio, muito embora a compreensão das associações entre os padrões de deposição das alquenonas e as forçantes ambientais seja fundamental para o uso do potencial do *proxy*.

O objetivo da primeira etapa do estudo da alquenona foi esclarecer os padrões

espaciais de sua deposição na plataforma continental, através da análise de 13 top-cores e 2 testemunhos curtos (BCCF10-01 e BCCF10-15).

De cada uma dessas amostras analisadas foram pesados 20 g de sedimento úmido e, em seguida, secos em estufa a 25 °C por 48 a 72 horas. Posteriormente, os sedimentos secos foram macerados, passados em peneiras metálicas de abertura de 150 µm e armazenados em vidros âmbar.

Quatro gramas (peso seco) das amostras de sedimentos foram extraídos 3 vezes com diclorometano e metanol (3:1, v:v) por 15 minutos em agitação ultrassom após adição de 20µL de n-tetracosane – d₅₀, 10µL 5α – androstana-3β – ol, 10µL de 18-pentatriacontonone. Ao final da extração, o solvente foi evaporado em rotoevaporador a 30°C, transferidos para vial de 7 mL e secos em fluxo de nitrogênio. Após a extração os extratos totais foram depositados no topo de uma coluna de sílica com 250 µL de heptano com auxílio de pipetas pasteur e eluídos em quatro frações: 250 µL de heptano + 2 mL de heptano + 2 mL de tolueno:hexane (15%:85%) (hidrocarbonetos); 2 mL de acetato de etila : hexane (05:95) (ésteres de ceras + alquenones); 4 mL de acetato de etila : hexane (80:20) (álcoois + esteróis); 5 mL de metanol + diclorometano (50:50)(compostos polares). As análises cromatográficas das frações dois foram feitas utilizando um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama, marca Agilent, modelo 6890 com coluna capilar Agilent DB-5MS 60m (0,32 mm diametro interno, 0,25 µm filme) e programação do forno: 50° C – 140° C (30 °C/min, isoterma de 3 minutos), 140° C - 280° C (20° C/min, isoterma de 10 minutos), 280° C - 320° C (0,5° C/ min, isoterma de 150 min). As alquenonas foram identificadas e quantificadas usando um alqueno n-C36 como padrão interno.

Os picos das alquenonas foram integrados e suas áreas foram utilizadas na seguinte equação:

$$U'_k{}^{37} = [C37:2]/[C37:2 + C37:3]$$

A temperatura foi calculada de acordo com a equação de calibração de Prahil & Wakeman (1987) e Praht et al. (1988):

$$U'_k{}^{37} = 0,034 \text{ TSM} + 0,039$$

A distribuição do conteúdo de alquenonas na plataforma continental mostrou-se bastante heterogênia ao longo dos pontos amostrados, em especial nas partes mais profundas da plataforma, representadas pelos pontos de coleta 1, 2 e 4 (Figura

43). Quando observado a deposição recente das alquenonas, observa-se um padrão bem diverso entre os testemunhos estudados.

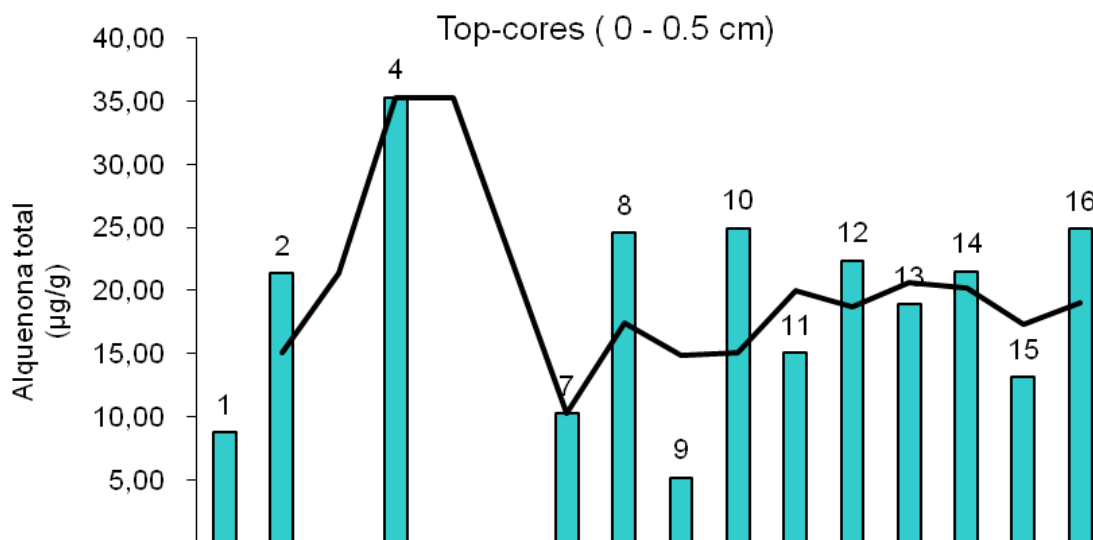


Figura 43 Distribuição do conteúdo de alquenonas (µg/g) no banco lamoso da plataforma continental de Cabo Frio.

Neste sentido, os perfis BCCF10-01 e BCCF10-15, que representam a maior e menor profundidades amostradas na plataforma, como também as posições mais distal e proximal à costa, respectivamente, mostram uma clara separação na distribuição das temperaturas reconstituídas (Figura 44). Este fato indica que a intensa hidronâmica atuante na região é expressa nas características dos sedimentos depositados nos diversos pontos da plataforma. Assim sendo, é possível sugerir que o testemunho BCCF10-01 registre predominantemente a variabilidade da Água Tropical, enquanto que o perfil BCCF10-15 reflita as condições de mistura, com maior influência da ACAS sob a plataforma.

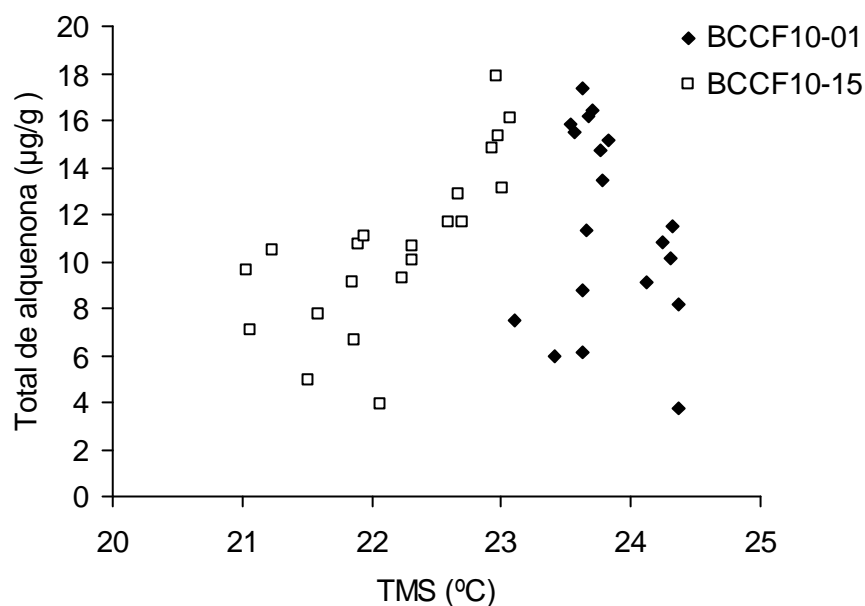


Figura 44 Relação entre a concentração de alquenonas nos sedimentos e as temperatura do mar (TSM) reconstituída para os testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-15.

Estes resultados apontam para a necessidade de calibrar os proxies utilizados em estudos paleoambientais/paleoceanográficos, tanto considerando sua variabilidade espacial, quanto entendendo o papel das variações sazonais, as quais estão sendo estudadas no escopo do Projeto Ressurgência (Rede de Geoquímica da Petrobras) através de experimentos com armadilhas de sedimentação alocados na plataforma continental.

2.4. Foraminíferos Planctônicos

Foraminíferos planctônicos vêm sendo utilizados como indicadores da intensidade passada dos eventos de ressurgência, não só através dos estudos da assembléia (Little et al., 1997) como também através de suas composições elementares de suas carapaças, tais como isótopos estáveis de oxigênio e razão Mg/Ca (Farmer et al., 2005). Com relação à assembléia, períodos envolvendo maior intensidade da ressurgência resultam no aumento da frequência de espécies adaptadas a águas frias e ricas em nutrientes (ex. *Neogloboquadrina pachyderma* e *Globigerina bulloides*), enquanto nos períodos de enfraquecimento da ressurgência predominam espécies de águas quentes e pobres em nutrientes (ex. *Globigerinoides ruber* e *Globigerinoides sacculifer*) (Little et al., 1997; Ufkes et al 1998; Conan e Brummen, 2000).

Na região de Cabo Frio as duas massas de água presentes na plataforma, ou seja a Água Tropical (AT) e a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) apresentam conteúdo de foraminíferos planctônico distinto. Neste sentido, AT é caracterizada pelo predomínio das espécies *Globigerinoides ruber* e *Globoturborotalita rubescens*, enquanto que ACAS é representada por *Globigerina bulloides*, *Turborotalita quinqueloba* e *Globigerinita glutinata* (Lessa, 2009; Souto et al., 2011).

O estudo da assembleia de foraminíferos planctônicos nos testemunhos coletados na plataforma continental tem como objetivo contribuir para a discussão sobre a dinâmica paleoceanográfica regional.

Dez centímetros cúbicos das amostras de sedimentos são lavadas em peneiras > 150 µm e posteriormente quarteadas e triadas. Um mínimo de 300 organismos são identificados e contados em lupa com aumento entre 25 e 100X.

O confronto entre as datações radiocarbônicas e os dados de assembleia permite ajustes na cronologia do perfil estudado. A aplicação do zoneamento bioestratigráfico proposto por Vicalvi (1999) para a Bacia de Campos permite a identificação do limite Pleistoceno – Holoceno no perfil CF10-01 (Figura 45). Segundo o autor, as duas últimas biozonas (Y1 – glacial e Z – Holoceno) são separadas pelo aparecimento do plexo (grupo) *Globorotalia menardii* e diminuição da abundância de *Globorotalia truncatulinoides*. Com base no modelo cronológico construído, a biozona Z (Holoceno) no perfil CF10-01 começa em 320 cm, cuja idade interpolada equivale a 10.000 anos cal AP .

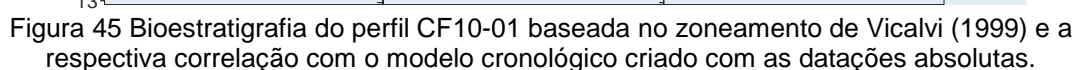


Figura 46 Variabilidade da granulometria (a), fluxo (b) e tamanho médio de foraminíferos (c) planctônicos ao longo do perfil CF10-01

Devido à dominância das espécies *Globigerinoides ruber* e *Globigerina bulloides* que são susceptíveis a dissolução, esse fator não foi considerado como

significativo para a composição da assembléia. Na segunda fase, entre 230 e 160 cm, a composição sedimentar mudou gradativamente de arenosa para siltosa, os foraminíferos planctônicos mantêm ainda um tamanho maior e o fluxo aumenta abruptamente. Esse período foi observado por Corrêa (1996) apresentando uma taxa de transgressão marinha mais rápida que a fase anterior a qual se encerrou em cerca de 7.000 anos cal AP, quando o nível do mar alcançou a situação atual. Por fim, a terceira fase, entre 160 cm e o topo, representa a configuração deposicional atual com sedimento predominantemente siltoso. O fluxo de foraminíferos apresenta valores medianos se comparado as outras fases. O tamanho médio dos foraminíferos apresentou uma tendência de diminuição até o topo, que pode ser relacionado com a estabilização da dinâmica oceanográfica atual de Cabo Frio favorecendo a deposição de grãos menores na plataforma externa.

De acordo com o percentual das espécies de foraminíferos planctônicos mais abundantes (Figura 47) foi observada uma relação entre o predomínio de *Globigerinoides sacculifer* e *Globigerinella calida* com as fases de sedimentação, o que sugere o evento de transgressão marinha possa ter favorecido a ocorrência de *G. calida* sobre *G. sacculifer*. *G. bulloides*, que se relaciona à ressurgência da ACAS, foi mais abundante nas fases I e II, mas apresentou maiores valores de abundância relativa na base do perfil, podendo ser acompanhada por *Neogloboquadrina dutertrei*, *Globigerinita glutinata* ou *Turborotalita quinqueloba*. Essas associações entre *G. bulloides* e outras espécies relacionadas a baixas temperaturas ou águas produtivas sugerem diferentes níveis de presença da ACAS na plataforma. Por outro lado, altos valores de abundância de *Orbulina universa* acompanhado de *G. bulloides* e *G. ruber* sugere a ocorrência de uma coluna d'água estratificada com predomínio de águas oligotróficas na superfície e maior produtividade nas porções inferiores da coluna d'água.

Os foraminíferos planctônicos são organismos que vivem preferencialmente em águas oceânicas e, por isso, algumas espécies podem se tornar raras em águas rasas. Lessa (2009) observou através da análise de amostras de sedimento de superfície de fundo na região de Cabo Frio que *G. ruber* e *G. bulloides* são dominantes nas amostras rasas, o que possibilita a aplicação destas duas espécies como potenciais indicadores da variabilidade da dinâmica AT/ACAS durante todo o registro sedimentar.

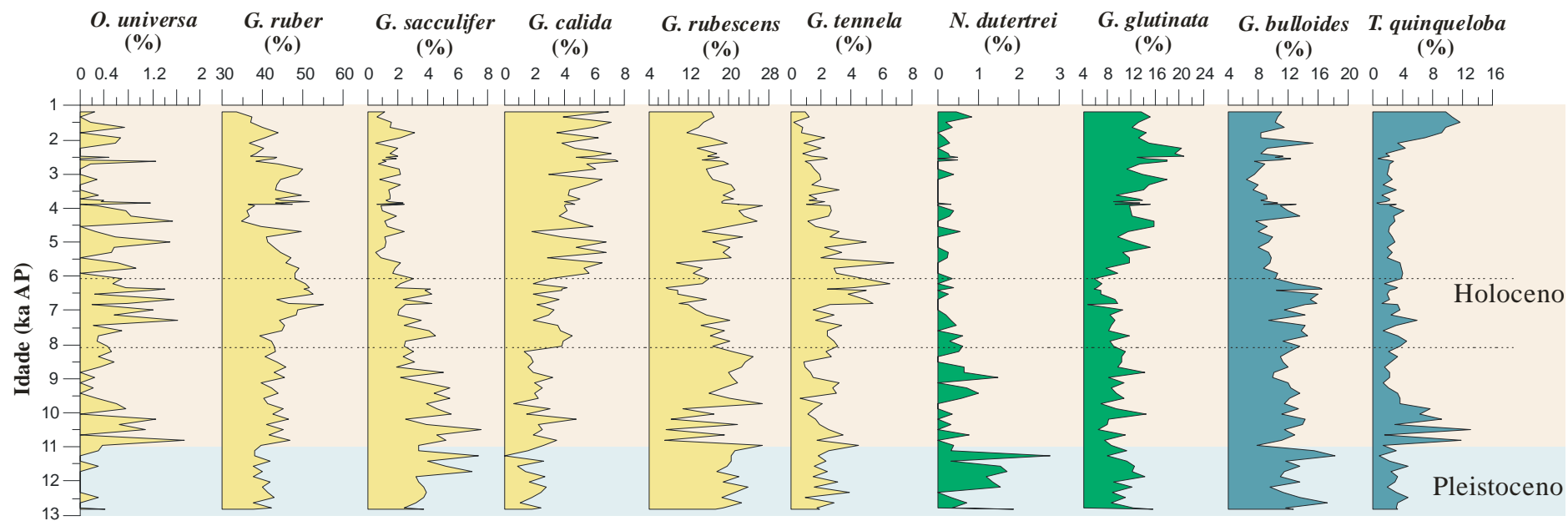


Figura 47 Variabilidade das espécies de foraminíferos planctônicos mais abundantes ao longo do perfil CF10-01B. Espécies em amarelo representam águas quentes, as espécies em verde representam produtividade, e as espécies em azul representam águas frias.

Tendo como base no índice dado pela razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Gb/Gr, Figura 48), a base do testemunho foi marcado por maior presença da ACAS. A partir daí, a presença da AT foi gradativamente aumentando até cerca de 3.000 anos cal AP. Entretanto, períodos de forte presença da ACAS foram observados na fase de sedimentar II e em entre 4.500 e 4.000 cal anos AP. Após 3.000 anos, a presença da ACAS na plataforma volta a se intensificar.

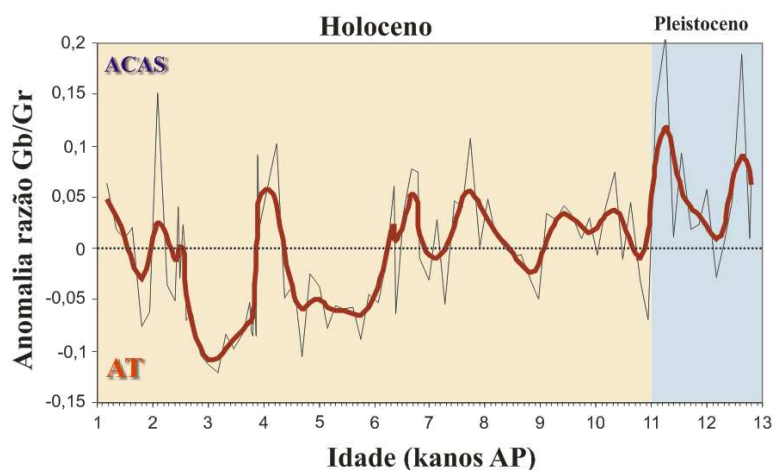


Figura 48 Predominância das massas de água em Cabo Frio ao longo dos últimos 13.000 anos, baseada na razão entre *G. bulloides* e *G. ruber* (Gb/Gr).

2.5. Oceanografia

Com o objetivo de estudar a variabilidade temporal das condições oceanográficas associadas aos fluxos verticais e horizontais de material biológico e sedimentar na coluna d'água, uma linha de fundeio foi instalada na plataforma continental cerca de 40 milhas a sudeste de Cabo Frio, na posição 23°S 36,250' e 041°O 34,571', e a uma profundidade aproximada de 1 42 m. A metodologia empregada no gerenciamento e instalação da linha de fundeio foi adaptada de Whelan et al (2007) e é a mesma empregada pelo Woods hole Oceanographic Institution. A linha de fundeio se estende do fundo até aproximadamente 30 metros abaixo da superfície e é composta por: (1) uma bóia de sub-superfície com um rastreador SMMB (Sub Surface Mooring Monitoring Beacon), acionado em caso de liberação não-programada do fundeio, e que emite um sinal via sistema ARGOS para reatireio do equipamento, (2) cabos guia de 1,4" reforçados e instalados com diferentes distorcedores para cada conjunto de equipamento, (3) duas armadilhas de sedimento tipo Parflux Mark 8-13 (McLane Labs) (de 0,66 m² de área de abertura e uma altura de 165 cm cada uma), dotadas com carrossel de 13 garrafas de 250 mL de capacidade total cada, instaladas a 54 m e 105 m de profundidade respectivamente; (4) dois correntômetros acústicos (ADPs Nortek Modelo Aquadopp 400 Kz) posicionados a 76 m-orientado para cima e 78 m-orientado para baixo, respectivamente, a fim de perfilar toda a coluna d'água; (5) um medidor de temperatura, condutividade e pressão (CTD Plus V2 / AML) a 110m; um conjunto de 21 sensores de temperatura (TibdiT v2 - Onset Comp.), um a cada 5 metros em média, instalados diretamente sobre o cabo guia; (6) e por último, dois liberadores acústicos Benthos em montagem duplex e liberados por uma unidade 866-A/P com capacidade para localização remota do fundeio antes da liberação (Figura 49).

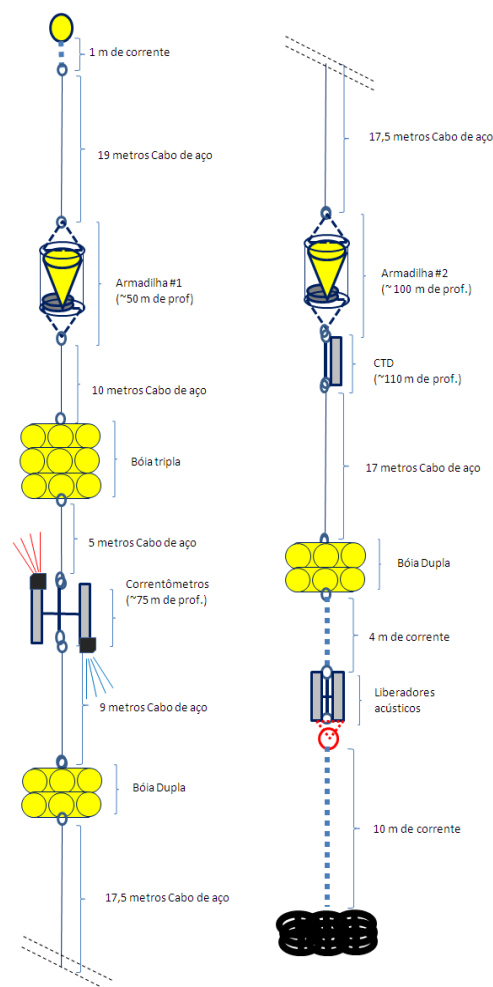


Figura 49 Esquema de montagem sequencial do fundeio com a posição relativa dos equipamentos.

O lançamento e recolhimento do fundeio oceanográfico 01 foi realizado pelo navio “Aviso de Pesquisa Aspirante Moura” (U-44) , do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM, escolhido devido ao porte de seu conjunto guincho/frame principal, com capacidade de 1,5 Ton a meia nau de bombordo. Todo o procedimento de lançamento e içamento dos equipamentos foi realizado pelo frame de popa com a última conexão para lançamento (liberador acústico) posteriormente preso a poita até o frame principal pelo costado do navio.



Figura 50 Aviso de Pesquisa Aspirante Moura, no qual foi executado o lançamento do fundeio
(Fonte: <http://lmcshipsandthesea.blogspot.com>).

A operação de lançamento do Fundeio 01 foi iniciada na manhã do dia 9 de novembro de 2010, com o embarque e distribuição dos materiais e equipamentos, incluindo a transferência da poita do IEAPM para o U-44 (figuras).



Figura 51 Separação e arrumação do material do fundeio para transporte (esquerda) e embarque do material do fundeio (poita de 1,2T - direita) no U-44.



Figura 52 Armadilhas de sedimento alocadas no convés para amarração.

O sistema de navegação pra lançamento do fundeio foi devidamente instalado no passadiço do U-44, sistema este composto de um DGPS Hemisphere R130, configurado para receber a correção diferencial do Farol da Ilha Rasa – Rio de Janeiro, conectado ao software de aquisição multi-plataforma Hypack Max. Paralelamente, a instalação do sistema de navegação, os correntômetros, as armadilhas de sedimento, o CTD e os Tidbits foram devidamente configurados para aquisição de dados. As armadilhas de sedimento foram programadas para coletar cada amostra durante um intervalo de tempo de 72 horas, sequencialmente começando às 00 horas do dia 11 de Novembro de 2010 até o dia 19 de Dezembro de 2010. Os demais equipamentos foram configurados para iniciar a aquisição de dados ao mesmo momento, sendo o intervalo escolhido entre cada medida igual a 30 minutos.

O lançamento foi realizado no dia 10 de novembro de 2010 com condições de tempo com vento forte de Leste e ondas de aproximadamente 1,5 metros de SSE. Particularmente neste fundeio, uma poita secundária com uma bóia de arinque foi instalada como cabo de segurança no caso de uma falha de desacoplamento dos liberadores acústicos. A posição exata de lançamento da poita principal foi determinada como datum WGS-84 23S - 237458.27E/7387235.48N e Lat 23°36'14.99" S/041°34'22.25"W. O programa para conversão UTM-LatLon utilizado foi o OASIS Montaj 7.2.

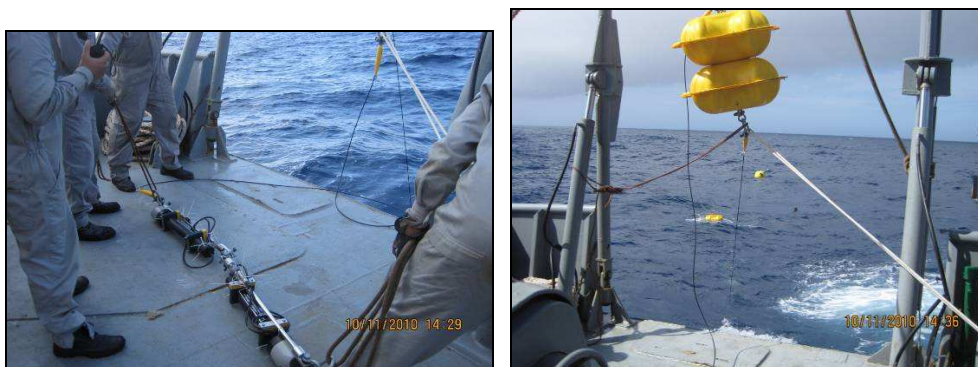


Figura 53 Preparação para lançamento dos ADP's Nortek (esquerda) e foto mostrando a linha sendo lançada, com a bóia sub-superficial e uma intermediária na água e outra intermediária içada para lançamento (direita).

Embora o fechamento das últimas garrafas das armadilhas de sedimento tenha ocorrido no dia 19 de dezembro de 2010, os equipamentos oceanográficos continuaram registrando correntes e parâmetros físicos até o início de fevereiro de 2011. A linha de fundeio foi recuperada no dia 09 de fevereiro de 2011, após 91 dias de operação. Para tratamento e acoplamento dos dados das armadilhas com os dados

físicos, o período de aquisição reconhecido foi entre 11/11/2010 12:00 hs e 02/02/2011 12:00 hs, sendo que os dados das armadilhas de sedimento foram correlacionados com os dados físicos no período entre 11/11/2010 12:00 hs e 16/12/2010 12:00 hs.



Figura 54 Lançamento de uma das armadilhas de sedimento e um CTD e visualização da linha na água para lançamento da poita principal.

O segundo fundeio do programa foi iniciado no dia 14 de março de 2011, com o mesmo procedimento realizado no primeiro fundeio e lançamento da linha a cerca de 200 m a SE da posição do fundeio 01. Diferentemente do primeiro fundeio, as armadilhas de sedimento foram programadas para coletar cada amostra durante um intervalo de tempo de 7 dias (168 horas) de forma a integrar um tempo maior de coleta, sequencialmente começando às 12 horas do dia 15 de março de 2011 até as 12 horas do dia 14 de junho de 2011. Tanto o CTD quanto os Tidbits foram configurados para aquisição de dados em intervalos de 30 minutos e os ADPs, posicionados para cima e para baixo, foram configurados para aquisição de dados em intervalos de 1 hora (3600 s), com ciclos de 5 minutos a cada intervalo de aquisição. O ADP que varre a camada superior da coluna d'água foi configurado ainda para adquirir sinais de onda na superfície (wave burst), em intervalos de duas horas.

Com a recuperação do fundeio, os dados extraídos dos equipamentos foram imediatamente processados para interpretação cruzada com os dados das armadilhas de sedimentos. O método utilizado para cada uma das armadilhas foi similar. Primeiro, com a finalidade de retirar os organismos nadadores ("swimmers"), o conteúdo de cada garrafa de 250 mL foi pré-filtrado em uma malha de nylon de 1000 μ m de abertura (Silverberg, 2006). Em seqüência, as amostras de foram homogeneizadas manualmente e quarteadas obtendo-se assim 4 alíquotas de 62,5 mL. A primeira e segunda alíquotas foram filtradas em filtros Whatman GF/F previamente calcinados a

450°C por 12 horas (Grasshoff, 1976), sendo a primeira alíquota (F#1) usada para determinação do conteúdo de Carbono e Nitrogênio, e seus respectivos isótopos, ^{13}C e ^{15}N , e a segunda alíquota (F#3) para determinação de metais. Os filtros da F#1 foram pesados em balança analítica com precisão de 1e-5g e posteriormente secados em estufa a 40°C com pesagens seqüenciais até atingir peso constante (~7 dias). O material particulado em suspensão (MPS) foi determinado pelo método descrito em Strickland & Parsons (1972) e o fluxo de massa total (FMT) foi calculado pelo método de Silverberg (1986). Parte do material (meio filtro, para cada amostra) foi descarbonatada com HCl à 0,1 % e encapsulada em estanho para análise da composição C, N, ^{13}C e ^{15}N . Esta análise está em curso na Stable Isotope Facility da Universidade da Califórnia - Davis, EUA. Os filtros da segunda alíquota (F#2) também foram descarbonatados com HCl à 0,1 % para análise de Metais seguindo o protocolo USEPA-3051 e posterior leitura por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Esta análise está em curso nas dependências do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

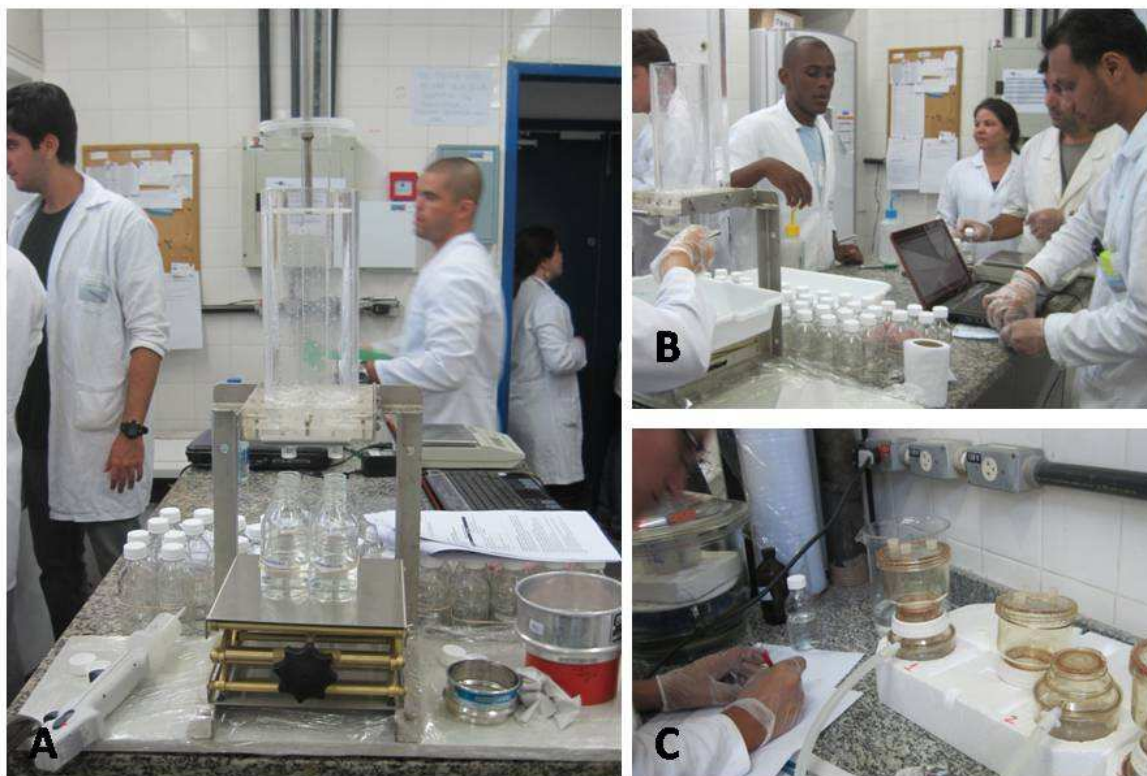


Figura 55(A) quarteamento das amostras de cada garrafa em alíquotas de 65 mL; (B) separação das amostras e (C) filtração das alíquotas.

As alíquotas F#3 foram separadas para determinação de Alquenonas nas respectivas armadilhas de sedimento. Para tanto, as amostras serão processadas

utilizando-se a mesma técnica citada na página 80, para análise destes compostos em sedimento, adaptada para massa que será recuperada em cada fração. Estas análises estão em curso no Laboratório de Geoquímica Orgânica do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

As alíquotas F#4 foram mantidas “in natura” para análise das assembléias planctônicas, incluindo aqui fito e zooplâncton, “fecal pellets”, e ainda “picking” de foraminíferos planctônicos para análise de $d_{18}O$, razão Mg/Ca. As análises quantitativas estão em curso no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, utilizando-se técnicas de microscopia ótica e contagem em microscópio invertido, para determinação de biovolume e conversão do mesmo em seu conteúdo C e N.

2.5.1. Resultados do Fundeio 01

2.5.1.1. Ventos

Dados de vento foram obtidos do programa QuikSCAT da NASA (National Aeronautic and Space Administration). Os dados do tipo L3 (SeaWind) Science Quality, validados pela Remote Sensing Systems Inc., Santa Rosa, CA e distribuídos pelo programa Coast Watch³ da NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) são obtidos através da medição de intensidade do sinal de retroespalhamento do sensor Seawinds. Este sensor é um scaterômetro de micro-ondas com feixe duplo rotacional que tem a capacidade de discriminar o efeito de deformação da superfície do mar causada pelo vento em oceano aberto, com precisão de ± 2 m / s de velocidade e 20° na direção do vento. A grade espacial de cobertura do Seawinds é de 0,25 graus de longitude de 0,25 graus de latitude geográfica com cobertura diária. A combinação da observação pontual em diferentes visadas do satélite são corrigidas para o mascaramento de áreas com intensa precipitação (Método Mudh - Huddleston et al., 2000) e a velocidade do vento é estimada com o algoritmo de recuperação da NASA descritos em Freilich (2000) e Lungu (2001), correspondente ao vento a 10m da superfície do mar.

³ <http://coastwatch.pfeg.noaa.gov>

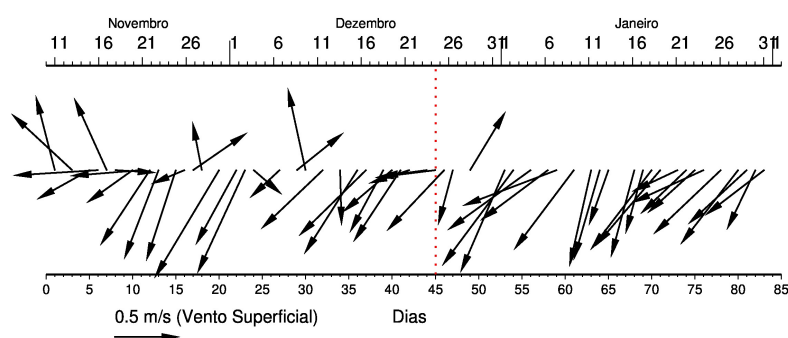


Figura 56 Dados de vento obtidos do Programa QuickScatt, e distribuídos pelo projeto CoastWatch da NOAA. A linha pontilhada em vermelho marca o final das integrações das armadilhas de sedimento.

Embora os dados de vento obtidos pelo scaterômetro sejam medidas reais, a calibração deste algoritmo é baseada em variações globais. Medidas *in situ* do vento real a 10 m estão sendo realizadas na área de estudo para posterior comparação com estes dados e recalibração do modelo para a região de Cabo Frio (Figura 56).

2.5.1.2. Variações de Temperatura

Ao longo da linha do fundeio foram dispostos 21 registradores automáticos de temperatura TidBit v2 (Onset Comp.), com espaçamento médios de 5 m entre cada sensor, ao longo da linha de fundeio. Destes, 6 registradores foram perdidos ou danificados durante a manobra de recuperação, e 3 apresentaram falha na medida, totalizando 12 sensores com medidas contínuas pelos 85 dias de fundeio. As profundidades (em metros) dos sensores válidos no fundeio foram: 33.5, 38.5, 43.5, 48.5, 52.2, 57.9, 62.7, 67.5, 74.4, 110.2, 115.7, 121.1, respectivamente. Os dados foram agrupados em uma grade regular de tempo (30 min) e posição vertical (5 m, entre os níveis 30 m e 120 m) e interpolado pelo método de superfícies com curvatura contínua e tensão ajustável (Smith & Wessel, 1990 – surface: *Generic Mapping Tools*, valor de tensão utilizada 0.35).

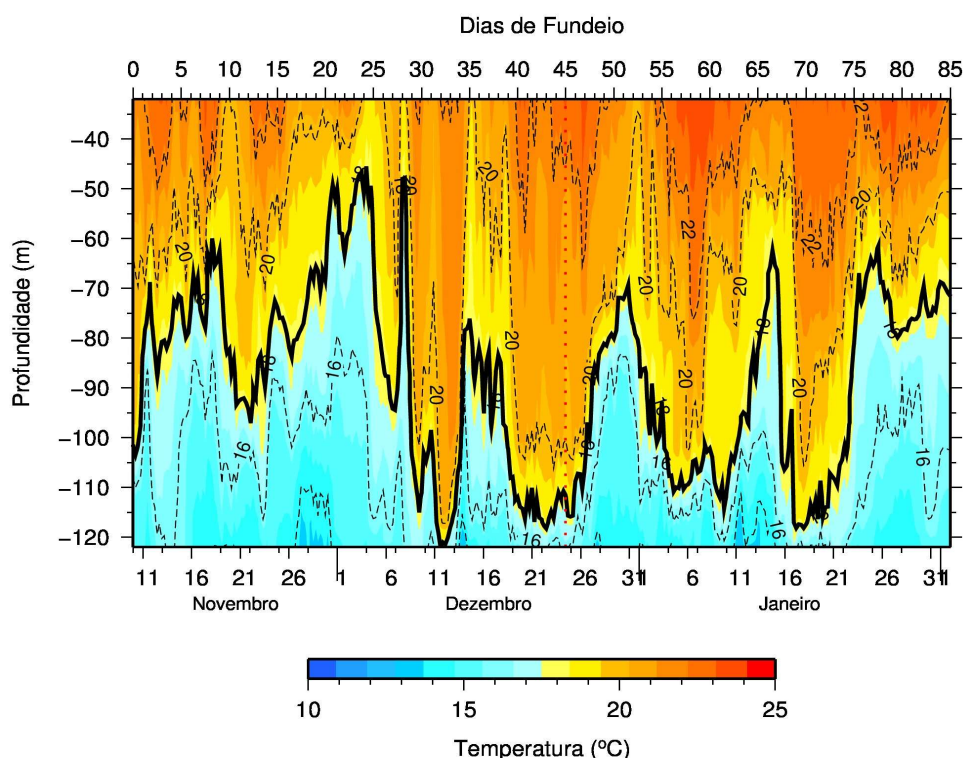


Figura 57 Variações de temperature obtida pelos Tidbits ao longo da coluna d'água.

2.5.1.3. ADP

Os correntômetros acústicos (ADPs) modelo Aquadopp 400 Kz / Nortek AS, posicionados a 76 e 78 m, um orientado para cima e outro para baixo respectivamente, coletaram informações a cada metro da coluna d'água por todo o período do primeiro fundeio, em intervalos regulares de 30 minutos. Os dados foram extraídos diretamente dos aparelhos e pós-processados com o software da Nortek "Surge". Nesta fase de pós-processamento, sinais irregulares e com baixo retorno de sinal acústico foram eliminados, bem como os pulsos dos três transdutores foram corrigidos para inclinação e rolamento dos aparelhos. Além destes sinais, os correntômetros também adquiriram sinais de pressão e temperatura, que podem ser relacionados a variação de maré e a variabilidade térmica da coluna d'água, respectivamente.

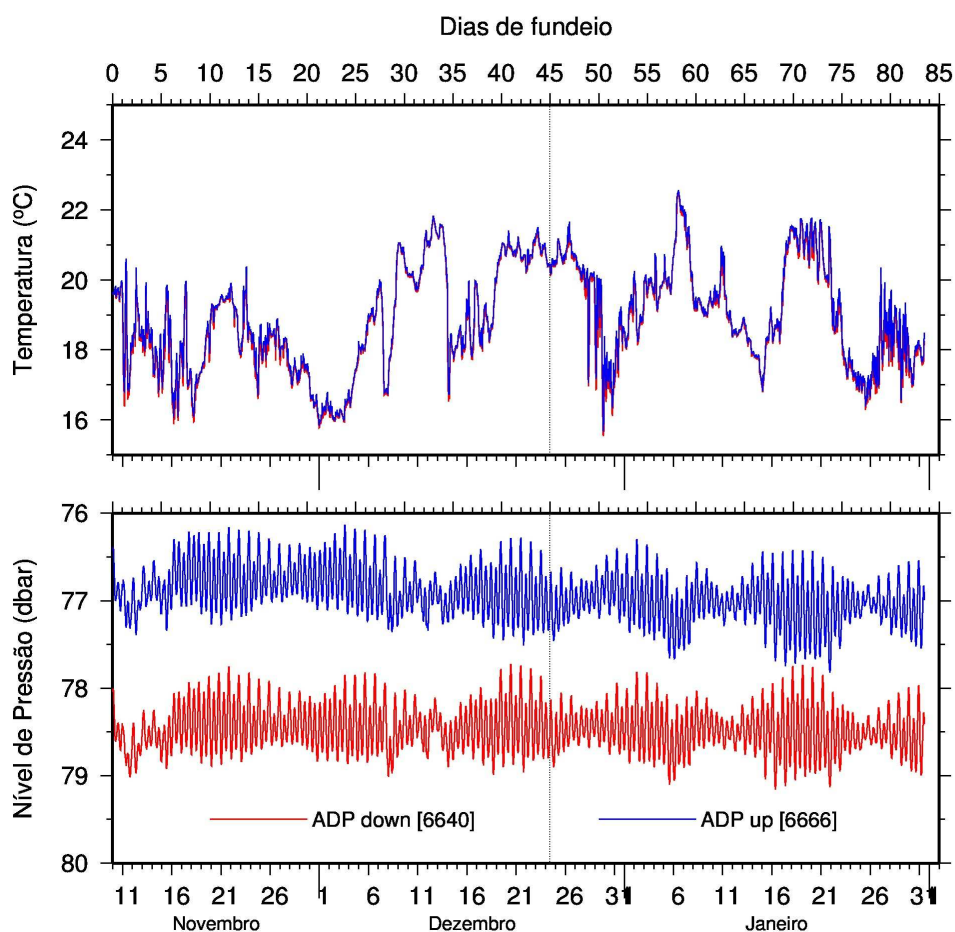


Figura 58 Variações da pressão (embaixo) e da temperatura (em cima) para os dois ADPs instalados. Note o forte sinal de maré recuperado em ambos os aparelhos. A linha pontilhada indica o final da integração das armadilhas de sedimento.

Para cada célula de 1 m a partir dos transdutores, os dados foram seqüenciados temporalmente no intervalo de 30 minutos (configuração básica do equipamento). Os valores das velocidades horizontais u e v foram plotados para profundidades específicas sem nenhum tipo de tratamento ou filtro, como mostra a Figura 59. Um filtro robusto gaussiano com média móvel, baseado em uma janela de dois dias e *bypass* de 2 horas foram aplicados em cada profundidade de saída dos ADPs, através do programa *filter1d* (*Generic Mapping Tools*, Wessel e Smith, 2001) e plotados em intervalos regulares de duas horas (Figura 60).

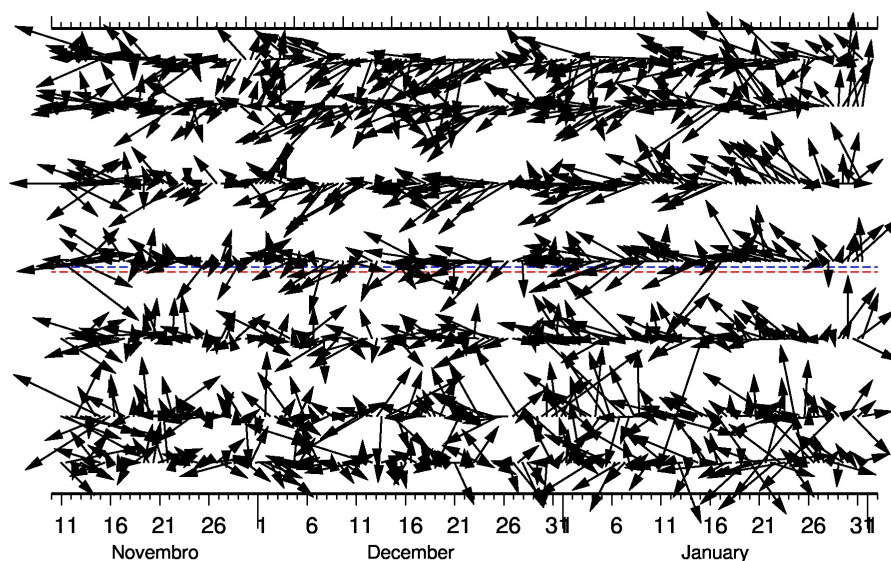


Figura 59 Dados não filtrados dos ADPs, nas profundidades de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 140 m. As linhas tracejadas em vermelho e azul indicam os ADPs com visada para baixo para cima, respectivamente.

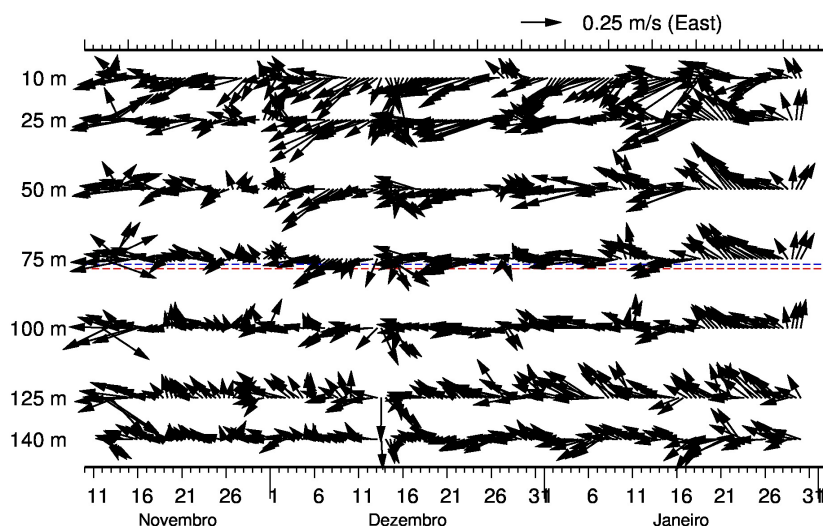


Figura 60 Dados filtrados com o filtro passa baixa gaussiano nos ADPs, nas profundidades de 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 140 m. As linhas tracejadas em vermelho e azul indicam os ADPs com visada para baixo para cima, respectivamente.

Os resultados das medidas de correntes de ambos os correntômetros mostram que o sinal de maré é sobreposto por sinal não local do vento, característica mais visível em superfície (10 m). A coluna d'água responde de maneira direta a forçante atmosférica, mas notadamente as correntes medidas à 140 m apresentam caráter diferenciado do resto da coluna.

2.5.1.4. Fluxo de Partículas

Estudos feitos com armadilhas de sedimento mostram uma clara influência da produção primária da superfície no fluxo de material na coluna d'água. Segundo Silverberg (2006), o fluxo vertical das partículas depende das suas propriedades físicas, da natureza do sistema trófico pelágico e da estrutura da coluna d'água. Neste trabalho, a distribuição da quantidade de MPS coletado e do fluxo de partículas pode ser classificada em dois cenários: um caracterizado por alto fluxo de partículas (período compreendido entre o dia 11 de novembro e finalizando o dia 2 de dezembro) com uma média de $2,935 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na armadilha superior (AS) e $5,440 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na Armadilha do Fundo (AF); e o segundo grupo caracterizado por um baixo aporte de partículas com uma média de $1,723 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na armadilha da superfície (AS) e $1,925 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ na armadilha do fundo (AF) (2 de dezembro até 19 de dezembro) (Figura 61). Os maiores valores de FMT e as maiores quantidades de MPS estiveram presentes na armadilha do fundo, fato este decorrente de uma altura maior da coluna d'água propiciando maior aporte de material.

O período de coleta foi dominado claramente por ventos NE com uma maior intensidade nos primeiros 25 dias de amostragem seguida de alguns pulsos variantes em intensidade no período restante de estudo. Este padrão é repetido nos dados de temperatura sugerindo que o principal mecanismo de geração de ressurgência nesta região é o padrão de ventos (Castelão et al, 2006). A quantidade do fluxo das partículas está diretamente relacionado com a dinâmica e intensidade dos ventos, assim como com a ascensão da ACAS. Em concordância com os dados de temperatura e ventos ao longo do período da amostragem, a ascensão da ACAS desde o primeiro dia de amostragem até dia 25 (equivalente ao dia 11/11/10 até o dia 6/12/11) (Figura 61) pode ser observada pela posição vertical da isoterma de 18°C . Comparativamente, estes também foram os dias com maior FMT tanto na armadilha superior como na do fundo.

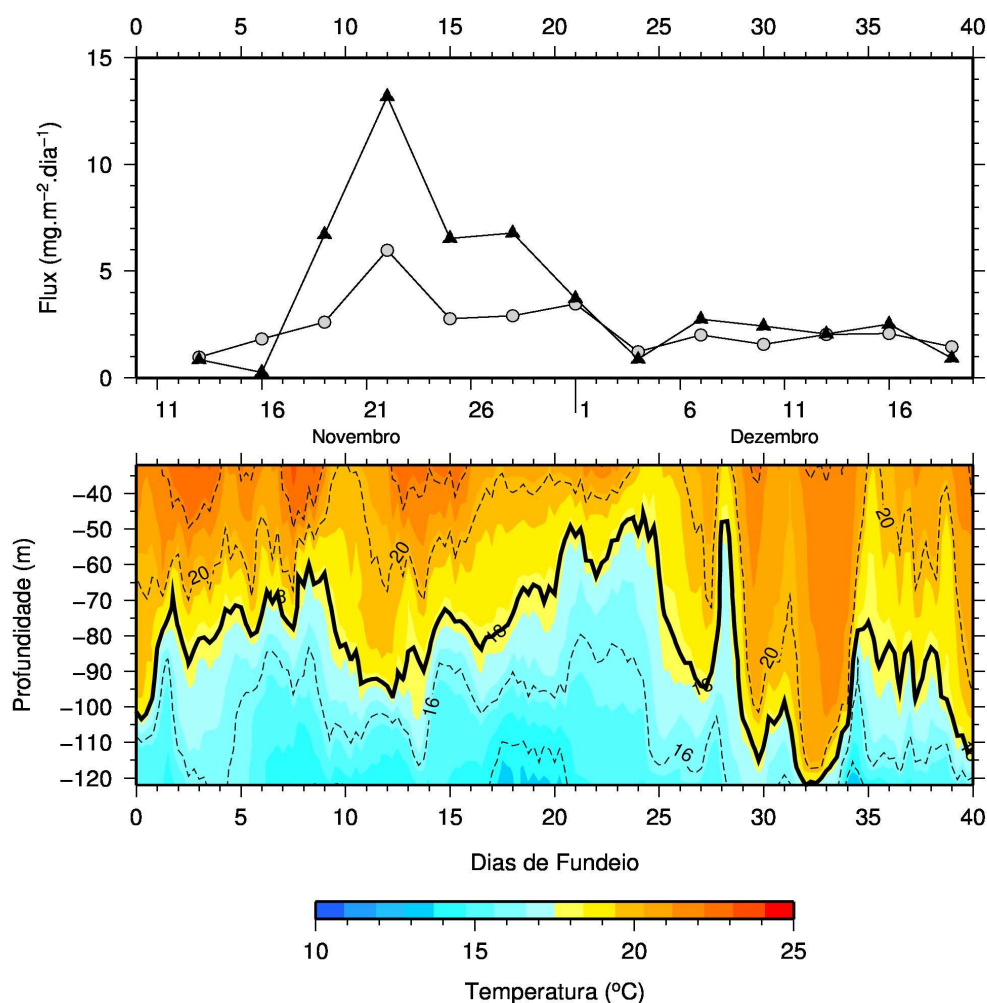


Figura 61 Fluxo de massa total para a armadilha da superfície (AS) e armadilha do fundo (AF) no período de estudo

No intuito de correlacionar o fluxo de partículas nas armadilhas com a corrente residual (i.e. desconsiderando o efeito de maré local), as velocidades obtidas pelos dois ADPs foram integradas nos intervalos de 3 dias correspondentes ao tempo de integração de cada garrafa das armadilhas de sedimento. A posição do fundeio relativo à plataforma continental e a região costeira de Cabo Frio é representada na Figura 62, bem como a direção do plano perpendicular a quebra da plataforma continental (cross shore) e paralela a quebra de plataforma (along shelf). Para este cálculo, o rotacional do campo vetorial simples foi utilizado, com o ângulo do eixo “along shelf” definido como 40° no sentido horário a partir do Norte geográfico.

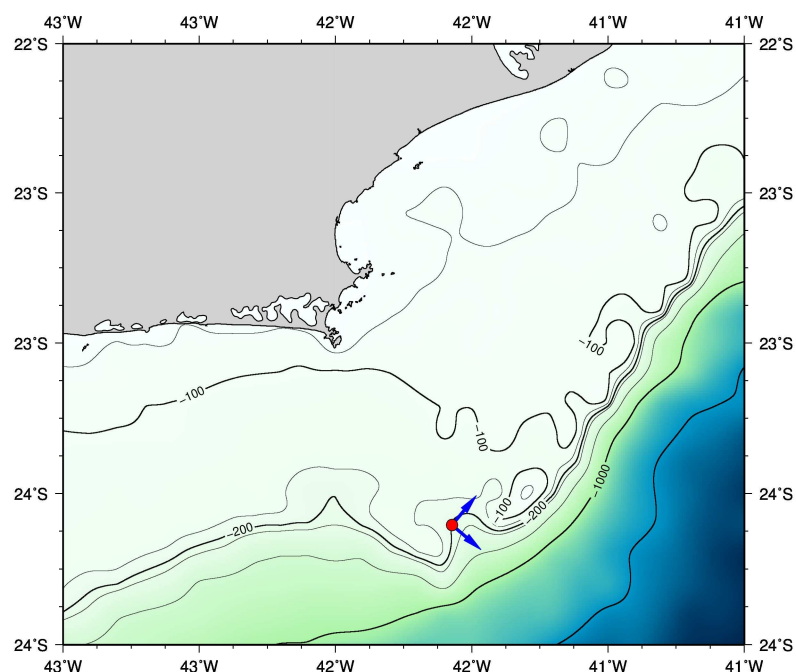


Figura 62 Mapa batimétrico da região de estudo com o ponto de fundeio indicado pelo círculo vermelho. As setas em azul indicam a orientação dos eixos “along shelf” e “cross shelf”. Veja o texto para detalhes.

Os resultados indicam que durante praticamente todo o período de integração, a componente “along shelf” variou entre 0 e 0.25 m/s de residual médio negativo (indicando o sentido NE-SO de residual) com exceção em 3 momentos, correspondentes as garrafas 1, 7-8 e 12, quando o residual positivo indica fluxo SO-NE (Figura 63). Esta é uma característica de “invasão” de um vórtice ciclônico sobre a plataforma, com sua borda oeste se posicionando sobre o ponto de fundeio. De forma correlata, os fluxos residuais da corrente no sentido “cross shelf” variaram entre -0.3 e 0 m/s com exceção nos períodos correspondentes a integração das garrafas 1, 7 e 12, indicando uma entrada preferencial de água na plataforma.

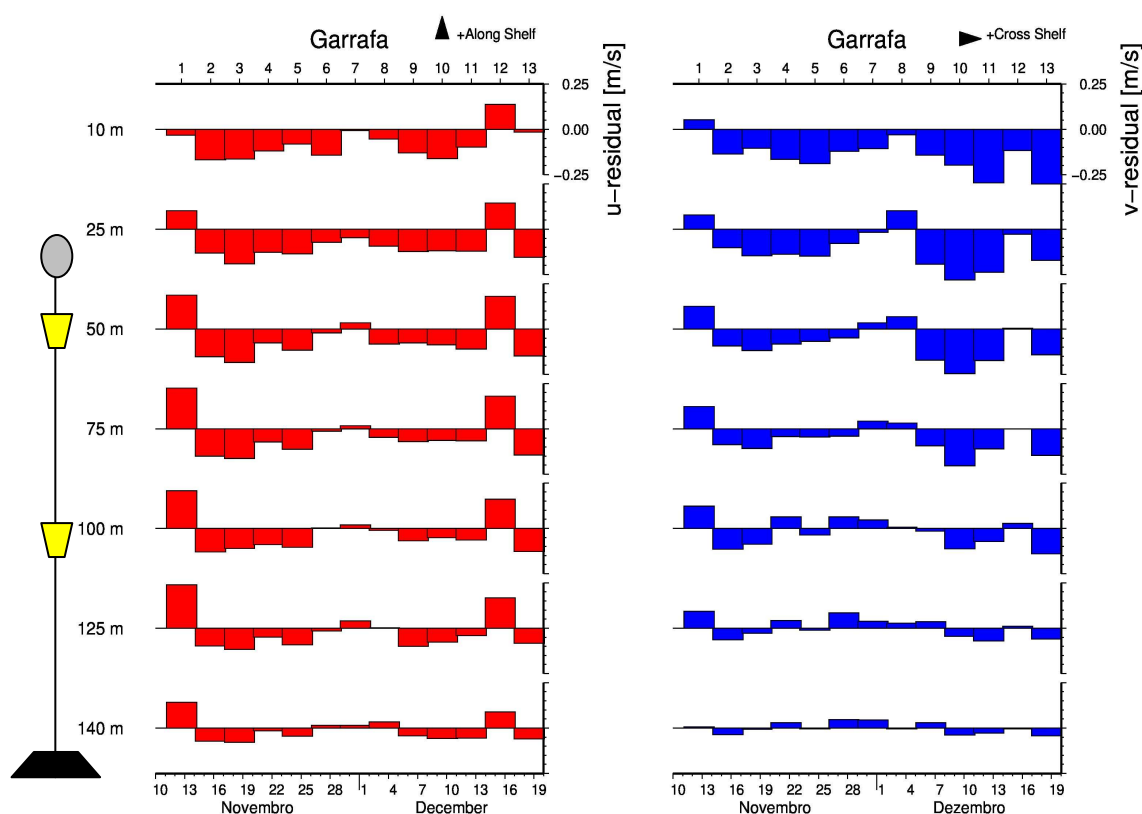


Figura 63 Fluxo residual "Along Shelf" (esquerda) e "Cross Shelf" (direita), obtidos para as profundidades indicadas no gráfico à esquerda. Leia o texto para maiores detalhes.

Embora sejam dados preliminares estes fluxos indicam a interação entre as correntes de maré e a borda da Corrente do Brasil, com intensa atividade de vórtices e meandros, conforme indicado pela Figura 64. Estes dados foram obtidos do programa OSCAR, baseado na estimativa das correntes superficiais através de imagens e dados combinados de sensores altimétricos e ventos.

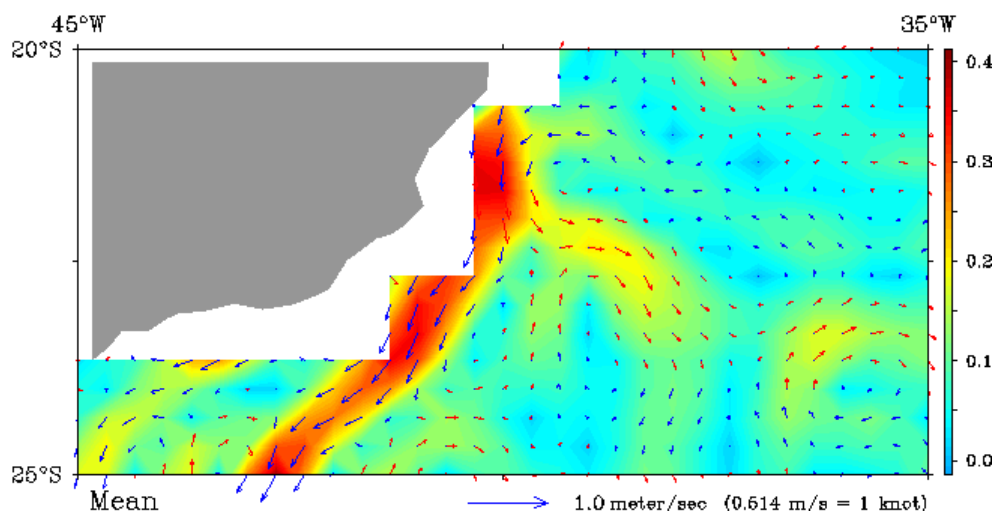


Figura 64 Dados de correntes superficiais integradas por 5 dias (em m/s), centradas em 1 de dezembro de 2010 e correspondentes ao período da garrafa 7. Fonte: [HTTP://www.oscar.noaa.gov](http://www.oscar.noaa.gov).

A dinâmica da plataforma continental na região de Cabo Frio é bastante intensa, com a presença de meandros da Corrente do Brasil, vórtices ciclônicos e anti-ciclônicos e efeitos de borda que atuam sobre a pluma costeira. Um exemplo típico de uma situação bastante dinâmica é da imagem de 17 de junho de 2010, obtida pelo sensor MODIS/AQUA e distribuída pela NASA (National Aeronautics and Space Administration) (Figura 65).

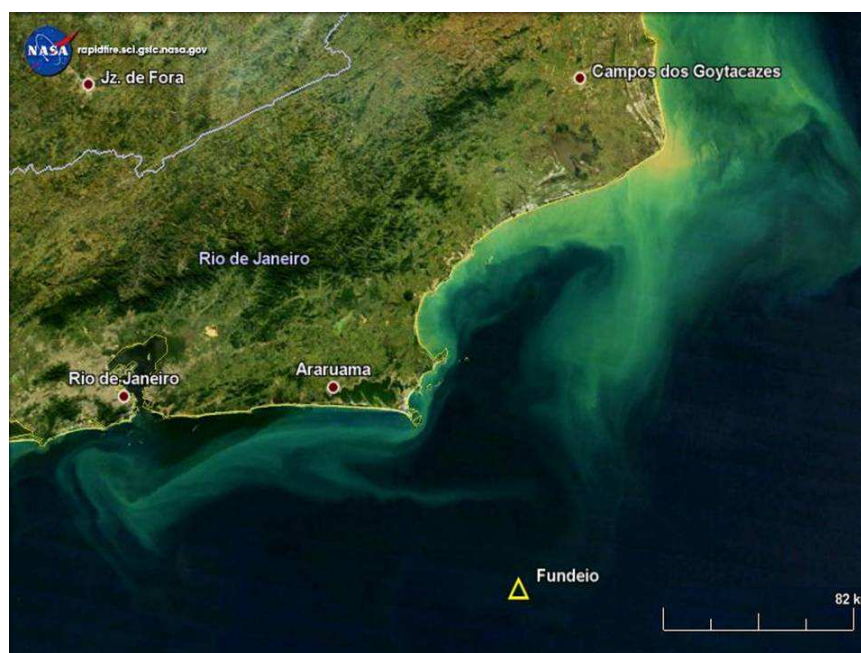


Figura 65 Imagem do sensor MODIS AQUA de 17/06/2010, mostrando a estruturação da pluma costeira associada a feições sobre a plataforma continental, incluindo pequenos vórtices e meandros. Fonte: [HTTP://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov](http://rapidfire.sci.gsfc.nasa.gov).

A análise contínua de imagens de satélite, principalmente do sensor MODIS (AQUA e TERRA) e do sensor SeaWiFS (SeaStar), e seu acoplamento com dados secundários do projeto OSCAR (Altimetria e correntes superficiais) está em curso no Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, e as situações sinóticas, quando possível, serão correlacionadas com os dados de fluxo das armadilhas de sedimento instaladas no fundeio oceanográfico.

3. BIBLIOGRAFIA

- Abbott, S.T. and Carter, R.M., (2007) Sequence Stratigraphy. *Quaternary Stratigraphy*, p. 2856-2869.
- Aller, R. C. (1990) Bioturbation and manganese cycling in hemipelagic sediments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A 331, 51-68.
- Aller, R.C., (1998). Mobile deltaic and continental shelf muds as suboxic, fluidized bed reactors. *Marine Chemistry* 61, 143– 155.
- Angulo, R. J.; Souza, M. C. D.; Reimer, P.; Sasaoca, S. K. (2005). Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon*, v.47, n.1-7, p. 67-73.
- Angulo, R.J.; Lessa, G.C. & Souza, M.C. 2006. A critical review of mid- to late-Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. *Quat. Sci. Rev.* 25: 486-506
- Angulo, R.J.; Lessa, G.C. (1997) The Brazilian sea-level curves: a critical review with emphasis on the curves from the Paranaguá and Cananéia regions. *Marine Geology*, 140, 141-166.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther III, G.W., Mucci, A., (2000). Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (16), 2751–2763.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., (1992). Application of lead-210 to sedimentation studies. In: Ivanovich, M., Harmon, S. (Eds.), Uranium Series Disequilibrium: Application to Earth, *Marine and Environmental Science*. Oxford Science Publications, pp. 731-783.
- Arostegi, J; Baceta, I; Pujalte,V. & Carracedo, M. (2011). Late Cretaceous-Palaeocene mid-latitude climates: inferences from clay mineralogy of continental-coastal sequences (Tresp-Gras area, southern Pyrenees, N Spain). *Clay Minerals*, 46, 105–126
- Avseth, P. A. (2000). Combining rock physics and sedimentology for seismic reservoir characterization of North Sea turbidity systems. *Phd Dissertação*. Departamento de Geofísica, Universidade de Stanford. 181 pp.
- Ayres A , Theilen F. 1999. Relationship between P- and S-wave Velocities and Geological Properties of Near-surface sediments of the Continental Slope of the Barents Sea. *Geophysical Prospecting*, 47: 31–441.
- Barbieri, E.B. (1984). Cabo Frio e Iguaba Grande, dois microclimas distintos a um curto intervalo espacial. In: Restingas: Origem, estrutura, processos, CEUFF,: 3-13.
- Barbosa, C.F. (1997) Reconstituição paleoambiental de fácies lagunares com base em foraminíferos: O nível do mar no Quaternário Superior na área de Cabo Frio, RJ. *Ph.D. Thesis*. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo. 278 pp.
- Berner, R., Raiswell, R. (1983). Burial of organic carbon and pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 855-862.
- Blott, S.; Pye, K. (2001) Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments by sieving or laser granulometer. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237-1248.
- Bogatyrev B.A, Zhukov V. V, Tsekhovsky G.; Yu. L. (2009). Formation Conditions and Regularities of the Distribution of Large and Superlarge Bauxite. *Lithology and Mineral Resources*. 44 (2): 135–151.
- Boudreau, B.P., (1997). Diagenetic models and their implemtation: modelling transport and reactions in aquatic sediments. Springer, Berlin, Heidelberg, NY, 414 pp.
- Camargo O.A, Moniz A.C., Jorge J.A, Valadares J.M.A.S. 1986. Método de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas: Instituto Agrônomo. *Boletim Técnico*, 106. 94p.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. and Botrell, S., (1992). The reactivity of sedimentary iron minerals towards sulphide. *American Journal of. Science*. 292: 659-683.

Castelao, R. M., & Barth, J. a. (2006). Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of wind stress curl. *Geophysical Research Letters*, 33(3), 2-5. doi: 10.1029/2005GL025182.

Castro, B.M.d.; Miranda, L.B.d. (1998). Physical oceanography of the western atlantic continental shelf located between 4°N and 34°S. *The Sea*. A. R. Robinson and K. H. Brink. New York, John Wiley & Sons, Inc. 11: 209-251.

Conan, S. M. H.; Brummer, G. J. A. (2000). Fluxes of planktic foraminifera in response to monsoonal upwelling on the Somalia Basin margin. *Deep-Sea Research II*. V. 47, p. 2207-2227.

Corrêa, I. C. S. (1996). Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Bésil. *Marine Geology* v. 130, p.163-178.

Cutshall, N.H., Larsen, I.L., Olsen, C.R., (1982). Direct Analysis of ²¹⁰Pb in Sediment Samples: Self-Absorption Corrections. *Nuclear Instruments and Methods*, V.206, 309-312.

Davis, A., Haynes, R., Bennell, B. and Huws, D. (2002) Surficial seabed sediment properties derived from seismic profiler responses. *Marine Geology*, 182, 209-223.

Demaison, G.J. (1991) Anoxia versus productivity: what control the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? Discussion. *Bulletin American Association of Petroleum Geology*. 75, 499.

Dias, F.F., Castro, A.W., Seoane, S.J.C. and Camargo, R.L.H (2009). Indicadores de mudanças climáticas e de variações do nível do mar na costa do Rio de Janeiro: aquecimento ou resfriamento. *Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia*, 1, 21-32.

Dias, G. T. M., 2000. Carta de sedimentos marinhos superficiais da Bacia de Campos, Universidade Federal Fluminense, Depto de Geologia.

Dias, G., Palma, J.J.C., et al. (1982) Matéria orgânica no quaternário da margem continental entre Rio de Janeiro e Guarapari. Projeto "Ressurgência", LAGEMAR IG / UFRJ – PETROBRAS, *Relatório final*. Rio de Janeiro, Brasil, 32p.

Farmer, E. C., P. B. deMenocal, and T. M. Marchitto. (2005). Holocene and deglacial ocean temperature variability in the Benguela upwelling region: Implications for low-latitude atmospheric circulation, *Paleoceanography*, v. 20, PA2018.

Ferdelman, T.G., Lee, C., Pantoja, S., Harder, J., Bebout, B.M., Fossing, H. (1997). Sulphate reduction and methanogenesis in a *Thioploca*-dominated sediment off the coast off Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61, 3065-3079.

Fossing, H., Gallardo, V.A., Jorgensen, B.B., Hüttel, M., Nielsen, L.P., Schulz, H., Canfield, D.E., et.al. (1995). Concentration and transport of nitrate by the mat-forming sulphur bacterium *Thioploca*. *Nature*, 374, 713-715.

Francis C.W., Chester, G. Haskin, L. A. (1970). The determination of Pb-210 mean residence time in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 4, 586-589.

Freilich, M. (2000). Ventos do mar: Documento Base Algoritmo Teórica. SeaWinds: Algorithm Theoretical Basis Document. NASA ATBD-SWS-01. NASA ATBD-SWS-01.

Froelich, P., Klinkhammer, G., Bender, M., Luedtke, N., Heath, G., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1075–1091.

Froelich, P.N. et al. (1979). Early Oxidation of Organic Matter in Pelagic Sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic Diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1075-1090.

Gangi, A. F. (1991) The effect of pore fluids and pressures on the seismic velocities in cracked and/or porous rocks. *SEG Research Workshop on Lithology, Tech. Abstracts*, 35-38.

Goldberg E., and Koide, M. (1963) Sedimentation rates in the Indian Ocean: in Earth Science and Meteorites, ed. GEISS, J., and GOLDBERO, E., Elsevier, Amsterdam, 91-102.

Grasshoff, K. (1976). Methods of seawater analysis. *Verlag Chemie*, Weinheim and New York. xv, 317 p.

Gregory, R. T., Taylor, H. P. (1981). An Oxygen Isotope Profile in a Section of Cretaceous Oceanic Crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for $\delta^{18}\text{O}$ Buffering of the Oceans by Deep (>5 km) Seawater-Hydrothermal Circulation at Mid-Ocean Ridges. *Journal of Geophysical Research* 86, 2737-2755.

Gueguen, Y., and Palciauskas, V. (1994) Introduction to the physics of rocks: Princeton Univ. Press.

Hamilton, E.L. (1972) Compressional-wave attenuation in marine sediments. *Geophysical* 37, 620-646.

Hamilton, E.L., Bachman, R.T. (1982) Sound velocity and related properties in marine sediments. *J. Acoust. Soc. Am.* 72, 1891-1904.

Hayes, J.M. (1993). Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds. Principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111-125.

Henrichs, S. M., and Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: rate and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiol. J.*, 5:191-237.

Huddleston JN, e Stiles BW. Huddleston, JN and BW Stiles. (2000). Multidimensional Histograma (Mudh) Rain Descrição Bandeira, Versão 2.1. Multidimensional Histogram (MUDH) Rain Flag Product Description, Version 2.1. Jet Propulsion Laboratory, em Pasadena, CA. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.

Huettel, M., Ziebis, W., Forster, S., and Luther, G. W., III, (1998). Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:613-631.

Jørgensen, B.B. and Nelson, D.C., (2004). Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology. In: Amen, J.P., Edwards, K.J., Lyons, T.W. (eds) Sulfur Biogeochemistry – Past and Present. *Geological Society of America Special Paper*, 379,63-81.

Kjerfve, B., Knopper, B.A., Moreira, P. Turcq, B. (1990). Hydrological regimes in Lagoa de Guarapina, a shallow Brazilian coastal lagoon. *Acta Limnol. Bras.*, 3:931-949.

Koide, M., K. W. Bruland and E. D. Goldberg (1973). Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 37: 1171-1187.

Kowsmann, R. O. (1979). Sedimentação Quaternária da Margem Continental Brasileira e das Áreas Oceânicas Adjacentes. Rio de Janeiro: Petrobrás - DNPM - CPRM - CNPq,

Krishnaswami, S., and Seidemann, D. E. (1988). Comparative study of ^{222}Rn , ^{40}Ar , ^{39}Ar and ^{37}Ar leakage from rocks and minerals: Implications for the role of nanopores in gas transport through natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 655-658.

Kunze, G.W. (1965). Pre-treatment for mineralogical analysis. *American Society of Agronomy. Inc.* Publisher, Madison, Wisconsin, 568-567.

Lapp, B., and Balzer, W. 1993. Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*,57(19): 4639-4652.

Lessa, D. V. O. (2009). Variabilidade de ressurgência na região de Cabo Frio durante os últimos 1000 anos com base na associação de foraminíferos planctônicos. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 134 pp.

Lesueur, P., Jouanneau J. M, Boust D., Tastet , J.P., Weber, O. (2001)., Sedimentation rates and fluxes in the continental shelf mud fields in the Bay of Biscay (France), *Continental Shelf Research*, V.21, 13-14, pp. 1383-1401.

Leventhal, J.S. (1983). An interpretation of carbon and sulphur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 47, 133-138.

Little, M. G.; Schneider, R. R.; Kroon, D.; Price, B.; Biskert, T.; Wefer, G. (1997). Rapid palaeoceanographic changes in the Benguela Upwelling System for the last 160,000 years as indicated by abundances of planktonic foraminifera. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.130, n.1-4, p.135-161.

Lungu, Ted, ed. Lungu, Ted, ed. (2001). Manual de instruções Ciência QuikSCAT Dados do Produto, Versão 2.2, Documento D-18053 JPL, Jet Propulsion Laboratory, em Pasadena, CA. QuikSCAT Science Data Product User's Manual, Version 2.2, JPL Document D-18053, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA.

Luther III, G.W., Sundby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J., Silverberg, N. (1997). Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (19), 4043–4052.

Macedo, H. C., Figueiredo Jr., A. G. e Machado, J. C. (2009) Propriedades acústicas (velocidade de propagação e coeficiente de atenuação) de sedimentos marinhos coletados nas proximidades da ilha de Cabo Frio, RJ *Revista Brasileira de Geofísica* 27(2), 195-204

Machado, E.C., Knoppers, B.A. (1988). Sediment oxygen consumption in an organic rich subtropical lagoon, Brazil. *The Science of the Total Environment*, 75:341-349.

Mahiques, M.M., Bicego, M.C., Silveira, I.C.A. Souza, S.H.M., Lourenço, R.A., Fukumoto, M.M. (2005). Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Annais Academia Brasileira de Ciência*. 77, 535-548.

Martin L.; Suguio K. (1989). Excursion route along the Brazilian coast between Santos (State of São Paulo) and Campos (North of State of Rio de Janeiro). In: International Symposium on global changes in South America during the quaternary. São Paulo. *Proceedings of International Symposium on global changes in South America during the quaternary*. São Paulo: INQUA. 1989. 2: 68-121.

Mayer, L., Benninger, M., Bocka, D., DeMaster, Q., Roberts, C., Martens, D. (2002) Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings. *Deep-Sea Research II* 49, 4587–4597.

Memery L., M. Arhan, et al. (2000) The water masses along the western boundary of the south and equatorial Atlantic. *Progress in Oceanography*, 47: 69-98.

Mesquita, A.R. & J. Harari (2000). On the sea level network and circulation in the southeastern Brazilian coast. In *IOC Workshop Report*, 171, Annex III- p. 34.

Meyers, P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 144, 289-302.

Meyers, P.A., Silliman, J., Shaw, T.J. (1996). Effect of turbiditic sedimentation on organic matter accumulation, sulfate reduction and methane generation on the Iberian Abyssal plain. *Organic Geochemistry*, 25, 69-78.

Miranda, L. B. d. (1985). "Forma da correlação T-S de massas d'água das regiões costeiras e oceânica entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP), Brasil." *Boletim do Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo* 33(2): 105-119.

Moore, D.M. and R.C. Reynolds, 1989. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 1st Edn., Oxford University Press, Oxford New York, pp: 327-327.

Moore, W.S., (1984). Radium isotope measurements using Germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods . Physics Research*, V.223, pp. 407-411.

Morata, M.A. (2008). Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13,000 anos cal AP. *Dissertação PhD*. Departamento de Geoquímica Ambiental, UFF. pp. 275.

Muehe, D. ; Valentini, E. (1998). O Litoral do Estado do Rio de Janeiro - Uma Caracterização Físico-Ambiental. Rio de Janeiro: Fundação de Estudos do Mar, 1998. v. 1. 93 p.

Muehe, D., E. Valentini (1998) O Litoral do Rio de Janeiro: uma caracterização físico-ambiental. FEMAR. Rio de Janeiro. 123p.

Müller, P.J., Suess, E. (1979). Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans – organic carbon preservation. *Deep Sea Research*, 27A, 1347-1362.

Nagai, R.H., Souza, S.H.M., Burone, L., Mahiques, M.M. (2009). Paleoproductivity changes during the Holocene in the inner shelf of Cabo Frio, southeastern Brazilian continental margin: Benthic foraminifera and sedimentological proxies. *Quaternary International*. 206, 62-71.

Neves, M. H. C. B. (1988). Étude des cyanophycées marines de la région de Cabo Frio (Rio de Janeiro, Brésil). Taxonomie et essay d'interprétation écologique. Paris, Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (PARIS VI): 154p.

Nimer, E. Clima. In: Geografia do Brasil: Região Nordeste. Rio de Janeiro: IBGE, vol. 2, 1977, p. 47-84.

Olson, D.B., Podesta, G.P., Evans, R.H.; Brown, O.B. (1988) Temporal variations in the separation of Brazil and Malvinas currents. *Deep-Sea Research*, 35 (12): 1971-1990.

Patchineelam, S. R. and J. M. Smoak; Sediment Accumulation Rates Along the Inner Eastern Brazilian Continental Shelf, *Geo-Marine Letters* 19, 196-201, 1999

Pedersen, T.F., Calvert, S.E. (1990). Anoxia versus productivity: what control the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks? Replay. *Bulletin American Association of Petroleum Geology*. 75, 500-501.

Peterson, R.G. & L. Stramma (1990) Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 26: 1-73.

Podesta, G.P., O.B. Brown, et al. (1991) The Annual Cycle of Satellite-derived Sea Surface Temperature in the Southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Climate*, 4(4): 457-467.

Poulton, S. W., Krom, M. D., and Raiswell, R., 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr)oxide minerals towards dissolved sulfide. *Goechim. Cosmochim. Acta*, 68:3703-3715.

Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A., Eversmeyer, B. (1994). Terrestrial organic carbon contribution to sediments on the Washington margin *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3048-3055.

Prahl, F.G., Muehlhausen, L.A., et al. (1988) Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2303-2310.

Raiswell, R., Canfield, D. E., and Berner, R. A., (1994). A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.*, 111:101-110.

Ravichandran et al., 1995. M. Ravichandran, M. Baskaran, P.H. Santschi and T.S. Bianchi, History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, TX. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995), pp. 1495–1503.

Richardson, M.D., and K.B. Briggs. "Relationship Among Sediment Physical and Acoustic Properties in Siliciclastic and Carbonate Sediments." Proceedings of the Seventh European Conference on Underwater Acoustics, ECUA 2004. Delft, The Netherlands, 5-8 July 2004.

Richardson, M.D., Lavoie, D.L., Briggs, K.B. (1997). Geoacoustical and physical properties of carbonate sediments of the lower Florida Key. *Geofisic Marine Letter*, 17, 316-324.

Saavedra, L., L. M. A. Dornelles, et al. (1999). Caracterização oceanográfica da plataforma continental interna adjacente ao Cabo Frio - RJ. No inverno de 1995. Ecologia dos ambientes costeiros do Estado do Rio de Janeiro. S. H. G. Silva and H. P. Lavrado. Rio de Janeiro, Brasil, PPGE-UFRJ. VII: 245-271.

Saavedra, L.; Muehe, D. (1993). *Innershelf morphology and sediment distribution in front of Cape-Frio - Cape Buzios embayment*. JOPS-I Workshop. (Brazilian German Victor Hensen Programme Joint Oceanographic Projects, Niterói, RJ. p. 29.

Sachs, J. P. and R. F. Anderson (2003). "Fidelity of alkenone paleotemperatures in southern Cape Basin sediment drifts." *Paleocenography* 18(4): 1082.

Saito R.T.; Figueira R.C.L.; Tessler M.G.; Cunha I.L.L. 2001. 210Pb and 137Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape estuary and in the southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry*. 249 p.

Sanders, C.J., Santos, I.R., Silva-Filho, E.V., Patchineelam, S.R., (2006), Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil), *Marine Pollution Bulletin*, V. 52, 9, pp 1085-1089.

Schulz, H. D., and Zabel, M. *Marine Geochemistry*. New York: Springer, 2000.

Silverberg, N., Aguirre, F., Aguiñiga, S. N, (2006). Flujo vertical de materia particulada en la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante 2002. *Ciencias Marinas*. 32:73-82.

Silverberg, N., Bahena, F. (1986). .Flujos verticales de carbono orgánico e inorgánico particulado en Cuenca Alfonso , Bahía de La Paz , y comparación con otros ambientes en el norte de México.:411-426.

Smith, W.H.F.; P. Wessel, (1990), Gridding with continuous curvature splines in tension, *Geophysics* , 55, 293-305.

Sørensen, J. and Jørgensen, B. B., (1987). Early diagenesis in sediment from Danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Gechim. Cosmochim. Acta* 51: 1583-1590.

Souto, D. D.; Lessa, D. V. O.; Albuquerque, A. L. S.; Sifeddine, A.; Turcq, B. J.; Barbosa, C. F. (2011). Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 Year record of upwelling productivity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v.299, n. 1-2, p. 49-55.

Stoll RD. 1980. Theoretical aspects of sound transmission in sediments. *J. Acoust. Soc. Am.*, 68(5): 1341-1350.

Stramma, L. & Peterson R.G. (1990) The South Atlantic Current. *Journal of Physical Oceanography*, 20: 846-859.

Strickland, J.D.H.; Parsons, T.R., (1972). A practical handbook of seawater analysis (2nd ed.). *Fisheries Research Board of Canada*, Bull. 167. Ottawa. 310pp.

Suess, E., Müller, P.J., (1980). Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans II. – Elemental fractionation. *Biogeochimie de la matiere organique a l'interface eau-sédiment marin*, CNRS *Colloques Internationaux* No. 293, pp. 17-26.

Sundby, B., 2006. Transient state diagenesis in continental margin muds. *Marine Chemistry* 102, 2-12.

Sweeney, R.E., Liu, K.K., Kaplan, I.R. (1978). Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determining the sources of sedimentary nitrogen. In: Robinson, B.W. (eds) *Satble isotopes in earth sciences*. Dept. Scientific and Industrial Research. Wellington, pp 9-26.

Turekian, K. K. 1977. The fate of metals in the oceans. *Gcochim. Cosmochim. Acta* 41: 1139- 1144.

Ufkes, E.; Jansen, J. H. F.; Brumner, G. J. A. (1998). Living planktonic foraminifera in the eastern South Atlantic during spring: indicators of water masses, upwelling and the Congo (Zaire) River plume. *Marine Micropaleontology* . v. 33. P. 27-53..

Ullman, W.J., Aller, R.C., (1985). The geochemistry of iodine in nearshore carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 967–978.

Valentin, J.-L. (1984). "Analyse des paramètres hydrobiologiques dans la remontée de Cabo Frio (Brésil)." *Marine Biology* 82: 259-276.

Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals. In: Velde, B.(Ed.). *Origin and mineralogy of clays*: New York, Springer-Verlag. 334p.

Vicalvi, M. A. (1999). Zoneamento bioestratigráfico e paleoclimático do Quaternário Superior do talude da Bacia de Campos e Platô de São Paulo Adjacente, com base em foraminíferos planctônicos. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 184p.

Whelan, S.; Lord, J.; Grados, C.; Yu, L.; Morales, L.; Galbraith, N.; Szoeki, S.P.; O'Leary, M.; Weller, R.; Bouchard, P.; Farrar, T.; and Bradley, F. – Stratus Ocean Reference Station (20°S, 85°W) Mooring Recovery and Deployment Cruise, Stratus 8. Woods Hole Oceanographic Institution, *Technical Report*, December 2007. 110 pp.

Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M. J. L., and Sinninghe Damsté, J. S., (2004). Temperature-dependant variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX 86 paleothermometry. *Paleoceanography* 19, PA4028.

ANEXO I

REVISÃO CRÍTICA DAS ATIVIDADES PLANEJADAS VS. EXECUTADAS DURANTE O PERÍODO

Conforme o plano de trabalho aprovado para o 1° e 2° semestre de execução, as seguintes atividades (com comentários de execução) foram listadas:

Etapas 2: EXECUÇÃO 2o ANO – 1o SEMESTRE

Atividade 24: *Contato com pesquisadores do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM-Marinha do Brasil) e a Associação de Pescadores da Região dos Lagos, visando à cooperação técnica-científica e apoio logístico para o acompanhamento dos experimentos em mar.*

Comentário relativo à execução: Durante toda execução do projeto, tanto a coordenação, quanto diversos pesquisadores do projeto vêm mantido constante contato com pesquisadores do Instituto Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM/Marinha do Brasil. Estes contatos se refletem em parcerias científicas firmadas entre os grupos de trabalho, dentre as quais possibilitou o uso da embarcação U44 para as atividades relativas à instalação e recuperação do fundeio na região. **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Atividade 25: *Levantamento bibliográfico, síntese e análise crítica de dados.*

Comentário relativo à execução: Um levantamento bibliográfico com busca de todos os trabalhos publicados na região de Cabo Frio foi realizado. Neste sentido, este projeto investiu na criação de uma biblioteca com todos os artigos publicados sobre a região desde 1974. Esta revisão bibliográfica resultou na coleta de 665 publicações, relatórios científicos e teses de mestrado/doutorado. Este material de consulta tem sido largamente explorado tanto por alunos, quanto por pesquisadores colaboradores do projeto. **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Além da biblioteca Ressurgência Cabo Frio, mencionada anteriormente, a coordenação do projeto incentivou a publicação de teses de mestrado e doutorados realizadas na região, como forma de consolidar o conhecimento adquirido. Como resultado, houve a preparação de um artigo científico referente ao registro da variabilidade da ressurgência em Cabo Frio durante os últimos 13.000 anos, fruto da dissertação de doutorado da aluna Michelle Morata de Andrade, finalizadas em 2008 (ANEXO I).

Atividade 26: *Manobras periódicas de instalação/recuperação do fundeio, como também a manutenção dos equipamentos eletrônicos (armadilhas de sedimentação, sensores) e componentes mecânicos da linha do fundeio.*

Comentário relativo à execução: As manobras de instalação/recuperação do fundeio iniciou com o Fundeio I instalado 10/11/10 e recuperado 09/02/11. Foi formada uma equipe de mar e terra para a manutenção dos equipamentos eletrônicos e componentes mecânicos da linha realizados a bordo do navio atracado no porto. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO.**

Atividade 27: *Datação das amostras de testemunhos curtos (box-core) e elaboração de modelo geocronológico.*

Comentário relativo à execução: As datações dos testemunhos curtos e a elaboração dos modelos geocronológicas foram realizadas conforme item 0 do presente relatório. **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Atividade 28: *Implementação das análises da especiação do enxofre (S total, S orgânico, DOP, AVS, CRS, $\delta^{34}\text{S}$, H_2S).*

Comentário relativo à execução: o S total, S orgânico e $\delta^{34}\text{S}$ encontram-se em fase de realização. Os equipamentos importados necessários para as análises de AVS, CRS e H_2S estão sendo instalados. As análises necessárias para o cálculo do DOP já foram realizadas, e o DOP está sendo calculado. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO.**

Atividade 29: *Determinação da assembléia de foraminíferos planctônicos, geoquímica elementar (Mg/Ca, Sr/Ca) e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) nos carbonatos biogênicos das espécies *G. bulloides* e *G. ruber* em amostras de box-core e fundeio.*

Comentário relativo à execução: a assembléia de foraminíferos planctônicos nos box-core já foi determinada e em amostras do fundeio são determinadas a medida que os mesmos ocorrem. As análises de geoquímica elementar (Mg/Ca, Sr/Ca) e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) serão realizadas como parte de um doutorado sanduíche no LOCEAN-IRD na França que terá início em setembro de 2011. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO.**

Atividade 30: *Análise de geoquímica isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) da água do mar.*

Comentário relativo à execução: As amostras estão sendo preparadas à medida que os fundeios são retirados da água. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO.**

Atividade 31: *Análise de metais e granulometria em amostras de box-core e fundeio.*

Comentário relativo à execução: Análise de metais e granulometria em amostras de *box-core* já foram realizadas e do fundeio estão sendo realizadas à medida que os fundeios são retirados da água. **ATIVIDADE CUMPRIDA/ EM ANDAMENTO.**

Atividade 32: *Análise de geoquímica orgânica elementar (COT, NT), isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) e alquenonas na matéria orgânica dos sedimentos da interface água-sedimento (“box-cores”).*

Comentário relativo à execução: Análise de geoquímica orgânica elementar (COT, NT) estão em fase analítica. As amostras para análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) já foram enviadas para determinação. As análises de alquenonas na matéria orgânica dos sedimentos da interface água-sedimento (“box-cores”) foram realizadas e otimizadas em cooperação com o Laboratório LOCEAN-IRD, França. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO /CUMPRIDA**

Atividade 33: *Reunião semestral para avaliação dos resultados frente às metas propostas, visando estimar o rendimento do grupo de pesquisa, visando ajustes e re-planejamento de atividades.*

Comentário relativo à execução: Reuniões internas (Grupo UFF) e reuniões de discussão entre grupos do Projeto Ressurgência (Grupo I – COPPE) e (Grupo III – UFRJ) tem sido constantes ao longo deste ano de execução do projeto. **ATIVIDADE CUMPRIDA**

Etapa 2: EXECUÇÃO 2o ANO – 2o SEMESTRE

Atividade 34: *Contato com pesquisadores do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM-Marinha do Brasil) e a Associação de Pescadores da Região dos Lagos, visando à cooperação técnica-científica e apoio logístico para o acompanhamento dos experimentos em mar.*

Comentário relativo à execução: Durante toda execução do projeto, tanto a coordenação, quanto diversos pesquisadores do projeto vêm mantido constante contato com pesquisadores do Instituto Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM/Marinha do Brasil. Estes contatos se refletem em parcerias científicas firmadas entre os grupos de trabalho, dentre as quais possibilitou o uso da embarcação U44 para as atividades relativas à instalação e recuperação do fundeio na região. **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Atividade 35: *Levantamento bibliográfico, síntese e análise crítica de dados.*

Comentário relativo à execução: **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Atividade 36: *Manobras periódicas de instalação/recuperação do fundeio, como também a manutenção de equipamentos eletrônicos (armadilhas de sedimentação, sensores) e componentes mecânicos da linha do fundeio.*

Comentário relativo à execução: As manobras de instalação/recuperação do Fundeio II instalado 15/03/11 e recuperado 15/06/11. Foi formada uma equipe de mar e terra para a manutenção dos equipamentos eletrônicos e componentes mecânicos da linha realizados a bordo do navio atracado no porto. **ATIVIDADE EM ANDAMENTO.**

Atividade 37: *Abertura e descrição dos testemunhos longos (“Kullenberg”).*

Comentário relativo à execução: **ATIVIDADE CUMPRIDA.**

Atividade 38: *Datação de amostras dos testemunhos longos e elaboração de modelo geocronológico.*

Comentário relativo à execução: Foram realizadas 82 determinações de ^{14}C e o modelo geocronológico está sendo apresentado no 0
ATIVIDADE CUMPRIDA.

Atividade 39: *Análise da especiação do enxofre (S total, S orgânico, DOP, AVS, CRS, $\delta^{34}\text{S}$, H_2S) (box-core).*

Comentário relativo à execução: o S total, S orgânico e $\delta^{34}\text{S}$ encontram-se em fase de realização. Os equipamentos importados necessários para as análises de AVS, CRS e H_2S estão sendo instalados. As análises necessárias para o cálculo do DOP já foram realizadas, e o DOP está sendo calculado.

ATIVIDADE EM ANDAMENTO.

Atividade 40: *Determinação da assembléia de foraminíferos planctônicos, geoquímica elementar (Mg/Ca, Sr/Ca) e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) nos carbonatos biogênicos das espécies *G. bulloides* e *G. ruber* em amostras de “Kullenberg” e fundeio.*

Comentário relativo à execução: a assembléia de foraminíferos planctônicos nos *box-corers* já foi determinada e em amostras do fundeio são determinadas a medida que os mesmos ocorrem. As análises de geoquímica elementar (Mg/Ca, Sr/Ca) e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$) serão realizadas como parte de um doutorado sanduíche no LOCEAN-IRD na França que terá início em setembro de 2011.

ATIVIDADE EM ANDAMENTO.

Atividade 41: *Análise de geoquímica isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ e δD) da água do mar.*

Comentário relativo à execução: As amostras estão sendo preparadas à medida que os fundeios são retirados da água.

ATIVIDADE EM ANDAMENTO.

Atividade 42: *Análise de metais e granulometria em amostras de testemunhos longos (“Kullenberg”) e fundeio.*

Comentário relativo à execução: Análise de metais e granulometria em amostras de “Kullenberg” já foram realizadas e do fundeio estão sendo realizadas à medida que os fundeios são retirados da água.

ATIVIDADE CUMPRIDA/ EM ANDAMENTO.

Atividade 43: *Análise de geoquímica orgânica elementar (COT, NT), isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) e alquenonas na matéria orgânica dos sedimentos de testemunhos longos (“Kullenberg”).*

Comentário relativo à execução: Análise de geoquímica orgânica elementar (COT, NT) foram realizadas e são apresentadas neste relatório. As análise isotópica ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) dos testemunhos CF10-04 e CF10-09 são apresentados neste relatório e dos testemunhos CF10-01 e CF10-15 foram enviadas para determinação. As análises de alquenonas na matéria orgânica dos sedimentos estão sendo realizadas.

ATIVIDADE CUMPRIDA/ EM ANDAMENTO

Atividade 44: *Reunião semestral para avaliação dos resultados frente às metas propostas, visando estimar o rendimento do grupo de pesquisa, visando ajustes e re-planejamento de atividades*

Comentário relativo à execução: **Comentário relativo à execução:** Reuniões internas (Grupo UFF) e reuniões de discussão entre grupos do Projeto Ressurgência (Grupo I – COPPE) e (Grupo III – UFRJ) tem sido constantes ao longo deste ano de execução do projeto.

ATIVIDADE CUMPRIDA

Atividade 45: *Elaboração de relatório parcial integrado.*

Comentário relativo à execução:

ATIVIDADE CUMPRIDA.

ANEXO II

PRODUÇÃO CIENTÍFICA VINCULADA AO PROJETO NO PERÍODO

Artigos completos em periódicos



Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 year record of upwelling productivity

Debora Dezidério Souto^{a,b}, Douglas Villela de Oliveira Lessa^{a,b}, Ana Luiza Spadano Albuquerque^{a,b,*}, Abdelfettah Sifeddine^{a,b}, Bruno Jean Turcq^{b,c}, Cátia Fernandes Barbosa^{a,b}

^a Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-014 Niterói, RJ, Brazil

^b UMR « Paléoclimatologie tropicale: Tracéurs et variabilités » PALEOTRACES « Institut de Recherche pour le Développement – France, Université Fédérale Fluminense – Brazil, Universidad de Antioquia – Chile

^c Institut de Recherche pour le Développement, France (IRD, LOCEAN, UMR 7159 CNRS-IRD-Univ P. & M. curie-MNHN), 32, Avenue Henri Varagnat, 93141 Bondy cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 July 2010

Received in revised form 18 October 2010

Accepted 20 October 2010

Available online 27 October 2010

Keywords:

Planaritic foraminifera

Organic geochemistry

Paleoproductivity

Last millennium

Southwestern Atlantic

Brazil

ABSTRACT

A sediment core from the Cabo Frio coastal shelf (−23.19 S, −41.8 W; 117 m depth), was analyzed for TOC, C/N ratio, organic petrography and planktonic foraminiferal content to evaluate variations in local productivity caused by changes in upwelling intensity and its relation to regional and global climatic variations during the last millennium. The Cabo Frio core recorded the last 1200 years of sedimentation, with rates varying from 0.11 to 0.32 mm yr^{−1}. Foraminiferal and organic geochemical analyses indicate the occurrence of three distinct periods of productivity. From 850 AD until 1070 AD, foraminifera fluxes consisting primarily of *Turborotalita quinqueloba* indicate stronger South Atlantic Central Water (SACW) transport onto the shelf, which induced high biological productivity that was also recorded by high TOC and marine palynomorphs content and a low C/N atomic ratio. This period coincided with a northward displacement of the atmospheric Intertropical Convergence Zone (ITCZ) and South Atlantic High (SAH) systems driven by positive temperature anomalies in the North Atlantic Ocean during the Medieval Climate Anomaly (MCA). From 1070 until 1500 AD, low TOC flux and planktonic foraminifera fluxes and high C/N atomic ratios suggest a reduction in marine productivity, probably driven by reduced transport of SACW associated with the southward displacement of the SAH and weakening of northeasterly winds. The period between 1500 and 1830 AD, which corresponds to the Little Ice Age, is marked by increased fluxes of planktonic foraminifera, principally of *Globigerina bulloides* and *Globigerinita glutinata*. These species mark an increase in productivity linked to SACW upwelling, supported by the enhancement of northeasterly winds and southward displacement of the ITCZ and SAH.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The Earth has experienced periods of climate variability over the last millennium, two of which have been heavily investigated. The Medieval Climate Anomaly (MCA), documented primarily in the Northern hemisphere, marks a period of positive temperature anomalies recorded between 900 and 1150 AD. It was characterized by temperatures reaching values between 1° and 2 °C above 20th century averages (Bradley et al., 2003; Mann and Jones, 2003). Additional evidence of changes in climate, such as less rigorous winters in Europe and droughts in North America, was also recorded during this period (Bradley et al., 2003). Later, the Little Ice Age (LIA), which occurred between 1400 and 1800 AD in association with a

negative temperature anomaly, was also marked by reduced insolation and high volcanic activity (Grove, 2004; Wanner et al., 2008). The LIA has been well documented in Europe and in North America, where reconstruction of paleotemperatures indicate a colder and drier climate (Bradley and Jones, 1993; von Storch et al., 2004), leading to reduction in solar activity (Maunder Minimum ~1645–1715 AD) (Bard et al., 2000; Shindell et al., 2001), expansion of glaciers in Europe (Wanner et al., 2000; Grove, 2004) and increased volcanic activity (Bradley and Jones, 1992). A strong latitudinal gradient was established during the LIA, with a cooled Northern hemisphere and heated tropics (Mann et al., 2009), which led to a strengthening of the trade winds and a southward shift of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) (van de Plassche, 2000; Goni et al., 2009; Gutiérrez et al., 2009).

Climatic variability during the MCA and LIA was small in amplitude, consisting of regional phenomena connected to the middle to high latitudes of the Northern hemisphere (Mann et al., 1998, 1999, 2009). However, the lack of data from this period has hindered global

* Corresponding author. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Quilero São João Batista s/n, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil, CEP 24020-014. Tel.: +55 21 26292197; fax: +55 21 26292234.

E-mail address: analuiza@geoq.uff.br (A.L.S. Albuquerque).

50

D.D. Sousa et al. / *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 299 (2011) 48–55

extensions of these climatic phenomena (Mann and Jones, 2003; Mann et al., 2003; Jones and Mann, 2004). Records of the MCA and LIA periods are still rare in South America, particularly on the Atlantic coast, in spite of the importance of this region as a connection between the North and South Atlantic, and between the Atlantic and Pacific oceans. Some paleoclimate studies that have investigated the Southern hemisphere have shown glacier advance in Patagonia (Aranda et al., 2007), variations in the precipitation regime of the high Bolivian plain (Rabatel et al., 2005) and changes in sedimentary patterns in the coastal regions of Peru (Sifeddine et al., 2008; Gutiérrez et al., 2009) and Venezuela (Haug et al., 2001; Peterson and Haug, 2006), all of which may be related to the LIA and/or MCA climatic variability.

In this study, we examined foraminifera and organic markers in sediment cores to determine changes in ocean productivity over the last 1200 years. A box-core sediment sample collected from the continental shelf was analyzed (Fig. 1) for multiple proxy data, including: grain size, total organic carbon (TOC), carbon to nitrogen atomic ratio (C/N), organic palynomorphs and planktonic foraminifera. Data were then compared to paleoclimate and paleoceanographic records that have documented global climate extremes during the MCA and LIA, which were collected from the Peru upwelling region (Gutiérrez et al., 2009), the Cariaco basin (Haug et al., 2001), the Andes glaciers area (Rabatel et al., 2008) and sea surface temperatures (SST) in the Sargasso Sea (van de Plassche et al., 1998) (Fig. 1).

2. Oceanographic settings

The Cabo Frio upwelling zone, off the southeastern coast of Brazil, is situated between two different physiographic features: a narrow continental shelf and a steep slope and predominant carbonate sedimentation to the north; and a large and deep continental shelf with a gentle slope and terrigenous sedimentation to the south (Alves and Ponzi, 1984; Mahiques et al., 2005). In this region, the southward offshore circulation is dominated by the meandering flow of the Brazil Current (BC) at 200 m (Campos et al., 2000), transporting the Tropical Water (TW, $T > 22^\circ\text{C}$, $S < 35$) in the surface layers, and South Atlantic Central Water (SACW, $T < 20^\circ\text{C}$, $S > 36$) at the level of the pycnocline (Miranda, 1985; Castro et al., 1987; Silveira et al., 2000). Near Cabo Frio the BC develops cyclonic meanders as a consequence of the change in coastline orientation (Campos et al., 2000). This meandering is located mainly on the continental slope, between 100 and

200 km from coast and 200 m depth (Silveira et al., 2000). South Atlantic Central Water is formed in the Brazil-Malvinas confluence (BMC) zone and flows within the southern subtropical gyre toward the Brazilian shelf. A portion of the SACW flows within the sub-superficial gyre between the confluence zone and the eastern Brazilian margin, reaching the Cabo Frio shelf (Stramma and England, 1999).

The predominance of northeastern trade winds, mainly during austral summer-spring, favors the Ekman transport and the upwelling of SACW onto the Cabo Frio shelf (Valentin, 1984; Rodrigues and Lorenzetti, 2001). Seasonal changes in the wind pattern, with an enhancement in the frequency of SW winds caused by the passage of cold-fronts during winter, reduce upwelling of SACW and induce oligotrophic conditions on the shelf (Valentin et al., 1987; Campos et al., 2000). Campos et al. (2000) showed the occurrence of upwelling associated with the BC meandering in the Brazilian Southeastern coast between Cabo Frio (23°S) and Cabo de Santa Marta (28°S). During the summer, with favorable NE wind, the upwelling seems to be a combination of wind-driven and shelf break induced by the BC meandering capable of bringing the SACW from the slope area to near the coast (Campos et al., 2000). During the winter, the SACW can still be found in the outer shelf due to the meander induced shelf break upwelling, however much less of it reaches the surface layers (Campos et al., 2000).

According to Sumida et al. (2005) and Yoshinaga et al. (2010) the major influence of Cabo Frio coastal upwelling over the planktonic and benthic communities was observed near the 100 m isobath (~60–80 km from the coast) during summer-winter coastal upwelling events. Yoshinaga et al. (2010) recorded high chlorophyll-a concentration in the water column around 60 km from the coast at 70 m isobath during February and related this with a SACW upwelling event.

Seasonal migrations of the South Atlantic High (SAH) associated with the ITCZ displacement may also affect the Cabo Frio upwelling. During the austral winter, the subtropical high pressure area is more strongly developed and situated farther to the northwest. This situation intensifies SE-trades and shifts heat towards the equator. Simultaneously, NE trade winds become weaker, given the inverse relationship with the SE-trades (Johns et al., 1998). Therefore, the Atlantic annual SST anomalies may alter the mean positioning of both the ITCZ and SAH systems (Peterson and Haug, 2006), and also influence the Cabo Frio upwelling.

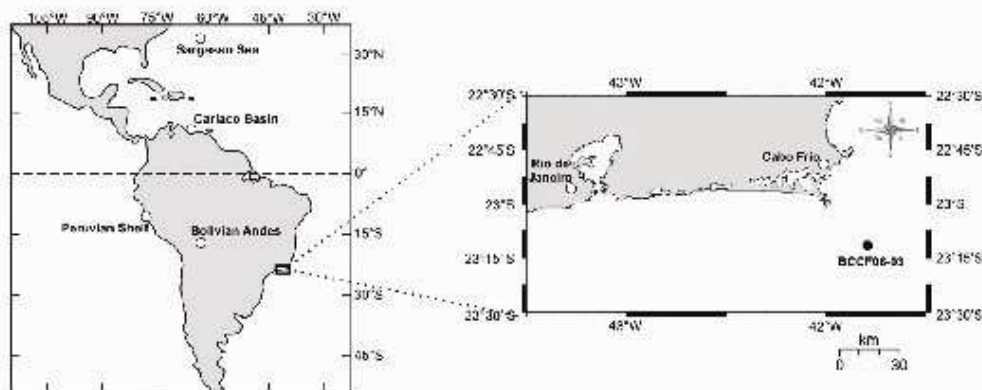


Fig. 1. Map of South America displaying the Cabo Frio upwelling paleorecord (black circle) and the other paleorecord studies discussed in the text (white circles).

Table 1

AMS radiocarbon ages of the organic matter of selected samples. Calibrated ages were calculated using a SW Atlantic reservoir effect ($\Delta R = 8 \pm 17$) according to Angulo et al. (2005).

Core	Sample (cm)	Material	Code	Age 14C (AD)	Calibrated age in calendar years (2 σ)		
					Minimum	cal year AD	Maximum
BCCF06-03	6–7	Organic matter	SacA9478	1311 \pm 30	1720	1701	1630
	9–10	Organic matter	SacA9479	1136 \pm 30	1543	1516	1494
	14–15	Organic matter	SacA9480	601 \pm 30	1104	1071	1038
	21–22	Organic matter	SacA9481	421 \pm 30	929	851	825

3. Materials and methods

A 22 cm box-core (BCCF06-03) was collected in 2006 from the Cabo Frio shelf (23°11'24"S, 41°47'59.9"W) at 117 m and about 28 km offshore (Fig. 1). The core was sampled at centimeter intervals by extrusion. The age model of the core was based on four organic matter AMS radiocarbon ages. Calibrated ages were calculated using the Calib 5.0.2 software (Stuiver et al., 1998), with the standard marine correction of 400 years and a regional reservoir effect of $\Delta R = 8 \pm 17$ years (Angulo et al., 2005). Calibrated ages between 20 cm intervals were interpolated using linear regression and sedimentation rates were calculated for each cm along the core.

Total organic carbon and nitrogen were measured with a LECO CHN elemental analyzer, after removal of inorganic carbon with 1 N HCl. The organic petrography study was performed on kerogen fractions isolated from the carbonate and silicate phases of the sediment via the classical HCl and HF acid treatments (Durand and Nicaise, 1980). Identification and relative quantification of organic matter fractions were performed using 400x magnification transmitted light microscopy, following the Amsterdam Palynological Organic Matter Classification (Traverse, 1994). The ratio between percent abundance of marine and terrestrial palynomorphs was then calculated and expressed as Mar/Ter ratio.

Planktonic foraminifera analyses were performed on 10 cm³ sediment samples, which were washed through a set of sieves of 500 μ m, 125 μ m and 63 μ m mesh. Sediment samples were dried at temperatures below 50 °C. The >125 μ m size fraction was separated using a gravity quarter until a minimum of 300 foraminifera individuals were picked. Tests were identified using stereomicroscopy according to previous studies (Parker, 1962; Bé, 1977; Kennett and Srinivasam, 1983).

4. Results

4.1. Age model and sedimentation rates

The BCCF06-03 core has continuously recorded the period between 850 AD up to the present (Table 1 and Fig. 2). Samples ages were linearly interpolated assuming variable sedimentation over the last 1200 yrs.

There were three major regions of varying sedimentation rates observed along the core: 0.32 mm yr⁻¹ from the 22 to 15 cm (850–1070 AD), followed by decreased values of 0.11 mm yr⁻¹ between 15 and 10 cm (1070–1500 AD) and 0.23 mm yr⁻¹ from 10 cm to the top (1500 AD until present).

4.2. Bulk density and organic and inorganic parameters

Bulk sediment density varied between 0.80 and 1.05 g cm⁻³ throughout the core. From 850 to 1240 AD, bulk density was higher, with average values of 1 g cm⁻³, and decreased from 1330 AD to the present. The sediment profile was muddy with a predominance of silt (59–75%).

Fluxes of TOC were higher (~ 0.6 mg cm⁻² yr⁻¹) at the bottom core layer, from 850 to 1070 AD, and were reduced (~ 0.1 mg cm⁻² yr⁻¹) between 1070 and 1500 AD. After 1500 AD, TOC fluxes increased,

reaching 0.4 mg cm⁻² yr⁻¹ (Fig. 3). There was a narrow range of atomic C/N values along the core, varying between 6.8 and 8.6. From the core bottom, C/N decreased until the minimum value of the profile in 1070 AD. From 1070 to 1500 AD, C/N increased until 8.5 and then showed a decreasing trend until the core top, reaching values of 8.0. Amorphous organic matter, which is formed by agglomerations without defined form, predominated along the core, with an average value of 78%. Mar/Ter values ranged from 24 to 575, with peaks values in 880 AD (132), 1000 AD (186), 1590 AD (98) and at the top (575). Lower Mar/Ter values were observed between 1250 AD and 1430 AD; a gradual increase in the ratio occurred from 1500 AD to 1920 AD (Fig. 3).

4.3. Planktonic foraminifera data

Twenty-six species of planktonic foraminifera were identified, nine of which could be used as indicators of upwelling intensity. In agreement with Bé (1977), *Globigerina bulloides*, *Globigerinita glutinata* and *Turbovalvula quinqueloba* are associated with low temperature and high productivity environments and represent the SACW assemblage, while *Globigerinoides ruber*, *Globoturborotalita rubescens*, *Globigerinoides sacculifer* and *Globigerinoides conglobatus* are linked to high temperature and low productivity water masses, representing the TW typical assemblage. *Neoglobobulimina dutertrei* and *Globigerina falconensis* are also present in the TW assemblage but their abundances are more controlled by productivity changes.

The total planktonic foraminiferal flux (Fig. 3) was high (13 to 23 ind cm⁻² yr⁻¹) between 950 AD and 1040 AD, while low values, of less than 2 ind cm⁻² yr⁻¹, were observed between 1070 AD and 1500 AD. From 1500 AD to the present, the total flux of foraminifera remained between 2 and 3 ind cm⁻² yr⁻¹ (Fig. 3). From 850 to 1070 AD, *G. bulloides*, *T. quinqueloba*, *G. ruber* and *G. sacculifer* were dominant and an increase in the abundances of *N. dutertrei* and *G. falconensis* was recorded from ca. 1040–1070 AD (Fig. 4). Species

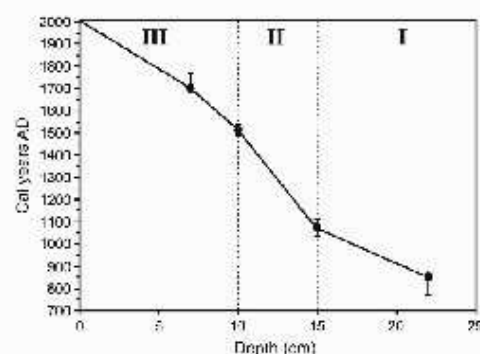


Fig. 2. Age-depth model for the Cabo Frio core based on C-14 AMS radiocarbon dating.

S2

B.D. Souza et al. / Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 299 (2011) 48–55

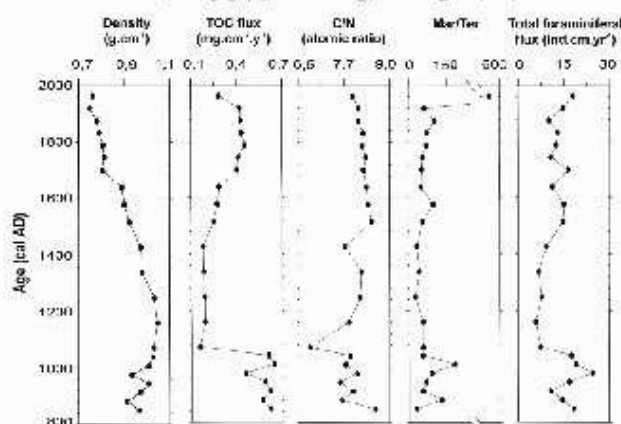


Fig. 3. Along-core variation in density, TOC flux, C/N atomic ratio, planktonic foraminifera ratio (Mar/Ter) and total foraminiferal flux.

associated with warm and oligotrophic conditions increased in abundance between 1070 AD and 1500 AD, except for *G. ruber*, which remained constant (Fig. 4). Gradual increases in *G. bulloides* and *G. glutinata* abundances were observed after 1500 AD, as well as reductions of *T. quinqueloba* and species associated with warm and oligotrophic waters (Fig. 4).

5. Discussion

5.1. Multiproxy evidence of productivity and water masses on the Cabo Frio continental shelf

TOC, atomic C/N ratio, petrography and the assemblage of planktonic foraminifera were used as indicators of changes in water mass distribution and marine productivity.

The low total foraminiferal flux before 950 AD, associated with high abundances of *G. ruber* and *G. sacculifer*, suggest a short record of TW predominance on the Cabo Frio shelf. From 950 AD until 1070 AD,

the increase in foraminiferal flux coupled with high *G. bulloides* and *T. quinqueloba* abundances indicate the presence of the SACW on the shelf (Bé, 1977). This situation may have fertilized the euphotic zone with nutrients, leading to high marine productivity and the high observed fluxes of TOC and Mar/Ter values.

The reduced TOC and planktonic foraminiferal fluxes between 1070 AD and 1500 AD reflect a low productivity period. The increase in the relative abundance of species from warm and oligotrophic waters, such as *G. conglobatus*, *G. sacculifer* and *G. rubescens*, suggest predominance of TW on the Cabo Frio shelf and weakened SACW upwelling, which would have reduced nutrient availability in the region and is consistent with reduced productivity and decreased sedimentation rates. The enhanced C/N ratio and the low Mar/Ter values throughout this period are also consistent with a decrease of phytoplanktonic production. After 1500 AD, the increased TOC flux, planktonic foraminiferal flux and Mar/Ter values indicate an intensification of marine productivity. The simultaneous increase in abundances of *G. bulloides* and *G. glutinata* mark the predominance

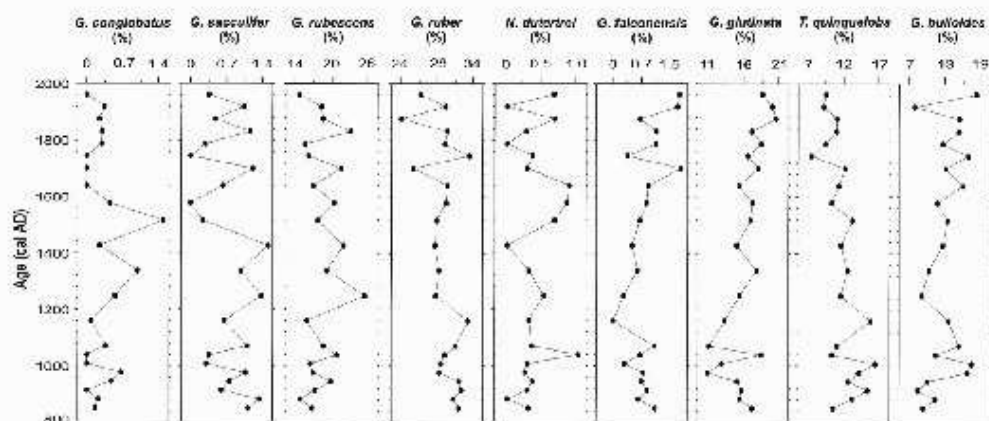


Fig. 4. Along-core distribution of relative abundances of planktonic foraminifera.

of low SSTs and high productivity conditions on the Cabo Frio shelf, consistent with enhanced upwelling intensity. The lower abundances of *G. conglobatus*, *G. socculifer* and *G. rubescens* also indicate the prolonged presence of SACW on the shelf during this period, while increases in *N. dutertrei* and *G. falconensis* abundances are related to high productivity.

The occurrence of *T. quinqueloba*, *G. bulloides* and *G. glutinata* reflect the presence of cold waters from the SACW (Peeters et al., 2002; Kucera, 2007; Naidu, 2007), otherwise the abundance of *G. glutinata* would have varied differently from that of *T. quinqueloba* similar to that observed lower in the core (Fig. 4). Therefore, these two species seem to indicate different mechanisms that control Cabo Frio upwelling. According to Bé (1977), Hilbrecht (1996), Boltovskoy et al. (1996) and Niebler et al. (1999), *T. quinqueloba* is a very common Malvinas Current species related to low temperature conditions and water stratification. Ding et al. (2006) and Schumaker and Schielke (2002) correlated *G. glutinata* with high productivity conditions, such as upwelling areas and on the edges of meanders and eddies. Thus, the occurrence of *T. quinqueloba* in Cabo Frio may be associated to lower temperatures due to coastal upwelling, while *G. glutinata* indicates both SACW upwelling and meandering influence on the local productivity.

Similarly to *T. quinqueloba*, *G. ruber* peaked in abundance between 850 and 940 AD and did not follow the variations of the typical TW assemblage. According to Hilbrecht (1996), *G. ruber* inhabits warm and oligotrophic waters but it is able to survive in temperatures down to 13 °C, which is equivalent to the SST on the Cabo Frio shelf when the SACW occupies the entire water column (Valentin, 1984; Gaeta et al., 1994; Franchito et al., 1998). The reduction of the mean SST in Cabo Frio may have favored *G. ruber* over other warm water species, which exhibited high abundances even when typical cold water species became more abundant.

5.2. Cabo Frio upwelling and climatic variability during the last 1200 years

The ratio between relative abundances of *G. bulloides* and *G. ruber* (Gb/Gr) has been used as an indicator of water temperature in upwelling areas, with low values representing warm temperature

(weak upwelling) and high values representing cold temperature (intense upwelling) (Bé and Tolderlund, 1971; Kucera, 2007).

High productivity on the continental shelf of Cabo Frio between 940 AD and 1070 AD coincided with low temperature waters (Fig. 5A), and could be associated with regional factors, such as the formation of SACW in the Brazil–Malvinas Confluence (BMC) and its transport within the subtropical gyre to the Brazilian coast. This period is coincident with the MCA (900–1150 AD) (Bradley et al., 2003), when positive SST anomalies were recorded in the North Atlantic (van de Plasche, 2000) (Fig. 5C). The variation in the North Atlantic SST contributes to the displacement of the tropical and subtropical atmospheric systems of the Southern Hemisphere, such as the ITCZ and the SAH, which follow positive SST (Wainer and Venegas, 2002). In fact, the northern position of the ITCZ during the MCA led to an increase in precipitation, as recorded in sediments of the Cariaco Basin (Fig. 5D) (Peterson and Haug, 2006). This period also coincided with an interval of strong La Niña-like conditions recorded in sediments off the Peru margin (Makou et al., 2010), which may have been one of the mechanisms responsible for the intensification of the BMC because La Niña-like conditions are associated with stronger westerlies.

Because the southward position of the SAH leads to the intensification of NE trade winds (Johns et al., 1998), it is supposed that during the MCA, the displacement of the SAH to the north resulted in more intense SE-trades. Therefore, another factor must have been generated the intensification of the maintenance of lower SSTs in Cabo Frio during the MCA. According to Wainer et al. (2000) and Wainer and Venegas (2002), the position of the BMC position reflects the seasonal displacement of the SAH and Subpolar Anticyclone due to an antagonistic intensification and weakening of winds produced by these two systems. Silva et al. (1996) identified a Malvinas Current penetration plume over the S–SW Brazilian continental shelf reaching near the South Guanabara Bay (23°S, 43°W) in the austral winter of 1993, when MC was more intense. Thus, it is possible that the Malvinas Current reached Cabo Frio during 950–1070 AD and maintained low temperatures by the influence of the MC, displacement of the BMC to the north and consequent increase in SACW transport to the shelf.

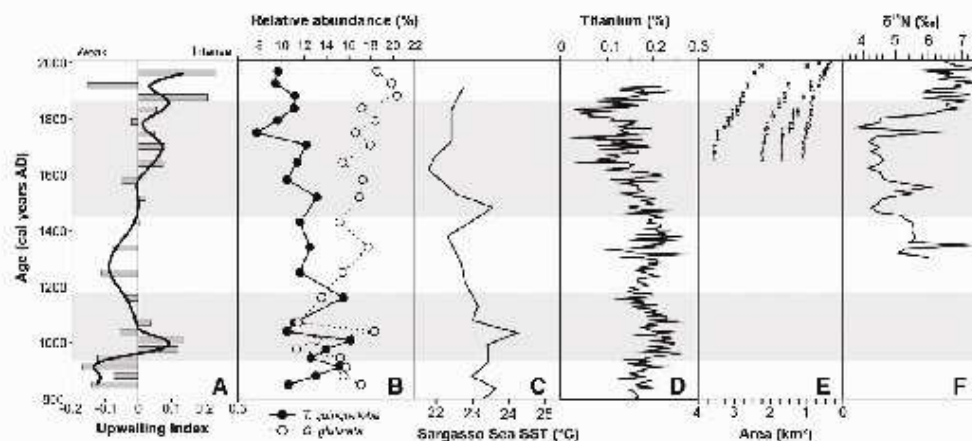


Fig. 5. Comparison between (A) Gb/Gr ratio and (B) *G. glutinata* and *T. quinqueloba* abundances over a time-series in Cabo Frio (this study) and other paleorecords: (C) Sargasso Sea SST variability reconstructed by ^{18}C (Van de Plasche, 2000); (D) Titanium concentration variability in Cariaco Basin sedimentary record as a signal of variations in regional runoff and precipitation (Haug et al., 2001); (E) variation in Bolivian Andes glacier surface area associated with changes in temperature and precipitation (Rahuel et al., 2008); (F) $\delta^{15}\text{N}$ sedimentary record in the Peruvian shelf associated to changes in oceanic circulation and sediment biogeochemistry (Gutiérrez et al., 2009). Gray bars indicate the MCA (900–1150 AD) and LIA (1400–1800 AD).

The following period of low productivity and TW predominance in Cabo Frio (1070–1500 AD) was probably driven by a weakening of the SACW transport (Fig. 5A and B). This period is coincident with a gradual decrease in North Atlantic SST (Fig. 5C), which was responsible for maintaining the northward position of the ITCZ and the reduced NE-trades. SAH and BMC thus migrated southward, weakening the SACW transport, reducing the Cabo Frio upwelling.

From 1500 to 1830 AD, a re-intensification of the Cabo Frio upwelling occurred (Fig. 5A). High foraminiferal flux, especially the higher abundances of *N. duartei* and *G. fulconensis* during the beginning of this period, suggest a gradual increase of upwelling intensity as these subtropical species do not tolerate very low temperatures. Increased *G. bulloides* and *G. glutinata* abundances and the reduction of *T. quinqueloba* during this period (Fig. 5A and B) indicate that upwelling re-intensification was more linked to regional atmospheric factors. Indeed, a cooling of the North Atlantic occurred during the LIA (Fig. 5C), leading to a southward displacement of the ITCZ, as recorded by increased glacier area in the Bolivian Andes (Rabatel et al., 2008; Vuille et al., 2008) and weakened upwelling in Peru (Gutiérrez et al., 2009) (Fig. 5E and F). The southward shift of the ITCZ associated with the intensification and southern positioning of the SAH could have intensified the NE winds over Cabo Frio and consequently induced upwelling. A strengthening of the Cabo Frio upwelling in the last 700 years was also reported by Mahiques et al. (2005) using SSTs reconstructed by alkenones which, similarly, attributed to intensification of atmospheric systems; however they found discrepancy among the cores. Probably this discrepancy was caused by easy scattering of coccolithophore settling, since they belong to the nanoplankton. Yet, estimated SST range were in general above 22 °C, while present annual SSTs in Cabo Frio are 21 °C in average (Valentin, 1984; Yoshinaga et al., 2010), suggesting the BC could have brought the most of coccolithophore from north.

6. Summary

Over the last 1200 years, three periods of different ocean productivity characteristics associated with changes in upwelling were identified on the continental shelf of Cabo Frio. The first change occurred in 1070 AD, when high productivity, resulting from intense transport of SACW to the southwestern Brazilian margin, was replaced by low productivity conditions by virtue of the reduced influence of northeastern winds and the offshore Ekman transport. The period between 1070 and 1500 AD was characterized by the predominance of the TW foraminifera assemblage, related to low organic deposition. After 1500 AD, high productivity conditions prevailed on the Cabo Frio shelf due to an intensification of the upwelling associated with the migration of the SAH to the region in response to reduced Northern Atlantic SST and migration of the ITCZ to the south during the LIA.

This study also demonstrated that regional scale climatic variations occurred throughout the last millennium and were recorded by the Cabo Frio upwelling system. The influence of the variability of the BMC on the Cabo Frio upwelling system during the MCA was also considered; however, more paleoceanographic research in the western tropical Atlantic, especially from the BMC, is required to provide a better understanding of the controls of Cabo Frio upwelling. Paleotemperature and paleosalinity reconstructions for the Cabo Frio area are also required to further evaluate the effects of the South Atlantic Convergence Zone on the region.

Acknowledgments

The authors thank the Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM) and the crew of AvPq. Oc. Diadorm, from the Brazilian Navy, for the logistical support during sediment coring. We also would like to thank the CLIMAPAST Project (CNPq / IRD-France - N.

490735/2006-1), Geochemistry Network of PETROBRAS R&D and the Brazilian National Petroleum and Biofuels Agency (ANP) for the financial support to this project. This paper is also a contribution to the ESCARCEL project funded by French National Agency of Research (Program VMC, Project ANR-06-VULN-010).

References

- Aires, E.C., Petrá, V.R.A., 1984. Características morfológico-sedimentares da plataforma continental e talude superior da margem continental sudeste do Brasil. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 1629–1642.
- Angulo, R.J., de Souza, M.C., Reimer, P., Sasaki, S.K., 2005. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. Radiocarbon 47, 1–7.
- Aranda, A., Toranzo, F., Aguiar, M., Torres, L., Crocos, F., Cisternas, M., Urrutia, R., 2007. Historical records of San Rafael glacier advances (North Patagonian ice field): another clue to the Little Ice Age? timing in southern Chile? The Holocene 17, 987–998.
- Bart, E., Rostsch, G., Yvon, F., Jozel, J., 2000. Solar irradiance during the last 1200 years based on cosmogenic nuclides. Tellus 52B.
- Bradley, R.S., Jones, P.D., 1992. Records of explosive volcanic eruptions over the last 500 years. In: Bradley, R.S., Jones, P.D. (Eds.), Climate Since A.D. 1500, pp. 606–622. Routledge, London.
- Bradley, R.S., Jones, P.D., 1998. "Little Ice Age" summer temperature variations: their nature and relevance to recent global warming trends. The Holocene 3, 367–376.
- Bradley, R.S., Hughes, M.K., Diaz, H.F., 2003. Climate in medieval time. Science 302, 404–405.
- Bé, A.W.H., 1977. An ecological, zoogeographic and taxonomic review of recent planktonic foraminifera. In: Ramsay, A.T.S. (Ed.), Oceanic Micropaleontology. Academic Press, London, pp. 1–100.
- Bé, A.W.H., Tolderlund, D.S., 1971. Distribution and ecology of living planktonic foraminifera in surface waters of the Atlantic and Indian oceans. In: Funnell, B.M., Riedel, W.R. (Eds.), The Micropaleontology of the Oceans. Cambridge University Press, London, pp. 105–140.
- Boltovskoy, E., Boltovskoy, D., Correa, N., Brandini, F., 1996. Planktonic foraminifera from the southwestern Atlantic (30°–60°S): species-specific patterns in the upper 50 m. Marine Micropaleontology 28 (1), 53–72.
- Campos, E.J.D., Velho, D., Silveira, I.C.A., 2000. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. Geophysical Research Letters 27, 751–754.
- Castro, R.M., Miranda, L.B., Miyas, S.N., 1987. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. Boletim do Instituto Oceanográfico 35, 135–151.
- Ding, X., Rosdén, F., Guldard, F., Li, Q.Y., Fang, N.Q., Laheyrie, L., Xie, R.C., Adisasmita, M.K., Hardjowidjaksana, K., 2006. Distribution and ecology of planktonic foraminifera in the seas around the Indonesian Archipelago. Marine Micropaleontology 58, 114–134.
- Durand, B., Nicolau, G., 1980. Producers for kerogen isolation. In: Durand, B. (Ed.), Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Editions Technip, Paris, pp. 35–53.
- Franchito, S.H., Rao, V.R., Stech, J.L., Lorenzoni, J.A., 1988. The effect of coastal upwelling on the sea-breeze circulation at Cabo Frio, Brazil: a numerical experiment. Annales Geophysicae 16, 865–881.
- Gaeta, S.A., Brino, G.L., Ribeiro, S.M.M.S., 1994. Distributions of nitrate, chlorophyll a, and primary productivity in the south-western region off the South Atlantic during summer, South-western Atlantic. Physical Oceanography Workshop Report 57–60.
- Goni, M.A., Acero, H., Benitez-Nelson, S., Tappa, E., Thunell, R., Black, D.E., Müller-Karger, F., Acosta, Y., Varela, R., 2009. Oceanographic and climatic controls on the composition and fluxes of biogenic materials in the water column and sediments of the Cariaco Basin over the Late Holocene. Deep-Sea Research 56, 614–640.
- Grove, J.M., 2004. Little Ice Ages: Ancient and Modern. Routledge, New York, p. 409.
- Gutiérrez, D., Sieddine, A., Field, D.B., Ortíz, L., Vargas, G., Chévez, F.P., Velasco, F., Ferreira, V., Tapia, P., Salvatelli, R., Bouchet, H., Morales, M.C., Valdés, J., Reyes, J.L., Camusano, A., Boussafir, M., Manding-Yogo, M., García, M., Baumgartner, T., 2009. Rapid reorganization in ocean biogeochemistry off Peru towards the end of the Little Ice Age. Biogeosciences 6, 835–848.
- Hogg, G.H., Hughes, K.A., Sigman, D.M., Peterson, L.C., Röhl, U., 2001. Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene. Science 293, 1304–1308.
- Hillbrecht, H., 1966. Extant planktonic foraminifera and the physical environment in the Atlantic and Indian Oceans. Mitteilungen aus dem Geologischen Institut der Eidgen. Technischen Hochschule und der Universität Zürich, Neue Folge, Zürich, p. 98.
- Johns, W.E., Lee, T.N., Beardsley, R.C., Gandel, J., Limeburner, R., Castro, B., 1998. Annual cycle and variability of the North Brazil current. Journal of Physical Oceanography 28, 103–127.
- Jones, P.D., Mann, M.E., 2004. Climate over past millennia. Reviews of Geophysics 42, 1–42.
- Kenneth, J.P., Srivastava, M.S., 1983. Neogene Planktonic Foraminifera: a Phylogenetic Atlas. Hutchinson Ross Publishing Company, Stroudsburg, p. 273.
- Kocum, M., 2007. Planktonic foraminifera as tracer of past oceanic environments. In: Hillbrecht-Maxwell, C., Venzel, A.D. (Eds.), Proxies in Late Cenozoic Paleoclimatology. Elsevier, Tokyo, pp. 213–255.
- Mahiques, M.M., Bizzo, M.C., Silveira, I.C.A., Souza, S.H.M., Lourenço, R.A., Fuimamoto, M.M., 2005. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazil shelf. Anais da Academia Brasileira de Ciências 77, 535–548.

- Milne, M.C., Eglinton, T.J., Oppo, D.W., Hughes, K.A., 2010. Postglacial changes in El Niño and La Niña behavior. *Geology* 38, 43–46.
- Minn, M.E., Jones, P.D., 2003. Global surface temperatures over the past two millennia. *Geophysical Research Letters* 30, doi:10.1029/2003GL017814.
- Minn, M.E., Bradley, R.S., Hughes, M.K., 1998. Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature* 392, 779–787.
- Minn, M.E., Bradley, R.S., Hughes, M.K., 1999. Northern hemisphere temperatures during the past millennium: climate of the Last Millennium inference, uncertainties, and limitations. *Geophysical Research Letters* 26, 759–762.
- Minn, M.E., Ammann, C.M., Bradley, R.S., Stahli, R.R., Crowley, T.J., Jones, P.D., Oppenheimer, M., Osborn, T.J., Overpeck, J.T., Rutherford, S., Trenberth, K.E., Wigley, T.M.L., 2003. On past temperatures and anomalous late-20th century warmth. *EOS* 84, 256–257.
- Minn, M.E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R.S., Hughes, M.K., Stahli, R.R., Ammann, C., Faluveig, G., Ni, F., 2009. Global signatures and dynamical origins of the Little Ice Age and medieval climate anomaly. *Science* 326, 1236–1240.
- Miranda, L.B., 1985. Forma da correlação T-S de massa de água das regiões costeiras e oceânicas entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP). *Boletim do Instituto Oceanográfico* 33, 105–119.
- Naidu, P.D., 2007. Influence of monsoon upwelling on the planktonic foraminifera off Oman during Late Quaternary. *Indian Journal of Marine Sciences* 36, 322–331.
- Nehls, H.S., Huthbert, H.W., Gersonde, R., 1999. Oxygen isotope values of planktic foraminifera: a tool for the reconstruction of surface water stratification. In: Fisher, G., Wefer, G. (Eds.), *Use of Proxies in Paleoclimatology: Examples from the South Atlantic*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 165–189.
- Pariser, F.L., 1962. Planktonic foraminiferal species in Pacific sediments. *Microplanktonology* 8 (2), 219–254.
- Peterson, L.G., Huig, G.H., 2006. Variability in the mean latitude of the Atlantic Intertropical Convergence Zone as recorded by riverine input of sediments to the Cariaco Basin (Venezuela). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 234, 97–113.
- Peters, F.J.C., Brummer, G.J.A., Ganssen, G., 2002. The effect of upwelling on the distribution and stable isotope composition of Globigerina bulloides and Globigerina ruber (planktic foraminifera) in modern surface waters of the NW Arabian Sea. *Global and Planetary Change* 34, 269–291.
- Ribot, A., Jonell, V., Navarro, P., Franco, B., Grancher, D., 2005. Dating of Little Ice Age glacier fluctuations in the tropical Andes: Charquini glaciers, Bolivia, 16°S. *Comptes Rendus Géoscience* 337, 1311–1322.
- Ribot, A., Franco, B., Jonell, V., Navarro, P., Grancher, D., 2008. A chronology of the Little Ice Age in the tropical Andes of Bolivia (16°S) and its implications for climate reconstruction. *Quaternary Research* 70, 198–212.
- Rodrigues, R.R., Lorenzetti, J.A., 2001. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. *Continental Shelf Research* 21, 371–394.
- Schmuker, R., Schiefel, R., 2002. Planktic foraminifera and hydrography of the eastern and northern Caribbean Sea. *Marine Micropaleontology* 46, 387–403.
- Shindell, D.T., Schmidt, G.A., Mann, M.E., Bind, D., Waple, A., 2001. Solar forcing of regional climate change during the Maunder Minimum. *Science* 294, 2149–2152.
- Silvestre, A., Gauthier, D., Grégoire, L., Bouché, H., Velasco, F., Field, D., Vargas, G., Boussafir, M., Salvatelli, R., Ferrel, V., Garcia, M., Valdes, J., Capriles, S., Mänding, M., Yogo, Z., Cetin, F., Seliç, J., Soler, P., Baumgartner, T., 2008. Laminated sediments from the central Rossian continental slope: a 900 year record of upwelling system productivity, terrestrial runoff and redox conditions. *Progress in Oceanography* 59, 190–197.
- Silva Jr., C.L., Kampel, M., Araújo, C.E.S., Storch, J.L., 1996. Observação da penetração do ramo costeiro da Corrente das Malvinas na costa sul-sudeste do Brasil a partir de imagens AVHRR. *Anais VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto* 787–793.
- Silveira, L.C.A., Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godol, S.S., Breda, Y., 2000. A Corrente do Brasil ao largo da costa Leste Brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia* 48 (2), 171–183.
- Sramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research* 104 (C9), 20863–20883.
- Stahli, R., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.W., Burr, G.S., Hughes, K.A., Köster, B., McCormac, F.G., von der Plicht, J., Späth, M., 1998. INTCAL198 radiocarbon age calibration, 24,000–0 cal B.P. *Radiocarbon* 40, 1041–1053.
- Sumida, P.Y.G., Woshinga, M.Y., Cioni, A.M., Garcia, S.A., 2006. Benthic response to upwelling events off the SE Brazilian coast. *Marine Ecology Progress Series* 290, 35–42.
- Traverse, A., 1994. Sedimentation of palynomorphs and palynofossils: an introduction. In: Traverse, A. (Ed.), *Sedimentation of organic particles*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 1–8.
- Wainer, I., Gent, P., Goni, G., 2000. Annual cycle of the Brazil–Malvinas confluence region in the National Center for Atmospheric Research Climate System Model. *Journal of Geophysical Research* 105, 26167–26177.
- Wainer, I., Venegas, S.A., 2002. South Atlantic multidecadal variability in the climate system model. *Journal of Climate* 15, 1408–1420.
- Wanner, H., Hübner, H., Pfister, C., Zumbühl, H., 2000. Interannual to century scale climate variability in the European Alps. *Erdfunde (Earth Science)* 54, 62–69.
- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T.J., Cubasch, U., Flückiger, J., Gonshe, H., Grojnowski, M., Joos, F., Kaplan, J.D., Küster, M., Müller, S.A., Petter, L.C., Solomina, O., Stohrer, T.F., Tarasov, P., Wagner, M., Widmann, M., 2008. Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews* 27, 1791–1828.
- Valentin, J.L., 1984. Analyses des paramètres hydroclimatiques dans la remontée de Cabo Frio (Brasil). *Marine Biology* 82, 259–276.
- Valentin, J.L., Andrieu, D.L., Jacob, S.A., 1987. Hydrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: two-dimensional structure and variability during a Wind cycle. *Continental Shelf Research* 7, 77–88.
- van de Plasche, O., 2000. North Atlantic climate-ocean variations and sea level in Long Island Sound, Connecticut, since 500 cal yr A.D. *Quaternary Research* 53, 89–97.
- van de Plasche, O., van der Borg, K., de Jong, A.F.M., 1998. Sea level–climate correlation during the past 1400 yr. *Geology* 26, 319–322.
- von Storch, H., Zolitz, E., Jones, J.M., Timmer, Y., Tett, S.F.B., 2004. Reconstructing past climate from noisy data. *Science* 306, 679–682.
- Vallée, M., Franco, B., Wagnon, P., Juen, I., Kaser, G., Maris, M., Bradley, R., 2008. Climate change and tropical Andean glaciers: past, present and future. *Earth-Science Reviews* 89, 79–96.
- Woshinga, M.Y., Sumida, P.Y.G., Silveira, L.C.A., Cioni, A.M., Garcia, S.A., Pêche, L.F.C.M., Koestler, G., 2010. Vertical distribution of benthic invertebrate larvae during an upwelling event along a transect off the tropical Brazilian continental margin. *Journal of Marine Systems* 79, 124–133.

Manuscrito em finalização a ser submetido em junho/2011 para "Sedimentology"

Sedimentological and geoaoustic facies model for the mud bank of Cabo Frio upwelling system on southwest Atlantic

URSULA MENDOZA¹, ARTHUR AYRES², RODRIGO C. ABUCHACRA², CATIA F. BARBOSA¹, ALBERTO G.A FIGUEIREDO Jr.², GURGEL MARCIO¹, MANUEL BOTERO¹, SANTOS HELENICE¹, RAMSES CAPILLA³, ANA LUIZA S. ALBUQUERQUE^{1*}

¹ Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói 24020-150, Brasil

² Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, LAGEMAR, Universidade Federal Fluminense, Niterói 24210-346, Brasil

³ Petrobras/Cenpes/Geoquímica: Av. Horácio Macedo 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21941-915 Rio de Janeiro, Brazil.

* Corresponding author.

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense
Outeiro de São João Batista, s/n-5to Andar, Centro, Niterói-RJ- Brasil CEP 24020-150
Tel. ++55-21+2629-2200 Fax. ++55-21-2629-2234
e-mail: analuiza@geoq.uff.br

Abstract

High resolution seismic data (GeopulseGeoacustics), multibeam bathymetry (Hydromap), core-logging and grain size data were used to map the morphology and echo-facies distribution, in order to understand the recent sedimentological evolution of Cabo Frio shelf. The entire geophysical dataset was invested to produce thickness maps of an area of 680 km. Four core samples recovered in the area were used to correlate the physical (P-wave velocity, gamma density, acoustic impedance, grain size) and chemical (total organic carbon, water content) properties measurement with the seismic profiles at spot locations. Almost all physical and chemical properties of the sediments recognized within core parameters correspond with seismic unconformities within error margins.

Em finalização

Keywords: grain size, impedance, p-wave velocity,

Introduction

Physical and acoustic properties of marine sediments are important variables to understand the geological events recorded in marine environments. In the continental shelf, they can reflect the history of sea-level and sediment delivery through the textural change that results from such fluctuation. Depositional and post-depositional processes

play the primary role in determining the nature and spatial distribution of sea floor sediments. These processes in turn are strongly influenced by factors such as geological setting, sediment supply, prevailing and paleoclimatic oceanographic conditions, as well as sea-level change (Davis et al., 2002). When sound propagation encounters seafloor sediments, portion of the energy is absorbed and some scattered. It is the individual capacity of sediments to differentially absorb and scatter sound that allows sonar's to classify types as well discriminate objects on or in the sediments (Briggs et al., 2002).

The Cabo Frio shelf in Southeast Brazil is an example of an eastern continental shelf upwelling system, which has high effect on the sediment deposition. The shelf and its coastal environments were both influenced by Late Pleistocene-Holocene sea-level changes and climatic oscillations (Angulo&Lessa, 1997; Barbosa, 1997; Dias et al., 2009). Facies change from recent mud to relict sand, in accordance with water depth, is common. Most marine geological studies of Cabo Frio shelf have concentrated on sedimentological and paleoceanographical interest such as Gyllencreutz et al., 2010; Souto et al., 2011. Various high resolution and shallow seismic surveys, and core collection have been conducted by the Brazilian Navy (Artusi&Figueiredo, 2004; 2007; Macedo et al., 2009) to understand stratigraphy and acoustic properties of sea-floor.

Multi-channel seismic reflections survey was conducted in Cabo Frio to provide information for drill site. These data yield important regional and site specific stratigraphic and sedimentological information. The aim of this study is to analyze the physical, chemical and geoacoustic properties of the sea floor sediment along a transect in 77 – 127 m water depth in order to understand the recent sedimentological evolution of Cabo Frio shelf.

Study area

Geological setting

The study area is located in an area that coincides with the Cabo Frio Arch that separates Campos Basin to the North from Santos Basin to the South (Fig. 1). The Cabo Frio region has peculiar setting on coast line and shelf break orientation where both abruptly change from East-West to Northeast-Southeast. The East-West face is exposed to Southern storm flux associated with cold fronts while the Northeast-Southeast face to Northeast winds. Both systems, influences coastal currents coming from South and North where the meeting point is Cabo Frio. The sedimentary distribution in this area can be divided into two domains: terrigenous and carbonatic (Figueiredo Jr. and Madureira, 2004). Terrigenous sediments dominates the inner shelf while carbonates the outer shelf. However because of the confluence of the Northern and Southern drift a muddy facies is projected perpendicular to shore line almost to the shelf break where the carbonate sands dominate.

Quaternary coastal and shelf deposits

Coastal deposits are marked by a barrier island which limits the ocean from several coastal lagoons with different physico-chemical conditions (freshwater to hypersaline), but all of them under the influence of a dry climate imposed by upwelling of cold and high nutrient waters from South Atlantic Central Water (SACW). The shelf width in front of Cabo Frio is the most narrow of Rio de Janeiro State (less than 60km) and the shelf break line the one of the most deeper of the State reaching 140m water depth (Zembruski, 1979).

The sampling sites located on the mid- and outer-shelf (80 - 140 m), are under the domain of mud sediment possibly related to the transgressive/regressive events related to the sea-level changes during the Last Glacial Cycle.

The post-LGM RSL rise presented three stillstand phases at approximately 11, 9, and 8 ka BP, respectively (Kowsmann and Costa, 1979; Corrêa, 1996; Sawakuchi et al., 2009). At the Holocene, Barbosa (1997) found two highstand/stillstand (H/S) phases in Vermelhapersalinepaleolagoonal sediments at 5.1 ka + 70 B.P., and approximately at 0.75ka (? Conferirisso no Calib!). Barbosa et al., (2005) did a survey on four sites along the Cabo Frio lagoon system in order to find foraminifers bioindicators applicable on sea level zonations (*Haplophragmoides* spp.), which when found in subsurface can refine sea level errors in 6cm due to its vertical range of occurrence on higher high water tide level. Barrier islands and its dynamics associated with the drainage systems are pointed out by Barbosa and Suguio (1999) as important in defining the sedimentological history as well as the orientation of the coastline. This influence could have been occurred also on the Cabo Frio coastal area where a huge barrier island system is present since the Holocene and where the Cabo Frio Arch could have imprint a high influence on ancient orientation of this coastline.

Methodology

Sampling

Two cruises on board RV Ocean Survey in 2009 and 2010 were done, the first to survey and measure the bathymetry and seismic-acoustic profiles, and the second to sampling of four piston cores (CF10-01B, CF10-04A, CF10-09A, CF10-15A) on the SE Brazil shelf. The coring locations are presented in Figure 1 and Table 1. The target was the boundary between the mid- and outer-shelf sediments.

Ship navigation was controlled by differential global positioning system (DGPS) to achieve position accuracy of ~1m. The coordinates were obtained in the UTM system (Zone 24o S - Central Meridian 39o W) and referred to the horizontal datum WGS84. Bathymetry was recorded every one sec using a 300 kHz echo sounder MultibeamSimrad EM3000 Dual Head. The raw data were tidally corrected using the tidal harmonic constants for Arraial do Cabo (Cabo Frio) obtained from the Admiralty Tide Tables for the survey period. The geophysical studies included seismic-acoustic profiling with an operating frequency of 3.5 kHz using the GeopulseGeoacoustics system. The high-resolution seismic-bathymetric survey covered a total area of 680 km² nested within a framework of SE-NW and NE-SW profiles (Fig. 1). Two middle lines with 30,1 and 35,5 km were SE-NW oriented, whereas 42 cross lines spaced at intervals of 1500 m with lengths ranging from 3 to 20,85 km were NE-SW oriented.

Four piston cores were collected using a 6 m-long corer with 10 cm diameter and 750 kg weight. Cores were stored horizontally onboard at the ship and refrigerated (3oC) until analyses.

Laboratory analyses

The physical properties of the sediments were measured on the laboratory. A GEOTEK multi-sensor core-logger (MSCL) measured the P-wave velocity (V_p) and gamma density over successive core sections at 1-cm interval using two mounted p-wave transducers (PWTs) and a gamma ray attenuation system (by Compton Scattering), respectively. Downcore acoustic impedance was calculated from the product of the velocity and density.

In order to establish a chronological control of sediments, twenty organic matter samples were dated through AMS radiocarbon technique. Radiocarbon ages were calibrated using Calib 6.0 software (Stuiver et al., 1998), considering intervals between 2σ and a regional reservoir effect of $AR = 8 \pm 17$ years (Angulo et al., 2005).

Sediment cores were sampled at intervals of 5 cm for water content, total organic carbon (TOC) and grain size analyses. TOC was measured with a LECO CHN elemental analyzer, after removal of inorganic carbon with 1N HCL. A fresh sediment sample (2 g) was dried in an oven at 105°C until constant weight. The loss in weight (i.e. water) was expressed as percentage of dry matter.

Grain size was analyzed in 310 sediment samples comprising the four Kullemberg cores collected on the shelf facies surveyed also for geoaoustic information. It was used the non-carbonate fraction of the sediment samples after dissolution with 1N HCl and through rinsing with de-ionized water until pH was neutral. Grain size composition of the fractions with diameters less than 500 μm mesh sieve (0.04 μm to 500 μm) was analyzed using 2 g gross weight of sediment and determined with a Cilas® 1064 laser diffraction analyzer. The samples were sieved in 0.5 phi intervals. A further analysis of sedimentary parameters was determined by Gradistat routine (Blott and Pye, 2001). The grain-size is interpreted using descriptive statistics (mean diameter -MD, standard deviation -SD, skewness -SK and kurtosis -KT) based on the method of moment as discussed in Krumbein and Pettijohn 1938, Swan et al. (1979), Friedman and Johnson, 1982, Blott and Pye 2001, and Sawakuchi et al., (2009) once the size distribution was fully known. The method of moments is used to calculate statistics logarithmically (based on a log-normal distribution with phi size values). The mean or average of the central tendency is presented with size sorting (standard deviation), skewness (or symmetry which compares sorting in coarser and finer halves of the population) and kurtosis (or peakedness which compares sorting in the central portion of the size distribution with sorting in the "tails") (Prothero and Schwab 1996).

The grain-size data is summarized by descriptive statistics presented by mean values of grain-size and standard deviation compared through 95% confidence intervals.

The weight percentage of medium silt was used with the sedimentary patterns of mean, standard deviation, skewness and kurtosis, once it is the predominant grain size in the cores and it is present in a large number of samples. In order to try to identify the transport agent and depositional setting along the shelf cores the mean data, which can record the kinetic energy and competence of the depositional agent was used associated with other features such as skewness and kurtosis, which can corroborate on this interpretation. However it should always be used associated with other sedimentary parameters in the interpretation of the transport agent ability difference to entrain, transport and deposit coarse versus fine material (Prothero and Schwab, 1996).

Results

Seismic Survey

The thickness of the upper sedimentary layer varies between less than 1 m to up to 20 m. In general the largest values are observed along a NW-SE axis (Fig. 2). In this region the upper muddy layer is not less than 10 m thick, with a maximum value (approximately 20 m) occurring at the northernmost part of the area. At the northeast side of the study area the layer shows its lowest values, often below 5 meters.

The high-resolution seismic survey has identified two main echo-characters in the area. The first one is described by a sequence of parallel sub-bottom reflectors up to 15 ms below the seafloor (Fig. 3) and is associated to essentially muddy sediments. This echo-character is observed at the central portion of the study area where cores CF10-04A and CF10-09A area located. The second echo-character is observed at NE and SE portion of the area, specifically where cores CF10-01B and CF10-15A are positioned, and is characterized by a chaotic to transparent sequence with no obvious sub-bottom reflectors (Fig. 3). This echo-character is associated to sediments with a higher percentage of coarse material.

Geochronology and Lithology

Geochronology (Fig. 4)

Emfinalização

The distribution of grain size to the distal shelf core CF10-01B showed at the base more silty-sandy than the top, which was more clay sandy-silty (Fig. 5). CF10-04A showed a predominance of clay sandy-silty at the base to the top with more sandy at the base than at the top. The core CF10-09A showed a more homogeneous pattern from bottom to top with predominantly silty distribution. The proximal shelf core CF10-15A presented a clay-silt sandy distribution at the base predominantly with more clay sandy-silty on the top presenting similar distribution with the distal CF10-01B.

If it is considered all depths of the cores the results showed fine grain size mean values for cores CF10-01B, CF10-04A, and CF10-09A and coarse mean (fine silt) for the proximal core CF10-15A. Therefore it is necessary to consider the variations in grain size recorded as shifts in the origin and balance of sediment supply related to relative sea-level fluctuations. Thus, the sedimentary facies were separated through the age control based on the Holocene transgression (5ka BP), which commonly separates coarse facies that pass upward into transgressive mud.

CF10-01B

The sedimentary succession of the core CF10-01B presents at the base poorly sorted mean fine sand facies overlain by well-sorted very fine sand. This vertical facies succession exhibit an overall finning-upward character defined by poorly sorted silt. Medium silt percentage begin with values lower than 10% at the base, pass into negligible silt facies overlaid by up to 10 % medium silt superimposed by more than 10

% sometimes reaching 20 % upward. The mean phi values ranges was between 3.2 (very fine sand) and 6.2 (medium silt) (Fig. 6).

CF10-04A

The vertical sedimentary succession of the core CF10-04A presents little variation with dominance of clay sand-silty. The percentage of medium silt defined three facies, at the base represents less than 10 % overlaid by facies with values 10 % and <20 % superimposed upward by values > 25 % and <40 %. At the base occurs poorly sorted silt associated with high sand percentages (up to 30 %). This facies become finer with poorly sorted fine silt, mud-rich toward the top of the facies. The succession is capped by moderately sorted silt. The mean phi varied from 5.1 (medium silt) to 9.5 (clay) (Fig. 6).

CF10-09A

The vertical sedimentary succession of the core CF10-09A presents little variation with dominance of sand-silty at the base and clay-silty toward the top. Median sand presents values higher than 20 % at the base grading to less than 5 % at the top. The percentage of median silt also diminishes toward the top reaching maximum values >20 % some higher than 30 % between 310-370 cm. Mean values show a fining upward with poorly sorted sediments throughout the core. The mean phi varied from 5.4 (medium silt) to 8.7 (clay) (Fig. 6).

CF10-15A

This nearshore core seems to record two sedimentary facies. The medium silt percentage is less than 10 % until 150 cm and from this depth toward the top, mostly higher than 10 %. Sand percentages are higher than 80 % at the base of the succession with a decreasing tendency toward the top reaching 20-60 %. Mean values become thinner upward after 150 cm. The mean phi varied from 3.4 (very fine sand) to 5.5 (medium silt) (Fig. 6).

Physical parameters

The organic matter content showed values ranging from 0.16 to 3.35 % (Fig. 5). CF10-15A showed the lowest TOC content with an average of 1.1 %, followed by core CF10-01B. Both cores are grouped together due to their similar organic matter range (Fig. 6). CF10-04A showed an average of 1.9 % followed by core CF10-09A with the highest TOC content with an average value of 2.8 %.

Analysis of the water content on the sediments showed a slight trend of decreasing water content with depth in all cores (Fig. 5). Again, as in all other profiles, cores CF10-01B and CF10-15A are grouped together both ranging from 21 to 38 %, and showing water content values approximately 30 % lower than cores CF10-04A and CF10-09A which exhibited values ranging from 34 to 57 % (Figure 6).

The Vp values showed minimum and maximum values of 1409 and 1764 m/s, respectively (Fig. 5). In general, cores CF10-01B and CF10-15A showed the highest values (average of 1560 m/s) with an increasing downcore trend, while cores CF10-04A and CF10-09A showed essentially low values (average of 1502 m/s) showing a

stable trend. The cores with lower Vp values (CF10-04A, CF10-09A) are associated to higher TOC concentrations, opposite to the cores with higher Vp values (Fig. 6).

Density profiling ranged among 1.3 and 2.4 g/cm³ with cores CF10-01B and CF10-15A showing the highest values (> 1.7 g/cm³), whereas CF10-04A and CF10-09A are showing the lowest values (< 1.9 g/cm³) (Fig. 5). They are grouped in pairs together due to their similar density ranges (Fig. 6). The upper part of cores CF10-01B and CF10-15A showed unexpected high values (> 2.0 g/cm³). Usually, seafloor sediments are very loose showing density values at the order of 1.2 g/cm³.

Acoustic impedance (the product between Vp and density) values ranged between 2130 and 3360 m/s.g/cm³ (Fig. 5). Highest values are observed on cores CF10-01B and CF10-15A (average 3023 m/s.g/cm³). Cores CF10-01B, CF10-04A and CF10-09A showed a trend of increasing impedance with increasing depth. On the other hand, core CF10-15A showed an opposite trend of decreasing impedance with increasing depth.

Discussion

Grain size

Three time slices were considered in the analysis, that describe well known paleoenvironmental conditions around 12 ka, 5 ka, and recent (the last dominated by dry and hot weather to the mainland of Cabo Frio due to the upwelling).

The standard stratigraphic vertical facies succession of the continental shelf of Cabo Frio shows a continuous spectrum of sedimentary patterns, even when located in different portions of the continental shelf, which are repeated within these three time slices defined.

The sedimentary succession showed the influence of Holocene transgression on shelf facies. Little variation in facies patterns was found as for the core CF10-09A, which records fine sediment succession within the shelf, where must have been more sheltered conditions. The sedimentary characteristics for innershore location represented by the core CF10-15A allowed the record of transgressive sedimentation as relative sea level approached its maximum. The inner-middle shelf presents deposition of relatively thick transgressive successions as seen in cores CF10-09A and CF10-04A.

The core CF10-01B seems to correspond to an offshore slope facies succession, once it is positioned offshore at the lowstand shoreline moment, submerged at depths of 128 m, thus it was flooded during the entire cycles of sea level changes (Abbott and Carter, 2007). Based on core CF10-01B, the data reflect variations in speed and capacity of the transport processes to deposit certain coarse grain sizes at the base and fine upward, which could be illustrating the action of wave currents in the surf zone related to the successive sedimentary reworking or sorting induced by wind during low sea-level. To the top of the succession, there are two hypotheses to explain the pattern. It may be the result of interception of sedimentary cycles of river and estuaries at the inner shelf during high sea levels that could limit the spread of fluvial and estuarine waters and deposition of fine sediments poorly sorted mud facies at Cabo Frio. The top

of the succession may be related to peritidal/paleoenvironment record of coastal lagoon systems analogous to those currently present in the coastal portion of Cabo Frio, where the effects of reworking can generate tidal mud deposits rich in organic material dominated by limited water circulation and reduced water chemistry.

In summary, for the three time slices observed along the cores it was recognized a phase around 12 kyr characterized by poorly sorted sediments and coarse silt. The Holocene transgression and highstand facies (HS) that around 5 kyr occurred is represented by textural variation across all analyzed cores and predominantly poorly sorted very fine sediments. Finally the recent phase or post-HS is dominated by moderately sorted silt in higher percentages.

Physical parameters

Considering the relationship between physical properties and sediment parameters with depth described by Hamilton (1972), Hamilton and Bachmann (1982), in general exist an increase Vp trend with the porosity decrease and density increase. In the present work, the observed Vp and density increase in cores CF10-01B and CF10-015A associated to a medium silt and very fine sand predominance, reflected a decrease in porosity and an effective increase of the effective pressure indicating a normal compaction and lithification process of sediments that occur above 2 km depth (Gangi, 1991; Gueguen and Palciauskas, 1994) (Fig. 5, 6). Whereas the lower Vp and density values in cores CF10-04A and CF10-09A were associated to clay and medium silt. In both groupings the Vp values are in the same variation range, attesting that the Vp in these sediments have the same behavior. The observed Vp values are in accordance with the results from Macedo et al. (2009) for surface sediments from the same study area.

The highest TOC observed in CF10-09A and CF10-04A was related primarily to the grain size, in which the minerals accumulate in fine grains resulting in high organic matter concentrations (Mayer et al., 2002). High TOC was found in sediments with low density which is consistent with the preferential association of organic matter with clay-silty rich sediments serving as a base for the minerals. As expected, the water content decrease in depth with increasing density, since as compaction processes due to the overburden weight take place the water is squeezed out of sediment. The higher water content in CF10-09A and CF10-04A associated with lower Vp in fine clay-silty sediments, can be justified by the Stoll's Theory (1980). In more homogeneous sediments with high moisture, the structure of fine particles and fluid when stimulated by a wave move almost in phase, without relative motion between matrixes and pore fluid responsible for viscous dissipation.

Concerning the dispersion mechanisms the cores CF10-09A and CF10-04A with low density and clay-silty material is cohesive with a consequent low acoustic impedance contrast. Due to the lack of contrast these sediments are more likely to disperse the sound in a given volume. Notwithstanding, the cores CF10-15A and CF10-01B with high density and silty-sandy material have a substantial acoustic impedance contrast and scattering (Richardson et al., 1997).

The different acoustic behavior evidenced by the two echo-characters observed in the area (Fig. 3) are related to the differences in mean grain size and, consequently to the values of P-wave velocity. As stated by Jackson and Richardson (2007) sediments

essentially composed by clay- and silt-sized particles show smaller V_p values than sediments composed by sand-sized particles. This gives rise to differences in the amount of acoustic energy penetrating the seafloor, markedly in the direction of the refracted signal, and redirected back to the water column.

Physical Process

This sensitiveness to fluctuations of sea level is common on wave-dominated shallow marine sediments influenced by microtidal regime (Davies and Hayes, 1984) as occur in Cabo Frio shelf, where the deposits studied on cores consist of coarse facies that pass upward into transgressive mud.

Our results indicate that some physical process in beach induced by currents could have occurred. The sediment transport under this regime can be induced by long shore currents driven by waves which break at an angle to the shore-line indicating that waves control the flow. In CF the current distributional pattern are complex, once they are under the influence of the South Atlantic Coastal Waters upwelling, wind action, Brazil boundary current, as well as storm induced shelf currents. With the change on the orientation of the recent coastline, sediment transport patterns are controlled by oceanic circulation where currents slow down seaward depositing sediments from the Paraíba do Sul River positioned northward (Ref...). The main orientation of Brazil boundary current on the isobaths of 100 and 200 m is dominantly NE-SW (Castro, 1998). Near Cabo Frio, the Brazil Current meet the countercurrent reducing its velocity and depositing sediments in SW direction. This shear stress model of the current is also associated to sand ridges formation near shoreface by Figueiredo (1994).

The currents in general and special storm currents (less frequently and more intense) present a large sediment transport capacity in which the frictional coupling between wind and water causes water to be driven forward (Walker and Plint, 1992). The Cabo Frio high shown by the seismic on the present work, separates the Campos Basin to the North from the Santos Basin to the south, and seems to have acted as a conditional of paleo-coastline, which suggest to have had an SW orientation different from the recent one (South). In fact different orientations of coastlines in Brazil were already mentioned by Angulo (1996) and Barbosa (1991). If recent process induced by sediment-moving currents had occurred in the past, the Cabo Frio high could define an NW-SE orientation of this paleo-coastline. Considering that the surface waters entrain deeper in deeper layers by Coriolis Force the sediments can be deposited by hydrostatic pressure differences on the ocean floor (Open University Course Team, 1989). These pressure differences drive a bottom flow down the pressure gradient resulting in a geostrophic flow to the left (in the Southern hemisphere) what could explain the sedimentation pattern found at the cores. The cores 4 and 9 could be the register of the shallow marine settings where suspended mud concentrations were very high characterizing paleo-shoreface dominated by mud. Core CB10-01B and CF10-15A present very similar sedimentological and acoustic pattern despite the fact that they are end members of this sedimentation model, where wave-driven longshore drift system could have acted as the main agent on the depositional pattern found. This pattern is discussed by Domínguez, et al (1987) as an important agent on the deposition of southeastern coast of Brazil associated with river systems. However Cabo Frio presents the Paraíba do Sul river mouth positioned northward and sites 01 and 15 could be under the influence of convergent long-shore drift with the sand found at the cores base supplied by erosion of the shelf during relative sea-level fall when dispersion of sand on the inner shelf could be eroded and deposited in the shoreline.

References

Introduction

Angulo, R.J. & Lessa, G.C. (1997) The Brazilian sea-level curves: a critical review with emphasis on the curves from the Paranaguá and Cananéia regions. *Marine Geology*, 140, 141-166.

Artusi, L. (2004) Geologia, geomorfologia e sismoestratigrafia rasa da plataforma continental ao largo da Laguna de Araruama, RJ. MscThesis. Universidade Federal Fluminense. 91 pp.

Artusi, L. and Figueiredo Jr., A.G. (2007) Sismoestratigrafia rasa da plataforma continental de Cabo Frio – Araruama – RJ. *Revista Brasileira de Geofísica*, 25, 7-16.

Barbosa, C.F. (1997) Reconstituição paleoambiental de fácies lagunares com base em foraminíferos: O nível do mar no Quaternário Superior na área de Cabo Frio, RJ. Ph.D. Thesis. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo. 278 pp.

Davis, A., Haynes, R., Bennell, B. and Huws, D. (2002) Surficial seabed sediment properties derived from seismic profiler responses. *Marine Geology*, 182, 209-223.

Dias, F.F., Castro, A.W., Seoane, S.J.C. and Camargo, R.L.H. (2009). Indicadores de mudanças climáticas e de variações do nível do mar na costa do Rio de Janeiro: aquecimento ou resfriamento. *Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia*, 1, 21-32.

Briggs, K.B., Williams, K.L., Jackson, D.R., Jones, C.D., Ivakin, A.N. and Orsi, T.H. (2002) Fine scale sedimentary structure: implications for acoustic remote sensing. *Marine Geology*, 182, 141-159.

Gyllencreutz, R., Mahiques, M.M., Alves, D.V.P. and Wainer, I.K.C. (2010) Mid- to late-Holocene paleoceanographic changes on the southeastern Brazilian shelf based on grain size records. *The Holocene*, 20, 863-875.

Macedo, H.C., Figueiredo, A.G. and Machado, J.C. (2009) Propriedades acústicas (velocidade de propagação e coeficiente de atenuação) de sedimentos marinhos coletados nas proximidades da ilha de Cabo Frio, RJ. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27, 195-204.

Souto, D.D., Lesa, D.O., Albuquerque, A.S., Sifeddine, A., Turcq, B.J. and Barbosa, C.F. (2011) Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 year record of upwelling productivity. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 299, 49-55.

Geological setting

Barbosa, C.F. and Suguio, K. (1999) Bio-sedimentary facies of a subtropical microtidal estuary - An example from southern Brazil. *Journal of Sedimentary Research*, 69, 576-587.

Barbosa, C.F., Scott, D.B., Seoane, J.C.S. and Turcq, B.J. (2005) Foraminiferal zonation as base lines for quaternary sea-level fluctuations in south-east Brazilian mangroves and marshes. *Journal of Foraminiferal Research*, 35, 22-43.

Corrêa, I.C.S. (1996) Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans PB: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Brésil. *Marine Geology*, 130, 163-178.

Figueiredo, Jr A.G. and Madureira, L.S.P. (2004) Topografia, composição, refletividade do substrato marinho e identificação de províncias sedimentares na região Sudeste-Sul do Brasil. *Série Documentos Técnicos do Programa REVIZEE Score-Sul*, São Paulo, Instituto Oceanográfico - USP. 64 pp.

Kowsmann, R.O. and Costa, M.P.A. (1979) Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes. REMAC Project, Reconhecimento Global da Margem Continental Brasileira, PETROBRAS-DNPM-CPRM-DHN-CNPq, Brazil. 8, 55 pp.

Sawakuchi, A.O., Giannini P.C.F., Martinho C.T. and Tanaka, A.P.B. (2009) Grain size and heavy minerals of the Late Quaternary eolian sediments from the Imbituba-Jaguaruna coast, Southern Brazil: Depositional controls linked to relative sea-level changes. *Sedimentary Geology*, 222, 226-240.

Zembruski, S.G. (1979) Geomorfologia da margem continental sul brasileira e das bacias oceânicas adjacentes. REMAC Project, Geomorfologia da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes, PETROBRAS-DNPM-CPRM-DHN-CNPq, Brazil. 7, 129-177.

Methods

Angulo, R.J., Souza, M.C., Reimer, P.J. and Sasaoka, S.K. (2005) Reservoir effect of the southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon*, 47, 67-73.

Blott, S. and Pye, K. (2001) Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments by sieving or laser granulometer. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26, 1237-1248.

Friedman, G.M. and Johnson, K.G. (1982). *Exercises in Sedimentology*. Wiley, New York. 208 pp.

Krumbein, W.C and Pettijohn, F.J. (1938). *Manual of Sedimentary Petrology*. Appleton Century, New York. 549 pp.

Sawakuchi, A.O., Giannini P.C.F., Martinho C.T. and Tanaka, A.P.B. (2009) Grain size and heavy minerals of the Late Quaternary eolian sediments from the Imbituba-Jaguaruna coast, Southern Brazil: Depositional controls linked to relative sea-level changes. *Sedimentary Geology*, 222, 226-240.

Stuiver, M., Reimer, P. J., Bard, E., Burr, G. S., Hughen, K. A., Kromer, B., McCormac, G., v. d. Plicht, J. and Spurk, M. (1998) INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration. *Radiocarbon*, 40, 1041-1083.

Swan, D., Clague, J.J. and Luternauer, J.L. (1979) Grain-size statistics II: evaluation of grouped moment measures. *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 487-500.

Discussion

(Davies and Hayes, 1984), *tesemacedopg* 5

Gangi, A. F. (1991) The effect of pore fluids and pressures on the seismic velocities in cracked and/or porous rocks: SEG Research Workshop on Lithology, Tech. Abstracts, 35-38.

Gueguen, Y., and Palciauskas, V. (1994) *Introduction to the physics of rocks*: Princeton, University Press, New Jersey, 294 pp.

DOMINGEZ, J.M.L., MARTIN, L., BITTENCOURT, A.C.S.P. 1987. Sea-level history and Quaternary evolution of river mouth-associated beach-ridges plains along the east-southeast Brazilian coast: a summary. In: NUMMEDAL, D., PILKEY, O.H., HOWARD, J.D. (eds). *Sea-level fluctuations and coastal evolution*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication 41, 115-127 pp.

Hamilton, E.L. (1972) Compressional-wave attenuation in marine sediments. *Geophysical*, 37, 620–646.

Hamilton, E.L., Bachman, R.T. (1982) Sound velocity and related properties in marine sediments. *J. Acoust. Soc. Am.* 72, 1891–1904.

Jackson, D.R. and Richardson, M.D. (2007). *High-frequency seafloor acoustics*. Springer Verlag, 616 pp

Richardson, M.D., Lavoie, D.L., Briggs, K.B. (1997). Geoacoustical and physical properties of carbonate sediments of the lower Florida Key. *GeoMar Letter*, 17, 316–324.

Stoll, R.D. (1980) Theory aspects of sound transmission in sediments. *Journal of Acoustical Society of America*, 68, 1341–1350.

Macedo, H.C., Figueiredo, A.G. and Machado, J.C. (2009) Propriedades acústicas (velocidade de propagação e coeficiente de atenuação) de sedimentos marinhos coletados nas proximidades da ilha de Cabo Frio, RJ. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27, 195–204.

Mayer, L., Benninger, M., Bocka, D., DeMaster, Q., Roberts, C., Martens, D. (2002) Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings. *Deep-Sea Research II* 49, 4587–4597

Manuscrito a ser submetido em julho/2011 para "*Palaeogeography, Palaeoecology, Palaeoclimatology*"

Effects of postglacial changes in terrigenous input and marine paleoproductivity on trace metal composition of sediments from the Cabo Frio upwelling system, Brazil

Ursula Mendoza^a; Philip Meyers^b; Abdelfettah Siffedine^{c,d}; André Belém^a; Marcio Gurgel^f; Helenice Santos Leal^a; Bruno Turcq^c; Capilla Ramses^e; Ana Luiza Spadano Albuquerque^{**}; Michelle Morata de Andrade^a

^a Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-150 Niterói, RJ, Brazil.

^b Marine Geology and Geochemistry Program, Department of Geological Science, The University of Michigan, Ann Arbor, MI, 48109-1005, U.S.A.

^c Institut de Recherche pour le Développement, France (IRD), LOCEAN, UMR 7159 CNRS-IRD-Univ P. & M. Curie-MNHN), 32, Avenue Henri Varagnat, 93143 Bondy cedex, France.

^d LMI PALEOTRACES (Institut de Recherche pour le Développement-France, Universidade Federal Fluminense-Brazil, Universidad de Antofagasta-Chile) Departamento de Geoquímica, 24202-150 Niterói, Brazil.

^e Petrobras/Cenpes/Geoquímica. Av. Horácio Macedo 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21941-915 Rio de Janeiro, Brazil.

*Corresponding Author:

Ana Luiza Spadano Albuquerque

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense,

Outeiro São João Batista, s/n, Centro, Niterói, Rio de Janeiro, BRAZIL, CEP 24020-150

Tel: ++55 21 26292197; Fax: ++55 21 26292234

Mail: analuiza@geoq.uff.br

ABSTRACT

The trace metal compositions of sediments can provide important information about paleoceanographic processes, especially in near shore areas that are sensitive to

changes in sea-level and sediment source. Here we report on the trace metal evidence in the delivery and deposition of sediments that can be linked to oceanic and continental conditions. Detailed ^{14}C and trace metals based stratigraphy from high-resolution paleoceanographic records from the last 13 ky of a core from the mid and outer shelf off SE Brazil reveal sedimentation rates varying between 15 to 36 cm kyr⁻¹. Four depositional intervals characterized by down-core changes in the total organic carbon contents (TOC) (0.24 to 2.25 %) and the TOC flux (0.2 - 0.74 mg.cm⁻².yr⁻¹) have been identified. Changes in the major and minor elemental contents supported by sedimentological results reveal a succession of paleoenvironmental changes that have impacted sediment delivery and accumulation at this location over the past 13 ky. This study shows a high energy depositional environment under strong influence of sea-level oscillations before 10,580 yr, followed by a progressive sea-level stabilization until 7,980 yr, a reduced sediment input to the sea before 2,830 yr and a mixture of sources until 519 yr.

Keywords: Holocene; Paleooceanography; Southwestern Atlantic; Sea-level change; paleoenvironmental reconstruction

1. Introduction

The accumulation of sediment in near shore areas of the ocean is sensitive to a variety of dynamic processes. Changes in marine productivity, in delivery of continental components, in coastal currents, and in bottom water turbulence are some of the factors that can impact the deposition and composition of the sediments. In addition, postglacial sea level rise has had a profound longer term effect on near shore sediments because of its impacts on these other factors. The interplay of these multiple processes is especially significant in the Cabo Frio region of the Atlantic coast of southeastern Brazil (Mahiques et al., 2002). This area hosts an important upwelling system that is created by a combination of wind shear and near shore eddies of the Brazil Current and that stimulates high rates of marine productivity. Cabo Frio is close to several rivers that deliver continental sediments to the coastal ocean and the fluvial delivery has probably been impacted by changes in Holocene climate in the rivers catchments. Finally, sea level rise is likely to have repositioned both the upwelling zone and the sediment depocenter.

Trace metal compositions of sediments contain several types of proxies that can be used to evaluate some of these potential postglacial changes in their deposition and delivery. Changes in marine productivity and their possible effect on bottom-water ventilation can be recorded by productivity- and redox-sensitive trace elements. Barium is generally considered to be a good proxy for open-ocean changes in export production (e.g. Dymond et al., 1992; Eagle et al., 2003). The accumulation of barite (BaSO_4) in marine sediments is related to fluxes of organic carbon to the sea floor

through the simultaneous decomposition of organic matter and water column uptake of dissolved Ba into settling particles (Dymond et al., 1992). Large fluxes of organic matter to the sea floor can deplete dissolved oxygen faster than oceanic ventilation can replace it, leading to anoxic/reducing conditions. Some trace metals (e.g., Cd, Cu, Mo, Zn) tend to preferentially accumulate under anoxic/sulfidic conditions because they coprecipitate with pyrite or form insoluble sulfides. The valence states of other trace metals (e.g., Cr, Mo, Re, U, V) are redox-sensitive, causing the metals to accumulate under suboxic/anoxic conditions due to their reduction into a less soluble form at the redox-boundary (e.g., Crusius et al., 1996; Waming and Brumsack, 2000; Brumsack, 2006). Because these trace metals are precipitated under different redox conditions and/or depending on the presence of free H₂S at the sea floor, their relative abundance in sediments can provide information about past changes in bottom-water oxygen levels (Calvert and Pedersen, 1993).

Trace metals can also serve as important indicators of the source and supply of land-derived sediments to the sea floor. As one example, Arz et al. (1998) describe variations in Ca, Ti, and Fe in sediment deposited over the past 85 ka offshore of northeastern Brazil that reflect climate-related pulses in delivery of continental sediments in the past. In another example, Wehausen and Brumsack (2002) conclude from the Ti/Al, K/Al, and Mg/Al ratios of sediments deposited at different locations and times in the Mediterranean Sea that the delivery of these sediment components to the ocean varied over space and time. They interpret lower Ti/Al values to record past periods of wetter northern African climate that decreased delivery of Saharan dust, whereas lower K/Al and Mg/Al values record times of less wet climate in the northern borderlands of the Mediterranean. The lower K/Al values reflect diminished delivery of sediments rich in illite, and the lower Mg/Al values reflect lower delivery of sediments derived from weathering of ultramafic rocks. Finally, changes in the mass accumulation rates of trace metal components reflect changes in the rates of delivery of these sedimentary materials to nearshore areas.

To investigate the Holocene paleoceanographic and paleoclimatic history of the Cabo Frio upwelling system and neighboring areas of southeastern Brazil, we have studied a sediment core that provides a record of sediment accumulation over the past 13 ka. During this interval of postglacial time, global sea level has risen ~70 m (Bard et al., 1996) and the climate of southeastern Brazil has experienced several fluctuations in amount of precipitation (Rodrigues-Filho et al., 2002). We report here the trace metal evidence for changes in the delivery and deposition of sediments at this nearshore location, and we discuss these variations in sediment compositions in terms of the changes in oceanic and continental conditions that they reflect.

2. Study area

The Cabo Frio region (23°S, 42°W) is the physical boundary between two different oceanographic, physiographic and sedimentary provinces of the continental shelf at Southeast Brazil (Castro and Miranda, 1998) (Figure 1). North of the cape, the sea floor of the Abrolhos-Campos Region (ACR) (15°S to 23°S) is characterized by

complex topographic features. In contrast, the South Brazil Bight (SBB) (23°S to 28.5°S) has a crescent shape and in general is topographically smooth. The shelf-break depth lies between 60 to 100 m to the north and 120 to 180 m to the south of Cabo Frio, respectively.

The ACR receives freshwater inputs from some small to medium size rivers about 150 km north of Cabo Frio, such as São João, Macaé and mainly the Paraíba do Sul. Sediments delivered by this last one are responsible for the construction of the Cabo São Tomé delta and changing in his course along the time by the incision of numerous submarine canyons on the adjacent shelf break. The Paraíba do Sul River is a possible source-area of sediments transported by the NE drift current and deposited as a muddy wedge offshore of Cabo Frio (McLaren, 1981). Although no large rivers discharge directly into the sea in the SBB, freshwater input is important and is done by several small size estuaries (Castro & Miranda, 1998).

At Cabo Frio, the offshore circulation is dominated by the Brazil Current (BC), which flows southward following the 200 m isobath (Campos et al., 2000) and transports Tropical Water (TW, temperature >20°C and salinity >36.4 psu) at upper levels and South Atlantic Central Water (SACW, T < 20°C and S <36.4 psu) at medium level below the pycnocline levels (Silveira et al., 2000; Rodrigues and Lorenzetti, 2001), also southward flowing but along the slope in general between 200 and 700 m.

The BC develops a convoluted meandering pattern at Cabo Frio (Campos et al., 2000) that is associated with the change in the general orientation of the Brazilian coastline (Figure 1). This pattern, combined with the seasonal trend of the northeastern winds during austral-summer, favors penetration of the SACW onto the shelf (Rodrigues and Lorenzetti, 2001). The upwelling of the SACW increases local biological productivity and consequently enhances organic matter deposition (Gaeta et al., 1994). The combination of these dynamic processes and the complex bottom and coastline morphologies yields a dominantly muddy sedimentation. Coarser sediment, carbonate gravel, and boulder facies that represent less than 5% of the present bottom sediments are generally interpreted as relict sediments that were deposited under lower sea level conditions (Mahiques et al., 2002).

3. Material and Methods

A 274 cm gravity-core (CF02-02B) was collected by the PSV AstroGaroupa (Brazilian PETROBRAS support vessel) in 2002 from the Cabo Frio shelf (23°15'59"S, 41°48'01"W) at a water depth of 124 m (Figure 1). The core was stored at 4°C and sampled at resolution of 1 cm, and sediment samples were adequately stored until analysis.

Concentrations of total organic carbon (TOC) and total nitrogen of sediment subsamples were measured with a PDZ Europa ANCA-GSL elemental analyzer after removal of inorganic carbon with 1N HCl. Elemental analysis (Al, Ti, Ca, Ba, Mo) was performed on 20 mg of bulk dried and powdered sediment after HF, HNO₃ and HClO₄

digestion, which accomplished complete removal of organic matter and full dissolution of silicate and carbonate while retaining biogenic calcium with the dissolved mineral matter (Taylor, 2001). After the digestion procedure, major and trace elements were respectively analyzed using a Varian Liberty 200 ICP-AES and a Varian Ultra-Mass ICP-MS at the PALEOTROPIQUE Research Unit (IRD, UR 055 - Bondy, France). Precision and accuracy of analysis were tested using MESS-3 certified marine sediment as reference. Analytical precision of 2.7% for the elements was verified, while accuracy was >3.6% for all elements. To compare the trace-element proportions in samples with variable carbonate and opal contents, the trace-element concentrations were normalized to aluminum (Al) (Tribouillard et al., 2006). Al is a constituent of the aluminosilicate fraction of the sediments and is essential inert during diagenesis. We used values for average shales from different sources (Wedepohl, 1971; 1991; Taylor & McLennan, 2009).

Fifteen AMS radiocarbon analyses were performed at LMC14 at Saclay - France Beta Analytics Inc. and the University of Arizona Radiochronology Laboratory at Tucson - USA. Calibrated ages were calculated using the Calib 5.0.2 software (Stuiver et al., 1998) and the Marine04 calibration curve (Hughen et al., 2004), with the standard marine correction of 430 years and a regional reservoir effect of $\Delta R = 8 \pm 17$ (Angulo et al., 2005). Calibrated ages between 1σ intervals were interpolated using linear regression. The conventional radiocarbon ages, corrected for their ^{13}C contents, were converted into calibrated radiocarbon ages for their respective intervals (Table 1). In order to reconcile the sedimentation rate variability to sediment lithology in the core, three bulk organic carbon and four biogenic carbonate radiocarbon dates were discarded from the age model construction because of their deviation from the date trend of the other 15 samples (Fig. 2). The four biogenic carbonate dates were obtained from the bottom half of the core and consistently presented ages systematically older than bulk organic matter. This deviation may reflect carbonate reworking due to a high energy environment in the low sea-level setting of that period. At the same time, the younger than expected bulk organic matter ages could reflect the effect of bioturbation, which could have displaced young material some centimeters downward. The age model was constructed from the remaining seven bulk organic carbon and one biogenic carbonate AMS radiocarbon ages.

The bulk density was determined by drying (50°C, 72 h) and weighing the bulk sediment samples. It was calculated through the ratio of the dry mass to the volume of the subsample used in the determination. The bulk density was used for the calculation of the bulk mass accumulation rates (Bulk MAR).

4. Results

4.1. Lithology and Geochronology

Two lithologic units for the CF02-02B core were identified (Figure 2). The base unit (245 - 142 cm) accumulated from 13,021 to 1,093 years before present (yr CAL BP) and records the deposition of upward grain size decreasing loamy sand (4/1-5Y dark

gray) with biogenic carbonate debris that is characteristic of a high energy environment. The upper unit accumulated from 7,854 to 1,093 yr CAL BP (132 – 0 cm) with the predominance of a homogeneous argillaceous texture (4/2-5Y olive gray) that suggests a strong marine transgression. Between units I and II, a transitional facies (142 – 132 cm, 8,311 to 7,854 yr CAL BP) consisting of sandy organic-clay was identified. Because of its relatively coarse texture, this subunit is included with the sand-dominated lower Unit I in Figure 2 and is considered to represent the transition from a high energy, shallow water setting to a lower energy, deeper water setting.

The core represents the last 13.0 ka CAL BP based on the ^{14}C dating presented in Table 1. According to the age model, there were three major regions of varying sedimentation rates observed along the core (Figure 2). Sedimentation rates were higher in Unit I ($\sim 0.021 \text{ cm.yr}^{-1}$) and increased toward the present (0.026 cm.yr^{-1}). At Unit II lower sedimentation rates values at the base (0.015 cm.yr^{-1}) and higher values at the top (0.025 cm.yr^{-1}) were observed.

4.2. Bulk density and TOC concentrations profiles

Figure 3 shows the distribution of the dry bulk density and TOC concentrations in the Cabo Frio sediment sequence. The bulk density concentrations range between 0.70 and 1.82 g.cm^{-3} , whereas the TOC concentrations varied from 0.24 to 2.25 %. Despite some down-core variation of these parameters, three depositional intervals were identified. Interval A, from 13,021 to 9,134 yr CAL BP (245-160 cm), was characterized by the higher bulk density ($1.29 \pm 0.23 \text{ g.cm}^{-3}$) and lowest TOC values ($0.66 \pm 0.2 \%$). Interval B, covering between 9,089 and 4,665 yr CAL BP (159-75 cm) exhibited a marked decrease in bulk density ($1.03 \pm 0.08 \text{ g.cm}^{-3}$) and increase in TOC concentration ($1.23 \pm 0.27 \%$). Interval C encompasses 4,584 to 1,093 yr CAL BP (74-1 cm) and exhibits relatively stable lower bulk density ($0.87 \pm 0.08 \text{ g.cm}^{-3}$) and elevated TOC values ($1.43 \pm 0.30 \%$).

4.3. Trace metal concentrations profiles

Like the TOC values, changes in the metals concentrations of Al, Ti and Ba with similar metal profile trends define three depositional intervals (Fig. 3). However, the Al, Ti and Ba values in the lowermost interval increase with younger age, unlike the TOC values that vary little. Ba concentrations increase from 82 to 270 mg.kg^{-1} in Interval A and then remain above 230 mg.kg^{-1} in Interval B. Ba concentrations are relatively elevated and stable at about 244 mg.kg^{-1} through Interval C. Ti and Al similarly increase from

0.09 % to reach 0.30 % and from 1.27 to 4.27 % at the top of Interval A, and then remain between 0.30 to 0.37 % and between 4.30 to 5.93 % in Interval B, respectively. In Interval C, Ti and Al concentrations remain about 0.35 % and 5.53 %, respectively.

Conversely, the Ca concentration, showed a decreasing pattern from 26.7 to 11.0 % at the core bottom (Interval A), but maintained a stable trend at about 11.0 % in Intervals B and C. In contrast, the Mo varied among all intervals. Mo was characterized by an increase occurring in Interval A and B, and a sharp decrease from Interval B to C. The maximal Mo values were 3.39 mg.kg⁻¹, whereas the minimal values are under the detection limit.

5. Discussion

The evident variations in the major and minor elemental concentrations and compositions of CF02-02B core suggest changes in the dynamics of deposition since the late Pleistocene and along the whole Holocene on Cabo Frio shelf. We first assess the importance of marine productivity and in situ geochemical processes to these trace metal variations, and then we consider the potential impacts of changes: in sea level, continental sediment delivery, and other paleoceanographic and paleoclimatic factors in affecting the different periods of trace metal accumulation record in this sediment core.

5.1. Importance of marine productivity and in situ geochemical processes on trace metal accumulation in Cabo Frio sediments

TOC MARs that averages 0.2 mg.cm⁻².yr⁻¹ in Cabo Frio in Intervals A and B, except during the period between 8,700 and 7,900 yr CAL BP, and 0.4 mg.cm⁻².yr⁻¹ in the second half of Interval C (Fig. 4) are significantly greater than those found in sediments from oceanic gyres of low productivity (0.3 µg.cm⁻².yr⁻¹), but an order of magnitude smaller than present in sediments from under the Peru Current (3.8 mg.cm⁻².yr⁻¹: Suess and Müller, 1980), which is a major eastern coastal upwelling system having very high primary productivity (350 gC/m².y: Suess and Müller, 1980). Marine production of abundant organic matter commonly leads to consumption of molecular oxygen dissolved in sea water and can result in anoxic conditions at the sea floor. This situation occurs under the Peru Current and limits benthic faunal activity, yielding laminated sediments. Laminated sections are not found in the Cabo Frio sediment column (Fig. 2), and modern coastal dissolved oxygen concentrations near the sea floor are about 5.3 ± 0.50 ml/l (Pereira and Ebecken, 2009). Evidently, marine productivity in the Cabo Frio upwelling system, although higher than in most parts of the Brazilian coast, has not been sufficiently high during the Holocene to significantly diminish oxygen level on the water column and degradation of organic matter during its sinking and sedimentation.

Two types of in situ geochemical processes can affect the trace metal compositions of sediments found under areas of high marine productivity like upwelling systems. First,

Barium dissolved in sea water is commonly converted to barite particles during the enhanced export of organic matter from the photic zone (e.g. Dymond et al., 1992; Eagle et al., 2003). However, this process appears to be ineffective in water columns less than ~1000 m (Von Breyman et al., 1992; Arnaboldi & Meyers, 2003). On the basis of the distribution of Ba along with TOC, Al, Ti, and Ca showed in Figure 3 and the roughly stable ratio Ba/Al (Fig. 4), aligned to the fact that the present water depth at our coring location is 124 m, we infer that this element is likely to be mostly detrital in the Holocene sediments offshore of Cabo Frio and not to be a useful paleoproductivity proxy at this shallow nearshore location.

The second process derives from the drawdown of dissolved oxygen that accompanies oxidation of organic matter. Trace metals such as Mo, U, and Re can be reduced to a lower and less soluble valence state, and Cu, Mo, Zn tend to form sulfides that are commonly deposited as authigenic sediment components under anoxic and/or sulfidic conditions (cf., Calvert and Pedersen, 1993). Because modern TOC MARs are higher than those earlier in the Holocene (Fig. 4), we infer that the delivery of oxidizable organic matter has never been sufficient to completely draw down dissolved oxygen and to lead to sulfate reduction at any time in the past 13 ky. Consequently, we conclude that the trace metals that have accumulated in the Cabo Frio sediment record are virtually all detrital and that in situ geochemical processes have been minor in affecting trace metal accumulation at this location. Nevertheless the presence of Pyrite, as seen in palynofaciès analyses (Gurgel, 2008) indicates some reducing environment, generally in a micro scale as they were frequently found inside organic membranes.)

Molibdenium comportment show higher concentrations and fluxes between 9,000 and 6,000yr CAL BP. (Figs. 3,4), and when comparing to Al both have the same trends in intervals A and B, but in interval C they are opposed, indicating different environments. The most recent part (from quasi 5,000 yr CAL BP to the top) show increasing fluxes of TOC, Al and Ti, but a decreasing flux of Mo, this can indicate an increasing contribution of continental source and reinforcing oxic conditions of bottom water with greater diffusion through the sediment-water interface.

5.2. Effects of sea-level changes on trace metal accumulation

The changes in lithology observed in CF02-02B core (Fig. 2) can be related to the evolution of the sedimentation processes on the continental shelf of Cabo Frio throughout the Holocene that were influenced by sea-level oscillations. The sandy texture and presence of carbonate debris and Mg-calcite nodules at the bottom of the core between 13,021 and 7,854 yr CAL BP are evidence of a high energy depositional environment that coincides with the description of a relative lower sea-level made by Kowsman & Costa (1979). These authors identified a change in the bottom topography (shore face) at the 110m isobath corresponding to the position of the coastline that was dated of 13,000 yr BP non calibrated ^{14}C age. The upper part of unit 1 (8,311 to 7,854 yr CAL BP) corresponds to the progressive sea-level rise and its stabilization allowed the deposition of clay sediments in the area (Kowsman and Costa, 1979). After 7,800 yr CAL BP the homogeneous argillaceous sediment texture marked the beginning of

the muddy bank formation in the area with predominance of silt and clay mineral deposition (Fig 2). The trend change in bulk MAR values in the middle of Interval B (circa 8,000yr CAL BP) coincides with the period of lithological transition in the core. The subsequent enhancement of bulk MAR after 2,830 yr BP cannot be explained by changes in lithology, since the sediment texture remained homogeneous from ~ 7,800 yr BP until the top of the core. The enhancement in the amount of material deposited during this period is instead related to increased sedimentation rates (Fig. 2).

5.3. Evidence of terrigenous input and paleoproductivity variability

Em finalização

6. Conclusion

Em finalização

Acknowledgments

This work was founded by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Institut de Recherche pour le Développement (IRD France) - LMI PALEOTRACES, Geochemistry Network of PETROBRAS/CENPES, and the Brazilian National Petroleum and Bio fuels Agency (ANP). We thank Dr. Michael Böttcher for his appreciable comments on the draft of this manuscript.

References

- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289–318.
- Anbar, A.D., 2004. Molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions. *Rev. Mineral. Geochem* 55, 429–54.
- Angulo, R.J., de Souza, M.C., Reimer, P., Sasaoka, S.K. 2005. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon* 47, 1-7.
- Arnaboldi, M., Meyers, P.A., 2003. Detailed multi-proxy geochemical comparison of two Pliocene sapropels from the Vrica Section (southern Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190, 257-271.
- Arz, H.W., Patzold, J., Wefer, G., 1998. Correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from last-glacial marine deposits off northeastern Brazil. *Quaternary Research* 50, 157–166.

Bard, E., Hamelin, B., Arnold, M., Montaggioni, L., Cabioch, G., Faure, G., Rougerie, F., 1996. Sea level record from Tahiti corals and the timing of deglacial meltwater discharge. *Nature* 382, 241-244.

Brumsack, H.J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344-361.

Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology* 113, 67-88.

Campos, E. J. D., Velhote, D., Silveira, I. C. A., 2000. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. *Geophysical Research Letters* 27, 751-754.

Castro, B.M.d., Miranda, L.B.d. 1998. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 40N and 34oS. *The Sea*.A.R. Robinson and K.H. Brink. New York, John Wiley & Sons, Inc. 11:209-251.

Cole, J.J., Lane, J.M., Marino, R., Howarth, R.W., 1993. Molybdenum assimilation by cyanobacteria and phytoplankton in freshwater and salt water. *Limnology and Oceanography* 38, 25-35.

Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65-78.

Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediments: a proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography* 7, 163-181.

Eagle, M., Paytan, A., Arigo, K.R., van Dijken, G., Murray, R.W., 2003. A comparison between excess barium and barite as indicators of carbon export. *Paleoceanography* 18, 1021, doi:10.1029/2002PA000793.

Gaeta, S.A., Brino, O.L., Ribeiro, S.M.M.S., 1994. Distributions of nitrate, chlorophyll a, and primary productivity in the south-western region of the South Atlantic during summer, South-western Atlantic. *Physical Oceanography Workshop Report*, pp. 57-60.

Hughen, K.A., Baillie, M.G.L., Bard, E., Beck, J.W., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Ramsey, C.B., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., Van der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. Marine04 marine radiocarbon age calibration, 0-26 calka BP. *Radiocarbon* 46, 1059-1086.

Mahiques, M.M., Silveira, I.C.A., Sousa, S.H.M., Rodrigues, M., 2002. Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. *Marine Geology* 181, 387-400.

Martinez, P., Bertrand, P., Shimmield, G.B., Cochraine, K., Jorissen, F.J., Foster, J., Dignan, M., 1999. Upwelling intensity and ocean productivity changes off Cape Blanc

(northwest Africa) during the last 70,000 years: geochemical and micropalaeontological evidence. *Marine Geology* 158, 57-74.

McLaren, P. 1981. An interpretation of trends in grain size measures. *Journal of Sedimentary Petrology* 51, 611-624.

McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E., Holm, C., 2005. Authigenic uranium: Relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 95-108.

Moreno, A., Cacho, I., Canals, M., Grimalt, J.O., Sanchez-Vidal, A., 2004. Millennial-scale variability in the productivity signal from the Alboran Sea record, Western Mediterranean Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 211, 205-219.

Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1735-1750.

Naimo, D., Adamo, P., Imperato, M., Stanzione, D., 2005. Mineralogy and geochemistry of a marine sequence, Gulf of Salerno, Italy. *Quaternary International* 140-141, 53-63.

Pereira, G.C., Ebecken, N.F.F., 2009. Knowledge discovering for coastal waters classification. *Expert System with Applications* 36, 8604-8609.

Piper, D.Z., Perkins, R.B., 2004. A modern vs. Permian black shale - the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology* 206, 177-197.

Rodrigues, R.R., Lorenzetti, J.A., 2001. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. *Continental Shelf Research* 21, 371-394.

Rodrigues-Filho, S., Behling, H., Irion, G., Müller, G., 2002. Evidence for lake formation in response to inferred Holocene climatic transition in Brazil. *Quaternary Research* 57, 131-137.

Silveira, I. C. A. S., Schmidt, A. C. K., Campos, E. J. D., Godoi, S. S., Ikeda, Y., 2000. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia* 48. pp.

Suess, E., Müller, P.J., 1980. Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans II. - Elemental fractionation. *Biogeochimie de la matière organique a l'interface eau-sédiment marin*, CNRS Colloques Internationaux No. 293, pp. 17-26.

Stuiver, M., Reimer, P. J., Bard, E., Burr, G. S., Hughen, K. A., Kromer, B., McCormac, G., v. d. Plicht, J., Spurk, M. 1998. *INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration*. *Radiocarbon* 40, 1041-1083.

Stuiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R.W., 2005. *Calib 5.0*. [www program and Documentation].

Taylor, H.E., 2001. Handbook of ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass spectrometry). Practices and techniques. New York, EUA: Academic Press, 294 pp.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M. 2009. Planetary crust. Their composition, origin and evolution. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 378.

Tribouillard, N., Algeo, T.H. Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. Chemical Geology 232, 12–32.

Van der Weijden, C.H., 1993. Geochemical signatures preserved in sediments of the Semaforo and Vrica sections (Calabria, Italy) and their relations with variations of the sedimentary regime. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 103, 203–221.

Von Breymann, M.T., Emeis, K.-C., Suess, E., 1992. Water depth and diagenetic constraints on the use of barium as a paleoproductivity indicator. In: Summerhayes C.P., Prell W.L. and Emeis K.C. (Eds.), Upwelling Systems: Evolution Since The Early Miocene. Geological Society Special Publication, 64, pp. 273–284.

Warning, B and Brumsack, H.-J. 2000. Trace metal signatures of eastern Mediterranean sapropels. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoeology 190, 165–194.

Wedepohl, K.H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H.; Press, F.; Runcorn, S.K.; Urey, H.C. (Eds.) Physics and chemistry of the earth. Pergamon, Oxford, pp. 305.

Wedepohl, K.H. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. In: Merian, E. (Ed.) metals and their compounds in the environment. VCH- Verlagsgesellschaft, Weinheim, pp.3.

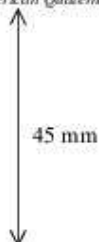
Wehausen, R., Brumsack, H.-J., 2000. Chemical cycles in Pliocene sapropel-bearing and sapropel-barren eastern Mediterranean sediments. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 158, 325–352.

Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Fleischer, M.Q., 2002. Preservation of nonlithogenic particulate uranium in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 3085–3092.

Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 4165–4178.

Resumos submetidos para a ABEQUA – Associação Brasileira de Estudos do
Quaternário 2011 – Buzios,
RJ

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



**DINÂMICA DEPOSICIONAL NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO
AO LONGO DO HOLOCENO: BASES PARA INTERPRETAÇÕES
PALEOAMBIENTAIS**

Ana Luíza S. Albuquerque¹, Abdelfettah Sifeddine^{1,2}, André Belém¹, Helenice Santos¹, Ursula
Mendoza¹, Marcio Henrique da Costa Gurgel¹, Bruno Turcq³, Catia F. Barbosa¹, Ramsés
Capilla⁴

¹ Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150

² LMI-PALEOTRACESS IRD/França

³ Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo Lest, Rua Arlindo Béttio, s/n

Ermelinda Matarazzo 03828-900 - São Paulo, SP - Brasil

⁴ Rede de Geoquímica da Petrobras – CENPES – Cidade Universitária/UFRJ

Email.: analuiza@geoq.uff.br

Palavras-chave: ¹⁴C AMS; taxas de sedimentação; paleogeografia; nível do mar

1. INTRODUÇÃO

A acumulação de sedimentos na plataforma continental é um processo complexo e que depende de uma série de fatores, tais como a circulação de massas d'água, processos de ressurgência, variações do nível do mar, aporte fluvial, dentre outros (Swift e Thorne, 1991; Nittrouer, 1999). Neste sentido, o entendimento dos padrões de sedimentação na plataforma continental permite integrar estes diversos fatores oferecendo uma visão em macro ou meso-escala dos processos que atuam nos registros sedimentares, como também oferece a oportunidade de elaborar modelos para a formação de feições das margens continentais.

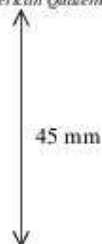
O entendimento dos processos sedimentares na plataforma continental brasileira e região adjacente é extremamente pobre e pontual (Caddah et al., 1998; Viana et al., 1998; Knoppers e Ekau, 1999; Mahiques et al., 2002). Apesar desta escassez de estudos, a importância desta abordagem é reconhecida tanto para atividades comerciais, como atividades portuárias e de óleo e gás, quanto para estudos de paleoceanografia/paleogeografia.

Neste sentido, este estudo pretende colaborar através da interpretação de 82 datações ¹⁴C AMS realizadas em um banco lamoso distribuído entre 50 e 150 metros de profundidade, na plataforma continental da região de transição entre as bacias de Campos e Santos, em Cabo Frio.

2. ÁREA DE ESTUDO

A dinâmica oceanográfica na região de Cabo Frio é marcada pela ocorrência de três massas d'água: (1) Água Costeira (AC), massa d'água quente (T≥25°C) e com baixa

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



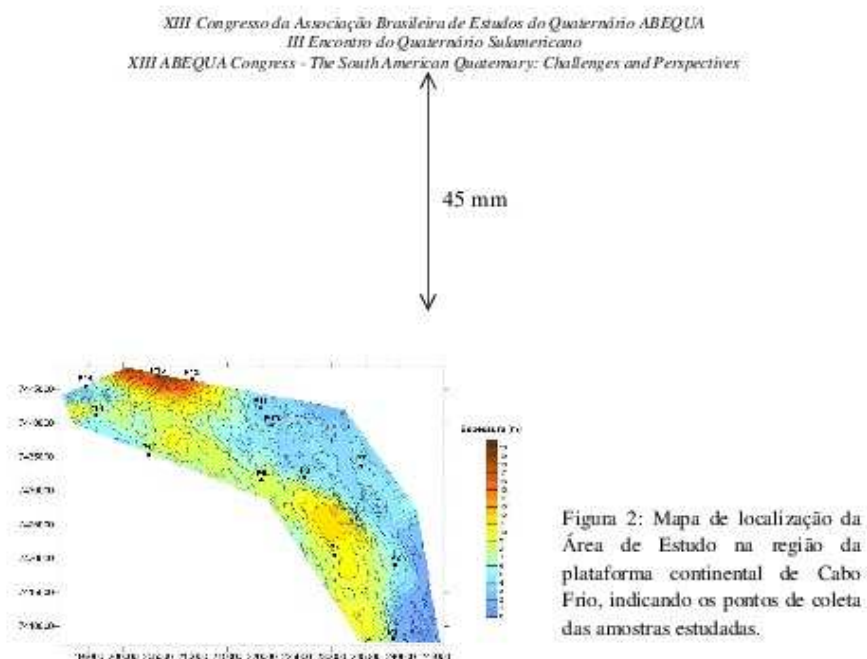
salinidade ($S=32-34$); (2) Água Tropical (AT), caracterizada por além de quente ($T=24-28^{\circ}\text{C}$) apresentar maior valor de salinidade ($S\geq 36.8$); (3) Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que aflora ocasionalmente na plataforma com temperaturas menores que 18°C . A plataforma continental na região se divide em duas feições, aquela mais costeira com profundidades até 50 metros, distando cerca de 5 km da costa; e uma segunda feição que engloba a região até 130 metros de profundidade, a cerca de 100 km da costa (Figura 1).



Figura 1. Características da plataforma continental na região estudada, indicando no detalhe a localização do banco lamoso estudado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Após um levantamento sísmico na região que possibilitou a estimativa da espessura do banco lamoso na plataforma, foram coletados quatro testemunhos longos (kullemberg) e treze testemunhos curtos (box-cores) distribuídos conforme ilustrado na Figura 2. Nestes perfis sedimentares foram realizadas 82 datações ^{14}C AMS no NSF Arizona University. As idades ^{14}C foram calibradas com Calib 6.0 aplicando uma correção efeito reservatório local ($\Delta R = 8 \pm 17$, segundo Angulo et al. 2006) e um erro 2σ .



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição das medidas no modelo de idades caracteriza três fases sedimentares distintas na plataforma continental (Figura 3).

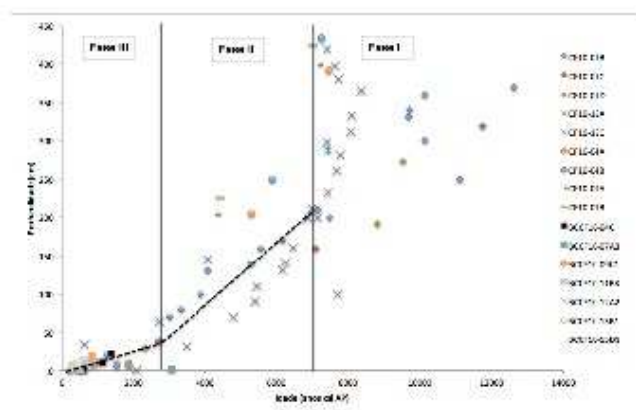
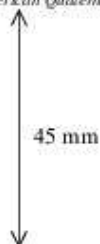


Figura 3. Distribuição das idades ^{14}C ao longo dos perfis sedimentares estudados.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



A Fase sedimentar I, representa o período entre 13.000 e 7.000 anos cal AP. Esta fase se caracteriza por uma larga dispersão das medidas, indicando uma alta variabilidade espacial das taxas de sedimentação, acrescidos da maior frequência de inversões de idade. Esta fase pode ser relacionada às variações do nível do mar que marcaram a transição Pleistoceno-Holoceno e que se estabilizaram na costa brasileira em torno de 7.000 anos (Angulo et al, 2006).

A Fase sedimentar II, que compreende o período entre 7.000 e 3.000, representa o período com as maiores taxas de sedimentação média, atingindo cerca de 0,33 mm/ano. Esta fase representa a retomada dos processos de circulação na plataforma controlando a dinâmica deposicional. A variabilidade espacial das taxas de sedimentação sugere uma dinâmica mais complexa, provavelmente relacionada às feições paleogeográficas que se instalaram após a estabilização do nível do mar.

Por fim, a Fase sedimentar III, entre 3.000 e hoje, representa a fase de menor variabilidade espacial dos registros e uma taxa de sedimentação média de 0,2 mm/ano. Esta desaceleração dos processos sedimentares é coincidente com o aumento na abundância de foraminíferos planctônicos marcadores de ressurgência, sugerindo que esta fase seja coincidente com o fortalecimento da intensidade/frequência da ressurgência na região.

4. REFERÊNCIAS

- Caddah, L.F.G.; Kowsmann, R.O.; Viana, A.R. (1998). Slope sedimentary facies associated with Pleistocene and Holocene sea-level changes, Campos Basin southeast Brazilian Margin. *Sediment. Geol.*, 115: 159-174p.
- Knoppers, B.; Ekau, W. (1999). Sedimentation process at east and northeast Brazil shelf. *Geo-Mar Letters*, 19: 171-218p.
- Mahiques, M.M.; Silveira, I.C.A.; Sousa, S.H.M.; Rodrigues, M. (2002). Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. *Marine geology*, 181: 387-400p.
- Swift, D.J.P.; Thorne, J.A. (1991). Sedimentation on continental margins, I: a general model for shelf sedimentation. *Spec. Publs. Int. Ass. Sediment.*, 14: 3-31p.
- Viana, A.R.; Faugères, J.C.; Kowsmann, R.O.; Lima, J.A.M.; Caddah, L.F.G.; Rizzo, J.G. (1998). Hidrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, off-shore Brazil. *Sedimento. Geol.*, 115: 133-157p.

PROPRIEDADES GEOFÍSICAS ASSOCIADAS AO SEDIMENTO MARINHO SUPERFICIAL DA REGIÃO DE CABO FRIO, RIO DE JANEIRO, BRASIL

Cruz, A.P.¹; Barbosa, C.F.²; Santos, H.L.R.²; Albuquerque, A.L.S.².

¹annacordeiro2@yahoo.com.br

²Universidade Federal Fluminense - UFF

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-150

Palavras-chave: Susceptibilidade magnética, Velocidade da onda P, Granulometria, Cabo Frio.

1. INTRODUÇÃO

Os estudos geofísicos tem tido uma ampla ascensão nos últimos anos devido a grande procura por novas técnicas que permitam a identificação de áreas de exploração de óleo e gás (Ayres & Theilen, 1999; Kibblewhite, 1989). As propriedades físicas dos sedimentos marinhos, no entanto, estão diretamente ligadas as propriedades sedimentológicas do local, tais como, porosidade, densidade, teor de água e tamanho do grão.

A velocidade da onda p (Vp), o coeficiente de atenuação e a caracterização sedimentar são os principais parâmetros para a modelagem geoacústica do fundo marinho, sendo esta aplicada a atividades de caracterização do leito marinho e a prospecção mineralógica (Macedo, et. al. 2009).

Alguns trabalhos (Ayres & Theilen, 1999; Falcão & Ayres, 2010; Hamilton 1972; Macedo, et. al. 1999; Robb, et.al. 2005) mostram correlações entre os valores de velocidade da onda p (Vp), susceptibilidade magnética (SM), densidade, porosidade, granulometria, teor de água, demonstrando as diferentes relações que podem ser obtidas através deles.

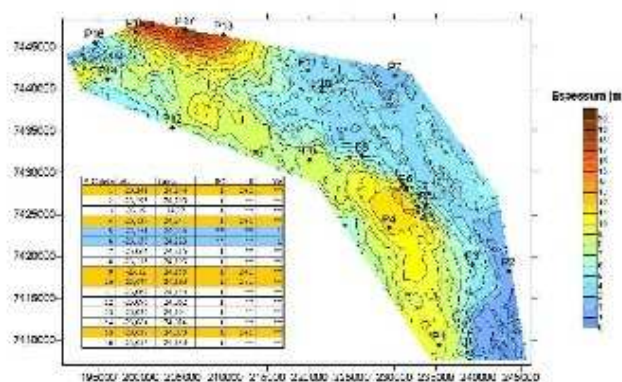
Em geral, Vp é controlada pela porosidade, densidade e pressão, em que o aumento da Vp está diretamente ligado a densidade e indiretamente ligada à porosidade (Ayres Neto, 1998). Ou seja, com a diminuição da porosidade haverá um aumento na densidade e conseqüentemente, um aumento na Vp. A densidade, por sua vez, tem forte relação com a porosidade e o tamanho do grão (Shön, 1996). Com o aumento da porosidade há uma diminuição na densidade e um aumento no teor de fluido presente nos poros do sedimento (Falcão & Ayres, 2010).

Outro parâmetro geofísico é a susceptibilidade magnética, que reflete basicamente a composição mineralógica do material. O magnetismo nos sedimentos marinhos está relacionado aos minerais paramagnéticos (argilas ricas em ferro). Segundo Ellwood et al. (2006), as partículas ferromagnéticas costumam se associar com os sedimentos finos (argilosos), provocando uma elevação da susceptibilidade magnética, e a presença de quartzo e carbonatos geram baixos valores.

Levando em consideração estes fatores, o presente trabalho combinou informações obtidas dos testemunhos coletados no banco lamoso, da plataforma continental de Cabo Frio, RJ, aos dados de perfilagem geofísica, a fim de identificar a influência dos parâmetros físicos e sedimentológicos da região.

2. METODOLOGIA

Os testemunhos foram coletados na plataforma continental de Cabo Frio, que se localiza entre as latitudes 23°00' - 23°30' S e longitudes 41°45' - 42,15' W. Nessa região foram adquiridos 680,6 km de dados sísmicos, sonográficos e batimétricos, sendo 42 linhas espaçadas de 1500 m entre si e com comprimento variando entre 3 km e 20,85 km navegadas na direção NE-SW e duas linhas com comprimentos de 30,1 km e 35,5 km navegadas na direção SE-NW. Os dados sísmicos e batimétricos permitiram identificar a base do corpo lamoso, onde foram coletados 15 testemunhos curtos (BCCF 10-1 a 15), distribuídos ao longo desta região (Fig.1).



Figural: Distribuição dos pontos amostrais ao longo do banco lamoso, na região de Cabo Frio, RJ.

Nesta pesquisa foram utilizados 2 testemunhos (BCCF 10-01 e BCCF 10-09) com 15,5 cm e 14,5 cm, respectivamente, coletados nos pontos 1 e 9, mostrados na figura 1. As análises geofísicas, tais como, medições de velocidade de ondas "P", densidade gama e susceptibilidade magnética foram feitas através do perfilador multisensor de testemunhos (MultiSensor Core Logger – MSCL) da Geotek a cada 0,5 cm do testemunho. O sistema de velocidade de ondas "P" consiste em dois transdutores de ultra-som na frequência de 250 kHz, posicionados em lados opostos do testemunho, permitindo que a onda emitida em um seja detectada no outro (Figueiredo Jr. et al., 2008). A densidade gama é medida pela quantidade de fótons que passam pelo testemunho e o sistema para medidas de susceptibilidade magnética apresenta um circuito oscilador que produz um campo magnético alternante (0,565 kHz) de baixa densidade.

Após as medições acústicas, os testemunhos foram abertos, fotografados e foi realizada a análise granulométrica do material.

2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Granulometria:

A granulometria do BCCF10-01 foi feita a cada meio centímetro. A distribuição do tamanho dos grãos neste testemunho foi caracterizada por baixas proporções de argila ($< 2\mu\text{m}$ em toda profundidade do testemunho. Silte ($2-63\mu\text{m}$) e areia ($>63\mu\text{m}$) obtiveram as maiores proporções no sedimento analisado, tendo uma predominância maior de silte na parte mais profunda (acima de 9cm) e uma oscilação entre silte e areia na parte superior do testemunho (0,5-9cm).

O testemunho BCCF 10-09, cujas análises granulométricas foram feitas a cada centímetro do testemunho, mostra uma predominância de material silteoso com a profundidade. Em contrapartida, a porcentagem de areia diminuiu, consideravelmente, e houve um aumento na da porcentagem de argila com a profundidade (gráfico 1a).

Perfis de susceptibilidade magnética (SM):

Os perfis de susceptibilidade magnética indicaram uma forte tendência a diminuição à medida que aumenta a profundidade. Os valores de SM foram mais altos no testemunho BCCF10-01 apresentando valores na faixa de 14 a 20×10^{-6} SI, com sua máxima ocorrendo a 5cm de profundidade e mínima à 15,5cm. Segundo Ellwood et al. (2006), baixos valores de SM indicam um aumento na taxa de carbonato no sedimentos e alto valores de SM indicam um maior número de minerais paramagnéticos (argilas ricas em ferro).

No testemunho BCCF10-09, também ocorre a diminuição do valor de SM com a profundidade. Porém diferentemente do que ocorre no testemunho BCCF10-01, o testemunho BCCF10-09 apresenta valores de SM negativos. Isso sugere que mais de 50% do testemunho contém carbonato. Neste caso, os valores variam de -13 a -3×10^{-6} SI, tendo seu máximo na parte superficial do testemunho (Gráfico 1b).

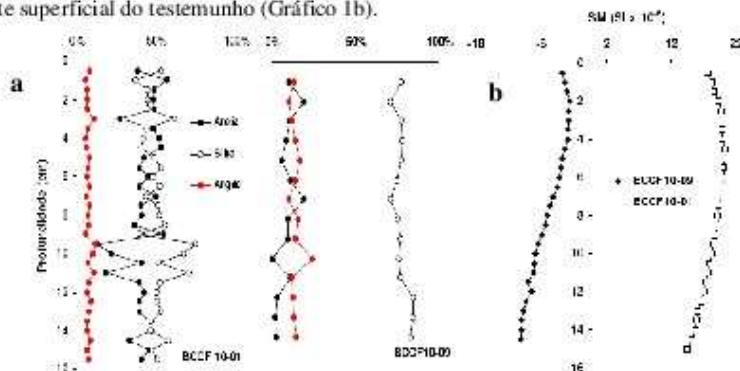


Gráfico 2: a-Granulometria e b-Susceptibilidade magnética ao longo dos testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-09.

Velocidade da onda p (Vp):

O testemunho BCCF10-01 apresenta maiores valores de Vp quando comparados a Vp do testemunho BCCF10-09. No BCCF10-01, os valores de Vp variam entre 1490 a 1530 m/s, tendo seu máximo em 1527 m/s na profundidade de 2,5cm, já o testemunho BCCF10-09 apresenta valores entre 1402 a 1404 m/s, tendo seu máximo a 11,5cm de profundidade. Essa diferença na Vp é devido à composição sedimentar de cada testemunho, onde o testemunho BCCF10-01 apresenta uma maior porcentagem de silte e areia com a profundidade e enquanto o BCCF10-09 apresenta uma diminuição na porcentagem de areia e um aumento de silte e argila. Essa característica mostra que o tamanho do grão e a composição dos sedimentos influenciam diretamente na Vp (gráfico 2a).

Ao comparar a Vp com a densidade e porosidade do sedimento, pode-se notar que estes parâmetros possuem entre si uma imagem especular. Segundo Robb, et al. (2005) e Ayres Neto (1998) a Vp tem uma correlação direta com a densidade e indireta com a porosidade, isso pode ser observado em ambos os testemunhos (gráfico 2b).

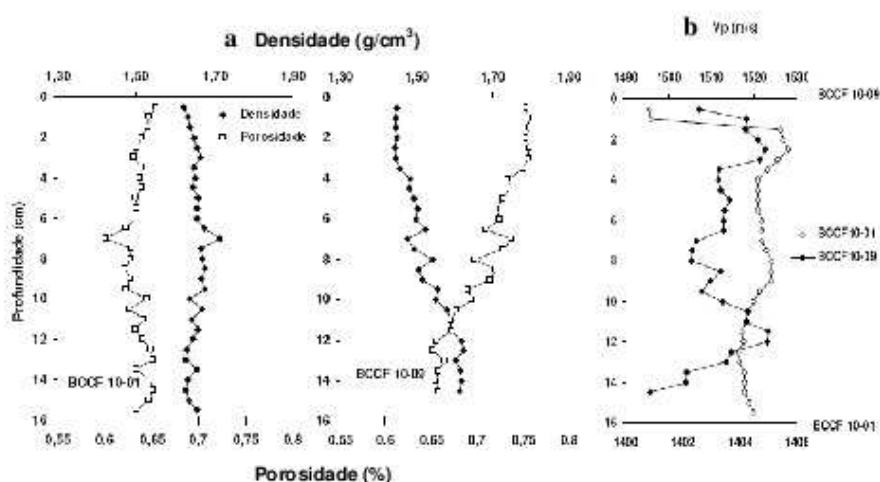


Gráfico 2: a- Comparação entre velocidade da onda p e b- Valores de densidade e porosidade dos testemunhos BCCF 10-01 e BCCF 10-09, observe diferenças entre eixos de Vp.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

2.2 Conclusão:

A granulometria do BCCF 10-01 apresenta uma predominância de silte e areia no topo do testemunho, enquanto que na base há predominância de silte. O BCCF 10-09 apresenta uma maior porcentagem de silte em relação à porcentagem de areia e argila em todo o testemunho, tendo um aumento considerável de argila quando comparado ao BCCF 10-01.

Os resultados mostraram que o BCCF 10-01 apresenta um maior valor de SM no topo e menores na base, indicando uma maior quantidade de partículas paramagnéticas no topo do testemunho. O BCCF 10-09 apresentou menores valores de SM (valores negativos) em relação ao BCCF 10-01, o que sugere a presença de uma maior quantidade de material carbonático (acima de 50%). Este material tem características diamagnéticas, o que explica a diminuição dos valores SM encontrados.

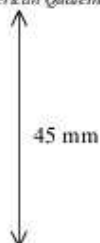
Os valores de densidade e porosidade apresentaram uma imagem especular entre si, que afetam diretamente na Vp, corroborando com a hipótese descrita por Ellwood et al. (2006), na qual o aumento da densidade e a diminuição da porosidade, promovem um aumento da Vp.

REFERÊNCIAS

- Ayres, A. & Theilen, F., 1999. Relationship between P- and S-wave velocities and geological properties of near-surface sediments of the continental slope of the Barents Sea. *Geophysical prospecting*, 47(4):431-441.
- Ellwoodbb, B. & H.H. Roberts. 2006. Gulf of Mexico sediment sources and sediment transport trends from magnetic susceptibility measurements of surface samples. *Marine Geology*, 230: 237-248.
- Falcão L.C., AYRES A. 2010. Parâmetros físicos de sedimentos marinhos superficiais da região costeira de Caravelas, sul da Bahia. *Revista brasileira de geofísica*, 28:279-289.
- Hamilton, E.L. 1972. Compressional-wave attenuation in marine sediments. *Geophysics, Society of Exploration Geophysicists*, 37: 620-646.
- Kibblewhite A.C. 1989. Attenuation of sound in marine sediments: a review with emphasis on new low-frequency data. *Journal of the Acoustical Society of America* 82, 716-738.
- Macedo HC, Garcia A. F & J.C., Machado. 2009. Propriedades acústicas (velocidade de propagação e coeficiente de atenuação) de sedimentos marinhos coletados nas proximidades da ilha de Cabo Frio, RJ. *Revista brasileira de geofísica*, 27:195-204.
- Robb, G.B.N, Dix, J.K, Best A.I, Bull, J.M, Leightonb, T.G, Whiteb, P.R. & A. Seal. 2005. The compressional wave and physical properties of inter-tidal marine sediments. International Conference "Underwater Acoustic Measurements: Technologies & Results. *Geophysics*.
- Schön J.H. 1996. Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics. *Hand- book of Geophysical Exploration: Seismic Exploration*, Vol. 18.

Esta contribuição faz parte do Projeto Ressurgência financiado pela Rede Temática de Geoquímica da Petrobras/ANP. Agradecemos também ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM/Marinha do Brasil pelo apoio da embarcação.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



**FORAMINÍFEROS PLANCTÔNICOS E SEDIMENTOLOGIA DE CABO FRIO-RJ
NOS ÚLTIMOS 13.000 ANOS CAL – IMPLICAÇÕES PARA
PALEORESSURGÊNCIA E VARIAÇÕES DO NÍVEL DO MAR**

Douglas Villela de Oliveira Lessa¹; Rodrigo da Costa Portilho Ramos¹; Igor Martins Oliveira¹; Thiago Pereira dos Santos¹; Ana Luiza Spadano Albuquerque¹; Cátia Fernandes Barbosa¹

biodouglas@yahoo.com.br

¹- Programa de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense,
Outeiro de São João Batista, s/nº - Instituto de Química – 5º Andar
Centro – Niterói – CEP 24.020-141

Palavras-chave: paleoceanografia, micropaleontologia, Atlântico Sudoeste, Holoceno

1. INTRODUÇÃO

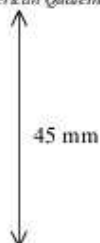
A região de Cabo Frio é caracterizada pela ocorrência de eventos de ressurgência costeira sazonal, favorecidos por fatores geográficos, oceanográficos e principalmente por ventos alísios de NE que favorecem ao afastamento da oligotrófica Água Tropical (AT), e a subida da fria e produtiva Água Central do Atlântico Sul (ACAS) gerando um aumento da produção primária local (Ferraz, 2003).

Como indicadores da intensidade passada dos eventos de ressurgência, os foraminíferos planctônicos são extensamente utilizados, não só através dos estudos da assembléia (Linfe *et al.*, 1996) como também através de suas composições elementares de suas carapaças, tais como isótopos estáveis e razão Mg/Ca (Farmer *et al.*, 2005). Com relação à assembléia, períodos envolvendo maior intensidade da ressurgência resultam no aumento da frequência de espécies adaptadas a águas frias e ricas em nutrientes, enquanto nos períodos de enfraquecimento da ressurgência predominarão espécies de águas quentes e pobres em nutrientes. Na região de Cabo Frio, a AT é caracterizada pelo predomínio das espécies *Globigerinoides ruber* e *Globoturborotalita rubescens*, enquanto que durante a ressurgência da ACAS ocorre o aumento de *Globigerina bulloides*, *Turborotalita quinqueloba* e *Globigerinita glutinata* (Lessa, 2009; Souto *et al.*, 2011).

Do Último Máximo Glacial (UMG) até 7.000 anos AP aconteceu a última transgressão marinha, onde o nível do mar subiu 130 metros até atingir o nível atual (Corrêa, 1996). Essa transgressão pode ser evidenciada através de registros de paleopraias localizadas dentro da plataforma continental as quais permitiram também identificar a velocidade de transgressão seus efeitos sobre a deposição sedimentar da plataforma continental (Corrêa, 1996).

Os objetivos deste estudo foram reconstruir a paleointensidade da ressurgência de Cabo Frio através da assembléia de foraminíferos planctônicos, e os efeitos da última transgressão marinha sobre a composição sedimentar da plataforma continental externa.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



2. Materiais e Métodos

O testemunho CF10-01B com 382 cm foi coletado no banco lamoso a 128 metros de profundidade (Figura 1) na plataforma externa ao largo de Cabo Frio. O perfil foi aberto, fatiado a cada 1 cm e armazenado a 4°C no Laboratório de Estudos Paleoambientais da UFF (LEP). Amostras de matéria orgânica de oito profundidades foram enviadas para datação ^{14}C no Laboratório Beta Analytic (EUA), sendo as idades obtidas calibradas para anos antes do presente (AP) utilizando o software Calib 6.0 com a curva marinha 09 e efeito reservatório de 8 ± 17 anos segundo Angulo *et al.* (2005). A granulometria foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do LAGEMAR – UFF.

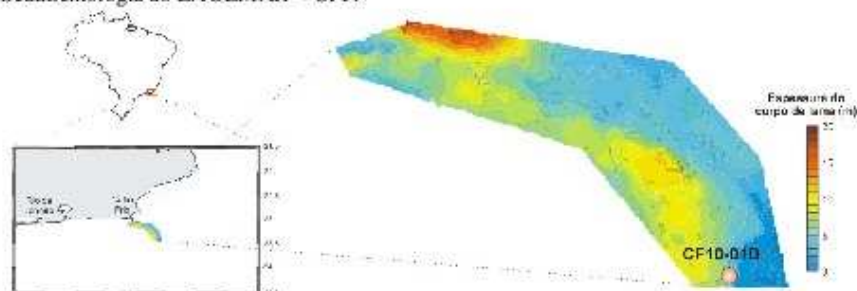


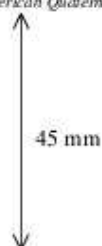
Figura 1. Localização da área de estudo e do testemunho longo CF10-01B coletado no banco lamoso.

A quantificação dos foraminíferos planctônicos foi realizada lavando 8 cm³ de sedimento úmido sob uma peneira de 125 µm e 63 µm. Os resíduos maiores que 125 µm foram quarteados até sobrar cerca de 300 carapaças. Em seguida esse resíduo foi re-peneirado em malhas de 150 e 250 µm, onde as espécies foram identificadas. Com os dados faunísticos foram calculadas fluxos (foraminíferos por cm² por ano), abundâncias relativas (%) e contribuição das classes de tamanho para a assembléia total. Essa última foi construída com base em uma ponderação onde o total de foraminíferos nos três intervalos de tamanho foram multiplicados por 1 (125 – 150 µm), por 2 (150 – 250 µm) e 3 (>250 µm), somados e o resultado dividido pelo número total de foraminíferos; os resultados assim oscilarão entre 1 e 3 dependendo da ocorrência das 3 classes de tamanho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As datações indicaram que o perfil cobre aparentemente os últimos 12.800 anos e uma taxa de sedimentação média de 32,8 cm.ka⁻¹ obtida por modelo cronológico linear. Acompanhando os pontos datados, foi utilizado o zoneamento bioestratigráfico proposto por Vicalvi (1999) nas Bacias de Campos para a identificação do limite Pleistoceno – Holoceno. Segundo o autor, as duas últimas biozonas (Y1 – glacial e Z – Holoceno) são separadas pelo

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



aparecimento do plexo (grupo) *Globorotalia menardii* na profundidade 320 cm e diminuição da abundância de *Globorotalia truncatulinoides*. Com base no modelo cronológico construído, a biozona Z (Holoceno) no perfil CF10-01B começa em 320 cm, cuja idade interpolada equivale a 10,9 ka.

Com relação à granulometria e variabilidade da assembléia total de foraminíferos planctônicos, três fases são observadas (Figuras 2a, 2b e 2c): a primeira fase da base (12,8 ka) a 230 cm (8,2 ka) predomina sedimento arenoso e foraminíferos com tamanho maior e baixo fluxo, podendo ser relacionada a um período de baixo nível do mar. Devido à dominância das espécies *Globigerinoides ruber* e *Globigerina bulloides* são susceptíveis a dissolução, esse fator não foi considerado como significativo para a composição da assembléia. Na segunda fase entre 230 e 160 cm (8,2 a 6,0 ka), a sedimentação mudou gradativamente de arenosa para siltosa, os foraminíferos planctônicos mantêm ainda um tamanho maior e o fluxo aumenta abruptamente. Esse período foi observado por Corrêa (1996) apresentando transgressão marinha mais rápida que a fase anterior a qual se encerrou em 7,0 ka onde o nível do mar alcançou a altura atual e a sedimentação se tornou predominantemente siltosa; e a terceira fase de 160 cm ao topo (7,0 – 1,1 ka) representa a configuração deposicional atual com sedimento predominantemente siltoso. O fluxo de foraminíferos apresenta valores medianos se comparado as outras fases com picos em 4,0 ka e entre 2,0 e 1,1 ka. O tamanho médio dos foraminíferos apresentou uma tendência de diminuição até o topo, que pode ser relacionado com a estabilização da dinâmica oceanográfica atual de Cabo Frio favorecendo a deposição de grãos menores na plataforma externa.

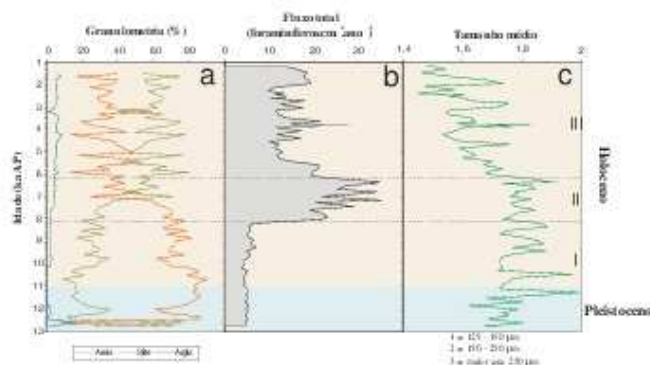
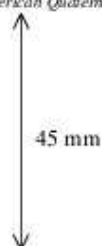


Figura 2. Variabilidade da granulometria, fluxo e tamanho médio de foraminíferos planctônicos ao longo do perfil CF10-01B.

De acordo com o percentual das espécies de foraminíferos planctônicos mais abundantes (Figura 3), é observada uma relação entre o predomínio *Globigerinoides sacculifer* e *Globigerinella calida* com as fases de sedimentação, o que sugere a influência das variações

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



do nível do mar. *G. bulloides*, que se relaciona à ressurgência da ACAS, foi mais abundante nas fases I e II (13 a 6,5 ka), mas apresentou vários picos na abundância podendo ser acompanhada por *Neogloboquadrina dutertrei*, *Globigerinita glutinata* ou *Turborotalita quinqueloba*. Tais associações sugerem diferentes níveis de intensidade de ressurgência, que podem ser associados aos fatores atmosféricos (ventos NE) ou oceanográficos (chegada de plumas costeiras de águas frias). Os picos de *Orbulina universa* entre 11 e 10 ka e 7,5 e 6,5 ka acompanhado de *G. bulloides* e *G. ruber* sugere a ocorrência de uma coluna d'água estratificada.

Os foraminíferos planctônicos vivem preferencialmente em águas oceânicas e, por isso, algumas espécies ocorrem raramente em águas rasas. Lessa (2009) observou através da que *G. ruber* e *G. bulloides* são dominantes em amostras rasas na região (até 100 metros), o que possibilita a aplicação destas duas espécies como potenciais indicadores da variabilidade da ressurgência em todo o registro. Dessa forma, com base no índice dado pela razão *G. bulloides*/*G. ruber* (Gb/Gr, figura 4), o Pleistoceno foi marcado por maior predomínio da ACAS. A partir do Holoceno, a presença da AT foi gradativamente aumentando até 3,0 ka se tornando fortemente predominante entre 6,0 e 3,0 ka. Entretanto, períodos de fortalecimento da ressurgência foram observados na fase de sedimentar II e em entre 4,5 e 4,0 ka. Após 3,0 ka, a ressurgência volta a se intensificar.

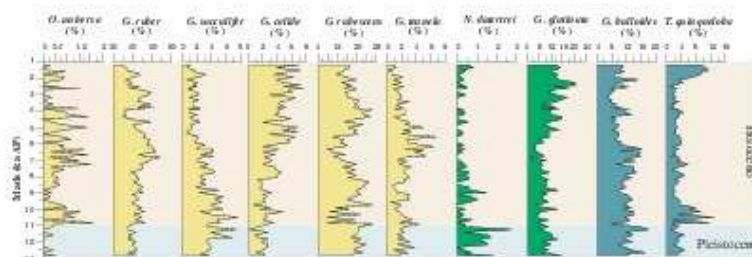
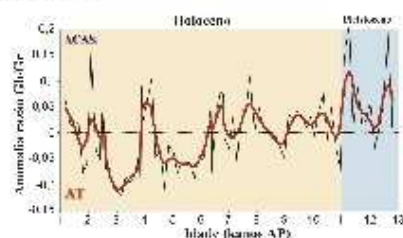


Figura 3. Variabilidade das espécies de foraminíferos planctônicos mais abundantes ao longo do perfil CF10-01B. Espécies em amarelo representam águas quentes, as espécies em verde representam produtividade, e as espécies em azul representam águas frias.



XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

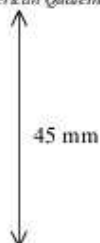


Figura 4. Predominância das massas de água em Cabo Frio ao longo dos últimos 13.000 anos, baseada na razão entre *G. bulloides* e *G. ruber* (Glb/Gr).

4. Conclusões

- As variações do nível do mar entre 13 e 7,0 ka foram importantes na deposição sedimentar da plataforma externa de Cabo Frio e também na variabilidade do fluxo de foraminíferos e percentual de algumas espécies importantes.
- Nos últimos 13 milênios da ressurgência de Cabo Frio, a intensidade tendeu a diminuir até 3,0 ka quando voltou a se aumentar. A ressurgência de Cabo Frio ser favorecida por diferentes fatores.

5. REFERÊNCIAS

- Angulo, R. J.; Souza, M. C. D.; Reimer, P.; Sasao, S. K. 2005. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon*, v.47, n.1-7, p. 67-73.
- Coméa, I. C. S. 1996. Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Bésil. *Marine Geology* v. 130, p.163-178.
- Farmer, E. C., P. B. deMenocal, and T. M. Marchitto. 2005. Holocene and deglacial ocean temperature variability in the Benguela upwelling region: Implications for low-latitude atmospheric circulation. *Paleoceanography*, v.20, PA2018.
- Ferraz, K. C. 2003. Origem e Transferência para a Produção Primária de *Ulva* sp. na Ressurgência de Arraial do Cabo: Utilização de Composições Isotópicas Naturais de C e N ($\delta^{13}C$ $\Delta^{14}C$ e $\delta^{15}N$). Niterói, 93 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense.
- Lessa, D. V. O. 2009. Variabilidade de ressurgência na região de Cabo Frio durante os últimos 1000 anos com base na associação de foraminíferos planktônicos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 134 pp.
- Little, M. G.; Schneider, R. R.; Kroon, D.; Price, B.; Bickert, T.; Wefer, G. 1997. Rapid paleoceanographic changes in the Benguela Upwelling System for the last 160,000 years as indicated by abundances of planktonic foraminifera. *Paleoceanography, Paleoceanology, Paleoecology*, v.130, n.1-4, p.135-161.
- Souto, D. D.; Lessa, D. V. O.; Albuquerque, A. L. S.; Sifeddine, A.; Turcq, B. J.; Barbosa, C. F. 2011. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 Year record of upwelling productivity. *Paleoceanography, Paleoceanology, Paleoecology*, v.299, n. 1-2, p. 49-55.
- Vicalvi, M. A. Zoneamento bioestratigráfico e paleoclimático do Quaternário Superior do litoral da Bacia de Campos e Platô de São Paulo Adjacente, com base em foraminíferos planktônicos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 184p.

Esta contribuição faz parte do Projeto Ressurgência financiado pela Rede Temática de Geoquímica da Petrobras/ANP. Agradecemos também ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM/Marinha do Brasil pelo apoio da embarcação.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

ALTERAÇÕES NA DIREÇÃO DE ENROLAMENTO DE *GLOBIGERINA* *BULLOIDES* DURANTE O HOLOCENO NA REGIÃO DE CABO FRIO-RJ

Oliveira, I.M.V.P.¹; Lessa, D. O.¹; Belém, A. L.¹; Barbosa, C. F.¹; Albuquerque, A. L. S.¹
e-mail: igormartins.oliveira@yahoo.com.br

¹ Universidade Federal Fluminense

Departamento de Geoquímica, Outeiro de São João Batista, s/n, Centro, Niterói/ RJ,
CEP: 24050-150.

Palavras-chave: *Globigerina*, paleoressurgência, Cabo Frio.

1. INTRODUÇÃO

Mudanças na direção de enrolamento de foraminíferos planctônicos vêm sendo estudadas no campo da evolução morfológica, estratigrafia e paleoceanografia. A relação desta característica com a variação da temperatura superficial da água do mar foi proposta nos trabalhos de Ericson (1959) e Bandy (1960). Caracterizando a predominância de morfotipos sinistrais em águas mais frias e maior abundância dos morfotipos dextrais em águas mais quentes, da espécie *Neoglobobulimina pachyderma*.

Alternativamente, outros trabalhos suportam a hipótese da existência de relação entre a concentração de nutrientes e as diferenças na direção de enrolamento de foraminíferos planctônicos. Estudos na baía de Walvis no sudoeste da África, concluem que diferenças sazonais entre enrolamento sinistral e dextral, ocorrem em regiões onde as duas populações coexistem e estas diferenças são melhor controladas pela mudança sazonal nas condições de concentração de nutrientes do que pela mudança nas condições da temperatura (Ufkes *et al.* 1993) mostrando que os morfotipos sinistrais de *N. pachyderma* predominando durante a ressurgência na região. Assim, é sugerido que o fenômeno de ressurgência pode ter influência na dominância de diferentes morfotipos de uma dada espécie de foraminífero dentro de sua população. Estes argumentos são reforçados com o trabalho de Naidu e Malmgren (1996), realizado no Mar da Arábia, onde se observou que o morfotipo sinistral da espécie *Globigerina bulloides* se mostra dominante em áreas de ressurgência ricas em nutrientes.

Dessa forma, como a região de Cabo Frio é caracterizada pela ocorrência de eventos de ressurgência da Água Central do Atlântico Sul sobre a plataforma continental, este estudo visa a análise das razões de enrolamento de *Globigerina bulloides* durante todo o Holoceno, como proxy da atividade deste evento na região.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

2. ÁREA DE ESTUDO

A região de Cabo Frio apresenta um sistema de ressurgência costeira sazonal dirigida por ventos alísios de nordeste (NE). Durante o verão austral os ventos NE são mais fortes, favorecendo o afastamento da Água Tropical (AT) para costa afora e a subida da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma interna, caracterizando a fase de ressurgência costeira. Durante o inverno austral, a ocorrência mais intensa de ventos sudoeste (SW) trazidos por sistemas frontais trazem de volta a AT, empilhando-a na costa e fazendo com que a ACAS entre em subsidência novamente para as profundezas (Valentin, 1984). Um testemunho de gravidade (CF10-01B) foi coletado em um banco lamoso na plataforma externa de Cabo Frio (figura 1) a partir do navio Ocean Surveyor.

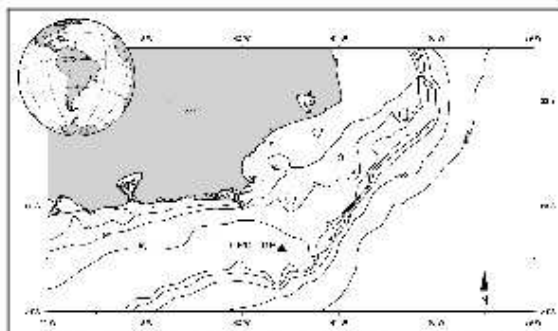


Figura 1 – Localização da área de estudo e do testemunho CF10-01B

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O testemunho CF10-01B, com 382 cm, foi submetido a um fatiamento a cada 5 cm no Laboratório de Estudos Paleoambientais (LEP-UFF). Para a análise micropaleontológica, 8 cm³ de sedimento úmido foram lavados sob uma peneira de 125 µm e 63 µm. Os foraminíferos maiores que 125 µm foram separados para a quantificação da assembléia. Indivíduos da espécie *Globigerina bulloides* foram analisados quanto à direção do enrolamento, por meio da visualização de seu lado ventral, sendo considerados como sinistrais os indivíduos com crescimento em sentido horário, e dextrais quando apresentarem crescimento em sentido anti-horário (figura 2).

Foram realizadas datações com ¹⁴C no Laboratório Beta Analytic (EUA), sendo as idades obtidas calibradas para anos antes do presente (AP) com uso do software Calib 6.0 com a curva marinha 09 e efeito reservatório de 8±17 anos segundo Angulo *et al.* (2005).

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

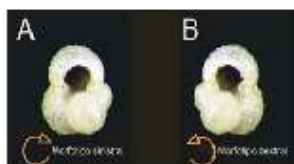


Figura 2 – Direções de enrolamento de *Globigerina bulloides* no lado umbilical. (A) representa o enrolamento sinistral cujo crescimento das câmaras segue o sentido horário, e (B) representa o enrolamento dextral cujo crescimento das câmaras segue o sentido anti-horário (Lessa, 2009).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantificação do número de direção de enrolamento de foraminíferos da espécie *Globigerina bulloides*, assim como a datação com ^{14}C , realizadas no testemunho CF10-01B, permitiram o cálculo dos fluxos dos morfotipos sinistrais e dextrais de *G. bulloides* ao longo de todo o Holoceno (Fig. 3a).

Os dados dos fluxos tanto dos morfotipos sinistrais, quanto dos dextrais, indicam um aumento destes fluxos no período entre 6000 e 8000 anos AP. Neste mesmo intervalo, o fluxo de sinistrais foi mais elevado que o fluxo de dextrais. Entre este intervalo, tem-se dois intervalos, entre 1000 e 6000 anos e entre 8000 e 13000 anos AP, onde os fluxos são menores, sendo o segundo caracterizado pelos menores fluxos de ambos os morfotipos e o primeiro intervalo caracterizado pela tendência de aumento dos fluxos de ambos os morfotipos, em direção ao atual. Estes intervalos são semelhantes aos encontrados no trabalho de Naidu e Malmgren (1996), onde encontraram um intervalo de maior fluxo de *G. bulloides* entre 5000 e 11000 anos AP, principalmente um fluxo maior do morfotipo sinistral, que foi caracterizado como um período onde a ressurgência foi mais intensa (Fig. 3b).

O fluxo do morfotipo sinistral predomina na maior parte do perfil. Considerando que o fluxo da variedade dextral desta espécie aumenta em direção a águas mais quentes no oceano atual, o maior fluxo do morfotipo sinistral nesta região tropical é digno de atenção (Naidu e Malmgren 1996). Segundo Reynolds e Thunell (1986), independentemente das mudanças de temperatura, as condições de nutrientes poderiam também influenciar o padrão de enrolamento, com formas sinistrais sendo abundantes em águas frias, pouco ou nada estratificadas (aumento das concentrações de nutrientes) e dextrais sendo abundantes quando há uma água mais quente, estratificada e com baixa quantidade de nutrientes (apud Žarić, 2005).

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

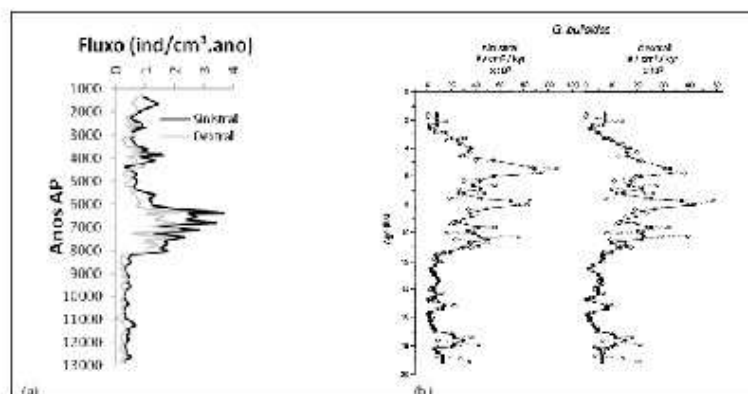


Figura 3 – (a) Fluxo dos morfotipos sinistrais e dextrais da espécie *G. bulloides* na região de Cabo Frio nos últimos 13000 anos. (b) Fluxo dos morfotipos sinistrais e dextrais de *G. bulloides* e a proporção do morfotipo sinistral da mesma espécie para os últimos 20000 anos Naidu e Malmgren (1996).

Portanto, é possível caracterizar o fluxo do morfotipo sinistral da espécie como indicador da variabilidade da intensidade do evento de ressurgência em Cabo Frio.

Ao processar a subtração dos fluxos das variedades sinistral e dextral, observamos uma grande diferença de fluxos em 6500 anos, com predominância ainda maior do fluxo de sinistrais (Fig.4). Este período se relaciona no trabalho de Corrêa (1996), com o final da transgressão marinha, quando o nível do mar esteve em aproximadamente 5 metros acima do atual passando posteriormente a um período de descida. O fluxo maior da espécie *Globigerina bulloides*, assim como do morfotipo sinistral, no final da transgressão marinha, sugere a intensificação da intrusão de águas mais frias e ricas em nutrientes da ACAS na região do testemunho. Essa intrusão pode ser gerada pela intensificação do sistema de ventos na região durante o período mais úmido desta fase, favorecendo os eventos de ascensão da ACAS causada por divergência do vento.

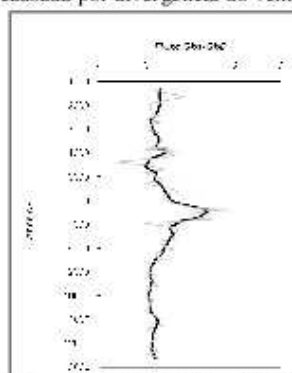


Figura 4 – Subtração dos fluxos dos morfotipos sinistral e dextral da espécie *G. bulloides*.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

5. CONCLUSÕES

O fluxo dos diferentes morfotipos da espécie *Globigerina bulloides*, pode ser um proxy útil para a reconstrução da paleoceanografia da região de Cabo Frio. Este fluxo mostra um intervalo entre 6000 e 8000 anos AP, onde a circulação de águas mais frias e ricas em nutrientes foi mais intensa, com a predominância do morfotipo sinistral. No entanto, outras análises, em relação à temperatura e variação da concentração de nutrientes, devem ser feitas para a validação desta informação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ericson, D.B. 1959. Coiling direction of *Globigerina pachyderma* as a climatic index. *Science*, v.130, p.219-220.
- Bandy, O.L. 1960. The geologic significance of coiling ratios in the foraminifer *Globigerina pachyderma* (Ehrenberg). *Journal of Paleontology*, v.34, p. 671-681.
- Naidu, P.D.; Malmgren, B.A. 1996. Relationship between late Quaternary upwelling history and coiling properties of *Neogloboquadrina pachyderma* and *Globigerina bulloides* in the Arabian Sea. *Journal of Foraminiferal Research*, v.26(1), p.64-70.
- Valentin, J. L. 1984. Analyses des parametres hydrobiologiques dans la remontée de Cabo Frio (Brésil). *Marine Biology*, v.82, p.259-276.
- Angulo, R. J.; Souza, M. C. D.; Reimer, P.; Sasaoka, S. K. 2005. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radio carbon*, v.47, n. 1-7, p. 67-73.
- Corréa, I. C. S. 1996. Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Bésil. *Marine Geology* v. 130, p.163-178.
- Lessa, D. V. O. 2009. *Variabilidade de ressurgência na região de Cabo Frio durante os últimos 1000 anos com base na associação de foraminíferos planctônicos*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 134 pp.
- Žarić, S., Donner, B., Fischer, G., Mulitz, S., Wefer, G., 2005. Sensitivity of planktic foraminifera to sea surface temperature and export production as derived from sediment trap data. *Marine Micropaleontology*, v. 55, p.75-105.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

SEDIMENTOLOGICAL AND GEOACOUSTIC FACIES MODEL FOR THE MUD BANK OF CABO FRIO UPWELLING SYSTEM ON SOUTHWEST ATLANTIC

Mendoza¹, U.; Ayres², A.; Barbosa¹, C.F.; Gurgel¹, M.; Capilla³, R.; Botero¹, M.; Abuchacra² R.C.; Albuquerque¹, A.L.; Figueiredo Jr.² A.G.; Santos¹, H.

ursmendoza@geoq.uff.br

¹- Universidade Federal Fluminense - UFF, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica Ambiental, Outeiro São João Batista s/n, 5to andar, Valonguinho, Niterói, RJ, CEP 24020-015; ²- Universidade Federal Fluminense - UFF, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia - LAGEMAR, Av. Gal. Milton Tavares de Souza s/nº, Gragoatá, Niterói, RJ, CEP: 24210-346; ³- Petrobras/Cenpes/Geoquímica, Av. Horácio Macedo 950, Cidade Universitária - Ilha do Fundão, RJ, CEP - 21941-915.

Keywords: seismic, paleo-coastline, p-wave velocity, organic matter

1. INTRODUCTION

Physical and acoustic properties of marine sediments are important variables to understand the geological events recorded in marine deposit. In the continental shelf, they can reflect the history of sea-level and sediment delivery through the textural change that results from such fluctuation. The Cabo Frio shelf in Southeast Brazil is an example of an eastern continental shelf upwelling system, which has high effect on the sediment deposition. The shelf and its coastal environments were both influenced by Late Pleistocene-Holocene sea-level changes and climatic oscillations (Angulo & Lessa, 1997). The aim of this study is to analyze the physical, chemical and geoacoustic properties of the sea floor sediment along a 77 – 127 m water depth transect in order to understand the recent sedimentological evolution of the Cabo Frio shelf.

2. METODOLOGY / STUDY AREA

Two cruises on board RV *Ocean Survey* in 2009 and 2010 were done, the first to survey and measure the bathymetry and seismic-acoustic profiles, and the second to sampling four piston cores (CF10-01B, CF10-04A, CF10-09A, CF10-15A) on the SE Brazil shelf (Fig. 1). Bathymetry was recorded using an echo sounder *Multibeam Simrad EM3000 Dual Head*. The raw data were tidally corrected using the tidal harmonic constants for Arraial do Cabo. The geophysical studies included seismic-acoustic profiling using the *Geopulse Geoacustics*

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

system. The high-resolution seismic bathymetric survey covered a total area of 680 km² nested within a framework of SE-NW and NE-SW profiles (Fig. 1). One middle line with 35,5 km were SE-NW oriented, whereas 42 cross lines spaced at intervals of 1500 m with lengths ranging from 3 to 20,85 km were NE-SW oriented.

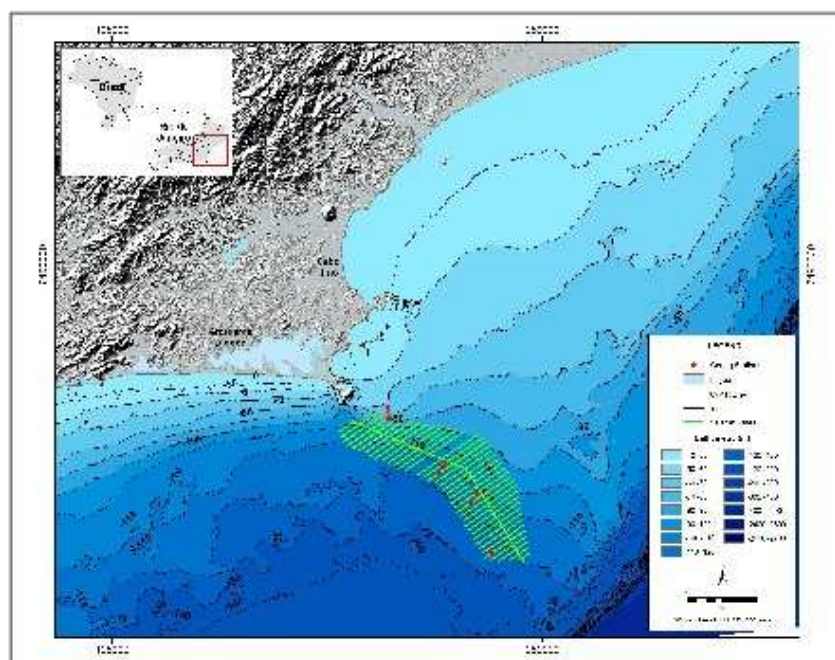


Figure 1: Location map with regional setting of Cabo Frio indicating the seismic lines and coring locations

A GEOTEK multi-sensor core-logger measured the P-wave velocity (V_p) and gamma density over successive core sections at 1-cm interval, using two mounted p-wave transducers (PWTs) and a gamma ray attenuation system, respectively. In order to establish a chronological control of sediments, twenty organic matter samples were dated through AMS radiocarbon technique. Radiocarbon ages were calibrated using Calib 6.0 software considering intervals between 2σ and a regional reservoir effect of $AR = 8 \pm 17$ years (Angulo *et al.*, 2005).

*XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives*

Sediment cores were sampled at intervals of 5 cm for water content, total organic carbon (TOC) and grain size analyses. TOC was measured with a LECO CHN elemental analyzer, after acidification with 1N HCL. A fresh sediment sample (2 g) was dried in an oven at 105°C until constant weight. The loss in weight was expressed as percentage of dry matter. Grain size was analyzed after dissolution with 1N HCl and through rinsing with de-ionized water until pH was neutral. Grain size composition of the fractions with diameters less than 500 µm mesh sieve was analyzed using 2 g gross weight of sediment and determined with a Cilas® 1064 laser diffraction analyzer. The samples were sieved in 0.5 phi intervals. A further analysis of sedimentary parameters was determined by Gradistat routine.

3. RESULTS / DISCUSSION

The thickness of the upper sedimentary layer varies between less than 1 m to up to 20 m. In general the largest values are observed along a NW-SE axis, whereas at the NE side of the study area the layer shows its lowest values, often below 5 meters (Fig. 2). The high-resolution seismic survey has identified two main echo-characters in the area. The first one at the central portion of the muddy bank is described by a sequence of parallel sub-bottom reflectors up to 15 ms below the seafloor and is associated to essentially muddy sediments. The second echo-character is observed at NE and SE portion of the area, and is characterized by a chaotic to transparent sequence with non obvious sub-bottom reflectors associated to sediments with a higher percentage of coarse material.

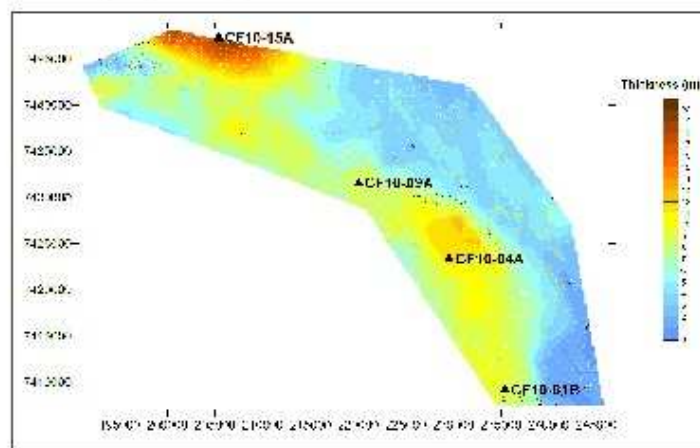


Figure 2: Perspective view of the nested seismic survey with the sediment thickness and the coring locations.

*XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives*

The core CF10-01B represents the last 11.1 ka cal BP whereas the others cores represents the last 7.2 ka cal BP based on the ^{14}C dating.

The Vp values ranged from 1409 to 1764 m/s. In general, cores CF10-01B and CF10-15A showed the highest values (mean 1560 m/s), while cores CF10-04A and CF10-09A showed low values (mean 1502 m/s). Density profiling ranged among 1.3 and 2.4 g/cm³. Cores CF10-01B and CF10-15A exhibited the highest values (> 1.7 g/cm³), whereas CF10-04A and CF10-09A are showing the lowest one (< 1.9 g/cm³). Vp and density increase in cores CF10-01B and CF10-015A associated to a medium silt and very fine sand predominance (mean phi 3.2 - 6.2), reflected a decrease in porosity and an effective increase of the effective pressure indicating a normal compaction and lithification process of sediments that occur above 2 km depth (Gangi, 1991; Gueguen and Palciauskas, 1994).

The TOC varied from 0.16 to 3.35 %. The highest TOC observed in CF10-09A (mean 2.8 %) and CF10-04A (mean 1.9 %) was related primarily to the grain size, in which the minerals accumulate in fine grains resulting in high organic matter concentrations (Fig. 3). High TOC was found in sediments with low density which is consistent with the preferential association of organic matter with clay-silty rich sediments (mean phi 5.1 – 9.5) serving as a base for the minerals. Again, as in all other profiles, cores CF10-01B and CF10-15A are grouped together both ranging from 21 to 38 % showing water content values ~30 % lower than cores CF10-04A and CF10-09A which exhibited values ranging from 34 to 57 %. As expected, the water content decrease in depth with increasing density, since as compaction processes due to the overburden weight take place the water is squeezed out of sediment.

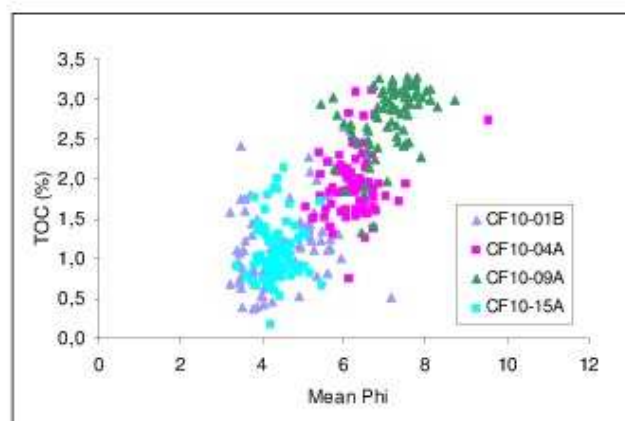


Figure 3: Correlation of sediment total organic carbon (TOC) and mean phi grain size.

4. CONCLUSION

The Cabo Frio high shown by the seismic, separates the Campos Basin to the North from the Santos Basin to the South, and seems to have acted as a conditional of paleo-coastline, which suggests to have had an SW orientation different from the recent one. If recent process induced by sediment-moving currents had occurred in the past, the Cabo Frio high could define an NW-SE orientation of this paleo-coastline. Considering that the surface waters entrain deeper in deeper layers by Coriolis Force the sediments can be deposited by hydrostatic pressure differences on the ocean floor. These pressure differences drive a bottom flow down the pressure gradient resulting in a geostrophic flow to the left (in the Southern hemisphere) what could explain the sedimentation pattern found at the cores. The cores CF10-04A and CF10-09A could be the register of the shallow marine settings where suspended mud concentrations were very high characterizing paleo-shoreface dominated by mud. Core CB10-01B and CF10-15A present very similar sedimentological and acoustic pattern despite the fact that they are end members of this sedimentation model, where wave-driven longshore drift system could have acted as the main agent on the depositional pattern found.

However, the mouth of the Paraíba do Sul River, in the Cabo Frio region has its positioned northward. Sites CF10-01B and CF10-15A could be under the influence of convergent long-shore drift with the sand found at the cores base supplied by erosion of the shelf during relative sea-level fall when dispersion of sand on the inner shelf could be eroded and deposited in the shoreline.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work was founded by the Geochemistry Network of PETROBRAS/CENPES and the Brazilian National Petroleum and Bio fuels Agency (ANP) for the financial support to this project.

6. REFERENCES

- Angulo, R.J. & Lessa, G.C. 1997. The Brazilian sea-level curves: a critical review with emphasis on the curves from the Paranaguá and Cananéia regions. *Marine Geology*, 140, pp. 141-166.
- Angulo, R.J., Souza, M.C., Reimer, P.J. & Sasaoka, S.K. 2005. Reservoir effect of the southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon*, 47, 67-73.
- Gangi, A. F. 1991. The effect of pore fluids and pressures on the seismic velocities in cracked and/or porous rocks. *SEG Research Workshop on Lithology*, Tech. Abstracts, 35-38.
- Gueguen, Y. & Palciauska, V. 1994. *Introduction to the physics of rocks*. Princeton, University Press, New Jersey, pp. 294.

DETERMINAÇÃO DA DINÂMICA DE SEIMENTAÇÃO NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO ATRAVÉS DO ^{210}Pb

Pedro P. Caldeira¹; Christian J. Sanders²; Sambasiva R. Patchineelam²; Helenice L. Santos²; Wladimir C. Ferreira¹; Whertz Amós Sales¹; Ana Luiza S. Albuquerque²

ppcaldeira@gmail.com¹

¹ - Departamento de Biofísica, Universidade Federal do Rio de Janeiro;

² - Programa de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense

Palavras-chave: ^{210}Pb , Taxa de sedimentação, Zona de mistura, Plataforma Continental.

1. INTRODUÇÃO

Sem uma medida precisa da taxa de sedimentação é extremamente difícil um estudo acurado dos processos geológicos no sedimento marinho. A principal ferramenta para determinação desta tem sido a datação por ^{14}C , com escala milenar. Entretanto para a determinação da taxa de sedimentação recente esta técnica é imprecisa. Assim para que possamos determiná-la é necessária a utilização de técnicas baseadas em séries de decaimento de radionuclídeos de meia-vida mais curta. A técnica mais adequada para nosso trabalho é a de análise de ^{210}Pb não suportado, que permite a determinação da geocronologia recente ate aproximadamente cento e trinta anos devido a sua meia-vida de aproximadamente vinte e dois anos, permitindo assim determinar a taxa de sedimentação com incrível precisão e determinar ainda a zona de mistura na região.

Nosso trabalho esta sendo realizado na plataforma continental na região de Cabo-frio que caracteriza-se por ser um ambiente sedimentar complexo devido à interação entre o aporte fluvial e a produção marinha. Além desta complexidade de fontes, a dinâmica das massas d'água nesta região é essencialmente dependente do regime de ventos. De uma forma geral, as correntes litorâneas que atuam sobre a plataforma espalham o material particulado, levando a maior parte para o talude, onde acabam por se depositar. Apesar desta característica peculiar às plataformas continentais, Saavedra e Muehe (1994) apontaram a existência de depósitos de lama junto a costa na região de Cabo Frio, o qual foi considerado por estes autores uma situação particular desta região.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

Nosso objetivo é utilizando amostras retiradas de 13 pontos no corpo lamoso formado na plataforma entender a dinâmica de sedimentação da região determinando dados como taxa de sedimentação média e zonas de mistura. Os pontos que apresentaremos neste trabalho são os pontos que cruzam o corpo lamoso, os pontos BCCF10-15, 09 e 01 (fig.1).

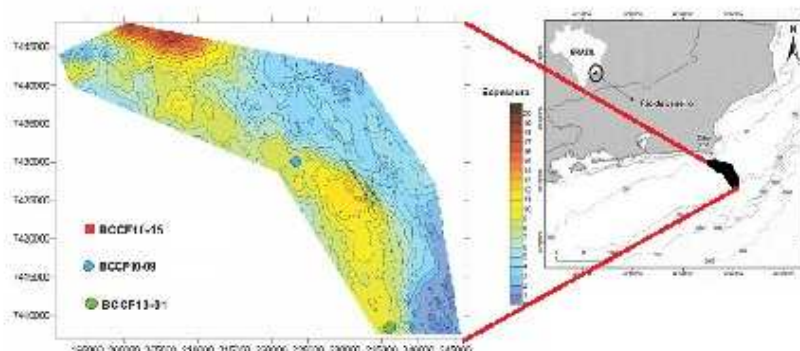


Figura 1: Mapa dos Pontos no Corpo Lamoso

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram retirados 13 testemunhos do corpo lamoso de Cabo-Frio utilizando Box-corer, que foram sub amostrados com tubos de PVC de diâmetro de 75 e 100 mm. Em laboratório foram extrudidos com resolução de 1 em 1 cm. Foram retiradas alíquotas para determinação de granulometria e teor de umidade. O material extrudido foi alocado em placas de Petri de 70ml.

As placas foram então deixadas em repouso por 20 dias para alcançarem o equilíbrio secular entre o ^{226}Ra e seus filhos ^{214}Pb e ^{214}Bi . A atividade do ^{210}Pb foi medida diretamente em um detector semi planar de germânio de alta-pureza através da contagem dos picos de 46,5 KeV a do ^{226}Ra foi medida através da medida de seus filhos ^{214}Bi e ^{214}Pb (295,2 KeV) (351,9 KeV) e (609,3 KeV) (Moore 1984). A atividade do ^{210}Pb não suportado foi estimada subtraindo-se o ^{226}Ra do total de ^{210}Pb . A auto absorção foi calculada seguindo o modelo de Cutshall et al. (1984). As taxas de sedimentação foram então determinadas pelo método de Constant Initial Concentration (CIC) seguindo (Appleby and Oldfield, 1992).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da análise dos testemunhos mostrou um decaimento regular da atividade do ^{210}Pb em excesso ($^{210}\text{Pb}(\text{ex})$) para todos os três pontos (Fig.2). Estas atividades podem ser afetadas por diferentes tendências granulométricas, que podem alterar a distribuição do $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$ (Ravichandran et al.,1995).

Assim os resultados foram normalizados com o conteúdo de lama (fração granulométrica < 63µm).

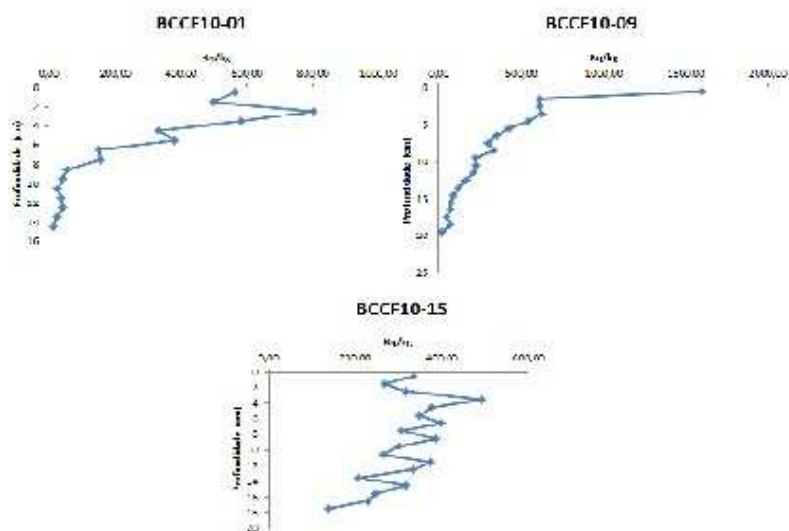


Figura 2: Atividade $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$

Após a normalização o log da atividade do ^{210}Pb apresenta uma tendência de declínio aproximadamente linear em relação a profundidade (Fig.3) o que implica em uma taxa de sedimentação consistente (Appleby and Oldfield, 1992). As exceções são os topos dos testemunhos até 2cm para o ponto 01 e até 3cm para os pontos 09 e 15, que foram determinados como zona de mistura através da análise dos decaimentos do $^{210}\text{Pb}(\text{ex})$ e excluídos da determinação das taxas de sedimentação.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

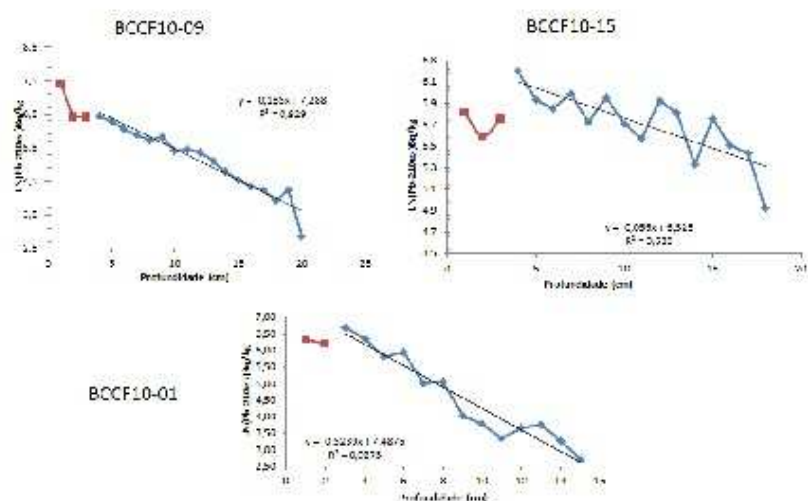


Figura 3: Atividade do $\text{Ln}[^{210}\text{Pb}(\text{ex})]$ em relação a profundidade, em vermelho encontram-se os pontos referentes as zonas de mistura.

As taxas foram calculadas através do coeficiente angular da tendência do decaimento em relação a profundidade e foram determinadas para os pontos 01, 09 e 15 em respectivamente 1,0 mm/ano, 1,7 mm/ano e 5,5 mm/ano. Estes valores estão próximos de outros valores para a plataforma continental brasileira como em Guaratuba na costa de São Paulo 5,2 mm/yr (Sanders et al. 2006) e outras plataformas continentais como a bacia de Biscay na França onde foram determinadas taxas de sedimentação variando de 5 a 1 mm/yr (Lesueur et al. 2001). O R^2 das tendências de decaimento foi plotado na tabela de Pearson e todos obtiveram valores de confiabilidade maiores do que 95%. Estes resultados demonstram uma diminuição na taxa de sedimentação com o aumento da distância para a costa, o que já era esperado. A taxa de sedimentação alta no ponto BCCF10-15 é esperada, pois o ponto está localizado no local onde o pacote de lama é mais espesso, e encontra-se em uma zona de vortex o que favorece a sedimentação. O avanço do estudo nos outros pontos permitira melhorar o entendimento da dinâmica de sedimentação do corpo lamoso.

4. REFERÊNCIAS

Appleby, P.G., Oldfield, F., 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies. In: Ivanovich, M., Harmon, S. (Eds.), Uranium Series Disequilibrium: Application to Earth, Marine and Environmental Science. Oxford Science Publications, pp. 731e783.

Cutshall, N.H., Larsen, I.L., Olsen, C.R., 1982. Direct Analysis of ^{210}Pb in Sediment

*XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives*

Samples: Self-Absorption Corrections. Nuclear Instruments and Methods 206, 309e312.

Lesueur, P., et al., Sedimentation rates and fluxes in the continental shelf mud fields in the Bay of Biscay (France), Continental Shelf Research, Volume 21, Issues 13-14, August 2001, Pages 1383-1401.

Moore, W.S., 1984. Radium isotope measurements using Germanium detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 223, 407e411.

Sanders, C.J., Smoak, J.M., Naidu, A.S., Patchineelam, S.R., 2008. Recent sediment accumulation in a mangrove forest and its relevance to local sea level rise (Ilha Grande, Brazil). Journal of Coastal Research 24, 533e536.

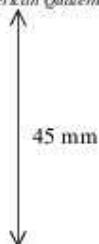
Sanders, C.J., et al., Organic carbon burial in a mangrove forest, margin and intertidal mud flat, Estuarine, Coastal and Shelf Science (2010), doi:10.1016/j.eess.2010.08.013

Sanders, C.J., et al., Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil), Marine Pollution Bulletin, Volume 52, Issue 9, September 2006, Pages 1085-1089.

Saavedra, L. & Muehe, D. 1994. Dinâmica sedimentar na plataforma continental interna entre a Ilha do Cabo Frio e cabo Búzios - RJ. 38º Congresso Brasileiro de Geologia. Balneário Camboriú - SC, 1994. p. 370-371.

Esta contribuição faz parte do Projeto Ressurgência financiado pela Rede Temática de Geoquímica da Petrobras/ANP. Agradecemos também ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM/Marinha do Brasil pelo apoio da embarcação

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



**PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE ALQUENONAS NA PLATAFORMA
CONTINENTAL DE CABO FRIO: BASES PARA A CALIBRAÇÃO DE PROXY
PARA A RECONSTRUÇÃO DE PALEO-TEMPERATURAS DA SUPERFÍCIE DO
MAR**

Regina de Carvalho Oliveira¹, Ioanna Bouloubassi², Bernardo R. Rangel^{1,4}, Márcio Henrique da Costa Gurgel³, Anne Lorre², Marie-Hélène Taphanel², André Belém¹, Abdelfettah Sifeddine^{1,2}, Marcelo Bernardes¹, Ramsés Capilla⁵, Ana Luiza S. Albuquerque¹.

¹ Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150

² Laboratoire d'Océanographie et du Climat: Expérimentation et Approches Numériques, LOCEAN - IPSL, UMR 7159 CNRS/UPMC/IRD, Université P. et M. Curie, Case 100, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

³ Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo Lest, Rua Arlindo Béllio, s/n, Ermelindo Matarazzo 03828-900 - São Paulo, SP - Brasil

⁴ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ 21945-970

⁵ Rede de Geoquímica da Petrobrás - CENPES - Cidade Universitária/UFRJ

Email.: rocarvalho@geoq.uff.br

Palavras-chave: calibração; marcadores moleculares; sedimentos marinhos; alquenonas; TSM

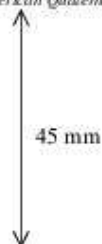
1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o interesse dos cientistas em entender as causas, a frequência e intensidade dos processos envolvidos nas variações climáticas em várias escalas temporais e espaciais, assim como o papel dos oceanos como regulador das variações do clima mundial vêm ganhando cada vez mais importância. Nesse sentido, estudos com abordagens paleoceanográficas e paleoclimáticas a partir da determinação da temperatura da superfície do mar (TSM) no passado tem sido de extrema importância, uma vez que este dado é fundamental para as inferências das relações oceano-atmosfera e, consequentemente, na reconstrução de paleoclimas/paleoprodutividade, os quais possibilitam a validação dos modelos preditivos.

Dentre os proxies usados para se determinar paleo-TSM destacam-se: funções de transferência, $\delta^{18}\text{O}$ (Gregory e Taylor, 1981), Tex86 (Wutcher et al., 2004), Mg/Ca (Mitsuguchi et al., 1996), Uk'37, etc. Este último índice foi inferido através do padrão de insaturação das alquenonas produzidas por organismos vivos habitantes das porções superiores do oceano (coccolitoforídeo *Emiliania huxleyi*). Uma das grandes vantagens no uso das alquenonas em relação a outros proxies é o fato de serem preservadas nos sedimentos mesmo após a degradação de suas fontes (Sachs et al., 2007).

No entanto, o entendimento dos padrões espaciais e temporais da deposição da alquenona em ambientes costeiros e na plataforma continental é ainda um desafio, muito embora a compreensão das associações entre os padrões de deposição das alquenonas e as

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



forçantes ambientais seja fundamental para o uso do potencial do proxy. Com base nisto, o objetivo deste estudo foi esclarecer os padrões espaciais da deposição das alquenonas na plataforma continental de Cabo Frio, através da análise de 13 top-cores e 2 testemunhos curtos que cobrem os padrões de deposição no último século.

2. ÁREA DE ESTUDO

A dinâmica oceanográfica na região de Cabo Frio é marcada pela ocorrência de três massas d'água: (1) Água Costeira (AC), massa d'água quente ($T \geq 25^{\circ}\text{C}$) e com baixa salinidade ($S=32-34$); (2) Água Tropical (AT), caracterizada por além de quente ($T=24-28^{\circ}\text{C}$) apresentar maior valor de salinidade ($S \geq 36.8$); (3) Água Central do Atlântico Sul (ACAS), que aflora ocasionalmente na plataforma com temperaturas menores que 18°C . Nesta região, há a deposição de um banco lamoso que se estende de 80 a 150 metros, rico em matéria orgânica, com teores de carbono orgânico total que variam entre 2 e 3%.



Figura 1 – Mapa do Estado do Rio de Janeiro apresentando a região de estudo em destaque (modificado de Dias, G. - LAGEMAR/UFF). A macha escura destacada na plataforma continental representa o banco lamoso estudado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Treze topos de testemunhos e dois box-cores foram coletados na plataforma continental de Cabo Frio (Figura 2), os quais foram subamostrados a cada 1 cm. De cada uma dessas amostras foram pesados 20 g de sedimento úmido e, em seguida, secos em estufa à 50°C por 48 a 72 horas. Posteriormente, os sedimentos secos foram macerados, passados em peneiras metálicas de abertura de $150\ \mu\text{m}$ e armazenados em vidros âmbar.

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives

45 mm

Quatro gramas (peso seco) das amostras de sedimentos foram extraídas com diclorometano e metanol (3:1, v:v) por 15 minutos em agitação ultrassom após adição de n-tetracosano - d_{50} e 5α - androstano- 3β - ol como surrogate padrão. Ao final da extração, o solvente foi evaporado em rotoevaporador a 30°C, transferidos para vial de 7 mL e secos em

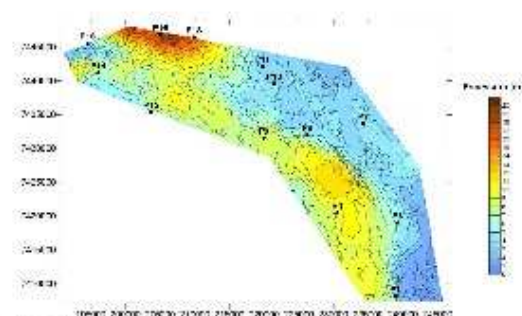


Figura 2: Mapa de localização da Área de Estudo na região da plataforma continental de Cabo Frio, indicando os pontos de coleta das amostras estudadas.

fluxo de nitrogênio.

Após a extração os extratos totais foram depositados no topo de uma coluna de sílica com 250 μ L de heptano com auxílio de pipetas pasteur e eluídos em quatro frações: 250 μ L de heptano + 2 mL de heptano + 2 mL de tolueno:hexano (85%:15%) (hidrocarbonetos); 2 mL de acetato de etila : hexano (95:05) (ésteres de ceras + alquenones); 4 mL de acetato de etila : hexano (80:20) (álcoois + esteróis); 5 mL de metanol + diclorometano (50:50)(compostos polares).

As análises cromatográficas das frações dois foram feitas utilizando um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama, marca Agilent, modelo 6890 com coluna capilar Agilent DB-5MS 60m (0,32 mm diâmetro interno, 0,25 μ m filme) e programação do forno: 50 °C – 140 °C (30 °C/min, isoterma de 3 minutos), 140 °C - 280 °C (20 °C/min, isoterma de 10 minutos), 280 °C - 320 °C (0,5 °C/ min, isoterma de 150 min). As alquenonas foram identificadas e quantificadas usando um alqueno n-C36 como padrão interno.

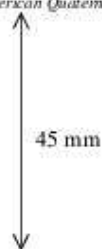
Os picos das alquenonas foram integrados e suas áreas foram utilizadas na seguinte equação:

$$U_k^{37} = [C37:2]/[C37:2 + C37:3]$$

A temperatura foi calculada de acordo com a equação de calibração de Pahl & Wakeman (1987) e Praht et al. (1988):

$$U_k^{37} = 0,034 \text{ TSM} + 0,039$$

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A distribuição do conteúdo de alquenonas na plataforma continental mostrou-se bastante heterogeneia ao longo dos pontos amostrados, em especial nas partes mais profundas da plataforma, representadas pelos pontos de coleta 1, 2 e 4 (Figura 3). Quando observado a deposição recente das alquenonas, observa-se um padrão bem diverso entre os testemunhos estudados.

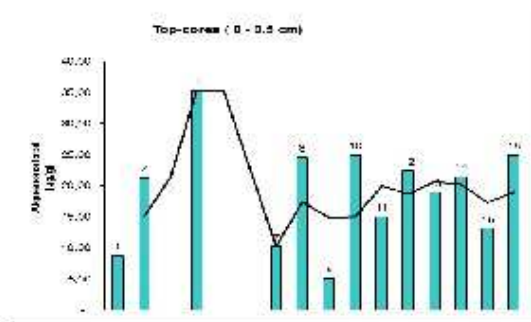
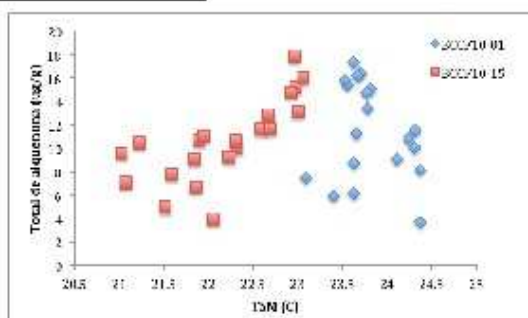


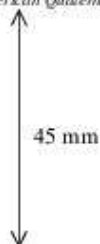
Figura 3: Distribuição do conteúdo de alquenonas (ug/g) no banco lamoso da plataforma continental de Cabo Frio.

Figura 4: Relação entre a concentração de alquenonas nos sedimentos e as temperature do mar (TSM) reconstituída para os testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-15.



Neste sentido, os perfis BCCF10-01 e BCCF10-15, que representam a maior (128 metros) e menor (80 metros) profundidades amostradas na plataforma, como também as posições mais distal e proximal à costa, respectivamente, mostram uma clara separação na distribuição das temperaturas reconstituídas (Figura 4). Este fato indica que a intensa hidronâmica atuante na

XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA
III Encontro do Quaternário Sulamericano
XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives



região é expressa nas características dos sedimentos depositados nos diversos pontos da plataforma. Assim sendo, é possível sugerir que o testemunho BCCF10-01 registre predominantemente a variabilidade da Água Tropical, enquanto que o perfil BCCF10-15 reflita as condições de mistura, com maior influência da ACAS sob a plataforma.

Estes resultados apontam para a necessidade de calibrar os proxies utilizados em estudos paleoambientais/paleoceanográficos, tanto considerando sua variabilidade espacial, quanto entendendo o papel das variações sazonais, as quais estão sendo estudadas no escopo do Projeto Ressurgência (Rede de Geoquímica da Petrobras) através de experimentos com armadilhas de sedimentação alocados na plataforma continental.

4. REFERÊNCIAS

- Brassell, S. C., Eglinton, G., Marlowe, I. T., Pflaumann, U., and Sarnthein, M., 1986. Molecular Stratigraphy: a new tool for climatic assessment. *Nature* **320**, 129-133.
- Gregory, R. T., Taylor, H. P. 1981. An Oxygen Isotope Profile in a Section of Cretaceous Oceanic Crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for $\delta^{18}\text{O}$ Buffering of the Oceans by Deep (>5 km) Seawater-Hydrothermal Circulation at Mid-Ocean Ridges. *Journal of Geophysical Research* **86**, 2737-2755.
- Marlowe, I. T., *et al.* 1984. Long Chain (n-C37-C39) alkenones in the Prymnesiophyceae. Distribution of alkenones and other lipids and their taxonomic significance. *British Phycology Journal* **19**, 203-216.
- Sachs, J. P., Pahnke K., Smittenberg, R., and Zhang, Z. Biomarker Indicators of Past Climate. *Quaternary*.
- Wraige, E. J., Belt, S. T., Lewis, C. A., Cooke, D. A., Robert J. M., Massé, G., and Rowland, S. J., 1997. Variations in structure and distributions of C25 highly branched isoprenoid (HBI) alkenes in cultures of the diatom, *Haslea ostrearia* (Simonsen). *Organic Geochemistry* **27**, 497-505.
- Wuchter, C., Schouten, S., Coolen, M. J. L., and Sinninghe Damsté, J. S., 2004. Temperature-dependant variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX 86 paleothermometry. *Paleoceanography* **19**, PA4028.

Resumos submetidos ao Congresso Brasileiro de Geoquímica 2011, Gramado RS

A geoquímica de Fe, Zn, Cu e Ni na água intersticial de sedimento marinho da região de ressurgência de Cabo Frio, Brasil

Nívea S. AMORIM^{1,3}, Walter R. PASOLINI^{1,4}, Helenice SANTOS^{1,5}, Sambasiva R. PATCHINEELAM^{1,6}, Regina CARVALHO^{1,7}, Whertz Amós Sales^{1,8}, Michael E. BOTTCHER², Ana Luíza S. ALBUQUERQUE^{1,9}

¹Programa de Geoquímica Ambiental (Universidade Federal Fluminense - UFF); ²Leibniz Institute for Baltic Sea Research, Marine Geochemistry Group, Warnemünde, Alemanha; ³nsamorim@id.uff.br, ⁴wpasolini@id.uff.br, ⁵geosam@vm.uff.br, ⁶helenice@geoq.uff.br, ⁷rocarvalho@geoq.uff.br, ⁸whertz@ig.com.br, ⁹analui@geoq.uff.br

Resumo

Muitos processos biogeoquímicos podem influenciar na ciclagem dos metais dissolvidos em água intersticial. Os dados de Eh dos pontos estudados sugerem uma divisão destes pontos em dois grupos, onde no primeiro (ponto BCCF 10-01 e BCCF 10-04) se observa um sedimento com anoxia, o que não ocorre no segundo grupo (BCCF10-09 e BCCF 10-15). Os perfis verticais das concentrações de metais sugerem uma relação entre a dissolução de hidróxidos de Fe e a diminuição do Eh, bem como a influência de tal processo nas concentrações de Zn, Cu e Ni, uma vez que tais metais podem estar adsorvidos a estes hidróxidos. Além disso, o Ni apresenta uma possível associação com sulfetos de Fe (pirita), o que não ocorre para o Cu e Zn.

Palavras-chave: dissolução, adsorção, Eh, metais

Abstract

Many biogeochemical processes can influence the cycling of dissolved metals in interstitial water. Our dates of Eh in points studied suggest a division these points into two groups, where the first (BCCF 10-01 and BCCF 10-04) is observed a sediment which anoxia, which does not occur in the second group (BCCF10-09 and BCCF 10-15). The vertical profiles of metal concentrations suggest a relationship between the dissolution of Fe hydroxides and the decrease of Eh as well as the influence of such process in the concentrations of Zn, Cu and Ni, since these metals can be adsorbed to these hydroxides. Furthermore, Ni has a possible association with Fe sulfides (pyrite), which does not occur for Cu and Zn.

Keywords: Dissolution, adsorption, Eh, metals

1. Introdução

Muitos dos processos biogeoquímicos que ocorrem na interface sedimento-água e dão origem a diagênese são principalmente afetados pelo pH, mudanças de oxidação e decomposição da matéria orgânica. Tais processos também controlam os metais dissolvidos na água intersticial e suas fases minerais (Huerta-Díaz et al, 1992).

O objetivo deste estudo foi determinar os valores de Eh e as concentrações de metais (Fe, Zn, Cu e Ni) dissolvidos em amostras de água intersticial do sedimento marinho da plataforma continental de Cabo Frio e verificar como estes variam com as mudanças de oxidação no sedimento.

2. Materiais e métodos

Quatro pontos de amostragem (BCCF 10-01, BCCF 10-04, BCCF 10-09 e BCCF 10-15) na plataforma de Cabo Frio foram selecionados por avaliação geofísica por sísmica na região (Figura 1).

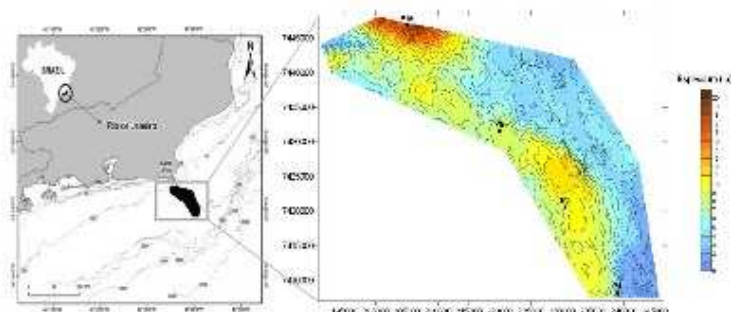


Figura 1: Pontos de amostragem na plataforma continental de Cabo Frio (RJ)

A coleta de testemunho para retirada de água intersticial foi realizada com amostrador tipo *box core*. Inicialmente, mediu-se o pH e Eh *in situ*, através de pH metro portátil, de 1 em 1 centímetro até 5 cm e de 5 em 5 centímetros até o final dos testemunhos. Nestas mesmas profundidades foram coletadas as amostras de água intersticial através de sistemas Rhyzon® (Seeborg-Elverfeldt, et al., 2005). As seringas do sistema Rhyzon® contendo as amostras foram levadas para dentro de Glove bag sob atmosfera de N₂, onde 1mL de amostra foi fixada com 100µL de HNO₃ 1% visando a determinação dos íons metálicos. Esta determinação foi realizada através de ICP-MS (XSERIES 2 ICP-MS Thermo Fisher Scientific) após pré-concentração das amostras com coluna contendo Chelex 100 (Bio-Rad Laboratories). O mesmo procedimento foi feito em material certificado de referência CASS-4 (near-shore seawater, National Research Council of Canada) e as recuperações obtidas para Fe, Mn, Pb, Cu, Ni, Cd e V foram 89%, 94%, 101%, 96%, 84%, 93% e 91%, respectivamente.

3. Resultados e discussão

Segundo a definição de Froelich et al. (1979) o sedimento pode ser dividido como óxico, sub-óxico ou anóxico de acordo com o Eh da água intersticial, considerando tal definição os testemunhos estudados neste trabalho foram divididos em dois grupos. No primeiro (BCCF 10-01 e BCCF 10-04), os maiores valores de Eh no primeiro centímetro de profundidade caracterizam uma zona óxica, os valores pouco abaixo de zero em 2cm, 7cm e 9cm caracterizam uma zona sub-óxica e os menores valores em 5cm e 11cm indicam uma anoxia no sedimento (Figura 2). No entanto, para o segundo (BCCF 10-09 e BCCF 10-15) os valores de Eh próximos a zero ou pouco menores que zero ao longo dos testemunhos caracterizam estes como óxicos no primeiro centímetro e sub-óxico ao longo dos mesmos.

Nos pontos BCCF 10-01, BCCF 10-04 e BCCF 10-09 observou-se uma relação entre os perfis de Fe, Mn e Eh (Figura 1), pois as baixas concentrações de Fe e Mn nos primeiros

centímetros provavelmente é devido a presença de óxidos e hidróxidos (MnO_2 e FeOOH) na interface sedimento-água (óxico). O aumento da concentração de Fe onde ocorre os menores potenciais de redução (entre 2cm e 5cm de profundidade) indica solubilização destes oxihidróxidos de Fe e Mn, bem como sua possível reatividade no processo de degradação da matéria orgânica mediado por atividade bacteriana (redução do Fe e Mn). O mesmo ocorre para os perfis de Zn, Ni e Cu (Figura 3), sugerindo que tais elementos podem estar adsorvidos aos hidróxidos de Fe. No ponto BCCF 10-15, onde a taxa de sedimentação é alta (estudo que está sendo desenvolvido por Caldeira, P.P.), o mesmo não pode ser observado, pois os processos ocorrem em faixas estreitas de sedimentação, sendo necessária uma resolução de 1mm em 1mm para identificar tais processos.

Nos pontos BCCF 10-01, BCCF 10-04 e BCCF 10-09 ocorre redução das concentrações de Fe em 3cm, 7cm e 3cm de profundidade respectivamente, indicando processos de precipitação (sulfetos). O mesmo ocorre para Mn e Ni, indicando que estes podem estar associados aos sulfetos de Fe (pirita). O diagrama Eh x pH (Figura 4) mostra essa possível formação de pirita nos 4 testemunhos. No entanto, possivelmente outros processos atuam na variação das concentrações de Zn e Cu, tais como formação de organocomplexos, argilominerais e processos de difusão, pois estes apresentam comportamento diferenciado no ponto BCCF 10-15.

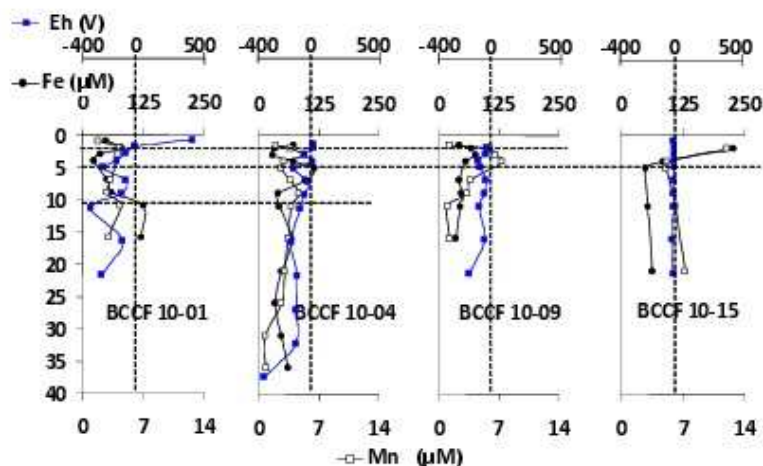
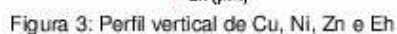


Figura 2: Perfil vertical de Fe, Mn e Eh



A variação dos valores de Eh da água intersticial do sedimento de Cabo Frio influenciam diretamente nas concentrações de Fe dissolvido, controlando os processos de dissolução e precipitação de óxidos, e assim influenciando as concentrações de Zn, Cu e Ni. A possível formação de pirita está diretamente relacionada com as concentrações de Ni, o que não ocorre para o Cu e Zn.

FRÖELICH, P.N. et al. Early Oxidation of Organic Matter in Pelagic Sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic Diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1075-1090, 1979.

HUERTA-DIAZ, M.A. e MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 56: 2681-2702, 1992.

SEEBERG-ELVERFELDT, J. et al. A Rhizon in situ sampler (RISS) for pore water sampling from aquatic sediments. *Limnol. Oceanogr.* Meth., 3: 361-371, 2005.

A rede de Geoquímica da Petrobras, a Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro na realização deste projeto.

Resumos submetidos para o COLACMAR – Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar 2011, Balneário Camboriú, SC

RESULTADOS PRELIMINARES DAS RELAÇÕES ENTRE O FLUXO DE PARTICULAS, A ESTRUTURA OCEANOGRÁFICA E AS CONDIÇÕES CLIMÁTICAS ATUAIS DA PLATAFORMA CONTINENTAL BRASILEIRA AO LARGO DO CABO FRIO (RIO DE JANEIRO).

Zuluaga, F.J.B.¹; Gurgel, M.H.C.²; Belem, A.L.¹; Santos, H.L.R.¹; Mendoza, U.N.¹; Carvalho, R.¹; Albuquerque, A.L.S.¹

analucia@geq.uff.br¹ - Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental / Universidade Federal Fluminense (UFF); ² - Departamento de Geoquímica / Universidade Federal Fluminense (GEO / UFF); ³ - Escola de Artes, Ciências e Humanidades / Universidade de São Paulo (EACH / USP); ⁴ - Departamento de Geoquímica / Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150 Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense (UFF), Rua de São João Batista, s/nº - Instituto de Química - 5º Andar, Centro - Niterói - CEP 24020-141.

RESUMO.

In order follow the vertical flux as well as the composition of water column particles in marine upwelling region of Arraial do Cabo, two ParFlux type sediment traps were deployed circa 45 nm southeastern off Cabo Frio. Initial calculated data from total mass flux and particulate matter preliminary shows that the total mass flux in the region correlates with temperature and wind conditions.

Palavras chave: Ressurgência, armadilha de sedimento, fluxo de massa.

INTRODUÇÃO.

A ressurgência é conhecida como um fenômeno dinâmico decorrente da interação entre atmosfera e oceano, caracterizado pela ascensão das águas profundas, geralmente carregadas com alta concentração de nutrientes que levam a modificações físico-químicas no topo da coluna d'água. A sua principal consequência geralmente é o aumento de biomassa fitoplanctônica, induzindo elevada produção primária e pesca (VALENTINE, 1998).

Esta alta produtividade normalmente provoca grande fluxo vertical de material orgânico. O fluxo de Carbono Orgânico Particulado (POC) tem um papel muito importante no sequestro de CO₂, mediante a formação e posterior afundamento de biomassa (HUNG, 2010). Porém um melhor entendimento do fluxo da matéria orgânica da zona eufótica permite compreender o ciclo biogeoquímico do carbono no oceano e para isto vem sendo utilizadas armadilhas de sedimento. Ditas armadilhas de sedimento são a única ferramenta existente para a medição direta das partículas que sedimentam no oceano.

Pouco se conhece acerca da variabilidade sazonal e as características quantitativas e qualitativas do afundamento da matéria orgânica na costa do Brasil, este trabalho apresenta preliminarmente dados fornecidos pelo primeiro lançamento de linha do funeio na plataforma continental na área do Cabo Frio – Rio de Janeiro - Brasil. Estes resultados nos permitirão conhecer detalhes do fluxo de partículas e "calibrá-lo" com relação as condições oceanográficas e climáticas a fim correlacioná-los com estudos paleoambientais regionais baseados em testemunhos sedimentares.

MATERIAIS E MÉTODOS.

Uma linha de funeio oceanográfico foi lançada na plataforma continental ao largo do Cabo Frio a 140 m de profundidade na posição 23° 36', 250° S e 041° 34', 571' W, contendo duas armadilhas de sedimentação cônicas programáveis. A primeira foi posicionada na profundidade de 54 m para coletar o material da zona eufótica e a segunda a 105 m de profundidade para coletar o material em um nível mais profundo. As armadilhas são de tipo Parflux Mark 8-13 (McLane Labs) (de 0,66 m² de área de abertura e uma altura de 165 cm cada uma), dotadas com carrossel de 13 garrafas de 250 mL de capacidade total cada. Ao longo da linha do funeio também estão dispostos 21 sensores de temperatura (Tidbit v2 - Onset Comp.), um a

cada 5 metros em média, dois correntômetros acústicos (ADPs Modelo Aquadopp 400 Kz / Nortek AS) posicionados a 76 m e orientado para cima e 78 m orientado para baixo, respectivamente, a fim de perfilar toda a coluna d'água, e um medidor de temperatura, condutividade e pressão (CTD Plus V2 / AML) a 110m. As armadilhas de sedimento foram programadas para coletar cada amostra durante um intervalo de tempo de 72 horas, sequencialmente começando às 00 horas do dia 11 de Novembro de 2010 até o dia 19 de Dezembro de 2010. Os demais equipamentos foram configurados para iniciar a aquisição de dados ao mesmo momento, sendo o intervalo entre cada medida de 30 minutos. A linha foi recuperada em 09 de fevereiro de 2011 e posteriormente relançada no dia 15 de Março de 2011 para ser recuperada novamente em um intervalo de 3 meses, desta vez as armadilhas foram programadas para coletar amostras em um intervalo de captação de 7 dias e os demais equipamentos mantiveram a mesma configuração.

Com a finalidade de retirar os organismos nadadores ("swimmers"), o conteúdo de cada garrafa de 250 mL foi pré-filtrado em uma malha de nylon de 1000 µm de abertura (SILVERBERG, 2006). Logo depois, as amostras de foram homogeneizadas manualmente e quarteadas usando-se um quarteador, obtendo-se assim 4 alíquotas de 62,5 mL. A primeira alíquota foi filtrada em filtros Whatman GF/F previamente calcinados a 450°C por 12 horas (GRASSHOFF, 1976) e pesados em balança analítica de 1 e⁻⁵. Posteriormente os filtros foram mantidos em estufa a 40°C até a secura. Pesaram-se os filtros em 3 oportunidades em intervalos de 3, 5 e 7 dias para obter uma massa média, e dessa forma o conteúdo do material particulado em suspensão (MPS) foi determinado (STRICKLAND & PARSONS 1977) e o fluxo de massa total (FMT) calculado (SILVERBERG, 1986).

Os dados de velocidade de ventos utilizados foram medidos por satélite da através do sensor ASCAT ("Advanced Scatterometer") do satélite EUMETSAT METOP da ESA ("European Space Agency"). Estes dados possuem resolução espacial de 0,25 graus e cobertura global, sendo fornecidos pelo "Ocean Watch Program" da NOAA / NESDIS ("National Oceanic and Atmospheric Administration / National Environmental Satellite, Data, and Information Service").

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Estudos feitos com armadilhas de sedimento mostram uma clara influência da produção primária da superfície no fluxo de material na coluna d'água. Segundo SILVERBERG (2006), o fluxo vertical das partículas depende das suas propriedades físicas, da natureza do sistema trófico pelágico e da estrutura da coluna d'água. Neste trabalho, a distribuição da quantidade de MPS coletado e do fluxo de partículas podem ser classificados em dois cenários: um caracterizado por alto fluxo de partículas (período compreendido entre o dia 11 de novembro e finalizando o dia 2 de dezembro) com uma média de 2,835 mg m⁻² d⁻¹ na armadilha superior (AS) e 5,440 mg m⁻² d⁻¹ na Armadilha do Fundo (AF); e o segundo grupo caracterizado por um baixo aporte de partículas com uma média de 1,723 mg m⁻² d⁻¹ na armadilha da superfície (AS) e 1,825 mg m⁻² d⁻¹ na armadilha do fundo (AF) (2 de dezembro até 19 de dezembro) (Fig 1). Os maiores valores de FMT e as maiores quantidades de MPS estiveram presentes na armadilha do fundo (Fig 1), fato este decorrente de uma altura maior da coluna d'água propiciando maior aporte de material. O período de coleta foi dominado claramente por ventos NE com uma maior intensidade nos primeiros 25 dias de amostragem (Fig 1) seguida de alguns pulsos variantes em intensidade no período restante de estudo. Este padrão é repetido nos dados de temperatura sugerindo que o principal mecanismo de geração de ressurgência nesta região é o padrão de ventos (Castelao *et al.*, 2006).

CONCLUSÃO.

A quantidade do fluxo das partículas esta diretamente relacionado com a dinâmica e intensidade dos ventos, assim como com a ascensão da ACAS. Em concordância com os dados de temperatura e ventos ao longo do período da amostragem, a ascensão da ACAS desde o primeiro dia de amostragem até dia 25 (equivalente ao dia 11/11/10 até o dia 6/12/11) (Fig 1) pode ser observada pela posição vertical da isoterma de 18°C. Comparativamente, estes também foram os dias com maior FMT tanto na armadilha superior como na do fundo (Fig 1).

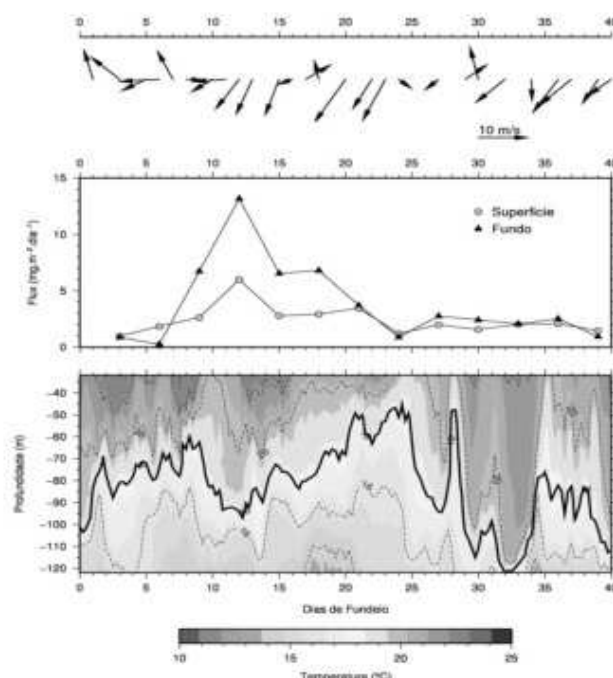


Figura 1. Comparação do registro de ventos (dados do Satellite: fluxo de massa total para a armadilha da superfície (AS) e armadilha do fundo (AF) no período de estudo) e registro de temperaturas dos TibiTs (Fundeio) no período de coleta

REFERÊNCIAS

- CASTELAO, R. M., & Barth, J. a. 2006. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of wind stress curl. *Geophysical Research Letters*, 33(3), 2-5. doi: 10.1029/2005GL025182.
- GRASSHOFF, K. [ED.] 1976. Methods of seawater analysis. Verlag Chemie, Weinheim and New York. xv, 317 p.
- HUNG C-C, GONG G-C, 2010. POC/234Th ratios in particles collected in sediment traps in the northern South China Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 88(3):303-310.
- SILVERBERG N, BAHENA FA, 1986. 28 Flujos verticales de carbono orgánico e inorgánico particulado en Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, y comparación con otros ambientes en el norte de México.:411-426.
- SILVERBERG N*, F AGUIRRE, S AGUÍÑIGA NR, 2006. Flujo vertical de materia particulada en la Cuenca Alfonso, Bahía de La Paz, durante 2002. *Ciencias Marinas*. 32:73-82.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis (2nd ed.). Fisheries Research Board of Canada, Bull. 167. Ottawa. 310pp.
- VALENTIN, J.L. 1998. Hydrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: two-dimensional structure and variability during a wind cycle.

Carbono e enxofre em sedimentos marinhos de Cabo Frio.Diaz, R. A.¹; Mendoza, U. N.¹; Santos, H.L.¹, Capilla, R.², Albuquerque, A.L.¹;¹Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-141.²Petrobras/Cenpes/Geoquímica, Ilha do Fundão, RJ. ruca114@hotmail.com**RESUMO**

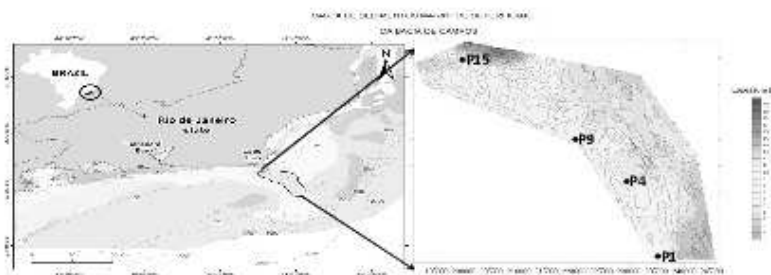
A região do Cabo Frio (RJ) é uma área de ressurgência que contribui com a produtividade primária e com o acúmulo de matéria orgânica (MO) nos sedimentos, afetando a condição redox do ambiente de sedimentação. A quantidade de MO acumulada tem uma relação direta com o carbono orgânico total (COT) e têm sido estabelecidas correlações positivas do COT com o enxofre total (ST), indicativa de tendências de condições redox. Este estudo tem como objetivo estudar o comportamento dos teores de ST, COT e carbono total (CT), e a relação destes parâmetros com processos geoquímicos e a granulometria dos sedimentos. O estudo foi feito em 4 pontos de amostragem dentro do banco lamoso de Cabo Frio (RJ). O CT, COT e ST foram determinados num analisador Leco SC. Nos resultados foi observada uma relação com a granulometria e o conteúdo de CT. O ST apresenta uma tendência do aumento com a profundidade e não apresenta correlação com o COT, pelo qual a razão C/S tem uma tendência diferente da estabelecida para sedimentos depósitos em condições óxicas, indicando possível limitação de ferro ou perda do sulfeto para a formação de sulfetos de ferro.

Palavras chave: Ressurgência, Carbono orgânico total, condições redox.**INTRODUÇÃO**

A ressurgência é um fenômeno oceanográfico, caracterizado pela subida de águas profundas e frias enriquecidas em nutrientes, para regiões menos profundas do oceano. Na costa atlântica da América do Sul, alguns pontos na costa Sudeste (SE) do Brasil apresentam este fenômeno, sendo a região de Cabo Frio (RJ) a de maior intensidade (Fig. 1).

Em Cabo Frio a ressurgência causa um aumento na produtividade primária, a qual se reflete na acumulação da MO nos sedimentos (MORATA, 2008), afetando, provavelmente, a condição redox do ambiente de sedimentação e a dinâmica geoquímica do S, na interface água-sedimento. O S pode ser acumulado como consequência da redução do sulfato (SO_4^{2-}) por bactérias e subsequente formação de minerais de sulfetos (principalmente a pirita) ou de S orgânico (Bernier, 1984).

No ambiente marinho existe uma relação direta entre o conteúdo de COT e MO. A MO metabolizada disponível para a redução do SO_4^{2-} pelas bactérias incrementa com a quantidade total de MO depositada na interface água-sedimento, pelo qual a quantidade de ST pode ser correlacionada positivamente com a quantidade de MO não metabolizada (COT). A razão COT e ST (C/S) determina mudanças no ambiente de sedimentação (BERNER *et al.*, 1983).

**Figura 1:** Área de estudo**MATERIAIS E MÉTODOS**

Coleta e pré-tratamento das amostras: A coleta de sedimentos foi realizada entre os dias 24 de abril e 03 de maio de 2010, a bordo da embarcação Av.Pq.Oc. Diadorim, do Instituto de

Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil. Nesta campanha foi utilizado um equipamento *box-corer* de 30 cm². A posição geográfica e profundidade dos 4 pontos de coleta (1, 4, 9 e 15) estão detalhadas na tab. 1. No laboratório, os testemunhos foram seccionados em sub-amostras a cada 1 cm dentro de um *glove-bag*, com fluxo de nitrogênio (N₂). Uma fração de sedimento foi estocada a 4°C em tubos de polietileno para análises de CT, COT, ST.

Ponto Coleta	Identificação Testemunho	Lat./Long.	Profundidade Coleta (m)
P1	BCCF10-01	23°40'38" - 41°59'01"	128
P4	BCCF10-04	23°27'64" - 41°64'48"	120
P9	BCCF10-09	23°20'13" - 41°73'63"	117
P15	BCCF10-15	23°05'86" - 41°87'61"	79

Tabela 1: Posição geográfica e profundidade dos pontos de coleta.

Carbono orgânico total, Carbono total e Enxofre total: As análises de COT foram realizadas em amostras previamente descarboxadas, mediante a adição de ácido clorídrico (HCl) 1M. O material residual, descarboxado, foi lavado com água destilada consecutivas vezes para a retirada de vestígios do ácido, posteriormente secas em estufa (40°C, 48 h) e maceradas manualmente em gral de ágata. O conteúdo de CT e ST foi obtido utilizando amostras não descarboxadas. As amostras foram analisadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro utilizando um analisador de C e S Leco SC-44, foram utilizadas aliquotas de amostra de 0,25 g.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O conteúdo de ST nos perfis verticais varia de 0.05 até 0.5% e apresenta uma tendência geral de aumento com a profundidade, com o maior aumento desde os 10 cm, onde pode ser esperada uma mudança das condições óxicas para sub-óxicas. Aos 6 cm é observado um pequeno aumento no teor de ST, provavelmente associado à presença de micro nichos anóxicos (Fig.2)(FRANCOIS, 1987). O ponto 9 apresentou os maiores conteúdos de ST.

Por outro lado, nos pontos 4 e 9 localizados na porção mais central do banco lamoso apresentaram alta compatibilidade com maiores conteúdos de CT (3.5 – 4.5%), estando o conteúdo da CT diretamente associados com a granulometria dos sedimentos que apresentam phi médio de 6 e 7, identificando um tamanho de partícula de silte médio a fino, respectivamente (Fig.2). Também são observados maiores teores de COT no ponto 9 e estão associados primariamente ao tamanho do grão, no qual a acumulação de minerais nos grãos mais finos resultam em altas concentrações de matéria orgânica (MAYER *et al.*, 2002). Os pontos 1 e 15 localizados nos extremos do banco lamoso (porção distal e proximal respectivamente) apresentam os menores conteúdos de CT (2 – 3.5 %) os quais estão também relacionados a um phi médio de 5 a 4 que corresponde a partículas de tamanho silte grosso e areia fina, respectivamente. O conteúdo de S a diferença do conteúdo CT não apresenta relação com a granulometria, o comportamento do enxofre deve estar influenciado pela disponibilidade de Fe e as condições redox do ambiente de sedimentação.

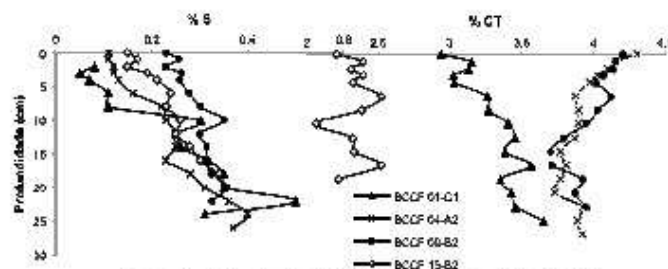


Figura 2: a) Conteúdo de ST (%); b) Conteúdo de CT (%).

Relação C/S Em sedimentos marinhos depositados em colunas de água com condições óxicas, existe uma correlação positiva entre o conteúdo de COT e do ST, considerado como S

pirítico, com uma razão C/S ~ 3 (BERNER *et al.*, 1983). Os constantes valores para a razão C/S óxica pode ser explicada porque aproximadamente uma fração constante de carbono orgânico e das espécies de enxofre reduzido são preservadas nos sedimentos, pelo qual a MO labil limita a quantidade de sulfetos de ferro formada (BERNER, 1984). Na figura 3 é representada a razão C/S dos pontos de estudo e observa-se que o COT e ST não apresentam uma boa correlação e os valores da razão são mais altos dos estabelecidos para sedimentos marinhos típicos, o qual pode-se explicar por o baixo conteúdo de ST comparado com COT, devido a limitação de Fe disponível para a formação de pirita, a re-oxidação de sulfetos ou a perda de sulfetos por difusão para as camadas de água superficiais (BONING *et al.*, 2004).

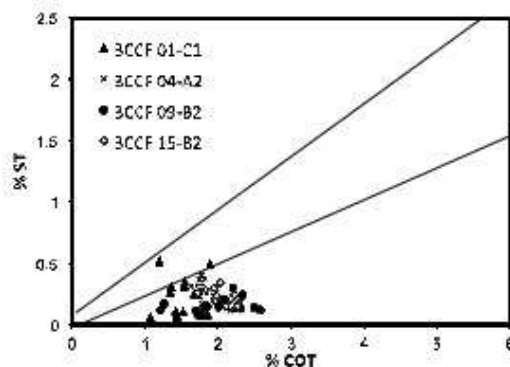


Figura 3. Relação COT e ST (as linhas representam a tendência para sedimentos marinhos típicos, BERNER *et al.*, 1993)

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares obtidos no presente trabalho indicam que o conteúdo de CT está diretamente associado com a granulometria dos sedimentos, onde sedimentos com tamanhos de partículas menores favorecem a acumulação de carbono. O enxofre apresenta uma tendência geral de aumento com a profundidade. A razão C/S não apresenta uma correlação positiva e maiores valores aos estabelecidos para sedimentos marinhos típicos, o que pode ser explicado pela limitação de ferro e oxidação ou difusão do sulfeto.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi financiado pela Rede de Geoquímica da PETROBRAS/CENPES e a Agência Nacional de Petróleo (ANP).

REFERÊNCIAS

- BERNER, R.A. 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48. 605-615 pp.
- BERNER, R.A., RAISWELL, R. 1983. Burial of organic carbon pyrite sulphur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47-5. 855-862 pp.
- BONING, P., BRUMSACK, H.J., BOTTCHER, M.E., SCHNETGER, B., KRIETE, C., KALLMEYER, J., BORCHERS, S.L. 2004. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (21). 4429-4451 pp.
- FRANCOIS, R. 1987. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51. 17-27 pp.
- MAYER, L., BENNINGERB, M., BOCKA, D., DE MASTERC, Q., ROBERTSD, C., MARTENSE, D. 2002. Mineral associations and nutritional quality of organic matter in shelf and upper slope sediments off Cape Hatteras, USA: a case of unusually high loadings. *Deep-Sea Research II* 49. 4587-4597 pp.
- MORATA DE ANDRADE, M. 2008. Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13000 anos CAL AP. *Universidade Federal Fluminense. Instituto de Química. Pós-graduação em Geoquímica Ambiental*. 274 pp.

ANEXO III

PRODUÇÃO CIENTÍFICA VINCULADA AO PROJETO NO PERÍODO