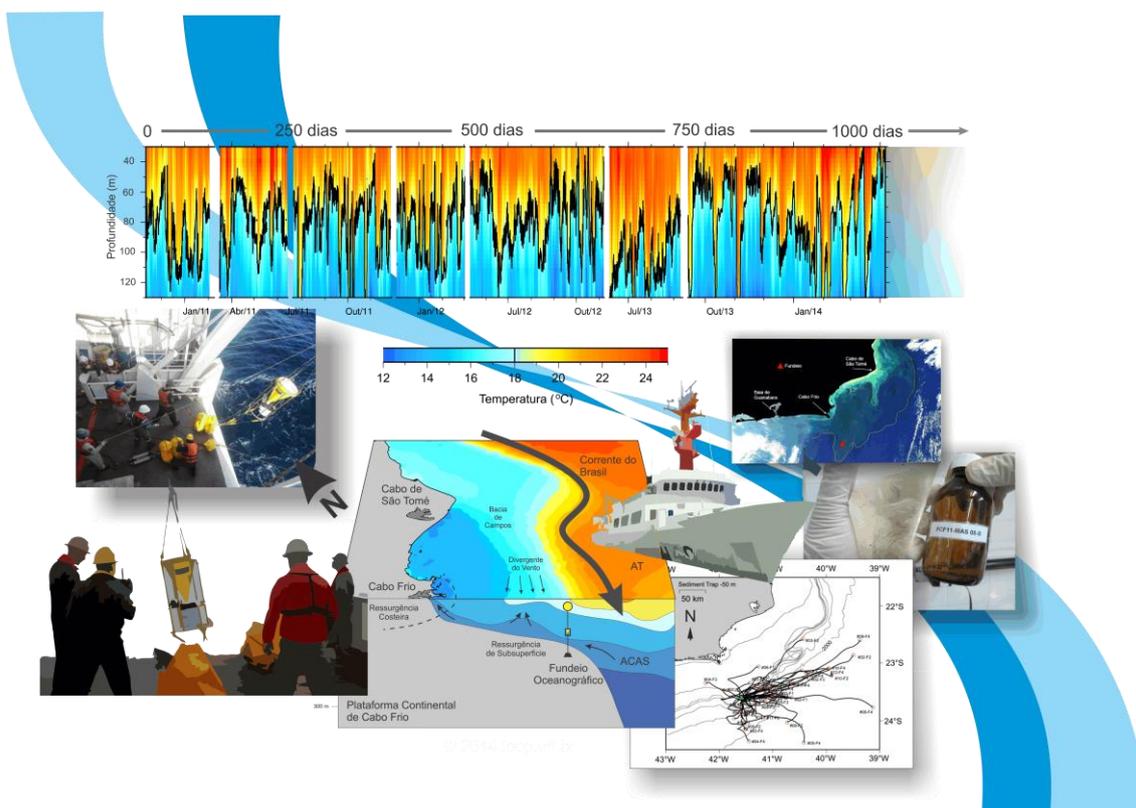




PROJETO RESSURGÊNCIA

3º Relatório Científico

Período de 17/03/2014 até 17/02/2015



Niterói – RJ, Fevereiro de 2015

Rede Temática
de Geoquímica



PETROBRAS



Conteúdo

Dados do Projeto.....	3
Equipe Executora	4
Projeto Ressurgência.....	6
3º Relatório Científico	9
Introdução.....	10
Etapa EO01 -Acoplamento Físico-biogeoquímico na Coluna d'água: Recuperação do Fundeio F-150#07: Resultados de 1000 dias de monitoramento e Etapa EO07 – Geoquímica Marinha e fluxo de particulados de Cabo Frio.....	11
Etapa EO04 – Coleta de Sedimentos – Multicorer	20
Etapa EO05 – Coleta e análise da água intersticial e físico-química dos Multicores	22
Etapa EO06 – Análise das águas intersticiais – processos de diagênese	23
Etapa EO08 - Caracterização geoquímica das massas d'água – Programa Waterhunters	30
Etapa EO09 - Paleoceanografia regional e variabilidade climática	43
Etapa EO10 – Educação e Retro-alimentação cultural.....	59
Etapa EO11 – Modelagem de Processos Diagenéticos	60
CR01 e CR02 – Reuniões trimestrais/anuais de acompanhamento.....	65
Continuidade do projeto e perspectivas futuras	65
Produtividade científica do Projeto Ressurgência	66
Referências Gerais.....	70



Dados do Projeto

Termo de Cooperação: **0050.0080351.12.9**

Conveniente: Fundação Euclides da Cunha
Rua Miguel de Frias, 123
Icaraí, Niterói, Rio de Janeiro
CEP. 24.220-001
Tel.: 21 2109-1661

Executora: Universidade Federal Fluminense
Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental
Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia
<http://www.loop.uff.br>
Outeiro São João Baptista s/n.
Centro, Niterói, Rio de Janeiro
CEP. 24.020-015
Tel.: 21 2629-2197

Coordenação: Dra. Ana Luiza S. Albuquerque
SIAPE 11426985
Email: ana_albuquerque@id.uff.br
Tel.: 21 2629-2197 / 98081-4000

Equipe Executora

O Projeto Ressurgência tem contado com parcerias e colaborações científicas nacionais e internacionais de alto nível, as quais se refletem na produtividade científica do grupo. Estas parcerias científicas, aliadas ao caráter inovador das atividades realizadas no escopo do projeto, têm atraído um grande número de alunos, que buscam o Ressurgência para capacitação. Neste sentido, o Projeto Ressurgência tem sido reconhecido nacionalmente pelo seu forte potencial formador de recursos humanos na área de geoquímica marinha, conforme pode ser confirmado pela equipe listada abaixo.

NOME	INSTITUIÇÃO	ESPECIALIDADE	FUNÇÃO
Ana Luiza Albuquerque	UFF	Geoquímica sedimentar	Coordenadora
André Luiz Belem	UFF	Oceanografia	Pesq. Contratado
Stephanie Di Chiara	UFF	Técnico Apoio	Téc. Contratada
Thais Maranhão	UFF	Técnico Apoio	Téc. Contratada
Vinicius Kütter	UFF	Geoquímica	Pesq. Contratado
AbdelfettahSifeddine	UFF/IRD-França	Geoquímica sedimentar	Colaborador
Antonio E.G. Azevedo	UFBA	Física/Isótopos	Colaborador
Bastiaan Knoppers	UFF	Oceanografia	Colaborador
Bruno Turcq	IRD-França	Sedimentologia	Colaborador
Caroline Slomp	Utrecht-Holanda	Modelagem diagenética	Colaborador
Catia F Barbosa	UFF	Foraminíferos	Colaborador
Emmanoel Vieira Filho	UFF	ETRs e metais	Colaborador
Igor Martins Oliveira	MARUM/Alemanha	Foraminífero/Isotopia	Colaborador
IoannaBoulubassi	LOCEAN-França	Geoquímica orgânica	Pesq. Associado
Marcelo C Bernardes	UFF	Geoquímica Orgânica	Colaborador
Maria R. Zucchi	UFBA	Física/Isótopos	Colaborador
Michael Boettcher	IOW-Alemanha	Biogeoquímica/enxofre	Pesq. Associado
Phillip A. Meyers	UMichigan - EUA	Paleoceanografia	Pesq. Associado
Renato C Cordeiro	UFF	Sedimentologia	Colaborador
Ursula Mendoza	EnvMin-Peru	Geoquímica seimentar	Colaborador
Wilson Machado	UFF	Biogeoquímica	Colaborador

(...continuação)

NOME	INSTITUIÇÃO	ESPECIALIDADE	FUNÇÃO
Aleix Cortina	UFF	Biogeoquímica orgânica	Pós-Doutor
André Grijó	UERJ	Oceanografia Física	Bolsista grad.
Bruna Borba Dias	UFF	Foraminíferos bentônicos	Doutoranda
Carolina Duarte	UFF	Geoquímica Marinha	Bolsista grad.
Douglas V.O Lessa	UFF	Foraminíferos	Pós-Doutor
Igor Martins Oliveira	UFF	Foraminífero/Isotopia	Mestrando
Luciane Fontana	UFF	Isótopos Estáveis	Pós-Doutor
Manoel Moreira	UFF	Biogeoquímica metais	Doutorando
Pedro Paes Caldeira	UFRJ	Geocronologia isotópica	Mestrando
Rut A. Diaz Ramos	UFF	Biogeoquímica enxofre	Doutoranda
Thiago dos Santos	UFF	Foraminíferos	Doutorando
Thiago Machado	UERJ	Foraminíferos	Bolsista grad.
Tulio da Silva	UFF	Sensoriamento Remoto	Mestrando
Vitor Pereira Gomes	UFF	Foraminíferos	Mestrando



Projeto Ressurgência

Os mecanismos que controlam a produção e deposição de partículas ao longo de toda plataforma continental e sua relação com as condições oceanográficas na borda da plataforma são monitorados continuamente desde a implantação do Projeto Ressurgência Fase I (2009-2013). O PR1, acrônimo usado neste documento, contribuiu significativamente com o conhecimento sobre os processos oceanográficos e biogeoquímicos da plataforma continental. Além deste monitoramento, a coleta sistemática de dados geofísicos, testemunhos sedimentares, e variáveis físicas, foram utilizadas no PR1 para definir o primeiro modelo conceitual sobre o acoplamento hidrodinâmico local/regional, a geoquímica do material particulado em suspensão, o processo de sedimentação e a diagênese sobre a plataforma, como evidenciado nos relatórios científicos RC1 e RC2. O entendimento dos processos atuais foi então aplicado no passado geológico recente (até 12.000 anos AP), tendo como base o fato da plataforma continental brasileira estar inserida na borda oeste do oceano Atlântico Sul e apresentando características oceanográficas clássicas de uma corrente de contorno oeste, a Corrente do Brasil (CB). O papel da CB como principal responsável pela redistribuição de calor no Atlântico Sul faz com que seu papel no sistema climático global seja de vital importância. Nesse contexto, a região de Cabo Frio pode ser utilizada como um ponto de monitoramento climático, devido a mudança de orientação da linha de costa e do fato da borda da plataforma dividir fisicamente e geologicamente as duas das principais bacias produtoras de petróleo da costa brasileira, as Bacias de Campos e de Santos. Oceanograficamente, a região apresenta processos que controlam a transformação e exportação de material entre bacias, bem como a presença semi-permanente do fenômeno de ressurgência das Águas Centrais do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma continental. O fato de a região ser o ponto de mudança brusca do eixo da Corrente do Brasil faz com que este seja um dos únicos Sistemas de Ressurgência de Borda Oeste dos oceanos (no inglês, W-BUS: *Western Boundary Upwelling System*).

Durante a primeira fase do projeto (PR1), encontramos que mecanismos oceanográficos de meso-escala, tais como vórtices, o divergente do vento, a dinâmica da Corrente do Brasil e sua variabilidade (Figura 1), são processos dinâmicos interligados que controlam a produtividade e o acúmulo de carbono na porção média da plataforma continental. A

análise do material sedimentar neste “depocentro” mostra claramente a contribuição de múltiplas fontes para a composição do material particulado transportado e acumulado na plataforma continental, controlados pela hidrodinâmica regional. Belem et al. (2013) demonstrou que todos os processos físicos agem concomitantemente e com a mesma capacidade de controle, conferindo ao sistema uma alta variabilidade. Esse fato faz com que a região possua um enorme potencial exportador de material, além de permitir a impressão do sinal da variabilidade climática nos sedimentos (Albuquerque et al., 2013a). O Projeto Ressurgência Fase I (PR1) mostrou que o papel das massas d’água ricas em oxigênio devido a expressiva mistura vertical, somado a ação dos organismos bioturbadores do bentos, age de forma dinâmica no ciclo reoxidativo da matéria orgânica com conseqüente incorporação progressiva do enxofre na matriz orgânica (sulfidização da MO) na interface água-sedimento (Diaz et al., 2012). A análise destes processos no passado, revelados pelos dados paleoceanográficos (Albuquerque et al., 2014), mostram que as variações do nível do mar no limite Pleistoceno-Holoceno foram acompanhadas de características diversas de circulação, paleoambientes, aportes e processos geoquímicos na região.

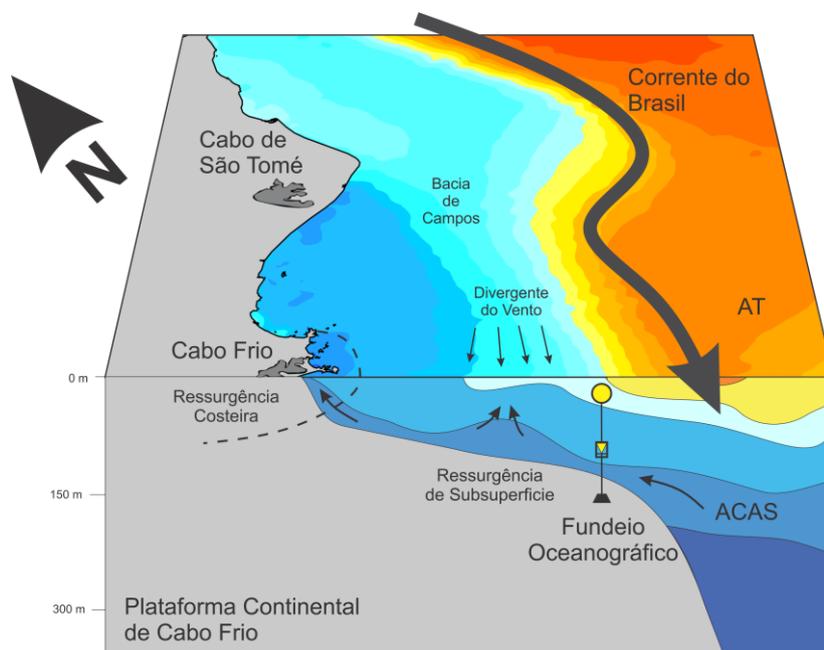


Figura 1 Modelo esquemático 3D dos processos oceanográficos associados a dinâmica de deposição sobre a plataforma continental com a posição relativa do fundeio F-150.

A utilização da plataforma continental de Cabo Frio como um análogo moderno de processos biogeoquímicos e oceanográficos serve para a construção de modelos conceituais em escalas geológicas diversas, permitindo nosso entendimento sobre os



mecanismos de acoplamento físico e bio-geoquímico com a oceanografia regional. Esse é o principal objetivo do Projeto Ressurgência Fase II, denominado neste documento de PR2, que trata da continuidade estabelecida para o triênio 2013-2016. Dentre as principais atividades está a continuidade do monitoramento da oceanografia local através de fundeios oceanográficos, bem como a continuidade das análises dos testemunhos longos (kullenbergs) e o aumento da resolução espacial com testemunhos curtos. Estas atividades visam entender a variabilidade dos processos de acumulação de matéria orgânica ao longo do Holoceno e os mecanismos geoquímicos associados.

Dando prosseguimento aos compromissos gerenciais e com base neste breve histórico, este relatório (RC3) tem por finalidade descrever as atividades técnico-científicas realizadas no período de Março de 2014 até Fevereiro de 2015, com o mapeamento dos processos gerenciais (Relatório de Acompanhamento Gerencial N° 3 – RAG3) e seus resultados científicos parciais até agora obtidos (Relatório Científico N° 3– RC3).

3º Relatório Científico

O 3º Relatório Científico (RC) tem como objetivo apresentar e comentar a execução das atividades de pesquisa propostas no Termo de Cooperação 0050.0080351.12.9 assinado entre a Petrobras e a Universidade Federal Fluminense, através da Fundação Euclides da Cunha, dentro do período relativo à **Março/2014 até Fevereiro/2015** e em consonância com o Relatório de Acompanhamento Gerencial N° 3 (RAG3). A tabela abaixo sumariza as atividades propostas no RAG e utilizadas no RC. As atividades marcadas com * serão discutidas neste RC3. O PR2 segue a metodologia de Gerenciamento de Projetos, tanto na parte científica quanto na gerencial.

Tabela 1 Atividades Gerenciais e científicas do Projeto Ressurgência Fase II. As etapas são codificadas conforme o RAG3, seguindo as abreviações PR=Planejamento/Remobilização, EO=Etapa Operacional, CR=Controle e END=Encerramento. As atividades científicas estão marcadas em negrito e com o código [AC] na coluna 3. O símbolo * marca as atividades científicas já iniciadas e descritas neste relatório. As demais atividades já finalizadas estão descritas nos relatórios anteriores.

ETAPA	STATUS	ATIVIDADES
PR01	Finalizada	Aquisição de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs)
PR02	Finalizada	Licitação para Contratação de Serviços
PR03	Finalizada	[AC] Planejamento das estratégias de coleta, preservação e análises
PR04	Finalizada	Reunião Kickoff
PR05	Finalizada	Contratação da equipe executora
EO01 *	Contínuo	[AC] Acoplamento Físico-biogeoquímico na coluna d'água
EO02	Em Andamento	Aquisição de consumíveis em geral
EO03 *	Finalizada	Aquisição de equipamentos e outros materiais permanentes
EO04 *	Finalizada	[AC] Coleta de Sedimentos – Multicorer
EO05 *	Finalizada	[AC] Coleta e análise da água intersticial e físico-química nos Multicores
EO06 *	Finalizada	[AC] Análise das águas intersticiais - processos de diagênese
EO07 *	Contínuo	[AC] Geoquímica Marinha e fluxo de particulados de Cabo Frio
EO08 *	Contínuo	[AC] Caracterização geoquímica das massas – Waterhunters
EO09 *	Contínuo	[AC] Paleocanografia regional e variabilidade climática
EO10 *	Contínuo	Educação e Retro-alimentação cultural
EO11	Em Andamento	[AC] Modelagem de Processos Diagenéticos
CR01	Em Andamento	Reuniões Trimestrais de acompanhamento
CR02	Em Andamento	Reuniões Anuais de acompanhamento
END	Planejada	Encerramento formal do Projeto

Introdução

Na costa S-SE do Brasil ocorrem as principais áreas de ressurgência da borda oeste do Atlântico Sul, sendo a região de Cabo Frio (RJ) a que possui a maior intensidade e constância. Este fenômeno oceanográfico é caracterizado pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes provenientes de níveis mais profundos na coluna d'água, produzindo como efeito principal, um aumento na produtividade biológica (Rocha et al., 2006). Para efeitos de discussão, o Projeto Ressurgência – Fase II considera a intrusão de águas frias na zona eufótica (mesmo sem atingir a superfície) também um processo de ressurgência. Esse fenômeno em Cabo Frio é sazonal e intermitente (Carbonel, 2003, Mazzini e Barth, 2013, Palóczy et al., 2014), sendo marcada pela ocorrência e mistura de três massas de água: Água Subtropical de Plataforma – caracterizada principalmente por sua baixa salinidade (ASP: $T > 15\text{ }^{\circ}\text{C}$; 32-34 de salinidade; <50 m de profundidade) e resultante do aporte continental na zona costeira bem como processos de mistura turbulenta na plataforma continental; Água Tropical, caracterizada pelas altas temperatura e salinidade (AT: $T \sim 24\text{-}28\text{ }^{\circ}\text{C}$; ~ 37 de salinidade; 0-200 m de profundidade e comumente encontrada offshore), que representa a massa d'água superficial e oligotrófica transportada pelo ramo sul da Corrente do Brasil (CB); e Água Central do Atlântico Sul – caracterizada pelas baixas temperaturas e menores salinidades (ACAS: $T < 18\text{ }^{\circ}\text{C}$; 35-36,4 de salinidade), representando a massa d'água rica em nutrientes, transportada pela CB entre 200-600m de profundidade e que ascende ocasionalmente na superfície em diferentes porções da costa brasileira (Franchito et al., 2008).

A dinâmica oceanográfica desta região é o principal foco deste projeto, e tem sido bastante discutida na literatura desde a década de 70 (Mascarenhas et al., 1971; Ikeda et al., 1974; Miranda & Castro Filho, 1979; Carbonel, 2003; Rodrigues & Lorenzetti, 2001; Castela & Barth, 2006; Franchito et al., 2008; Castela, 2012; Belem et al., 2013). Principalmente o papel da Corrente do Brasil no mecanismo que permite a ascensão da ACAS sobre a plataforma é abordado em diversos trabalhos (Mazzini e Barth, 2013; Castro, 2014). A região de Cabo Frio funciona de forma clássica permitindo topograficamente a intrusão da ACAS sobre a plataforma continental e a geração do movimento divergente nas camadas superficiais. Os fatores principais que condicionam esse processo são: (1) a mudança brusca da orientação da costa que passa de uma



direção norte-sul para leste-oeste e conseqüentemente alterando a geometria da plataforma continental adjacente permitindo o controle topográfico do fluxo; (2) o regime de ventos na região sobre a plataforma, com foco sobre o divergente do vento na região; (3) a instabilidade do eixo da Corrente do Brasil (CB) que permitem formação de meandros que condicionam a entrada da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma; e (4) a presença de vórtices sobre a plataforma. A conjunção destes fatores possibilita tanto o afloramento da ACAS na zona costeira (Coelho-Souza et al., 2012), como também sua intrusão na zona eufótica na plataforma média, o que não representa um processo de ressurgência sensu stricto (pois não há afloramento da ACAS à superfície), mas produz seus efeitos biogeoquímicos (Brandini, 1990; Campos et al., 2000).

Conforme apresentado no Relatório Científico 01 e 02 (RC01 e RC02), este projeto é norteado pelo modelo conceitual dos processos físicos que regulam a biogeoquímica do material particulado na plataforma continental, e seu impacto nos processos de sedimentação e diagênese, modelo este produzido na primeira etapa da Fase II do Projeto Ressurgência. Neste presente relatório (RC3), as etapas operacionais descritas abaixo possuem sempre como elemento principal, a validação das hipóteses de trabalho fornecidas pelo modelo conceitual. Com esta premissa, as atividades científicas das etapas do projeto e executadas no período de Fevereiro de 2014 até Fevereiro de 2015 são descritas a seguir.

Etapa E001 -Acoplamento Físico-biogeoquímico na Coluna d'água: Recuperação do Fundeio F-150#07: Resultados de 1000 dias de monitoramento e Etapa E007 - Geoquímica Marinha e fluxo de particulados de Cabo Frio

A manutenção dos fundeios oceanográficos se mantém de forma contínua durante todo o período de execução do PR2, conforme determinado no plano de trabalho e descrito no RAG. O ponto de fundeio está localizado na borda da plataforma continental de Cabo Frio a uma profundidade de 145 m, cerca de 40 milhas a SE da Ilha de Cabo Frio. Durante o período de referência deste relatório RC2, e contabilizando os dias de monitoramento desde Novembro de 2010, o F-150 como é denominado monitorou 1000 dias em períodos distintos, cobrindo praticamente todas as estações do ano. Dados oceanográficos diversos como temperatura, salinidade e correntes, foram coletados em intervalos que variam de 15 minutos à 1 hora, dependendo do tipo de

equipamento/medida. Esta atividade é descrita no plano de trabalho como Etapa Operacional EO01 e o material capturado pelas armadilhas de sedimentação é analisado dentro da EO07. Justamente por este motivo, esta parte do RC2 irá descrever ambas etapas conjuntamente. No RC1 realizamos uma breve introdução sobre a estruturação física do fundeio e descrevemos o lançamento do F-150#06. Para este relatório RC3, são detalhados os resultados do Fundeio 06, lançado em junho de 2013 e recuperado em setembro do mesmo ano com apoio do Navio Hidroceanográfico “Antares”, da Marinha do Brasil. Este fundeio foi realizado com tempo de integração da armadilha de sedimentação correspondente a 7 dias. Já o Fundeio 07 foi instalado em Setembro de 2013 na mesma operação de recuperação do Fundeio 06, e recuperado apenas em Junho de 2014, com o Navio de Aviso Oceanográfico “Aspirante Moura” do IEAPM. Neste fundeio, trabalhamos com tempo de integração de 14 dias para as armadilhas de sedimentação e ainda operamos o fundeio com 3 meses de apenas física (temperatura, salinidade e correntes) (Figura 2).



Figura 2 (esquerda) Lançamento da poita dupla do Fundeio 07 e (direita) recuperação do mesmo Fundeio 07 cerca de 9 meses depois.

Cabe lembrar que a análise com a análise dos valores de magnitude de fluxo dos fundeios 01 a 04, apresentada no RC1, optou-se pela instalação de apenas uma armadilha na profundidade de 75 m para os experimentos a partir do fundeio #06, embora todos os fundeios (de 01 a 07) tenham sido instalados na mesma posição (23° 37.37'S e 041° 34.81'W) (Figura 3).

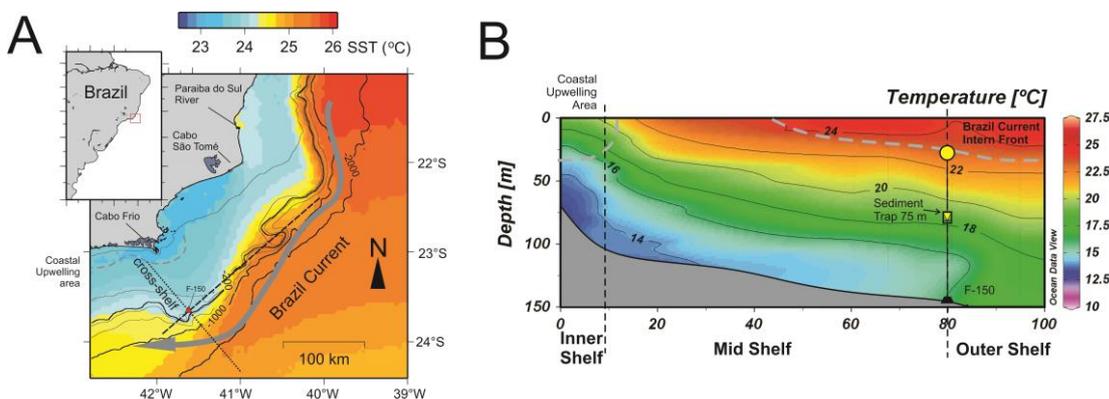


Figura 3 (esquerda) Posição fixa do fundeio F-150 em relação a Corrente do Brasil e as principais feições oceanográficas e fisiográficas da plataforma continental em Cabo Frio e (direita) perfil vertical de temperatura “cross-shelf” em relação a posição do fundeio e da armadilha de sedimentação.

Durante o período deste relatório RC3, foram processados os dados relativos aos fundeios 06 e 07, incluindo aqui o pré-tratamento de “picking” (retirada de organismos grandes que entram ativamente na armadilha – os “swimmers”), quarteamento e análise seqüencial para bulk, metais, orgânicos e picking de foraminíferos. Embora os fundeios 06 e 07 tenham tempos de integração significativamente diferentes, a própria variabilidade interna dentro de cada experimento de fundeio foi enorme, como mostra a foto abaixo (Figura 4). Note que tanto a qualidade quanto a quantidade de material varia de um período de integração para o outro.

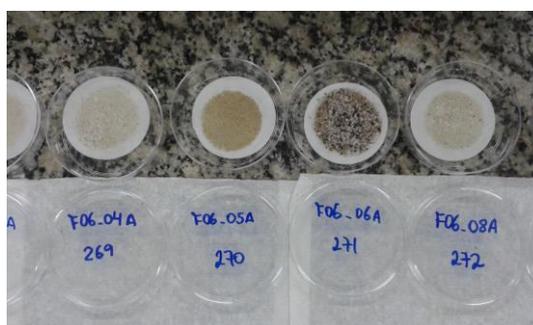


Figura 4 Fotos dos filtros do Fundeio 06 fração A (separada para análise do bulk). Note a enorme variabilidade na qualidade do material retido pela armadilha de sedimentação.

Os resultados integrados dos fundeios oceanográficos de 01 a 07, que incluem os experimentos realizados na Fase I e II do Projeto Ressurgência, revelaram que boa parte do material depositado nas armadilhas é proveniente do fluxo advectivo associado a Corrente do Brasil, principalmente na região da bacia de Campos (Figura 5). A análise do fluxo médio baseado nos retro-vetores, obtidos pelos correntômetros instalados no fundeio, e integrados para cada garrafa/período de coleta das armadilhas de sedimentação, mostram que o raio de deriva do material particulado capturado pelas armadilhas pode atingir até 300 km, embora o fluxo principal possa variar para os quadrantes W, S e SE em alguns momentos.

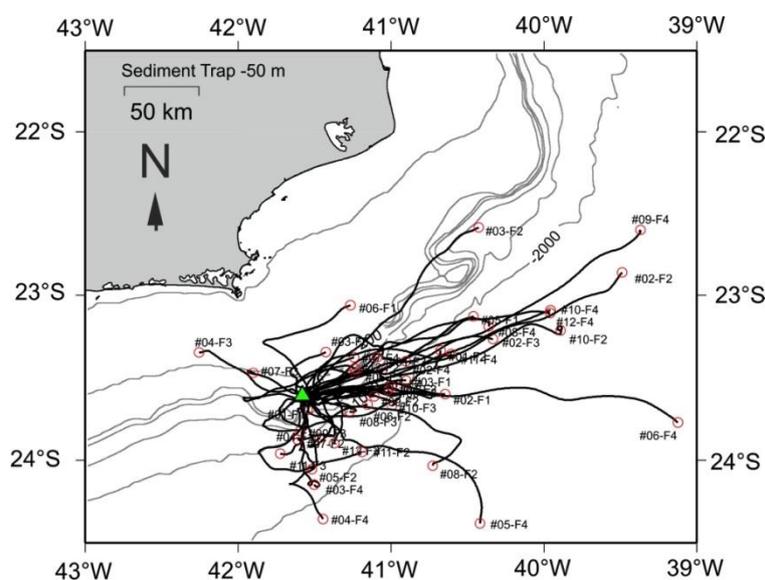


Figura 5 Retrovetores calculados a partir dos vetores individuais de fluxo. Os círculos vermelhos e os números indicam a provável área fonte para cada garrafa e cada fundeio conforme a indicação (exemplo: #02-F4 significa garrafa 02 do Fundeio 4).

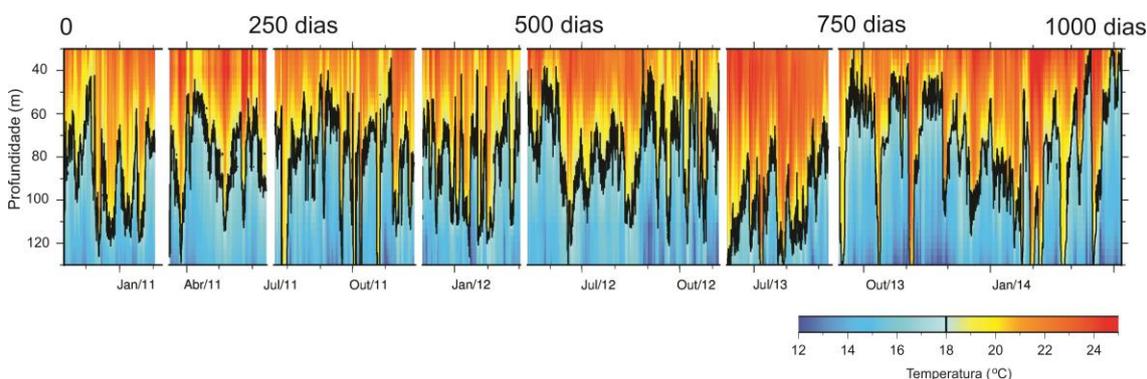


Figura 6 Variabilidade temporal do perfil de temperatura obtido nos experimentos de fundeio da fase I e II (Fundeios 01 a 07) completando 1000 dias de observação. As faixas brancas correspondem a gaps de monitoramento decorrentes de problemas logísticos (lançamento de fundeios).



Embora o transporte médio seja efetivamente realizado “along-shelf”, a Figura 6 mostra uma alta variabilidade vertical na distribuição de temperatura, com a ACAS (Água Central do Atlântico Sul) sempre presente no fundo, com um claro sinal de águas mais quentes transportadas pela corrente do Brasil e que invadem a plataforma em diferentes períodos. Diferentes mecanismos combinam para agir sinergicamente na borda da plataforma continental de Cabo Frio, e controlam a magnitude dos fluxos de partículas e sua composição orgânica e inorgânica. Entre as atividades relativas a EO01 e EO07 destacamos a análise isotópica do material particulado capturado pelas armadilhas, conforme resultados detalhados a seguir.

Isótopos estáveis (material em suspensão capturado pelos fundeios)

Um total de 70 amostras foram coletadas das armadilhas dos fundeios posicionados em 3 diferentes profundidades na coluna d'água (50, 75 e 100 metros), entre os experimentos 01 a 07. A amplitude de variação dos dados isotópicos analisados, incluindo média e desvio padrão mostraram diferenças no sinal do $\delta^{15}\text{N-NP}$ (nitrogênio particulado) entre as 3 profundidades de instalação das armadilhas estudadas, especialmente entre as estações do verão e inverno. De forma geral, no verão os valores médios de $\delta^{15}\text{N-NP}$ foram muito similares à média global de $\delta^{15}\text{N}$ de fundo oceânico (5-6‰) e das amostras caracterizadas como ACAS (Figura 7). Em contraste, no inverno de todos os anos estudados, os valores médios de $\delta^{15}\text{N-NP}$ foram menores do que o observado para as estações de verão e primavera. Especificamente nas armadilhas posicionadas a 100 metros de profundidade, as assinaturas do $\delta^{15}\text{N-NP}$ mostraram valores muito próximos ao padrão do $\delta^{15}\text{N}$ ($\text{N}_{2\text{air}}$ *standard*) que apresenta valor em torno de -0.4 (Mino *et al.* 2002). Tais valores variaram entre -2.4 até 3.7‰ (1.02 ± 1.85) (Tabela 2). Durante o inverno e a primavera de 2011, foram verificadas algumas diferenças entre as armadilhas de 50 e 100 metros, além disso, em ambas, baixos valores de $\delta^{15}\text{N-NP}$ foram verificados quando comparadas ao período do inverno. Particularmente nas armadilhas de 70 metros (cujo período de exposição abrangeu 2013 e 2014), a maioria das amostras apresentaram valores de $\delta^{15}\text{N-NP}$ sempre mais baixos do que a média global de fundo oceânico (5-6‰, Mino *et al.* 2002), incluindo as amostras coletadas no período do verão.

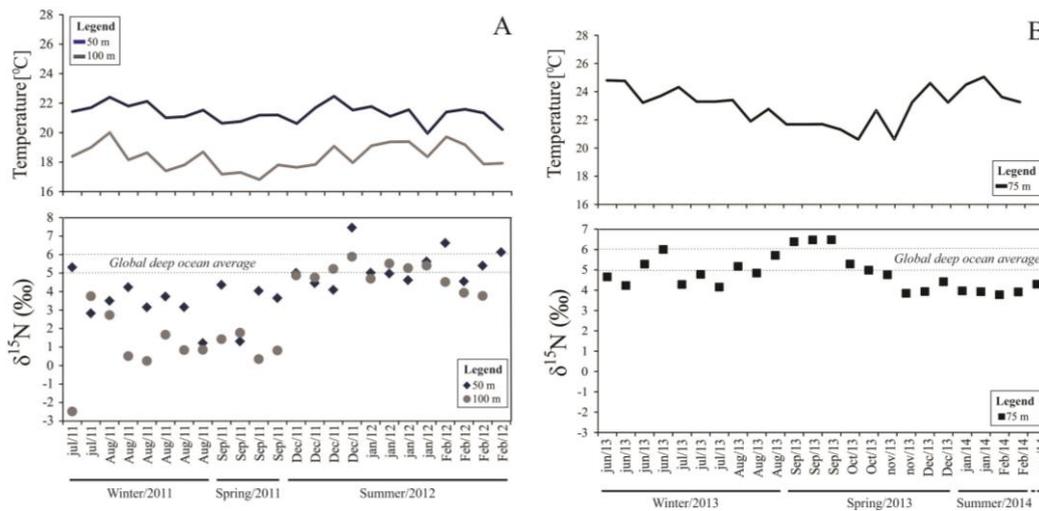


Figura 7 Dados isotópicos do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$ –NP) e temperatura da água (°C) nas armadilhas do fundo posicionadas em 50 e 100 metros (A) e 75 metros (B).

A análise do sinal isotópico do material das armadilhas sugere que incursões da frente interna da CB e seus meandros, associados a vórtices que penetram pela borda da plataforma continental, interferem de forma significativa no fluxo de N entre as massas d'água presente e o material particulado de origem autóctone local, bem como na disponibilidade da ACAS na camada de fundo, indicada pela posição vertical da isoterma de 18°C, e que é controlada em grande parte pela incursão da Frente Térmica Profunda sobre a plataforma. No RC1 e RC2, foi demonstrado que a dispersão de material oriundo das plumas costeiras e sua mistura com a Água de Plataforma e a Água Tropical, e que transporta material de origem continental através da porção mediana da plataforma altera o potencial de produtividade primária, induzida principalmente pela penetração da ACAS rica em nutrientes na camada eufótica. Ainda não está claro qual é o efeito da ação do stress do vento localmente que condiciona a circulação da área de ressurgência (Albuquerque et al, 2014) sobre a qualidade do material, mas é evidente que a ação combinada desses fatores físicos e biogeoquímicos tem como resultado a variabilidade da quantidade e qualidade do material capturado pelas armadilhas de sedimentação. A Figura 8 mostra a variação do sinal do $\delta^{15}\text{N}$ das frações dissolvida (nitrato) e particulada (PON) considerando as diferentes massas d'água-tipo e as amostras dos fundeios de diferentes profundidades (50, 75 e 100 metros) no SRCF. Vale ressaltar que esses dados foram extraídos do conjunto de dados levantados pelas amostragens na coluna d'água (escala espacial cross-shelf desde 2011 até 2014), bem como nas armadilhas do fundo (sediment traps).

Tabela 2 Valores isotópicos do nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$ (‰), incluindo média, mínimo, máximo e desvio padrão.

	Mooring /seasonal	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
		Range (Min-Max)	Average \pm Std. Dev.
50m (mooring)	F-150/ winter 2011	1.22 - 5.31	3.39 \pm 1.17
	F-150/ Spring 2011	1.31 - 4.37	4.37 \pm 1.38
	F-150/ Summer 2011	4.10 - 7.46	5.26 \pm 1.51
	F-150/ Summer 2012	4.62 - 6.13	5.19 \pm 0.46
75m (mooring)	F-150/ winter 2013	4.15 - 6.00	4.91 \pm 0.62
	F-150/spring 2013	3.84 - 6.48	5.46 \pm 1.02
	F-150/summer 2013	3.93 - 4.42	4.17 \pm 0.34
	F-150/ summer 2014	3.78 - 4.29	3.97 \pm 0.19
100 m (mooring)	F-150/ winter 2011	-2.48 - 3.75	1.02 \pm 1.85
	F-150/Spring 2011	0.35 - 1.78	1.09 \pm 0.63
	F-150/ Summer 2011	4.88 - 5.89	5.19 \pm 0.50
	F-150/ Summer 2012	3.77 - 5.52	4.74 \pm 0.70

Os resultados das etapas de monitoramento do fundeio, considerando aqui a fase I e II do Projeto Ressurgência, em comparação com os dados obtidos pelo programa Waterhunters (EO08) mostrou que a média dos sinais isotópicos são dependentes da posição da isoterma de 18°C na coluna d'água, onde a ACAS se apresenta muito mais próxima ou mesmo dentro da zona eufótica durante os meses de verão (Dez-Jan-Fev) fazendo com que haja disponibilidade de nutrientes para a produção local. Ainda que o processo de ressurgência tenha um aspecto sazonal, intrusões de ACAS dentro da zona eufótica também foram observadas nos meses de Maio a Junho, acompanhadas por um leve incremento no fluxo de Carbono Orgânico Particulado, como demonstrado no RC2, mas não na mesma magnitude que no verão. Albuquerque et al (2014) sugere que as diferenças nos fluxos podem ser explicadas por um suprimento maior de material de origem continental nos meses de verão e que funciona como "lastro" para a sedimentação do material em suspensão na plataforma.

Os resultados obtidos a partir do cálculo de mistura isotópica aplicados para as amostras de água (usando dois isótopos e três fontes) variaram em relação aos meses, entretanto, nenhum padrão sazonal foi detectado. No verão de 2011/2012, as amostras de água revelaram 29-60% de fixação de nitrogênio, 34-39% de fundo oceânico e 15-31% de material continental como fontes de nitrogênio para a região que observados a partir dos dados isotópicos aplicados no modelo de mistura (Figura 9). No outono de 2011, as amostras de água detectaram 24-95% de fixação de nitrogênio, 3-39% de fundo

oceânico e 15-31% de material continental. Especificamente, em maio de 2011, a fixação foi considerada a fonte de nitrogênio predominante para a região (95%).

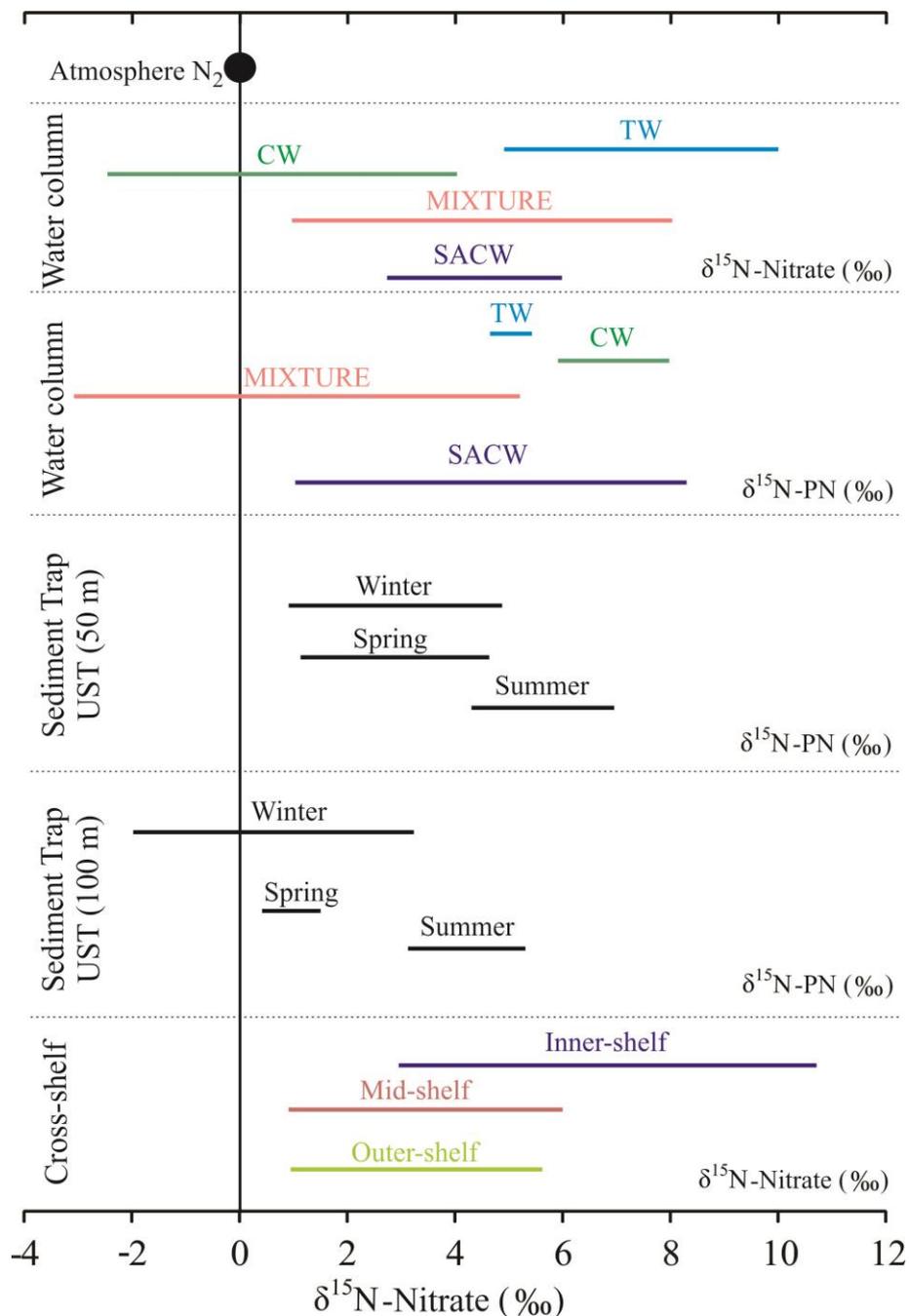


Figura 8 Amplitude de variação (mínimo e máximo) do sinal isotópico do $\delta^{15}\text{N}$ (do nitrato e do particulado) em relação ao padrão do sinal de $\delta^{15}\text{N}$ do ar no SRCF. As linhas tracejadas representam grupos de variações analisadas: Cross-shelf (distância longitudinal da costa); armadilhas (sediment traps) e coluna d'água (water column).

No inverno de 2011, o modelo registrou 23-51% de fixação de nitrogênio, 3-39% de fundo oceânico e 18-37% de material continental. Já em setembro de 2011 que representa o único mês da primavera analisado neste estudo, o modelo registrou 35%

de fixação de nitrogênio, 38% de fundo oceânico e 26% de material continental como fontes de nitrogênio para o SRCF. O modelo de mistura isotópica também foi aplicado para os fundeios, no entanto, consideramos nos cálculos apenas os fundeios cujas armadilhas estavam posicionadas nas profundidades da zona eufótica (50 e 75 metros) para determinar as principais fontes de nitrogênio para essas camadas. Os resultados do modelo mostraram variação entre os meses, de forma mais claras do que o observado para as amostras de água. No inverno de 2011, o modelo registrou de 21-28% de fixação de nitrogênio, 40-42% de fundo oceânico e de 30-35% de material continental. Inversamente, nos meses do verão de 2011 e 2012, o modelo registrou baixos percentuais de fixação de nitrogênio (12-15%) em comparação com o inverno. Especialmente no verão, a contribuição de material continental e de fundo oceânico (42-47%; 39-41%, respectivamente) foram dominantes.

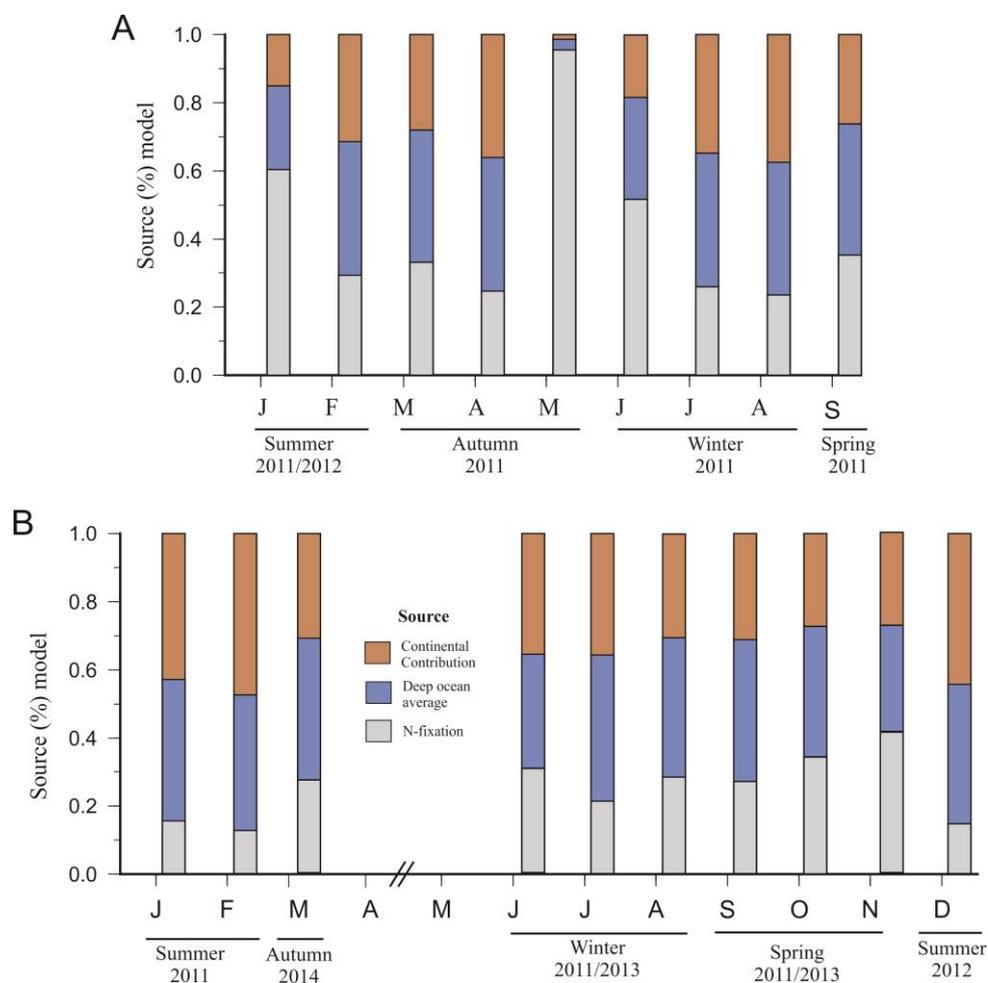


Figura 9 Modelo de mistura isotópica calculada a partir do software ISOSOURCE para estimar o percentual de contribuição de fontes de nitrogênio no SRCF. (A) modelo de mistura calculado a partir dos dados isotópicos da água. (B) modelo calculado a partir dos dados isotópicos do material particulado amostrado nos fundeios oceanográficos.



As atividades das etapas EO01 e EO07 são realizadas de forma contínua e atualmente (Fevereiro de 2015) o Fundeio F-150#08 está sendo preparado para lançamento, além da instalação de mais uma linha de fundeio na plataforma interna (F-70), conforme o plano de ação da EO01. Embora os experimentos com Arrmadilha de Sedimentação e o fundeio oceanográfico tenham um caráter contínuo dentro do PR2, permitindo assim detalhar de forma mais precisa a contribuição de cada componente da dinâmica oceanográfica regional, no material em suspensão e sedimentação na área de Cabo Frio, a principal dificuldade deste tipo de experimento é a logística e operacionalização que depende exclusivamente de navios oceanográficos para recuperação e lançamento das linhas de fundeio. Estas dificuldades estão explicitadas no RAG03 e impactam de forma significativa nos resultados científicos.

Etapa EO04 – Coleta de Sedimentos – Multicorer

Neste relatório, as etapas operacionais EO04 Coleta de Sedimentos – Multicorer, EO05 Coleta e análise da água intersticial e físico-química nos Multicores e EO06 Análise das águas intersticiais - processos de diagênese, conforme descritas no RAG e na Tabela 1, serão detalhadas. Os métodos descritos no RC2, que propõem a coleta de sedimento e água intersticial através do sistema Rhyzon, foram considerados como a metodologia mais recente e tecnologicamente viável, apresentando vantagens como pouca perturbação no registro sedimentar, ausência de contato da amostra com ar atmosférico e dispensa a filtração da amostra (Shotbolt, 2010). Este delineamento amostral, somado ao uso de microsensores e técnicas de amostragem de fina escala, reforça consideravelmente a resolução espacial com que os perfis de água intersticial e constituintes sólidos de sedimentos estão sendo medidos (Wang; Van Cappellen, 1996). Por fim, os passos descritos a seguir consideram a integração do processo geoquímico com a dinâmica física oceânica que influencia a área de ressurgência, pois assim será possível entender a diagênese da matéria orgânica local abarcando a dimensão costeira do processo, incluindo o conhecimento qualitativo e sobre prováveis fontes da matéria orgânica estudada.

Esta atividade foi baseada na coleta de amostras de sedimentos de fundo e águas sobrejacentes na área de Cabo Frio em uma profundidade de 42 metros, utilizando um coletor de testemunho tipo-Multicore (KC Denmark, Modelo 74.000 - Figura 10),

equipado com tubos de acrílico previamente preparados para estação de água intersticial, e com 8 cm de diâmetro. Além do material sedimentar, a água sobrejacente ao tubo também foi coletada. A operação foi apoiada com também com a utilização de mergulhadores.



Figura 10 (esquerda) Multicorer utilizado para coleta de sedimentos e água intersticial e (direita) utilização de mergulho como apoio da operação de coleta de sedimentos.

Foram recuperados um total de 6 testemunhos através de dois lançamentos e com a operação de mergulho, em uma lâmina d'água de 42 metros de profundidade conforme a Figura 11, no dia 30 de maio de 2014 (posição do ponto de coleta $22^{\circ} 58.465'S$ e $041^{\circ} 59.139'W$). A seguir estão descritas as etapas de amostragem da água intersticial e a análise dos resultados obtidos.

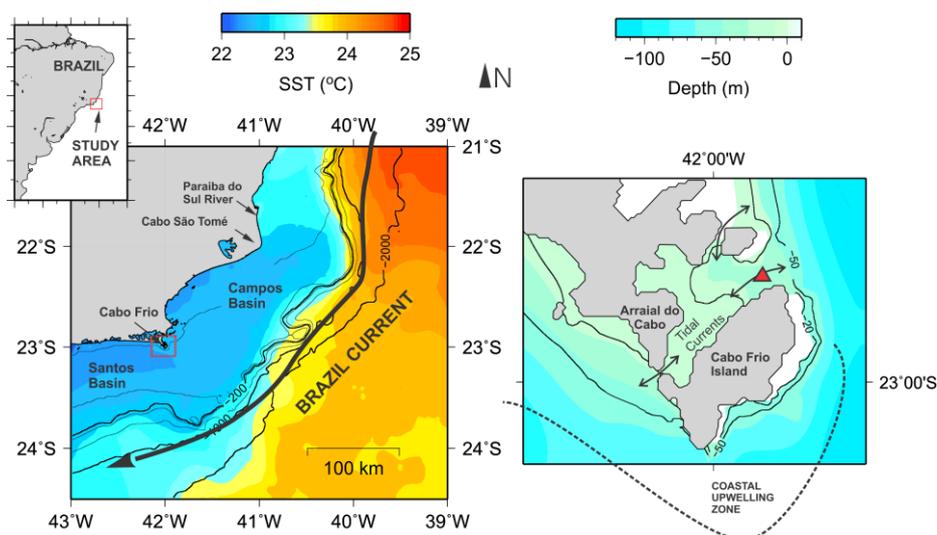


Figura 11 Mapa com a localização do ponto de coleta com o Multicorer (triângulo vermelho). As setas indicam a direção preferencial das correntes de maré. Veja o texto para detalhes. Figura modificada a partir de Matos et al. (em preparação).

Etapa E005 – Coleta e análise da água intersticial e físico-química dos Multicores

Após a recuperação dos testemunhos realizados com o Multicore, o material foi imediatamente acondicionado em caixas de isopor e levado para um laboratório provisório montado em Arraial do Cabo, permitindo assim a extração da água intersticial rapidamente após a coleta. Cabe ressaltar que os tubos de acrílico foram previamente perfurados e fechados com silicone para facilitar o processo posterior à coleta. Os testemunhos com as amostras de fase líquida foram então fixados firmemente em uma base vertical para a retirada da água sobrejacente utilizando um sistema Rhyzon com uma seção filtradora de 7 cm acoplado a uma seringa (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005) como mostrado na Figura 12. O mesmo procedimento foi realizado para extração da água intersticial em seções de apro. 2 cm. Para evitar a oxidação, a fixação das amostras de água sobrejacente e água intersticial foram realizadas dentro de um Glove bag preenchido com atmosfera de N₂ (Figura 12). Além deste testemunho usado na extração, outros dois testemunhos foram acondicionados em isopor e mantidos sob refrigeração (4°C) para análise geofísica, geoquímica e reserva de dados. Para as determinações físico-químicas (O₂, Eh, pH) foram utilizados uma série de micro e macro sensores, introduzidos pelos orifícios previamente preparados em cada testemunho e preenchidos com silicone.



Figura 12 (esquerda) aplicação dos rizomas para amostragem de água intersticial e (direita) fixação das amostras dentro do Glovebag.

Basicamente, as medições dos parâmetros físico-químicos foram realizadas em duas escalas: uma microescala através de medições de oxigênio com optodos da interface água-sedimento (~ 2 cm), e uma macroescala através de medições de pH e potencial



redox (Eh) com macrosensores ao longo do testemunho. Os optodos utilizados nas medições são da marca Pyroscience (ponta 50 μm) e sua calibração é feita no próprio laboratório previamente as medições com um ponto de leitura atmosférica (100% de saturação de O₂) através de solução aerada e pelo ponto zero (0% de saturação de O₂) através de preparação de solução anóxica de Na(OH) 0,1 mol L⁻¹ com ascorbato de sódio. Em uma segunda etapa são utilizados macrosensores (ponta 1 cm) de pH e Eh para inserções 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). Os macrosensores são previamente calibrados com padrões comerciais de pH 4, 7 e 9. Como os testemunhos foram previamente furados a cada 2 cm desde o topo até a base, esta é a resolução vertical utilizada neste trabalho para pH, Eh e temperatura. Além destas análises no laboratório montado para processamento das amostras imediatamente após a coleta, dois testemunhos foram utilizados posteriormente para análises geofísicas (perfilagem para determinação de impedância e densidade gama) e para análise granulométrica e conteúdos de carbono e nitrogênio total. As análises geofísicas foram realizadas no Laboratório de Geologia Marinha (LAGEMAR) da Universidade Federal Fluminense, e no Laboratório de oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) na mesma universidade, respectivamente. Análises isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) nas amostras de sedimentos foram realizadas no Stable Isotope Facility da Universidade da Califórnia, Davis.

Etapa E006 – Análise das águas intersticiais – processos de diagênese

As interfaces água-sedimento possuem maior permeabilidade do que muitos sedimentos de grãos finos, o que facilita o transporte de água entre os poros e assim promove alto transporte de doadores e aceptores de elétrons, dentro ou fora desses sedimentos (Böttcher et al. 2000). Por isso mesmo, estas interfaces são importantes sítios de circulação de matéria orgânica por causa de grandes áreas de superfície combinadas com a alta atividade microbiana, ambos com respeito à produção e à degradação de biomassa (De Beer et al. 2005). As concentrações de nutrientes e metais na água intersticial e constituintes sólidos de sedimentos fornecem uma boa indicação de processos que ocorrem na coluna de água, o nível de eutrofização, e da taxa e vias de mineralização da matéria orgânica no sedimento (Graça, et al. 2006).



Os resultados da granulometria, porosidade (Φ), COT, NT, PT, razões molares (C/N, C/P e N/P) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) encontrados para as amostras do testemunho de Cabo Frio são apresentados na Figura 13. A distribuição granulométrica é fundamental para compreender o destino da matéria orgânica sedimentar, pela associação do carbono orgânico com superfícies minerais (Wakeham et al., 2009). O testemunho apresentou distribuição predominantemente da fração silte (73,8 a 88,6%), seguida da fração argila (11,4 a 26,2%) e a fração areia neste testemunho foi ausente, mostrando um padrão homogêneo ao longo do perfil. Sedimentos finos têm maior área de superfície e capacidade carreadora de matéria orgânica comparado com frações mais grosseiras (Hedges; Keil, 1995). Um sedimento marinho pode ser definido como um depósito de partículas de diferentes minerais cujo espaço dos poros é preenchido por água do mar. A porosidade no testemunho CF apresenta-se alta no topo (0,80) e tem uma tendência de diminuir com a profundidade atingindo um mínimo na base (0,69). Segundo Berner (1980), a porosidade inicial de sedimentos que apresenta granulometria fina é principalmente controlada pelo tamanho do grão e da mineralogia. Como sedimentos finos têm uma maior área de superfície específica, resulta em uma alta porosidade no topo do testemunho. Com a profundidade, a compactação do sedimento pode ocorrer como resultado do crescente peso (sobrecarga) do sedimento subjacente, conseqüentemente diminuindo a porosidade. Tais mudanças na porosidade com a profundidade podem ter um importante impacto na diagênese do sedimento (Burdige, 2006).

A composição elementar sofre alterações ao longo dos processos de transporte e pós-deposicionais (processos de diagênese recente) o que compromete sua aplicação na determinação das fontes de MO. Assim, a consideração das composições elementares (C, N, P) em conjunto com as razões isotópicas de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), gera informações mais consistentes sobre a origem e o destino da matéria orgânica sedimentada em ambientes costeiros (Meyers, 1994; Ruttemberg; Goñi, 1997).

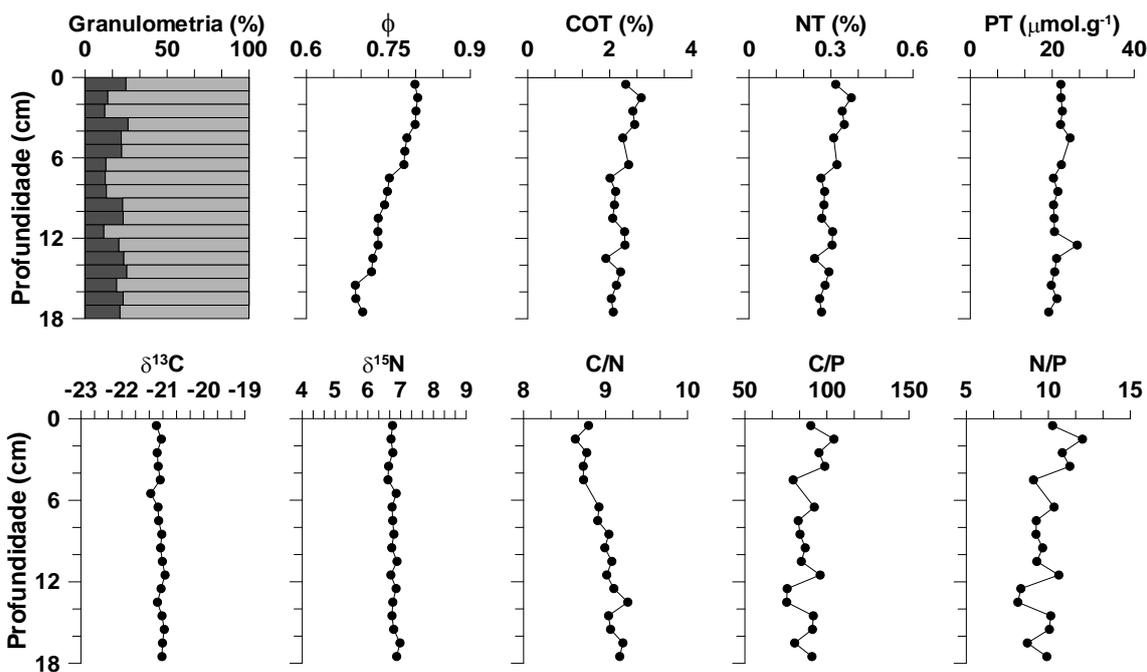


Figura 13 Perfis verticais de granulometria, ϕ , COT, NT, PT, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N, C/P e N/P no testemunho de Cabo Frio coletado com Multicorer.

Com vista em estabelecer possíveis correlações entre os indicadores utilizados e a granulometria, foi realizada uma matriz de correlação linear, no entanto os dados obtidos não mostram correlações altamente significativas, exceto no caso do COT-NT ($r=0,99$) (Tabela 3).

Tabela 3 Matriz de correlação entre as variáveis areia, silte, argila, isótopos, COT, NT, PT e razões elementares para o testemunho coletado com Multicorer em Cabo Frio ($n= 19$, $p<0,05$).

Variáveis	Areia	Silte	Argila	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	COT	NT	PT	C/N	C/P
Areia	1,00									
Silte	0,00	1,0								
Argila	0,00	-1,0	1,0							
$\delta^{13}\text{C}$	0,38	0,1	-0,1	1,00						
$\delta^{15}\text{N}$	0,05	-0,1	0,1	0,30	1,00					
COT	-0,12	0,3	-0,2	-0,20	-0,50	1,00				
NT	-0,13	0,3	-0,2	-0,24	-0,55	0,99	1,00			
PT	-0,27	0,0	0,0	-0,31	-0,20	0,48	0,47	1,00		
C/N	0,13	-0,2	0,2	0,38	0,70	-0,80	-0,86	-0,35	1,00	
C/P	0,10	0,3	-0,3	0,06	-0,39	0,73	0,73	-0,25	-0,59	1,00



Os valores de COT analisados no sedimento variaram de 1,9 a 2,8%, com uma ligeira diminuição com a profundidade. Os valores de COT são comparados ao encontrado ao longo da plataforma continental de Cabo Frio (Diaz et al. 2012; Figueiredo et al. 2013; Cordeiro et al. 2014), e outras áreas de ressurgência (Schulz et al.1994; Passier et al. 1997; Baumgart et al., 2010). Os valores de NT variaram de 0,24 a 0,37%, com uma ligeira diminuição com a profundidade. O NT apresentou correlação significativa com COT ($r=0,99$), apresentando indícios de fontes de MO ao longo da deposição (Goñi et al., 200). Os valores de PT apresentaram uma tendência homogênea com a profundidade com média de $21,5 \pm 1,7 \mu\text{mol.g}^{-1}$. A razão molar C/N variou de 8,63 a 9,27, com uma tendência em aumentar em direção a base do perfil sedimentar, provavelmente este aumento dos valores C/N com a profundidade, pode refletir processos de decomposição da matéria orgânica no sedimento por processos de diagênese que serão discutidos a seguir através dos perfis de água intersticial (Gearing, 1988; MEYERS, 1994 e 1997). A razão molar C/P variou de 75,5 a 104,3, oscilando bastante ao longo do perfil, com uma ligeira tendência em diminuir com a profundidade. A razão molar N/P variou de 8,6 a 9,3, oscilando bastante ao longo do perfil, com uma ligeira tendência em diminuir com a profundidade. Quando comparada com a ideal demanda de fitoplâncton expressa pela razão N/P de Redfield de 16/1 (Redfield, 1958) indica qual destes dois elementos é o potencial nutriente limitante para o sustento da produtividade primária. A média da razão molar N/P foi de $9,8 \pm 1,0$, portanto o N foi a espécie predominante de nutrientes limitantes para a comunidade de fitoplâncton.

A assinatura isotópica do carbono apresentou valores constantes com média de $21,1 \pm 0,1\text{‰}$, indicando matéria orgânica de origem predominantemente marinha. Os resultados obtidos para as razões isotópicas de nitrogênio assim com a $\delta^{13}\text{C}$ apresentou-se constante no perfil sedimentar, com média de $6,8 \pm 0,1\text{‰}$. Segundo, Foguel e 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 baía de Cabo Frio. Mahiques e colaboradores (2005) cita as mesmas faixas de valores isotópicos de C e N para o sistema de ressurgência de Cabo Frio.

Os valores encontrados para a razão N/P e $\delta^{13}\text{C}$ indicam que a área de Cabo Frio é caracterizada por uma permanência de água oligotrófica, de baixa produtividade primária, com baixa disponibilidade de MO lábil pela alta hidrodinâmica, corroborando

com baixos teores de nutrientes e nitrogênio limitante na coluna d'água e baixas concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo das comunidades planctônicas, segundo Kütteret al. (2013). De forma geral, o presente estudo indica que a MO sedimentar depositada na área de coleta do testemunho é predominantemente de origem autóctone, derivada da participação de produtores primários, representada pela comunidade fitoplanctônica, com pouca influência de aportes continentais. As tendências homogêneas das composições elementares (COT, NT e PT) e das razões isotópicas de C e N, com a profundidade, sugerem que não há acúmulo de nutrientes no perfil sedimentar o que favorece a condição de estado estacionário do mesmo.

Perfis de Água Intersticial e Zonas Redox

Os resultados encontrados de salinidade, pH, Eh, ΣNO_3^- , Mn, Fe, SO_4^{2-} , Alc., NH_4^+ , SiD, PO_4^{3-} e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ dissolvidos nas amostras de água de fundo e intersticial no testemunho com Multicorer apresentados na Figura 14. Os valores de pH indicam condições alcalinas, sendo que a água de fundo apresentou pH mais baixo (7,28) que a água intersticial (7,76 a 8,73). O pH aumenta com a profundidade e ss valores de Eh negativos (-44,8 a -100,5 mV) indicam condições redutoras do sedimento. A água de fundo também se apresentou reduzida (-16,8 mV) e a relação inversa entre o pH e Eh é consistente com o processo redox e foi sistematicamente mostrado em outros estudos (Madureira et al., 1997, Otero et al., 2006).

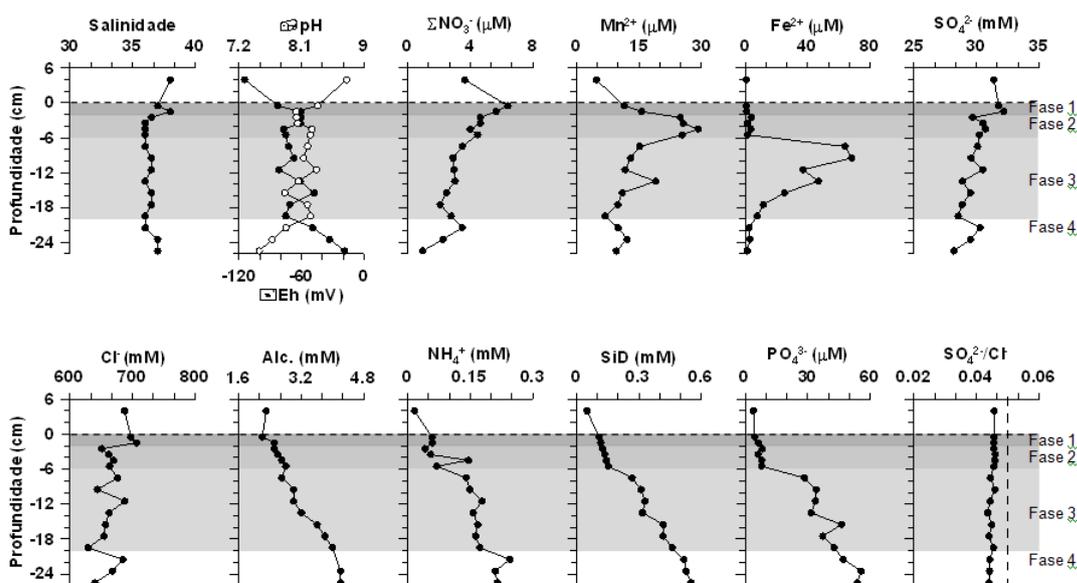


Figura 14 Perfis verticais de salinidade, pH, Eh, ΣNO_3^- , Mn, Fe, SO_4^{2-} , Alc., NH_4^+ , SiD, PO_4^{3-} e $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ dissolvidos nas amostras de água de fundo e intersticial no testemunho com Multicorer.



A concentração da alcalinidade aumenta a partir da água de fundo (2,3 mM) gradativamente com a profundidade até um valor máximo de 4,2 mM em 26 cm. Os valores de salinidade no perfil de água intersticial estão entre 36 e 38, apresentando um comportamento homogêneo com a profundidade. Os perfis de água intersticial em Cabo Frio relativos a nutrientes e metais traço indicam a típica sequência de reações redox em ambientes hemipelágicos como proposto por Froelich et al. (1979) e Canfield; Thamdrup (2009). Ou seja, a diagênese recente progride através da: redução do ΣNO_3^- , redução do MnO_2 , redução do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mas a ZRS não pode ser observada a partir da fase dissolvida nesse sedimento. Baseado nos perfis de ΣNO_3^- , Mn e Fe foi possível separar o testemunho em 4 fases (Figura 14).

Na fase 1, as concentrações mais altas de nitrato, no intervalo de 0-2 cm, sugere a zona de redução do nitrato (ZRN) e as concentrações de ΣNO_3^- gradativamente diminuem a partir da interface água-sedimento de 6,4 μM para 1,0 μM na base do testemunho, a concentração de ΣNO_3^- é ~2 vezes menor na água de fundo que no primeiro centímetro do sedimento. Na fase 2, as concentrações mais altas de Mn dissolvido no perfil de água intersticial, no intervalo de 3-6 cm onde sua concentração máxima é de 29,2 μM em 5 cm, sugerem a ocorrência da reação de oxidação da MO por micro-organismos que utilizam o MnO_2 como acceptor de elétrons na ausência de oxigênio e ou/ nitrato, evidenciando uma zona de redução de Mn (ZRMn) (Froelich et al., 1979; Shaw et al. 1990; Schulz et al. 1994; Dollhopf et al., 2000). Na fase 3, as concentrações mais altas de Fe dissolvido no perfil de água intersticial, no intervalo de 6-20 cm onde sua concentração máxima é de 67,9 μM em 8 cm, sugerem a ocorrência da reação de oxidação da MO por micro-organismos que utilizam o $\text{Fe}(\text{OOH})_2$ como acceptor de elétrons uma vez que MnO_2 torna-se escasso no perfil sedimentar. A zona de redução do Fe (ZRF) parece não ocorrer enquanto a concentração de Mn dissolvido não começa a diminuir com a profundidade. As concentrações de Fe são baixas nos primeiros 6 cm do perfil, estas baixas concentrações sugerem que Fe esteja na forma oxidada na camada superficial do sedimento, na forma de seus óxi-hidróxido sólidos. Tal comportamento foi semelhante aos resultados encontrados em sedimentos de vários ambientes estudados por Zee e Raaphorst (2003). A partir dos 9 cm, a concentração de Fe dissolvido na água intersticial diminui gradativamente com a profundidade até 1,1 μM em 26 cm. Na fase 4, intervalo de 20-26 cm, as diminuições das concentrações tanto de Fe quanto de Mn podem indicar predominância de processos de precipitação. A precipitação de Fe dissolvido como pirita (FeS_2) tem sido previamente observada em sedimentos na área de



Cabo Frio (Saavedra et al. 1999; Andrade, 2008). Entretanto a precipitação de sulfetos de Mn do tipo alabandita (MnS) se mostra pouco provável uma vez que estes compostos apresentam elevada solubilidade (Hamilton-Taylor; Prince, 1983, Huerta-Dias; Morse, 1992). Assim, a redução das concentrações de Mn pode indicar que, o Mn(II) geralmente co-precipita juntamente com a pirita, o que implicaria em uma retenção deste elemento na fase sólida do sedimento (op. cit.; Huerta-Díaz, 1989; Otero e Macías-Vázquez, 2002). De um modo geral, as amplas zonas de NO_3^- , Mn e Fe acima dos 20 cm do testemunho com altas concentrações de Fe e Mn documentam o caráter sub-óxico deste sedimento. A diminuição dos valores de COT no sedimento nestas ZRMn reforçam tal hipótese. A concentração de SO_4^{2-} apresenta uma tendência constante, porém bastante lenta, de diminuir a partir da interface água-sedimento (31,8 mM) até a base do testemunho (28,2 mM em 26 cm). Os valores para sulfeto ficaram abaixo do limite de detecção do método. A tendência natural do sulfato é diminuir sua concentração com a profundidade devido à redução do sulfato a sulfeto nas camadas anóxicas, porém produção e consumo de sulfato podem ocorrer simultaneamente, e a formação pode exceder o consumo do mesmo em águas intersticiais. Uma possível explicação para isso está no fato desses ambientes apresentarem altas concentrações de ferro e manganês na água intersticial, e sendo esses elementos aceptores de elétrons podem promover a oxidação dos sulfetos ocasionando a produção de sulfatos. A concentração de NH_4^+ aumenta gradativamente a partir da água de fundo de 0,017 mM até base do testemunho, onde sua concentração é 0,215 mM em 26 cm. Como o NH_4^+ é um dos principais produtos da MO, é esperado que suas concentrações aumentem com a profundidade devido a mineralização da MO.

A concentração de PO_4^{3-} aumenta moderadamente a partir da água de fundo (3,9 μM) até os 6 cm de profundidade (7,8 μM), quando começa a ZRFe em 7 cm a concentração de PO_4^{3-} tem um acentuado aumento para (28,4 μM), e continua aumentando gradativamente até a base do testemunho, tendo um máximo de 55,7 μM no centímetro 24. Como o PO_4^{3-} também é um dos principais produtos da mineralização da MO, é esperado que suas concentrações aumentem na ZRN, ZRMn, e ZRFe. A liberação de PO_4^{3-} provavelmente também está sendo controlada pela redução de óxidos de Fe(III), os quais podem adsorver grandes quantidades de fosfato (Slomp et al., 1996). A concentração de SiD aumenta moderadamente a partir da água de fundo (0,05 μM) até os 6 cm de profundidade (0,152 μM), quando começa a ZRFe em 7 cm a concentração de SiD tem um acentuado aumento para (0,268 μM), e continua aumentando gradativamente até a base do testemunho, tendo um máximo de 0,551 μM no centímetro

26. O cloreto é um elemento conservativo (biologicamente e quimicamente não-reativo), que geralmente é utilizado como um normalizador de outros solutos para melhorar a identificação de processos que consomem ou liberam estes solutos, e identificar origens de água (Mcgowan; Martin 2007). O Cl⁻ encontra-se com concentração de 687,1 mM na água de fundo. No primeiro centímetro do sedimento, a água intersticial apresentou um leve aumento da concentração para 697,5 mM, diminuindo ligeiramente com a profundidade com um mínimo de 628,4 mM em 20 cm. A razão molar SO₄²⁻/Cl⁻ varia de 0,04 a 0,05 próximos ao esperado para a água do mar (0,05; baseado em Taylor e McLennan 1985).

Os resultados científicos das etapas EO04, EO05 e EO06 acima descritas estão sendo utilizados na preparação de uma publicação (Matos et al, em preparação) com previsão de submissão para Abril/2015.

Etapa EO08 - Caracterização geoquímica das massas d'água – Programa Waterhunters

Regiões de plataforma continental apresentam um importante papel na ciclagem global de elementos biologicamente essenciais, tais como o nitrogênio e o carbono (Fennel et al. 2006). Usualmente esses sistemas são conhecidos como altamente produtivos (Longhurst et al. 1995). Além disso, tradicionalmente têm se atribuído a grande produtividade desses sistemas ao transporte vertical (Capone et al. 2005; Berger 1989; Bury et al. 2012). Este processo denominado ressurgência, trata-se de um fenômeno oceanográfico caracterizado pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes provenientes de níveis mais profundos na coluna d'água, produzindo como efeito principal, um aumento na produtividade biológica (Matsuura, 1996). Na costa S-SE do Brasil ocorrem as principais áreas de ressurgência da borda oeste do Atlântico Sul, sendo a região de Cabo Frio (RJ) a que possui a maior intensidade e constância. A ressurgência de Cabo Frio é sazonal e intermitente (Ikeda, 1976), sendo marcada pela ocorrência e mistura de três massas de água: Água Costeira – caracterizada principalmente por sua baixa salinidade (AC: T ≥ 20°C; 32-34 de salinidade; <50 m de profundidade) e resultante do aporte continental na zona costeira; Água Tropical, caracterizada pelas altas temperatura e salinidade (AT: T ~ 24-28°C; ~ 37 de salinidade; 0-200 m de profundidade e comumente encontrada *offshore*), que representa a massa d'água superficial e oligotrófica transportada pelo ramo sul da Corrente do Brasil (CB); e Água Central do Atlântico Sul – caracterizada pelas baixas temperaturas e menores

salinidades (ACAS: $T < 18^{\circ}\text{C}$; 35-36,4 de salinidade), representando a massa d'água rica em nutrientes, transportada pela CB entre 200-600m de profundidade e que ascende ocasionalmente na superfície em diferentes porções da costa brasileira, produzindo o fenômeno de ressurgência costeira em Cabo Frio (Franchito et al., 2008; Silveira et al., 2008). A dinâmica oceanográfica desta região tem sido bastante discutida na literatura desde a década de 70 (Mascarenhas et al., 1971; Ikeda et al., 1974; Miranda & Castro Filho, 1979; Carbonel, 2003; Rodrigues & Lorenzetti, 2001; Castelao & Barth, 2006; Franchito et al., 2008; Castelao, 2012; Belem et al., 2013) abordando, principalmente os mecanismos que possibilitam a ocorrência em Cabo Frio de um sistema de ressurgência costeira atípico de borda oeste. De forma clássica, a ressurgência costeira produzida pelo transporte de Ekman, causada pelo vento, ocorre comumente nas bordas leste dos oceanos. Diferentes estudos têm atribuído a ocorrência da ressurgência costeira de Cabo Frio a quatro fatores principais: (1) a mudança brusca da orientação da costa que passa de uma direção norte-sul para leste-oeste e conseqüentemente alterando a geometria da plataforma continental adjacente permitindo o controle topográfico do fluxo; (2) o regime de ventos na região sobre a plataforma, com foco sobre o divergente do vento na região; (3) a instabilidade do eixo da Corrente do Brasil (CB) que permitem formação de meandros que condicionam a entrada da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma; e (4) a presença de vórtices sobre a plataforma. A conjunção destes fatores possibilita tanto o afloramento da ACAS na zona costeira (Coelho-Souza et al., 2012), como também sua intrusão na zona eufótica na plataforma média, o que não representa um processo de ressurgência *sensu stricto* (pois não há afloramento da ACAS à superfície), mas produz importantes efeitos biogeoquímicos (Brandini, 1990; Campos et al., 2000). Somado ainda aos processos que produzem a ressurgência da ACAS, a região da plataforma continental de Cabo Frio também se caracteriza pela intensa dispersão de plumas costeiras, as quais interagem com a ressurgência resultando em plumas produtivas. Segundo Kampel et al. (1997) as plumas produtivas originadas pela ressurgência de Cabo Frio se projetam para sudoeste a partir da Ilha de Cabo Frio como extensão variável entre 150 e 400km produzindo inclusive uma “fertilização” nas áreas adjacentes da Bacia de Santos. Do ponto de vista dos efeitos biogeoquímicos da ressurgência, muitos estudos têm registrado sua variabilidade sazonal das condições oceanográficas. No entanto, a grande maioria destes estudos está restrita às áreas costeiras no entorno da Ilha de Cabo Frio, ou se baseiam em simulações de modelos (Coutinho & Yoneshingue, 1988; Valentin & Coutinho, 1990; Carbonel & Valentin, 1999; Carbonel, 2003; De Léo & Pires-



Vanin, 2006; Cury et al., 2011; Coelho-Souza et al., 2012), sem abordar as condições de causa-efeito ou considerar o acoplamento físico-biogeoquímico. Ainda, considerando as regiões oceanográficas de borda oeste no mundo, pouca informação sobre a dinâmica desse ciclo tem sido levantada. O nitrogênio é considerado o maior regulador da produtividade biológica e dos processos biogeoquímicos em ambientes marinhos (Ostrom & Ostrom, 2011). Este elemento está presente em muitos estados oxidativos e os processos mediados por organismos são, em grande parte, responsáveis pelas inúmeras transformações de uma forma para outra (Robinson et al. 2012), as quais produzem um fracionamento isotópico, alterando a razão entre os isótopos pesado e leve ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) (Zehr & Paerl, 2008). Neste sentido, diferentes etapas do ciclo do nitrogênio produzem efeito sobre sua composição isotópica ($\delta^{15}\text{N}$), relacionadas ao fracionamento isotópico cinético produzido pelas reações assimilatórias, fixação do N_2 por bactérias diazotróficas, nitrificação (Liu & Kaplan, 1989), extensão da utilização do NO_3^- , desnitrificação (Robinson et al. 2012), dentre outros processos. Durante o consumo do nitrogênio pelo fitoplâncton, muitos processos alteram a razão entre os dois isótopos estáveis conhecidos (^{14}N e ^{15}N) na zona eufótica. Este processo (consumo do NO_3^-) pode levar a profundas alterações na assinatura isotópica do $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ ($\delta^{15}\text{N}$ do nitrato residual) e no material particulado produzido. Em relação ao segundo, este geralmente expressa uma significativa discriminação contra o ^{15}N durante a assimilação pelo fitoplâncton, produzindo valores de $\delta^{15}\text{N}\text{-PN}$ tipicamente abaixo de 5‰ (Montoya et al., 2004). Neste sentido, a determinação dos conteúdos de formas nitrogenadas (N-NO_2^- , N-NO_3^- e N-NH_4^+) disponíveis em cada massa d'água, a caracterização isotópica do $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ e do $\delta^{15}\text{N}$ do particulado em suspensão pode fornecer informações valiosas sobre ao fluxo do nitrogênio através da biota durante eventos transientes (Ryabenko, 2013) ou mais especificamente, durante a ressurgência ou intrusão da ACAS na plataforma continental de Cabo Frio, possibilitando inferir sobre o papel do ciclo do nitrogênio no incremento da produtividade local. Além disso, o estudo das alterações isotópicas desse proxy (^{15}N) pode fornecer valiosas informações para o monitoramento atual (informação sobre as condições modernas desse ciclo biogeoquímico), bem como fornecer informações robustas para reconstruções paleoceanográficas (Holmes et al. 1999), visto que o sinal do ^{15}N encontrado nos sedimentos reflete o resultado das alterações deste proxy na coluna d'água (Holmes et al. 1999).

Com o objetivo de expandir o conhecimento sobre a dinâmica do ciclo do nitrogênio nos sistemas de ressurgência de borda oeste no mundo e, mais especificamente, no sistema de ressurgência de Cabo Frio, as atividades descritas na Etapa EO08 - Caracterização

geoquímica das massas d'água – Programa Waterhunters, incluiu de forma direta a análise detalhada das principais fontes e transformações das assinaturas isotópicas do ^{15}N nas águas superficiais (cross-shelf – 0-80 km Figura 15) que reproduzam as condições modernas da dinâmica deste nutriente. A partir desse objetivo mais amplo, ampliamos os objetivos centrais da EO08 incluindo aqui (1) o conhecimento das variações isotópicas das frações dissolvida e particulada, bem como o entendimento dos fatores influenciadores dessas alterações; (2) a verificação da relação entre $\delta^{15}\text{N-PN}$ e $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$, em relação ao potencial dessa abordagem para elucidar as principais estratégias de assimilação do nutriente pelo fitoplâncton em diferentes condições oceanográficas (e.x. abundância de nitrato oriundo da ressurgência); (3) e por fim a calibração do $\delta^{15}\text{N}$ como proxy para estudos paleoceanográficos, que auxiliará no entendimento acurado das principais alterações na produtividade em registros sedimentares amostrados nesta região. Neste relatório RC3 serão apresentados os métodos e principais resultados do programa Waterhunters, do projeto Ressurgência Fase II.

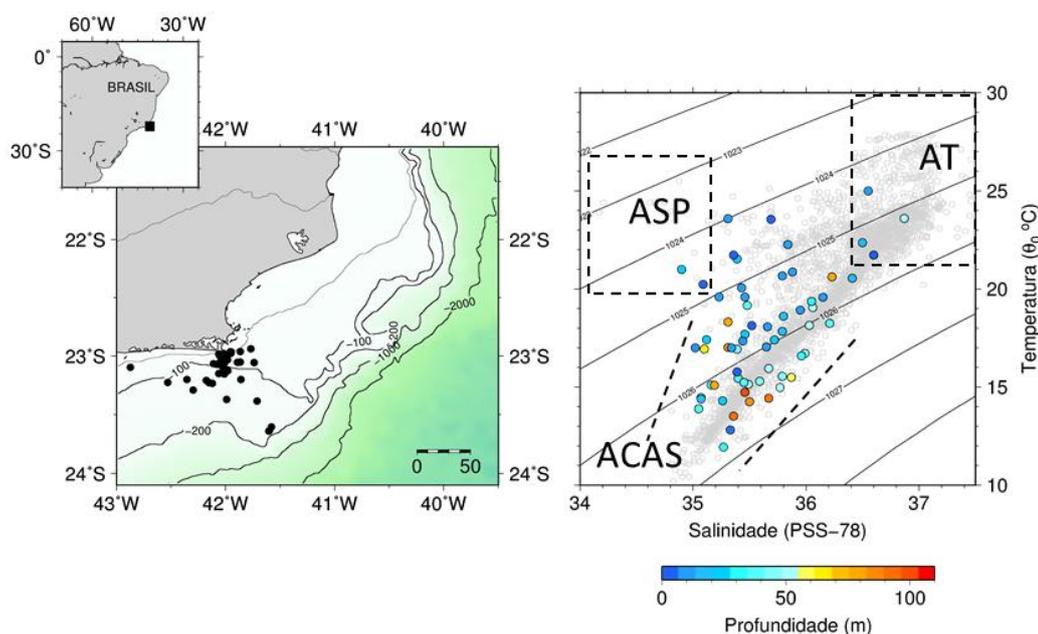


Figura 15 Mapa das estações de coleta e diagrama T-S das amostras obtidas, conforme apresentado anteriormente no RC2. Os pontos em cinza no diagrama T-S representam os dados físicos para a região extraídos do NODC (National Oceanographic Data Center).

Análise estatística e cálculo do percentual de mistura

Foi realizada uma análise estatística multivariada (análise de componentes principais – PCA) considerando os parâmetros geoquímicos e as principais massas de água

presente no SRCF foi realizada a partir de matrizes transformadas pela raiz quadrada do arco-seno. Para essa análise, foi utilizado o software PC-ORD 6.0 (McCune and Mefford, 1999). Para interpretar os dados sob a luz das diferentes massas d'água presentes no SRCF, foram usados os resultados do modelo de triângulo de mistura proposto por Venancio *et al.* (2014) para essa mesma região, a partir de dados coletados durante os anos de 2011 e 2012. Este modelo calcula o percentual de mistura de cada massa d'água, baseado nos dados de temperatura e salinidade.

Para determinar a contribuição proporcional (%) de diversas fontes de nitrogênio e processos deste ciclo em uma mistura isotópica (usualmente: N-fixação, contribuição continental e ressurgência), foram usados as médias isotópicas de cada amostra (razão) em um modelo de mistura linear baseado em equações de balanço de massa (Phillip e Gregg, 2003). Neste método, todas as possíveis combinações para cada fonte de contribuição (0-100%) são examinadas em baixo incremento (1%) e baixa tolerância (e.x. 0-1%). Este sistema de equações pode ser aplicado para um ou mais de dois isótopos, bem como mais de duas fontes. A frequência, a amplitude e o potencial de cada fonte na contribuição pode ser determinada a partir do cálculo a seguir:

$$\delta_M = f_A \delta_A + f_B \delta_B + f_C \delta_C$$

onde f_A, f_B, f_C referem-se à proporção de fontes que podem ser determinadas $\delta_A, \delta_B, \delta_C$ são assinaturas isotópicas de cada fonte. O programa computacional (IsoSource®), que pode ser encontrado no site (<http://www.epa.gov/web/pages/models.htm>.) foi usado para realizar esses cálculos. Os end-members para cada fonte possível no SRCF foi usado: (I) -0.4‰ para N-fixação (Mino *et al.* 2002); (II) 5.5‰ para ressurgência, uma vez que representa a assinatura média global de fundo oceânico, bem como das amostras de água características da ACAS (Brandes *et al.* 1998; Sigman *et al.* 2000; Mino *et al.* 2002); (III) 20‰ para denitrificação na coluna d'água (Gruber *et al.* 2008) e (IV) 7.4‰ para contribuição continental (média registrada entre o Rio Paraíba do Sul e a Baía de Guanabara) conforme dados levantados por Albuquerque *et al.* (2014).

A metodologia de coleta para o programa Waterhunters foi detalhada no RC2. Basicamente, as estações de coleta são escolhidas previamente a partir de imagens de satélite. Em geral, foram coletadas em 3 diferentes profundidades (sup, meio e fundo), selecionadas a partir de perfis físicos da coluna d'água (Figura 16) durante as expedições mensais.

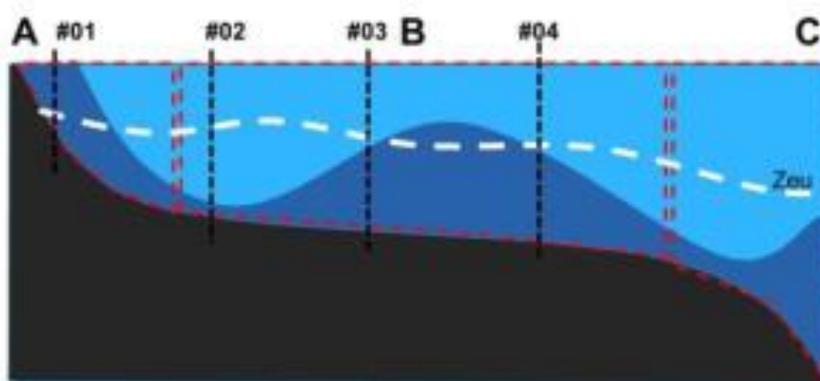


Figura 16 Esquema demonstrando as 4 estações de amostragem ao longo da plataforma do SRCF. (A) Plataforma interna; (B) plataforma média e (C) plataforma externa. As siglas com símbolo # representam as estações de amostragem de água em perfis verticais (usualmente 4 profundidades). A linha branca representa a profundidade da zona eufótica na região.

Foram obtidos *In situ* os dados físicos (temperatura, salinidade e pH) da coluna d'água. Para o armazenamento das amostras de água foram separados frascos inertes e específicos para cada análise.

Dados hidrográficos e concentração de nutrientes

Dados hidrográficos, isotópicos e de concentração de nutrientes para cada amostra de água foram obtidos ao longo do Programa Waterhunters e séries temporais das concentrações de clorofila-a de janeiro de 2011 até Outubro de 2013 para o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF) variaram de 0.0 mg m^{-3} até 2.0 mg m^{-3} (Figura 17). A profundidade da zona eufótica (Zeus), obtidas a partir de imagens de satélite (série temporal de 10 anos), indicou que a penetração de luz no SRCF é relevante, alcançando de 50 até 80 metros de profundidade (média de 60 m). Foi possível verificar elevados valores na plataforma interna (0.30 até 0.78 mg m^{-3}) em relação à plataforma externa (0.18 até 0.38 mg m^{-3}). As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) no SRCF variou de 6 até 11 mg L^{-1} , indicando águas oxigenadas em toda a coluna d'água e elevado teor de saturação (Figura 18). O SRCF pode ser considerado como um sistema limitado pelo nitrogênio, sendo a razão N:P calculada para o conjunto de dados de 2011 até 2013 sempre abaixo de 12.

Em relação ao nitrogênio inorgânico combinado ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$), os valores obtidos variaram de 0.06 até $14.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 12a). Já as concentrações de fosfato (PO_4^{+}), de forma geral foram baixas e variaram de 0.01 até $1.06 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 19). Considerando o gradiente espacial "cross-shelf" (da costa até a quebra de plataforma), ao qual está dividida em plataforma interna (*inner-shelf*), média (*mid-shelf*) e externa

(*outer-shelf*), grande variação nas concentrações de nitrogênio inorgânico ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$) ocorreram principalmente nas plataformas interna e media (Figura 19). A ACAS (Água Central do Atlântico Sul) de acordo com o modelo do mistura de massas de água baseado na temperatura e salinidade (calculado por Venâncio *et al.* 2014), mostrou-se na maior parte do tempo presente na zona eufótica ($> 60\%$) (Figura 19). Entretanto, este fenômeno ocorreu mais frequentemente durante meses específicos: de dezembro até janeiro (verão), maio (outono) e agosto (inverno), quando a intrusão da ACAS (águas frias e ricas em nutrientes) na zona eufótica foi mais frequente, especialmente na plataforma interna (Figura 19) Vale ressaltar que as maiores concentrações de nitrato foram observadas na massa de água-tipo ACAS, conforme esperado. As maiores porcentagens de ACAS foram positivamente correlacionadas ($r=0.63$) com as maiores concentrações de nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 20).

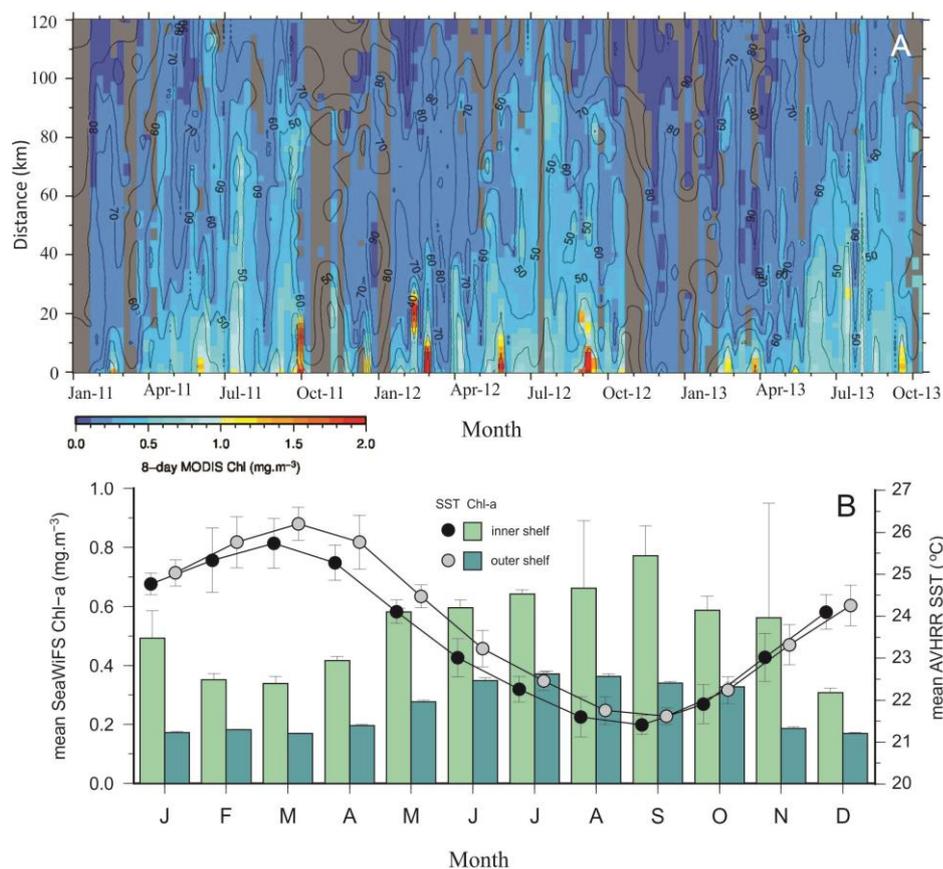


Figura 17 (A) Concentrações de clorofila-a (mg g^{-1}) estimada a partir de 10 anos de informações obtidas através dos dados de satélite (O'Reilly *et al.* 2000) e profundidade da zona eufótica (Zeu) estimada a partir dos dados de clorofila-a. (B) Concentrações de clorofila-a (mg g^{-1}) e média de temperatura superficial (SST em °C) a partir das amostras de água coletadas durante 3 anos no SRCF: comparação entre os valores encontrados na plataforma interna (inner-shelf) e externa (outer-shelf).

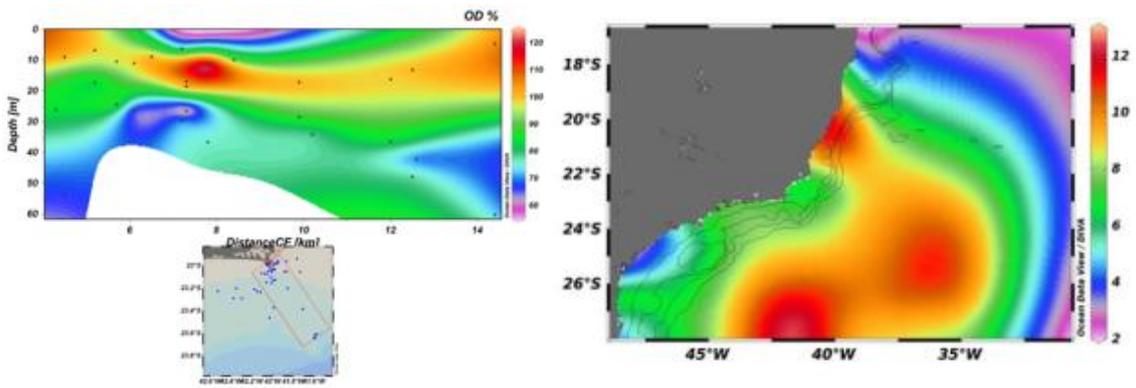


Figura 18 (A) Porcentagem de saturação de oxigênio dissolvido no SRCF em relação à distância da costa e profundidade da coluna d'água. Figura (B). Razão N:P (nitrogênio: fósforo) calculada a partir do conjunto de dados de 2011 até 2013 analisados para o SRCF.

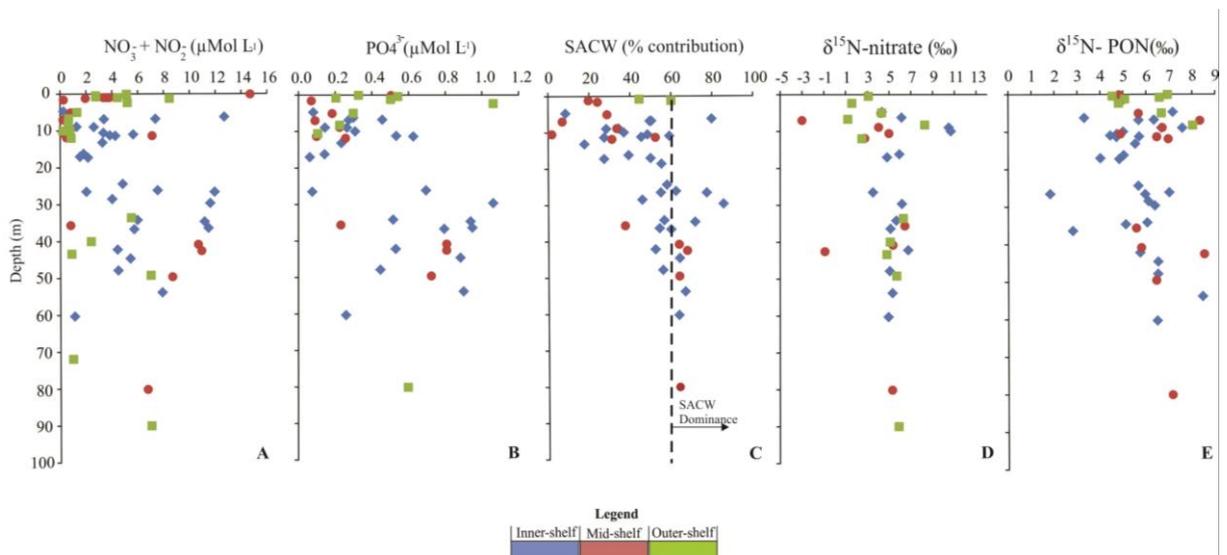


Figura 19 (A) Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$) de nitrogênio inorgânico dissolvido combinado (nitrato + nitrito + amônio); (B) concentrações de fosfato ($\mu\text{mol L}^{-1}$); (C) porcentagem de contribuição da ACAS em relação à profundidade da coluna d'água (dados extraídos de Venancio et al. 2014); (D) $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (‰) e (E) $\delta^{15}\text{N}$ do material particulado (‰).

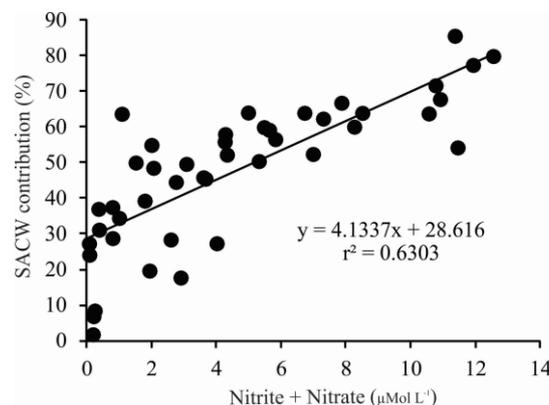


Figura 20 Correlação entre porcentagem de contribuição de ACAS (%) versus concentrações de nitrogênio inorgânico combinado (nitrito + nitrato) no SRCF.

Isótopos estáveis (massas d' água-tipo)

O sinal de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (fração dissolvida) e do material particulado (identificado nos gráficos como PN ou PON) foram plotados em relação à profundidade da coluna d'água, bem como em relação ao cross-shelf (escala espacial) para estimar os padrões espaciais e verticais das assinaturas isotópicas do $\delta^{15}\text{N}$. Em relação à profundidade, o sinal do $\delta^{15}\text{N}$ -nitrato e do $\delta^{15}\text{N}$ -PON apresentaram grande variação (-1.0 até +10.6‰ e 1.8 até 8.5‰, respectivamente) (Figura 19). O desvio dos valores em relação à média global de fundo oceânico conhecida (5-6‰; de acordo com Mino *et al.* 2002) ocorreu em todas as profundidades, especialmente acima de 40 m (zona eufótica), onde os valores mínimo (-1.8‰) e máximo (10.6‰) foram registrados (Figura 19).

Especialmente, as assinaturas do $\delta^{15}\text{N}$ também apresentaram grande variação. Particularmente, a do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato que variou de -3.0 até 10.6‰. Já o $\delta^{15}\text{N}$ -PON variou de 1.8 até 8.2‰. Foi possível observar que na plataforma interna (inner-shelf) o $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato apresentou grande variação (3.5‰ até 10.6‰) e o sinal do $\delta^{15}\text{N}$ -PON uma variação menor (de 2.8‰ até 8.4‰). Na plataforma média (mid-shelf) o sinal apresentou menor variação do que na plataforma e os valores variaram de 1.5‰ até 6.1‰ para o $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato e 5.0‰ até 6.3‰. Especificamente para as amostras coletadas na plataforma externa (outer-shelf) o sinal de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato variou de 1.2‰ até 5.9‰ e do PON de 4.0‰ até 8.0‰. Ressalta-se que o número de amostras analisadas na região da plataforma interna foi maior do que nas demais regiões (P. média e externa).

Não foi observada correlação positiva entre as concentrações de $\ln \delta^{15}\text{N}$ do nitrato e assinaturas do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato. De forma geral, o sinal de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato da maior parte das amostras variou em torno de 5-6‰, especialmente das amostras caracterizadas como ACAS (Figura 21). Inversamente, para o conjunto de amostras caracterizadas como sendo de água tropical (AT), ampla variação foi detectada no sinal de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (5-10‰). Já para as amostras caracterizadas como água costeira (AC) foram verificados os menores valores (-1.0‰ até 4.0‰). Da mesma forma, correlação negativa também foi observada entre o $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato (Figura 21). Contudo, é possível observar que as amostras caracterizadas como ACAS apresentaram baixos valores de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato (em torno de 5‰) e também bastante próximos ao sinal do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato registrado para essa massa de água-tipo. Em contraste, as amostras caracterizadas como AT mostraram elevados valores de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato (25-38‰). Em relação às amostras que não foram classificadas em nenhuma massa d'água-tipo (no-

specified water mass ou massa d'água não especificada) grande variação no sinal do $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato foi detectada (0-34‰). Ausência de correlação também foi verificada entre $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato e $\delta^{15}\text{N}$ -PON (Figura 22). De forma geral, $\delta^{15}\text{N}$ -PON apresentou valores similares ao $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato, bem como valores mais empobrecidos do que este.

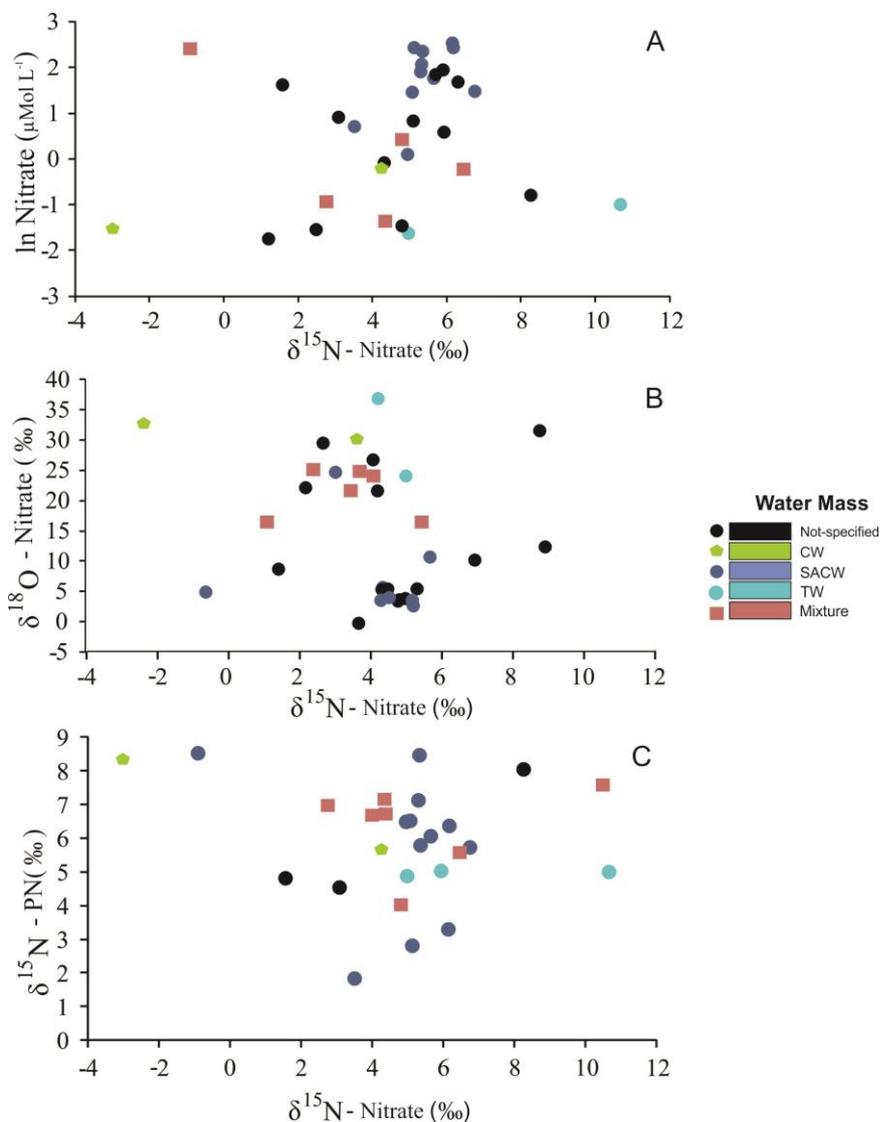


Figura 21 (A) Concentrações de ln nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$) versus $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (‰); (B) $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (‰) versus $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (‰); (C) $\delta^{15}\text{N}$ -PON (‰) versus $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (‰).

Quando observamos as assinaturas isotópicas do nitrato (fração dissolvida) e do nitrogênio orgânico (fração particulada) em relação aos dados de temperatura conservativa ($^{\circ}\text{C}$) e salinidade (psu), as maiores concentrações de nitrato foram observadas nas massas de água mais frias ($<18^{\circ}\text{C}$) (Figura 22). Os valores mais elevados do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato foram registrados nas massas de água-tipo quentes ($>20^{\circ}\text{C}$) (Figura 22). Esse padrão também foi observado com os dados de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato,

cujos valores mais elevados foram registrados nas massas de água quente (Figura 22). Contudo, para esse isótopo, os menores valores foram registrados nas massas d'água mais frias ($<18^{\circ}\text{C}$).

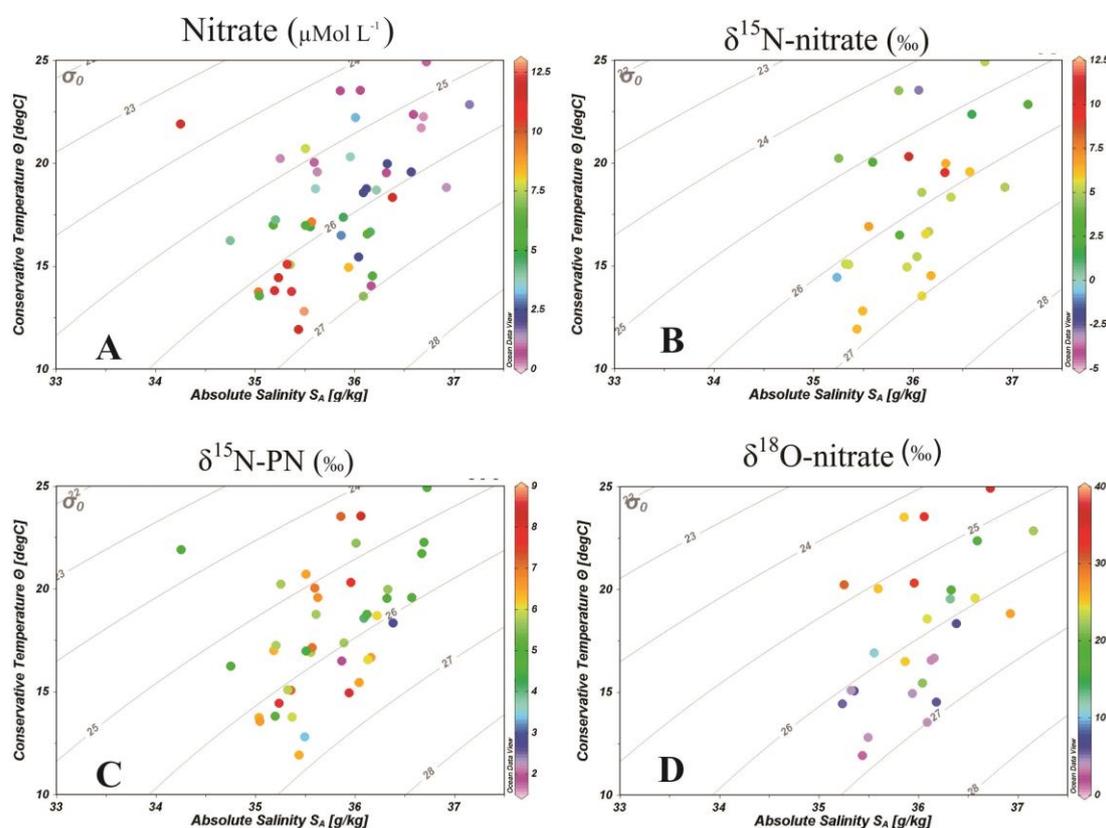


Figura 22 Dados de nitrato ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e dados isotópicos ($\delta^{15}\text{N}$ do nitrato; $\delta^{15}\text{N-PN}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato) em relação a temperatura conservativa ($^{\circ}\text{C}$) e salinidade absoluta (g kg) no SRCF.

Análise multivariada de componentes principais (ACP ou PCA) foi realizada para estimar as principais variações isotópicas do nitrogênio (material particulado e dissolvido), considerando cada massa d'água presente no SRCF. Para esta análise multivariada foram usados um total de 9 variáveis (Figura 23). De forma geral, A ACP resumiu 93.7% da variabilidade conjunta dos dados nos dois primeiros componentes e as amostras foram claramente agrupadas de acordo com o tipo de massa d'água específica (AT, AC e ACAS).

O primeiro componente (eixo 1) foi significativo ($p=0.01$) e separou as unidades amostrais relacionadas à massa d'água fria e rica em nutrientes (ACAS) das unidades amostrais relacionadas às massas d'água superficiais e quentes (AC e AT). O lado negativo do eixo 1 (lado esquerdo) foi fortemente correlacionado com elevadas concentrações de nutrientes (nitrato, nitrito e fosfato). Já o lado positivo do eixo (lado

direito), foi fortemente correlacionado com elevadas valores de $\delta^{18}\text{O}$ do nitrato, bem como elevadas temperaturas. O segundo componente (eixo 2), ordenou principalmente as amostras de água pertencentes a AT, bem como aos elevados teores de salinidade e elevados valores do $\delta^{15}\text{N}$ do nitrato (Figura 23).

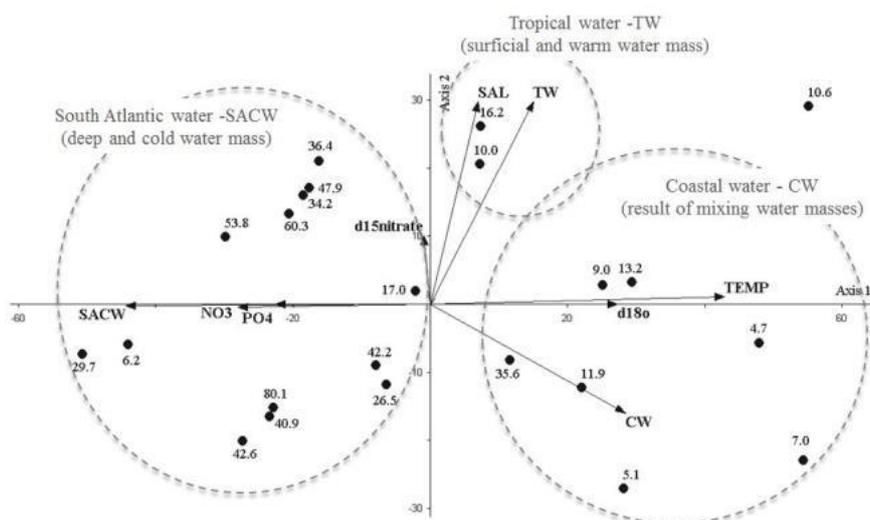


Figura 23 Análise Multivariada de Componentes Principais (ACP) realizada com as amostras de água e material particulado no SRCF, considerando um total de 9 variáveis. Tradução do inglês: South Atlantic water – SACW – deep and cold water mass (Água central do atlântico sul – ACAS – massa de água fria e profunda); Tropical water – TW – surficial and warm water mass (Água tropical – AT – massa de água superficial e quente); Coastal water – CW – result of mixing water masses (Água costeira ou água de plataforma – AC – resultado da mistura de massas d’água). Identificações dos vetores: SACW (ACAS); NO3 (nitrato); PO4 (fosfato); d15nitrate ($\delta^{15}\text{N}$ do nitrato); SAL (salinidade); TW (Água tropical); TEMP (temperatura); d18O ($\delta^{18}\text{O}$ do nitrato).

Examinando a grande variabilidade nos dados dos nutrientes (nitrato + nitrito + amônia) e clorofila-a em relação à elevada flutuação da temperatura na coluna d’água na zona eufótica, é possível observar a grande complexidade na dinâmica oceanográfica no SRCF, nos quais as interações entre diferentes forçantes físicas e ambientais, tais como: instabilidades da Corrente do Brasil, uma corrente oligotrófica (Silveira *et al.* 2008); transporte de Ekman costeiro (Castelão e Barth 2003); intrusão da ACAS na zona eufótica (Campos *et al.* 2000; Calado *et al.* 2010); frentes térmicas na plataforma média (Castro *et al.* 2008), resultam em padrões heterogêneos de produtividade ao longo da plataforma. Ainda, a quase constante presença da ACAS na zona eufótica, associada com as plumas altamente produtivas oriundas do continente (Baía da Guanabara e Rio Paraíba do Sul, principalmente do primeiro), são responsáveis também pelo aumento da fertilização nesta região (Albuquerque *et al.* 2014).



De acordo com os dados deste estudo, foi possível verificar a grande frequência da intrusão vertical da ACAS na zona eufótica (águas com temperaturas $\leq 18^{\circ}\text{C}$). Corroborando os dados levantados por Albuquerque *et al.* (2014) e Venâncio *et al.* (2014). Ambos revelaram elevada alteração na estrutura térmica na coluna d'água (oscilações diárias e até a cada hora), cuja intensa mistura das massas d'água (AT, AC e ACAS) ocorreu entre 2011 e 2012, respectivamente.

A presença da ACAS pode ser notada especialmente durante o verão, causando baixas temperaturas nas águas superficiais (Aguiar *et al.* 2014). Entretanto, de acordo com nossos dados, nenhum padrão sazonal em relação à intrusão da ACAS foi detectado, sendo a intrusão comum tanto no verão, outono e inverno bem como na plataforma interna (inner-shelf), onde ocorre com mais frequência e intensidade em relação a outras regiões da plataforma. A intensa variação nas concentrações de nutrientes nas camadas da zona eufótica (pobre em nutrientes) é profundamente influenciada pelas constantes entradas na ACAS (águas frias e ricas em nutrientes). As plataformas média e externa não são dominadas pelos mecanismos físicos (ex. ventos), que são predominantes nas regiões costeiras (plat. Interna) (Belém *et al.* 2013). Desta forma, gradientes espaciais em relação às concentrações de nutrientes e clorofila-a podem ser detectados ao longo da plataforma de Cabo Frio.

No SRCF, cujas águas são oxigenadas desde as camadas superficiais até o fundo, o nitrato é a principal forma de nitrogênio inorgânico e pode ser considerado representativo do nitrogênio total, principalmente nos níveis da ACAS, onde outras formas de nitrogênio inorgânico são raras. Desta forma, no presente estudo, optamos por avaliar as formas nitrogenadas de maneira combinada (somatória entre nitrito + nitrato e amônio). Quando observamos o range de variação deste nutriente para a comunidade autotrófica planctônica, as concentrações variam de 0-14 $\mu\text{mol L}^{-1}$, o que era esperado para um ambiente cuja intensa dinâmica de mistura de massas d'água. Nesta região, provavelmente a produtividade biológica é provavelmente limitada por valores extremamente baixos de fósforo, visto que a razão N/P identificada para a região durante o período de estudo apresenta valores sempre abaixo de 12. Vale ressaltar que a produtividade aumenta se as razões N/P são mantidas relativamente constantes e de preferência entre 10 e 20, ou seja entre ótimo e satisfatório. De acordo com Gaeta e Brandini (2006), deve haver uma relação direta entre alta produtividade e acúmulo de biomassa fitoplanctônica e o período em que a razão N/P se mantém constante. Segundo os autores supracitados, esse período, ocorre em função da duração do



processo físico que supre a zona eufótica com nutrientes, mesmo quando a razão N/P se mantém abaixo ou acima do ideal, o nutriente potencialmente limitante é repostado continuamente, mantendo o crescimento vegetal.

Com a continuidade do programa Waterhunters e do Projeto Ressurgência, novos dados vão sendo analisados o que permitirá a construção de modelos conceituais sobre a distribuição de propriedades geoquímicas sobre a plataforma continental de Cabo Frio. No próximo relatório (RC4), o cruzamento entre as informações geoquímicas do Waterhunters e do fundeio serão cruzadas em maior detalhe.

Etapa E009 - Paleoceanografia regional e variabilidade climática

A etapa E009 tem por objetivos a investigação da relação entre as forçantes oceanográficas e climáticas com o fluxo da Corrente do Brasil nos últimos 9000 anos, através da sua propriedade peculiar em promover a intrusão da massa d'água ACAS (Água Central do Atlântico Sul) na zona eufótica sobre a plataforma continental de Cabo Frio. Neste relatório RC3, os resultados de uma abordagem multiproxy serão apresentados, baseando-se no estudo de foraminíferos planctônicos (assembleia, isótopos estáveis e razão Mg/Ca), em dois testemunhos (CF10-09A e CF10-01B) coletados na plataforma média (MS) e plataforma externa (OS), respectivamente. Cabe lembrar que a execução desta etapa é contínua ao longo de todo o PR2, conforme descrito no RAG3.

Cenário Paleoceanográfico

Diversas variações climáticas no atual período interglacial, o Holoceno, tais como a variabilidade da radiação solar hemisférica, promoveram mudanças no posicionamento médio da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) (Haug et al., 2001, Silva-Dias et al., 2009) e a intensidade dos ventos SE no Atlântico Sul (Kim et al., 2003). Este período de mudanças teve como uma de suas principais características o enfraquecimento do sistema de monções no hemisfério sul. A principal consequência desta variação foi seu impacto na dinâmica da Célula de Revolvimento Meridional do Atlântico (AMOC, do inglês *Atlantic Meridional Overturning Circulation*). Embora essa variabilidade não seja tão intensa como nos últimos interglaciais, evidências em uma escala menor dentro do Holoceno foram identificadas tanto no oceano Atlântico Norte (Andrews et al., 1997)



como no Atlântico Sul (Arz et al., 1999). O fluxo da AMOC depende da entrada de água doce oriunda das geleiras árticas que promovem um afundamento precoce das águas quentes e salinas da Corrente do Golfo. Intensas descargas de água doce promovem a redução da AMOC cujo efeito no Atlântico Norte é o avanço para o sul das correntes frias oriundas da Groenlândia que fazem com que a temperatura superficial do mar (TSM) diminua e novas calotas polares se formem (Andrews et al., 1997). No Atlântico Sul ocorre a mudança na distribuição de calor transportado pela Corrente Sul-Equatorial (CSE). Quando mais calor é transferido da Corrente Norte do Brasil (CNB) para o mar do Caribe, a AMOC fortalece. Por outro lado quanto mais calor é dirigido da CSE para a Corrente do Brasil (CB) e Contracorrente Norte Equatorial (CCNE) enfraquece a AMOC, fazendo com que a TSM no Atlântico Sul Ocidental aumente gradativamente (Arz et al., 1999).

Registros mostram que a AMOC enfraqueceu abruptamente entre 5.0 e 4.0 kyr BP, coincidindo com o período no qual a insolação de verão no Hemisfério Sul se tornou mais intensa (Andrews et al, 1997, entre outros autores). Poucas centenas de anos após a redução da AMOC, várias mudanças climáticas foram registradas no continente sul-americano. Absy et al (1991) reportaram uma expansão da floresta amazônica sugerindo aumento das chuvas. Cordeiro et al. (2008) observaram que a monção sul-americana se intensificou após 5.0 ka BP. Prado et al., (2012) evidenciaram precipitações mais intensas sobre as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil, relacionadas a uma intensificação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). Este sistema convectivo representa uma das mais importantes feições do sistemas de monção da América do Sul, consiste de um corredor ligando a Amazônia Central ao oceano Atlântico subtropical sulocidental passando pelo SE do Brasil durante o verão austral (Carvalho et al., 2004). Como a ZCAS é composta por um setor continental e um marinho, é plausível que variações sazonais da TSM desta região tenham um papel significativo no controle da na dinâmica deste sistema de monção, e conseqüentemente sobre o clima do sudeste do continente sul-americano (Robertson e Mechoso, 2000; Liebman et al., 2001, Chaves e Nobre, 2004).

No Atlântico subtropical sulocidental, alguns estudos discutiram a paleoceanografia durante o Pleistoceno (Erikson e Wollin, 1968; Berger et al. 2007; Toledo et al. 2007a, 2007b, 2008; Carlson et al. 2012), os quais reportaram a ocorrência de águas frias durante o Último Máximo Glacial e no final da terminação do interglacial, para o



Holoceno. No entanto, estes estudos também observaram altos valores de TSM nos eventos Heinrich 1 (17.0 – 15.5 kyr BP). Com respeito ao Holoceno, poucos estudos estão disponíveis com resolução temporal suficiente, o que produz muitas incertezas, especialmente no Holoceno inferior devido às variações do nível do mar próximo à costa (Lessa et al., 2014).

A borda Sulocidental do Atlântico é caracterizada pela passagem da CB entre 10 e 38°S, originada do ramo sul da CSE que flui para sudoeste bordeando o continente sul-americano (Figura 24). A oligotrófica Água Tropical (AT) é observada nos primeiros 200 metros da coluna d'água da CB com temperatura acima de 22°C e salinidade acima de 37 (Silveira et al., 2000). A fria e rica em nutrientes Água Central do Atlântico Sul (ACAS) ocupa a camada entre 200 e 800 metros possuindo temperatura menor que 18°C e salinidade entre 35-36 (Silveira et al., 2000). Ao largo da costa SE e S do Brasil são observadas as diversas áreas de ressurgências costeiras da ACAS que são controladas por ventos. Dentre elas, o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (CFUS, do inglês *Cabo Frio Upwelling System* – Belem et al, 2013, localizado em 23°S e 44°W) representa o mais intenso e frequente *Western Boundary Upwelling System* do Atlântico Sul Ocidental. A ACAS é trazida para a costa do CFUS devido à várias peculiaridades da região, destacando-se a mudança drástica de orientação da costa, profundidades maiores que 100 m próximas à costa, a variação da intensidade da CB que influencia seu posicionamento e os frequentes episódios de ventos NE (Valentin, 1984; Silveira et al., 2000; Belem et al., 2013). Episódios de ressurgência costeira sobre a plataforma interna são mais comuns no verão austral quando os ventos NE são mais fortes e a ocorrência dos sistemas frontais é baixa. A ação combinada dos ventos NE e a mudança na orientação de costa favorecem a formação da espiral de Ekman puxando a ACAS para a costa. No inverno austral, a passagem mais frequente de sistemas frontais empilha a AT na plataforma interna, inibindo a ressurgência costeira (Cerdeira, 2014). Nas MS e OS as ressurgências também ocorrem, mas são independentes do evento costeiro (intermitentes ao invés de sazonal) e se limitam à camada inferior da zona fótica. A divergente do vento, a intensidade de fluxo da CB e os ciclos mensais da maré são os principais mecanismos que favorecem a tais intrusões da ACAS (Castelão & Barth, 2006, Belem et al., 2013; Albuquerque et al., 2014). O CFUS também recebe a influência da Água de Plataforma Subtropical (APS) que apresenta alta temperatura e baixa salinidade ($T > 20^{\circ}\text{C}$; $S < 36$). A APS é oriunda da mistura de águas costeiras e oceânicas da ACAS que engloba a plataforma continental SE e S do Brasil (Piola et al., 2000). A APS é

responsável por uma grande diferença de temperatura, salinidade e produtividade entre a porção nerítica e oceânica na altura do talude onde flui a CB e portanto, fortalece à influência da divergente do vento. Como consequência da alta produtividade gerada no CFUS, os sedimentos depositados na plataforma continental apresentam uma acumulação de lama na plataforma composta basicamente de matéria orgânica marinha (Dias, 2000; Souto et al., 2011).

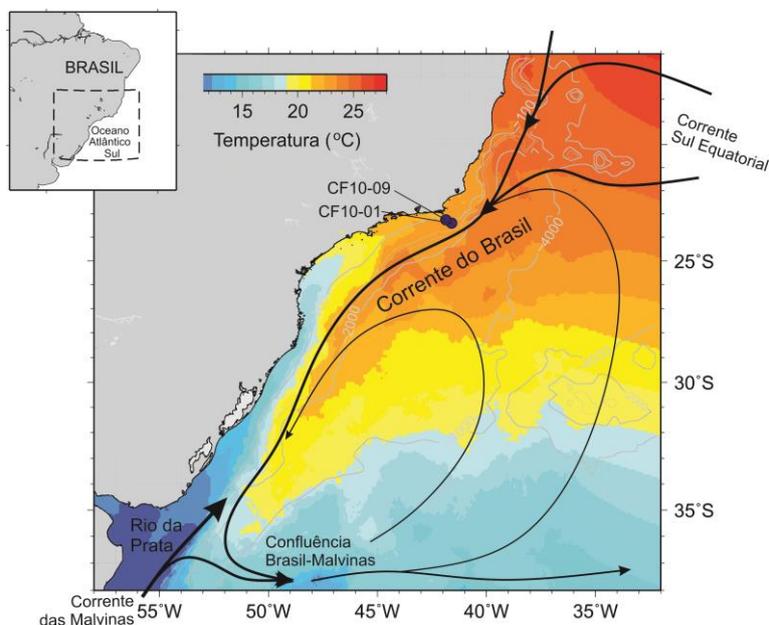


Figura 24 Mapa do Atlântico Sul Ocidental mostrando o sistema de correntes superficiais, com especial ênfase na Corrente do Brasil (CB) e a posição relativa dos testemunhos CF10-01 e CF10-09, utilizados nesta etapa. A temperatura aqui representada é a média entre 1995 e 2005, obtida por imagens de satélite.

Além das principais massas de água, existe um fluxo de águas costeiras conhecido como Frente Subpolar de Plataforma (FSP), que transporta a Água Subpolar de Plataforma (ASPP) que apresenta baixa temperatura e salinidade. Atualmente a FSP segue da convergência Subtropical em 38°S até a costa do Estado de São Paulo (25°S) no inverno. No entanto em anos com excepcional passagens de sistemas frontais, a FSP alcança a costa do Estado do Rio de Janeiro (23°S) (Silva Jr et al., 1996, Stevenson et al., 1998). Assim é possível que tal corrente costeira fria influencie ou possa ter influenciado a composição físico-química do CFUS em tempos pretéritos.

Metodologia para interpretações paleoclimáticas

Os testemunhos CF10-09A e CF10-01B foram coletados nas porções média e externa da plataforma continental do CFUS, Sudeste do Brasil (Figura 24) a bordo do navio *Ocean Surveyor* em Janeiro de 2010, durante a Fase I do Projeto Ressurgência. Os testemunhos

foram fatiados a cada 1 cm para alcançar uma melhor resolução temporal. A cronologia dos dois testemunhos foi baseada em 33 datações por ^{14}C AMS (20 datações AMS no testemunho CF10-01B e 13 datações AMS no testemunho CF10-09A) que foram realizadas no NSF- ^{14}C dating Laboratory da Arizona University. As idades ^{14}C AMS foram calibradas no software Clam (Blaauw, 2010) usando a curva marinha 09 (Reimer et al., 2009) e ΔR de 8 ± 17 anos proposto por Angulo et al. (2005). Os modelos cronológicos foram construídos então usando a função *smoothing spline*. As assembleias de foraminíferos planctônicos foram quantificadas em 10 cm^3 de sedimento úmido peneirados a seco em malhas de 125, 150 e $250\ \mu\text{m}$. Cerca de 300 espécimes por amostra foram identificados até o nível específico de acordo com Loeblich e Tappan (1988). Os morfotipos de *Globigerinoides sacculifer* sem saco e com saco foram tratados como uma única espécie, e as espécies *Globorotalia menardii*, *Globorotalia tumida* e *Globorotalia unguolata* foram consideradas como um grupo denominado *menardii plexus*. Foram calculadas abundância absoluta total e abundâncias relativas (AR) para cada espécie. As fases de mudanças da assembleia foram baseadas em um agrupamento estratigraficamente fechado conhecido como CONISS (Grimm, 1987) baseado na soma dos quadrados das RAs. Além deste trabalho taxonômico, isótopos estáveis de oxigênio e carbono ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$) foram determinados em testas de *Globigerinoides ruber* (sensu stricto) e *Globigerina bulloides* com tamanho entre 250 e $350\ \mu\text{m}$. Tais espécies foram escolhidas pelo fato delas habitarem a camada superficial da CB e ressurgência da ACAS, respectivamente. Os isótopos estáveis foram analisados em um espectrômetro de massa Elementar no Laboratoire de Géochimie isotopique do LOCEAN (Université Pierre et Marie Curie, Paris - França). A qualidade dos resultados isotópicos foi medida com base em um padrão de carbonato interno de um mármore chamado Marceau ($\delta^{18}\text{O} = -1.80 \pm 0.15\ ‰$ e $\delta^{13}\text{C} = 2.15 \pm 0.1\ ‰$). Sempre mencionaremos os resultados de isótopos estáveis no decorrer deste relatório como $\delta^{18}\text{ORUB}$, $\delta^{13}\text{CRUB}$, $\delta^{18}\text{OBUL}$ e $\delta^{13}\text{CBUL}$ para a razão isotópica de oxigênio e carbono medidas em *G. ruber* e *G. bulloides*, respectivamente. A razão Mg/Ca foi determinada em *G. ruber pink* (sensu stricto) $> 250\ \mu\text{m}$. Cerca de 30 espécimes de foram gentilmente quebradas por duas lâminas de vidro e submetidas ao protocolo de limpeza oxidativa proposto por Backer et al. (2003) para remover argilas, traços de matéria orgânica e cobertura Fe-Mg. As testas foram então dissolvidas em HNO_3 0,1M e $200\ \mu\text{l}$ de solução foi diluída e os elementos foram medidos em um ICP-MS Agilent. As concentrações de elementos foram obtidas em ppm as quais foram convertidas para mol. Finalmente, a razão Mg/Ca foi calculada em mmol/mol com uma incerteza analítica de 0,60%. As reconstruções de temperatura



por Mg/Ca (TMg/Ca) de *G. ruber* foram obtidas com o uso da equação de calibração para *G. ruber pink* 250 – 350 μm de Anand et al. (2003). Em seguida foi calculado o $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar ($\delta^{18}\text{OW}$) através da equação de Shakleton (1974) onde foram inseridas as TMg/Ca e uma correção do efeito gelo baseado em Schrag et al. (2002). O $\delta^{18}\text{OW}$ obtido foi convertido para anomalia do $\delta^{18}\text{OW}$ através da subtração do valor amostral pela média de todo o registro. A temperatura de calcificação foi reconstruída no “outer shelf” core (CF10-01B) adicionando o $\delta^{18}\text{ORUB}$ e um valor fixo atual do $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar medido no CFUS dentro do domínio da AT ($\delta^{18}\text{OTW} = 0,798 \text{ ‰ VSMOW}$, Venâncio et al., 2014) na mesma equação de calibração local. A escolha do $\delta^{18}\text{OTW}$ para a reconstrução se deve ao fato de ser a massa de água preferencial de distribuição da espécie *G. ruber*. O emprego de um valor constante atual para o $\delta^{18}\text{O}$ da água do mar nos obrigaria a assumir que não houve variação ao longo do Holoceno. No entanto, a aplicação deste método garante reconstruções de paleotemperatura muito próximas às temperaturas observadas na região do CFUS. Assim para cada amostra, o $\delta^{18}\text{OTW}$ foi somado à respectiva anomalia do $\delta^{18}\text{OW}$ reconstruído pelo $\delta^{18}\text{ORUB}$ gerando uma variação temporal ($\delta^{18}\text{OTW-RUB}$). No entanto, a relação entre o $\delta^{18}\text{OTW-RUB}$ e a salinidade não foi desenvolvida, uma vez que a presença das águas de plataforma no CFUS promovem muitas incertezas na relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e salinidade nesta região (Venâncio et al., 2014). Por fim, levando em consideração que *G. ruber* habita a camada superficial da água, associamos as temperaturas de calcificação obtidas com a TSM.

Principais resultados obtidos na interpretação paleoceanográfica

As datações radiocarbônicas revelaram que os testemunhos CF10-09A e CF10-01B cobriram os últimos 11500 e 7100 anos (11.5 e 7.1 ka BP), respectivamente (Figura 25). No entanto, o testemunho CF10-01B apresentou uma alta incidência de datações invertidas nos primeiros 150 cm (entre 382 e 230 cm), provavelmente decorrente da ação das variações do nível do mar neste período. Dessa forma, esta seção será discutida no Relatório Científico 4 (RC4). As taxas de sedimentação interpoladas variaram entre aproximadamente 20 e 40 cm/ka nos 230 cm do topo do testemunho CF10-01B (Figura 25) com os valores mais baixos entre 100 e 60 cm. No testemunho CF10-09A, as taxas de sedimentação interpoladas variaram entre 40 e 100 cm/ka, onde os valores mais baixos foram observados na base e no topo do testemunho, e os valores mais altos foram observados entre 90 e 85 cm.

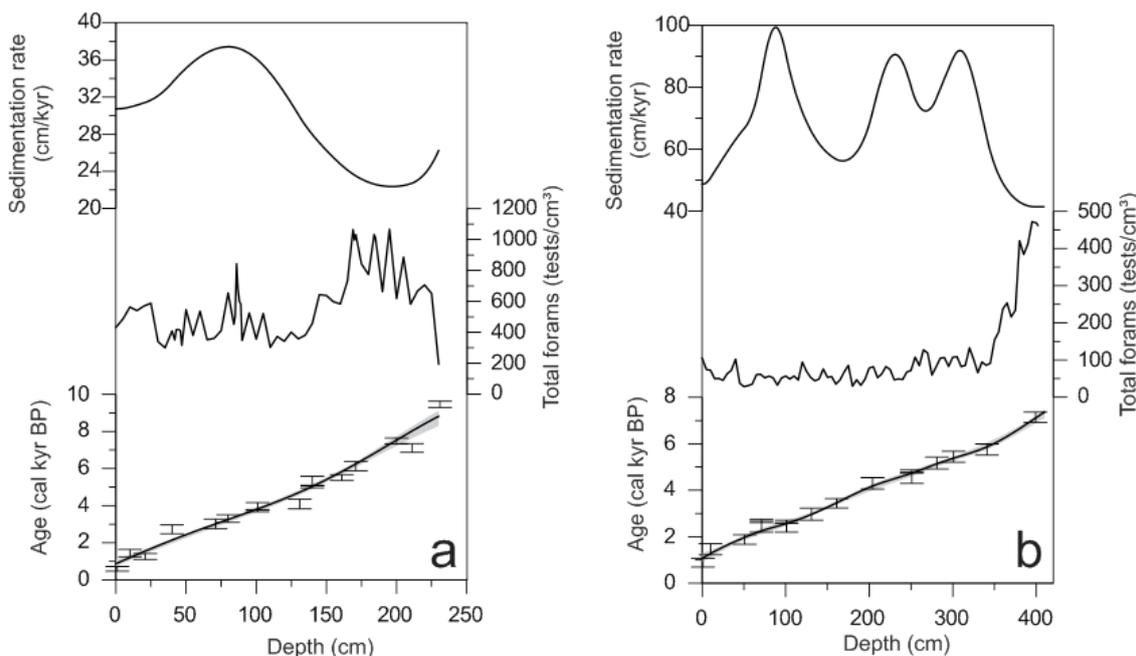


Figura 25 Taxa de sedimentação, densidade total de foraminíferos planctônicos e modelos geocronológicos para os testemunhos CF10-01B (a) e CF1-09A (b).

Visando uma abordagem espacial dos resultados no CFUS, os testemunhos serão analisados em relação as suas respectivas localizações. Sendo assim, o testemunho CF10-09A será considerado como Mid Shelf (MS) e o testemunho CF10-01B será tratado como Outer Shelf (OS). A abundância relativa (RA) de *G. ruber* e *G. bulloides* variaram de forma oposta na maior parte do registro (Figura 26), exceto entre 9.0 e 4.0 ka cal AP na OS. A espécie *G. ruber* foi mais abundante entre 6.5 e 5.5 ka cal AP e de 3.5 a 2.5 ka cal AP com RA entre 50 e 60%, e apresentou baixos valores entre 5.0 e 3.5 ka cal AP quando a RA variou entre 35 e 40%. A espécie *G. bulloides* geralmente apresentou sua RA mais alta na MS, com valores mais altos (entre 15 e 20%) entre 9.0 e 6.0 ka cal AP em ambos os testemunhos. Entre 5.0 e 3.5 ka cal AP, a RA de *G. bulloides* apresentou valores em torno de 15% e após 2.5 ka cal AP apresentou a maior RA observada com valores acima de 25% na MS, enquanto que na OS, a RA de *G. bulloides* ficou em torno de 12%. Os valores mais baixos (em torno de 7%) foram observados entre 6.0 e 5.0 ka cal AP e entre 3.5 e 2.5 ka cal AP. O *Menardii plexus* foi mais abundante na OS (Figura 26) e sua RA frequentemente ultrapassou 2% em ambos os testemunhos. As mais baixas RA das menardiformes ocorreram antes de 8.0 ka BP e entre 3.0 e 1.2 Kyr BP quando os valores ficaram abaixo de 1%. A RA de *G. sacculifer* foi mais alta na MS (Figura 26).

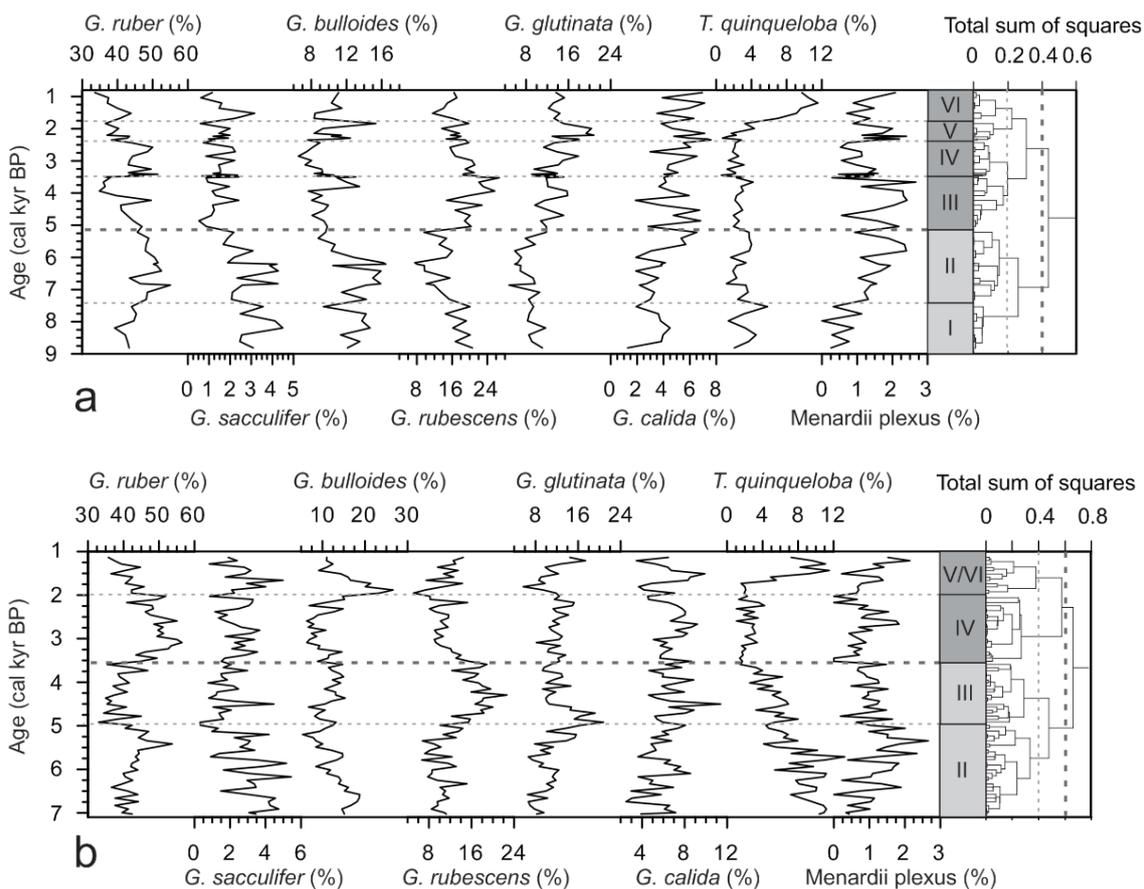


Figura 26 Variação vertical das abundâncias relativas das principais espécies de foraminíferos planctônicos nos testemunhos CF10-01B (a) e CF10-09A (b). A linha pontilhada representa os respectivos níveis de corte de agrupamento, definindo as fases de variação das assembleias.

Os valores mais altos de *G. sacculifer* ficaram em torno de 4%, da mesma forma antes de 5.0 ka BP e entre 2.0 e 1.5 kyr BP também na MS. A RA de *Turborotalita quinqueloba* foi muito diferente entre as regiões, especialmente antes de 4.0 ka BP tornando-se muito semelhante após esta idade. Os valores mais altos de RA de *T. quinqueloba* variaram entre 10 e 12% e foram registrados em torno de 1.0 ka BP em ambos os testemunhos, como também ocorreram antes de 5.5 ka BP na MS. Os valores mais baixos de RA de *T. quinqueloba* variaram em torno de 2% e foram registrados entre 3.5 e 2.0 kyr BP em ambos os testemunhos. A RA de *Globigerinita glutinata* foi mais alta na MS, especialmente antes de 4.5 ka BP com valores acima de 20%, enquanto que na OS, as maiores RA (em torno de 20%) aconteceram entre 3.2 e 1.2 kyr BP. Os valores mínimos de RA de *G. glutinata* variaram entre 6 e 9% e também aconteceram em períodos diferentes nas duas regiões sendo antes de 7.0 ka BP e entre 6.5 e 5.8 kyr BP na OS, enquanto que na MS baixas RA aconteceram entre 2.0 e 1.5 kyr BP. A RA de *Globoturborotalita rubescens* foi em geral mais alta na OS, mas com uma variação cíclica registrada em ambos os testemunhos; os valores mais altos ocorreram antes de 7.5 ka

BP e entre 5.0 e 3.5 kyr BP, enquanto que os valores mais baixos (entre 8 e 10%) ocorreram entre 7.0 e 5.0 kyr BP e após 3.2 ka BP em ambas as regiões da plataforma.

O $\delta^{18}\text{O}$ de *G. ruber* ($\delta^{18}\text{ORUB}$) apresentou três fases no CFUS (Figura 27). Entre 9.0 e 4.5 kyr BP, os valores variaram de forma semelhante, mas com valores mais enriquecidos na MS (em torno de -0.5‰) que na OS (em torno de -0.8‰). Entre 4.5 e 4.0 kyr BP, o $\delta^{18}\text{ORUB}$ empobrece abruptamente na MS enquanto o inverso aconteceu na OS que passaram a variar em torno de -1.0 e -0.5‰ , respectivamente. Após 4.0 ka BP, o $\delta^{18}\text{ORUB}$ da OS rapidamente empobrece e ambos os setores estudados do CFUS passam a registrar a mesma variação com valores entre -1.2 e -0.6‰ . O $\delta^{18}\text{O}$ de *G. bulloides* ($\delta^{18}\text{OBUL}$) apresentou no geral valores mais enriquecidos que os de *G. ruber*, com uma exceção na MS no período entre 7.0 e 5.0 kyr BP. As tendências de variação na MS foram muito mais evidentes com valores muito variáveis (podendo ser tanto ou mais pobres que o $\delta^{18}\text{ORUB}$ com variação entre -0.8 e 0‰), enquanto que a OS apresentou valores mais constantes em torno de -0.2‰ (variação entre -0.8 e 0‰), no CF10-09A, foram observados entre 7.0 e 5.0 kyr BP com mínimo em 6.0 ka BP. Após 4.8 ka BP, o $\delta^{18}\text{OBUL}$ enriquece, variando entre -0.4 e 0.4‰ (valores em torno de 0.1‰) até o topo do testemunho alternando respostas semelhantes e distintas com os valores na OS. A diferença entre o $\delta^{18}\text{O}$ de *G. bulloides* e *G. ruber* ($\Delta^{18}\text{OBUL} - \text{RUB}$), relacionado à espessura da camada de mistura, acompanhou o registro do $\delta^{18}\text{OBUL}$. Duas fases foram bem registradas na MS (Figura 27): entre 7.0 e 4.5 kyr BP, o $\Delta^{18}\text{OBUL} - \text{RUB}$ varia em torno de 0‰ indicando espessa camada de mistura, enquanto após 4.5 ka BP, os valores aumentam para 0.8‰ indicando maior estratificação. No entanto, a variação na OS apresentou uma tendência constante em todo o registro indicando pouca ou nenhuma grande mudança no intervalo do Holoceno. O $\delta^{13}\text{C}$ de *G. ruber* ($\delta^{13}\text{CRUB}$) variou entre 0.7 e 2.0‰ sendo em geral mais enriquecido na MS. Uma fraca tendência de enriquecimento foi observada na MS em quase todo o registro, sendo interrompida somente por um empobrecimento entre 2.5 e 2.0 kyr BP. Já na OS observa-se uma tendência de enriquecimento antes de 8.0 ka BP, pequena tendência de empobrecimento entre 8.0 e 2.5 kyr BP e em seguida, a variação se torna semelhante à variação reportada na MS até 1.0 ka BP quando volta a empobrecer. O $\delta^{13}\text{C}$ de *G. bulloides* ($\delta^{13}\text{CBUL}$) apresentou valores muito mais negativos que o $\delta^{13}\text{CRUB}$ variando entre -1.4 e 0‰ . O $\delta^{13}\text{CBUL}$ foi em geral mais enriquecido na MS e os maiores valores aconteceram entre 7.0 e 6.0 kyr BP, entre 5.0 e 4.0 kyr BP em ambos os testemunhos e entre 2.7 e 1.7 kyr BP na MS. Os períodos de

maior empobrecimento aconteceram entre 6.2 e 5.0 kyr BP em ambas as regiões, sendo que a OS apresentou também baixos valores entre 3.2 e 1.5 kyr BP com uma pequena interrupção entre 2.7 e 2.0 kyr BP.

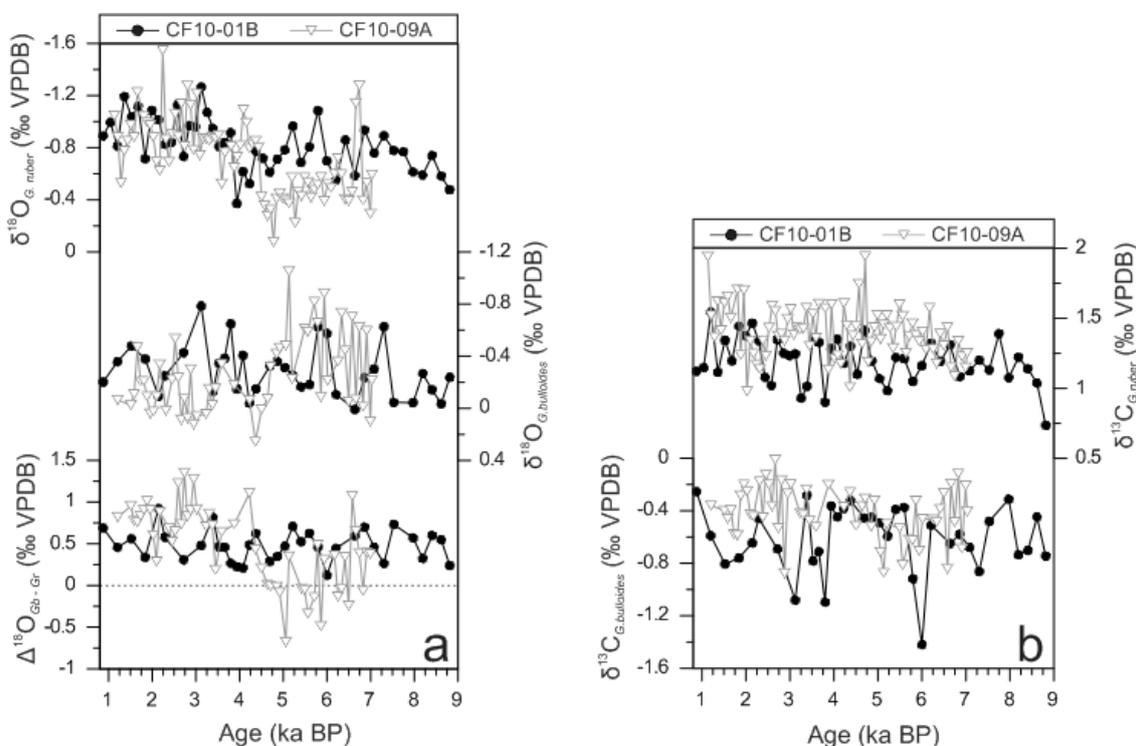


Figura 27 Variações isotópicas de *Globigerinoides ruber* e *Globigerina bulloides* $\delta^{18}\text{O}$ (a) and $\delta^{13}\text{C}$ (b) ao longo dos testemunhos CF10-01B e CF10-09A.

A razão Mg/Ca de *G. ruber* exibiu duas principais fases : entre 9.0 a 5.0 kyr BP onde a razão Mg/Ca variou entre 4.5 e 5.0 mmol/mol e após 5.0 kaBP quando os valores variaram em média entre 5.0 e 6.0 mmol/mol. As temperaturas de calcificação (T_c) reconstruídas variaram entre 18 e 27°C divididas em pelo menos duas fases (Figura 31). As temperaturas mais baixas ocorreram entre 8.9 – 5.0 kyr BP variando entre 20 e 23°C entre 8.9 e e 5.0 kyr BP. Após 5.0 ka BP, as temperaturas foram ligeiramente mais altas e próxima dos valores atuais variando em torno de 22°C, com um curto período mais quente entre 3.5 e 2.5 kyr BP quando a T_c esteve em torno de 24°C.

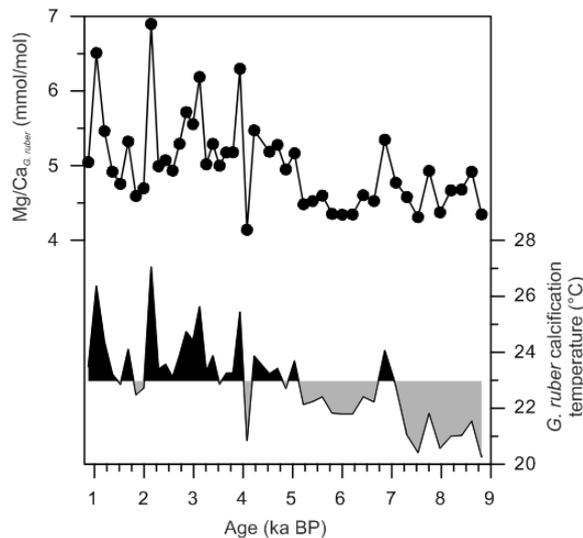


Figura 28 Razão Mg/Ca e temperatura de calcificação (TSM proxy) de *G. ruber* (pink) ao longo do testemunho CF10-01B. As áreas preenchidas com cinza e preto representam os valores abaixo e acima do valor médio de TSM, respectivamente.

Para a reconstrução da influência passada das águas oligotróficas da BC no CFUS, nós usamos os *proxies* geoquímicos de *G. ruber* e RA de espécies ligadas a águas (sub)tropicais (*G. ruber*, *G. sacculifer*, e *plexo menardii*). Para reconstruir a intensidade das ressurgências subsuperficiais, nós usamos o $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$. Para reconstruir a frequência de episódios de ressurgência, as quais podem ser relacionadas a foi usada a RA de espécies ligadas às águas transicionais – polares (*G. bulloides* e *T. quinqueloba*). O $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ na OS não apresentou uma tendência aparente de variação, o que indica estabilidade da temperatura da camada de clorofila, divergindo do $\delta^{18}\text{O}_{\text{RUB}}$ e da variação da assembleia que sugeriram variações das massas de água (Figura 25 e Figura 26). Isso sugere que a frequência dos episódios de intrusão da SACW ou permanência da TW tiveram um papel mais importante sobre a comunidade foraminiferal que a intensidade na OS. Na MS, tal estabilidade no $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ não foi observada, uma vez este determinou duas fases marcadamente distintas com limite em 270 cm, equivalente a idade aproximada de 5.0 ka BP. Isso indica que a intensidade das intrusões da SACW foram importantes na resposta da comunidade foraminiferal da MS. A seguir serão discutidas separadamente as principais fases de variação dos nossos resultados de assembleias e isótopos estáveis.

De 9.0 até 7.0 kyr BP, altas RA de *G. bulloides* e *G. rubescens* ocorreram na OS, indicando influência de águas frias de plataforma que podem ser ligadas à pluma da ressurgência costeira. A ocorrência de valores um pouco mais enriquecidos do $\delta^{13}\text{C}_{\text{BUL}}$

indica a ocorrência de episódios alta produtividade. O aumento de *G. sacculifer* em oposição a *G. ruber* indica uma alteração na camada superficial, o que pode estar relacionada a uma maior salinidade (Tolderlund & Bé, 1971). Isso pode ser atribuído ao ajuste da BC durante o final do evento transgressivo do nível do mar (Toledo et al., 2007b) e a uma baixa contribuição de águas costeiras. A TSM reconstruída indicou que a BC era fria e menos estratificada, favorecendo a *G. bulloides* e desfavorecendo a *G. calida* que residem no CFUS, mas preferem águas frias e quentes, respectivamente (Lessa et al., 2014).

O período entre 7.0 e 5.0 kyr BP (Figs. 7b e 7c) foi marcado um aumento da influência da AT. Altas RA de *G. bulloides* e *T. quinqueloba* contra baixas abundâncias de *G. glutinata* sugerem a ocorrência de frequentes eventos de ressurgência subsuperficial na MS. Já a alta variação do $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ e altas RA de *G. ruber* e *G. menardii* plexus, assim como a alta densidade de foraminíferos planctônicos indicam que tais episódios foram intercalados com períodos de forte predomínio da AT. Dessa forma, é sugerida uma amplificação de ambos os extremos sazonais da dinâmica da CB cuja duração pode ter ficado abaixo da resolução do testemunho CF10-01B e no limite mínimo da resolução do testemunho CF10-09A. Isso indica fortes oscilações no fluxo e no posicionamento da CB cuja TSM se mantinha mais fria, mas devia estar mais próxima ao CFUS que na fase anterior. Entre 6.2 e 5.0 kyr BP, a RA de *G. bulloides* e *T. quinqueloba* diminuem e *G. glutinata* aumenta, assim como o $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ alcança um máximo na tendência de empobrecimento na MS, sugerindo uma baixa disponibilidade da ACAS possivelmente relacionado a um fluxo ainda mais lento da CB trazendo AT para mais perto do CFUS.

Entre 5.0 e 3.5 kyr BP, a TSM da CB aumentou gradualmente cerca de 2°C (de 22 ± 0.5 para 24 ± 0.5 °C), indicando que a CB se tornou mais quente e ativa. Tal atividade fez com que a CB se afastasse da costa gerando meandramentos e o consequente aumento na frequência das intrusões da ACAS na plataforma. O enriquecimento do $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$, o afastamento de zero do $\Delta^{18}\text{O}_{\text{BUL-RUB}}$ e a diminuição da RA de *T. quinqueloba* na MS apontam para uma maior estratificação da zona fótica e, portanto, da característica subsuperficial da ressurgência. Na OS, esse sinal só é observado a partir de 4.0 ka BP. As altas RA de *G. glutinata* associadas com altas RA de *G. rubescens* em ambos os testemunhos sugerem maior contribuição de águas subtropicais de plataforma. Tal fator pode ter sido importante na OS do CFUS uma vez que a influência de águas frias só foi constatada por um curto período após 4.0 ka BP através da RA de *G. bulloides*.



Entre 3.5 e 2.5 kyr BP foram observadas as mais altas TSM (entre 24 e 25°C), assim como um empobrecimento do $\delta^{13}\text{C}_{\text{BUL}}$, e queda nas RAs das espécies de águas frias (*G. bulloides* e *T. quinqueloba*) e mesmo de *G. glutinata* em todo o CFUS. Tais cenários sugerem os mais frequentes prevaletimentos da AT em todo o registro. Com base nestes resultados, se sugere que tal aquecimento foi uma resposta a uma diminuição da frequência das ressurgências subsuperficiais. O aprofundamento da termoclina associado às altas temperaturas da CB poderiam portanto ser um reflexo da diminuição do regime de ventos alísios de NE, responsáveis pelo fluxo do Giro Subtropical Oeste em baixas latitudes e também pela existência do CFUS. Apesar do cenário descrito, o $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ permaneceu enriquecido, indicando calcificação em águas frias. Tal situação sugere que *G. bulloides*, assim como a biota ligada à produtividade trazida pela ACAS, tenha sido obrigada a migrar para camadas mais profundas na zona fótica. Tal migração poderia ser resultado de um aumento de espessura da zona fótica, em resposta a um aumento da transparência causada pelas constantes intrusões da AT.

A partir de 2.5 ka BP, as configurações atuais começam a se estabelecer. O aumento da RA das espécies de águas frias e produtivas (*G. bulloides* e *T. quinqueloba*) na OS em 2.5 ka e na MS em 2.1 ka indicaram um retorno gradual plataforma adentro da ressurgência. Entretanto, *G. bulloides* e *T. quinqueloba* tenderam a variar de forma oposta sugerindo competição entre as duas espécies, sendo o período entre 2.5 e 1.5 kyr BP marcados pelo aumento de *G. bulloides* e entre 1.5 e 0.8 kyr BP marcados pelo aumento de *T. quinqueloba*. Tais condições poderiam estar associadas a variações de salinidade, uma vez que *T. quinqueloba* prefere águas com valores entre 34.5 – 35.0, enquanto *G. bulloides* apresenta um range mais amplo (34.5 – 36.0) (Tolderlund and Bé, 1971), baixos valores poderiam favorecer a *T. quinqueloba* sobre *G. bulloides*. Em 2.1 ka BP, os 26% de *G. bulloides* no testemunho da MS foi o maior percentual desta espécie em todo o registro, sugerindo portanto forte contribuição da ressurgência subsuperficial na produção primária em comparação com águas de plataforma. Após 1.8 ka diminui a RA de *G. bulloides* e aumenta a RA de *T. quinqueloba* até 1.0 ka BP quando alcança 12% nos dois testemunhos, sugerindo redução da salinidade, o que poderia ser atribuída à contribuição de águas frias oriundas da plataforma continental. Tais águas frias poderiam estar relacionadas à Frente Subpolar de Plataforma (FSPP) (Stevenson et al., 1998) que poderia ter se fortalecido. O máximo de *T. quinqueloba* também foi observado em outros estudos na região (17% em Souto et al., 2011) e em outros testemunhos longos coletados pelo projeto (dados não publicados). Na camada superficial é observada uma diminuição das TSM sugerindo um fluxo mais fraco da CB, mas sem



grandes efeitos sobre as intrusões da ACAS devido às altas RA de espécies de águas frias. Neste caso, é sugerido que frequência de intrusão da ACAS poderia ter sido mantida pelo fortalecimento da componente atmosférica (ventos NE) favoráveis à ressurgência e a passagem da frente subpolar de plataforma (FSPP) no inverno.

As reconstruções baseadas em isótopos estáveis e razão Mg/Ca de *G. ruber* do testemunho CF10-01B refletem em sua maior parte as variações na TSM da CB ao passar pela margem continental do Rio de Janeiro. De acordo com Matano et al. (1993) e Locarnini et al. (2010), a variação da TSM da CB podem ser positivamente relacionadas à intensidade do fluxo, o que nos permite assumir que tal fato deve ter se mantido no passado. Portanto foi realizada uma comparação entre os nossos resultados de TSM (expressos como temperatura de calcificação de *G. ruber*) e outros registros na margem oeste do Atlântico tropical Sul, que compreende as correntes CB e a CNB (Figura 29). Em uma visão geral dos últimos 9 kyr de registro, a TSM exibiu um aumento gradual desde 9.0 ka BP até 3.0 ka BP no Atlântico Equatorial e Tropical Oeste, com uma expressão maior no domínio da CB. Tais tendências podem ser melhores visualizadas no registro de baixa resolução de Arz et al. (1999) para a CB em 22°S, e indicam respostas ao aumento da insolação de verão no hemisfério sul. Em uma visão mais detalhada, a TSM tendeu a variar em ciclos de 1.5 a 2.0 kyr ao longo da margem continental do Atlântico Tropical Oeste. De acordo com a figura 8, os picos positivos de TSM coincidiram com períodos de aumento da ressurgência subsuperficial da ACAS (intervalos em cinza na Figura 29), relação entre a TSM e o fluxo. No entanto tal relação não foi observada na região da Bacia de Campos onde o aumento da frequência da ressurgência coincidiu com picos negativos de TSM. Isso sugere um diferente comportamento da CB ao norte e ao sul do alto de Cabo Frio, porém a baixa resolução do registro de Arz et al. (1999) pode exercer algum limite de interpretação. No entanto, Mahiques et al. (2004) observaram uma diferença entre os padrões de sedimentação ao norte e ao sul do Alto de Cabo Frio marcados por uma sedimentação carbonática ao norte e siltosa/orgânica ao sul. Dessa forma é possível que diferentes intensidades de fluxo da CB sobre a quebra da plataforma continental afetasse a sedimentação. Na Bacia de Campos, o fluxo mais ativo limitaria a sedimentação de partículas finas e matéria orgânica e favoreceria a deposição de carbonatos. Na Bacia de Santos, o afastamento da CB favorece a meandramentos e entrada de águas neríticas e da termoclina (ACAS), favorecendo à deposição de silicatos e nutrientes inorgânicos.



A similaridade entre os registros da CB (exceto da Bacia de Campos em Arz et al., 1999) com os registros da CNB indica que tal evento de aquecimento se deveu a uma maior retenção de calor nas correntes de borda oeste do Atlântico Sul. O aumento da RA de espécies tropicais *G. sacculifer*, *G. menardii*, *Pulleniatina obliquiloculata* e *Neogloboquadrina dutertrei*, associadas à diminuição da RA de *Globigerinella siphonifera* e *Globorotalia truncatulinoides* (subsuperficiais subtropicais) na assembleia de foraminíferos planctônicos da North Brazilian Bight (Fig. 3a de Santos et al., 2013) sugere uma forte influência subsuperficial que corrobora as variações da TSM no setor da Corrente Norte do Brasil (CNB). Da mesma forma tal sinal foi observado na frente CB ao sul de Cabo Frio (24.5°S) com altas RA de *G. ruber* e do plexo *G. menardii* após 4.0 ka BP, indicando um afundamento da termoclina (Toledo et al., 2007a). Por outro lado, a RA de *G. menardii* apresenta uma diminuição após 4.0 ka BP no CFUS enquanto as espécies subtropicais de águas produtivas como *G. glutinata* e *G. calida* e de águas neríticas como *G. rubescens* aumentaram em abundância., assim como. Tais respostas também foram semelhantes em 26°S (Pivel et al., 2013) sugerindo que a característica de afastamento da CB ao sul de 23°S pode ter sido ligada à sua intensidade de fluxo. Dessa forma, o aumento da TSM (diretamente ligada à intensidade) da CB favoreceu a uma maior contribuição das ASP e da ACAS sobre toda a plataforma continental, o que favoreceu ao aumento da produção primária.

Completando o raciocínio, o fortalecimento da CB é um reflexo do fortalecimento do Giro Subtropical oeste (Figura 29), o que sugere também o fortalecimento dos ventos alísios que correspondem à circulação da Alta Subtropical do Atlântico Sul (SASH) que depende da circulação dos ventos alísios no Atlântico Sul. Esta por sua vez, é o outro fator responsável por dirigir o CFUS.

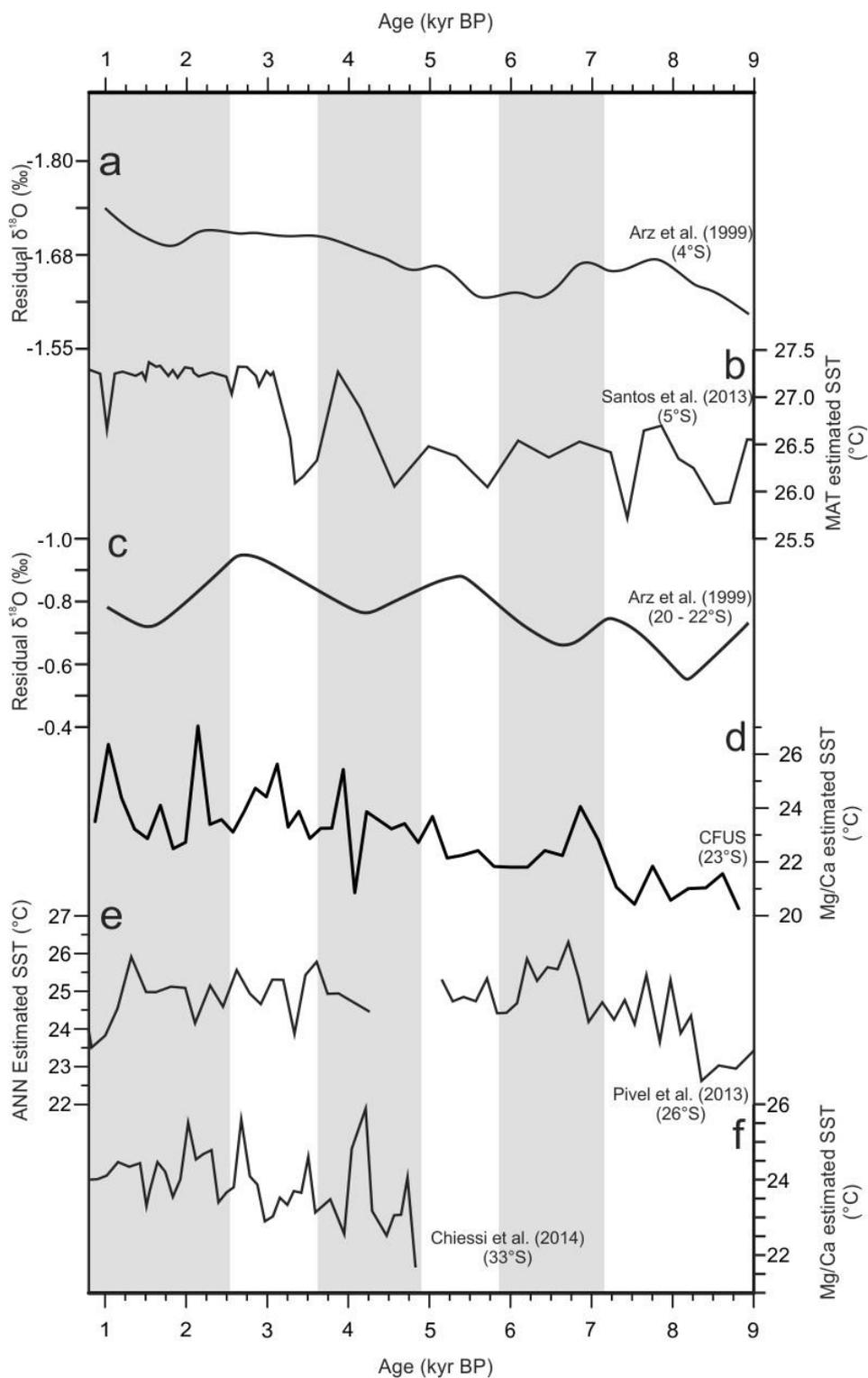


Figura 29 Comparação entre as TSM do oceano Atlântico Sulocidental Subtropical e Equatorial, entre 4°S e 33°S. As áreas em cinza representam períodos com forte presença da ACAS em Cabo Frio, como indicado pela presença dos RAs de foraminíferos e pelo $\delta^{18}OBUL$.

A variação holocênica dos proxies geoquímicos no testemunho CF10-01B e de *G. ruber* no testemunho CF10-09A registraram as variações da Corrente do Brasil, enquanto que os proxies geoquímicos de *G. bulloides* do testemunho CF10-09A registraram sua

capacidade em produzir as intrusões da ACAS na zona fótica. Tal fato permitiu identificar os efeitos oceanográficos relacionados às correntes de contorno oeste do Atlântico. A variação oposta do $\delta^{18}\text{O}_{\text{RUB}}$ e do $\delta^{18}\text{O}_{\text{BUL}}$ no testemunho CF10-09A sugeriu que a ressurgência foi um fenômeno basicamente subsuperficial. Com base nisto, se conclui que as intrusões da ACAS se intensificaram após 4.7 ± 0.3 ka BP, mas a frequência variou dependendo da presença da AT e águas de plataforma.

A variação da dinâmica da CB em 23°S nos últimos 9.0 kyr se caracterizou por: baixas temperaturas e fluxo lento entre 9.0 e 7.0 kyr BP causando frequentes episódios de intrusões da SACW com intensidade muito variável. Aproximação da frente da CB entre 7.0 e 5.0 kyr BP que causou uma desintensificação das intrusões da ACAS. Reintensificação entre 5.0 e 4.0 ka BP e forte atividade após 4.0 ka BP, gerando episódios muito intensos da ACAS na camada subsuperficial, fazendo com que a estratificação da água aumentasse. Forte diminuição na frequência das intrusões da SACW entre 3.5 e 2.5 kyr BP, onde as águas de plataforma foram tão ou mais importantes para a produtividade. Retorno de frequentes episódios de intrusão da ACAS em subsuperfície após 2.5 ka BP favorecido pela intensificação dos ventos associados ao Giro Subtropical.

As atividades da EO09 ainda estão em prosseguimento, tanto em escala milenar quanto em escala secular. Novos produtos serão adicionados ao próximo relatório (RC04) a medida que o grupo avançar nas interpretações paleoclimáticas e paleoceanográficas.

Etapa EO10 – Educação e Retro-alimentação cultural

Conforme a proposta inicial do PR2, a EO10 é uma etapa planejada para retornar para a comunidade da Região dos Lagos (área de estudo do Projeto Ressurgência) os benefícios dos conhecimentos científicos obtidos ao longo do projeto. A equipe do PR2 trabalha para que todo o conhecimento científico seja traduzido na forma de filmes, palestras e outros materiais audio-visuais para divulgação científica em escolas da região, comunidade de pescadores, etc. Além disto, nesta etapa também está prevista a elaboração de kits educacionais que ressaltam os aspectos ambientais mais importantes para a região também serão considerados para inserção na formação dos diversos níveis de educação.

Para a execução desta etapa, o PR2 procurou parcerias na área de Cabo Frio e Arraijal do Cabo, executando um plano de cooperação com a Fundação Educacional da Região

dos Lagos (FERLAGOS) que mantém cursos de licenciatura na área de Biologia e Biologia Marinha, com excelente inserção nas escolas públicas da região. Nesta cooperação, além do treinamento contínuo com a participação de alunos da licenciatura nas atividades de campo, a equipe do PR2 ministrou em Dezembro de 2014 uma “Oficina de Oceanografia da Ressurgência”, curso de extensão de 16 horas com o objetivo de ensinar aspectos básicos da oceanografia da região, os principais mecanismos formadores da ressurgência, e seus impactos sobre o ambiente marinho (Figura 30).



Figura 30 Imagens do treinamento em Oceanografia da Ressurgência ministrado na Ferlagos em 06/12/2014. Veja texto para maiores detalhes.

Além desta oficina, foram realizados treinamentos com a utilização de equipamentos oceanográficos, de forma a contribuir para noções de ciência que podem ser desenvolvidas localmente pelas escolas da região, onde a maioria dos alunos de licenciatura realiza seus estágios docência. Como principal resultado desta etapa, destaca-se a criação local pelos alunos e professores da Ferlagos, do “Observatório Costeiro de Cabo Frio” (OCCF) com o intuito de monitorar e estudar de forma contínua o ambiente marinho da região. Embora consideramos a EO10 concluída no RAG3, estão previstas ainda mais 2 reuniões locais para o desenvolvimento de kits educacionais pelo OCCF, com auxílio intelectual do PR2 (revisão do material didático produzido). A aplicação teste destes kits está prevista para o segundo semestre de 2015, e seu resultado será descrito e avaliado no RC4. Parte do material em mídia produzido pelo PR2 pode ser obtido através do site do LOOP – <http://www.loop.uff.br>.

Etapa E011 – Modelagem de Processos Diagenéticos

A etapa E011 tem por principal objetivo, com base nos resultados obtidos na fase analítica das águas intersticiais, a construção de um modelo de processos diagenéticos, de forma a propiciar tanto o aprofundamento no entendimento destes processos, como

umentar potencial de predição de processos geoquímicos. Embora esta atividade ainda esteja em fase de andamento, foram utilizados os resultados das EO04, EO05 e EO06 (Coleta de Sedimentos – Multicorer, Coleta e análise da água intersticial e físico-química nos Multicorer e Análise das águas intersticiais - processos de diagênese, respectivamente) para construir um modelo conceitual dos processos diagenéticos na plataforma continental de Cabo Frio.

Entre os principais resultados das EO04-06, sabemos que os valores mais altos de COT e silte se correlacionam nos perfis de BCCF10-09 e CF10-09 em relação aos outros testemunhos e que as concentrações de sulfeto no CF10-09 foram mais altas, enquanto nos outros testemunhos o mesmo ficou abaixo do limite de detecção. Outro fator de destaque é que as concentrações de sulfato no testemunho CF10-09 variou muito com a profundidade, enquanto nos outros pontos não apresentou grande variação. Segundo Diaz et al (2012), a ausência de conc. sulfeto detectáveis na água intersticial é resultado de uma intensa reoxidação dos sulfetos, de acordo com assinatura isotópica da pirita nos sedimentos. Com isso, os processos diagenéticos que irão controlar a disponibilidade de nutrientes na água intersticial e a intensidade da regeneração para a coluna d'água são influenciados pela variabilidade da qualidade dos altos aportes de MO, das condições físico-químicas e das características físicas apresentada pelos diferentes ambientes sedimentares estudados (Figura 31).

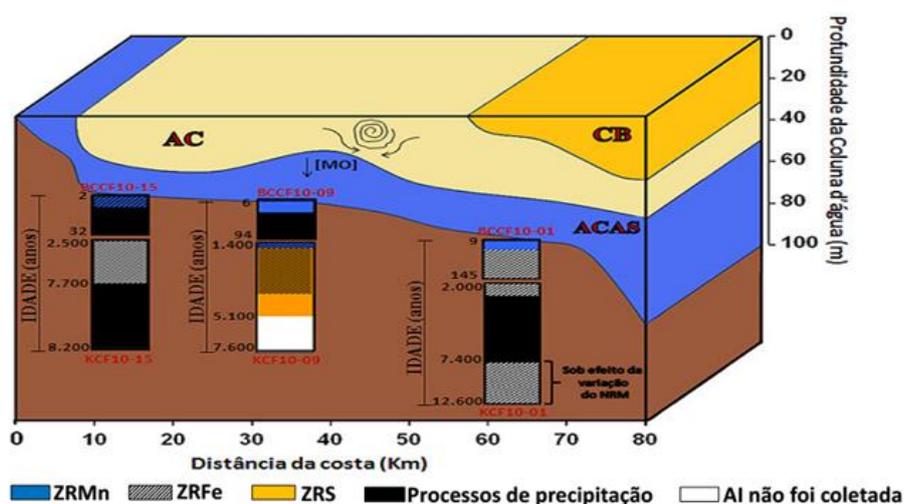


Figura 31 Modelo conceitual dos processos de diagênese dos perfis de água intersticial na plataforma continental de Cabo Frio (Amorim, 2012).

A influência da temperatura sobre o fluxo de nutrientes e metais na água intersticial bem como a co-influência da granulometria nos mesmos fluxos foi estudada, considerando a primeira lei de Fick para fluxos de difusão (Berner, 1980). Para tanto, temos que:

$$F_{sed} = -\phi D_{sed} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 01})$$

onde F_{sed} é fluxo de difusão da espécie dissolvida (moles. $m^{-2}. s^{-1}$), ϕ é a porosidade do sedimento ocupado pela água intersticial, D_{sed} corresponde ao coeficiente de difusão da espécie dentro do sedimento ($m^2. s^{-1}$), C é concentração da espécie dissolvida (mol. L^{-1}) e por fim x é a distância entre as superfícies do sedimento em que se extraiu a água intersticial (cm). O coeficiente de difusão (D_{sed}) foi calculado segundo a Equação 2:

$$D_{sed} = \frac{D_0}{(1 - \ln \phi^2)} \quad (\text{Eq. 02})$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão de cada espécie em água infinitamente diluída, em uma dada temperatura (Schulz, 2006). O fator ϕ é dado por:

$$\phi = \frac{fw}{fw + (1 - fw)pw/ps} \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde fw equivale ao percentual de peso de água, ps é a densidade média das partículas do sedimento (assumido $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e pw é a densidade da água intersticial (assumido 1 g.cm^{-3}). O percentual de peso de água é dado pela Equação 04:

$$fw = 1 - \frac{dry \text{ wt.}}{wet \text{ wt.}} \quad (\text{Eq. 04})$$

onde $dry \text{ wt}$ é o peso da amostra de sedimento seca e $wet \text{ wt}$ é o peso da amostra de sedimento úmida.

Para estimarmos a variação dos fluxos dependente da temperatura, assumimos que a interface água-sedimento está em equilíbrio térmico com a água de fundo imediatamente em contato com o sedimento. Com base em valores de temperatura obtidos por campanhas oceanográficas entre 1950 e 2010 na região de Cabo Frio e disponibilizadas pelo National Oceanographic Data Center (NODC), encontramos valores médios para verão (Figura 32) e inverno (Figura 33) de temperatura, salinidade e nutrientes, da água de fundo (geralmente ACAS) em contato com o sedimento na região de Cabo Frio e aplicando estes dados como condições de contorno nas equações 1-4,

obtivemos os prováveis valores de fluxo para inverno e verão, comparando com aqueles encontrados na coleta com Multicorer descrita na EO04 (Figura 34).

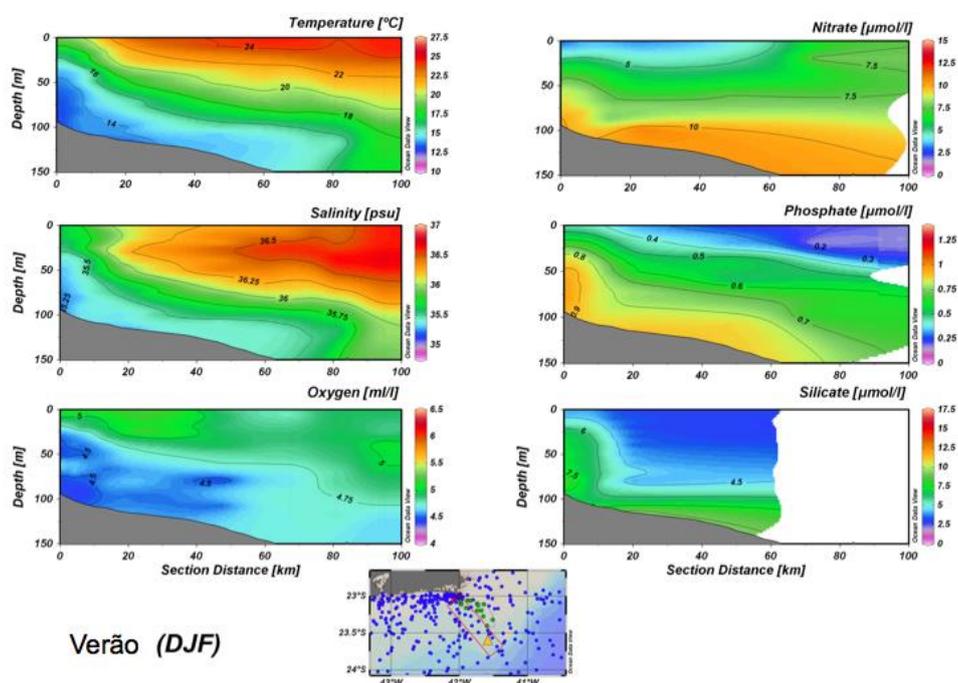


Figura 32 Transectos de verão (Dezembro, Janeiro e Fevereiro) ao longo da plataforma de Cabo Frio com base em observações oceanográficas entre 1950 e 2000. Dados do World Ocean Atlas – National Oceanographic Data Center processados com o ODV (Ocean Data View). <http://www.nodc.noaa.gov>.

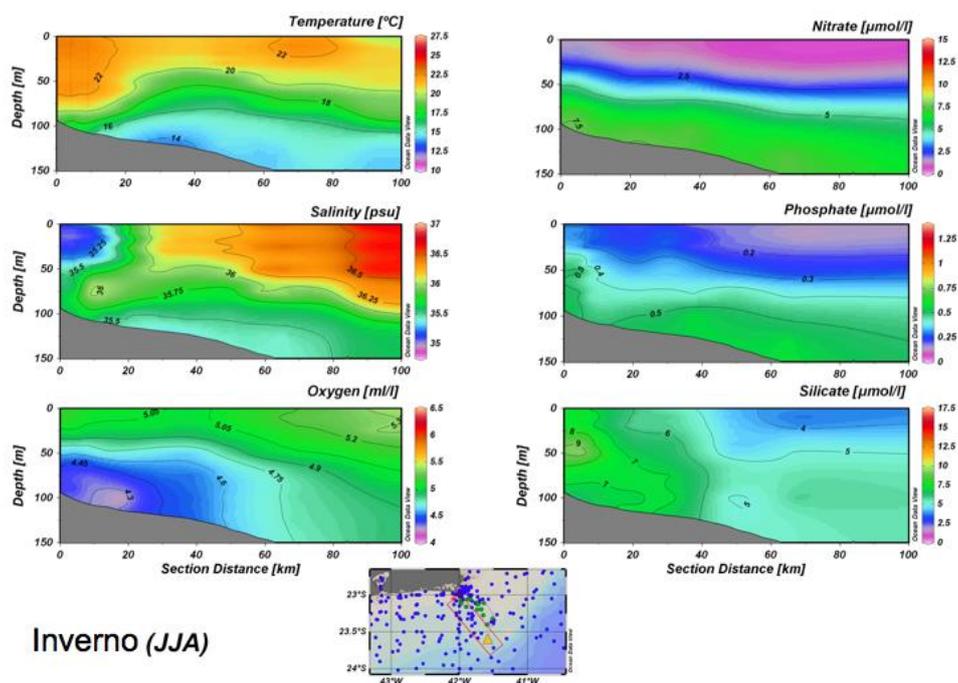


Figura 33 Transectos de inverno (Junho, Julho e Agosto) ao longo da plataforma de Cabo Frio com base em observações oceanográficas entre 1950 e 2000. Dados do World Ocean Atlas – National Oceanographic Data Center processados com o ODV (Ocean Data View). <http://www.nodc.noaa.gov>.

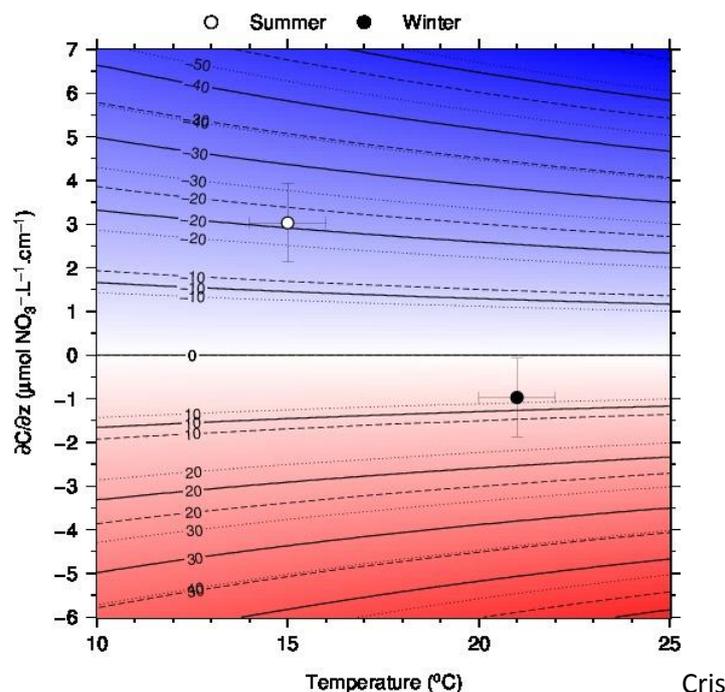


Figura 34 Valores estimados de difusão de Nitrato para os meses de verão e inverno em Cabo Frio, considerando as condições médias de temperatura (Figura 33 e Figura 34) como condições de contorno.

Estes resultados permitiram identificar as sequencias da Zona de Redução de Nitrogênio (ZRN), da Zona de Redução de Manganês (ZRMn), Zona de Redução de Ferro (ZRF) e a Zona de Redução de Sulfato (ZRS), ao longo do testemunho de Cabo Frio coletado na EO04, conforme descrito na EO05 e EO06.

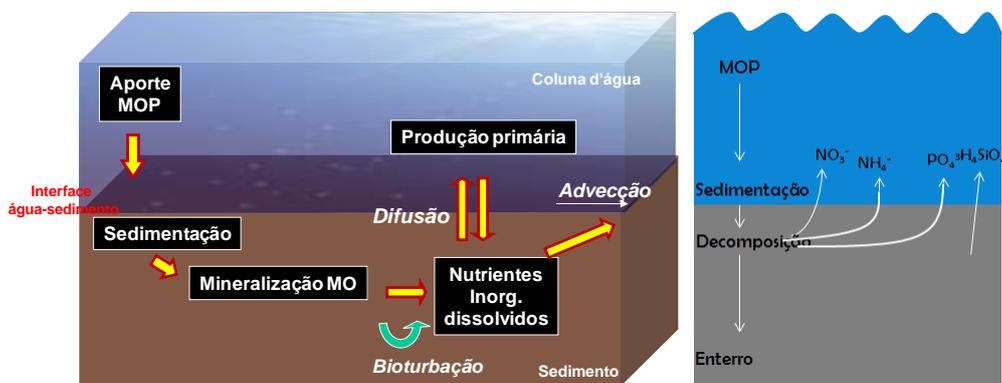


Figura 35 (Esquerda) Modelo conceitual dos processos de troca na interface água-sedimento, considerando bioturbação e biorrigação, advecção, ressuspensão e difusão (lei de Fick) e (direita) o modelo conceitual de processos em Cabo Frio.

Em nosso modelo conceitual a ser trabalhado, a concentração de todos os nutrientes avaliados na água intersticial nos sedimentos de Cabo Frio, excede a concentração de água fundo, apoiando um fluxo difusivo líquido de espécies dissolvidas do sedimento para a água de fundo. Esta hipótese ainda será testada posteriormente na continuidade do trabalho da EO10, e seus resultados serão descritos no próximo relatório científico

RC4.

CR01 e CR02 – Reuniões trimestrais/anuais de acompanhamento

As reuniões gerenciais de acompanhamento do projeto estão sendo realizadas entre a coordenação e os membros da equipe envolvidos nas diversas atividades (equipe contratada e pesquisadores colaboradores) a cada trimestre e em Dezembro de 2014 foi realizado a reunião anual de acompanhamento. Estas reuniões tem por principal objetivo confrontar o cronograma físico e de desembolso planejados e o realizado, e a partir desta análise, discutir e estabelecer estratégias de mitigação/remediação, em caso de necessidade de adequação do cronograma ou do plano de trabalho. Os principais resultados dessa avaliação estão descritos no RAG, na forma de *Comentários Críticos sobre o Status das Etapas do Projeto*.

Além disso, as reuniões de desempenho científico realizadas anualmente reúnem parte (ou eventualmente toda) equipe executora, sendo ainda necessário uma reunião com os gestores da Rede-BR e outros convidados da comunidade científica para avaliar o desempenho científico do projeto. A previsão desta reunião conjunta é de realização no segundo trimestre de 2015.

Continuidade do projeto e perspectivas futuras

As atividades descritas neste relatório RC3 e detalhadas na Tabela 1 estão sendo gerenciadas de acordo com o cronograma estabelecido no RAG e utilizando a metodologia de Gerenciamento de Projetos, experiência esta desenvolvida ao longo dos últimos 4 anos (de 2009 com a Fase I à 2013 incluindo a Fase II). Esta metodologia de gerenciamento de projetos na administração das atividades científicas permite uma otimização do esforço do projeto no trabalho de responder perguntas científicas relevantes para a região de estudo, garantindo ainda a excelência na qualidade dos produtos científicos e técnicos do projeto bem como no cumprimento dos prazos estabelecidos. O principal resultado positivo, consolidado aqui como produtos científicos (listados no item abaixo) e sempre em crescimento, é a perspectiva futura de consolidação do conhecimento da ressurgência dentro da Rede Temática de Geoquímica da Petrobras.

Produtividade científica do Projeto Ressurgência

Abaixo estão listados os produtos científicos do Projeto Ressurgência no período de 2013 e 2014, como complementar a listagem apresentada no RC2, incluindo aqui parte da produção oriunda dos resultados do PR - Fase 1 e também dados do PR – Fase 2, em ordem cronológica-alfabética. Estes artigos podem ser acessados através do portal de publicações do Projeto Ressurgência, no endereço <http://www.loop-uff.org>.

ARTIGOS PUBLICADOS 2013-2014

2014

Igor M. Venancio; Andre L. Belem; Tarcio Henrique R. dos Santos; Maria do R. Zucchi; Antonio Exedito G. Azevedo; Ramsés Capilla; Ana Luiza Albuquerque. (2014) Influence of continental shelf processes in the water mass balance and productivity from stable isotope data on the Southeastern Brazilian coast. Artigo Aceito no Journal of Marine Systems.

Ursula Mendoza, Arthur Ayres, Rodrigo C. Abuchacra, Catia Fernandes Barbosa, Alberto G. Figueiredo Jr., Manoela C. Gomes, andre Belem, Ramsés Capilla, Ana Luiza Albuquerque (in press). Geoacoustic character, sedimentology and chronology of a cross-shelf Holocene sediment deposit off Cabo Frio, Brazil (Southwest Atlantic Ocean). GeoMarine Letters, DOI 10.1007/s00367-014-0370-6

Livia Gebara M.S. Cordeiro, André .L. Belem, Ioanna Bouloubassi, Bernardo Rangel, Abdelfettah Sifeddine, Ramsés Capilla, Ana Luiza S. Albuquerque. (2014). Reconstruction of Southwestern Atlantic Sea Surface Temperatures during the last Century: Cabo Frio Continental Shelf (Brazil). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (2014), 415: 225-232p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.01.020>

Ana Luiza S. Albuquerque, André Belem, Francisco Javier Briceño Zuluaga, Livia G.M. Cordeiro, Ursula Mendoza, Bastiaan Knoppes, Marcio H. Gurgel, Philip Meyers, Ramsés Capilla (in press). Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment trap experiments between spring 2010 and summer 2012. Anais da Academia Brasileira de Ciências, vol. 84 (2), junho 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-37652014107212>

Ursula Mendoza, Rogério N. Candella, Luiz Paulo F. Assad, Frederico Velazco, Laura Azevedo, Bastiaan Knoppers, Ana Luiza Albuquerque (in press). A Model analysis fro the design and deployment of an Eulerian sediment trap - Moring array in a Western Boundary Upweeling System from Southeast Brazil. Anais Academia Brasileira de Ciência, vol. 84 (2), junho 2014.

Christian J. Sanders, Pedro P. Caldeira, Joseph M. Smoak, Michael E. Ketterer, Andre Belem, Ursula M. N. Mendoza, Livia G. M. S. Cordeiro, Emmanoel V. Silva- Filho, Sambasiva R. Patchineelam, Ana Luiza S. Albuquerque (2014). Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. *Continental Shelf Research*, v. 75, 68-75p. doi.org/10.1016/j.csr.2013.10.009

Douglas V. O. Lessa, Rodrigo Portilho-Ramos, Catia F. Barbosa, Aline Roberti da Silva, André L. Belém, Bruno Turcq, Ana Luiza Albuquerque. (2014) . Planktonic foraminifera in the sediment of a western boundary upwelling system off Cabo Frio, Brazil. *Marine Micropaleontology*, v. 106: 56-68p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marmicro.2013.12.003>

2013

Vinicius T. Kutter, Monica Walner-Kersanach, Silvia M. Sella, Ana Luiza Albuquerque, Bastiaan A. Knoppers, Emmanoel Vieira Silva Filho. (2013). Carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometry of plankton and the nutrient regime in Cabo Frio Bay, SE Brazil. *Environment Monitoring and Assessment*, DOI 10.1007/s10661-013-3399-5

Thiago S. Figueiredo, Ana Luiza S. Albuquerque, Christian J. Sanders, Livia G.M.S. Cordeiro, Emmanoel V. Silva-Filho (2013). Mercury deposition during the previous century in an upwelling region; Cabo Frio, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 76: 389–393p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.049>

Anna Paula Soares Cruz, Cátia Fernandes Barbosa, Arthur Ayres-Neto, Ana Luiza Spadano Albuquerque. (2013). Physical and geochemical properties of centennial marine sediments of the continental shelf of southeast Brazil. *Geochemica Brasiliensis*, 27(1): 1-12p.

Andre L. Belem, Renato M. Castelao, Ana Luiza Albuquerque. (2013). Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. *Geophysical Research Letters*, V. 40, 1362–1366, doi:10.1002/grl.50297

MONOGRAFIAS, DISSERTAÇÕES E TESES 2013-2014

2014

Igor Martins Venancio Padilha Oliveira (2014). Dissertação de Mestrado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 86p. Orientação Dra. Ana Luiza Albuquerque / Co-Orientação Dr. Andre Belém.

Gabrielle Rodrigues de Faria (2014). Variabilidade da Água Central do Atlântico Sul no último século com base em isótopos estáveis e foraminíferos bentônicos sobre a plataforma continental de Cabo Frio (RJ). Dissertação de Mestrado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 103p. Orientação Dra. Catia Fernandes Barbosa.

Pillar, de Oliveira Carvalho Rodrigues. (2013). Projeto Ressurgência – Fase II: Acoplamento físico-bio-geoquímico dos processos de produção, transporte,

acumulação e exportação da matéria orgânica na plataforma continental de Cabo Frio – Presente e Passado. Orientador: Arthur Ayres Neto (LAGEMAR) e Daniel Ribeiro Franco (UFF): Programa de Pós-graduação em Geofísica, UFF.

2013

Douglas Villela de Oliveira Lessa (2013). Paleoceanografia do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ) nos últimos 12.000 anos inferida por foraminíferos planctônicos. Tese de doutorado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 133p. Orientação Dra. Ana Luiza Albuquerque / Dr. Bruno J. Turcq.

Thiago de Souza Figueiredo (2013). Registro da deposição do mercúrio durante os últimos 150 anos na plataforma continental de Cabo Frio. Dissertação de mestrado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 89p. Orientação Dra. Ana Luiza Albuquerque.

Manuel Antonio Moreira Ramirez (2013). Piritização e elementos-traço em sedimentos recentes do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (Rio de Janeiro). Dissertação de mestrado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 80p. Orientação Dr. Wilsom Machado.

Manuel Fernando Botero Avila. (2013). Fluxo de carbono de zooplâncton e pelotas fecais coletadas com armadilhas de sedimentação no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ). Dissertação de mestrado. Programa de Geoquímica Ambiental da UFF. 84p. Orientação Dr. Bastiaan Knoppers.

Clausira Manoela de Mendonça Gomes. (2013). Caracterização de ecos e estruturas indicativas de paleoambiente através de sísmica de alta resolução na região de Cabo Frio, RJ. Programa de Pós-graduação em Geologia e Geofísica Marinha da UFF. 81p. Orientação Dr. Arthur Ayres.

Bruno Borguignon Mota. (2013). Influência do carbono orgânico total (COT) nas propriedades acústicas dos sedimentos marinhos superficiais. Monografia de Bacharelado do Curso de Geofísica da UFF. 55p. Orientação Dr. Arthur Ayres.

Bruno Petrocelli Teixeira. (2013). Processamento sísmico aplicado a dados de alta resolução para caracterização de feição geológica do fundo oceânico ao largo de Cabo Frio (RJ). Monografia de Bacharelado do Curso de Geofísica da UFF. 56p. Orientação Dr. Arthur Ayres.

Bernardo Rolim Rangel (2013). A validação das alquenonas como marcadoras da temperatura da superfície do mar e produtividade no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. Monografia de Bacharelado do Curso de Biofísica da UFRJ. 63p. Orientação Dra. Ana Luiza Albuquerque / Dra. Livia Gebara Cordeiro.

EM ANDAMENTO

Borba, Bruna Dias. (Término em 2015). Paleoceanografia da plataforma de Cabo Frio (RJ) com base em foraminíferos bentônicos. Orientador: Catia F. Barbosa: Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, UFF.

Diaz, Rut Amélia. (Término em 2016). Geoquímica inorgânica e orgânica do enxofre na reconstrução da ressurgência em sedimentos Holocênicos de Cabo Frio (RJ). Orientador: Ana Luiza Albuquerque, Ursula Mendoza: Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, UFF.

Moreira, Manuel. (Término em 2016). Avaliação do fracionamento geoquímico de elementos-traço como registro das condições paleo-redox e de paleoprodutividade registrada nos sedimentos do sistema de ressurgência de Cabo Frio. Orientador: Wilson Machado (UFF), Ari Roisenberg (UFRGS), Anderson Rocha (UFF): Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, UFF.

Matos, Christiene (Término em 2015). Biogeoquímica de águas intersticiais e estimativas de fluxos de nutrientes na interfase água-sedimento da plataforma continental de Cabo Frio. Orientador: Wilson Machado e Ursula Mendoza: Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, UFF.

Nunes, Vitor Pereira (Término em 2015). Variabilidade oceanográfica recente baseada na assembléia de foraminíferos planctônicos e geoquímica isotópica em carbonato biogênico na plataforma continental do sistema de ressurgência de Cabo Frio, RJ. Orientador: Ana Luiza Albuquerque: Programa de Pós-graduação em Geoquímica Ambiental, UFF.

ESTÁGIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Busch, Wesley Faria. (Término em 2014). Funcionamento da interface água-sedimento inferida através da dinâmica de O₂ em sedimentos de plataforma continental do sistema de ressurgência de Cabo Frio (RJ). Orientadora: Ana Luiza Albuquerque, Ursula Mendoza: Programa de Graduação em Química, UFF.

Silva, Carolina Duarte. (Término em 2014). Constituintes inorgânicos dissolvidos na interfase água-sedimento do sistema de ressurgência de Cabo Frio. Orientadora: Ana Luiza Albuquerque, Ursula Mendoza: Programa de Graduação em Química, UFF.

Machado, Thiago Azevedo dos Santos. (Término em 2014). Análise de foraminíferos planctônicos no sistema de ressurgência de Cabo Frio. Orientadora: Ana Luiza Albuquerque: Programa de Graduação em Química, UFF.

Caldeira, Pedro. (Término em 2014). Análise de radioisótopos em material particulado e de fundo no sistema de ressurgência de Cabo Frio. Orientador: Emmanuel Silva-Filho: Programa de Graduação em Biofísica, UFRJ.

PRÊMIOS

2013

MARQUES, A.C.S.; Diaz, R.A.R.; Moreira, M.; Mendoza, U.; Albuquerque. 2013. Geoquímica sedimentar do enxofre na reconstrução da ressurgência em sedimentos holocênicos de Cabo Frio (RJ). XXIII Seminário de Iniciação Científica e Prêmio UFF

Referências Gerais

- Albuquerque, A.L.S.; Belém, A.L.; Portilho, R.; Mendoza, U. Barbosa, C.F.; Santos, H. 2012. Projeto Ressurgência – Processos geoquímicos e oceanográficos no limite entre Bacias de Campos e Santos: passado e presente. Boletim de Geociências da Petrobras, v.20, n. 1/2, p. 193-210.
- Albuquerque, A.L.S.; Belem, A.; Capilla, R. 2014. Particle fluxes and source characterization on a Western Boundary Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment Trap Experiments. Ocean Sciences Meeting 2014, Panel session 082, Honolulu, Hawaii USA.
- Anand, P., Elderfield, H., Conte, M.H. 2003. Calibration of Mg/Ca thermometry in planktonic foraminifera from a sediment trap time series. *Paleoceanography*, vol. 18, pp. 1050.
- Andrade, M.M. Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13.000 anos cal AP. Tese (Doutorado em Geociências) – Departamento de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 271p., 2008.
- Andrews, J. T., Smith, L. M., Preston, R., Cooper, T. and Jennings, A. E. (1997a). Spatial and temporal patterns of iceberg rafting (IRD) along the East Greenland margin, ca. 68 N, over the last 14 cal. ka. *Journal of Quaternary Science*, 12(1), 1-13.
- Angulo, R. J., and Lessa, G. C. (1997b). The Brazilian sea-level curves: a critical review with emphasis on the curves from the Paranaguá and Cananéia regions. *Marine Geology*, 140(1), 141-166.
- Angulo, R. J.; Souza, M. C. D.; Reimer, P. and Sasaoca, S. K. 2005. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. *Radiocarbon* 47 (1-7).
- Belem, A.; Albuquerque, A.L.S.; Cordeiro, L.G.; Mendoza; U.N.; Fenili, L.H. 2014. Oceanographic Biogeochemical Control of Particulate Matter Fluxes in a Western Boundary Upwelling System. Ocean Sciences Meeting 2014, Panel session 023, Honolulu, Hawaii USA.
- Belem, A.; Castela, R.M.; Albuquerque, A.L.S. Control of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. *Geophysical Research Letter*. 2013. 40, 1362-1366, doi:10.1002/grl.50297.
- Berner, R. Early Diagenesis. A Theoretical Approach. Princeton University Press, USA. p.241, 1980.

- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I. and Bonani, G. (1997). A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates. *science*, 278(5341), 1257-1266.
- Böttcher, M.E. et al (2010) Stable sulfur isotopes indicates net sulfate reduction in near-surface sediments of the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Research II* 47: 2769-2783.
- Burdige, D. J. *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University Press, Princeton New Jersey, 2006.
- Castelao, M.R., Barth, J.A., 2006. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. *Geophys. Res. Lett.*, vol. 33, L03602.
- Castelao, R. M. 2012. Sea surface temperature and wind stress curl variability near a cape, *J. Phys. Oceanogr.*, 42, 2073–2087, doi:10.1175/JPO-D-11-0224.1.
- Castro Filho, B.M. e L.B. Miranda. 1998. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 40°N and 34°S coastal segment (40°W). In: *The sea*, pp. 209-251.
- Castro, B. M., 2014, Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight, *Continental Shelf Research*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.12.002>.
- Cerda, C. e Castro, B. M., 2014, Hydrographic climatology of South Brazil Bight shelf waters between São Sebastião (24°S) and Cabo de São Tomé (22°S), *Continental Shelf Research*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.003>.
- Cheng, H., Fleitmann, D., Edwards, R. L., Wang, X., Cruz, F. W., Auler, A. S., Mangini, A., Wang, Y., Kong, X., Burns, S. J. and Matter, A. (2009). Timing and structure of the 8.2 kyr BP event inferred from $\delta^{18}O$ records of stalagmites from China, Oman, and Brazil. *Geology*, 37(11), 1007-1010.
- Cordeiro, L.G.M.S.; Belem, A.L.; Bouloubassi, I.; Rangel, B.; Siffedine, A.; Capilla, R.; Albuquerque, A.L.S.. 2013. Southwestern Atlantic Sea Surface Temperature reconstruction during the last Century: Cabo Frio Continental shelf. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* (submetido).
- De BEER, D. et al. (2005) Transport and mineralization rates in North Sea sandy intertidal sediments, Sylt Romo Basin, Wadden Sea. *Limnology and Oceanography* 50: 113-127, 2005
- Diaz, R.; Moreira, M.; Mendoza, U.; Machado, W.; Böttcher, M. E.; Santos, H.; Belem, A.L.; Capilla, R.; Escher, P.; Albuquerque, A. L. Early diagenesis of sulfur in a tropical upwelling system, Cabo Frio, southeastern Brazil. *Geology*. 2012, 40(10), 879-882.
- Faria, G.R.; Barbosa, C.F.; Albuquerque, A.L. 2014. Secular productivity on the upwelling system of SE Brazil based on benthic foraminífera. *Ocean Sciences Meeting 2014, Panel session 007*, Honolulu, Hawaii USA.

- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartmann, B., Maynard, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxicdiagenesis. *Geochim.Cosmochim.Acta*,v. 43, p. 1075-1090, 1979.
- Goñi, M. A., Yunker, M. B., Macdonald R. W., and Eglinton T. I. (2000)Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sedimentsfrom the Mackenzie River and Beaufort Shelf. *Mar. Chem.*71,23–51.
- Graça, et al. (2006) Pore water phosphate and ammonia below the permanent halocline in the south-eastern Baltic Sea and their benthic fluxes under anoxic conditions.*Journal of Marine Systems* 63,141–154, 2006.
- Haug, G. H., Hughen, K. A., Sigman, D. M., Peterson, L. C., &Röhl, U. (2001).Southward migration of the Intertropical Convergence Zone through the Holocene.*Science*, 293(5533), 1304-1308.
- Hedges J. I. and Keil R. G. Sedimentary organic matter preservation: An assessment and speculative synthesis.*Mar. Chem.*49,81–115.1995.
- Huerta-Diaz, M.A. Geochemistry of trace metals associated with sedimentary pyrite from anoxic marine environments. Tese (Ph.D)-Texas University, Texas,USA. 299 p, 1989.
- Huerta-Diaz,M.A. e Morse, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* v.56, p.2681-2702, 1992.
- Huyer, A., 1983.Coastal upwelling in the California Current System, *Prog.Oceanogr.*, 12, 259–284.
- Kucera, M. 2007. Planktonic foraminífera as tracers of past oceanic environmetes. In: Marcel-Hillarie, C. e Vernal, A. (Eds), 2003, *Proxies in Late Cenozoic Paleoceanography*. Elsevier, 843 p.
- Madureira, M. J, Vale, C. Simões-Gonçalves, M. L. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Mar Chem* 58: 27-37.1997.
- Mahiques, M. M., Bicego, M. C., Silveira, I. C. A., Sousa, S. H. M., Lourenço, R. A.; Fukumotom M. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. *Anaisda Academia Brasileira de Ciências*, v. 77, p. 535-548, 2005.
- Mahiques, M. M., Bicego, M. C., Silveira, I. C., Sousa, S. H., Lourenço, R. A. andFukumoto, M. M. (2005). Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf.*Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 77(3), 535-548.
- Matsuura, Y.,1996. A probable cause of recruitment failure of Brazilian Sardine (*Sardinella aurita*) population during the 1974/75 spawning season, *S. Afr. J. Mar. Sci.*, 17, 29–35.

- Mazzini, P. L. F. e Barth, J. A., 2013, A comparison of mechanisms generating vertical transport in the Brazilian coastal upwelling regions, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118, 1 – 17, doi: 10.1002/2013JC008924.
- Mcgowan, K. T.; Martin J. B. Chemical composition of mangrove-generated brines in Bishop Harbor, Florida: interactions with submarine groundwater discharge. *Mar Chem* 104: 58-68, 2007.
- Meyers, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v. 114, p. 289-302, 1994.
- Meyers, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997. Albuquerque, A.L.; Belem, A.L.; Zuluaga, F.J.B.; Cordeiro, L.M.G.; Mendoza, U.; Knoppers, B.A.; Gurgel, M.H.C.; Meyers, P.A.; Capilla, R. 2014. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in southeastern Brazil: Sediment trap experiments between Spring 2010 and Summer 2012. *Anais da Academia Brasileira de Ciência*. 86(2), Junho. (Aceito)
- Mulitza, S., Boltovskoy, D., Donner, B., Meggers, H., Paul, A., Wefer, G. 2003. Temperature : $\delta^{18}O$ relationships of planktic foraminifera collected from surface waters. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, vol.202, pp. 143-152.
- Nagai, R. H., Sousa, S. H. M., Burone, L. and 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(1), 62-71.
- Otero, X. L.; Ferreira, T.O.; Vidal-Torrado, P.; Macías, F. Spatial variation in porewater geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). *Appl Geochem* 21: 2171-2186. 2006.
- Otero, X. L.; Macías-Vázquez, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, v. 61, p. 247-268, 2002.
- Palma, E. D. e Matano, R. P., 2009, Disentangling the upwelling mechanisms of the South Brazil Bight, *Continental Shelf Research*, 29, 1525 – 1534.
- Pierre, C., Vergnaud-Grazzini, C., Faugeres, J.C. 1991. Oxygen and carbon stable isotope tracers of the water masses in the Central Brazil Basin. *Deep Sea Research*, vol. 38, pp. 597-606.
- Pivel, M. A. G., Santarosa, A. C. A., Toledo, F. A. L. and Costa, K. B. C. (2013). The Holocene onset in the southwestern South Atlantic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 374, Pages 164-172.

- Roughan, M., and J. H. Middleton, 2002. A comparison of observed upwelling mechanisms off the east coast of Australia. *Cont. Shelf Res.*, 22, 2551–2572
- Ruttenberg, K. C. and Goñi, M. A. (1997) Phosphorus distribution, (C:N:P) ratios, and ^{13}C in Arctic, temperate, and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Mar. Geol.* 149, 123–145.
- Saavedra et al. Caracterização oceanográfica da plataforma continental interna adjacente ao Cabo Frio – RJ no inverno de 1995. *Oecologia Brasiliensis*, v. 7. p. 245-271, 1999.
- Santos, T.P.; Franco, D.; Barbosa, C.F.; Belem, A.L.; Albuquerque, A.L. 2014. Millennial- to centennial-scale changes in sea surface temperature in the tropical South Atlantic over the last 10,000 years. *Ocean Sciences Meeting 2014, Panel session 113, Honolulu, Hawaii USA.*
- Schulz, H.D., Dahmke, A., Schinzel, U., Wallmann, K., Zabel, M., Early diagenetic process, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 9, p. 2041-2060, 1994.
- Seeberg-Elverfeldt, J. et al. (2005) Rhizon in situ sampler (RISS) for pore water sampling from aquatic sediments. *Limnological and Oceanographic Methods* 3:361–371.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A. Early diagenesis in differing depositional environments – the response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, n. 5, p. 233-1246, 1990.
- Shotbolt, L. (2010) Pore water sampling from lake and estuary sediments using Rhizon samplers. *Journal of Paleolimnology*. 44: 695–700.
- Silveira, I. C. A., Schmidt, A. C. K., Campos, E. J. D., Godoi, S. S. and Ikeda, Y. (2000). A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 48(2), 171-183.
- Slomp, C.P.; Epping, E.H.G.; Helder, W.; Van Raaphorst, W. A key role for iron bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *Journal Marine Research*, v. 75, p. 1179-1205, 1996.
- Smith, N. P., 1983. Temporal and spatial characteristics of summer upwelling along Florida's Atlantic shelf, *J. Phys. Oceanogr.*, 13, 1709–1715.
- Souto, D. D., de Oliveira Lessa, D. V., 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*, 299(1), 49-55.
- Souza, C. R. G.; Suguio, K.; Oliveira, A. M. S. and Oliveira, P. E. Quaternário do Brasil. São Paulo, Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, 2005, 379 p.



Taylor, S. R.; McLennan, S. M. The Continental Crust: its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.

Toledo, F. A., Costa, K. B., Pivel, M. A., and Campos, E. J. (2008). Tracing past circulation changes in the western south Atlantic based on planktonic foraminifera. *Revista Brasileira de Paleontologia*, 11(3), 169-178.

