

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

**THIAGO DE SOUZA FIGUEIREDO**

**REGISTRO DA DEPOSIÇÃO DO MERCÚRIO DURANTE OS ÚLTIMOS 150 ANOS**  
**NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO**

**NITERÓI**

**2013**

**THIAGO DE SOUZA FIGUEIREDO**

**REGISTRO DA DEPOSIÇÃO DO MERCÚRIO DURANTE OS ÚLTIMOS 150 ANOS  
NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO**

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

**Orientador:**

**Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva - Filho**

Niterói

2013

F475 Figueiredo, Thiago de Souza.

Registro da deposição do mercúrio durante os últimos 150 anos na plataforma continental de Cabo Frio / Thiago de Souza Figueiredo. – Niterói : UFF. Programa de Geoquímica, 2013.

87 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, 2013. Orientador: Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho.

1. Mercúrio. 2. Ressurgência. 3. Concentração de mercúrio. 4. Fluxo de carbono. 5. Cabo Frio (RJ). 6. Produção intelectual. I. Título.

CDD 553.454

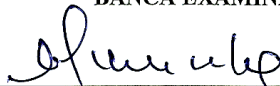
**THIAGO DE SOUZA FIGUEIREDO**

**REGISTRO DA DEPOSIÇÃO DO MERCÚRIO DURANTE  
OS ÚLTIMOS 150 ANOS NA PLATAFORMA  
CONTINENTAL DE CABO FRIO**

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

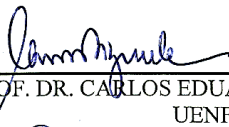
Aprovada em fevereiro de 2013.

**BANCA EXAMINADORA**



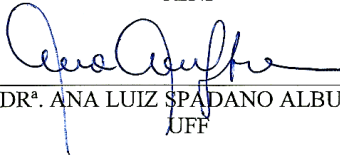
---

PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO  
ORIENTADOR/UFF



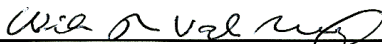
---

PROF. DR. CARLOS EDUARDO DE REZENDE  
UENF



---

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ANA LUIZ SPADANO ALBUQUERQUE  
UFF



---

PROF. DR. WILSON THADEU VALLE MACHADO  
UFF

NITERÓI  
2013

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais: Maria de Lourdes de Souza Figueiredo e Celestino de Figueiredo Filho por investirem nos meus sonhos acreditando no meu potencial.

A minha namorada: Viviane Maffioletti Ajudarte por todo amor e paciência nos momentos difíceis deste trabalho, sendo a minha maior incentivadora ao longo desses dois anos.

Ao professor Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho pelo apoio e orientação neste trabalho.

A professora Dra Ana Luiza S Albuquerque pelo apoio e oportunidade oferecida dentro do Projeto Ressurgência.

Aos meus colegas de trabalho, Renato Pereira, Monique Souza, Giovana Vignoli, Luana Bacellar, Vinícius Andrade Souza, Leonardo Frazão, Sarah Rodrigues, Marina Freire e Thiago Pereira pela ajuda no trabalho e pelos conselhos ao longo desses dois anos.

Aos colegas e técnicos de laboratórios, Ciça Filgueiras, Whertz Salles, Wladimir Cardoso, pela ajuda nos procedimentos de laboratório.

A Dra. Livia Gebara pela ajuda no tratamento e interpretação dos dados.

Ao CNPq pela bolsa concedida

A Rede de Geoquímica da PETROBRAS/CENPES # 0050.0048388.08.9 e a ANP pelo apoio e financiamento deste projeto

## RESUMO

Pesquisas têm atribuído o enriquecimento de Hg em sedimentos de diferentes ecossistemas, às variações na produtividade primária e no clima. Nos oceanos, as concentrações deste elemento sofrem intensas variações devido aos fenômenos oceanográficos sazonais que aumentam a produtividade primária e o fluxo de carbono para os sedimentos. Este estudo teve como objetivo calcular o fluxo de Hg nos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio, relacionando possíveis efeitos da hidrodinâmica local na geoquímica e na deposição deste elemento. Quatro testemunhos do tipo *box core* foram coletados (BCCF10-01, BCCF10-04, BCCF10-09 e BCCF10-15) e datados através da medição da atividade do  $Pb^{210}$ . As concentrações de Hg foram determinadas por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica por geração de vapor frio (AASCV). Variáveis como carbono orgânico total (COT), Fe, Mn e granulometria também foram determinadas. Técnicas isotópicas,  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$  assim como a razão molar C:N foram empregadas para os caracterizar a matéria orgânica dos sedimentos. A fração silte-argila predominou nos quatro testemunhos coletados. O conteúdo de COT variou de 0,7% a 2,7%, apresentando um conteúdo médio de aproximadamente 2% para toda a área de estudo. A razão molar C:N variou entre 6,78 a 9,95 e os isótopos estáveis  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{15}N$  variaram respectivamente de -22,38 a -20,98 e de 3,07 a 7,36. Isto indica que a MO depositada nos sedimentos da plataforma continental é predominantemente marinha. As concentrações de Fe e Mn variaram respectivamente de 3,25 a 8,21 e de 0,12 a 0,23, ambos apresentaram suaves oscilações ao longo de todos os perfis. O % de S total variou entre 0,08 a 0,46% e apresentou uma tendência ao incremento com a profundidade nos quatro testemunhos. O Hg apresentou uma distribuição vertical heterogênea e com grandes oscilações nos quatro perfis coletados. No testemunho BCCF10-09 o Hg apresentou uma forte correlação com o Mn, o que demonstra a importância deste elemento na geoquímica do Hg em ambientes oxidantes. Os fluxos de Hg na plataforma continental de Cabo Frio variaram de 0,46 a 20,0  $ng\ cm^{-2}\ ano^{-1}$  e apresentaram uma variação temporal similar à encontrada em diferentes regiões do Hemisfério Norte, com uma forte tendência ao aumento a partir de 1900. Entretanto, os valores de fluxo para este elemento encontrados neste estudo foram maiores em relação aos valores comparados na literatura, sugerindo que as águas de ressurgência possam ser uma fonte importante de Hg para a região de Cabo Frio. O maior valor médio de fluxo de Hg foi obtido no testemunho BCCF10-09, este fato pode ser explicado pela dinâmica de frentes térmicas que podem favorecer a formação de zonas capazes de acumular grandes concentrações de material orgânico e inorgânico.

**Palavras-chave:** Mercúrio. Ressurgência. Produtividade primária.

## ABSTRACT

Research has attributed the enrichment of Hg in sediments due to changes in primary productivity and climate. In the oceans, the concentration of this element undergoes intense variations due to seasonal oceanographic phenomena that increase primary productivity and carbon flux to the sediments. This study aimed to calculate the flow of mercury in the sediments of the continental shelf of Cabo Frio, listing possible effects of local hydrodynamics on the deposition and geochemistry of this element. Four cores were collected (BCCF10-01, BCCF10-04, BCCF10-09 and BCCF10-15) and dated by measuring the activity of  $\text{Pb}^{210}$ . Mercury concentrations were performed through Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS). Variables such as total organic carbon (TOC), Fe and Mn and particle size were also determined. Isotopic techniques and molar C:N were employed to characterize the organic matter in sediments. The silt-clay predominated in all four cores collected. The TOC content varied from 0.7% to 2.7%, an average content of about 2% for the entire length of the shelf. The molar ratio C: N ranged from 6.78 to 9.95 and  $\delta$  isotopes  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$   $\delta$  varied from -22.38 to -20.98 and 3.07 to 7, ‰. This indicates that the OM deposited in the sediments of the continental shelf is mainly marine. The concentrations of Fe and Mn ranging respectively from 3.25 to 8.21 and 0.12 to 0.23, both showed soft oscillations along all profiles. The % of total S ranged between 0.08 to 0.46% and had a tendency to increase with depth in the four cores collected. Mercury showed a distribution with large vertical oscillations in the four profiles collected. In BCCF10-09 the Hg has showed a strong correlation with Mn, which demonstrates the importance of this element in the geochemistry of Hg in oxidizing environments. Mercury flows on the continental shelf of Cabo Frio ranged from 0.46 to 20.0  $\text{ng cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$  and showed a temporal variation similar to that found in different regions of the Northern Hemisphere, with a strong tendency to increase from 1900. However, in this study the Hg fluxes were greater compared with the values in literature. It suggests that Cabo Frio upwelling's can be an important source of Hg for the region. The highest average Hg flux was obtained in the BCCF10-09, this fact can be explained by the dynamics of thermal fronts that can favor the organic and inorganic material accumulate.

**Keywords:** Mercury. Upwelling. Primary productivity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Modelo conceitual das emissões de Hg durante o período pré-industrial e nos dias de hoje.....	20
<b>Figura 2.</b> Modelo conceitual das interações físicas e químicas do Hg no aerossol Atmosférico.....	22
<b>Figura 3.</b> Fluxo de Hg ( $\text{Mmol.ano}^{-1}$ ) e os principais processos de troca entre a interface atmosfera – oceano. A sigla $F_{\text{int.}}$ significa o fluxo de Hg oriundo das águas intermediárias.....	25
<b>Figura 4.</b> Entrada de Hg inorgânico como resultado da bomba de Ekman. A escala de cores representa o fluxo de Hg particulado.....	26
<b>Figura 5.</b> Fluxo global do Hg particulado. A escala de cores representa o fluxo de Hg particulado.....	26
<b>Figura 6.</b> Concentração global de Hg particulado nos oceanos. Os círculos ilustram as concentrações de Hg particulado.....	27
<b>Figura 7.</b> Concentração global de $\text{Hg}^0$ nos oceanos. Os círculos ilustram as concentrações medidas de $\text{Hg}^0$ .....	27
<b>Figura 8.</b> Diagrama representando os complexos formados entre o Hg e o $\text{Cl}^-$ em ambientes estuarinos e oceânicos na ausência da MO.....	28
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da circulação oceânica do Atlântico Sul.....	32
<b>Figura 10.</b> Paleolinha de costa de costa ao largo de Cabo Frio.....	34
<b>Figura 11.</b> Plataforma continental de Cabo Frio e as forçantes físicas que ocorrem na região. A região delimitada no polígono representa o banco lamoso. A escala de cores representa a espessura de lama depositada na região. Os números 1; 4; 9 e 15 são os locais de coleta dos testemunhos.....	35
<b>Figura 12.</b> Perfilador de testemunhos MSCL da Geotek.....	37
<b>Figura 13.</b> Imagem ilustrando o sistema fechado do tipo "cold finger".....	40
<b>Figura 14.</b> Sistema montado para a determinação do Hg total.....	41
<b>Figura 15.</b> Percentual de silte-argila dos quatro testemunhos coletados.....	45
<b>Figura 16.</b> Densidade gama dos quatro testemunhos coletados.....	46
<b>Figura 17.</b> Distribuição do COT ao longo dos quatro testemunhos coletados.....	48
<b>Figura 18.</b> Distribuição vertical da razão molar C:N ao longo dos quatro testemunhos coletados.....	49



<b>Figura 19.</b> Distribuição vertical do isótopo $\delta^{15}\text{N}$ ao longo dos quatro testemunhos coletados.	51
<b>Figura 20.</b> Distribuição vertical do isótopo $\delta^{13}\text{C}$ ao longo dos quatro testemunhos coletados.	52
<b>Figura 21.</b> Relação entre a razão mola C:N e o $\delta^{13}\text{C}$ dos quatro testemunhos coletados.	53
<b>Figura 22.</b> Relação entre a razão molar C:N e o $\delta^{15}\text{N}$ dos quatro testemunhos coletados.	55
<b>Figura 23.</b> Distribuição vertical das concentrações de Fe nos quatro testemunhos coletados.	52
<b>Figura 24.</b> Distribuição vertical das concentrações de Mn nos quatro testemunhos coletados.	56
<b>Figura 25.</b> Distribuição vertical do % de enxofre total ao longo dos quatro testemunhos coletados.	57
<b>Figura 26.</b> Relação entre o Hg e os seus principais suportes geoquímicos, COT, Fe, Mn e silte-argila, nos sedimentos superficiais da plataforma continental de Cabo Frio.	59
<b>Figura 27.</b> Distribuição vertical do Hg ao longo dos quatro testemunhos coletados.	67
<b>Figura 28.</b> Imagem de satélite ilustrado a presença de plumas costeiras na plataforma Continental de Cabo Frio. Os pontos vermelhos representam a área de coleta dos testemunhos e o triângulo amarelo a linha de fundeio estabelecida pela equipe do “Projeto Ressurgência”.	64
<b>Figura 29.</b> Fluxos de Hg e COT ao longo dos quatro testemunhos coletados.	67
<b>Figura 30.</b> Modelo conceitual da acumulação e da dinâmica do Hg na plataforma continental de Cabo Frio.	71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Inventário das emissões de Hg para atmosfera oriunda dos processos naturais.....	16
<b>Tabela 2.</b> Emissões antropogênicas globais para a atmosfera em 2005 em diferentes setores.....	18
<b>Tabela 2.</b> Valores aproximados das emissões globais de Hg para a atmosfera em t.ano <sup>-1</sup> .....	19
<b>Tabela 3.</b> Constantes de Henry das principais reações de equilíbrio gás-líquido do Hg .....	22
<b>Tabela 4.</b> Equilíbrio sólido-líquido entre os principais compostos sólidos de Hg.....	23
<b>Tabela 5.</b> Identificação, posição geográfica, profundidade e tamanho dos testemunhos coletados .....	36
<b>Tabela 6.</b> Etapas do processo de digestão no forno de microondas.....	39
<b>Tabela 7.</b> Valores médios das características sedimentológicas dos quatro testemunhos coletados.....	44
<b>Tabela 8.</b> Comparação entre os valores de COT na Plataforma Continental SE do Brasil e com outros estudos.....	47
<b>Tabela 9.</b> Concentração média de Hg, Fe, Mn e % de S total ao longo de cada testemunho coletado.....	57
<b>Tabela 11.</b> Matriz de correlação de Spearman para todos os testemunhos coletados. Os números marcados em vermelho indicam a existência de correlações significativas entre as variáveis, para um valor de $p < 0,05$ .....	62
<b>Tabela 12.</b> Valores médios, mínimos e máximos das taxas de acumulação de Hg nos quatro testemunhos coletados.....	64
<b>Tabela 13.</b> Inventário do Hg ao longo dos últimos 30 e 100 anos na plataforma continental de Cabo Frio.....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS

AC Água Costeira.

ACAS Água Central do Atlântico Sul.

AT Água tropical.

CB Corrente do Brasil.

DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio.

EDMA Evento de Depleção do Mercúrio no Ártico.

Hg(II) Espécies mercuriais com o número de oxidação +2.

MeHg Metilmercúrio.

MO Matéria orgânica.

HCl Ácido clorídrico.

HNO<sub>3</sub> Ácido nítrico

COT Carbono orgânico total

$\delta^{13}\text{C}$  Razão isotópica do carbono.

$\delta^{15}\text{N}$  . razão isotópica do nitrogênio.

TS Taxa de sedimentação

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Peróxido de hidrogênio.

BSR Bactérias sulfato redutoras.

FHS Frente Halina superficial

FTP Frente térmica profunda

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>9</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.1.1 Objetivos específicos.....	14
<b>3 BASE TEÓRICA.....</b>	<b>15</b>
3.1 O CENÁRIO ATUAL DAS FONTES DE EMISSÕES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS DO Hg.....	15
3.2 TRANSPORTE E CICLO ATMOSFÉRICO DO Hg.....	20
3.3 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO Hg EM AMBIENTES MARINHOS.....	23
3.3.1 Fontes de Hg para os oceanos.....	24
3.3.2 A química do Hg em ambientes marinhos.....	27
<b>4 ÁREA DE ESTUDO.....</b>	<b>31</b>
4.1 CONTEXTO OCEANOGRÁFICO.....	31
4.2 CONTEXTO SEDIMENTOLÓGICO.....	34
<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>35</b>
5.1 AMOSTRAGEM.....	35
5.2 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	36
5.2.1 Densidade.....	36
5.2.2 Granulometria.....	37

<b>5.2.3 Carbono orgânico total, razão molar C:N e isótopos estáveis (<math>\delta^{13}\text{C}</math> e <math>\delta^{15}\text{N}</math>).....</b>	<b>37</b>
<b>5.2.4 Datação <math>^{210}\text{Pb}</math>.....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.5 Liofilização das amostras.....</b>	<b>38</b>
<b>5.2.6 Extração e determinação do Fe, Mn e % de S total.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2.7 Extração e determinação do Hg total.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2.8 Desempenho e validação do método analítico.....</b>	<b>41</b>
<b>5.3 TRATAMENTO DOS DADOS.....</b>	<b>41</b>
<b>5.3.1 Tratamento estatístico.....</b>	<b>41</b>
<b>5.3.2 Cálculo de fluxo e estoque.....</b>	<b>42</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>6.1 CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA.....</b>	<b>43</b>
<b>6.1.1 Granulometria e densidade.....</b>	<b>43</b>
<b>6.1.2 Carbono orgânico total e origem da matéria orgânica.....</b>	<b>46</b>
<b>6.1.3 Cronologia e taxa de sedimentação.....</b>	<b>54</b>
<b>6.2 DISTRIBUIÇÃO DO Fe, Mn e %S TOTAL.....</b>	<b>54</b>
<b>6.3 DISTRIBUIÇÃO HORIZONTAL E VERTICAL DO Hg.....</b>	<b>58</b>
<b>6.4 TAXA DE ACUMULAÇÃO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO.....</b>	<b>63</b>
<b>6.5 INVENTÁRIO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO.....</b>	<b>68</b>
<b>6.6.MODELO DE DEPOSIÇÃO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO.....</b>	<b>69</b>
<b>7 CONCLUSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>73</b>
<b>9 ANEXO.....</b>	<b>86</b>
<b>9.1 PERFIS LINEARES DA ATIVIDADE DO <math>^{210}\text{Pb}</math> AO LONGO DA PROFUNDIDADE.....</b>	<b>86</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As áreas costeiras e de plataforma continental ocupam apenas 8% da área dos oceanos, porém, são responsáveis por 25% da produtividade primária global dos sistemas marinhos. Isto é decorrente aos aportes fluviais de nutrientes, sistemas de ressurgência e remineralização de nutrientes bêntico-pelágicos (KNOPPERS et al., 2009). Entretanto, quando falamos de produção primária por metro quadrado, as zonas costeiras apresentam um rendimento bem superior, destacando-se as áreas de ressurgência que possuem uma produtividade média de 500 gC/m<sup>2</sup>/ano, contra 183 gC/m<sup>2</sup>/ano e 125 gC/m<sup>2</sup>/ano das regiões de plataforma continental e de oceano respectivamente (KNOPPERS et al., 2009).

A ressurgência é um fenômeno oceanográfico caracterizado pelo afloramento de águas profundas e frias, carreando consigo uma grande quantidade de nutrientes para regiões menos profundas. As grandes áreas de ressurgências localizam-se na porção leste dos oceanos (ex: costa da Califórnia, Peru, África do Sul e Somália), entretanto, também ocorrem na costa oeste, porém em menor magnitude, como é o caso da costa do Brasil (CARBONEL, 2003). Este fenômeno oceanográfico apresenta uma grande importância do ponto de vista econômico, pois está diretamente associado ao aumento da produção pesqueira mundial em virtude da fertilização das águas costeiras (GARRISON, 2001).

O enriquecimento ou o empobrecimento dos elementos-traço nos oceanos permite avaliar os processos que ocorrem nas interfaces naturais (ex: atmosfera – oceano e continente - oceano), além de fenômenos que alteram as propriedades físicas, químicas e biológicas deste sistema (ex: ressurgências) (TRIBOVILLARD et al., 2006).

O mercúrio (Hg) é um elemento-traço não essencial de ocorrência natural que pode ser encontrado no ar, na água e no solo em baixas concentrações (AZEVEDO, 2003). Este elemento é altamente sensível a mudanças na condição redox e de produtividade que ocorrem nos sistemas aquáticos. Este comportamento é determinado por suas propriedades químicas, que originam três estados de oxidação (Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>+2</sup>). Isto permite ao Hg formar complexos com diferentes ligantes inorgânicos e orgânicos, em distintas condições físico-químicas. (ULLRICH; TANTON; ABDRAHITOVA, 2001).

Ao somar o total das emissões oriundas do continente, dos oceanos e das fontes primárias antrópicas, que incluem a queima de carvão mineral, mineração, e produção de cimento são emitidos para a atmosfera aproximadamente um total de 7,0 kt/ano de

mercúrio (MASON; SHEU, 2002; SELIN et al., 2007). Deste valor, somente os oceanos são responsáveis por emitirem 2,7 kt/ano (MASON, 2008). Entretanto, 3,08 kt/ano de Hg retornam para este compartimento, por deposição atmosférica, dos quais apenas 0,68 kt/ano são imobilizados nos sedimentos (MASON; SHEU, 2002). Portanto, os oceanos desempenham um importante papel na biogeoquímica deste elemento traço atuando ao mesmo tempo como fonte e sumidouro do mercúrio atmosférico de origem natural e antrópica (MASON et al., 1994; MASON; LAWSON; SHEU, 2001). Este equilíbrio, entre oceano e atmosfera é o principal mecanismo regulador da concentração e distribuição do Hg neste compartimento (LAMBORG et al., 1999; MASON; SHEU, 2002).

O fenômeno da ressurgência atua de forma incisiva na ciclagem do Hg entre as interfaces atmosfera – oceano, em virtude de proporcionar o aumento do aporte de espécies mercuriais reativas ( $\text{Hg(II)}$ ) para águas mais superficiais. Isto resulta em um aumento nos fluxos de Hg para a atmosfera, decorrente dos processos bióticos e abióticos que governam as reações químicas de redução, das formas mais reativas para a sua forma elementar menos reativa ( $\text{Hg}^0$ ). Porém, os fenômenos de ressurgência acarretam no aumento da concentração do material particulado orgânico e inorgânico na zona eufótica. Desta forma, as espécies reativas deste metal são removidas para as regiões abaixo da termoclina, principalmente devido à alta afinidade deste elemento pelo material orgânico lábil. (MASON; FITZGERALD, 1991; MASON; SULLIVAN, 1999; SILVA et al., 2001; LAURIER et al., 2004; COSSA et al., 2004).

Estudos sobre a biogeoquímica sedimentar do Hg em ambientes de plataforma continental na região Sudeste do Brasil ainda são escassos e não se sabe ao certo o papel do fenômeno da ressurgência no aporte de Hg para os sedimentos. Além disso, em virtude das suas propriedades físico-químicas, a utilização deste elemento como marcador de mudanças ambientais (ex: produtividade e condição redox) ao longo dos anos surge como uma abordagem promissora.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Discutir o fluxo de Hg em testemunhos curtos coletados no sistema de ressurgência de Cabo Frio. Avaliando possíveis efeitos da hidrodinâmica local na geoquímica e na deposição deste elemento.

#### 2.1.1 Objetivos Específicos

- 1 Determinar o gradiente de concentração do Hg ao longo dos testemunhos coletados;
- 2 Determinar a concentração do COT e o percentual de silte-argila para todos os testemunhos coletados, com o intuito de estabelecer possíveis associações do Hg com estas variáveis;
- 3 Identificar a origem da matéria orgânica depositada na plataforma continental de Cabo Frio através da razão molar C:N e dos marcadores isotópicos  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ;
- 4 Utilizar as concentrações de Fe, Mn e S total para avaliar mudanças físico-químicas ao longo da coluna sedimentar e suas possíveis associações com o Hg;
- 5 Calcular a taxa de deposição do Hg e do COT, através da taxa de sedimentação determinada pela atividade do radioisótopo  $^{210}\text{Pb}$ , para averiguar a importância do fluxo de carbono orgânico na deposição do Hg na plataforma continental de Cabo Frio;
- 6 Calcular o estoque e o excesso de Hg nos testemunhos coletados para avaliar possíveis influências antrópicas na região;



### 3 BASE TEÓRICA

#### 3.1 O CENÁRIO ATUAL DAS FONTES DE EMISSÕES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS DO Hg

O mercúrio é um elemento emitido para o ambiente por vias naturais e antrópicas. As principais fontes naturais são oriundas dos processos de intemperismo natural das rochas, fontes geotermiais, atividades vulcânicas, queimadas e os processos de troca entre as superfícies aquáticas e a atmosfera (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998). Entre os fatores que influenciam as emissões de Hg para a atmosfera se incluem: perda por volatilização devido ao fluxo de calor, emissão a partir de fumarolas, substratos enriquecidos com Hg ( $> 100 \text{ ng/g}$ ) como depósitos de cinabar, processos de reemissão oriundos da evapotranspiração e evaporação das superfícies foliares e dos solos e queima de biomassa (PIRRONE et al., 2001; GUSTIN; LINDBERG; WEISBERG, 2008). Atualmente, estima-se que as fontes naturais (sem contar com a queima de biomassa) sejam responsáveis por uma emissão de aproximadamente  $4532 \text{ t.ano}^{-1}$  de Hg (MASON, 2008).

O Hg de origem natural é obtido quase que exclusivamente do minério cinábrio (HgS), onde se encontram cerca de 86,2% deste metal. As rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e lugares com atividades geotermiais são a principal fonte natural deste minério (AZEVEDO, 2003). Segundo Nriagu e Becker, (2003) somente as erupções vulcânicas são responsáveis por uma emissão de aproximadamente  $94,6 \text{ t/ano}$ , sendo as maiores emissões observadas na América do Sul e Central ( $29 \text{ t.ano}^{-1}$ ), no sudeste asiático ( $27,2 \text{ t.ano}^{-1}$ ) e na América do Norte ( $24 \text{ t.ano}^{-1}$ ). Pesquisas realizadas no Japão e nos Estados Unidos reportam que as taxas de emissão de Hg oriundas de fontes geotermiais variam entre  $1,3$  a  $2,1 \text{ t.ano}^{-1}$  (NAKAGAWA, 1999; ENGLE et al., 2006). Estes dois processos geológicos contribuem com 5% de todo o Hg emitido para a atmosfera a partir de fontes naturais (MASON, 2008).

A tabela 1 apresenta a taxa líquida de Hg emitida para a atmosfera dos oceanos e em diferentes ecossistemas terrestres. Os oceanos apresentam uma taxa de emissão de Hg para a atmosfera ( $2680 \text{ t.ano}^{-1}$ ) maior em relação ao continente ( $1643 \text{ t.ano}^{-2}$ ). Entretanto, os oceanos formam 70% da superfície do planeta contra 30% dos ecossistemas terrestres, logo, com base na área ocupada, o continente contribui de forma mais significativa ( $63 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ ) em relação aos oceanos ( $36 \text{ nmol.m}^{-2}.\text{ano}^{-1}$ ) com as emissões de Hg para a atmosfera (MASON,

2008). Além disso, é importante considerar que os impactos causados pelas fontes antrópicas contribuem de maneira mais significativa com a deposição no continente, visto que a massa de Hg nos solos ( $>50 \text{ ng.g}^{-1}$ ) é muito maior do que nos oceanos (5-100 pM) (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998, MASON, 2008).

**Tabela 1. Inventário das emissões de Hg para atmosfera oriunda dos processos naturais**

<b>Região</b>	<b>Área estimada (<math>\times 10^{14} \text{ m}^2</math>)</b>	<b>Evasão Líquida (média) (<math>\text{t.ano}^{-1}</math>)</b>
<b>Oceanos</b>	<b>3,45</b>	<b>2682</b>
Oceano Atlântico	1,02	840
Oceano Pacífico e Índico	2,25	1700
Oceano Antártico	0,12	12
Mediterrâneo	0,025	70
Águas costeiras	0,035	60
<b>Ecossistemas Terrestres</b>	<b>1,50</b>	<b>1643</b>
<b>Polar/Boreal (<math>&gt;70^\circ</math>)</b>	<b>0,285</b>	<b>132</b>
Floresta Boreal	0,12	40
Tundra	0,08	48
Lagos Boreais	0,005	4,5
Regiões Polares cobertas de gelo	0,08	40
<b>Zonas Temperadas (<math>30^\circ</math>-<math>70^\circ</math>)</b>	<b>0,58</b>	<b>674</b>
Floresta Temperada	0,12	102
Pradaria	0,08	89
Chaparral	0,08	88
Agricultura	0,09	68
Deserto/zonas metalíferas	0,18	269
Lagos	0,03	58
<b>Tropical/Subtropical (<math>0^\circ</math>-<math>30^\circ</math>)</b>	<b>0,643</b>	<b>747</b>
Floresta Tropical	0,25	200
Pradaria	0,009	12,6
Agricultura	0,063	52
Desertos/zonas metalíferas	0,16	239
Savana	0,15	210
Lagos	0,011	33
<b>Vulcanismo/geotermal</b>	<b>NA</b>	<b>90</b>
<b>Total</b>	<b>5,0</b>	<b>4525</b>

Fonte: MASON, 2008.

Grande parte do Hg nos solos fica imobilizado por conta das reações entre este elemento e os seus suportes geoquímicos, reduzindo assim os processos de reemissão para a atmosfera (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998; ULLRICH; TANTON; ABDRAHITOVA, 2001; RAVICHANDRAN, 2004). Na tabela 1 fica evidente que as áreas com cobertura vegetal contribuem de forma importante com as emissões de Hg para a

atmosfera, sendo responsáveis por mais de 50% das emissões. Somente as áreas de florestas são responsáveis por 22%. Os desertos e os depósitos metalíferos também são importantes fontes de emissão deste metal, sendo responsáveis por 30 % das emissões.

O aumento da temperatura e a incidência de radiação solar são os principais fatores que regulam as emissões de Hg do continente para a atmosfera (AMYOT et al., 1994; AMYOT et al., 1997). Sendo assim, as regiões tropicais são responsáveis pela maior parte das emissões de Hg para a atmosfera contribuindo com 53%, contra 39% das regiões temperadas e 8% das regiões polares (MASON, 2008).

Um importante aspecto que envolve os processos de deposição e emissão do Hg são os eventos de depleção de mercúrio que ocorrem durante o verão polar (EDM) (abordados com mais detalhes na seção 3.2). Quando ocorrem, favorecem os processos de reemissão deste elemento para a atmosfera, onde se estima um valor de  $200 \text{ t.ano}^{-1}$  (ARIYA et al., 2004).

As fontes antropogênicas do Hg podem ser divididas em duas categorias: fontes antropogênicas primárias e fontes antropogênicas secundárias. As fontes antropogênicas primárias são aquelas que mobilizam o Hg de origem geológica e lançam no ambiente de maneira indireta. Os principais setores da economia que se encaixam neste grupo são: a mineração e a queima de combustíveis fósseis, sendo as principais atividades que emitem o mercúrio para a atmosfera: a produção de metais ferrosos e não ferrosos (Cu, Pb e Zn), processos de combustão do carvão e de óleo combustível e a produção de cimento. As fontes antropogênicas secundárias são aquelas que utilizam o Hg ao longo dos processos industriais, que incluem: indústrias de cloro-soda, baterias, lâmpadas fluorescentes, procedimentos dentários, artesanais e os processos de mineração do ouro em pequena escala (UNEP, 2008; PIRONE et al., 2008; PACYNA et al., 2010).

A queima de carvão mineral associado ao setor energético é a principal fonte de mercúrio antropogênico para a atmosfera (PACYNA et al., 2006). O setor energético dividido em grande escala (usinas termoeletricas, e atividades industriais) e em pequena escala (aquecedores domésticos) são responsáveis por 45% das emissões antropogênicas globais (Tabela 1) (UNEP 2008; PACYNA et al., 2010).

No setor de mineração que incluem: os processos de produção do ouro em larga escala e os processos de produção dos metais ferrosos e não ferrosos, são responsáveis por 17% das emissões globais (Tabela 2). As atividades artesanais e a mineração em pequena

escala são consideradas a segunda maior fonte antrópica deste elemento. Estima-se que uma quantidade entre 640 e 1350 t.ano<sup>-1</sup> de Hg são lançadas no meio ambiente decorrente dessas duas fontes antrópicas, sendo, uma quantidade de 340 t.ano<sup>-1</sup> emitida diretamente para a atmosfera, e o restante lançado nos sistemas aquáticos (PIRRONE et al, 2008; UNEP, 2008; PACYNA et al., 2010). No Brasil, a atividade do garimpo do ouro atingiu seu máximo entre os anos de 1985 a 1991, quando foram emitidos aproximadamente para o ambiente 180 t.ano<sup>-1</sup> (LACERDA, 1997).

**Tabela 2. Emissões antropogênicas globais para a atmosfera em 2005 em diferentes setores.**

Setor	2005 (t)	2005 (%)
Queima de combustíveis fósseis	878	45,6
Produção de metais (sem a extração do ouro)	200	10,4
Produção do ouro em larga escala	111	5,8
Artesanal/produção do ouro em pequena escala	350	18,2
Produção de cimento	189	9,8
Indústria de cloro-soda	47	2,4
Incineração de lixo e outros resíduos	125	6,5
Amalgama dentária	25	1,3
<b>Total</b>	<b>1930</b>	<b>100</b>

Fonte: UNEP, 2008.

Um dos principais consumidores de Hg foi e ainda é a indústria de cloro-soda, onde o Hg é utilizado na produção de cloro (Cl) e hidróxido de sódio (NaOH). Segundo Hylander; Meili (2003) em 1996, aproximadamente 1344 t de Hg, 40% de todo o Hg produzido, foi consumido pelas indústrias de cloro-soda. Na década de 80 o Brasil importava cerca de 160 t. ano<sup>-1</sup> deste metal, sendo, 52% deste valor utilizados nas indústrias de cloro-soda. Contudo, segundo UNEP (2008) o uso das células de Hg neste ramo da indústria decresceu significativamente nos últimos 15 anos, atingindo pouco mais de 2% das emissões antropogênicas globais em 2005 (Tabela 2). Atualmente, nos Estado Unidos (EUA) somente 13% da produção de Cl e NaOH utilizam células de Hg, no Japão todo o processo é realizado na ausência deste metal, porém, na Europa 60% das indústrias ainda utilizam células de Hg na produção (HYLANDER; MEILI, 2003; PIRONE et al., 2008). No Brasil os fatores de emissão reduziram de 125 gHg.t<sup>-1</sup>Cl para menos de 10gHg.t<sup>-1</sup>Cl a partir de 1990 (LACERDA, 1997).

A queima de biomassa, como por exemplo: desmatamento e os incêndios florestais (causados por questões antrópicas) são responsáveis por uma grande taxa de emissão de Hg para a atmosfera. Em parte, o Hg emitido para o ambiente, oriundo da queima de biomassa, tem uma origem antropogênica e estima-se que esta atividade contribua com  $675 \text{ t.ano}^{-1}$  representando 8% de todas as fontes (naturais e antropogênicas) emissoras de Hg (FRIEDLLI et al., 2009).

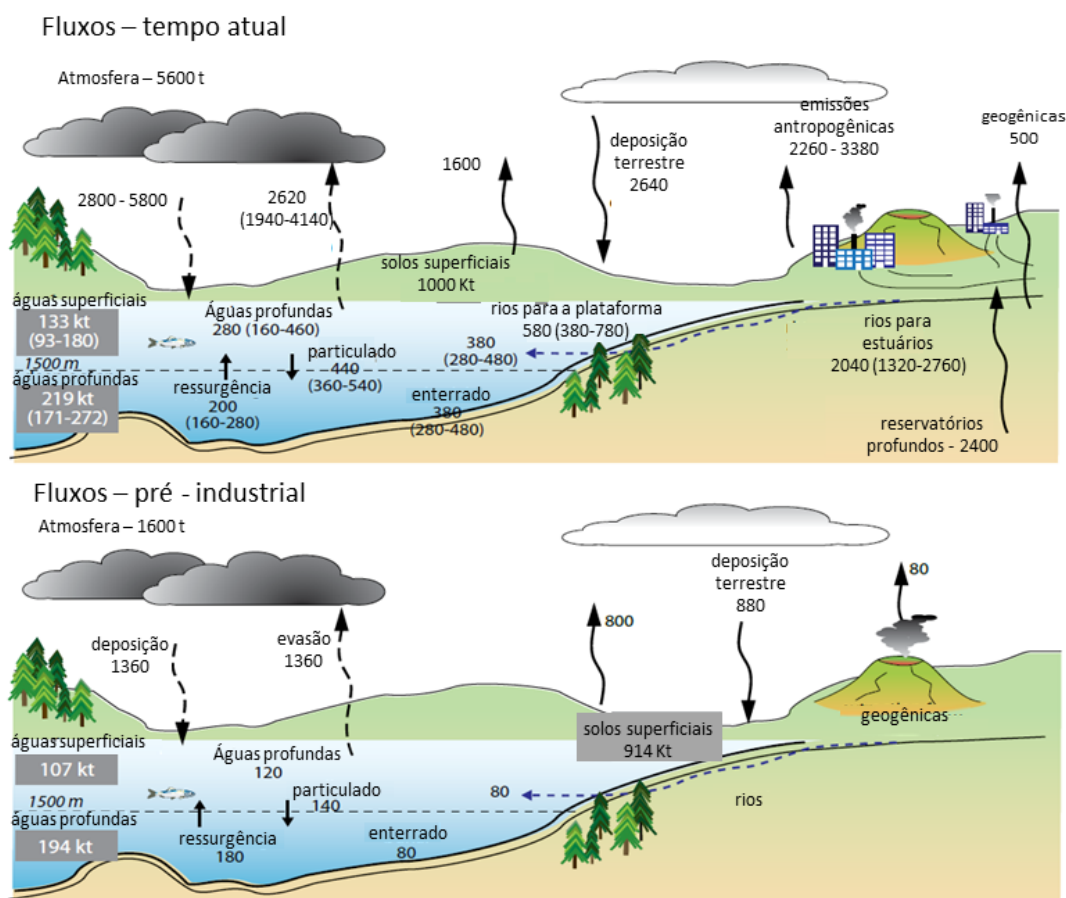
A tabela 3 apresenta a evolução das emissões de Hg para a atmosfera entre os anos de 1990 a 2005 nos seis continentes. As emissões apresentaram um acentuado aumento entre os anos de 1990 a 1995. Na Ásia esse aumento 35%, onde, metade deste valor está associada ao desenvolvimento econômico, principalmente demanda energética e ao aumento populacional da China. Entre os anos de 1995 e 2000 ocorreu uma ligeira diminuição nas emissões, observadas principalmente no continente europeu em virtude da adoção de tecnologias mais limpas a partir do final dos anos 80. Uma nova estimativa realizada no ano de 2005 apresentou um novo decréscimo nas emissões de Hg. Contudo, as emissões na Ásia foram superiores em aproximadamente oito vezes as emissões na Europa, na América do Norte e na América do Sul. (UNEP, 2008; PACYNA et al., 2010).

**Tabela 3. Valores aproximados das emissões globais de Hg para a atmosfera em  $\text{t.ano}^{-1}$ .**

Continentes	1990 (t)	1990 (%)	1995 (t)	1995 (%)	2000 (t)	2000 (%)	2005 (t)	2005 (%)
África	190	10	380	17	400	18	95	5
América do Norte	270	14	210	9,4	150	6,8	153	7,9
América do Sul	70	3,6	80	3,6	92	4,2	133	6,9
Ásia	720	38	1110	49,6	1200	54,3	1281	66,5
Europa	620	32,4	338	15	239	10,8	150	7,8
Oceania	40	2	120	5,4	127	5,8	39	2

Fonte: Adaptado de PACYNA et al., 2006 e UNEP, 2008.

A figura 1 apresenta o modelo conceitual das emissões de Hg durante o período pré-industrial e nos dias atuais (UNEP, 2008). Chama atenção o aumento das emissões oriundas dos processos naturais. Isto demonstra a importância dos impactos antropogênicos no ciclo natural do Hg. Além disso, aponta para a importância dos processos de reemissão no balanço das emissões naturais deste elemento.



**Figura 1.** Modelo conceitual das emissões de Hg durante o período pré-industrial e nos dias de hoje.  
Fonte: UNEP, 2008.

### 3.2 TRANSPORTE E CICLO ATMOSFÉRICO DO Hg

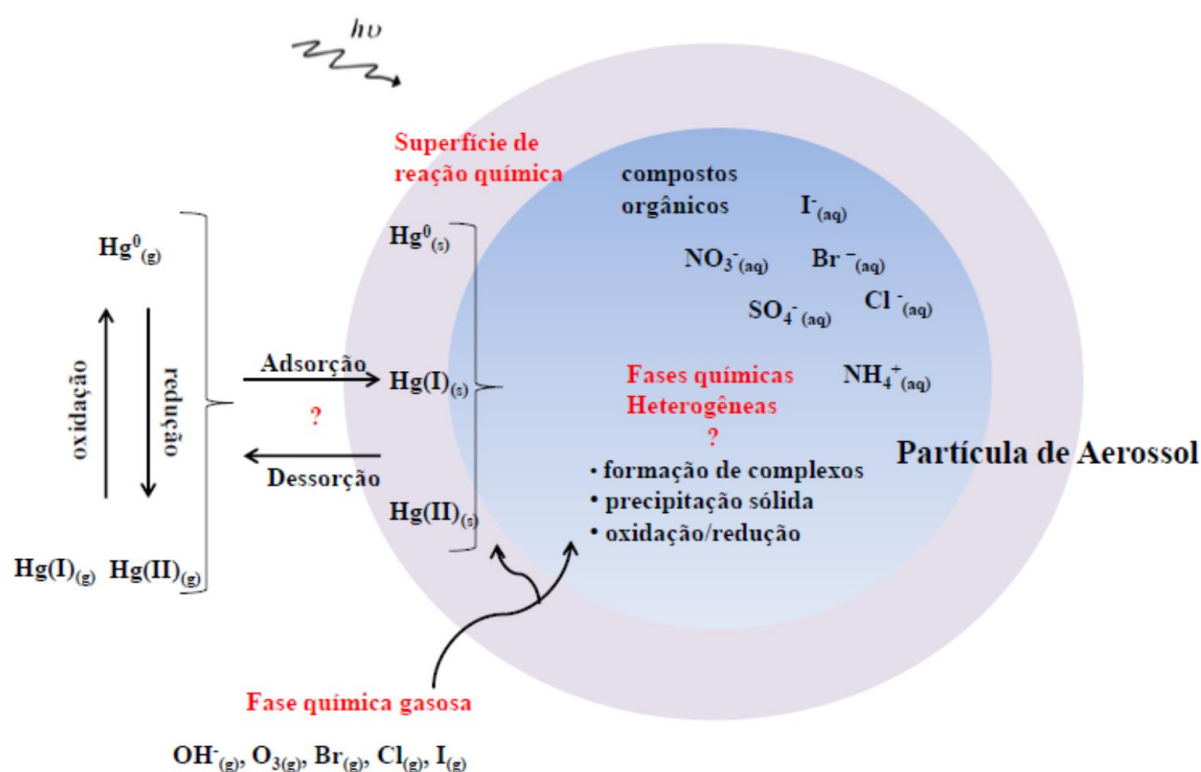
A atmosfera é a principal via de transporte e dispersão do Hg. A maior parte do mercúrio neste compartimento é encontrada na sua forma gasosa ( $\text{Hg}^0 > 90\%$ ). O tempo de vida do  $\text{Hg}^0$  na atmosfera varia  $\approx$  de 1 – 2 anos, logo este elemento pode ser transportado para áreas remotas longe da sua fonte pontual de emissão. Sua outra forma encontrada  $\text{Hg}^{2+}$  possui um tempo de vida curto, de semanas ou até mesmo dias, o que determina um caráter regional para essas espécies. Contudo, o Hg depositado pode ser rapidamente reduzido para a sua forma elementar e reemitido para a atmosfera, este processo recebe o nome de *efeito grasshopper* (LIN; PEHKONEN, 1999; UNEP, 2008). As espécies mercuriais reativas ( $\text{Hg(II)}$ ) tendem a estar presentes adsorvidas às partículas ou dissolvidas em gotículas de água, porém podem ser encontradas sob a forma gasosa, constituindo apenas 3% de todo o Hg atmosférico gasoso (LINDBERG; STRATTON, 1998).

A figura 2 representa o modelo conceitual das reações do Hg na atmosfera, nas fases gasosa, líquida e sólida. A presença da espécie mercurial  $\text{Hg}^{1+}$  é raramente encontrada devido a sua instabilidade em condições ambientais (SCHROEDER; MUNTHER, 1998; LIN; PEHKONEN, 1999). Entretanto, o modelo proposto por Subir; Arya e Dastoor (2012) faz referência a esta espécie devido às incertezas sobre a especiação do Hg na atmosfera.

As espécies mercuriais podem ser adsorvidas à superfície das partículas através de dois processos: sorção física e sorção química. O primeiro tipo ocorre predominantemente com espécies mercuriais gasosas, sendo o equilíbrio governado por isotermas de adsorção. O segundo tipo ocorre principalmente em meio aquoso, onde fracas interações intermoleculares, do tipo Van-der-Waals, ocorrem formando novos ligantes químicos (SCHROEDER; MUNTHER, 1998; LIN; PEHKONEN, 1999; SUBIR; ARYA; DASTOOR, 2012).

O processo de adsorção do mercúrio ao material particulado atmosférico depende fortemente da natureza das partículas e de suas propriedades, tais como: diâmetro da partícula, densidade da carga superficial e a composição química. Lin e Pehkonen (1997) apresentaram que óxidos de ferro podem catalisar reações de oxidação do  $\text{Hg}^0$  e redução do  $\text{Hg(II)}$  na presença de radiação, porém dados sobre a cinética das reações fotocatalíticas são escassos na literatura. Pehkonen e Lin (1998) investigaram a atuação de ácidos orgânicos como: formiato, acetato e oxalato, como agentes redutores do  $\text{Hg(II)}$ . Eles demonstram que as interações entre  $\text{Hg(II)}$  com o formiato e o acetato são insignificantes, e somente o oxalato aumentou drasticamente a taxa de redução do  $\text{Hg(II)}$ .

As transformações químicas e físicas ocorrem predominantemente na fase aquosa, onde o Hg pode ser oxidado e reduzido por diferentes substâncias presentes no meio. As reações que envolvem as fases gasosa e líquida são governadas pela lei de Henry (Tabela 4) e as reações entre as fases líquida e sólida são conduzidas pelos produtos de solubilidade dos compostos sólidos de Hg. Os principais radicais envolvidos nas reações de oxidação e redução das espécies mercuriais na atmosfera são:  $\text{O}_3$ , os radicais  $\text{OH}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e os íons halogenados  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{Br}^-$  (LIN; PEHKONEN, 1999; SUBIR; ARYA; DASTOOR, 2012). Este último possui grande importância na oxidação do  $\text{Hg}_{(\text{g})}^0$  e está diretamente associado aos eventos de depleção do Hg no Ártico (EDMA) (ARYA et al., 2004).



**Figura 2.** Modelo conceitual das interações físicas e químicas do Hg no aerossol atmosférico.  
Fonte: Adaptado de SUBIR; ARYA; DASTOOR, 2012, pág. 2.

**Tabela 4.** Constantes de Henry das principais reações de equilíbrio gás-líquido do Hg.

Reações de equilíbrio	H (M.atm <sup>-1</sup> )
$\text{Hg}^0_{(g)} \rightleftharpoons \text{Hg}^0_{(aq)}$	0,11
$\text{Hg(OH)}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{Hg(OH)}_{2(aq)}$	$1,2 \cdot 10^4$
$\text{HgCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HgCl}_{2(aq)}$	$1,4 \cdot 10^6$
$\text{HgO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{HgO}_{(aq)}$	$2,75 \cdot 10^6$
$\text{HgBr}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{HgBr}_{2(aq)}$	$2,75 \cdot 10^6$

Fonte: LIN; PEHKONEN, 1999.



**Tabela 5. Equilíbrio sólido-líquido entre os principais compostos sólidos de Hg. Fonte:**

<b>Reações de equilíbrio</b>	<b>Log(K)</b>
$\text{HgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + 2\text{OH}^-$	-25,44
$\text{HgS}_{(s)} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$	-31,7
$\text{HgCl}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	-14,57
$\text{Hg}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-24,96
$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+ + 2\text{Cl}^-$	-17,91
$\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-6,13

Fonte: LIN; PEHKONEN, 1999.

Os EDMA ocorrem quando as concentrações de  $\text{Hg}^0_{(g)}$  atingem valores menores do que  $1 \text{ ng.m}^3$ . Este evento possui um caráter sazonal, sendo observado durante a primavera polar, em virtude do aumento das reações fotoquímicas ocasionadas pela intensificação da irradiação solar (ARYA et al., 2008). Este processo eleva as concentrações do radical  $\text{Br}^-$  e de  $\text{BrO}$ , formado a partir das reações do Br atômico reativo com o  $\text{O}_3$ , com isso, o  $\text{Hg}^0_{(g)}$  é oxidado a  $\text{Hg(II)}$  e removido da atmosfera (ARYA; KHALIZOV; GIDAS, 2002; ARYA et al., 2004; HYNES et al., 2008; DASTOOR; DAVIGNON; 2008).

Os eventos de depleção do Hg (EDM) favorecem a deposição de espécies reativas e biodisponíveis do Hg na superfície do gelo. Devido a isso, especialistas tem alertado sobre o risco eminente da dispersão do  $\text{Hg(II)}$  e a sua assimilação pela biota durante o verão, quando ocorre o degelo nos polos (BARGAGLI et al., 2005). Steffen et al. (2005) e Brooks et al. (2008) demonstraram que, no verão as concentrações de  $\text{Hg}^0_{(g)}$  na atmosfera são mais altas do que a média anual, em virtude da intensificação dos processos de fotorredução. Entretanto, foi observado que a média das concentrações do  $\text{Hg}^0_{(g)}$  atmosférico, durante este período, vem sofrendo um ligeiro decréscimo. Isto sugere que uma menor quantidade do mercúrio depositado sobre a superfície do gelo, durante a primavera, vem retornando para a atmosfera durante os meses mais quentes e, uma explicação para este fato estaria na maior retenção deste elemento pela biota e pelos sistemas aquáticos (STEFFEN et al., 2005). Contudo, os impactos gerados pelos EDM são ainda incertos e precisam ser apurados com maiores detalhes (STEFFEN et al., 2005; ARYA et al., 2008).

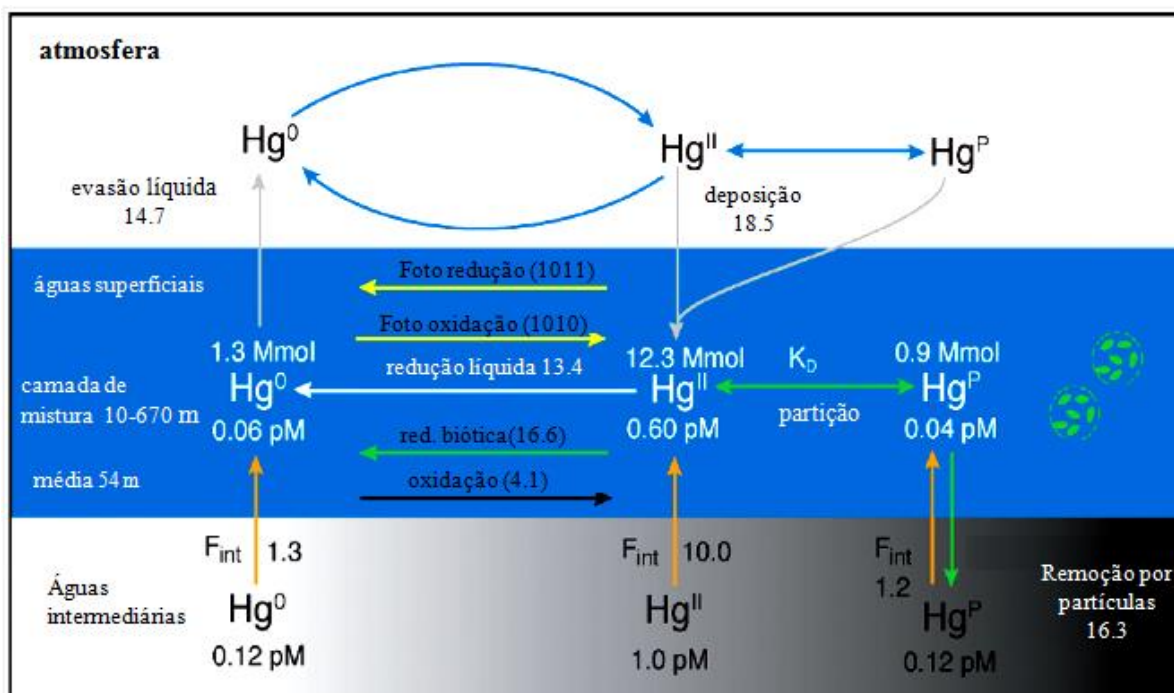
### 3.3 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO Hg EM AMBIENTES MARINHOS

#### 3.3.1 Fontes de Hg para os oceanos

A maior fonte de entrada do Hg para os oceanos ocorre por meio da deposição atmosférica. Uma vez nos oceanos o Hg pode ser transportado lateralmente e verticalmente pelos movimentos das massas d'água e por meio da sedimentação das partículas. Além disso, o Hg pode ser reduzido novamente e ser liberado para a atmosfera (MASON; ROLFHUS; FITZGERALD, 1998; MASON; LAWSON; SHEU, 2001). A figura 3 apresenta o modelo conceitual do fluxo global de Hg para os oceanos e os principais processos de troca entre a interface atmosfera – oceano realizado por Soerensen et al (2010).

A atmosfera é responsável pela maior taxa de deposição na superfície dos oceanos,  $18,5 \text{ Mmol. ano}^{-1}$ . Porém, o transporte para a camada de mistura decorrente da bomba de Ekman gerada pelo vento e o fornecimento a partir de águas intermediárias são responsáveis por  $12,5 \text{ Mmol. ano}^{-1}$ , aproximadamente 40% de todo o aporte global de Hg, para a superfície dos oceanos. A entrada de Hg na superfície dos oceanos é balanceada com a evasão líquida para a atmosfera de  $14,7 \text{ Mmol. ano}^{-1}$  e uma remoção líquida de  $16,3 \text{ Mmol. ano}^{-1}$  do Hg pelo material particulado. Entretanto, apenas  $3,8 \text{ Mmol. ano}^{-1}$  são transportados para o oceano profundo, sendo a maior parte do Hg particulado remineralizado em águas oceânicas intermediárias (SOERENSEN et al., 2010).

Os rios são considerados uma importante fonte de Hg para os ambientes marinhos costeiros. No entanto, o aporte fluvial assume um papel secundário quando comparado à deposição atmosférica de Hg nos oceanos abertos (MASON et al., 2012). Estudos de Sunderland e Mason (2007) demonstraram que a descarga fluvial de Hg para os ambientes estuarinos é bastante elevada ( $> 14 \text{ Mmol. ano}^{-1}$ ). Porém, somente uma pequena parte do Hg lançado atinge o oceano aberto ( $1,9 \text{ Mmol. ano}^{-1}$ ). Nos ambientes estuarinos e de plataforma continental as concentrações de Hg dissolvido ( $1 - 5 \text{ pM}$ ) (COSSA et al., 1997; COSSA et al., 2004) atingem valores mais altos em relação ao oceano aberto ( $0,21 - 2,9 \text{ pM}$ ) (MASON; SULLIVAN, 1999; LAURIER et al., 2004; COSSA et al., 2011). No material particulado as concentrações deste elemento são ainda maiores ( $2 - 600 \text{ pM}$ ). Essa diferença demonstra que grande parte do Hg oriundo de fontes fluviais fica retido nos sistemas estuarinos e costeiros

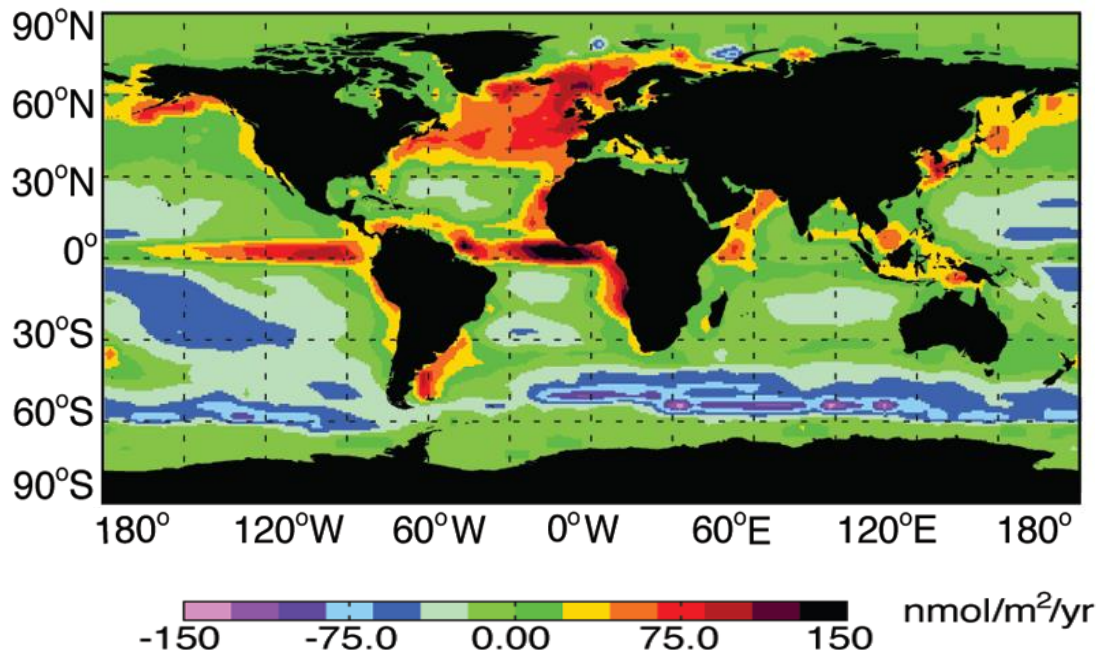


**Figura 3.** Fluxo de Hg (Mmol.ano<sup>-1</sup>) e os principais processos de troca entre a interface atmosfera – oceano. A sigla F<sub>int</sub> significa o fluxo de Hg oriundo das águas intermediárias.

Fonte: SOERENSEN et al., 2010.

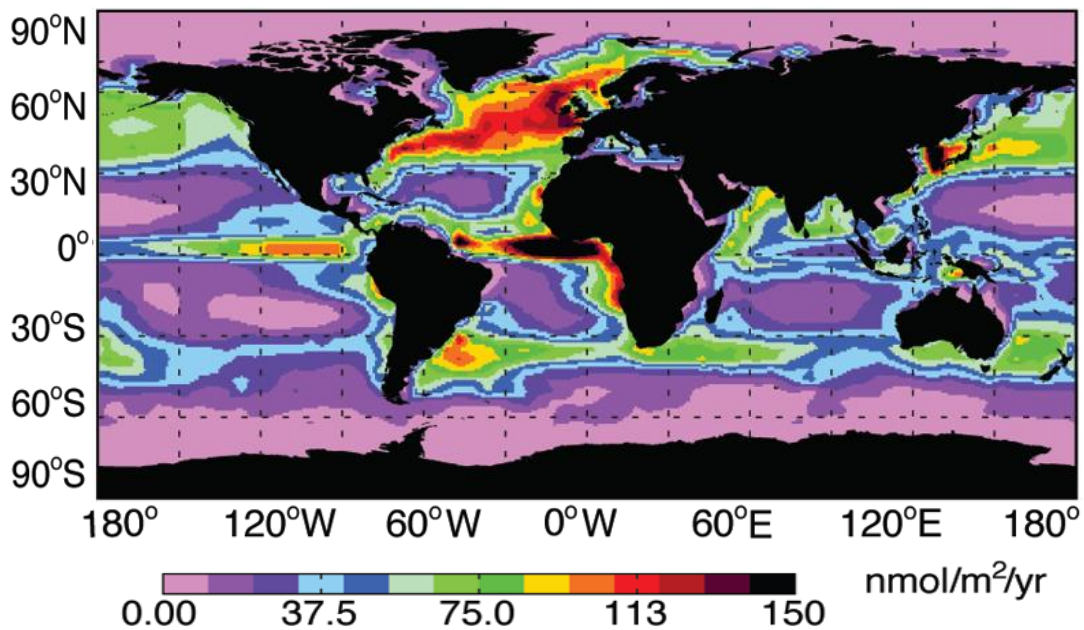
Outras fontes de Hg para os oceanos são consideradas, como por exemplo: descarga subterrânea, fontes hidrotermais e a ressuspensão dos sedimentos de fundo. Entretanto, em escala global a contribuição das fontes citadas é muito pequena quando comparada ao aporte atmosférico (MASON et al., 2012).

A figura 4 é resultado de uma modelagem realizada por Soerense et al. (2010). Este modelo apresenta a entrada de Hg inorgânico na superfície de mistura dos oceanos, em decorrência da bomba de Ekman gerada pelo vento. Nas regiões equatoriais nota-se um maior aporte de Hg inorgânico para a superfície dos oceanos. Esse aumento nos fluxos é atribuído principalmente à presença do fenômeno da ressurgência nessa região do globo, onde parte do Hg inorgânico é significativamente removido da superfície dos oceanos, devido ao aumento do material particulado atribuído a produtividade primária (Figura 5). Isto provavelmente explica as concentrações de Hg particulado serem maiores em relação ao Hg<sup>0</sup> no Atlântico equatorial (Figura 6 e 7).



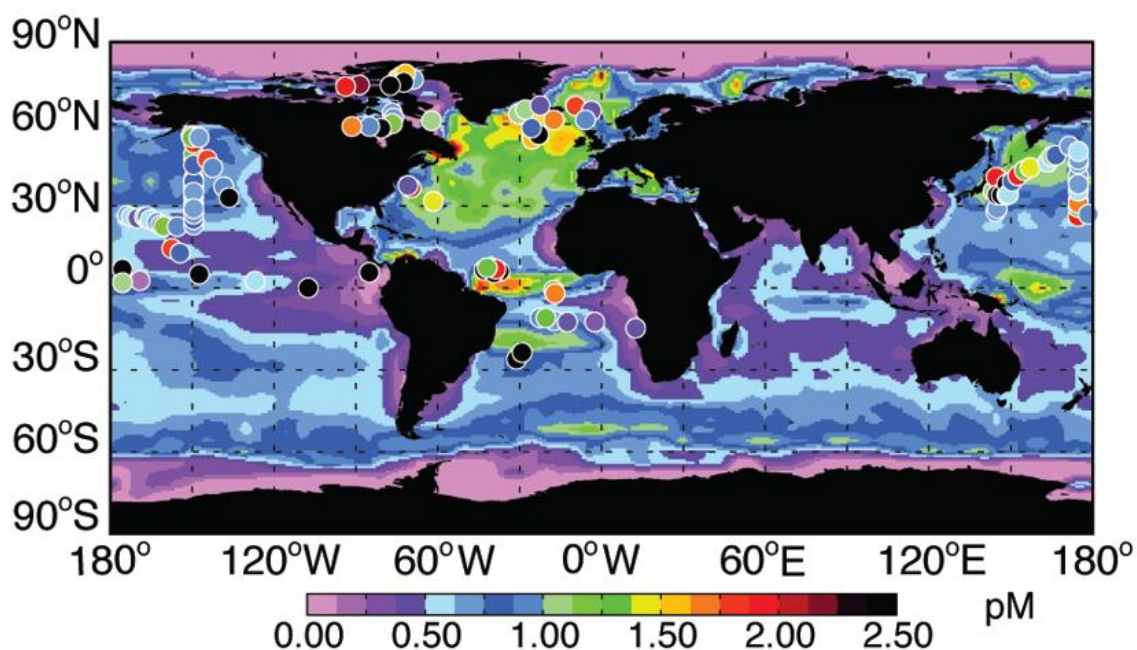
**Figura 4.** Entrada de Hg inorgânico como resultado da bomba de Ekman. A escala de cores representa o fluxo de Hg particulado.

Fonte: SOERENSEN et al., 2010.



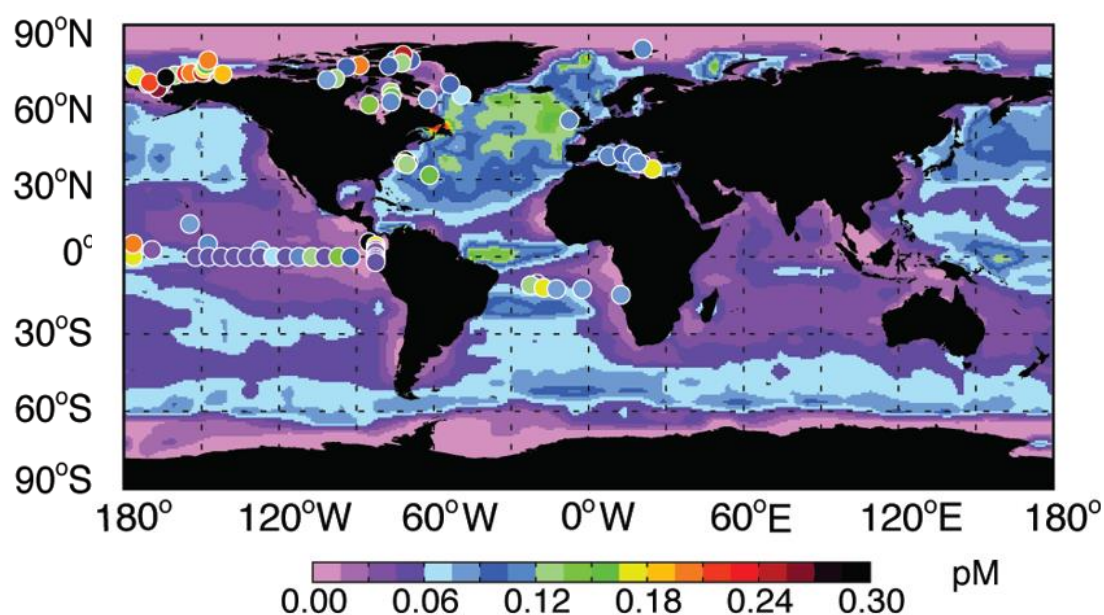
**Figura 5.** Fluxo global do Hg particulado. A escala de cores representa o fluxo de Hg particulado.

Fonte: SOERENSEN et al., 2010.



**Figura 6.** Concentração global de Hg particulado nos oceanos. Os círculos ilustram as concentrações de Hg particulado.

Fonte: SOERENSEN et al., 2010.



**Figura 7.** Concentração global de Hg<sup>0</sup> nos oceanos. Os círculos ilustram as concentrações medidas de Hg<sup>0</sup>.

Fonte: SOERENSEN et al., 2010.

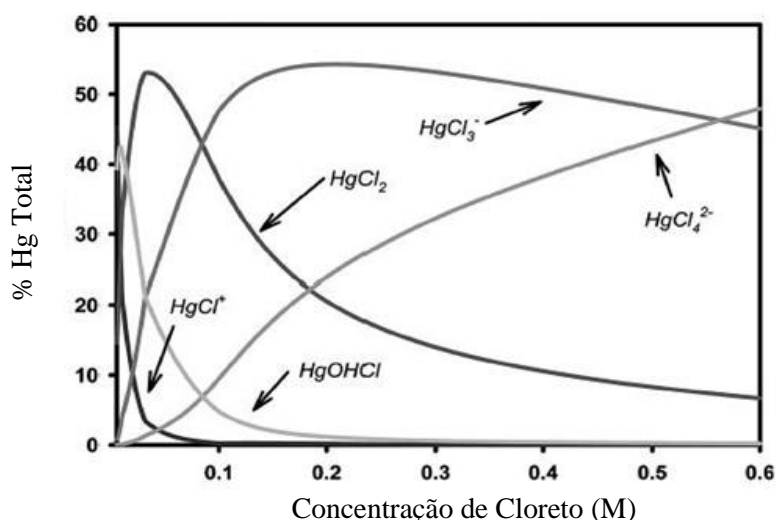
### 3.3.2 A química do Hg em ambientes marinhos

A química do Hg em ambientes aquáticos é afetada pela presença de ligantes inorgânicos e orgânicos e pelas condições físico-químicas do meio (pH, Eh e salinidade). Em



ambientes óxicos e salinos, a elevada concentração dos íons cloreto e a forte afinidade química entre Hg e este radical controlam a geoquímica deste metal em águas marinhas superficiais (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998; ULLRICH; TREVOR; ABDRAHITOVA, 2001). A figura 8 representa o comportamento do Hg em condições encontradas nos estuários e nos oceanos em relação à formação de complexos com o  $\text{Cl}^-$  na ausência da matéria orgânica.

A matéria orgânica (MO) interage fortemente com o Hg, o que afeta na especiação, mobilidade, solubilidade e biodisponibilidade deste elemento no ambiente. A forte ligação entre a MO e este metal é atribuída à presença de ligantes de enxofre reduzidos (sulfetos e grupamentos tiol) dentro da estrutura das moléculas orgânicas (RAVICHANDRAN, 2004; SUNDERLAND et al., 2006). Estes grupamentos funcionais de S constituem uma pequena fração da MO, variando de 0,5 – 2,0% do peso da molécula. Por este motivo, uma correlação positiva entre o Hg e a (MO) pode não existir. Entretanto, isto não implica que o Hg não esteja ligado ou sendo transportado por ligantes orgânicos, em geral, esta correlação é esperada quando o Hg é essencialmente derivado dos solos. Nos ambientes aquáticos, onde a atmosfera é a principal fonte deste metal, a correlação entre ambos pode ou não estar presente. Isto pode ser atribuído a diferenças na reatividade e na estrutura química da MO ou a presença de outros competidores iônicos (RAVICHANDRAN, 2004).



**Figura 8.** Diagrama representando os complexos formados entre o Hg e o  $\text{Cl}^-$  em ambientes estuarinos e oceânicos na ausência da MO.

Fonte: FITZGERALD; LAMBORG; HAMMERSCHMIDT, 2007.

Nas águas superficiais e profundas uma importante fração do Hg está associada ao material orgânico particulado (MASON; SULLIVAN, 1999; COSSA et al., 2011) sendo este o principal carreador deste elemento para os sedimentos (FITZGERALD; LAMBORG;

HAMMERSCHMIDT, 2007). Nos sedimentos, a partição geoquímica entre a fase sólida e dissolvida do Hg é principalmente controlada pela MO (HAMMERSCHMIDT; FITZGERALD, 2006; OGRINC et al., 2007). Entretanto, o Hg pode formar uma série de compostos estáveis e de baixa solubilidade com ligantes sulfetos ( $\text{HgS}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HgS}_2\text{H}^-$ ,  $\text{HgS}_2^{2-}$ , etc) (GAGNON et al, 1997; MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998). Os complexos Hg-S são principalmente formados em condições sedimentares anóxicas, devido a uma maior taxa de sulfato redução. Contudo, a formação de complexos Hg-S é observada mesmo em concentrações baixas de sulfeto (GAGNON et al., 1997; MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998; HAMMERSCHMIDT; FITZGERALD, 2004). Além disso, a co-precipitação do Hg durante a diagênese da pirita, indica que este mineral pode ser um importante sumidouro para este elemento traço (GAGNON et al., 1997).

Espécies organomercuriais são compostos formados por meio de uma ligação covalente entre o íon mercúrio e pelo menos um radical orgânico (alquila ou fenila) (AZEVEDO, 2003). São espécies quimicamente estáveis, portanto, não reativas (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998) e sua formação ocorre predominantemente nos sedimentos, sendo este processo observado com menos frequência na coluna d'água (ULLRICH; TREVOR; ABDRAHITOVA, 2001). As principais espécies organomercuriais presentes são: metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), espécie solúvel em água, geralmente ligado aos íons cloreto em águas oxícas e aos íons sulfeto, quando as condições são anóxicas, sendo quimicamente representados como:  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  e  $\text{CH}_3\text{HgS}$  (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998) e o dimetilmercúrio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ), espécie pouco solúvel e bastante volátil juntamente com o mercúrio metálico (AZEVEDO, 2003).

O processo de metilação pode ocorrer por meio de processos bióticos e abióticos. Os processos bióticos são mediados por microorganismos principalmente pela ação das bactérias sulfato redutoras (BSR). A reação de metilação ocorre por transferência do grupamento metila para o  $\text{Hg}^{2+}$  através da reação com a metilcobalamina, uma coenzima produzida por muitas bactérias que pode estar presente no meio em concentrações significativas processos. Os processos abióticos, ocorrem por reações com ácidos fúlvicos e húmicos doadores do grupo metila (AZEVEDO, 2003; BARKAY; MILLER; SUMMERS, 2003 ).

A taxa de produção do MeHg em sedimentos marinhos pode ser controlada por um a série de fatores, entre eles podemos destacar: a disponibilidade de espécies mercuriais reativas, o partição geoquímica entre a fase sólida e dissolvida governado principalmente pela

concentração de matéria orgânica e sulfetos dos sedimentos, a temperatura e a bioturbação (FITZGERALD; LAMBORG; HAMMERSCHMIDT, 2007).

A produção do MeHg ocorre principalmente na zona de transição óxica-anóxica de muitos ambientes marinhos. A concentração de MeHg na fase sólida geralmente são maiores abaixo da interface água-sedimento e diminuem conforme o aumento da profundidade. Entretanto, a atividade bioturbadora da macrofauna bentônica homogeneiza o perfil sedimentar de diferentes elementos traço associado à fase sólida. Com isso, o MeHg produzido pode ser verticalmente mobilizado para os sedimentos (MOREL; KRAEPIEL; AMYOT, 1998; FITZGERALD; LAMBORG; HAMMERSCHMIDT, 2007).

O ciclo redox dos metais ferro e manganês exercem um importante papel na mobilidade e no transporte de diversos metais, entre eles o mercúrio. Isto ocorre devido a grande área de superfície e a capacidade de ambos para adsorverem e precipitarem o Hg(II) (ULLRICH; TREVOR; ABDRAHITOVA, 2001). A formação e a dissolução dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são controladas pelo estado redox e pelas concentrações de oxigênio do meio (TRIBOVILLARD et al., 2006). Em condições anóxicas ambos são dissolvidos e liberam o Hg em sua forma reativa para o ambiente, o que pode favorecer os processos de conversão do Hg para MeHg, a sua espécie mais tóxica (MASON et al., 1993).



## 4 ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 CONTEXTO OCEANOGRÁFICO

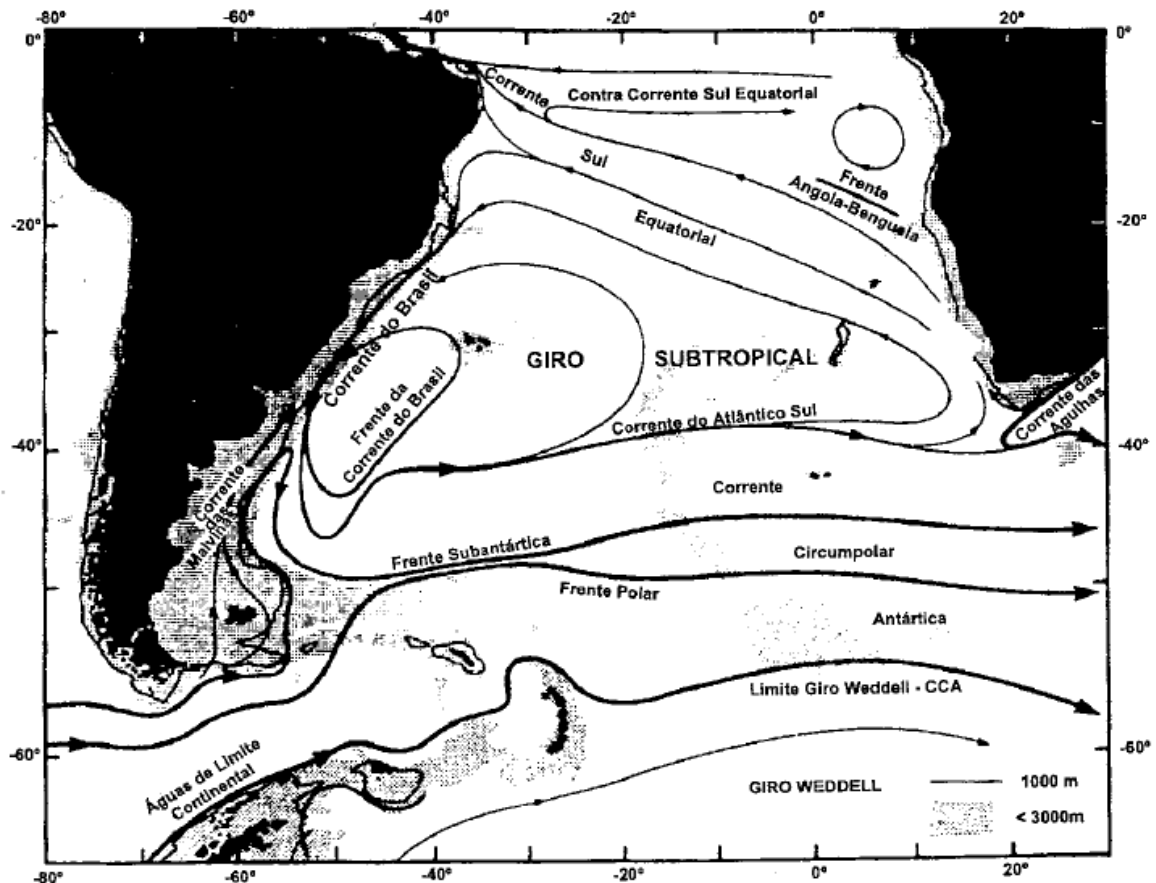
A plataforma continental de Cabo Frio localiza-se no estado do Rio de Janeiro, na região sudeste do Brasil (latitude 23°11'S e longitude 42°47'N). A mudança na orientação da linha de costa de NE-SO para L-O nesta região determina distintos padrões sedimentológicos, fisiográficos e oceanográficos (MAHIQUES et al., 2005). Essa característica faz com que a plataforma continental de Cabo Frio se diferencie em duas regiões: (1) ao norte, mais estreita, com predominância de sedimentos carbonáticos e (2) ao sul na forma de um arco, onde predomina a acumulação de sedimentos terrígenos (MAHIQUES et al, 2005).

A oceanografia em Cabo Frio é dominada pela Corrente do Brasil (CB) (SILVEIRA et al, 2000). A CB é a corrente de contorno oeste associada ao Giro Subtropical do Atlântico Sul e origina-se ao sul a cerca de 10°S, onde a corrente sul equatorial se bifurca. A CB flui para o sul, bordejando o continente sul-americano até a região da Convergência Subtropical (33-38°S), onde conflui com a Corrente das Malvinas e se separa da costa (STRAMMA, 1991; PETERSON; STRAMMA, 1991) (Figura 9). A CB é formada pelo empilhamento de três massas d'água de origem e composição físico-química bem diferenciada: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS) e Água Costeira (AC).

A AT é uma parte da massa de água quente e salina que ocupa a superfície do oceano Atlântico Sul Tropical, a qual é transportada para o sul pela CB. Em seu trajeto para o sul, mistura-se com águas de origem costeira mais fria e de baixa salinidade. O resultado é que a AT é caracterizada por temperaturas maiores que 20° C e salinidade acima de 36,0 ups ao largo do sudeste brasileiro (SILVEIRA et al, 2000).

A ACAS é uma água subtropical com temperaturas maiores que 6° C e menores que 20° C e salinidade entre 34,6 e 36,0 ups (SILVEIRA et al., 2000). Essa massa d'água está localizada entre 200-600m de profundidade, sendo formada pelo encontro entre a CB e a Corrente das Malvinas na Confluência Subtropical do Atlântico Sul. Nesta região essas águas afundam fazendo parte do Giro do Atlântico Sul (CARNONEL, 2003).

A AC é formada pela mistura de AT e ACAS, caracterizada por possuir temperaturas intermediárias e salinidade extremamente variável. Localizam-se na plataforma interna, entre a linha de costa e profundidades inferiores a 50 m (VALENTIN, 1976).



**Figura 9.** Representação esquemática da circulação oceânica do Atlântico Sul.  
 Fonte: PETERSON; STRAMMA, 1991 apud Silveira et al., 2000.

A região de Cabo Frio é marcada pela ocorrência de um forte gradiente de temperatura na superfície do mar, especialmente durante os meses que compreendem a primavera e o verão. Durante este período os ventos de direção Nordeste sopram paralelamente à costa e associado a espiral de Ekman promovem o transporte de águas superficiais (AC e AT) para longe da costa. O arraste das águas superficiais acarretam também no transporte das camadas inferiores (ACAS), que se desviam em função da força de Coriolis criando um movimento espiralado. Isto afasta a corrente superficial em detrimento da profunda (VALENTIN; 1993; CASTELAO; BARTH, 2006).

A subida da ACAS sobre a plataforma permite a formação de termoclina com variação de salinidade em secção vertical. As temperaturas são inferiores a 18° C, alcançando valores menores que 14° C. As concentrações de nitrato atingem altos valores e variam entre 4 a 10  $\mu\text{M}$  (CARBONEL, 2003). Devido ao aumento dos fluxos de nutrientes na zona eufótica, o fenômeno da ressurgência promove uma alta produção fitoplanctônica que favorece o desenvolvimento e o acúmulo da biomassa pesqueira pelágica.

Além da ressurgência costeira induzida pela direção do vento, a mudança da orientação na linha de costa e do gradiente topográfico de fundo favorecem a formação de meandros e vórtices na frente interna da CB, na altura da isóbata de 200 m (CAMPOS et al, 1996; SILVEIRA et al, 2000). Segundo modelo estabelecido por Campos et al, (2000) e Castela, Campos e Miller, (2004) a água no núcleo dos meandros e vórtices é continuamente renovada devido a ressurgência na porção anterior e a subsidência na porção posterior. O movimento de circulação no sentido horário faz o meandro fluir em direção ao sul, com isso, a água ressurgida sofre movimentos de advecção em direção à plataforma continental (Figura 5). Segundo Castela, Campos e Miller (2004) o mecanismo descrito acima permite a entrada da ACAS na plataforma continental independente da época do ano, o que implica em um contínuo aporte de nutrientes durante todas as estações.

Zonas frontais costeiras são definidas como a região na qual os gradientes das principais características termodinâmicas são muito grandes, em comparação com condições climatológicas médias ou com áreas adjacentes. A intersecção da zona frontal com qualquer superfície, como por exemplo: superfície livre do mar e o fundo marinho dá origem a uma frente. No geral as frentes são caracterizadas como zonas em que ocorre a intensificação do gradiente quase horizontal de uma ou mais propriedades físicas, como por exemplo: regiões de convergência entre correntes. Por serem consideradas zonas de interação entre diferentes massas d' água as frentes apresentam um intenso processo de mistura. Por esse motivo, as frentes são consideradas zonas para a ocorrência de concentração de organismos e também de substâncias poluentes (CASTRO, 1996).

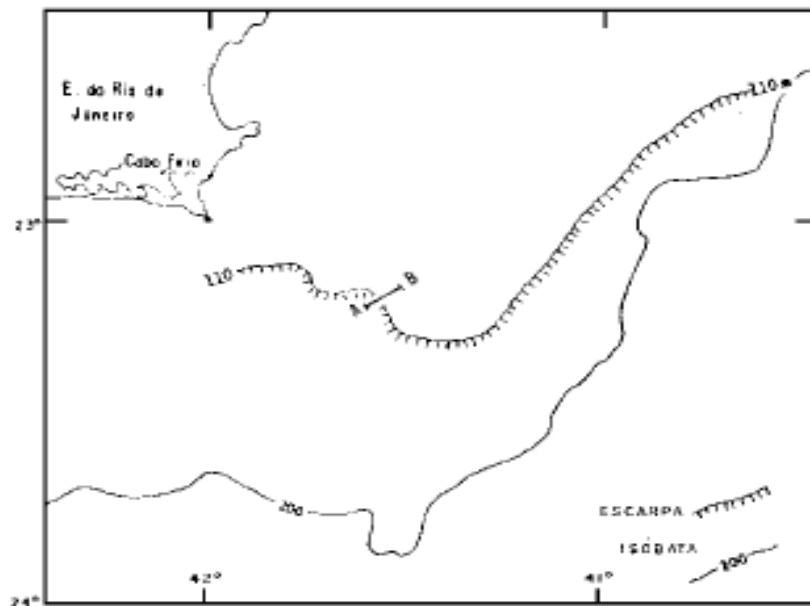
Castro (1996) identificou duas frentes na plataforma continental norte de São Paulo: a Frente Térmica Profunda (FTP) e a Frente Halina Superficial (FHS). A FTP é formada na região de separação entre a AC e a ACAS, estando associada a intrusões em direção à costa desta última massa d' água. Esta frente atua separando na camada de fundo, águas de origem costeira de águas de origem oceânica. No verão, a subdivisão da termoclina, ao se aproximar da costa, acarreta na formação da frente térmica superficial, tornando as águas praticamente homogêneas entre a costa e as frentes térmicas. A FHS é responsável por separar duas massas d' água de origens diferentes. Do lado interno da frente situam-se águas com forte influência da água da AC e, do lado externo, a AT, transportada pela CB (CASTRO, 1996).

Com base nas propriedades físicas das três massas d' água citadas anteriormente e nos dois tipos de frentes (FTP e FHS) Castro (1996).

#### 4.2 CONTEXTO SEDIMENTOLÓGICO

Estudos sobre a dinâmica sedimentar na região de Cabo Frio revelam a existência de corpos de lama ao longo de sua costa (SAAVEDRA et al., 1999; DIAS et al, 2000). Essa distribuição sedimentar foi considerada particular, uma vez que em profundidades rasas a ação de correntes litorâneas e de ondas de maré impede a deposição de partículas finas (SAAVEDRA et al., 1999). Segundo Muehe e Carvalho (1993) o corpo lamoso nesta região é formado por duas populações distintas. A primeira vem do norte, tendo como prováveis fontes os rios São João, Macaé e principalmente o Paraíba do Sul. A segunda estaria vindo de maiores profundidade, onde a existência de um grande depocentro originado, provavelmente, por fluxos sedimentares da Baía de Guanabara e do Paraíba do Sul.

A variação do nível do mar também pode ter sido um fator importante em relação ao conteúdo sedimentar da região. Segundo estudos de Andrade (2008) entre 13.000 e 9.000 anos cal AP a rápida ascensão do nível do mar acarretou na diminuição do aporte de material terrígeno, assim a matéria orgânica trazida do continente foi gradativamente sendo substituído por um material menos refratário. Um escapamento localizado ao largo de Cabo Frio foi evidenciado por Kowsmann e Costa (1979), sendo datado como tendo 13.000 anos  $^{14}\text{C}$ .

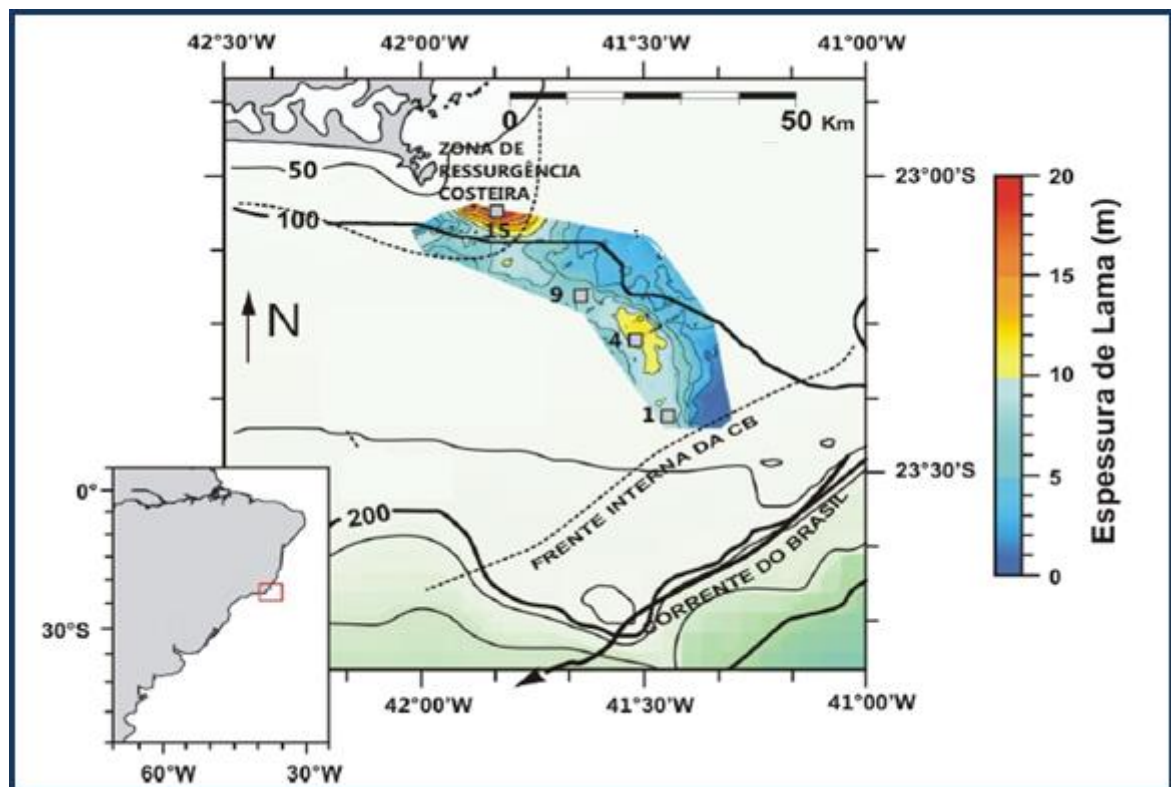


**Figura 10.** Paleolinha de costa de costa ao largo de Cabo Frio.  
Fonte KOWSMANN et al., 1979.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 AMOSTRAGEM

Anteriormente a amostragem de sedimentos foi realizado um levantamento batimétrico, (Ecobatímetro multifeixe – Simrad EM3000 Dual Head), de varredura sonar (Sonar Klein série 5000 com dupla frequência 100/500 kHz) onde foi possível delimitar uma feição lamosa de 680 km<sup>2</sup>. Após análise dos dados geofísicos quatro testemunhos curtos foram coletados entre os dias 24 de abril e 03 de maio de 2010, a bordo da embarcação AvPq.Oc. Diadorim, do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil, utilizando um amostrador do tipo *boxcorer* (30x30x30 cm) (Figura 11). A tabela 5 apresenta a identificação, a posição geográfica, a profundidade e o comprimento nas quatro estações de coleta.



**Figura 11.** Plataforma continental de Cabo frio e as forçantes físicas que ocorrem na região. A região delimitada no polígono representa o banco lamoso. A escala de cores representa a espessura de lama depositada na região. Os números 1; 4; 9 e 15 são os locais de coleta dos testemunhos.

Fonte: Projeto Ressurgência-Rede Geoquímica Petrobrás.

O local de coleta do testemunho BCCF10-01 apresenta uma maior influência do fluxo da CB. Os testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09 foram coletados na porção mediana da plataforma continental. O testemunho BCCF10-15 foi coletado na porção interior da

plataforma, com maior influência da ressurgência costeira e também das plumas costeiras que atingem a região (Figura. 1).

No laboratório, os testemunhos coletados foram extrudidos e subamostrados a cada 0,5 cm (com exceção do BCCF10-15 que foi subamostrado a cada 1 cm), armazenados e refrigerados a 4 °C.

**Tabela 6. Identificação, posição geográfica, profundidade e tamanho dos testemunhos coletados.**

<b>Estações de coleta</b>	<b>Identificação dos Testemunhos</b>	<b>Lat (S) Log (W)</b>	<b>Profundidade Coletada (m)</b>	<b>Tamanho do Testemunho (cm)</b>
1	BCCF10-P1	23°40'39,00" 41°59'00,00"	128	15
2	BCCF10-P4	23°28'03,99" 42°04'47,00"	120	18
3	BCCF10-P9	23°20'13,99" 42°14'01,00"	117	17,5
4	BCCF10-15	23°06'25,99" 42°28'01,00"	79	18

## 5.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

### 5.2.1 Densidade

Para a análise da densidade, os testemunhos coletados foram perfilados para a varredura dos parâmetros físicos dos sedimentos com o auxílio do equipamento Multi-Sensor Core Logger (MSCL) da GEOTEK (Figura 12) que conduziu as amostras, ainda fechadas pelos sensores de densidade gama, efetuando medidas não destrutivas em intervalos de 0,5 cm a exceção do testemunho BCCF10-15 (intervalos de 1,0 cm) (CRUZ, 2012).



**Figura 12.** Perfilador de testemunhos MSCL da Geotek.

### 5.2.2 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas dentro do escopo do “Projeto Ressurgência-Rede Geoquímica Petrobrás”, onde, as amostras foram descarboxatadas com HCl (1M). Após o ataque ácido, as amostras foram pesadas e colocadas para aquecer passando por um pré-tratamento, onde foram adicionados 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a eliminação da matéria orgânica. Posteriormente, estas amostras foram lavadas com água deionizada até a obtenção de um pH neutro. Após o procedimento, as amostras foram desagregadas em um agitador, por aproximadamente 24 horas, adicionando-se uma solução de hexametáfosfato de sódio (4%) para total dispersão das partículas (LORING; RANTALA, 1992). A composição do tamanho dos grãos foi feita através da análise das frações com diâmetro inferior a 0.5 mm ou 1.0 phi (500 µm), as quais foram determinadas em analisador de difração a laser CILAS - modelo 1064. As amostras foram peneiradas em intervalos de 0.5 phi. A análise dos parâmetros sedimentares foi determinada através da rotina Gradistat (BLOTT; PYE, 2001).

### 5.2.3 Carbono orgânico total, razão molar C:N e isótopos estáveis ( $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ )

As análises de carbono orgânico total (COT), razão molar C:N e os isótopos estáveis  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foram realizadas dentro do escopo do “Projeto Ressurgência-Rede Geoquímica

Petrobrás”, onde as amostras foram descarboxatadas por meio da reação com HCl (1M) (não sendo descartado o sobrenadante) e secas em estufa a 40°C durante 48h. Em seguida aproximadamente 0,01g de cada sub-amostra foi colocada em cápsula de estanho e enviada para o Laboratório de isótopos estáveis da Universidade de Davis, Califórnia (EUA), onde foram analisadas com o analisador automático CHN LECO acoplado com o espectrômetro de massas. Diferentes materiais certificados (IAEA-N1, IAEA-N2, IAEA-N3, USGS-40 e USGS-41) foram utilizados para verificar a acurácia. A precisão analítica foi de  $\pm 0.09\%$  para o COT,  $\pm 1.62\%$  para o nitrogênio total,  $\pm 0.03\%$  para  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\pm 1.31\%$  for  $\delta^{15}\text{N}$ .

#### 5.2.4 Datação $^{210}\text{Pb}$

Os dados referente às datações dos testemunhos foram obtidos a partir do trabalho de Sanders et al. (in review), através da medição da atividade do  $^{210}\text{Pb}$ . Para isso os sedimentos, em intervalos de 1cm, foram selados em placas de petri de 70 ml por três semanas, para estabelecer o equilíbrio entre  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$ . As medições com espectroscopia de raios gama foram realizadas utilizando um detector semi-planar de germânio de alta pureza coaxial com 40% de eficiência, alojados em um protetor de chumbo, acoplado a um analisador multicanal. As atividades do  $^{210}\text{Pb}$  foram determinadas pela medição direta de 46,5 KeV fotóptico, enquanto as atividades do  $^{226}\text{Ra}$  foram obtidos por picos médios de  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$  (295,2 KeV (351,9 KeV) (609,3 KeV). O excesso da atividade do  $^{210}\text{Pb}$  foi estimada subtraindo a atividade do  $^{226}\text{Ra}$  da atividade total do  $^{210}\text{Pb}$  e a taxa de sedimentação (TS) foi obtida por meio do método *Constant Initial Concentration* (CIC) (APPLEBY; OLDFIELD, 1992).

#### 5.2.5 Liofilização das amostras

As amostras congeladas foram liofilizadas por 24 h, por meio de um liofilizador TERRONE® série Enterprise acoplado a uma bomba de vácuo, em seguida, as amostras foram maceradas em grau de ágata, armazenadas em embalagens plásticas do tipo “Zip-lok” e estocadas no dessecador para evitar a entrada de umidade.



### 5.2.6 Extração e determinação do Fe, Mn e % de S total

A determinação de Fe e Mn foi realizada segundo protocolo EPA 3051 com algumas modificações. Uma massa de 0,2 g de sedimento bruto foi pesada em uma balança analítica de alta precisão e transferida para frascos de digestão de teflon. Aos frascos foram adicionados um volume de 6 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, em seguida, a digestão foi realizada em forno de microondas (Berghof, modelo Speed wave) com cinco estágios de temperatura, pressão, tempo e potência (Tabela 7). Após, a etapa de digestão as amostras foram transferidas para tubos de polietileno e centrifugadas a 3000 rpm, para a obtenção do sobrenadante. Para a leitura das amostras foi utilizado o equipamento de Absorção atômica por chama (AAS) (Varian, modelo AA2402, atomizador GTA 120) do Laboratório de Espectroanalítica aplicada, localizado no Instituto de química da Universidade Federal Fluminense – UFF. Nos testemunhos BCCF10 – 04 e BCCF10 – 09 os valores foram obtidos a partir do trabalho de Moreira et al. (em submissão).

Os valores de enxofre total foram obtidos a partir do trabalho de Diaz et al, (2012). Para as análises de ST, alíquotas de 5g de amostras foram secas em estufas a 40°C por 48H, posteriormente maceradas em gral de ágata. As análises foram feitas em analisador elementar Eurovector no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico (Alemanha).

**Tabela 7. Etapas do processo de digestão no forno de microondas.**

Estágios	Temp (°C)	Pressão (Bar)	Tempo (min)	Potência (W)
Rampa 1	180	50	5	95
Rampa 2	180	50	10	95
Rampa 3	50	30	5	0
Rampa 4	50	30	5	0
Rampa 5	50	30	0	0

Fonte: EPA 3051 modificado.

### 5.2.7 Extração e determinação do Hg total

A determinação da concentração do Hg total foi realizada segundo a metodologia proposta por Malm et al., (1989). Para isso, uma massa de 2 g de sedimento bruto, em duplicata, foi pesada em uma balança analítica de alta precisão, com 0,0001 g de incerteza. Em seguida as amostras foram digeridas a partir da adição de 20 ml de água régia a 50% ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}, 1:3:4$ ) em um sistema fechado do tipo “cold finger” (Figura 13). O processo

de digestão ocorreu em uma chapa aquecedora com a temperatura controlada a 60 - 70°C durante 1 hora.



**Figura 13.** Imagem ilustrando o sistema fechado do tipo "cold finger".

A leitura das amostras foi realizada por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica por geração de vapor frio (AASCV). Para isso, foi montado um sistema fechado, utilizando uma vidraria do tipo *impinger* acoplada a um espectrofotômetro de absorção atômica (Bacharach, modelo COLEMAN-50 D) (Figura 14). Para a redução do  $\text{Hg(II)}$  a  $\text{Hg}^0$ , foram adicionados ao sistema 5 ml do extrato da amostra e 5 ml de uma solução redutora de  $\text{SnCl}_2$  a 2%.

O sistema de geração de vapor frio utiliza ar comprimido como gás de arraste, logo o equipamento possui uma bomba aeradora acoplada capaz de fazer o ar circular através da solução. Com isso, o vapor de mercúrio produzido é carregado até a célula de absorção do equipamento.



**Figura 14.** Sistema montado para a determinação do Hg total.

### 5.2.8 Desempenho e validação do método analítico

O desempenho analítico foi avaliado através da realização de brancos, em duplicata, de todos os reagentes empregados na realização dos ensaios químicos. Além disso, foram realizadas, antes de todas as medidas, curvas de calibração com no mínimo seis pontos para cada elemento determinado.

A validação do método analítico foi determinada através das análises simultâneas do material certificado PACS-2, adquirido do *National Research Council* - Canadá (NRCC). Um total de 10 réplicas, em duplicata, foi analisado, obtendo-se uma recuperação de 94,4% para o elemento Hg, 88,26% para o elemento Fe e 82% para o elemento Mn.

## 5.3 TRATAMENTO DOS DADOS

### 5.3.1 Tratamento estatístico

A partir dos resultados obtidos foram realizadas análises estatísticas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0. Primeiramente foi testada a normalidade dos dados, onde ficou

constatado que os valores não apresentavam uma distribuição normal, determinando a necessidade de análises não paramétricas.

O teste de Mann – Whitney foi aplicado com o intuito de verificar a similaridade de variáveis cujos valores médios em diferentes testemunhos foram próximos. A associação entre as variáveis foi verificada utilizando a técnica de correlação de Spearman.

### 5.3.2 Cálculo de fluxo e inventário

A plataforma continental de Cabo frio apresenta uma peculiar hidrodinâmica, resultando em diferentes padrões deposicionais (MAHIQUES et al., 2002). Com o intuito de retirar o efeito destes padrões e determinar um modelo cronológico para o Hg na plataforma continental de Cabo Frio, a taxa de deposição deste elemento ou fluxo foi determinada conforme a equação abaixo proposta por Covelli et al., (2006) com algumas modificações.

$$TAHg = [Hg].TS.\rho$$

Onde:

TAHg = Taxa de acumulação do Hg em  $ng.cm^{-2}.ano^{-1}$ ;

[Hg] = concentração de Hg medida em  $ng.g^{-1}$ ;

TS = Taxa de sedimentação em  $cm.ano^{-1}$ ;

$\rho$  = densidade do sedimento em  $g.m^{-3}$ .

O inventário ou estoque é a quantidade total de metal acumulada ao longo da coluna sedimentar por unidade de área. Através deste cálculo pode-se quantificar e avaliar a influência antrópica do Hg na região. O inventário foi determinado segundo a equação proposta por Covelli et al, (2006) com algumas modificações.

$$Hg\ Inv\ (ng.cm^{-2}) = \Sigma[(Hg_d - Hg_{background}).d.\rho],$$

Onde:

$Hg_d$  = concentração do Hg da camada sedimentar;

$Hg_{background}$  = concentração de *background* do Hg estabelecida para a região;

$d$  = espessura da camada referente à concentração medida;

$\rho$  = densidade da camada sedimentar.

A concentração de *background* do Hg foi determinada pela média das camadas sedimentares anteriores aos últimos 130 anos. Pois, com base na literatura e nos dados obtidos (BINDLER et al., 2001; HARE et al., 2010), este período representa uma menor influência de fontes antropogênicas.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA**

#### **6.1.1 Densidade e granulometria**

Segundo Förstner e Wittman (1983), a fração fina do sedimento ( $<0,63 \mu\text{m}$ ) é um importante carreador de inúmeros elementos-traço, influenciando a química desses elementos no ambiente sedimentar. Por esse motivo serão abordados neste trabalho apenas os dados referentes à fração silte-argila ( $>63 \mu\text{m}$ ).

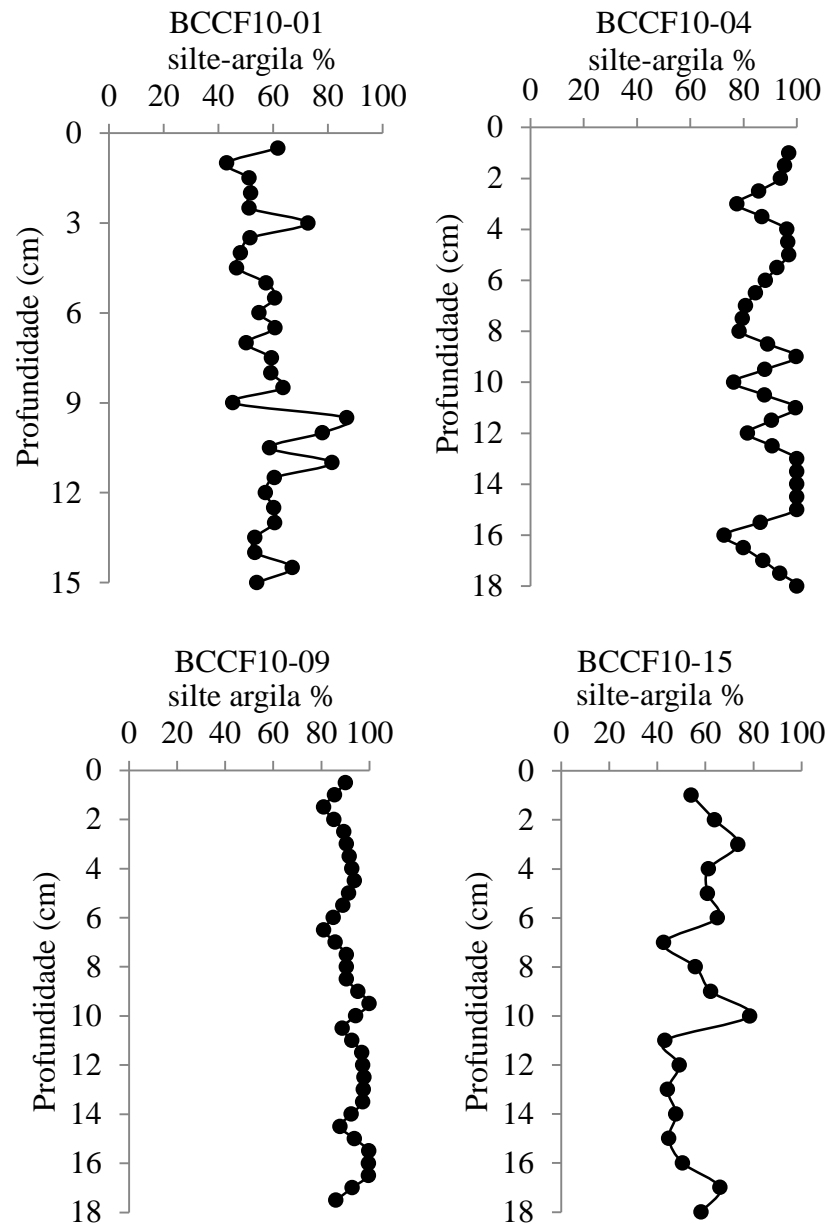
A fração silte-argila foi predominante nos quatro testemunhos coletados. Os maiores e menores valores médios foram observados, respectivamente, na porção central (BCCF10-04 e BCCF10-09) e nas duas extremidades do banco de lama (BCCF10-01 e BCCF10-15) (Tabela 8). Os testemunhos BCCF10-P1 e BCCF10-P15 não apresentaram diferença significativa quanto ao conteúdo de silte-argila ( $p>0,05$ , Mann-Whitney U test), o mesmo foi observado para os testemunhos localizados na porção central do banco de lama ( $p>0,05$ , Mann-Whitney U test).

**Tabela 8. Valores médios das características sedimentológicas dos quatro testemunhos coletados.**

Testemunhos	Tx. sed (cm.yr <sup>-1</sup> )	Dens. (g.cm <sup>-3</sup> )	Silte-argila (%)	COT (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (%)	$\delta^{15}\text{N}$ (%)	Ano (BP)
BCCF10-01	0,10	1,65 (±0,02)	58,70 (±10,30)	1,41 (±0,32)	-21,24 (±0,31)	5,14 (±0,90)	150
BCCF10-04	0,14	1,63 (±0,08)	89,50 (±8,30)	2,11 (±0,17)	-21,22 (±0,18)	6,11 (±0,31)	150
BCCF10-09	0,18	1,54 (±0,09)	92,30 (± 6,0)	2,03 (±0,25)	-21,57 (±0,20)	6,71 (0,42)	97
BCCF10-15	0,55	1,29 (±0,15)	61,10 (±12,20)	1,74 (±0,29)	-21,22 (0,12)	5,93 (0,37)	33

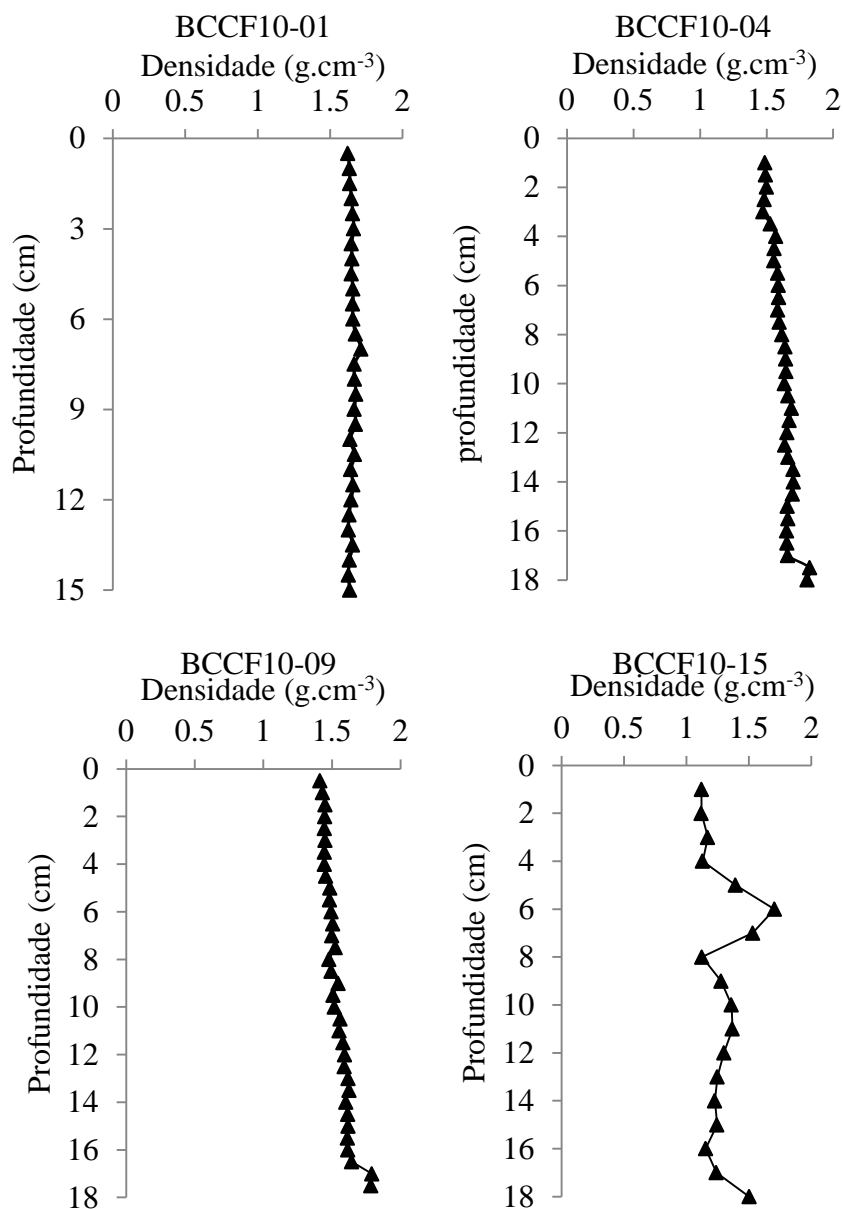
Os testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-15 apresentam as maiores variações granulométricas entre os quatro pontos amostrados. O percentual da fração silte-argila em BCCF10-01 variou de 43% a 87%, em BCCF10-15 esse percentual oscilou entre 43% a 80% (Figura 15). Em BCCF10-01 ocorre um incremento no percentual de finos entre 9,5 e 11 cm de profundidade, sendo, verificada a partir deste intervalo uma tendência ao empobrecimento no conteúdo de silte-argila em direção ao topo (Figura 15). Em BCCF10-15 o enriquecimento do percentual de silte-argila ocorreu em dois intervalos de profundidade. O primeiro intervalo entre 7 cm e 11 cm de profundidade e o segundo entre 1 cm e 4 cm de profundidade (Figura 16).

O testemunho BCCF10-04 os valores da fração silte-argila foram superiores a 70% ao longo de todo o perfil. O intervalo de maior acúmulo desta fração situou-se entre 13 cm e 15 cm de profundidade, onde os valores atingem 100% (Figura 15). Em BCCF10-09 os valores granulométricos foram superiores a 80% em toda a extensão do perfil, não sendo verificado um intervalo de maior acúmulo.



**Figura 15.** Percentual de silte-argila dos quatro testemunhos coletados.

Os dados de densidade gama variaram de 1,12 a 1,82  $\text{g.cm}^{-3}$  ao longo dos quatro testemunhos coletados. Os testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09 apresentaram um perfil bastante semelhante, com uma diminuição nos valores de densidade gama em direção ao topo (Figura 16).



**Figura 16.** Densidade gama dos quatro testemunhos coletados.

### 6.1.2 Carbono orgânico total e origem da matéria orgânica

O conteúdo de COT variou de 0,70% a 2,70%, com um teor médio de aproximadamente 2,0% para toda a região amostrada. As maiores concentrações foram observadas nos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09 (Tabela 8), não havendo diferença significativa no conteúdo de COT nestas duas estações amostradas ( $p > 0,05$ , Mann-Whitney U test).



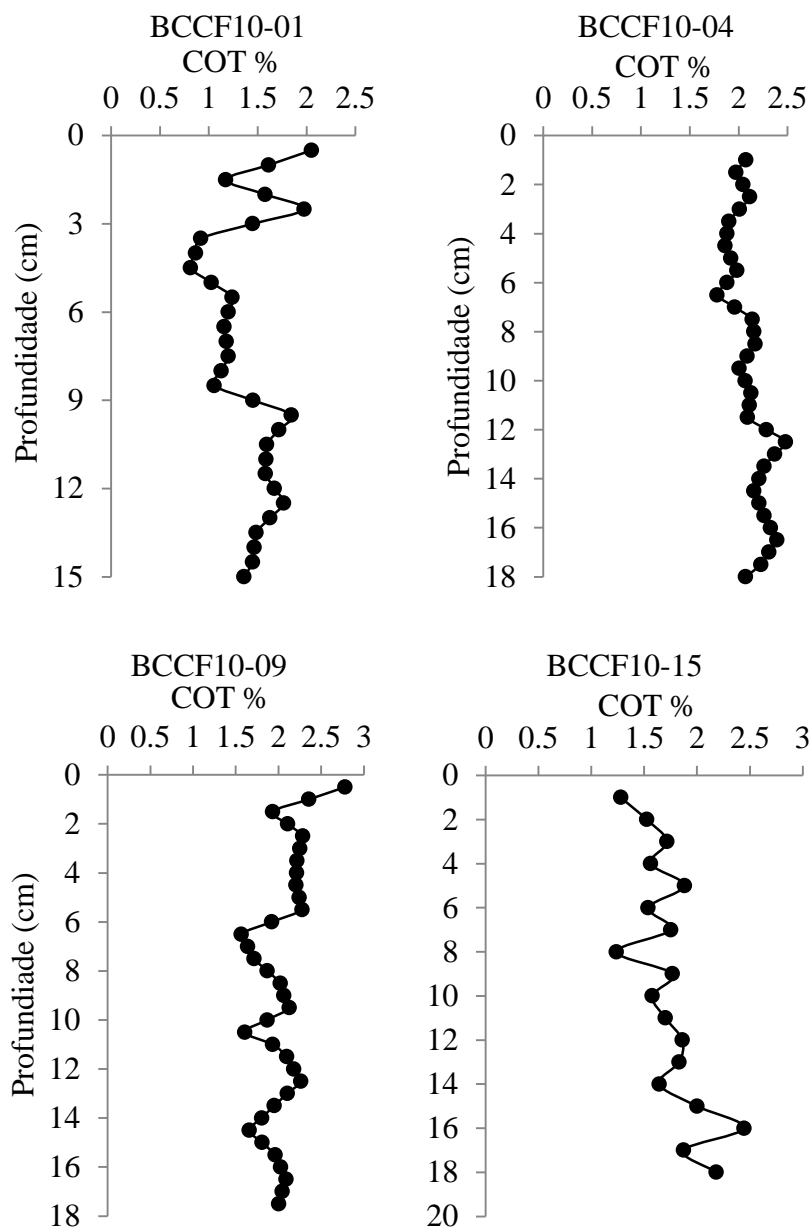
Os valores de COT foram ligeiramente mais altos do que aos encontrados por Mahiques et al. (2004) e Mahiques et al. (2005) (Tabela 9). Entretanto, foram similares aos valores encontrados por Nagai et al. (2009) para a mesma região. Os valores de COT também foram similares a outros sistemas de ressurgência parecidos com o encontrado na região de Cabo Frio, como por exemplo: o mar Árábico, Sumatra e Indonésia, (Tabela 9).

**Tabela 9. Comparação entre os valores de COT na Plataforma Continental SE do Brasil e com outros estudos.**

COT (%)	Localização	Referências
0,70 - 2,70	Plataforma Continental de Cabo Frio	Este estudo
0,04 - 1,70	Nordeste ao Arco de São Paulo	Mahiques et al. (2004)
0,05 - 1,80	Sudeste ao Arco de São Paulo	Mahiques et al. (2004)
0,73 - 1,30	Plataforma Continental de Cabo Frio	Mahiques et al. (2005)
0,80 - 1,80	Plataforma Continental de Cabo Frio	Nagai et al. (2009)
0,70 – 2,70	Mar Árábico - Oman	Passier et al. (1997)
0,30 – 2,28	Mar Árábico	Sirocko et al (2000)
0,30 – 3,0	Sumatra e Idonésia	Baumgart et al., (2010)

As concentrações de COT apresentam uma distribuição heterogênea ao longo dos quatro testemunhos coletados. Em BCCF10-01 é possível notar um enriquecimento da base até profundidade de 9,5 cm, onde as concentrações de COT atingiram um pico de 1,85 %. Logo após esta profundidade, as concentrações de COT reduzem abruptamente para 1,06 %, onde permanecem oscilando até a profundidade de 3,5 cm. Após este intervalo a concentração de COT volta aumentar bruscamente, atingindo sua maior concentração no topo do testemunho (2,05 %) (Figura 17).

As concentrações de COT no testemunho BCCF10-04 apresentam suaves variações ao longo de todo o perfil, com um ligeiro incremento do topo em direção à base, alcançando a sua maior concentração em 12,5 cm de profundidade (2,48 %) (Figura 17). Já no testemunho BCCF10-15, este enriquecimento mostra-se mais nítido, atingindo seu valor máximo a 16 cm de profundidade (2,25 %) (Figura 17).

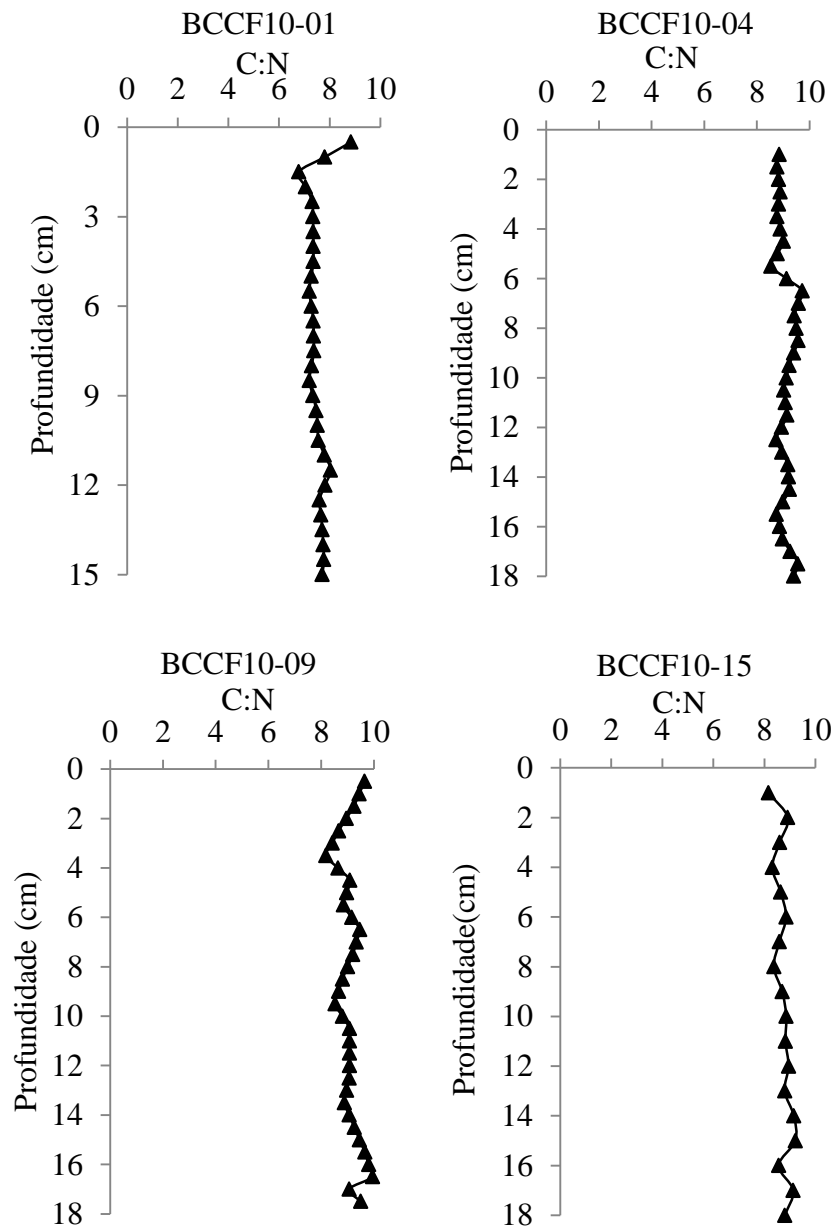


**Figura 17.** Distribuição do COT ao longo dos quatro testemunhos coletados

Diferente dos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-15, o COT em BCCF10-09 apresentou uma tendência inversa, com um aumento das concentrações da base em direção ao topo e com acentuadas variações ao longo do perfil (Figura 17).

A razão molar C:N é amplamente empregada para caracterizar a origem da matéria orgânica que se deposita sobre o assoalho oceânico. Tipicamente, a matéria orgânica de origem marinha apresenta uma razão molar C:N entre 4 e 10 já as plantas vasculares terrestres apresentam valores de  $C:N \geq 20$ . Esta diferença se deve a ausência do polímero de celulose nas algas e a abundância destes nas plantas vasculares (MEYERS, 1994; HEDGES; KEIL; BENNER, 1997; WALINSKY et al., 2009; POLI; MEYERS; THUNELL, 2010). Neste

trabalho a razão molar C:N variou de 6,78 a 9,95, apresentando baixas variações ao longo de cada testemunho (Figura 18).



**Figura 18.** Distribuição vertical da razão molar C:N ao longo dos quatro testemunhos coletados.

Estes valores estabelecem que a matéria orgânica depositada nos sedimentos da plataforma continental de Cabo frio é predominantemente marinha. Contudo, em alguns casos os valores de C:N podem levar a interpretações errôneas sobre a origem do material depositado. Um exemplo capaz de subestimar a razão molar C:N é a imobilização do nitrogênio, do material depositado sobre os sedimentos, por bactérias. Outro exemplo capaz de alterar elevando a razão molar C:N é a seletividade por compostos durante a diagênese recente da matéria orgânica na coluna d'água. Em virtude desses problemas aconselha-se o

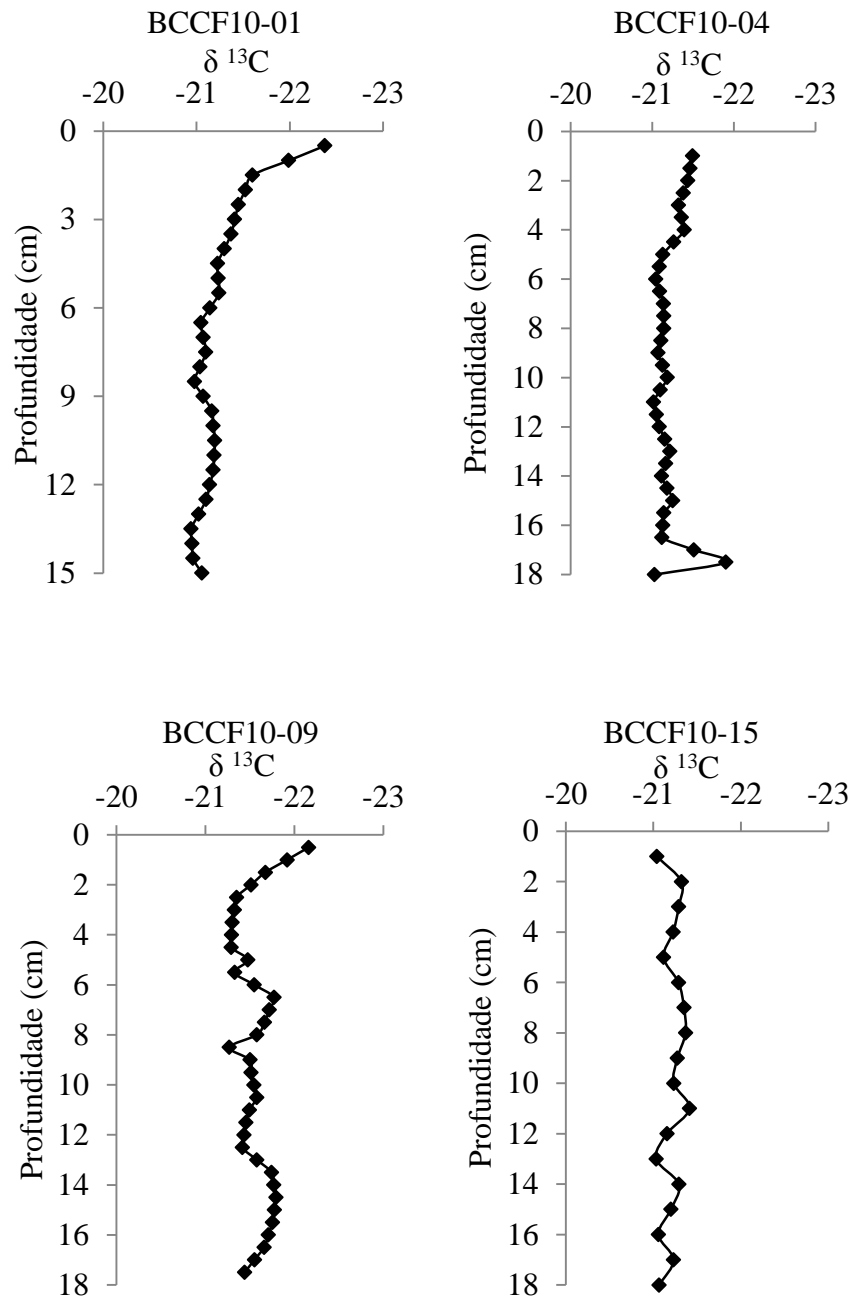
uso de diferentes marcadores para identificar a origem da matéria orgânica depositada nos sedimentos (MEYERS, 1994; HEDGES; KEIL; BENNER, 1997; RULLKÖTTER, 2006) .

As razões isotópicas do carbono são frequentemente utilizadas para distinguir a matéria orgânica de origem marinha e terrestre. A composição isotópica do carbono presente na matéria orgânica reflete a composição isotópica da fonte de carbono bem como o fracionamento entre o  $^{12}\text{C}$  e o  $^{13}\text{C}$  durante a fotossíntese (RULLKÖTTER, 2006).

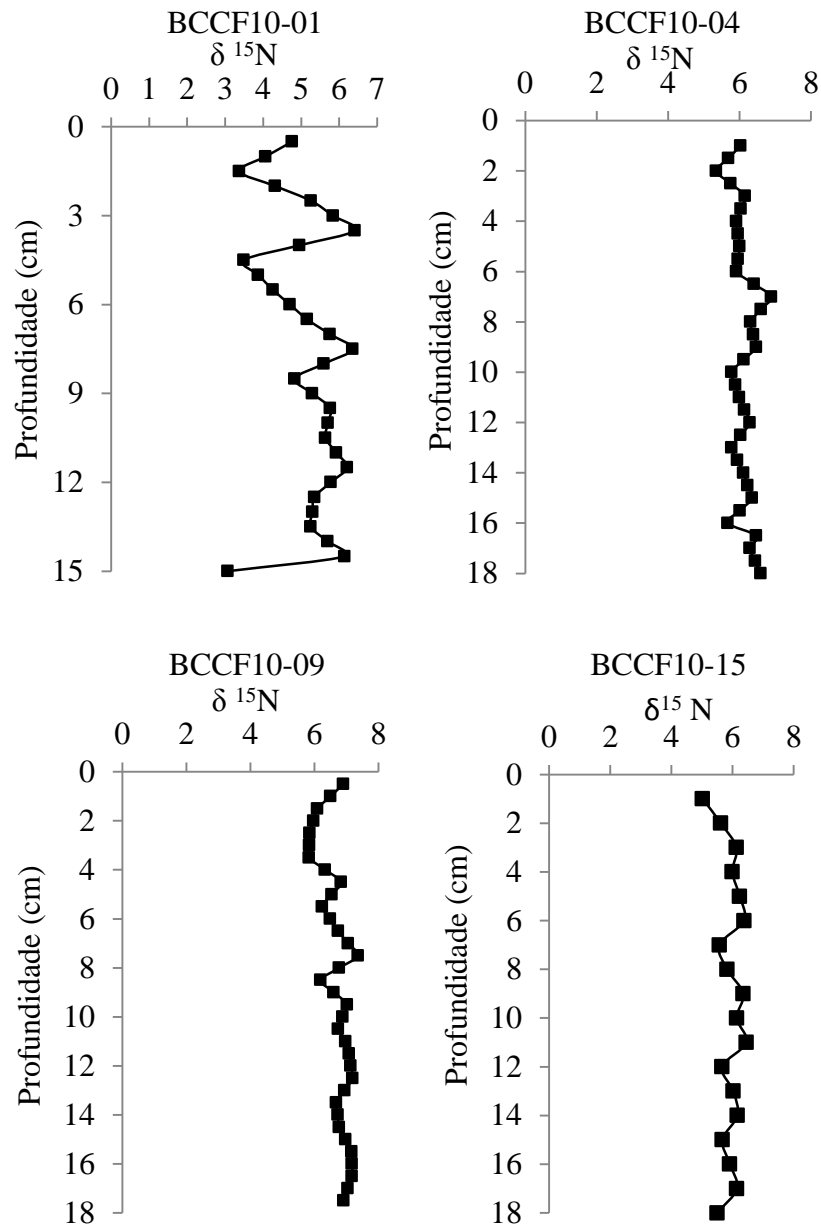
As plantas C3 e C4 discriminam o  $^{13}\text{C}$  durante as etapas da fixação do carbono. Este processo produz uma diferença no fracionamento isotópico do carbono de  $\approx -20\%$  para as plantas C3 e  $\approx -7\%$  para as plantas C4. Como consequência as plantas C3 possuem um  $\delta^{13}\text{C}$  na faixa de  $-28$  a  $-25\%$  enquanto que as plantas C4 apresentam um  $\delta^{13}\text{C}$  na faixa de  $-14\%$ . As algas marinhas utilizam o bicarbonato dissolvido como fonte de carbono inorgânico, no qual apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C} \approx 0\%$ . Como consequência as algas apresentam valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre  $-20$  a  $-22\%$ . (MEYERS, 1994; HEDGES; KEIL; BENNER, 1997).

Outra ferramenta isotópica bastante utilizada para traçar processos que ocorrem na coluna d'água e também a origem do material depositado é o  $\delta^{15}\text{N}$ . A diferença entre as fontes de nitrogênio é fortemente preservada nos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  da matéria orgânica. O fitoplâncton ao utilizar o  $\text{NO}_3^-$  da água do mar gera um pequeno fracionamento isotópico, como resultado o sinal isotópico da matéria orgânica planctônica possui um sinal isotópico de  $\delta^{15}\text{N}$  variando de  $+3$  a  $+7\%$  (HEDGES; KEIL; BENNER, 1997; BICKERT, 2006).

Os dados isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  e de  $\delta^{15}\text{N}$  variaram respectivamente de  $-22,38$  a  $-20,98\%$  e de  $3,07$  a  $7,36\%$ . Estes valores somados aos resultados obtidos com a razão molar C:N reforçam a hipótese de uma matéria orgânica predominantemente marinha, controlada pela produtividade primária da região (Figura 19 e 20.).



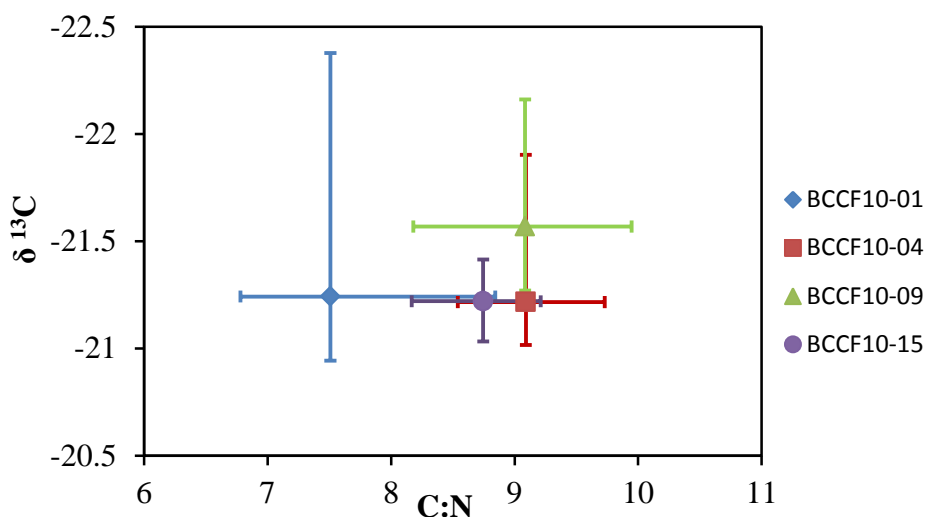
**Figura 19.** Distribuição vertical do isótopo  $\delta^{13}\text{C}$  ao longo dos quatro testemunhos coletados.



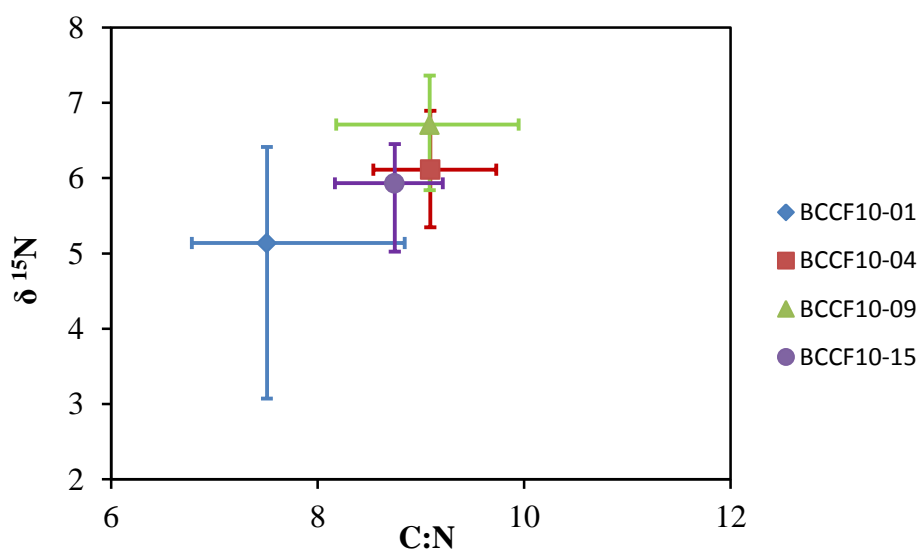
**Figura 20.** Distribuição vertical do isótopo  $\delta^{15}\text{N}$  ao longo dos quatro testemunhos coletados.

A relação dos isótopos  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  com a razão molar C:N está representada respectivamente nas figuras 21 e 22. Nota-se, em ambos os gráficos uma diferença na distribuição espacial e na variação dos valores relacionados em cada ponto amostrado, destacando-se o testemunho BCCF10-01, onde essas diferenças foram claramente demonstradas (Figura 21 e 22). Isto aponta para uma diferenciação nos processos relacionados a MO, como origem e deposição, ao longo da plataforma continental de Cabo Frio. Logo, com base nessa premissa, podemos sugerir que o sinal impresso no testemunho BCCF10-01 é referente a processos de mesoescala, como por exemplo: oriundos da quebra da plataforma continental e oceano profundo. Enquanto que nos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09,

devido à similar amplitude encontrada nos dados, ocorre uma sobreposição de processos, tanto em escala regional quanto em mesoescala. Já o testemunho BCCF10-15 apresentou uma baixa variação quando comparado aos demais testemunhos, indicando que este ponto fica restrito a dinâmica oceanográfica regional de Cabo Frio (Ekman costeiro) (Figura 21 e 22).



**Figura 21.** Relação entre a razão mola C:N e o  $\delta^{13}\text{C}$  nos quatro testemunhos coletados. Os pontos representam a média de cada variável, enquanto que as barras referem-se à variação vertical em cada testemunho.



**Figura 22.** Relação entre a razão molar C:N e o  $\delta^{15}\text{N}$  dos quatro testemunhos coletados. Os pontos representam a média de cada variável, enquanto que as barras referem-se à variação vertical em cada testemunho.

### 6.1.3 Cronologia e taxa de sedimentação

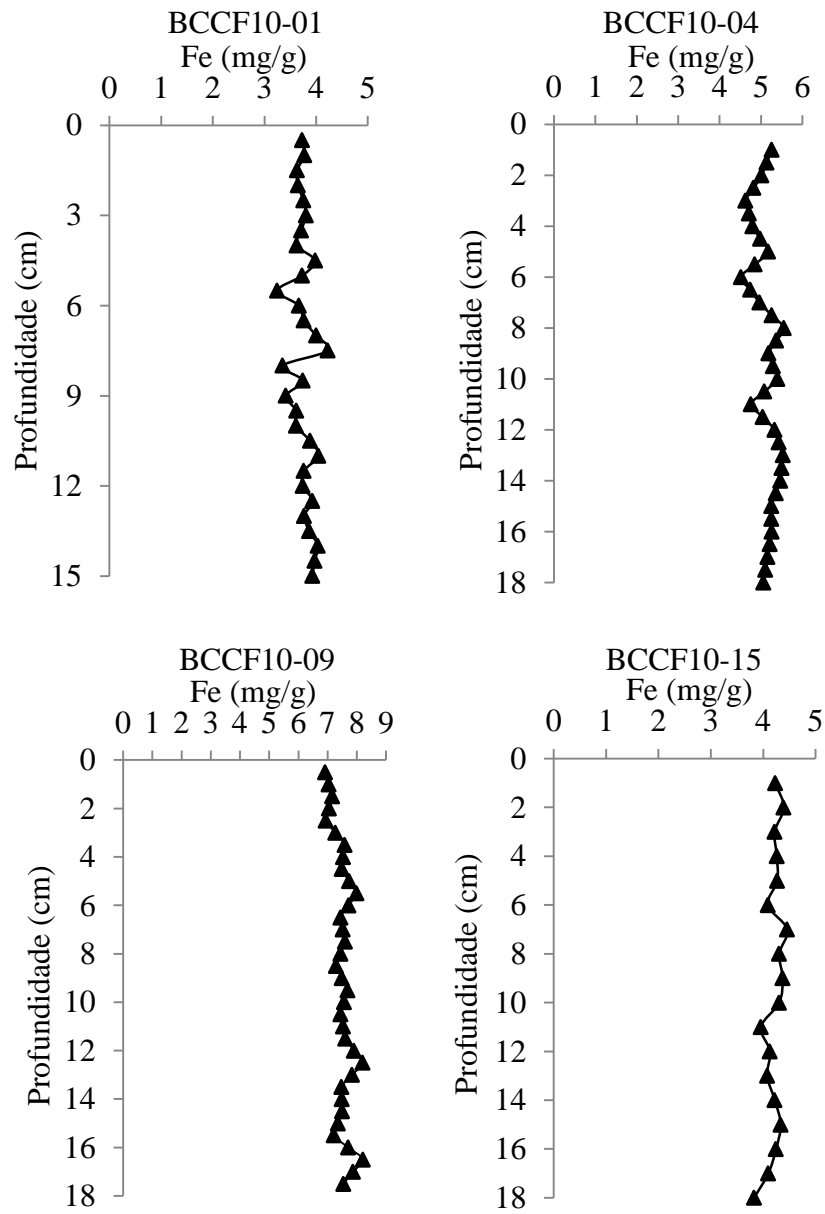
Os perfis da atividade do  $^{210}\text{Pb}$  ao longo da profundidade estão apresentados no anexo 9.1 deste documento. Os perfis das estações 1, 2 e 3 apresentaram uma baixa ou insignificante atividade de bioturbação, sendo esta evidente nos três primeiros centímetros do testemunho BCCF10-15. As taxas de sedimentação (TS) apresentaram valores constantes ao longo de cada testemunho analisado (Tabela 8). O maior valor foi encontrado em BCCF10-15 ( $0,55 \text{ cm.yr}^{-1}$ ), sendo observado um gradual decréscimo em direção à porção mais externa da plataforma ( $0,10 \text{ cm.yr}^{-1}$ ) (Tabela 8). A partir dos valores de TS foi possível obter-se um modelo cronológico correspondente aos últimos 150 anos (Tabela 8).

Os valores das TS obtidas neste estudo são de uma a três ordens de grandeza maiores em relação aos valores apresentados por Mahiques et al. (2004) na plataforma continental sudeste do Brasil, região compreendida entre o Cabo de Santa Maria e Cabo Frio. Além disso, foram uma ordem de grandeza maior em relação aos valores encontrados por Nagai et al. (2009). Entretanto, os testemunhos BCC10-01, BCCF10-04 e BCCF10-09, apresentaram valores de TS comparáveis a outros sistemas de ressurgência do mundo, como o da costa nordeste Africana ( $\approx 0,21 \text{ cm.yr}^{-1}$ ) (MCGREGOR et al., 2007) e da margem continental do Peru e do Chile ( $0,04 - 0,29 \text{ cm.yr}^{-1}$ ) (MUÑOZ et al., 2004). Contudo, em BCCF10-15 obteve-se uma taxa de sedimentação  $\approx 4$  vezes maior do que em BCC10-04 e  $\approx 5$  vezes maior do que em BCCF10-01.

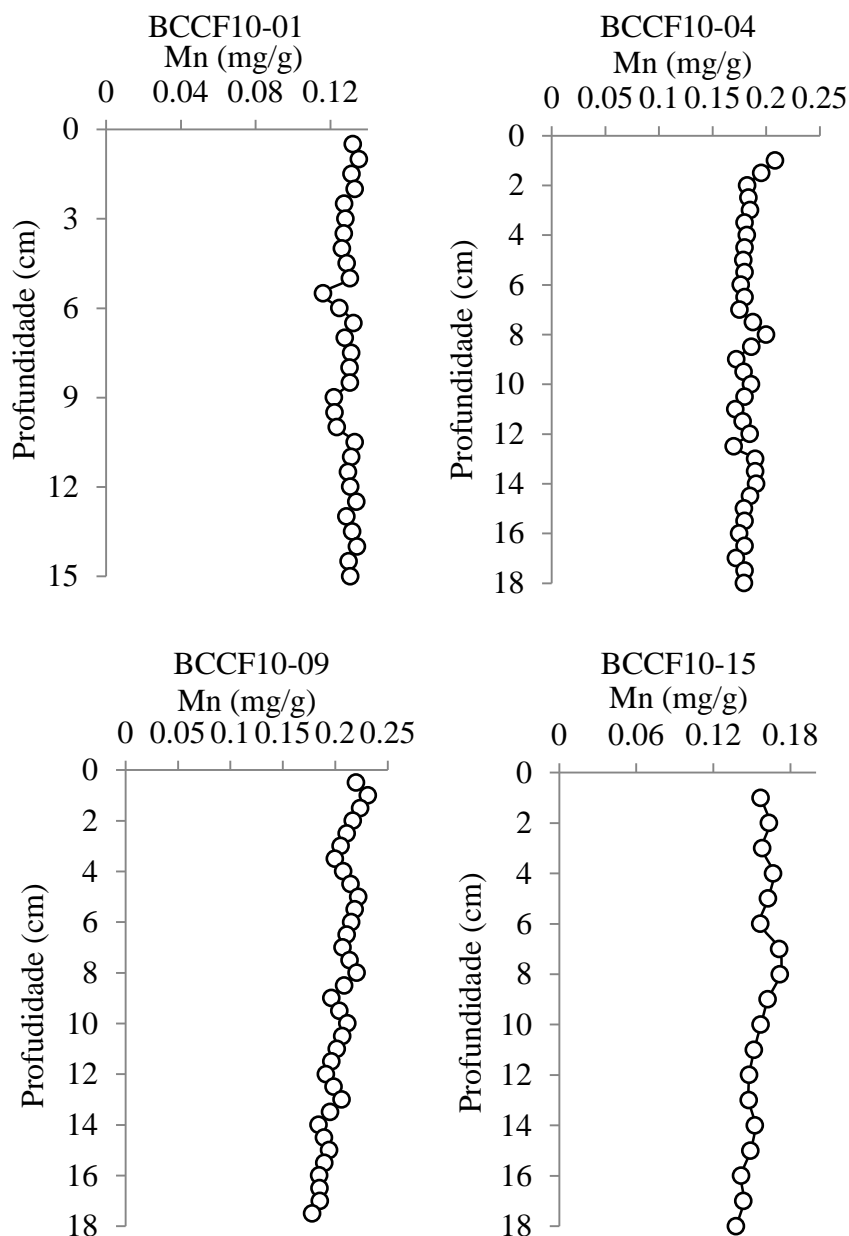
## 6.2 DISTRIBUIÇÃO DO Fe, Mn e %S TOTAL

As concentrações de Fe e de Mn variaram respectivamente de  $3,25$  a  $8,21 \text{ mg.g}^{-1}$  e de  $0,12$  a  $0,23 \text{ mg.g}^{-1}$  nos quatro testemunhos coletados (Figuras 23 e 24). Ambos os metais apresentaram suaves oscilações ao longo de todos os perfis (Figura 23 e 24). Entretanto, nos testemunhos BCCF10-09 e BCCF10-15 o Mn apresentou uma ligeira tendência ascendente, o que indica uma condição redox mais oxidante no topo de ambos os testemunhos (Figura 24).





**Figura 23.** Distribuição vertical das concentrações de Fe nos quatro testemunhos coletados.



**Figura 24.** Distribuição vertical das concentrações de Mn nos quatro testemunhos coletados.

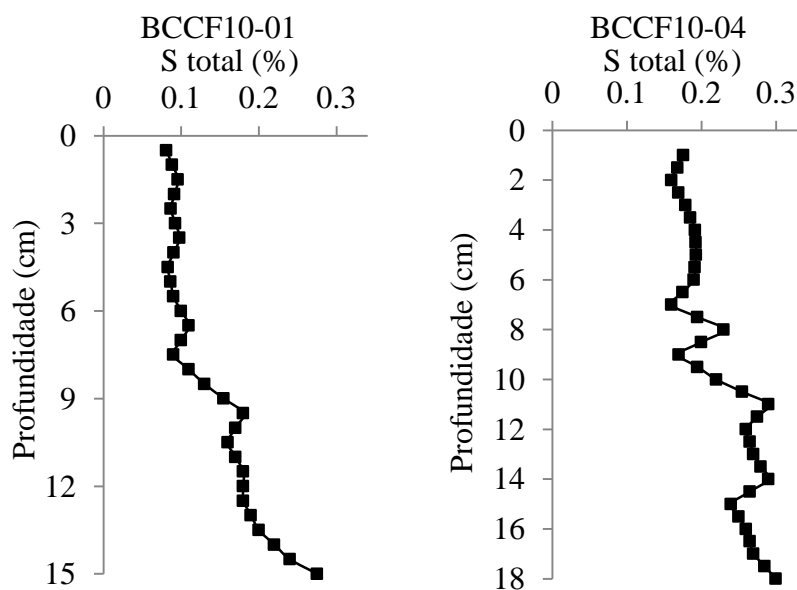
Os maiores valores médios para ambos os metais foram encontrados nos testemunhos localizados na porção central do banco de lama (Tabela 10). As concentrações médias obtidas para Fe (Tabela 10) estão dentro dos valores médios encontrados no estudo de Rezende et al., (2002) em sedimentos superficiais de três estações de coleta localizadas na Bacia de Campos ( $4,55 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $5,0 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $4,33 \text{ mg.g}^{-1}$ ), com exceção do testemunho BCCF10-09, onde a concentração média foi mais elevada.

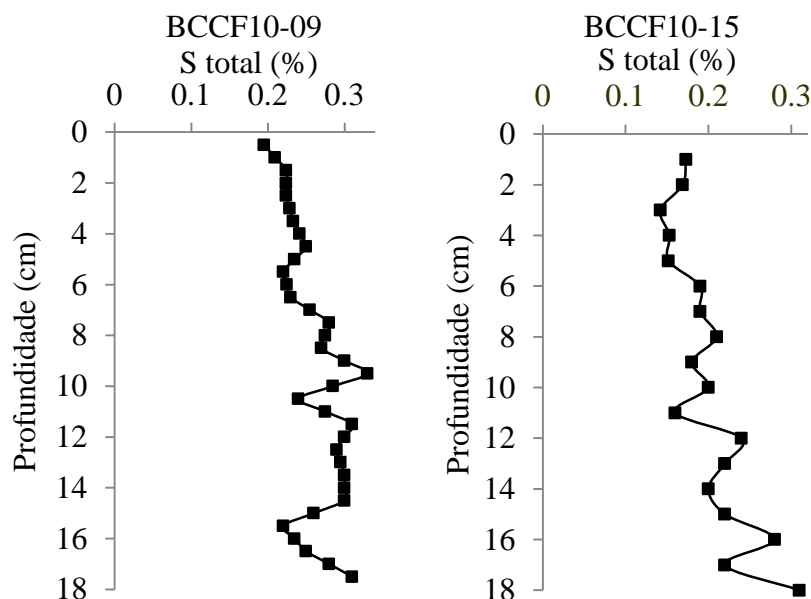
**Tabela 10. Concentração média de Hg, Fe, Mn e % de S total ao longo de cada testemunho coletado.**

Testemunhos	Hg (ng.g <sup>-1</sup> ) (±DP)	Fe (mg.g <sup>-1</sup> ) (±DP)	Mn (mg.g <sup>-1</sup> ) (±DP)	S total (%) (±DP)
BCCF10-P1	9,34 (± 4,23)	3,77 (± 0,21)	0,13 (± 0,0041)	0,14 (± 0,05)
BCCF10-P4	11,7 (± 5,58)	5,21 (± 0,31)	0,18 (± 0,009)	0,22 (± 0,04)
BCCF10-P9	30,4 (± 11,1)	7,53 (± 0,31)	0,20 (± 0,014)	0,26 (± 0,03)
BCCF10-P15	8,08 (± 4,43)	4,21 (±0,15)	0,16 (± 0,01)	0,20 (± 0,04)

O enxofre total abrange as espécies inorgânicas e as formas orgânicas. Os valores de enxofre total variaram de 0,08 a 0,46%, sendo os maiores percentuais encontrados nos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09 (Tabela 10). Os valores de S total ficaram dentro da faixa apresentada por Mahiques et al. (2004) (0,001 – 0,5%). Contudo são menores do que os valores registrados para outras áreas de ressurgência (BÖNING et al., 2004; LAW et al., 2004).

O enxofre total apresentou uma tendência ao incremento com a profundidade nos quatro testemunhos coletados (Figura 23). Nos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-15 o enxofre total mostrou-se significativamente correlacionado com o COT (BCCF10-04,  $r_s = 0,65$ ,  $p < 0,05$ , BCCF10-15,  $r_s = 0,49$ ,  $p < 0,05$ ). Este padrão de correlação sugere uma maior preservação da MO nestes dois testemunhos. Além disso, corrobora com os resultados de Diaz et al. (2012), no qual o enxofre orgânico representou uma fração importante do enxofre total na plataforma continental de Cabo Frio.



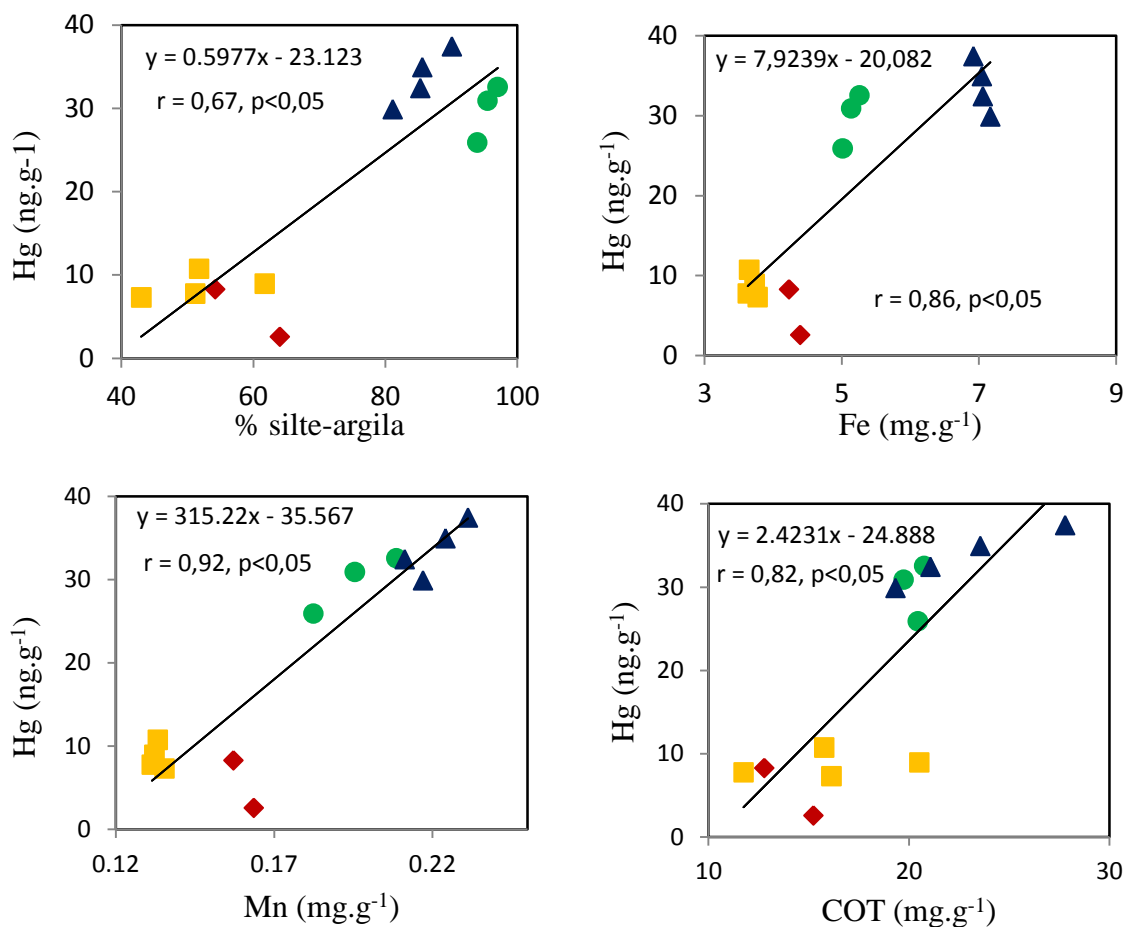


**Figura 25.** Distribuição vertical do % de enxofre total ao longo dos quatro testemunhos coletados.

### 6.3 DISTRIBUIÇÃO HORIZONTAL E VERTICAL DO Hg

As concentrações de Hg nos sedimentos superficiais (0-2 cm) variaram de 2,60 a 37,45  $\text{ng.g}^{-1}$ , atingindo valores mais altos do que os reportados por Araújo et al., (2010) na Bacia de Campos (13  $\text{ng.g}^{-1}$  a 750 m de profundidade e 24  $\text{ng.g}^{-1}$  a 1650 m de profundidade) e menores em relação aos valores encontrados por Lacerda et al.,(1993) para a pluma do rio Paraíba do Sul (145 – 50  $\text{ng.g}^{-1}$ ) e para a Plataforma Continental Sudeste (30 – 50  $\text{ng.g}^{-1}$ ).

A figura 26 mostra o grau de influência, nos sedimentos superficiais (0-2 cm, fatiados a cada 0,5, à exceção do ponto BCCF10-15 fatiado a cada 1 cm), do % de COT, % de silte-argila, concentração de Fe e Mn nos processos diagenéticos recentes do Hg. O Hg apresentou uma relação significativa com os seus principais carreadores. Isto deixa claro que a distribuição deste elemento, nos sedimentos superficiais, é controlada por diferentes suportes geoquímicos (Figura 26). Este mesmo padrão geoquímico foi encontrado por Lacerda et al, (2004) na plataforma continental da Bacia de Campos. Isto demonstra a complexidade da geoquímica do Hg em ambientes oxidantes. Nos mesmos gráficos pôde-se observar que os pontos referentes ao testemunho BCCF10-015 apresentaram uma maior distancia da reta (Figura 26). Isto pode ser justificado pela intensa atividade de organismos bioturbadores, detectada pela medição da atividade do  $^{210}\text{Pb}$ , nos três primeiros centímetros deste ponto.



**Figura 26.** Relação entre o Hg e os seus principais suportes geoquímicos, COT, Fe, Mn e silte-argila, nos sedimentos superficiais (0-2 cm) da plataforma continental de Cabo Frio. Os quadrados amarelos representam o ponto BCCF10-01, os losangos vermelhos o testemunho BCCF10-15, os círculos verdes o BCCF10-04 e os triângulos azuis o BCCF10-09.

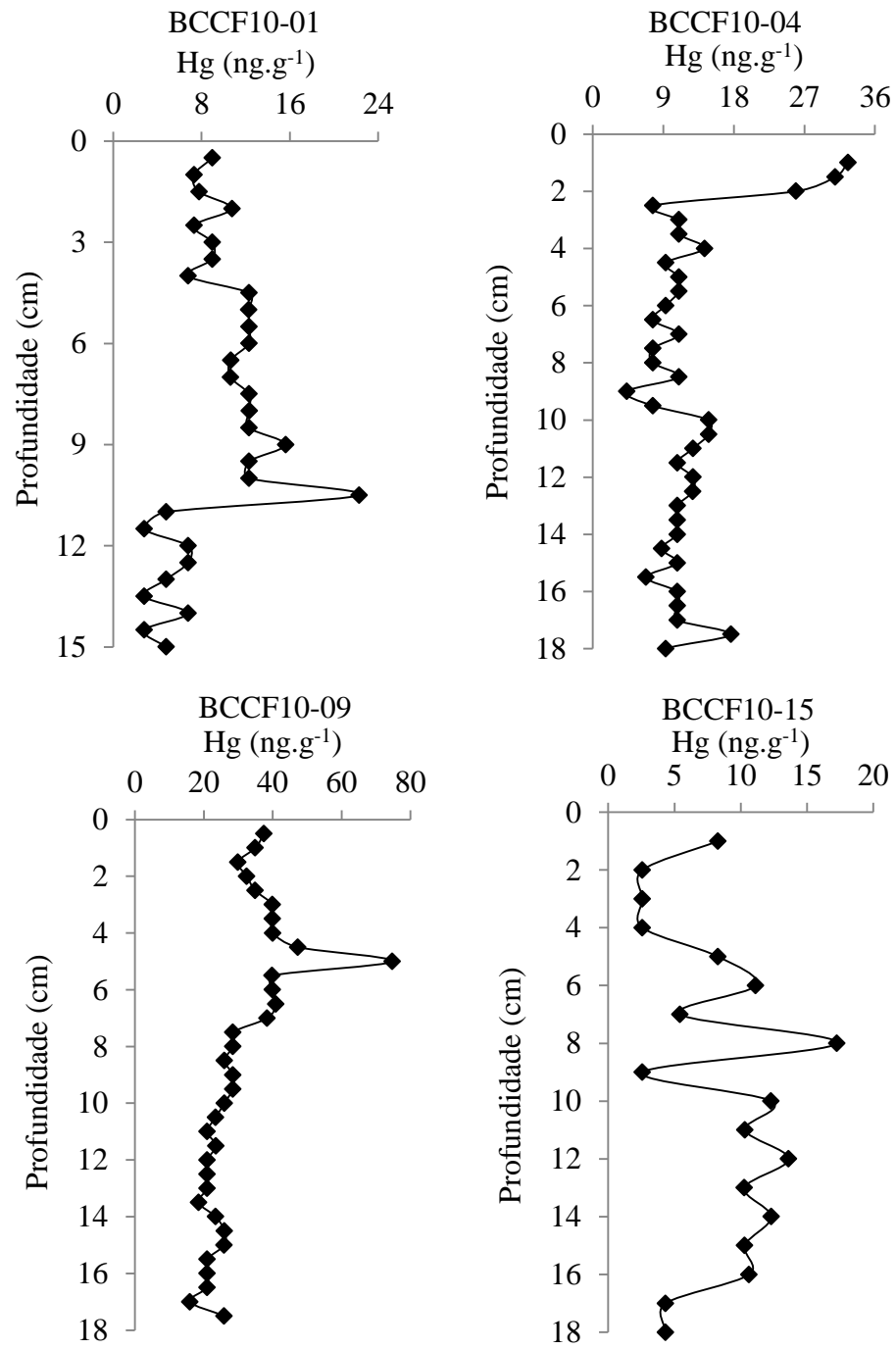
O Hg apresentou uma clara tendência de acúmulo nos testemunhos localizados na porção central do banco de lama, com destaque para o testemunho BCCF10-09, cuja média das concentrações foi aproximadamente três vezes maior do que o valor médio encontrado em BCCF10-01 e aproximadamente quatro vezes maior do que o valor médio de BCCF10-P15 (Tabela 10). Este aumento refletiu as concentrações de Fe, Mn e de S total (%) (Tabela 10), assim como as mudanças nos padrões sedimentológicos da plataforma continental de Cabo Frio (Tabela 8).

O testemunho BCCF10-01 apresentou um abrupto aumento nas concentrações de Hg entre o intervalo de 11,5 a 10,5 cm (2,79 – 22,28 ng.g<sup>-1</sup>) (Figura 27). A partir da profundidade de 8,5 cm as concentrações de Hg neste testemunho reduziram (15,62 – 12,31 ng.g<sup>-1</sup>) e permaneceram constantes até 4 cm de profundidade. Após o quarto centímetro, as concentrações apresentaram uma acentuada queda (12,29 – 6,80 ng.g<sup>-1</sup>) e mantiveram-se com

o mesmo padrão de variabilidade até o topo (Figura 27). No testemunho BCCF10-04 as concentrações de Hg apresentaram um contínuo aumento entre as profundidades de 15,5 e 10 cm ( $6,79 - 14,77 \text{ ng.g}^{-1}$ ), sendo verificada uma acentuada queda nos valores após este intervalo ( $14,77 - 4,32 \text{ ng.g}^{-1}$ ). As concentrações de Hg voltaram a subir e variaram de 4,32 a  $14,27 \text{ ng.g}^{-1}$  entre 9 e 4 cm de profundidade. No topo do testemunho, a partir dos 2 cm de profundidade, as concentrações aumentaram de maneira consistente ( $7,65 - 32,60 \text{ ng.g}^{-1}$ ), atingindo seu maior valor. Em ambos os testemunhos não foram observadas correlações significativas entre o Hg e os seus principais suportes geoquímicos (Tabela 11).

No testemunho BCCF10-09 as concentrações aumentaram de forma constante da base até o quinto centímetro de profundidade, onde foi observado o maior pico de concentração de Hg entre os quatro testemunhos coletados ( $74,8 \text{ ng/g}$ ) (Figura 27). Neste testemunho o Hg apresentou uma forte correlação positiva com o Mn (Tabela 11). Este mesmo padrão geoquímico foi observado por Gagnon et al. (1997) em ambientes marinhos costeiros e por Asmund e Nielsen (2000) em testemunhos marinhos curtos no Ártico. Logo, este resultado comprova a importância do ciclo redox do Mn na remobilização e na precipitação do Hg em ambientes oxidantes.

No testemunho BCCF10-P15, as concentrações de Hg aumentaram a partir da profundidade de 17 cm ( $4,32 - 10,64 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e permaneceram oscilando até 10 cm de profundidade. A partir desta profundidade as concentrações de Hg reduziram consideravelmente ( $10,64 - 2,5 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e voltaram a aumentar logo em seguida, onde o Hg atingiu a sua maior concentração nesse testemunho, a 8 cm de profundidade ( $17 \text{ ng.g}^{-1}$ ). Entretanto, pôde-se observar uma brusca queda nas concentrações deste elemento após esta camada (Figura 27). Neste testemunho, assim como no BCCF10-01 e no BCCF10-04, não foram observadas correlações significativas entre o Hg e os seus suportes geoquímicos (Tabela 11).



**Figura 27.** Distribuição vertical do Hg ao longo dos quatro testemunhos coletados.

**Tabela 11. Matriz de correlação de Spearman para todos os testemunhos coletados. Os números em negrito indicam a existência de correlações significativas entre as variáveis, para um valor de  $p < 0,05$ .**

Variáveis	Hg	COT	Fe	Mn	% silte argila	% S total
<b>BCFF10-01</b>						
Hg	1,00					
COT	-0,21	1,00				
Fe	<b>-0,45</b>	0,05	1,00			
Mn	-0,31	0,20	<b>0,49</b>	1,00		
% silte-argila	0,00	0,27	0,01	-0,08	1,00	
%S total	<b>-0,42</b>	0,27	0,24	0,08	0,31	1,00
<b>BCCF10-04</b>						
Hg	1,00					
COT	-0,08	1,00				
Fe	-0,08	<b>0,67</b>	1,00			
Mn	0,13	0,04	<b>0,38</b>	1,00		
% silte-argila	0,08	0,00	0,12	0,04	1,00	
%S total	-0,04	<b>0,66</b>	0,45	-0,10	0,29	1,00
<b>BCCF10-09</b>						
Hg	1,00					
COT	-0,27	1,00				
Fe	-0,29	<b>0,47</b>	1,00			
Mn	<b>0,77</b>	0,04	-0,10	1,00		
% silte-argila	<b>-0,59</b>	<b>0,44</b>	<b>0,43</b>	<b>-0,43</b>	1,00	
%S total	<b>-0,50</b>	0,20	<b>0,38</b>	<b>-0,41</b>	0,45	1,00
<b>BCCF10-15</b>						
Hg	1,00					
COT	-0,06	1,00				
Fe	-0,16	-0,21	1,00			
Mn	-0,20	<b>-0,64</b>	<b>0,70</b>	1,00		
% silte-argila	-0,40	-0,27	0,13	0,23	1,00	
%S total	0,45	<b>0,50</b>	-0,25	<b>-0,69</b>	-0,30	1,00

A MO é considerada o principal fator controlador da geoquímica do Hg nos sedimentos (HAMMERSCHMIDT; FITZGERALD, 2004; HAMMERSCHMIDT; FITZGERALD, 2006). O trabalho de Gehrke, Blum e Meyers (2009), no oeste do Mediterrâneo apresentou um grande enriquecimento de Hg em camadas sedimentares com elevados teores de carbono orgânico (0,95% a 4,52%). Estando as concentrações deste elemento relacionadas aos registros de elevada produtividade, onde provavelmente, alterações nas condições redox do meio favoreceram a preservação da matéria orgânica depositada. Contudo, este resultado não foi observado ao longo dos testemunhos coletados na região de Cabo Frio.



Nos sedimentos, o potencial redox afeta diretamente a geoquímica do Hg, alterando a sua partição entre a fase sólida e a fase dissolvida (ULLRICH; TANTON; ABDRAHITOVA, 2001; SUNDERLAND et al., 2006). O Mn, Fe e o S são elementos extremamente sensíveis às variações físico-químicas que ocorrem no ambiente sedimentar (TRIBOVILLARD et al., 2006), logo com base na baixa variabilidade dos metais Fe e Mn (Figura 23 e 24) e nas correlações significativas encontradas entre esses dois elementos, pode-se dizer que não ocorrem mudanças significativas nas condições de oxi-redução ao longo da coluna sedimentar. Isto explica a complexa geoquímica do Hg encontrada para a região.

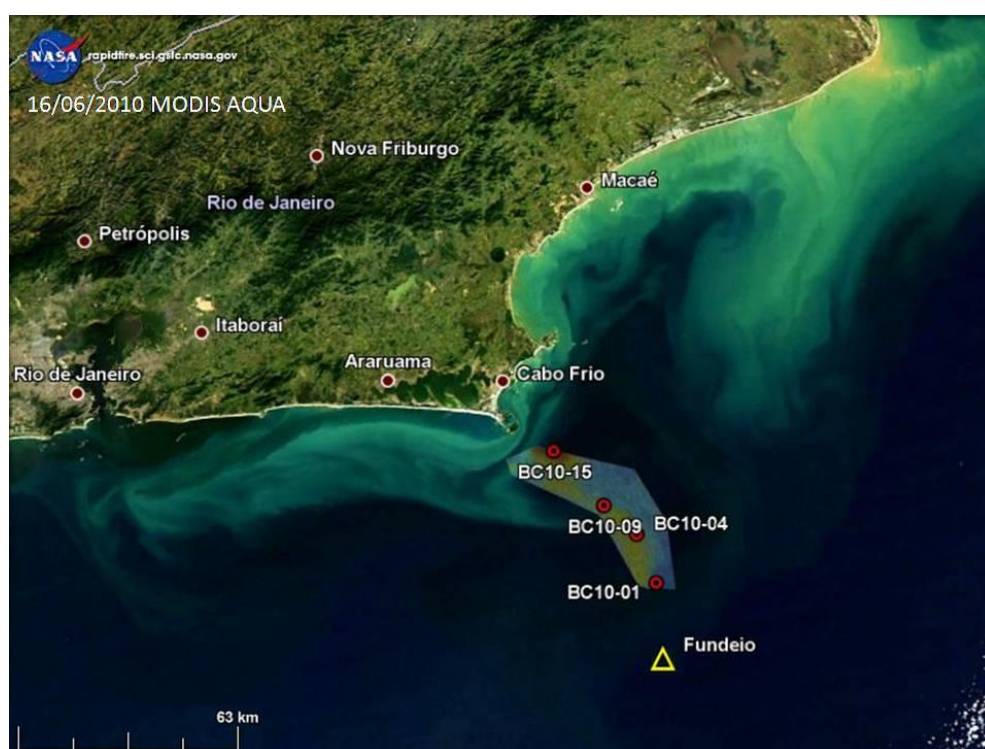
A região de Cabo Frio é marcada por uma complexa hidrodinâmica formada pelo deslocamento de diferentes massas d'água, portanto essa peculiar característica pode favorecer uma condição mais oxidante aos sedimentos de fundo. Esta hipótese é reforçada pelo estudo de Diaz et al., (2012) sobre a geoquímica sedimentar do enxofre nos mesmos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio, onde foram encontrados valores de monossulfetos de enxofre (AVS) abaixo do limite de detecção e níveis muito baixos de enxofre pirítico (CRS) (0,05 – 0,3 wt%). Isto sugere uma baixa taxa de sulfato redução, indicando uma condição mais oxidante do meio.

#### 6.4 TAXA DE ACUMULAÇÃO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO

Os maiores valores médios de fluxo de Hg foram encontrados nos testemunhos BCCF10-09 e BCCF10-15 (Tabela 12). Um monitoramento contínuo através do uso de imagens de satélite, realizado dentro do escopo do “Projeto Ressurgência”, tem demonstrado que a região do banco de lama é influenciada por plumas costeiras e, a área referente ao testemunho BCCF10-15 sofre uma maior interferência deste processo (Figura 28). Este fato explica a elevada taxa de sedimentação neste ponto e consequentemente o elevado fluxo médio de Hg em relação aos testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-04. Além disso, esclarece a dificuldade encontrada em se estabelecer associações geoquímicas para o Hg em alguns testemunhos, provavelmente por um possível efeito de diluição por parte das partículas inorgânicas.

**Tabela 12. Valores médios, mínimos e máximos das taxas de acumulação de Hg nos quatro testemunhos coletados.**

Testemunhos	Taxa. de acumulação de Hg total (ng.cm <sup>-2</sup> .anos <sup>-1</sup> )		
	Média	min. e máx.	Ano de maior fluxo
1 (BCCF10 – 01)	1,5 (±0,71)	0,4-3,7	1905
2 (BCCF10 – 04)	2,3 (±1,0)	0,8-5,8	2002
3 (BCCF10 – 09)	8,3 (±2,77)	5,2-20,0	1982
4 (BCCF10 – 15)	6,0 (±3,16)	1,6-10,6	1995



**Figura 28.** Imagem de satélite ilustrado a presença de plumas costeiras na plataforma Continental de Cabo Frio. Os pontos vermelhos representam a área de coleta dos testemunhos e o triângulo amarelo a linha de fundeio estabelecida pela equipe do “Projeto Ressurgência”.

Fonte: Projeto Ressurgência.

No testemunho BCCF10-09 o fluxo médio de Hg foi aproximadamente quatro vezes maior do que no testemunho BCCF10-04 e 8 vezes maior do que no testemunho BCCF10-01. Além disso, este testemunho atingiu um pico 2 vezes maior em relação ao testemunho BCCF10-15 (Tabela 12). Isto deixa clara a existência de outros fatores que atuam nos processos deposicionais do mercúrio na região.

A presença de frentes térmicas na região central da plataforma continental de Cabo Frio podem favorecer zonas potenciais para o acúmulo de material (CASTRO, 1996). Com isso, o tipo e a quantidade de material transportado para o assoalho oceânico estão diretamente associados à atuação das forçantes oceanográficas da região. Este fato explica o grande acúmulo de sedimentos finos neste ponto e sugere que a taxa de acumulação e a distribuição geográfica do Hg são influenciadas pela quantidade deste material transportado para o sedimento.

As taxas de acumulação do Hg apresentaram um rápido enriquecimento no final do século XIX estendendo-se aproximadamente até meados do século XX (Figura 29 A e 29 B). Estes resultados corroboram com os estudos realizados na região sudeste do Brasil, onde os valores deposicionais do Hg atingiram seus valores máximos ( $4$  a  $10 \text{ ng. cm}^{-2}. \text{ano}^{-1}$ ) entre os anos de 1940 a 1960 (LACERDA; RIBEIRO, 2004). Contudo, Lacerda e Ribeiro, (2004) também observaram um rápido acúmulo de Hg entre os anos 70 e 80. Fato este observado no testemunho BCCF10-09, onde as taxas de deposição de Hg atingiram o seu maior valor (Figura 29 C) (Tabela 11). Porém os valores encontrados neste testemunho em Cabo Frio foram aproximadamente duas vezes maiores do que os valores encontrados pelos autores, para o mesmo período.

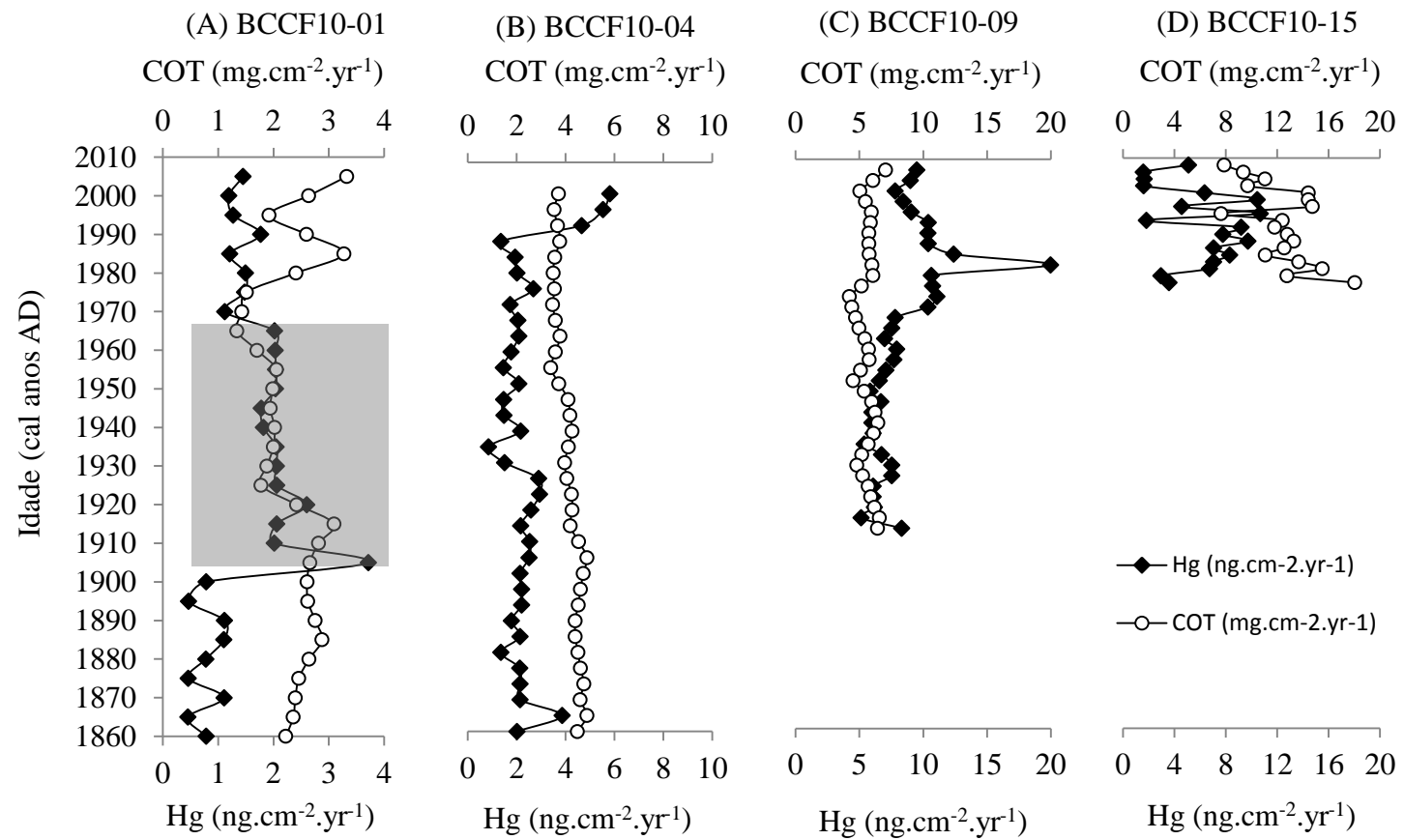
Este aumento nas concentrações de Hg entre os anos 70 e 80 pode ser explicado pelas elevadas quantidades deste metal importadas ( $160 \text{ t.ano}^{-1}$ ) pelo Brasil, chegando a  $340 \text{ t}$  em 1989. As indústrias de cloro-soda foram responsáveis até a década de 80 pela maior parte de todo o Hg importado para o Brasil. A partir desta década o garimpo do ouro da Amazônia passou a ser o principal importador de Hg e a principal atividade poluidora deste metal para o ambiente (LACERDA, 1997).

Os fluxos de Hg na plataforma continental de Cabo Frio apresentaram uma variação temporal similar à encontrada em diferentes regiões do Hemisfério Norte, com uma forte tendência ao aumento a partir de 1900 (Fig. 29 A e 29 B) (LUCCOTTE et al., 1995; BLINDLER et al., 2001; ROOS-BARRACLOUGH et al., 2002; HYLANDER; MEILI, 2003; PERRY et al 2005). Segundo Hylanders e Meili (2003) o mercúrio foi intensamente produzido e emitido para o ambiente em meados do século XIX e no começo do século XX. Este fato aconteceu devido ao uso deste metal nos processos de mineração do ouro e da prata que ocorreram na Europa e na América do Norte. Entretanto, quando comparado os valores do fluxo de Hg na plataforma continental de Cabo Frio ( $0,4 - 20,0 \text{ ng.cm}^{-2}. \text{ano}^{-1}$ ) com valores encontrados no Ártico e na Groelândia ( $0,1 - 8,0 \text{ ng.cm}^{-2}. \text{ano}^{-1}$ ) (LUCCOTTE et al., 1995;

BLINDLER et al., 2001; MUIR et al., 2009; HARE et al., 2010), observa-se que as taxas de deposição deste metal são aproximadamente 2 vezes maiores na plataforma de Cabo Frio, (este estudo). Em outras regiões do globo essa diferença é ainda maior chegando até cinco vezes (POSTE et al., 2012). Isto indica que a taxa de deposição do Hg não pode ser explicada somente pelo aumento das emissões (deposição) globais.

Estudos demonstram a influência do fenômeno da ressurgência no aporte do Hg para as águas superficiais dos oceanos (MASON; FITZGERALD, 1991; COSSA et al., 2004, SOERENSEN et al., 2010) e a importância da produtividade na ciclagem deste elemento (ROLFHUS; FITZGERALD, 1995; SILVA et al., 2011). Este fato pode explicar os maiores valores de fluxo de Hg em relação a outras regiões do globo e a magnitude dos picos observados ao longo dos testemunhos coletados. Logo, as águas oceânicas profundas que afloram na superfície da plataforma podem vir a ser uma fonte importante deste elemento para a região de Cabo Frio (Figura 29).

Modelos afirmam que meandros formados a partir da CB, devido a mudanças na orientação da linha de costa e do gradiente topográfico de fundo, na região da quebra de plataforma, estariam relacionados com a ascensão da ACAS e uma contínua regeneração da produtividade primária na região (CAMPOS; VELHOTE; SILVEIRA, 2000; CASTELAO; CAMPOS; MILLER, 2004). Estas intrusões da ACAS podem ocasionar alterações nas condições biogeoquímicas na coluna d'água, como por exemplo: aumento do fluxo de partículas orgânicas. Isto esclarece a relação encontrada entre os fluxos Hg e os fluxos de COT no testemunho BCCF10-01, para o período destacado (Figura 29 A), no qual sugere, que em determinados momentos, ocorreu na coluna d'água uma maior retenção do Hg por partículas orgânicas, seguida de uma maior remoção deste elemento para os sedimentos. Esta hipótese é reforçada pela significativa correlação encontrada entre as concentrações de Hg e o % de COT para este mesmo intervalo ( $r_s = 0,57$ ,  $p < 0,05$ ).



**Figura 29.** Fluxos de Hg e COT ao longo dos quatro testemunhos coletados.

## 6.5 INVENTÁRIO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO

A concentração média de *background* encontrada para o Hg na plataforma Continental de Cabo Frio foi de  $8 \text{ ng.g}^{-1}$ . Este valor é menor do que os valores médios estabelecidos por Marins et al. (2004) para a região sudeste brasileira ( $15 \text{ a } 30 \text{ ng.g}^{-1}$ ).

O mercúrio apresentou um elevado acúmulo durante os últimos 100 anos na plataforma continental de Cabo Frio, com destaque para o testemunho BCCF10-09, que apresentou um valor de inventário aproximadamente 6 vezes maior em relação ao testemunho BCCF10-01 (Tabela 12). O Hg em excesso correspondeu aproximadamente 70% do valor do inventário total para os últimos 100 anos no testemunho BCCF10-09, enquanto que nos testemunhos BCCF10-01 e BCCF10-04 os valores ficam próximos de 30% (Tabela 12). Quando comparado o excesso de Hg na região de Cabo Frio com valores de testemunhos localizados no sub- Ártico ( $16 \text{ a } 173 \text{ ng.cm}^{-2}$ ) (HARE et al., 2010) e na Groelândia ( $21 \text{ a } 57 \text{ ng.cm}^{-2}$ ) (BLINDER et al., 2001) para o mesmo intervalo de tempo, os valores apresentados neste estudo foram muito superiores. Entretanto, os valores do excesso de Hg na Baía de Guanabara dos últimos 60 anos ( $1 - 777 \text{ mg.m}^{-2}$ ) (MACHADO et al., 2008), ( $26 - 91 \text{ mg.m}^{-2}$ ) (COVELLI et al., 2012) são maiores em relação aos apresentados neste estudo. Isto sugere uma baixa influência de fontes pontuais poluidoras de Hg na plataforma continental de Cabo Frio.

Uma das fontes pontuais de mercúrio para plataforma continental sudeste do Rio de Janeiro é o Rio Paraíba do Sul que sofreu com os impactos oriundos da atividade sucroalcooleira até a década de 80. Entretanto, foi verificada uma baixa influência da pluma do rio Paraíba do Sul acima da isóbata de 10 m, sendo observada uma diminuição nas concentrações de Hg, nos sedimentos superficiais, com o aumento da distância (LACERDA et al., 1993). Além disso, estudos de Molisani et al., 1999, na fração particulada, encontraram uma baixa influência do Rio Paraíba do Sul no transporte de metais para o oceano Atlântico evidenciando um importante papel dos sedimentos estuarinos como uma barreira geoquímica a transferência de metais poluentes para o oceano. Isto reforça ainda mais a hipótese das águas de ressurgência como potencial fonte de Hg para esta região.

**Tabela 13. Inventário do Hg ao longo dos últimos 30 e 100 anos na plataforma continental de Cabo Frio.**

Testemunhos	Hg inventário (ng.cm <sup>-2</sup> ) (100 anos)	Hg excesso (ng.cm <sup>-2</sup> ) (100 anos)	Hg inventário (ng.cm <sup>-2</sup> ) (30 anos)	Hg excesso (ng.cm <sup>-2</sup> ) (30 anos)
BCCF10-01	2041	655	148	14
BCCF10-04	2680	820	331	169
BCCF10-09	13036	9034	2159	1774
BCCF10-15	-	-	1844	502

#### 6.6 MODELO DE DEPOSIÇÃO DO Hg NA PLATAFORMA CONTINENTAL DE CABO FRIO

Baseado nos resultados obtidos e na literatura pôde-se criar um modelo conceitual sobre a acumulação do Hg e a dinâmica deste elemento na plataforma continental de Cabo Frio (Figura 27). A principal fonte do Hg nesta região ocorre através do transporte atmosférico, porém o afloramento da ACAS sugere uma importante via de entrada para este elemento na plataforma de Cabo Frio.

As relações encontradas nos sedimentos superficiais (0-2 cm) demonstraram que a remoção do Hg da coluna d'água é controlada pelos seus principais suportes geoquímicos. Entretanto, devido às peculiaridades na dinâmica oceanográfica da região, o transporte e a relação com estes suportes geoquímicos obedecem a diferentes fatores.

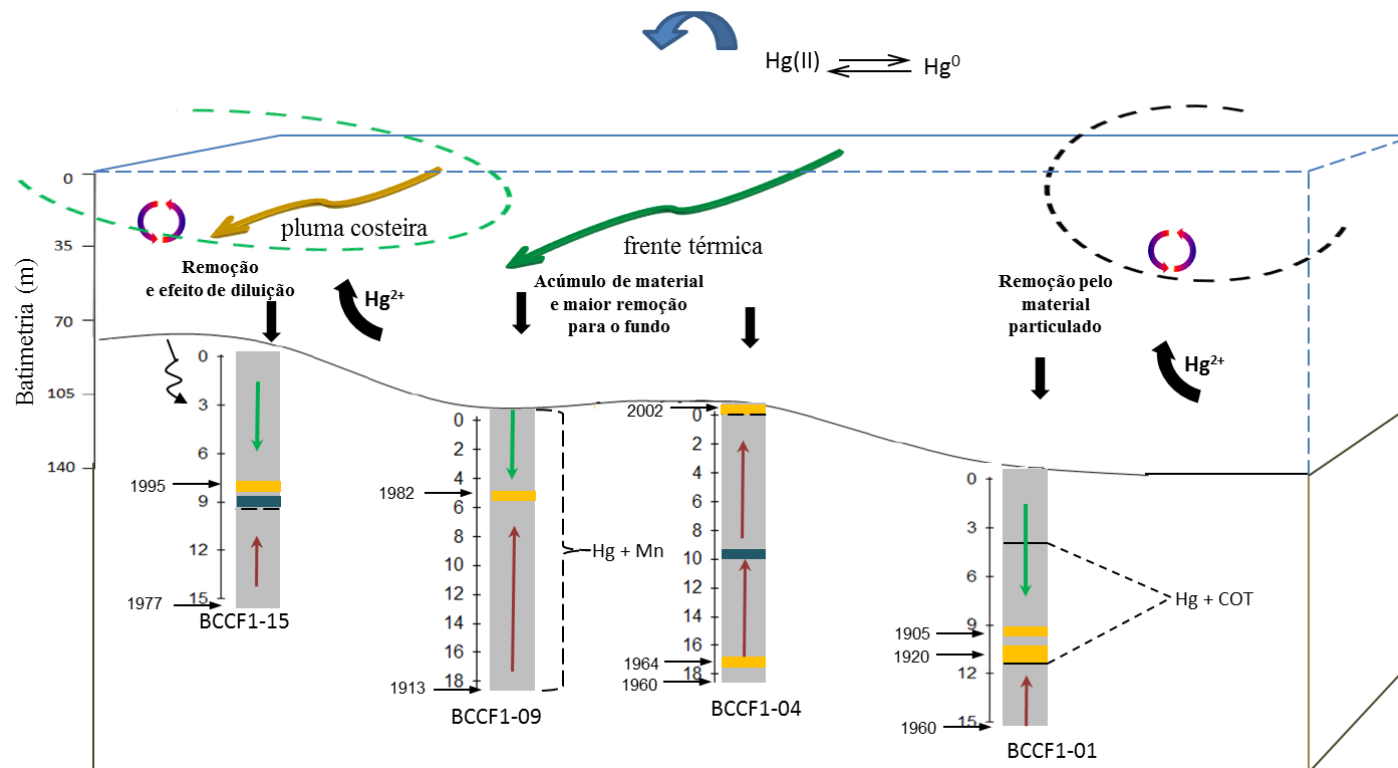
Verticalmente, as associações entre o Hg e os seus ligantes não se preservam. Isto acontece em função da complexa condição redox encontrada nos sedimentos, que influencia nos processos referentes à degradação da MO e nas reações de oxi-redução dos elementos Fe, Mn e S. Porém, os óxidos e hidróxidos de Mn demonstraram ser importantes na geoquímica do Hg, como foi observado no testemunho BCCF10-09.

Na região mais distal da plataforma, as intrusões periódicas da ACAS estão relacionadas com a magnitude dos picos de Hg e com a associação entre este elemento e o COT na porção medial do testemunho BCCF10-01. Na porção central da plataforma o elevado acúmulo de material fino (MO e fração <0,63 µm), explicado pela dinâmica de frentes térmicas, promove uma maior remoção deste elemento para o sedimento. Isto

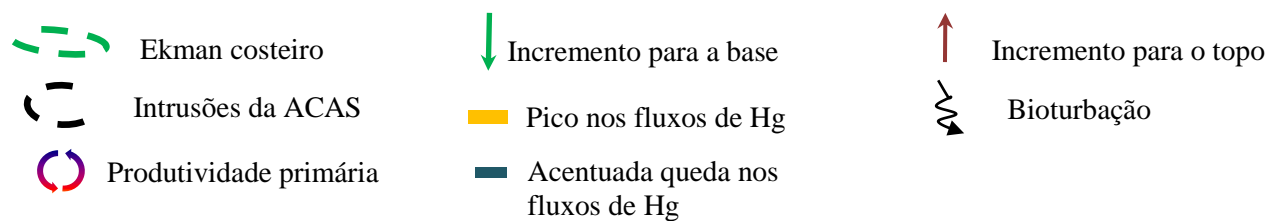
esclarece o fato do testemunho BCCF10-09 ter apresentado o maior valor médio de fluxo de Hg.

No perfil mais próximo à costa (BCCF10-15), o aumento de partículas orgânicas, influenciada pela ressurgência costeira, somada a grande quantidade de partículas inorgânicas alóctone, devido à presença de plumas costeiras, favorecem a elevada taxa de sedimentação encontrada neste ponto. Consequentemente, isto acarreta em um significativo aumento no fluxo médio de Hg para o sedimento (quando comparado ao testemunho BCCF10-01 e BCCF10-04) e sugere um efeito de diluição devido à mistura de material de fontes distintas, dificultando ainda mais o entendimento das relações geoquímicas deste elemento.





**Figura 30.** Modelo conceitual da acumulação e da dinâmica do Hg na plataforma continental de Cabo Frio.



## 7 CONCLUSÃO

A distribuição das concentrações do Hg, ao longo dos testemunhos, mostrou uma íntima relação com os padrões sedimentares da plataforma de Cabo Frio. Nos sedimentos superficiais, a geoquímica do Hg é controlada pela associação com diferentes suportes geoquímicos. Entretanto, verticalmente, o Hg não apresentou essa mesma relação, a exceção da significativa correlação com o Mn no testemunho BCCF10-09. Isto sugere que os processos geoquímicos que ocorrem com o Hg na coluna d' água não se preservam nos sedimentos de fundo desta região, em virtude da dinâmica condição redox encontrada no ambiente.

Os diferentes padrões deposicionais, observados através dos resultados de fluxo e de inventário do Hg, somados as interpretações referentes à razão molar C:N e dos isótopos estáveis  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ , indicam que os processos deposicionais ao longo da plataforma continental de Cabo Frio são controlados por dinâmicas oceanográficas de pequena e mesoescala.

As taxas de deposição do Hg na plataforma continental de Cabo Frio foram similares aos registros antropogênicos globais e regionais citados na literatura. Isto sugere que a principal via de entrada deste elemento para a região de Cabo Frio ocorre através da deposição atmosférica. Entretanto, os maiores valores de fluxo em relação à literatura demonstram que a ressurgência é uma importante fonte de Hg para a região.

A ausência de relação entre os fluxos de COT e os fluxos de Hg, nos testemunhos coletados, apontou para uma baixa preservação do material que se deposita nos sedimentos desta região. Entretanto, a relação observada entre estas duas variáveis no testemunho BCCF10-01 demonstrou a necessidade de uma investigação mais detalhada, com o emprego de técnicas geoquímicas que possam elucidar com maior precisão a associação entre este elemento e a MO depositada na plataforma continental de Cabo Frio.

Os resultados obtidos com o Hg em excesso demonstraram a baixa influência de fontes pontuais de contaminação. Isto reforça ainda mais que as águas de ressurgência são importantes no aporte de Hg para a região.

## REFERÊNCIAS

AMYOT, Marc et al. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake water. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 28, p. 2366-2371, 1994.

AMYOT; Marl et al. Effects of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. **Geochem. Cosmochem. Acta.**, London, v. 61, p. 975 – 987, 1997.

ANDRADE, M.M. **Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13.000 anos cal AP**. Niterói, 2008, 275 p., Dissertação (Mestrado em Geociências)- Universidade Federal do Fluminense, Niterói, 2008.

ARAUJO, Beatriz Ferreira et al. Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental Brasileira: Bacia de Campos – Rio de Janeiro. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p.501-507, 2010.

ARIYA, Parisa A.; KHALIZOV, Alexei; GIDAS, Alexios. Reactions of Gaseous Mercury with Atomic and Molecular Halogens: Kinetics, Product Studies, and Atmospheric Implications. **J. Phys. Chem. A.**, Washington, v. 106. p. 7310-7320, 2002.

ARIYA, Parisa A. et al. Mercury chemical transformation in the gas, aqueous and heterogeneous phases: state-of-the-art science and uncertainties. . In: PIRRONE, N; MASON, R. **Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications**. [s.l]: UNEP. 2008

ARIYA, Parisa et al. The Arctic: a sink for mercury. **TELLUS**, v. 56, p. 397-403, 2004.

ARNABOLDI, M; MEYERS, P. A. Trace element indicators of increased primary production and decreased water column ventilation during deposition of latest Pliocene sapropels at five locations across the Mediterranean Sea. **Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeocology**, Amsterdam, v. 249, p. 425-443, 2007.

ASMUND, Gert; NIELSEN, Sven P. Mercury in dated Greenland marine sediments. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 245, p. 61-72, 2000.

AZEVEDO, F. A. **Toxicologia do mercúrio**. São Paulo: RIMA, 2003.

BARGAGLI, Roberto et al. Enhanced Deposition and Bioaccumulation of Mercury in Antarctic Terrestrial Ecosystems Facing a Coastal Polynya. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v.39, p. 8150-8155, 2005.

BARKAY, Tamar; MILLER, Susan M.; SUMMERS, Anne O. Bacterial mercury resistance from atoms to ecosystems. **FEMS Microbiology Reviews**, Oxford, v. 27, p. 355-384, 2003. .

BAUMGART, Anne et al. Distribution and burial of organic carbon in sediments from the Indian Ocean upwelling region off Java and Sumatra, Indonesia. **Deep sea research I**, Oxford, v. 57, p. 458-467, 2010.

BICKERT, Torsten. Influences of Geochemical Processes on Stable Isotope Distribution in Marine Sediments. In: SCHULZ, Horst; ZABEL, Matthias. **Marine Geochemistry**. 2 ed. Germany: Springer 2006. cap.10, p. 339-362.

BINDLER, Richard et al. Mercury Accumulation Rates and Spatial Patterns in Lake Sediments from West Greenland: A Coast to Ice Margin Transect. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 35, n. 9, p. 1736-1741, 2001.

BLOTT, S. J.; PYE, K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. **Journal of Earth Surface Processes and Landforms**, v. 26, n. 11, p. 1237-1248, 2001.

BÖNING, P. et al. Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, n. 21, p. 4429-4451, 2004

BROOKS, Steven et al. Springtime atmospheric mercury speciation in the McMurdo, Antarctica coastal region. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, n. 12, p. 2885–2893, 2008.

CAMPOS, E. J . D. et al. Experiment studies circulation in Western South Atlantic. **EOS**, Washington, v. 77, p. 253 – 259, 1996.

CAMPOS, E. J. D.; VELHOTE, D; SILVEIRA, I. C. A. Shelf break upwelling driven by Brazil Current cyclonic meanders. **Geophys. Res. Let.**, Washington, v. 27, n. 6, p. 751-754, 2000.

CARBONEL, C. A. Modelling of upwelling-downwelling cycles caused by variable wind in a very sensitive coastal system. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 23, p. 1559-1578, 2003.

CASTELAO, Renato M.; BARTH, John A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: The importance of wind stress curl. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, 103602, doi:10.1029/2005gl025182, 2006.

CASTELAO, Renato M.; CAMPOS, Edmo J. C; MILLER, Jerry L. A Modelling Study of Coastal Upwelling Driven by Wind and Meanders of the Brazil Current. **Journal of Coastal Research**, U. S., v. 20, n. 3, p. 662-671, 2004..

CASTRO FILHO, B. M. **Correntes e massas de água da plataforma continental norte de São Paulo**. 1996 . Tese de Livre-Docência - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo.

COSSA, Daniel et al. Mercury in the Southern Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 75, p. 4037 – 4052, 2011.

COSSA, Daniel et al. Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 90, p. 21–29, 2004.

COSSA, Daniel et al. The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. **Deep – Sea Research II**, Oxford, v. 44, n. 3-4, p. 721-740, 1997.

COVELLI, Stefano et al. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). **Marine Geology**, Amsterdam, v. 230, p. 29–51, 2006.

COVELLI, Stefano et al. Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 35, p. 29–42, 2012.

CRUZ, A. P. **Variações Seculares de facies sedimentares de lama da Plataforma Continental de Cabo Frio, Rj**. Niterói, 2012, 104 p., Dissertação (Mestrado em Geociências)- Universidade Federal do Fluminense, Niterói 2012.

DASTOOR, Ashu P; DAVIGNON, Didier. Global mercury modelling at environment Canadá. In: PIRRONE, N; MASON, R. **Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications**. [S.l]: UNEP. 2008.

DIAS, G. T. M. **Carta de sedimentos marinhos superficiais da Bacia de Campos**. Niterói, RJ: Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense, 2000.

DIAZ, Rut, Amelia et al. Early diagenesis of sulfur in a tropical upwelling system: Cabo Frio, southeastern Brazil. **Geology**, v. 40, p 879-882, 2012

ENGLE, M. A. et al. Atmospheric mercury emissions from substrates and fumaroles associated with three hydrothermal systems in the western United States. **J. Geophys. Res.**, Washington, v. 111, n. 17, 2006.

FITZGERALD, William F; LAMBORG, Carl H; HAMMERSCHMIDT, Chad R. Marine Biogeochemical Cycling of Mercury. **Chem. Rev.**, Washington, v. 107, p. 641-662, 2007.

FÖRSTNER, U. E.; WITTMAN, G. T. W.; Metal Pollution. In: **The Aquatic Environmenta.**, 2 ed. Berlin: Springer-Verlag, 1983.

FRIEDLI, H. R. et al. Initial Estimates of Mercury Emissions to the Atmosphere from Global Biomass Burning. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 43, p. 3507–3513, 2009.

GAGNON, Christian et al. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 59, p. 159-176, 1997.

GARRISON, Tom. Ocean Circulation. In: **ESSENTIALS OF OCEANOGRAPHY**. Califórnia: Brooks/Cole, 2000. Cap. 8, p. 152–153.

GEHRKE, Gretchen E.; BLUM, Joel D.; MEYERS, Philip A. The geochemical behavior and isotopic composition of Hg in a mid-Pleistocene western Mediterranean sapropel. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 73, p. 1651–1665, 2009.

GUSTIN, Mae; LINDBERG, Steven; WEISBERG, Peter. An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 23, p.482–493, 2008.

HAMMERSCHMIDT, Chad R.; FITZGERALD, William F. Geochemical Controls on the Production and Distribution of Methylmercury in Near-Shore Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 38, n. 5, p. 1487 – 1495, 2004.

HAMMERSCHMIDT, Chad R.; FITZGERALD, William F. Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 70, p. 918 – 930, 2006.

HARE, Alexander A. et al. Natural and Anthropogenic Mercury Distribution in Marine Sediments from Hudson Bay, Canada. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 44, p. 5805–5811, 2010.

HEDGES, J. I.; KEIL, R. G.; BENNER R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Org. Geochem.**, Oxford, v. 27, n. 5-6, p. 195-212, 1997.

HYLANDER, Lars D.; MEILI, Markus. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 304, p. 13–27, 2003.

HYNES, A.J. et al. Our current understanding of major chemical and physical processes affecting mercury dynamics in the atmosphere and at the air-water/terrestrial interfaces. In: PIRRONE, N; MASON, R. **Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications**. [S.l]: UNEP. 2008.

KNOPPERS, Bastiaan et al. A interface terra-mar do Brasil. In: CRESPO, R. P; SOARES, Gomes. **Biologia Marinha**. 2, ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. Cap. 15, p. 529-553.

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

LACERDA, L. D. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 196-199, 1997.

LACERDA, L. D. et al. Mercury in Sediments from the Paraíba do Sul River Continental Shelf, S.E. Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 26, n. 4, p. 220-222, 1993.

LACERDA, L. D. et al. Mercury distribution in Continental Shelf sediments from two offshore oil fields in Southeastern Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 72, n. 1, p. 178-185 2004.

LACERDA, L. D.; RIBEIRO, M. G. Changes in Lead and Mercury Atmospheric Deposition Due to Industrial Emissions in Southeastern Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 15, n. 25, p. 931-937, 2004.

LAMBORG, C. H.; ROLFHUS, K. R.; FITZGERALD, W. F.; KIM, G. The atmospheric cycling and air - sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 46, p. 957 – 977, 1999.

LAURIER, F. J. G. et al. Mercury distributions in the North Pacific Ocean—20 years of observations. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 90, p. 3-19, 2004.

LAW, G. T. W. et al. Manganese, iron, and sulphur cycling on the Pakistan margin. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 56, p. 305-323, 2009.

LIN, C.-J.; PEHKONEN, S. O. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosol. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 31, p. 4125 – 4137, 1997.

LIN, Che-Jen; PEHKONEN, Simo O. The chemistry of atmospheric mercury: a review. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 33, p. 2067-2079, 1999.

LINDBERG, S. E.; STRATTON, W. J. Atmospheric mercury speciation: concentration and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 32, p. 49 – 57, 1998..

LORING, D. H; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 32, p. 235-283, 1992.

LUCOTTE, M. et al. Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Québec (Canadá). **Water, Air and Soil Pollution**, New York, v. 80, n. 1, p. 467-476, 1995.



MACHADO, Wilson et al. Mercury accumulation in sediments along in eutrophication gradient in Guanabara Bay, Southeast Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 3, p. 569-575, 2008.

MAHIQUES, M. M. et al. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 24, p. 1685–1697, 2004.

MAHIQUES, M. M. et al. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 77, n. 3, p. 535-548, 2005.

MAHIQUES, M. M. Post-LGM sedimentation on the outer shelf – upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil. **Mar Geol.**, Amsterdam, v. 181, p. 387–400, 2002.

MALM, O. et al. Utilização do acessório de geração de vapor frio para análise de mercúrio em investigações ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira para Progresso da Ciência**, São Paulo, v. 41, p. 88-92. 1989.

MARINS, R. V.; FILHO, J. P.; MAIA, R. R.; LACERDA, L. D.; MARQUES, W. S. Distribuição de Mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa Brasileira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 763-770, 2004.

MASON, R. Mercury Emissions from Natural Sources and their Importance in the Global Mercury Cycle. In: PIRRONE, N; MASON, R. **Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications**. [S.l]: UNEP. 2008.

MASON, R. P. et al. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. **Limnol. Oceanography**, Baltimore, v. 38, n. 6, p 1227-1241, 1993.

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F. Mercury speciation in open ocean waters. **Water, Air, and Soil Pollution**, New York, v. 56, p. 779- 789, 1991.

MASON, R. P. et al. Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. **Environmental Research**, Califórnia, v. 119, p. 101 – 117, 2012.

MASON, R. P., SHEU, G. R. Role of the ocean in the global mercury cycle. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 16, 1093, doi:10.1029/2001GB001440, 2002

MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F.; MOREL, F. M. M. The biogeochemical cycling of elemental mercury - anthropogenic influences. **Geochim. Cosmochim. Acta**, London, v. 58, n.15, p. 3191 – 3198, 1994.

MASON, R. P.; LAWSON, N. M.; SHEU, G. R. Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air - sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. **Deep-Sea Res., Part 2**, Oxford, v. 48, n. 13, p. 2829 – 2853, 2001.

MASON, R. P.; ROLFHUS, K. R.; FITZGERALD, W. F. Mercury in North Atlantic. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 61, p. 37–53, 1998.

MASON, R. P.; SULLIVAN, K. A. The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic. **Deep-sea research**, Oxford, v. 46, p. 937-956, 1999.

MCGREGOR, H. V. et al. Rapid 20th-Century Increase in Coastal Upwelling off Northwest Africa. **Science**, v. 315, p. 637-639. 2007.

MEYERS, Philip A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 114, p. 289-302, 1994.

MOLISANI, M. M. et al. Heavy metals in sediments of the lower Paraíba do Sul river and estuary, R.J., Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, New York, v. 63, p. 682-690, 1990.

MOREL, François M. M.; KRAEPIEL; Anne. M. L; AMYOT, Marc. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annu. Rev. Ecol. Syst.**, Califórnia, v. 29, p.543-566, 1998.

MUÑOZ, P. et al. Recent sedimentation and mass accumulation rates based on <sup>210</sup>Pb along the Peru–Chile continental margin. **Deep-Sea Research II**, Oxford, v. 51, p. 2523–2541, 2004.

MUEHE, D; CARVALHO, V. M. S. G. Morfologia, cobertura sedimentar e transporte de sedimentos na plataforma continental interna entre a ponta de Saquarema e o Cabo Frio (RJ). **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 41, p. 1-12, 1993.

MUIR, D. C. G. et al. A. Spatial Trends and Historical Deposition of Mercury in Eastern and Northern Canada Inferred from Lake Sediment Cores. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 43, p. 4802–4809, 2009.

NAGAI, R. H.; SOUSA, S. H. M.; BURONE, L.; MAHIQUES, M. M. Paleoproductivity changes during the Holocene in the inner shelf of Cabo Frio, southeastern Brazilian continental margin: Benthic foraminifera and sedimentological proxies. **Quaternary International**, v. 206, p. 62–71, 2009.

NAKAGAWA, R. Estimation of mercury emissions from geothermal activity in Japan. **Chemospher**, Oxford, v. 38, p. 1867–1871 1999.

NRIAGU, Jerome; BECKER, Christian. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 304, p. 3–12, 2003.

OGRINC, Nives et al. Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 107, p. 31–48, 2007.

PACYNA et al. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 44, p. 2487–2499, 2010.

PACYNA, Elisabeth et al. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. **Atmospheric Environment**, Oxford v. 40, p. 4048–4063, 2006.

PASSIER, Hilde; LUTHER, George; LANGE, Gert. Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. **Deep sea research II**, Oxford, v. 44, p. 1361 – 1380, 1997.

PEHKONEN, Simo O; LIN, Che-Jen. Aqueous Photochemistry of Mercury with Organic Acids. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Pittsburgh, v. 48, p. 144 – 150, 1998.

PERRY, Ethan et al. Deconstruction of Historic Mercury Accumulation in Lake Sediments, Northeastern United States. **Ecotoxicology**, London, v. 14, n. 1-2, p. 85-99, 2005.

PETERSON, Ray. G; STRAMMA, Lothar. Upper – level circulation in South Atlantic Ocean. **Prog. Oceanog.**, v. 26. P. 1-73, 1991.

PIRRONE, N., COSTA P; PACYNA J.M.; FERRARA R. Mercury Emissions to the Atmosphere from Natural and Anthropogenic Sources in the Mediterranean region. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 2997-3006, 2001.

PIRRONE, Nicola et al. Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. In: PIRNONE, N; MASON, R. **Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Measurements, models and policy implications**. [S.I]: UNEP. 2008.

POLI, Maria Serena; MEYERS, Philip A; THUNELL, Robert C. The western North Atlantic record of MIS 13 to 10: Changes in primary productivity, organic carbon accumulation and benthic foraminiferal assemblages in sediments from the Blake Outer Ridge (ODP Site 1058). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. Amsterdam, v. 295, p. 89–101, 2010.

POSTE, Amanda E.; MUIR, Derek C. G; OTU, Megan K.; HALL, Roland I.; HECKY, Robert E. Past and present mercury flux to a West African crater lake (Lake Bosomtwe/Bosumtwi, Ghana). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 420, p. 340–344, 2012.

RAVICHANDRAN, Mahalingam. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. **Chemosphere**, Oxford v. 55, p. 319-331, 2004.

REZENDE, C. E. et al. The effect of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 44, p. 680–684, 2002.

ROLFHUS, K. R; FITZGERALD, W. F. Linkages between atmospheric mercury deposition and the methylmercury content of marine fish. **Water, Air, and Soil Pollution**, New York, v. 80, p. 291-297, 1995.

ROOS-BARRACLOUGH, F. et al. 14 500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 202, p. 435-451, 2002

RULLKÖTER, Jürgen. Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis. In: SCHULZ, Horst; ZABEL, Matthias. **Marine Geochemistry**. 2 ed. Germany: Springer 2006. Cap.4, p 125-162.

SAAVEDRA, L 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.

SANDERS, C. J. et al. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. **Marine Chemistry** (Manuscript Draft, MARCHE-D-12-00008) 2011.

SCHROEDER, William H; MUNTHER, John. Atmospheric mercury-an overview. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 809 – 822, 1998.

SELIN, Noelle; SUNDERLAND, Elsie; KNIGHTS, Christopher; MASON, Robert. Sources of Mercury Exposure for U.S. Seafood Consumers: Implications for Policy. **Environmental Health Perspectives**, U. S, v.118, n. 1, p. 137-143. 2010.

SILVA, Carlos Alberto et al. Mercury speciation in fish of the Cabo Frio upwelling region, Se - Brazil. **Brazilian journal of oceanography**. v. 59, n. 3, p. 259-266, 2011.

SILVEIRA, I. C. A. S. et al. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, São Paulo, v. 48, n. 2, p. 171-183, 2000.

SIROCKO, Frank; GARBE-SCHÖNBERG, Dieter; DEVEY, Colin. Processes controlling trace element geochemistry of Arabian Sea sediments during the last 25,000 years. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 26, p. 217–303, 2000.

SOERENSEN, Anne et al. An Improved Global Model for Air-Sea Exchange of Mercury: High Concentrations over the North Atlantic. **Environ. Sci. Technol.**, Easton, v. 44, p. 8574–8580, 2010.

STEFFEN, Alexandra et al. Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujuarapik (Canada). **Science of the Total Environment**. Amsterdam, v. 342, p.185–198, 2005.

STRAMMA, Lothar. Geostrophic transport of the South Equatorial Current in the Atlantic. **Journal of Marine Research**, New York, v. 49, p. 281-294, 1991.

SUBIR, Mahamud; ARIYA, Parisa A.; DASTOOR Ashu P. A review of the sources of uncertainties in atmospheric mercury modeling II. Mercury surface and heterogeneous chemistry - A missing link. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 46, p. 1 – 10, 2012

SUNDERLAND, E. M.; MASON, R. P. Human impacts on open ocean mercury concentrations. **Global Biogeochem. Cycles**, Washington, v. 21, GB4022. doi: 4010.1029/2006GB002876, 2007.

SUNDERLAND, Elsie et al. Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 102, p. 111–123, 2006.

TRIBOVILLARD, Nicolas et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**. Amsterdam, v. 232, p. 12-32, 2006.

ULLRICH, Susanne M.; TREVOR, Tanton W.; ABDRASHITOVA, Svetlana A. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. **Environmental Science and Tecnology**, Easton, v. 31, n.3, p. 241-293, 2001.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport**. Genebra: UNEP, 2008, p. 7-41.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. US EPA, 1998, p. 1-24.

VALENTIN, J. L. et al. A origem das massas d' água na ressurgência de Cabo Frio vista através da comunidade de copépodos. **Instituto de Pesquisa da Marinha**, n. 97, p. 1-36, 1976.

VALENTIN, J. L.; MONTEIRO – RIBAS, W. M. Zooplankton community structure on the east-southeast Brazilian continental shelf (18-23°S latitude). **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 13, n. 4, p. 407 – 424, 1993.

WALINSKY, S. E. et al. Distribution and composition of organic matter in surface sediments of coastal Southeast Alaska. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 29, p. 1565–1579, 2009.

## 9 ANEXO

### 9.1 PERFIS LINEARES DA ATIVIDADE DO $^{210}\text{Pb}$ AO LONGO DA PROFUNDIDADE

