

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA**

**RUT AMELIA DÍAZ RAMOS**

**GEOQUÍMICA INORGÂNICA, ORGÂNICA E ISOTÓPICA DO ENXOFRE EM  
SEDIMENTOS HOLOCÊNICOS DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO  
FRIO (RJ)**



**NITERÓI**

**2016**

RUT AMELIA DÍAZ RAMOS

**GEOQUÍMICA INORGÂNICA, ORGÂNICA E ISOTÓPICA DO ENXOFRE EM  
SEDIMENTOS HOLOCÊNICOS DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO  
FRIO (RJ)**

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

Orientadora:

Prof<sup>ca</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Luiza Spadano Albuquerque

Coorientadora:

Dr<sup>a</sup>. Ursula Mendoza

NITERÓI  
2016

D542 Díaz Ramos, Rut Amelia.

Geoquímica inorgânica, orgânica e isotópica do enxofre em sedimentos holocênicos do sistema de ressurgência de Cabo Frio(RJ) / Rut Amelia Díaz Ramos. – Niterói : [s.n.], 2016.

136 f. : il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2016. Orientadora: Profª Drª Ana Luiza Spadano Albuquerque. Coorientadora: Profª Drª Ursula Mendoza.

1. Sedimento marinho. 2. Carbono orgânico. 3. Pirita. 4. Ressurgência (Oceanografia). 5. Isótopo do enxofre. 5. Cabo Frio (RJ). 6. Produção intelectual. I. Título.

CDD 551.46083

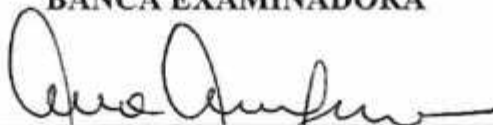
RUT AMELIA DIAZ RAMOS

**GEOQUIMICA INORGÂNICA, ORGÂNICA E ISOTÓPICA  
EM SEDIMENTOS HOLOCÊNICOS DO SISTEMA DE  
RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO (RJ)**

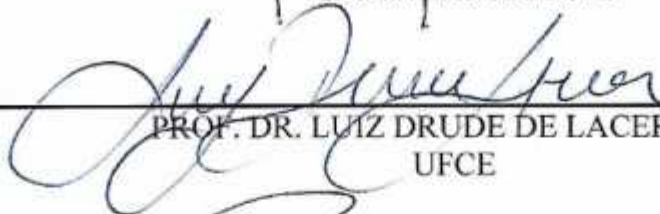
Tese apresentada ao Curso de Pós - Graduação  
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para a obtenção do **Grau  
de Doutor**. Área de Concentração: **Geoquímica  
Ambiental**.

Aprovada em fevereiro de 2016.

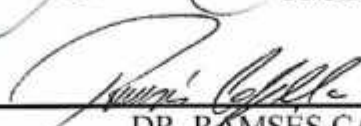
**BANCA EXAMINADORA**



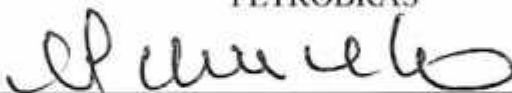
PROFA. DRA. ANA LUIZA SPADANO ALBUQUERQUE  
ORIENTADORA/UFF




PROF. DR. LUIZ DRUDE DE LACERDA  
UFCE



DR. RAMSÉS CAPILLA  
PETROBRÁS



PROF. DR. EMMANOEL VIEIRA DA SILVA FILHO  
UFF



PROF. DR. WILSON THADEU VALLE MACHADO  
UFF

A minha amada Sarita

## **AGRADECIMENTOS**

- A minha querida orientadora prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Luiza Spadano Albuquerque, pelo incentivo a fazer sempre o melhor possível e por todo apoio e carinho incondicional.
- A minha coorientadora Ursula Mendoza pela ajuda e apoio durante todas as etapas deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Wilson Machado por contribuir com ideias que auxiliaram na finalização do trabalho.
- Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, pelos ensinamentos que contribuíram para a minha formação. Aos funcionários do Departamento de Geoquímica, especialmente ao Sr. Nivaldo.
- Aos colegas e amigos da Geoquímica, especialmente Rodrigo e Ana Paula, Ricardo, Gabriel e Luciane, pela amizade.
- A minha mãe e família querida pelo apoio e incentivo incondicionais para cumprir mais uma meta proposta na minha vida, vocês são o mais importante, AMO vocês.
- A Manuel, meu esposo e amor, por seu grande amor, pelo apoio, pela ajuda e companhia incondicional em todos os momentos, te AMO.
- A Deus e a Virgem pela vida e pelas bênçãos recebidas.
- A CAPES e FAPERJ pela concessão da bolsa de estudo.
- A Rede de Geoquímica da PETROBRAS/CENPES e a ANP pelo apoio e financiamento deste projeto.

Muito Obrigada!

## RESUMO

O presente estudo utiliza a geoquímica inorgânica das espécies reduzidas do enxofre, operacionalmente definidas como *acid-volatile sulfide* (AVS) e *chromium-reducible sulfur* (CRS), a composição isotópica ( $^{34}\text{S}$ ) do sulfato da água intersticial, do CRS, e das frações orgânicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e resíduo orgânico) para avaliar a diagênese do enxofre ao longo do Holoceno (últimos 12.000 anos cal AP) no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF). Também foi usada a morfologia da pirita, considerando a distribuição de tamanho dos frambóides através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de inferir o estado de oxidação do ambiente de formação. Foram coletados quatro perfis sedimentares curtos (*box-cores*) e três longos (*kullembers*) em um gradiente “*cross-shelf*” na plataforma continental de Cabo Frio. A razão C/N e o a composição isotópica ( $^{13}\text{C}$ ) da matéria orgânica reflete uma fonte marinha durante a diagênese recente. As diferentes características morfológicas, como as superfícies de oxidação nos microcristais, os processos de crescimento secundário e os poliframboides encontrados nas análises morfológicas da pirita, assim como também a variabilidade na distribuição dos diâmetros dos frambóides evidenciaram uma formação sob condição redox altamente dinâmica. A razão COT/CRS indica que o fator limitante para a formação da pirita é o enxofre, devido as condições de deposição do ambiente as quais favorecem a re-oxidação do sulfeto de hidrogênio. A composição isotópica do sulfato ao longo dos perfis apresenta um valor médio de +23‰, e não foi observado um fracionamento isotópico com respeito ao sulfato da água do mar (+ 21‰), indicando a diagênese do sulfato em um sistema aberto e baixas taxas de sulfato redução. No entanto, a composição isotópica do CRS apresentou sinais altamente empobrecidos em  $^{34}\text{S}$  (-45‰ até -25 ‰), indicando reações de re-oxidação no ciclo do enxofre. A composição isotópica das espécies orgânicas do enxofre apresenta um enriquecimento em  $^{32}\text{S}$  quando comparados com o sulfato da água intersticial, e isotopicamente pesadas comparadas com a pirita. O incremento na razão S/C dos ácidos húmicos e o empobrecimento do sinal isotópico em  $^{34}\text{S}$  com o avanço da profundidade indicam a captura do enxofre de origem diagenético pela matéria orgânica. Um balanço de massa isotópico indica a predominância de uma fonte biossintética nos ácidos húmicos e diagenética nos ácidos fúlvicos, estes resultados guardam relação com a reatividade da matéria orgânica em cada fração. No gradiente “*cross-shelf*” as frações orgânicas da plataforma média apresentam os menores conteúdo de enxofre biossintético, indicando a presença de matéria orgânica mais reativa. Estes resultados indicam que a sulfurização da matéria orgânica e a acumulação de pirita em Cabo Frio foi favorecida pelo ciclo re-oxidativo do enxofre devido a intensas condições

óxicas na coluna de água. O processo de diagênese do enxofre ao longo do Holoceno não guarda relação aparente com as mudanças oceanográficas registrada na área de estudo, assim sendo, a dinâmica do enxofre esteve relacionada com a intensidade dos processos de diagênese.

**Palavras-chave:** CRS. Ácidos húmicos. Ácidos fúlvicos. Isótopos de enxofre. Sulfurização.



## ABSTRACT

Four box-corer and three Kullenberg were collected in a cross-shelf gradient in the continental shelf of Cabo Frio. The box-corer were used to evaluate the sulfurization of the organic matter during the early diagenesis and also, study the pyrite morphology and size distribution of framboids by scanning electron microscopy (SEM) to infer the oxidation state of the environment during the early diagenesis. This study uses the inorganic geochemistry of reduced sulfur species operationally defined as acid-volatile sulfide (AVS) and chromium-reducible sulfur (CRS), the isotopic composition ( $^{34}\text{S}$ ) of pore water sulfate, CRS, and the isotopic composition of different organic fractions (humic acids, fulvic acids and organic residue) to evaluate the sulfur diagenesis during the Holocene (last 12000 years cal AP) in the upwelling system of Cabo Frio. Carbon stable isotopes signatures and C/N ratios of total organic matter evidence a marine source during the early diagenesis. The observed increase in the atomic S/C ratios and the  $^{34}\text{S}$  depletion in humic acids with increasing depth evidence the diagenetic uptake of reduced sulfur species by organic matter during the early diagenesis. The different morphological characteristics observed, such as surface oxidation in the microcrystals, the processes of secondary growth and polyframboids found, as well as the variability in the framboids diameters distribution, show the formation under highly dynamic redox conditions. In the sediments from the Holocene the COT/CRS ratio indicates that the limiting factor for the pyrite formation is the sulfur. The isotopic composition of sulfate is around +23‰, and without fractionation of sulfate with respect to sea water (21 + ‰) indicating a sulfur diagenesis in an open system and a low net sulfate reduction. The isotopic composition of the CRS is highly depleted (-45‰ to -35‰), indicating oxidation reactions in the cycle of sulfur. The stable sulfur isotope composition of the organic fractions (humic acids, fulvic acids and organic residue) was substantially enriched in  $^{32}\text{S}$  when compared to bottom and pore water sulfate ( $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} \sim +23\text{‰}$ ), but isotopically heavier than the co-existing pyrite ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}} = -45\text{‰}$  to  $-35\text{‰}$ ). The  $^{34}\text{S}$  depletion in humic acids, fulvic acids and in the organic residue with increasing depth evidence the diagenetic uptake of reduced sulfur species by organic matter. A sulfur isotope mass balance indicated a predominance of biogenic sulfur in humic acids and in the organic residue, while the fulvic acids have a predominance of diagenetic sulfur. In cross-shelf gradient, the organic fractions from the middle shelf have the lower proportion on biosynthetic sulfur, indicating the presence of more reactive matter. The results evidenced that the sulfurization of organic matter and the pyrite accumulation in the Cabo Frio sediments was favored by the sulfur re-oxidative cycling due to the intense oxic water conditions. The diagenesis process in the sulfur cycle

during the Holocene in sediments from the continental shelf don't have relation with the changes in the oceanography conditions. The process of diagenesis of sulfur seem to be a continuous process.

**Keywords:** CRS. Humic acids. Fulvic acids. Sulfur Isotopes. Sulfurization

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> - Ciclo do enxofre indicando os processos de transformação: (1) Sulfato redução; (2) Oxidação das espécies intermediárias do enxofre; (3) Formação de sulfetos de ferro; (4) Formação de enxofre orgânico . . . . .  | 26 |
| <b>Figura 2</b> - Diagrama de representação do processo de formação da pirita, ressaltando que os monossulfetos de ferro (FeS) constituem a fração operacionalmente definida como AVS e a pirita (FeS <sub>2</sub> ) constituiu a fração do CRS . . . . .  | 28 |
| <b>Figura 3</b> - Diagrama de representação do processo de formação do enxofre orgânico de origem diagenético. . . . .   | 29 |
| <b>Figura 4</b> - Ligações entre moléculas de baixo peso molecular e macromoléculas de alto peso molecular . . . . .   | 31 |
| <b>Figura 5</b> - Esquema de re-oxidação de H <sub>2</sub> S para S <sup>0</sup> , seguido pelo desproporcionamento do S <sup>0</sup> . . . . .  | 35 |
| <b>Figura 6</b> - (A) “ <i>Clusters</i> ” de frambóides associados a massas irregulares de pirita em sedimentos do Mar Báltico (BÖTTCHER; LEPLAND, 2000); (B) Cristais eudrais de pirita em sedimentos do Mar Negro (WILKIN; ARTHUR, 2001); (C) Frambóide de pirita grande (Ø = 119 µm) com aparência cristalina (DÍAZ RAMOS, 2012); (D) Pirita minuta (DÍAZ, RAMOS 2012). . . . .   | 37 |
| <b>Figura 7</b> - Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio, mostrando a zona de ressurgência costeira, a Corrente do Brasil e a sua frente interna, área de vórtices e o vórtice quase-estacionário relacionado ao Sistema de Ressurgência de Cabo Frio; as cores indicadas no banco lamoso representam a espessura do pacote lamoso depositado sobre a plataforma continental. . . . .                                | 38 |
| <b>Figura 8</b> - Espessura do banco lamoso depositado na plataforma continental Analises sísmico feito pelo Projeto Ressurgência. . . . .   | 42 |
| <b>Figura 9</b> - (A) Estruturas de bioturbadores. Tubos construídos por microorganismos bioturbadores (setas brancas) e poliquetas (seta amarela) (B) Poliquetas no perfil sedimentar em sedimentos coletados em Cabo Frio. . . . .   | 43 |
| <b>Figura 10</b> - (A) Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio, (B) Localização dos testemunhos coletados no gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” na plataforma continental de Cabo Frio, mostrando a zona de ressurgência costeira na plataforma interna, afloramento da água central do atlântico sul na zona eufótica na plataforma média e a Corrente do Brasil e a sua frente interna na plataforma externa. . . . . | 45 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 11</b> - (A) Coletor de sedimento do tipo <i>box-corer</i> ; (B) Coletor de sedimento do tipo <i>kullemberg</i> utilizados na coleta dos testemunhos na plataforma continental de Cabo Frio. ....   | 46 |
| <b>Figura 12</b> - Extração de água intersticial dos testemunhos longos e detalhes da estrutura de um Rhizoma.....  | 47 |
| <b>Figura 13</b> - Parâmetros estudados na água intersticial e nos sedimentos dos testemunhos curtos ( <i>Box-Cores</i> ) e longos ( <i>Kullembers</i> ) no sistema de ressurgência de Cabo Frio. ....  | 48 |
| <b>Figura 14</b> - Fluxograma da sequência metodológica utilizada nas análises de água intersticial e sedimentos de Cabo Frio. ....   | 49 |
| <b>Figura 15</b> - Esquema do processo de destilação das frações AVS e CRS.....   | 51 |
| <b>Figura 16</b> - Sistema de destilação do AVS-CRS montado no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) do Departamento de Geoquímica da UFF. ....   | 52 |
| <b>Figura 17</b> - Razão C/N da matéria orgânica (MO), dos ácidos húmicos (AH) e do resíduo orgânico (RO) nos sedimentos do gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” da plataforma do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.....   | 57 |
| <b>Figura 18</b> - Razão S/C da matéria orgânica (MO), dos ácidos húmicos (AH) e do resíduo orgânico (RO) nos sedimentos do gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” da plataforma do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.....   | 58 |
| <b>Figura 19</b> - Composição isotópica do carbono na matéria orgânica ( $^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ ) e composição isotópica do carbono nos ácidos húmicos ( $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$ ) nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 59 |
| <b>Figura 20</b> - Composição isotópica do enxofre no CRS ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) (DÍAZ et al., 2012 e composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio).....   | 60 |
| <b>Figura 21</b> - Características morfológicas da Pirita (A) Frambóide de pirita com aparência cristalina. (B) Frambóide de pirita com crescimento secundário de outro frambóide de pirita. (C) Exemplo de frambóide encoberto ou associado a matriz argilosa. (D) Espectros EDS do frambóide cuberto pela matriz argilosa. (E) Microcristais com morfologia octaédrica. (F) Frambóides de pirita com sinais de oxidação na superfície dos microcristais. Imagens obtidas para os sedimentos no Sistema de Ressurgência do Cabo Frio. .... | 61 |
| <b>Figura 22</b> - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma interna. ....  | 63 |
| <b>Figura 23</b> - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma média.....   | 64 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 24</b> - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma externa.....   | 65 |
| <b>Figura 25</b> - Concentração de carbono orgânico total (COT) nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 66 |
| <b>Figura 26</b> - Concentração de enxofre total (ST) nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.....  | 67 |
| <b>Figura 27</b> - Concentração de CRS nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 68 |
| <b>Figura 28</b> - Composição isotópica do sulfato ( $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ) nos perfis de água intersticial nos perfis estudados na plataforma continental de Cabo Frio.....  | 70 |
| <b>Figura 29</b> - Composição isotópica do enxofre total ( $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.....   | 70 |
| <b>Figura 30</b> - Composição isotópica da pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.....   | 71 |
| <b>Figura 31</b> - Composição isotópica dos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.....   | 72 |
| <b>Figura 32</b> - Composição isotópica dos ácidos fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.....  | 73 |
| <b>Figura 33</b> - Composição isotópica do resíduo orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.....  | 74 |
| <b>Figura 34</b> - Cromatograma de Íons Totais dos ácidos Húmicos nos sedimentos recentes no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (amostra superficial na plataforma média interna). ...  | 75 |
| <b>Figura 35</b> - Correlação da razão C/N e do $^{13}\text{C}$ da matéria orgânica e dos ácidos húmicos nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 77 |
| <b>Figura 36</b> - (A) Correlação dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio na matéria orgânica dos sedimentos de Cabo Frio. (B) Correlação dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio nos ácidos húmicos dos sedimentos de Cabo Frio. Os pontos pretos representam os “ <i>end- members</i> ” plâncton marinho e plantas terrestres (PETERSON; HOWARTH, 1987), sapropels do mediterrâneo (CALVERT; NIELSEN; FONTUGNE, 1992; MEYERS; ARNABOLDI, 2005), Bacia de Cariaco (MEYERS, 1997), e <i>Walvis Ridge</i> (MEYERS; DUNHAM; RAU, 1986). . | 78 |
| <b>Figura 37</b> - Percentagem de enxofre biossintético dos ácidos húmicos nos sedimentos recentes no gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.....   | 82 |
| <b>Figura 38</b> - (A) Relação do $^{34}\text{S-AH}$ versus a razão C/N-AH. (B) Relação do $^{34}\text{S-AH}$ versus a percentagem de enxofre diagenético. (C) Relação do $^{34}\text{S-AH}$ versus $^{34}\text{S-CRS}$ .....   | 85 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 39</b> - Ciclo do enxofre em Cabo Frio: (A) Ciclo sedimentar do enxofre e $^{34}\text{S}$ das frações de enxofre. (B) Condições hidrodinâmicas no gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” em Cabo Frio. (C) Relação entre os resultados obtidos com os processos diagenéticos do ciclo do enxofre e as condições oceanográficas locais.....   | 88  |
| <b>Figura 40</b> - (A) Distribuição acumulativa do diâmetro dos frambóides nos sedimentos de Cabo Frio; (B) Relação entre os diâmetros dos frambóides (D) e os diâmetros dos microcristais individuais (d).....  | 90  |
| <b>Figura 41</b> - Distribuição dos diâmetros dos frambóides (D) com a profundidade (n= número de frambóides contabilizados em cada profundidade) nos sedimentos Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 91  |
| <b>Figura 42</b> - Exemplo de Polifrámbioide. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 92  |
| <b>Figura 43</b> - Exemplo de <i>clusters</i> de pirita com crescimento secundário. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 93  |
| <b>Figura 44</b> - Exemplo de superfícies de oxidação e dissolução nos frambóides de pirita. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 94  |
| <b>Figura 45</b> - Perfis de concentrações de enxofre total e CRS nos sedimentos de Cabo Frio....  | 97  |
| <b>Figura 46</b> - Razão entre o carbono orgânico total e enxofre piritico (COT/CRS). A linha pontilhada indica a razão teórica COT/CRS ~ 2,8, postulada por Berner e Raiswell. (1983). 98   | 98  |
| <b>Figura 47</b> - Percentagem de enxofre Biossintético dos ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e resíduo orgânico nos sedimentos holocênicos no gradiente “ <i>cross-shelf</i> ” do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 105 |
| <b>Figura 48</b> - Composições isotópicas das frações estudadas nos sedimentos holocênicos do Sistemas de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 107 |
| <b>Figura 49</b> - (A) Relação do $^{34}\text{S}$ -AF versus a percentagem de enxofre diagenético. (B) Relação do $^{34}\text{S}$ -AH versus a percentagem de enxofre diagenético. (B) Relação do $^{34}\text{S}$ -RO versus a percentagem de enxofre diagenético. ....  | 108 |
| <b>Figura 50</b> - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotópica das diferentes frações de enxofre ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ e $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) na plataforma interna dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. .... | 113 |
| <b>Figura 51</b> - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotópica das diferentes frações de enxofre ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ , $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ e   |     |

$^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) na plataforma média interna dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. .... 114

**Figura 52** - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotópica das diferentes frações de enxofre (  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ,  $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ,  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ,  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  e  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) na plataforma externa dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. .... 115

**Figura 53** - Ciclo do enxofre em sedimentos holocênicos de Cabo Frio..... 117

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabela 1</b> - Estrutura dos principais compostos cíclicos orgânicos de enxofre .....  | 30  |
| <b>Tabela 2</b> - Classificação operacional das substâncias húmicas em base na solubilidade .....   | 32  |
| <b>Tabela 3</b> - Isótopos estáveis do enxofre, indicando suas respectivas massas e abundâncias naturais. ....  | 33  |
| <b>Tabela 4</b> - Identificação, localização geográfica, profundidade da coluna d'água e tamanho de cada testemunho. ....   | 46  |
| <b>Tabela 5</b> - Datações obtidas dos dois testemunhos e o intervalo 95% das idades obtidas pela curva de calibração Marine09.....   | 62  |
| <b>Tabela 6</b> - Valores médios ( $\pm$ desvios padrões) das concentrações do carbono orgânico total das três estações em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 66  |
| <b>Tabela 7</b> - Valor médio da composição isotópica do sulfato ( $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ) para os três perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....   | 69  |
| <b>Tabela 8</b> - Razões atômicas S/C em diferentes frações orgânicas de sedimentos marinhos...80   |     |
| <b>Tabela 9</b> - Valores médios das concentrações ( $\pm$ desvios padrões) de enxofre total e CRS das três estações em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 94  |
| <b>Tabela 10</b> - Concentrações de enxofre em sedimentos depositados em áreas de ressurgência. ....  | 95  |
| <b>Tabela 11</b> - Valor médio da composição isotópica ( $\pm$ desvios padrões) ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) para os três perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. ....  | 101 |
| <b>Tabela 12</b> - Valor médio da composição isotópica ( $\pm$ desvios padrões) dos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ), dos ácidos fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ) e do resíduo orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) para os quatro perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. .... | 102 |



## LISTA DE ABREVIATURAS

AC – Água Costeira  
ACAS – Água Central do Atlântico Sul  
AF – Ácido Fúlvico  
AH – Ácido Húmico  
AT – Água tropical  
AVS – Acid Volatile Sulfide  
CB – Corrente do Brasil  
CF – Cabo Frio  
COS – Ciclo oxidativo do enxofre  
COT – Carbono orgânico total  
CRS – Chromium Reducible Sulfur  
DOP – Grau de piritização  
EDS – Energia dispersiva de raios X  
NaOH – Hidróxido de Sódio  
ENSO – Oscilação Sul do El niño  
HCl – Ácido clorídrico  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
MO – Matéria orgânica  
RO – Resíduo Orgânico  
ST – Enxofre total  
SR – Sulfato redução  
SRA – Sulfato redução assimilatória  
SRD – Sulfato redução dissimilatória  
SRCF – Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.  
ZCAS – Zona de Convergência do Atlântico Sul  
ZMO – Zona mínima de oxigênio  
 $^{13}\text{C}_{\text{MO}}$  – Razão isotópica do carbono na matéria orgânica  
 $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$  – Razão isotópica do carbono nos ácidos húmicos  
 $^{15}\text{N}_{\text{MO}}$  – Razão isotópica do nitrogênio na matéria orgânica  
 $^{15}\text{N}_{\text{AH}}$  – Razão isotópica do nitrogênio nos ácidos Húmicos  
 $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$  – Razão isotópica dos ácidos húmicos  
 $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  – Razão isotópica dos ácidos fúlvicos

$^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  – Razão isotópica dos ácidos húmicos

$^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  – Razão isotópica do CRS

$^{34}\text{S}_{\text{ST}}$  – Razão isotópica do enxofre total

$^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  – Razão isotópica do sulfato

$^{34}\text{S}_{\text{RO}}$  – Razão isotópica do resíduo orgânico

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>LISTA DE FIGURAS.....</b>                                     | <b>9</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS .....</b>                                    | <b>14</b> |
| <b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>                                | <b>15</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>20</b> |
| 1.1 OBJETIVO GERAL.....  | 22        |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                  | 22        |
| <b>2 BASE TEÓRICA .....</b>                                      | <b>24</b> |
| 2.1 ENXOFRE EM SEDIMENTOS MARINHOS .....                         | 24        |
| 2.2 ENXOFRE ORGÂNICO.....  | 28        |
| 2.3 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DO ENXOFRE ISÓTOPOS DE ENXOFRE ..... | 33        |
| 2.4 MORFOLOGIA DA PIRITA SEDIMENTAR .....                        | 36        |
| <b>3 ÁREA DE ESTUDO .....</b>                                    | <b>38</b> |
| 3.1 CARACTERÍSTICAS OCEANOGRÁFICAS DA REGIÃO DE CABO FRIO .....  | 39        |
| <b>3.1.1 Ressurgência em Cabo Frio .....</b>                     | <b>40</b> |
| 3.2 O CLIMA NA REGIÃO DE CABO FRIO .....                         | 41        |
| 3.3 CARACTERÍSTICAS SEDIMENTÓLOGICAS .....                       | 41        |
| 3.4 MACROFAUNA BENTÔNICA.....                                    | 43        |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>  | <b>44</b> |
| 4.1 COLETA E SUBAMOSTRAGEM DE TESTEMUNHOS .....                  | 44        |
| 4.2 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO.....                            | 48        |
| <b>4.2.1 Carbono orgânico total (COT) .....</b>                  | <b>50</b> |
| <b>4.2.2 Enxofre total (ST) .....</b>                            | <b>50</b> |
| <b>4.2.3 Destilação AVS-CRS .....</b>                            | <b>50</b> |

|   |    |
|---|----|
| 4.2.4 Isótopos da pirita (CRS) e do sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) .....              | 52 |
| 4.2.5 Enxofre Residual .....  | 53 |
| 4.2.6 Extração e análises das substâncias húmicas .....                               | 53 |
| 4.2.7 Isótopos de carbono e nitrogênio na matéria orgânica e nos ácidos húmicos ..... | 54 |
| 4.2.8 Extração do querogênio da matéria orgânica e dos ácidos húmicos .....           | 54 |
| 4.2.9 Caracterização molecular no querogênio .....                                    | 55 |
| 4.2.10 Separação da pirita e MEV/EDS .....  | 55 |
| 4.2.11 Granulometria .....  | 55 |
| 5 RESULTADOS .....  | 57 |
| 5.1 PERFIS SEDIMENTARES CURTOS ( <i>BOX-CORER</i> ) .....                             | 57 |
| 5.1.1 Razão carbono/nitrogênio (C/N) .....  | 57 |
| 5.1.2 Razão enxofre/carbono (S/C) .....   | 57 |
| 5.1.3 Composição isotópica do Carbono .....   | 58 |
| 5.1.4 Composição isotópica do Enxofre .....   | 59 |
| 5.1.5 Morfologia da pirita sedimentar .....   | 60 |
| 5.2 PERFIS SEDIMENTARES LONGOS ( <i>KULLEMBERG</i> ) .....                            | 62 |
| 5.2.1 Geocronologia, Litologia e Granulometria e .....                                | 62 |
| 5.2.2 Carbono orgânico total (COT) .....  | 65 |
| 5.2.3 Enxofre total (ST) .....  | 67 |
| 5.2.4 Espécies inorgânicas de enxofre (AVS-CRS) .....                                 | 68 |
| 5.2.5 Isótopos estáveis do Sulfato ( $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ) .....       | 69 |
| 5.2.6 Isótopos estáveis no Enxofre Total ( $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ) .....        | 70 |
| 5.2.7 Isótopos estáveis na Pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) .....              | 71 |
| 5.2.8 Isótopos estáveis dos Ácidos Húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) .....      | 72 |
| 5.2.9 Isótopos estáveis dos Ácidos Fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ) .....     | 73 |
| 5.2.10 Isótopos estáveis do Resíduo Orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) .....    | 74 |

|   |            |
|---|------------|
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATERIA ORGÂNICA.....   | 74         |
| <b>6 DISCUSSÃO .....</b>  | <b>76</b>  |
| 6.1 DIAGÊNESE RECENTE NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO .....                      | 76         |
| <b>6.1.1 Caracterização elementar e isotópica da matéria orgânica.....</b>                              | <b>76</b>  |
| <b>6.1.2 Inferência das condições redox com base na morfologia das piritas .....</b>                    | <b>89</b>  |
| 6.2 DIAGÊNESE DO ENXOFRE DURANTE O HOLOCENO NOS SEDIMENTOS NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO..... | 94         |
| <b>7 CONCLUSÕES.....</b>  | <b>118</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS.....</b>   | <b>125</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Os indicadores biogeoquímicos são amplamente utilizados na reconstrução de eventos geológicos e na identificação das mudanças nas condições redox nos ambientes sedimentares. A condição redox é um fator ambiental chave no estudo e na interpretação das relações entre os ciclos biogeoquímicos do carbono, enxofre, oxigênio e ferro, devido a interação desses elementos através de um complexo sistema de oxidação e redução que acontecem na superfície da Terra, sob diferentes condições ambientais (BERNER, 1989).

O sequestro das espécies reduzidas do enxofre (sulfetos de ferro e enxofre orgânico) em sedimentos afeta os ciclos do carbono, oxigênio, ferro e do próprio enxofre, o qual é refletido diretamente nas concentrações de  $O_2$  na atmosfera longo do tempo geológico (BERNER, 1989; CANFIELD; HABICHT; THAMDRUP, 2000). A Pirita ( $FeS_2$ ) sedimentar tem sido considerada o maior sumidouro de enxofre reduzido em ambientes sedimentares (BERNER; RAISWELL, 1983). Em contraste, estudos recentes têm demonstrado que os compostos de enxofre orgânico representam uma fração quantitativamente significativa dentro da fração total de enxofre reduzido, alcançando valores até de 80% (SUITS; ARTHUR, 2000).

A incorporação do enxofre de origem diagenético (produto da sulfato redução) na matéria orgânica é conhecido como sulfurização da matéria orgânica, este é um processo biogeoquímico importante por atuar na preservação da matéria orgânica (BRASSELL et al., 1986; SINNINGHE DAMSTE; DE LEEUW, 1990), sendo amplamente aplicado em reconstruções paleoambientais, baseadas em biomarcadores moleculares de enxofre, já que representa uma variável crítica no tempo e temperatura requerido para a geração do óleo, devido a que querogênios ricos em enxofre orgânico geram petróleo a menores níveis de estresse térmico devido a fraqueza das ligações S-S e C-S (WERNE et al., 2004).

Por outro lado, a geoquímica sedimentar das espécies inorgânicas de enxofre, operacionalmente definidas como *Acid volatile sulfides* (AVS:  $FeS + H_2S$  remanescente na água intersticial) e *Chromium reducible sulfur* (CRS: principalmente  $FeS_2 + S^0$ ) têm sido utilizadas para a interpretação do registro histórico das condições redox do ambiente deposicional (RODEN; TUTTLE, 1993), assim como também, a textura e distribuição do tamanho dos frambóides da pirita (BOESEN; POSTMA, 1988). Além disto, o fracionamento isotópico das diferentes espécies do enxofre ( $\delta^{34}S$ , sulfetos e sulfatos) também tem sido utilizada como indicador do processo de sulfato redução e re-oxidação no ciclo do (CANFIELD; THAMDRUP, 1994; WIJSMAN et al., 2001).

A especiação do enxofre orgânico e inorgânico (ligação com ferro) pode fornecer subsídios sobre a competição entre o enxofre ligado a matéria orgânica e o enxofre associado a minerais de ferro. A formação simultânea de pirita e de enxofre orgânico tem sido reportada em diversos ambientes marinhos (FERDELMAN; CHURCH; LUTHER III, 1991; BRÜCHERT; PRATT, 1996; ZHU et al., 2013), assim como também em diversas áreas de ressurgência. As áreas de ressurgência localizadas tipicamente nas margens oeste dos continentes são altamente produtivas, e geralmente apresentam uma zona mínima de oxigênio na coluna d'água, devido a isso os sedimentos depositados nestas zonas de ressurgência são enriquecidos em carbono orgânico e possuem um grande potencial de acúmulo de enxofre orgânico (MOSSMANN et al., 1991; PASSIER; LUTHER III; DE LANGE, 1997; SUITS; ARTHUR, 2000; BRÜCHERT et al., 2003; BÖNING et al., 2004; ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008; DALE et al., 2009). Por outro lado, existem sistemas de ressurgência com condições óxicas na coluna d'água, como é o caso do sistema de ressurgência de Cabo Frio (SRCF), localizado na margem leste da costa sul-sudeste do Brasil.

O SRCF, como os demais sistemas de ressurgência do mundo, é uma área caracterizada pela alta produtividade primária (VALENTIN; ANDRE; JACOB, 1987; ANDRADE, 2008; BURONE et al., 2011), a qual apresenta uma significativa capacidade de acúmulo e preservação de material orgânico sedimentar. Nesse contexto, quando comparada com outras áreas de grandes ressurgência do mundo, o SRCF apresenta teores de carbono orgânico (COT 0,8-2,3%; DÍAZ et al., 2012) equiparáveis com Oman (COT: 0,7-2,9%; PASSIER; LUTHER III; DE LANGE, 1997), Chile (COT: 1,4-4,7%; BÖNING et al., 2005) e Paquistão (0,9-3%; COWIE et al., 2009). O aumento na acumulação da matéria orgânica nos sedimentos afeta as condições redox do ambiente de sedimentação, assim como também interfere nos ciclos biogeoquímicos do carbono, enxofre e ferro na interface água-sedimento

O processo de diagênese recente no ciclo do enxofre no SRCF foi estudado (DÍAZ et al., 2012; DÍAZ, 2012). Neste sentido, foi registrada a formação simultânea de pirita e do enxofre orgânico, sendo que a fração do enxofre incorporado na matéria orgânica poderia representar entre 5% a 95% do enxofre total do sedimento. O estudo do ciclo do enxofre no SRCF representa um caso de estudo peculiar, devido as condições óxicas no fundo da coluna d'água e a presença de bioturbação nos sedimentos. Essas condições certamente afetam a deposição da matéria orgânica e os processos redox do ciclo do enxofre durante a diagênese recente. Sendo assim, o presente estudo, realizado no escopo do Projeto Ressurgência (Rede de Geoquímica da Petrobras) propõe avaliar a dinâmica sedimentar dos processos diagenéticos, associados ao ciclo do enxofre (sulfidização e sulfurização) em sedimentos recentes e

Holocênicos (últimos 12.000 anos cal AP) na plataforma continental de Cabo Frio. Para tanto, este estudo será baseado no uso integrado de múltiplas ferramentas, tais como: a avaliação das frações de AVS e CRS, a composição isotópica ( $^{34}\text{S}$ ) do sulfato da água intersticial, do AVS e do CRS, e das frações orgânicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, e resíduo orgânico), como também a morfologia e tamanho dos cristais e dos frambóides da pirita, os quais em conjunto permitirão o entendimento da relação do ciclo do enxofre com a acumulação e preservação da matéria orgânica depositada sobre as condições óxicas que dominam o Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Assim, este estudo testará as seguintes hipóteses:

1. O ciclo reoxidativo do enxofre é o principal fator para a acumulação do enxofre nos sedimentos e no fracionamento isotópico das espécies orgânicas e inorgânicas ao longo do Holoceno no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

2. A sulfurização da matéria orgânica é um processo importante para o estoque de enxofre nos sedimentos recentes e sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência em Cabo Frio.

Para testar essas hipóteses, os seguintes objetivos foram propostos:

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar os processos de diagênese do ciclo do enxofre nos sedimentos no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio desde o Holoceno tardio (12.000 anos AP), a partir dos registros sedimentares obtidos na plataforma continental, utilizando a geoquímica inorgânica, orgânica e isotópica do enxofre, assim como a morfologia da pirita.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (1) Caracterizar a distribuição do carbono orgânico total (COT) e enxofre total (ST) nos sedimentos marinhos do SRCF, para avaliar a relação entre o acúmulo do enxofre e concentração da matéria orgânica;
- (2) Caracterizar a distribuição das frações de enxofre inorgânico, operacionalmente definidas como *acid-volatile sulfide* e *chromium-reducible sulfur* ( $\text{AVS/CRS} = \text{FeS} / \text{FeS}_2 + \text{S}^0$ ), para entender o processo de diagênese no ciclo redox do enxofre.
- (3) Quantificar o processo de sulfurização da matéria orgânica nos sedimentos recentes através da especiação de enxofre nas frações orgânicas dos ácidos húmicos e resíduo orgânico;



- (4) Utilizar a razão isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ ) das diferentes espécies do enxofre (sulfato, AVS-CRS e enxofre orgânico) para avaliar eventos de re-oxidação no ciclo do enxofre;
- (5) Realizar um balanço de massa utilizando a razão isotópica ( $\delta^{34}\text{S}$ ) das diferentes espécies do enxofre (CRS e frações de enxofre orgânico) para inferir a proporção das fontes de enxofre no processo de sulfurização da matéria orgânica;
- (6) Caracterizar as vias diagenéticas da sulfurização da matéria orgânica, mediante análises de compostos específicos de enxofre (biomarcadores no querogênio);
- (7) Inferir o estado redox da coluna d'água e do ambiente de deposição durante a diagênese recente, mediante o estudo da morfologia e a distribuição do tamanho do diâmetro dos frambóides da pirita.

## 2 BASE TEÓRICA

### 2.1 ENXOFRE EM SEDIMENTOS MARINHOS

O ciclo sedimentar do enxofre é o maior componente no ciclo global do enxofre. Os oceanos abrangem cerca de 70% da superfície terrestre e contendo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dissolvido com concentrações aproximadas de 28,7 mM, representam um dos maiores reservatórios de enxofre ( $\sim 1,3 \times 10^9$  teragramas). Em decorrência das condições de oxidação que prevalecem nos oceanos, o íon sulfato é a espécie predominante do enxofre na água do mar (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995).

A principal fonte de enxofre para os oceanos é constituída pelos produtos de meteorização química e mecânica de rochas continentais, os quais são transportados pelos rios até o oceano. O transporte atmosférico (*spray* atmosférico, emissões vulcânicas e emissão antrópica de enxofre) é outra via de reciclagem do enxofre, no entanto tem menor importância que o transporte fluvial (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995). Os sedimentos marinhos são o maior sumidouro de enxofre, retendo o sulfato da água do mar e causando a diminuição de sua concentração, este fato mostra que as transformações sedimentares do enxofre formam quantitativamente a maior parte do ciclo do enxofre (JØRGENSEN; KASTEN, 2006).

Segundo (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995) os mecanismos mais importantes de remoção do sulfato dos oceanos para os sedimentos são:

1. Redução do sulfato pelas bactérias formando sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que logo reagem com ferro (Fe) para formar minerais de enxofre, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ).
2. Incorporação do enxofre à matéria orgânica durante a diagênese, formando enxofre orgânico em um processo denominado sulfurização da matéria orgânica.
3. Formação de minerais evaporíticos pela precipitação de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ).

Por sua vez, a importância relativa de cada um dos mecanismos anteriores depende principalmente de fatores que afetam as condições locais de deposição, a seguir: (1) profundidade da coluna d'água e padrão de circulação; (2) a distribuição de oxigênio através da coluna d'água e na interface água-sedimento; (3) a taxa de sedimentação; (4) o aporte de matéria orgânica; e (5) o aporte de minerais clásticos e o conteúdo de ferro reativo.

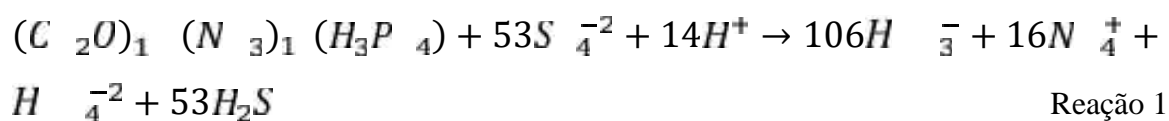
No ciclo sedimentar do enxofre, os organismos bentônicos que realizam perturbações físicas na superfície (bioturbação) podem transportar os sulfetos de ferro da camada redutora

dos sedimentos até as camadas superiores, mais oxidantes, onde eles são reoxidados (WIJSMAN et al., 2001). Para completar o ciclo global do enxofre sedimentar, ao longo de milhões de anos, a pirita e o enxofre orgânico são expostos nas zonas de intemperismo por ação de levantamentos tectônicos, onde reagem com oxigênio formando sulfato, o qual posteriormente volta para o oceano (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995; BOTTRELL; NEWTON, 2006). No tempo geológico, o sulfato vai sofrer muitos processos de reciclagem pela sulfato redução (sulfato previamente oxidado é reduzido novamente) (JØRGENSEN; KASTEN, 2006), os quais promovem efeitos em algumas de suas características geoquímicas, como na composição isotópica, por exemplo.

A transformação do ciclo sedimentar do enxofre em sedimentos marinhos ocorre através de processos microbiológicos e geoquímicos. O ciclo do enxofre em sedimentos marinhos inicia com a oxidação de compostos orgânicos simples pelas bactérias sulfato redutoras. O processo abrange a oxidação da matéria orgânica acoplada com a redução anaeróbica do sulfato para sulfeto de hidrogênio por estas bactérias anaeróbicas (Figura 1) (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995). A sequência de processos de transformação ao longo do ciclo do enxofre são (Figura 1):

1. Redução dos compostos oxidados do enxofre para sulfeto de hidrogênio, pela respiração de bactérias.
2. Oxidação bacteriana e química do sulfeto de hidrogênio que pode formar enxofre elementar ( $S^0$ ), polissulfetos, tiosulfatos ( $S_2O_3^{2-}$ ) e sulfito ( $SO_3^{2-}$ ).
3. Precipitação química (formação de sulfetos de ferro).
4. Formação de enxofre orgânico.

A degradação da matéria orgânica em sedimentos marinhos é realizada pela atividade anaeróbica das bactérias, utilizando o sulfato como um dos aceptores de elétron, após o consumo do nitrato ( $NO_3^-$ ), óxidos de manganês, óxidos de ferro. Assim, produto do processo de degradação por bactérias sulfato redutoras é formado o sulfeto de hidrogênio de acordo com a seguinte reação (Reação 1) (típica de matéria orgânica marinha; FROELICH et al., 1979):



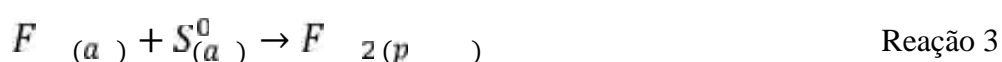


Na terceira via, o sulfeto de hidrogênio pode reagir com a matéria orgânica para formar compostos orgânicos de enxofre durante os processos de diagênese (FRANCOIS, 1987). Também podem ser formados polissulfetos orgânicos, mediante a reação das espécies de enxofre com estado de oxidação intermediário com a matéria orgânica (VAIRAVAMURTHY; ORR; MANOWITZ, 1995).

O sulfeto de hidrogênio, produto da sulfato redução, é considerado a principal fonte de enxofre para a formação da pirita. A similaridade entre a composição isotópica da pirita e a do sulfeto de hidrogênio co-existente, dissolvido na água intersticial, é uma forte evidência dessa fonte (MOSSMANN et al., 1991; RAISWELL et al., 1993). A reação entre o sulfeto de hidrogênio e o ferro (II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é uma reação de oxidação intermediária, aonde o enxofre na pirita possui um estado de oxidação -1 e no sulfeto de hidrogênio -2 (BERNER, 1984).

O monossulfeto de ferro, identificado como AVS, formado pela reação do sulfeto de hidrogênio e o ferro reativo (Reação 2) é o precursor na formação da pirita. A conversão do monossulfeto de ferro para pirita (CRS) requer um aceptor de elétrons e resulta na mudança na razão molar ferro/enxofre (Fe/S) de 1:1 para 1:2 (Figura 2) (SCHOONEN, 2004). O aceptor de elétrons oxida o enxofre de estado oxidação -2 no FeS para um estado de oxidação -1 na pirita. Paralelamente a esta oxidação, a razão molar Fe/S tem que diminuir via adição de enxofre ou por perda de ferro. Existem três vias conhecidas para a conversão do FeS à pirita:

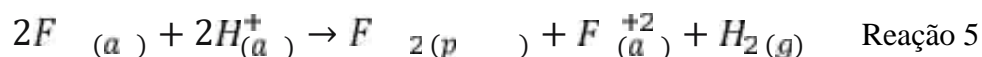
1. Conversão do FeS via adição de enxofre com o enxofre como aceptor de elétron (Reação 3) (BERNER, 1984).



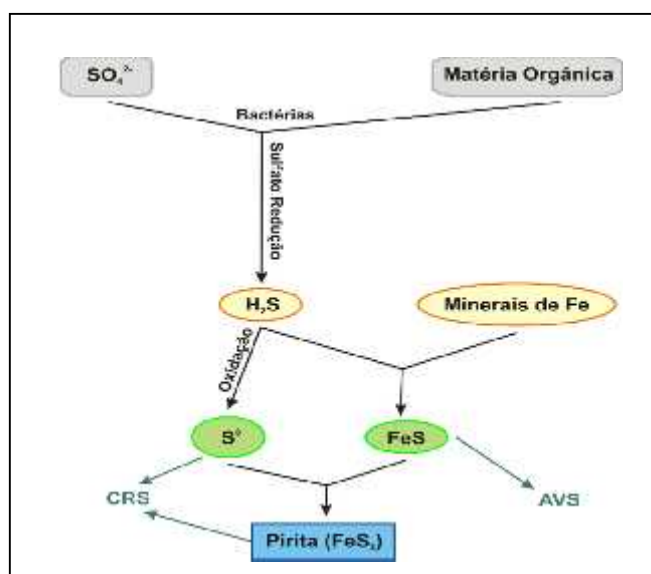
2. Conversão do FeS via adição de enxofre combinado com a ausência de enxofre como aceptor de elétron (Reação 4) (RICKARD; LUTHER, 1997). Este mecanismo é conhecido como “via do sulfeto de hidrogênio”, e é considerado importante por ser reportado em diversos sistemas aquáticos (RICKARD; MORSE, 2005).



3. Conversão do FeS via perda de ferro em presença de um aceptor de elétron (Reação 5) (WILKIN; BARNES, 1996). Este mecanismo é conhecido como via de perda de ferro.



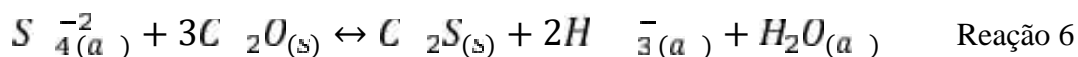
A formação da pirita é controlada por variáveis ambientais, tais como: (1) a quantidade e reatividade de matéria orgânica depositada nos sedimentos; (2) a concentração e taxa de deposição do ferro reativo; (3) a taxa de reabastecimento de sulfato desde a coluna d'água (disponibilidade de sulfato) (BERNER, 1984).



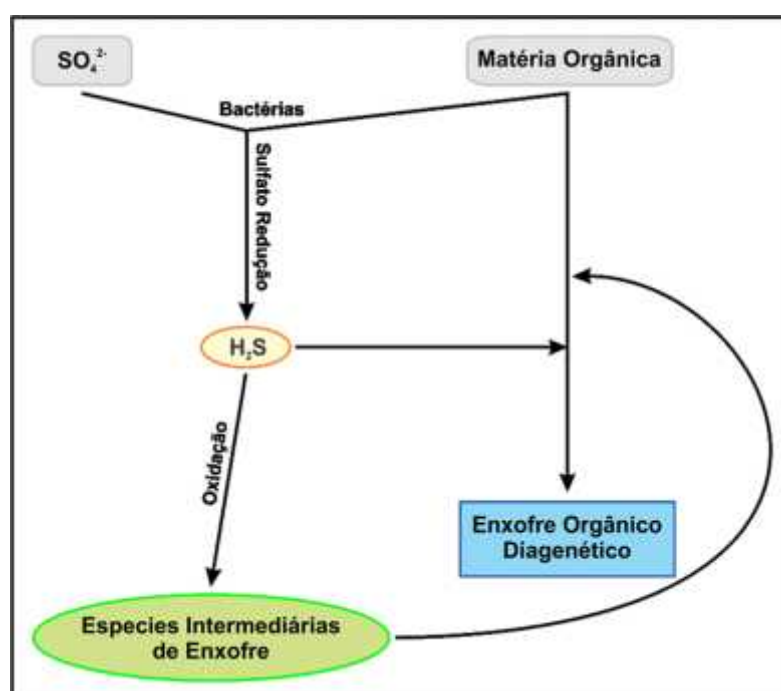
**Figura 2** - Diagrama de representação do processo de formação da pirita, ressaltando que os monossulfetos de ferro (FeS) constituem a fração operacionalmente definida como AVS e a pirita (FeS<sub>2</sub>) constitui a fração do CRS.  
Fonte: Modificado de BERNER, 1984.

## 2.2 ENXOFRE ORGÂNICO

O enxofre orgânico é formado pelo produto da reação do sulfeto de hidrogênio ou as espécies intermediárias do enxofre com lipídios funcionalizados (principais constituintes da matéria orgânica em ambientes marinhos), principalmente com ligações insaturadas, levando à incorporação do enxofre na matéria orgânica, o que é conhecido como sulfurização da matéria orgânica (Figura 3) (BRASSELL et al., 1986; FRANCOIS, 1987; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989; KOHNEN et al., 1991). A equação geral de formação do enxofre orgânico compreende a redução do sulfato via sulfato redução pelas bactérias e a oxidação da matéria orgânica (Reação 6):



A sulfurização da matéria orgânica é gerada pela incorporação das espécies reduzidas do enxofre através de duas vias de reação com as moléculas orgânicas. Na primeira via, o enxofre pode ser incorporado de forma intermolecular, levando a formação de compostos cíclicos de enxofre de baixo peso molecular, como tiolanos e tiofenos (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989). Na segunda via, o enxofre pode ser incorporado pela adição intermolecular, a qual permite a fixação de compostos orgânicos de enxofre na matéria orgânica através de ligações tipo pontes de enxofre, formando macromoléculas de alto peso molecular (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989).


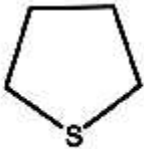
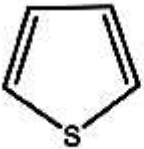
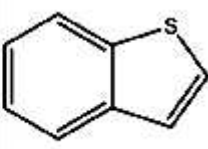


**Figura 3** - Diagrama de representação do processo de formação do enxofre orgânico de origem diagenético.

Os Compostos orgânicos de enxofre de baixo peso molecular estão caracterizados por sua semelhança estrutural com hidrocarbonetos, geologicamente conhecidos (n-alcanos, isoprenoides, esteranos, terpanos e hopanos) e os precursores bioquímicos. A incorporação intramolecular do enxofre na matéria orgânica em sedimentos recentes foi comprovada a nível molecular por Brassell et al. (1986), pela presença de isoprenoides tiofênicos formados pela incorporação do enxofre na cadeia fitol da clorofila ou nos produtos diagenéticos.

Quanto a sua estrutura, os compostos orgânicos de enxofre de baixo peso molecular podem ser classificados de acordo com o esqueleto de carbono original e os grupos funcionais de enxofre (SINNINGHE DAMSTÉ; DE LEEUW, 1990). Os principais compostos cíclicos orgânicos de enxofre são apresentados na Tabela 1:

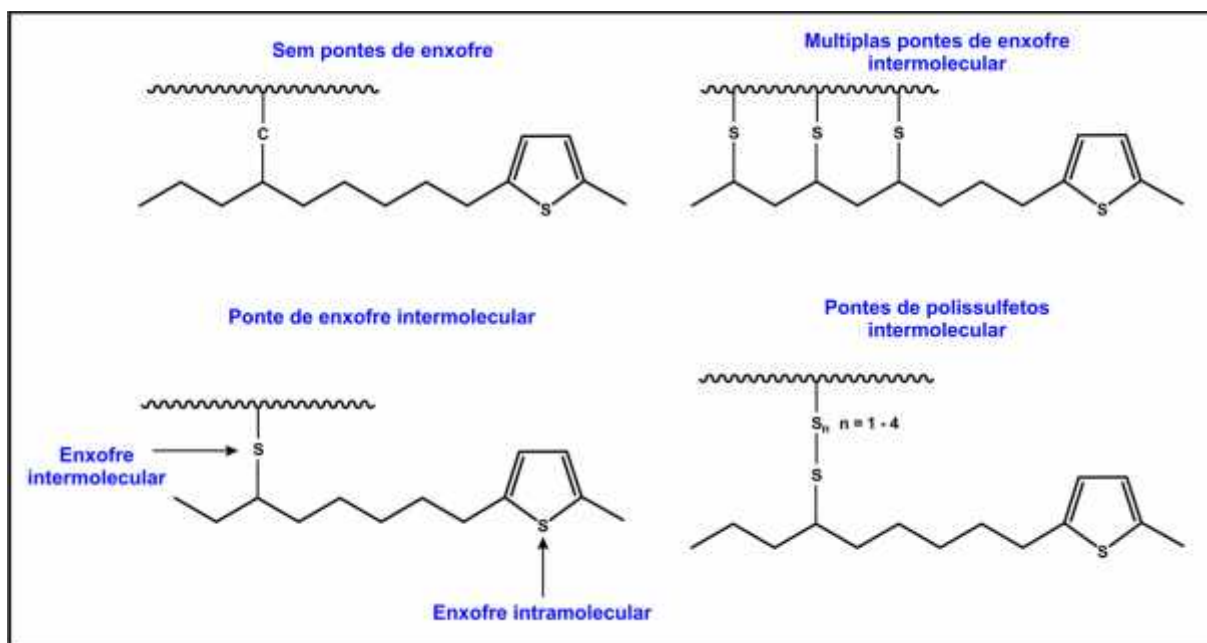
Tabela 1- Estrutura dos principais compostos cíclicos orgânicos de enxofre

| Composto Orgânico de Enxofre | Tiano   | Tiolano   | Tiofeno  | Benzotiofeno  |
|------------------------------|---|---|--|---|
| Estrutura                    |  |  |  |  |

Com respeito a incorporação intermolecular do enxofre, é conhecido que a maior parte do enxofre orgânico está associado com os compostos orgânicos de enxofre de alto peso molecular. A formação dos compostos de alto peso molecular é realizada tendo como base compostos orgânicos de enxofre de baixo peso molecular (Figura 4) (SINNINGHE DAMSTE; DE LEEUW, 1990). A adição do enxofre entre moléculas orgânicas através de ligações do tipo ponte de enxofre pode envolver mais de um átomo de enxofre e podem ser formadas por ligações entre mais de duas moléculas (Figura 4) (EGLINTON et al., 1994). O grau de ligações de enxofre intermolecular influencia o tamanho e a solubilidade das moléculas orgânicas. Uma formação excessiva de ligações intermoleculares leva ao incremento da complexidade das moléculas, caracterizando o processo de vulcanização da matéria orgânica. Como resultado da vulcanização, é gerado o querogênio tipo II-S, e as frações de asfaltenos e resinas extraídas de óleos e betumem ricos em enxofre (EGLINTON et al., 1994).

A incorporação do enxofre em lipídios biossintetizados preserva o esqueleto de carbono original e a informação sob o sitio funcionalizado original, pelo qual são considerados indicadores moleculares paleoambientais, sendo aplicados na geoquímica orgânica. Na área petrolífera, são utilizados na geração de informação de maturidade da matéria orgânica em sedimentos e óleos, na determinação de biodegradação e lavagem de óleos e condições redox no reservatório do petróleo (SINNINGHE DAMSTE; DE LEEUW, 1990).





**Figura 4** - Ligações entre moléculas de baixo peso molecular e macromoléculas de alto peso molecular. Fonte: (EGLINTON et al., 1994).

Após a diagênese recente, com o tempo e com o soterramento dos sedimentos, a sulfurização da matéria orgânica gera um incremento gradual no peso molecular dos compostos produzidos dentro da matéria orgânica sedimentar, o qual inibe a degradação da matéria orgânica pelas bactérias e contribui para sua preservação na escala do tempo geológico (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989; BRÜCHERT; PRATT, 1996; BRÜCHERT, 1998).

Segundo Werne et al. (2004), as condições teóricas de deposição no ambiente sedimentar necessárias para a formação de enxofre orgânico são as seguintes:

1. Aporte de espécies reduzidas de enxofre, o qual implica condições anóxicas no ambiente sedimentar e uma taxa de sulfato redução elevada para a formação de sulfeto de hidrogênio, o qual é o precursor das espécies reduzidas de enxofre.
2. Matéria orgânica reativa, a qual atua como substrato para a sulfato redução e também reage com as espécies reduzidas de enxofre para a formação de enxofre orgânico.
3. O ambiente sedimentar deve ter disponibilidade limitada de ferro (oxi-hidróxidos de ferro), uma vez que a formação da pirita é favorecida cineticamente em comparação com a sulfurização da matéria orgânica (CANFIELD; RAISWELL; BOTTRELL, 1992).

A condição de limitação por ferro não é absolutamente requerida, diversos estudos têm demonstrado a formação simultânea de enxofre orgânico e sulfetos de ferro, e sugerem que a formação do enxofre orgânico é independente da disponibilidade de ferro (FRANCOIS, 1987; FERDELMAN; CHURCH; LUTHER III, 1991; BRÜCHERT; PRATT, 1996). Oscilações

entre condições oxidantes e redutoras no ambiente de deposição atuam como catalisador para a formação simultânea de sulfetos de ferro e enxofre orgânico, devido à produção de espécies intermediárias de enxofre (LUTHER; CHURCH, 1988; FERDELMAN; CHURCH; LUTHER III, 1991; MOSSMANN et al., 1991).

Estudo prévio publicado por Diaz et al. (2012) demonstrou a simultaneidade da formação de pirita e, possivelmente, a incorporação do enxofre na matéria orgânica no SRCF, onde prevalecem condições oxidantes na coluna de água, os processos de re-oxidação são constantes no sedimento e não existe limitação por ferro para a formação da pirita. Assim, esses resultados indicam que as condições de deposição 1 e 3 acima citadas não são as estritamente requeridas para a formação de enxofre orgânico.

Em sedimentos marinhos, o enxofre orgânico pode estar associado nas substâncias húmicas (frações de ácidos fúlvicos, húmicos e huminas) e querogênio (FRANCOIS, 1987). As substâncias húmicas são as principais constituintes da matéria orgânica presente em águas, solos e sedimentos, sendo os produtos da degradação química e enzimática de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética de micro-organismos. As substâncias húmicas são divididas em ácidos fúlvicos, húmicos e huminas, os quais representam uma classificação operacional com base na solubilidade em meios ácidos, básicos e solventes orgânicos (Tabela 2) (SCHNITZER; KAHN, 1972).

**Tabela 2 - Classificação operacional das substâncias húmicas em base na solubilidade**

| <b>Fração</b>          | <b>Médio Básico</b> | <b>Médio ácido</b> | <b>Álcool</b> |
|------------------------|---------------------|--------------------|---------------|
| <b>Ácidos Fúlvicos</b> | Solúvel             | Solúvel            | Solúvel       |
| <b>Ácidos Húmicos</b>  | Solúvel             | Insolúvel          | Insolúvel     |
| <b>Huminas</b>         | Insolúvel           | Insolúvel          | Insolúvel     |

No processo de diagênese, as substâncias húmicas são as precursoras do querogênio, o qual é uma fração da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos, composto por macromoléculas orgânicas complexas (DURAND, 1980). O querogênio, normalmente, representa pelos menos 90% da matéria orgânica em sedimentos imaturos ou recentes, pelo qual a caracterização molecular do processo de sulfurização da matéria orgânica e os fracionamentos isotópicos associados a este processo são altamente estudados na fração orgânica do querogênio (WERNE et al., 2004).

### 2.3 FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DO ENXOFRE

Na natureza existem quatro isótopos estáveis do enxofre, cujas abundâncias naturais divergem muito (Tabela 3) (BICKERT, 2006). A massa do  $^{34}\text{S}$  é 6,2% maior que a massa do  $^{32}\text{S}$  e essa diferença de massa não é suficiente para causar um fracionamento isotópico dependente da massa. O fracionamento das espécies do enxofre é do tipo cinético (FAURE; MENSING, 2005).

**Tabela 3 - Isótopos estáveis do enxofre, indicando suas respectivas massas e abundâncias naturais**

| Isótopo | Massa (g) | Abundância (%) |
|---------|-----------|----------------|
| 32      | 31,97     | 94,93          |
| 33      | 32,97     | 0,76           |
| 34      | 33,96     | 4,29           |
| 36      | 35,96     | 0,02           |

A composição isotópica do enxofre na natureza é expressa como  $^{34}\text{S}$  em partes por mil (‰), o qual é calculado em relação ao desvio do padrão “*Viena-Canyon Diablo Troilite*” (V-CDT) segundo a seguinte expressão (Equação 1) (FAURE; MENSING, 2005; BOTTRELL; NEWTON, 2006):

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_a - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_p}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_p} \times 1000 \quad \text{Equação 1}$$

É atribuído ao padrão V-CDT o valor de 0,045 na escala do  $^{34}\text{S}$ , porém amostras enriquecidas em  $^{34}\text{S}$  relativo ao padrão tem um valor  $^{34}\text{S}$  positivo; e amostras empobrecidas em  $^{34}\text{S}$  têm valores negativos do  $^{34}\text{S}$  (BOTTRELL; NEWTON, 2006).

A razão  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  é um indicador sensível da transferência de enxofre entre os diferentes ambientes, que estão associados com uma mudança no estado de oxidação (BICKERT, 2006). No fracionamento dos isótopos estáveis do enxofre, o  $^{32}\text{S}$  e o  $^{34}\text{S}$  em sedimentos são controlados, principalmente, pela redução dissimilatória do sulfato pelas bactérias sulfato redutoras (KAPLAN; RITTENBERG, 1964; CHAMBERS; TRUDINGER, 1979). A sulfato redução gera um efeito cinético no fracionamento isotópico, e como produto da redução microbial do sulfato dissolvido, o sulfeto de hidrogênio gerado fica empobrecido no isótopo pesado ( $^{34}\text{S}$ ), enquanto o sulfato residual sofre um incremento na composição isotópica

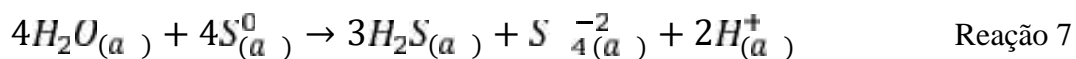
(enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ ) (KAPLAN; RITTENBERG, 1964). Este efeito é decorrente da seleção feita pelas bactérias que optam, preferencialmente, pelo isótopo leve, uma vez que os íons de  $^{32}\text{S}$  no sulfato contêm ligações mais fracas entre os átomos de enxofre e oxigênio, o que permite que às bactérias quebrem as ligações com menor energia (BOTTRELL; NEWTON, 2006).

Estudos experimentais do fracionamento isotópico do enxofre durante a precipitação de sulfetos de ferro (II) determinaram que o fracionamento isotópico entre o sulfeto de hidrogênio durante a precipitação dos sulfetos de ferro é negligenciável (BÖTTCHER; SMOCK; CYPIONKA, 1998). Assim, a composição isotópica dos sulfetos sedimentares reflete a composição isotópica do sulfeto de hidrogênio produzido durante a sulfato redução (BÖTTCHER; LEPLAND, 2000).

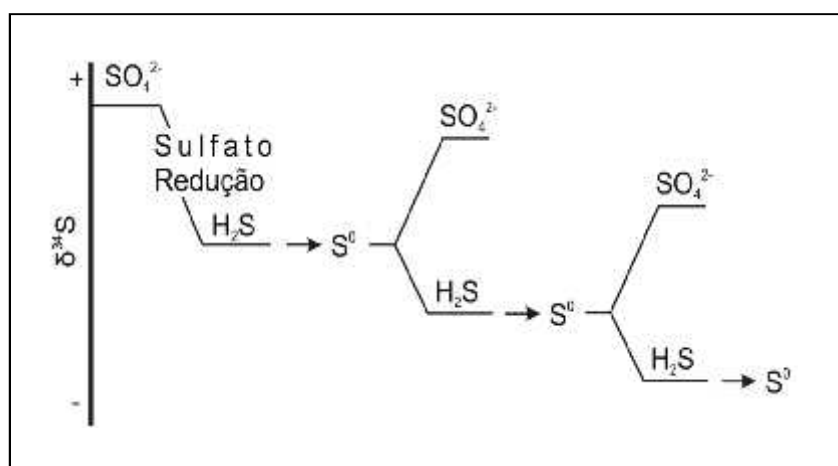
O íon sulfato encontrado em ambientes marinhos modernos tem  $^{34}\text{S}$  de +21‰, demonstrando que algum processo geoquímico tem removido o isótopo  $^{32}\text{S}$  do oceano. Esse processo é a sulfato redução, que produz um alto fracionamento. Os minerais de sulfeto que precipitam ficam empobrecidos em  $^{34}\text{S}$  em relação ao sulfato marinho, com uma média global de  $^{34}\text{S}$  de -12‰. (BOTTRELL; NEWTON, 2006; LIBES, 2009).

Estudos do fracionamento isotópico do enxofre baseado em culturas de bactérias sulfato redutoras demonstraram que o sulfeto gerado como produto do efeito cinético é empobrecido em  $^{34}\text{S}$ , resultando em sinais que variam de -5‰ até -46‰, comparado com o sulfato inicial (KAPLAN; RITTENBERG, 1964). Em contraste, sulfetos em sedimentos ou em águas sob condições euxínicas são comumente empobrecidos em  $^{34}\text{S}$ , variando entre -45‰ até -70‰ relativo ao sulfato da água de mar (FRY et al., 1991; NERETIN; BÖTTCHER; VOLKOV, 1998). Esta discrepância tem sido atribuída ao fracionamento isotópico associado à oxidação do sulfeto de hidrogênio a espécies intermediárias do enxofre (enxofre elementar, tiosulfato, sulfito) com o posterior desproporcionamento (CANFIELD; THAMDRUP, 1994).

O desproporcionamento é o processo onde as espécies do enxofre com estado de oxidação intermediária (enxofre elementar, tiosulfato e sulfito) são transformadas à sulfato e sulfeto através da ação das bactérias (BÖTTCHER; THAMDRUP, 2001) (Reação 7: reação de desproporcionamento do enxofre elementar). O desproporcionamento das espécies intermediárias gera um sulfeto de hidrogênio cada vez mais leve isotopicamente (empobrecido em  $^{34}\text{S}$ ) em cada ciclo de oxidação, onde a oxidação do sulfeto leva à formação de enxofre elementar, tiosulfato ou sulfito, os quais podem, posteriormente, sofrer um novo processo de desproporcionamento (Figura 5).



O fracionamento isotópico associado com a oxidação de sulfetos é, geralmente, insignificante, sendo o maior fracionamento associado como o processo de desproporcionamento. O processo de desproporcionamento do enxofre elementar gera um sulfeto empobrecido em 6‰ e um sulfato enriquecido em 18‰ comparado com o enxofre elementar precursor (CANFIELD; THAMDRUP; FLEISCHER, 1998). A oxidação continua no ciclo do enxofre gerando um reservatório empobrecido em  $^{34}\text{S}$  nos sedimentos marinhos e rochas sedimentares. Isto ocorre devido à precipitação dos monossulfetos de ferro e pirita, o qual é balanceado pelo enriquecimento de  $^{34}\text{S}$  no sulfato da água do mar (BOTTRELL; NEWTON, 2006).



**Figura 5** - Esquema de re-oxidação de  $\text{H}_2\text{S}$  para  $\text{S}^0$ , seguido pelo desproporcionamento do  $\text{S}^0$ .  
Fonte: (Adaptado de CANFIELD; THAMDRUP, 1994).

A composição isotópica do enxofre orgânico depende: (1) da composição isotópica da fonte de enxofre (espécies reduzidas de enxofre) e (2) de possíveis processos de fracionamento isotópicos associado com a incorporação do enxofre na matéria orgânica. O fracionamento isotópico associado com a incorporação do enxofre na matéria orgânica é baixo, pelo qual a composição isotópica da fonte de enxofre é o fator que majoritariamente controla a composição isotópica do enxofre orgânico (WERNE et al., 2004).

As fontes de enxofre inorgânico (sulfato, sulfetos, enxofre elementar, polissulfetos e tiosulfatos) podem ser produzidas por processos microbianos e por processos abióticos associados com o ciclo oxidativo de enxofre, pelo qual a composição isotópica do enxofre

orgânico é controlada pelos ciclos de oxido-redução microbiana das diferentes espécies de enxofre (WERNE et al., 2004).

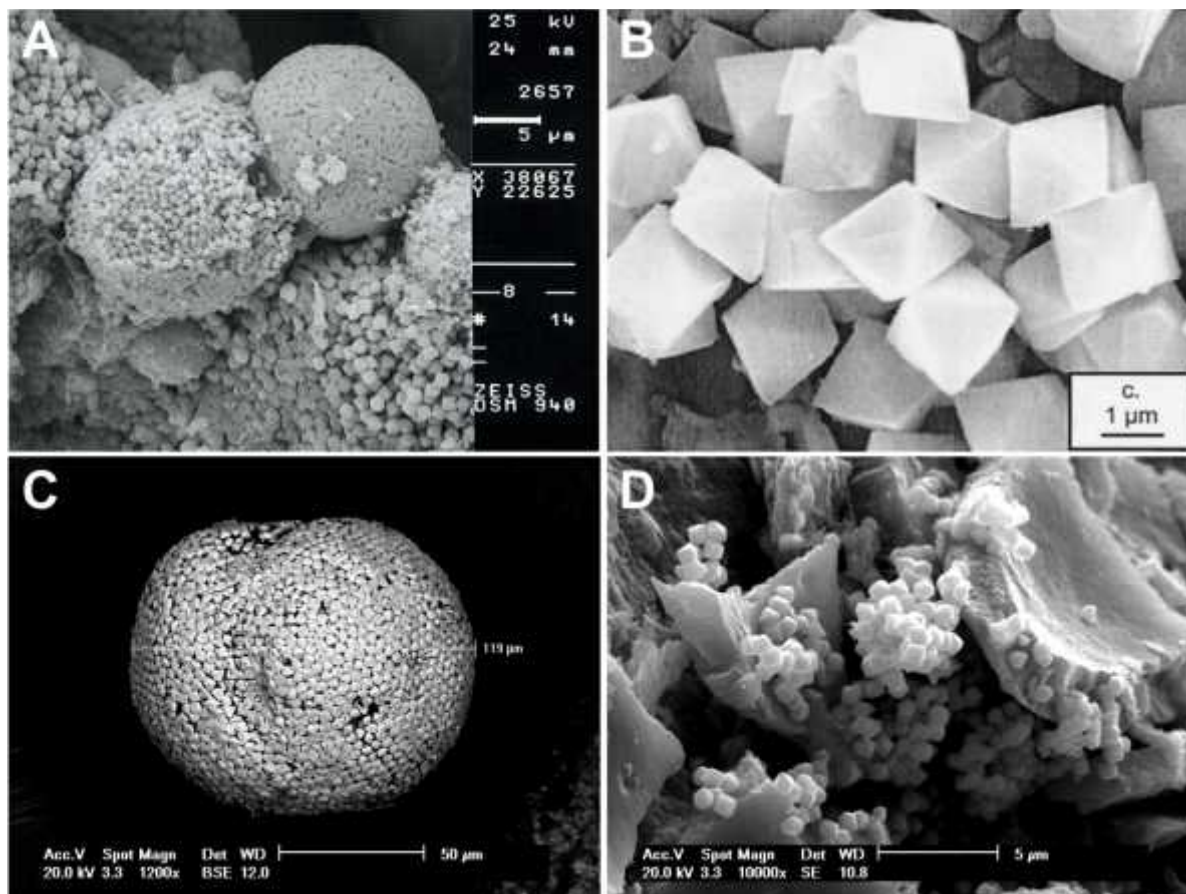
Já o enxofre orgânico em sedimentos é encontrado nas frações orgânicas dos ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e querogênio, a composição isotópica destas frações é geralmente enriquecida (aproximadamente em 10‰) em  $^{34}\text{S}$  relativo à pirita (WERNE et al., 2003) e empobrecido em  $^{34}\text{S}$  relativo ao sulfato original. Este empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  é devido à adição na matéria orgânica de espécies intermediárias de enxofre isotopicamente empobrecidas pela sulfato redução (CANFIELD; THAMDRUP; FLEISCHER, 1998).

## 2.4 MORFOLOGIA DA PIRITA SEDIMENTAR

A pirita sedimentar ocorre morfológicamente como microcristais, cristais eudrais individuais ou agrupados, frambóides individuais ou agrupados formando “*clusters*” (Figura 6). A proporção destes diferentes morfotipos em sedimentos é variável, mas todas as formas são desenvolvidas durante a diagênese recente geralmente sob condições anóxicas (WILKIN et al., 1996).

Cristais eudrais e frambóides são as formas dominantes da pirita em sedimentos modernos, assim como em rochas sedimentares. As propriedades físicas (morfologia) e químicas (composição isotópica) da pirita podem ser utilizadas como ferramentas para entender os processos sedimentares em ambientes de deposição antigos (WILKIN; BARNES, 1996).

Um frambóide é um agregado de microcristais de pirita equigranular com forma sub-esférico para esférico. Em sedimentos recentes e rochas sedimentares, o diâmetro médio destes agregados esféricos está próximo a 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, frambóides com diâmetro maior do 50  $\mu\text{m}$  são muito raros (WILKIN; BARNES; BRANTLEY, 1996). Dentro dos frambóides, os microcristais variam na forma do cristal e têm um diâmetro entre 0,1-1  $\mu\text{m}$ . Os microcristais de qualquer agregado que apresentam um mesmo tamanho e morfologia sugerem que os microcristais foram formados dentro de um único evento de nucleação (WILKIN; BARNES, 1997).



**Figura 6** - (A) “Clusters” de frambóides associados a massas irregulares de pirita em sedimentos do Mar Báltico ; (B) Cristais eudrais de pirita em sedimentos do Mar Negro; (C) Frambóide de pirita grande ( $\varnothing = 119 \mu\text{m}$ ) com aparência cristalina; (D) Pirita minuta.

Fonte: (A) BÖTTCHER; LEPLAND, 2000; (B) WILKIN; ARTHUR, 2001; (C e D) (DÍAZ, 2012).

Segundo Wilkin e Barnes (1997), no modelo de agregação de frambóides da pirita, quatro processos são considerados:

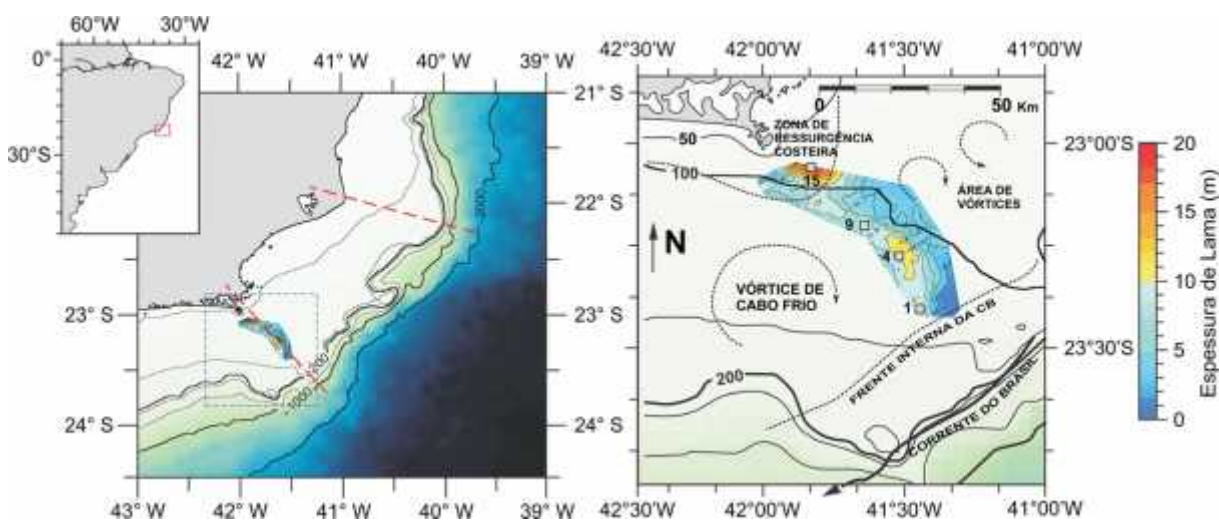
1. Nucleação e crescimento de microcristais do monossulfeto ferro;
2. Conversão de monocristais para greigita;
3. Agregação dos microcristais de greigita e crescimento dos frambóides;
4. Conversão dos frambóides de greigita para frambóides de pirita.

Os frambóides de pirita formados na coluna d’água de bacias euxínicas modernas (pirita singenética) são menores e menos variáveis em tamanho do que aqueles formados em sedimentos modernos abaixo de colunas d’água óxica (pirita diagenética). Assim, o tamanho dos frambóides é indicativo do ambiente deposicional. Em sedimentos euxínicos, menos de 4% do frambóides são menores de  $10 \mu\text{m}$ , enquanto em sedimentos óxicos entre 10-50% são maiores de  $10 \mu\text{m}$ . Portanto, a distribuição de tamanho dos frambóides medidos em rochas sedimentares antigas podem ser utilizados para indicar as condições dos ambientes deposicionais (WILKIN; BARNES; BRANTLEY, 1996).

### 3 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na plataforma continental sudeste do Brasil, ao largo de Cabo Frio, área litoral do Estado do Rio de Janeiro, entre as coordenadas 23°S e 42°W (Figura 7). Esta região corresponde a parte sul da Bacia de Campos e norte da Bacia de Santos. O SRCF é considerado um sistema altamente produtivo (BURONE et al., 2011), onde as características oceanográficas dos eventos de ressurgência são amplamente estudados (e.g. IKEDA; MIRANDA; ROCK, 1974; MATSUURA, 1996; CASTRO; MIRANDA, 1998; RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001; CASTELAO, 2012; BELEM; CASTELAO; ALBUQUERQUE, 2013; AGUIAR et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2014; CASTRO, 2014), assim como também as características paleoceanográficas da plataforma de Cabo Frio (LESSA et al., 2014; MENDOZA et al., 2014; ALBUQUERQUE et al., 2016; LESSA et al., 2016).

Devido à mudança na orientação da linha da costa de N-S para E-W, a plataforma continental ao largo de Cabo Frio representa a zona de interseção de duas províncias sedimentares e oceanográficas de características fisiográficas e sedimentológicas distintas (MAHIQUES et al., 2005). Tal característica leva à complexidade da circulação marinha local, com alterações no regime de correntes superficiais e subsuperficiais que, aliados aos ventos predominantes na região, contribuem para o fenômeno da ressurgência costeira de Cabo Frio.



**Figura 7** - Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio, mostrando a zona de ressurgência costeira, a Corrente do Brasil e sua frente interna, área de vórtices e o vórtice quase-estacionário relacionado ao Sistema de Ressurgência de Cabo Frio; as cores indicadas no banco lamoso representam a espessura do pacote lamoso depositado sobre a plataforma continental.



### 3.1 CARACTERÍSTICAS OCEANOGRÁFICAS DA REGIÃO DE CABO FRIO

A porção oeste do Oceano Atlântico Sul é altamente influenciado pelo giro subtropical, definido na margem brasileira pelas correntes de contorno oeste, ou seja: Corrente Norte do Brasil e Corrente do Brasil (CB). A CB caracteriza-se por ser uma corrente oligotrófica que flui para o sul até a confluência com a Corrente das Malvinas, onde ambas são separadas da costa e fluem para o leste formando a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) (PETERSON; STRAMMA, 1991). As instabilidades da CB durante seu percurso ao largo da margem brasileira produzem meandros e vórtices que, eventualmente, atingem a borda da plataforma continental. Além disso, o mecanismo do vento e as interações topográficas (RODRIGUES; LORENZZETTI, 2001), geram divergências na superfície oceânica forçando o movimento ascendente da ACAS (CASTELAO; BARTH, 2006), que ocorre potencialmente ao longo da costa sudeste-sul do Brasil, entre o Cabo de São Tomé e Cabo de Santa Marta, sendo a região de Cabo Frio uma área focal (maior intensidade e frequência da ressurgência). A região de Cabo Frio é caracterizada pela presença de três massas d'água (VALENTIN; ANDRE; JACOB, 1987): a Água Tropical (AT) na camada superior, a ACAS em uma profundidade intermediária, além da Água Costeira (AC) ou Água de Plataforma (APA) que é formada pela mistura das águas anteriores, com a descarga fluvial (CASTRO; MIRANDA, 1998).

- A AC é caracterizada por baixas temperaturas e baixa salinidade (32-34), causadas pela mistura de massas d'água de plataforma e pela diluição das águas pela entrada de águas fluviais (CASTRO; MIRANDA, 1998; FERRAZ, 2003).

- A AT é transportada pela CB, localizada ao longo da plataforma continental ocupando a superfície (0-200 m), é caracterizada por ser uma massa de água quente (24-28°C) e salina (> 36), devido ao balanço negativo entre a baixa precipitação e a intensa evaporação características desta região tropical (VALENTIN; ANDRE; JACOB, 1987; SILVEIRA et al., 2000).

- A ACAS é localizada entre os 200-600 m de profundidade, é uma massa de água fria com temperaturas entre 6°C e 18°C e salinidade entre 34,5 e 36,0. Esta massa d'água é formada no encontro entre as águas da CB e da Corrente das Malvinas na Confluência Subtropical do Atlântico Sul (CARBONEL, 2003).

Sazonalmente a ACAS atinge a plataforma continental (além da isóbata de 50 m). Nesta área, a ressurgência da ACAS ocorre mais intensamente durante os meses de primavera-verão austral (janeiro-fevereiro) (CARBONEL, 2003).

### 3.1.1 Ressurgência em Cabo Frio

A ressurgência é um fenômeno oceanográfico caracterizado pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes provenientes de grandes profundidades, aumentando a produtividade biológica. Na porção costeira, este fenômeno é produzido pela ação dos ventos perpendiculares à costa. Devido ao efeito Coriolis, uma componente superficial do fluxo, denominada fluxo de Ekman, é gerada e produz o deslocamento de uma grande quantidade de água das camadas superficiais em direção ao alto-mar (CARBONEL, 2003).

O SRCF é um sistema de corrente de borda oeste, influenciado por diversos fatores, dos quais um dos principais mecanismos é a ação dos ventos nordeste, dominantes na região, que associados com o fator morfológico da mudança abrupta na linha de costa, que passa de N-S para E-W, a topografia de fundo e a ocorrência de meandros e vórtices (20-50 km) da frente interna da CB sobre a plataforma continental, provocam o afastamento da AT da costa favorecendo a ascensão da ACAS através da coluna d'água na plataforma continental até próximo da costa, causando a ressurgência costeira (VALENTIN, 1994; BELEM; CASTELAO; ALBUQUERQUE, 2013) (Figura 7).

Interações complexas entre as massas de água acontecem através de um gradiente “*cross-shelf*” produzindo efeitos diferentes no transporte e deposição de partículas (ALBUQUERQUE et al., 2014; VENANCIO et al., 2014). Em uma abordagem “*cross-shelf*”, o SRCF pode ser dividido em três compartimentos com processos oceanográficos dominantes em cada um de eles. Os compartimentos são definidos a seguir (FARIA RODRIGUES, 2014; VENANCIO et al., 2014):

1. Plataforma Interna (Região da Ressurgência Costeira): Compreende a zona mais costeira da plataforma, com profundidade de 0 a 50 metros. O afloramento da ACAS na superfície é favorecido pelo deslocamento das águas superficiais (AC e AT) devido a ação dos ventos de direção NE, caracterizando o processo típico de ressurgência costeira que responde a sazonalidade dos ventos.
2. Plataforma média (Região do divergente dos ventos): Esta zona abrange a maior porção da plataforma continental (10-60 km) no gradiente “*cross-shelf*”, com profundidade de 50 a 110 metros. A região é dominada pela ação do divergente do vento, da frente térmica da plataforma, os quais produzem a ascensão da ACAS até a zona eufótica, sem, no entanto, atingir a superfície (ressurgência de sub-superfície).

3. Plataforma externa (Região dominada pela frente interna da CB): é a zona mais externa do sistema, com profundidades entre 145 e 200 metros. A região é caracterizada pelos sinais de instabilidade da CB. A ACAS está sempre presente na camada de fundo (> 100 m de profundidade) e ocasionalmente ascende à zona eufótica impulsionada pelas instabilidades da CB.

### 3.2 O CLIMA NA REGIÃO DE CABO FRIO

Cabo Frio apresenta um clima semi-árido quente com o balanço entre precipitação e evaporação negativo, que o caracteriza como um “enclave climático” (BARBIÉRE, 1984). Esta condição é consequência do efeito orográfico devido ao afastamento da linha costeira em relação às regiões montanhosas costeiras (BARBIÉRE, 1984). Neste mesmo sentido, o clima de baixa precipitação e semi-aridez tem sido atribuído à presença de águas frias devido ao fenômeno de ressurgência costeira (VALENTIN).

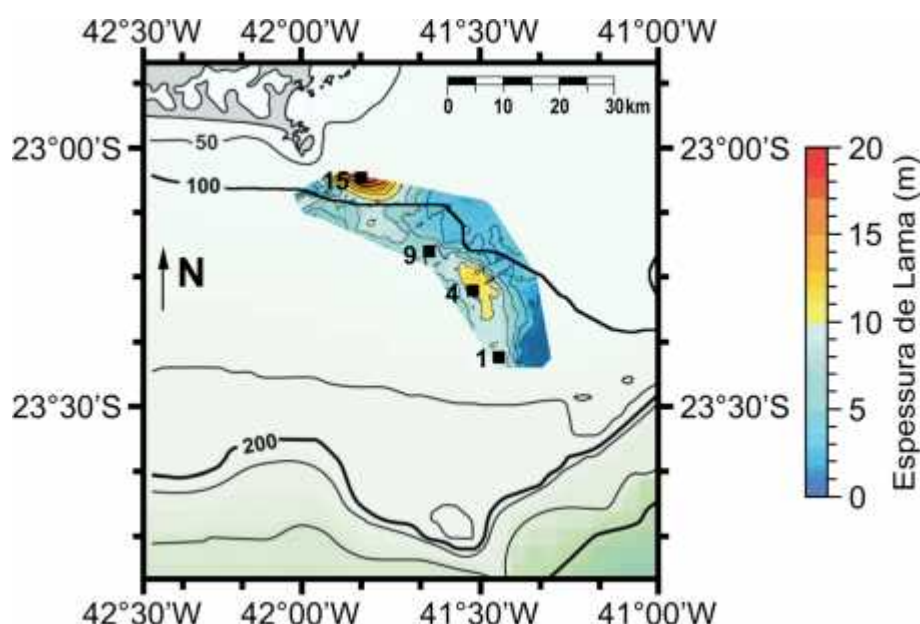
A circulação atmosférica local é influenciada por alguns fatores climáticos como: a brisa marinha, o padrão dos ventos, a passagem das frentes-frias e o deslocamento da Zona de Convergência do Atlântico Sul. Outros fatores climáticos de características regionais podem também influenciar a circulação atmosférica em Cabo Frio, como os deslocamento sazonais da Zona de Convergência Intertropical e o fenômeno “Oscilação Sul do El niño” (ENSO) (ANDRADE, 2008).

### 3.3 CARACTERÍSTICAS SEDIMENTÓLOGICAS

A distribuição de sedimentos na área de estudo pode ser dividida em dois domínios: terrígena e carbonática (FIGUEIREDO JR.; MADURERA, 2004). Os sedimentos terrígenos predominam na plataforma interna, enquanto os carbonatos dominam a plataforma externa. No entanto, devido à confluência de um alto estrutural denominado alto de Cabo Frio entre a Bacia de Campos e Santos (CARVALHO; FRANCISCONI, 1981), depósitos de lama se projetam perpendicularmente a partir da costa até quase à quebra da plataforma, onde areias carbonáticas predominam. A principal característica sedimentológica ao longo da plataforma continental de Cabo Frio é um depósito de sedimentos com tamanho de grão fino (banco lamoso), que se estende pela isóbata de 100 metros em uma direção norte - sudeste (DIAS; PALMA; PONZI,

1982; MAHIQUES et al., 2004). Esta fase de lama corresponde ao banco lamoso, com uma área de 680 km<sup>2</sup>, que domina a porção média da plataforma continental.

No banco lamoso de Cabo Frio, o Projeto Ressurgência (UFF-Petrobras) realizou um levantamento sísmico de alta resolução para mapear a espessura do corpo de lama. Ao todo foram adquiridos 680 km<sup>2</sup> de dados sísmicos, sendo 42 linhas espaçadas de 1,5 km entre si e com comprimento variando entre 3 km e 21 km navegadas na direção NE-SW e duas linhas com comprimentos de 30,1 km e 35,5 km navegadas na direção SE-NW na zona central da plataforma. Os valores de espessura variaram entre menores do que 1 m até 20 m no extremo norte da área (figura 8) (ALBUQUERQUE, 2010; MENDOZA et al., 2014).



**Figura 8** - Espessura do banco lamoso depositado na plataforma continental. Análises sísmico feito pelo Projeto Ressurgência.

Os sedimentos no banco lamoso são caracterizados por altos teores de silte - argila, especialmente na área central da plataforma (CRUZ et al., 2013; SANDERS et al., 2014). Quanto à composição mineralógica, o corpo lamoso ao largo de Cabo Frio apresenta um predomínio de argilas do tipo montmorillonítico (DIAS, 2000). Análises de raios-X na fração total foram feitas pelo Projeto Ressurgência, indicando a presença de quartzo, feldspatos (anortita, albita e k-feldspato), mica, anfibólio, aragonita, calcita, gipso, gibbsita, pirita, caulinita, ilita, esmectita e possivelmente a vermiculita, coríndon e rutilo (ALBUQUERQUE, 2011).

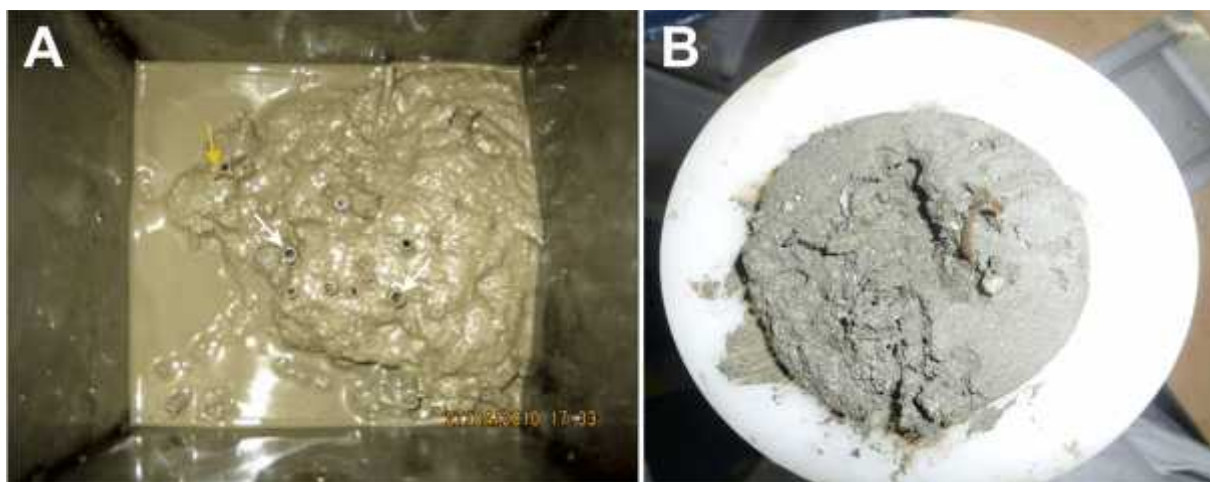
As baías de Guanabara e Sepetiba parecem constituir as fontes de origem dos sedimentos finos, conforme inferido por Dias, Palma e Ponzi (1982), que relacionam a

ocorrência de um corpo lamoso, a sudeste da ilha de Cabo Frio, na plataforma continental média, à convergência de fluxos de nordeste (rio Paraíba do Sul) e oeste (baías de Sepetiba e Guanabara).

Os valores de COT nos sedimentos superficiais (core-tops) da área de estudo variam entre 1,1% e 2,7% (CORDEIRO et al., 2014), o conteúdo de COT nos testemunhos curtos (*box-cores*) estudados variam entre 0,8% e 2,3% (DÍAZ et al., 2012) e as maiores concentrações foram registradas na plataforma média. O conteúdo de carbonato nos sedimentos é de aproximadamente 20% (SANDERS et al., 2014).

### 3.4 MACROFAUNA BENTÔNICA

O aumento na produtividade primária em Cabo Frio devido a ocorrência da ressurgência incrementa a atividade das comunidades de macrofauna bentônica no sedimento, assim como também a coluna de água oxigenada de Cabo Frio favorece a presença de comunidades de invertebrados do macrobentos. A distribuição da comunidade bentônica em Cabo Frio varia pela influência da ressurgência costeira, com uma dominância dos caranguejos carnívoros *Portunus spinicarpus* e a estrela de mar *Astropecten brasiliensis* nos períodos de ressurgência, assim como também a presença de moluscos bivalves (SOARES-GOMES; FERNANDES, 2005). Também foi determinada a presença da poliqueta *Aphrodita longicornis* (DE LÉO; PIRES-VANIN, 2006) (Figura 9A, B). Nos sedimentos do SRCF, o incremento da densidade e atividade das populações de fauna bentônica devem causar o retrabalhamento de partículas as quais poderiam promover a remineralização da matéria orgânica e alterar as condições redox na interface água-sedimento (ALLER, 1994).



**Figura 9 -** (A) Estruturas de bioturbadores. Tubos construídos por microorganismos bioturbadores (setas brancas) e poliquetas (seta amarela) (B) Poliquetas no perfil sedimentar em sedimentos coletados em Cabo Frio.

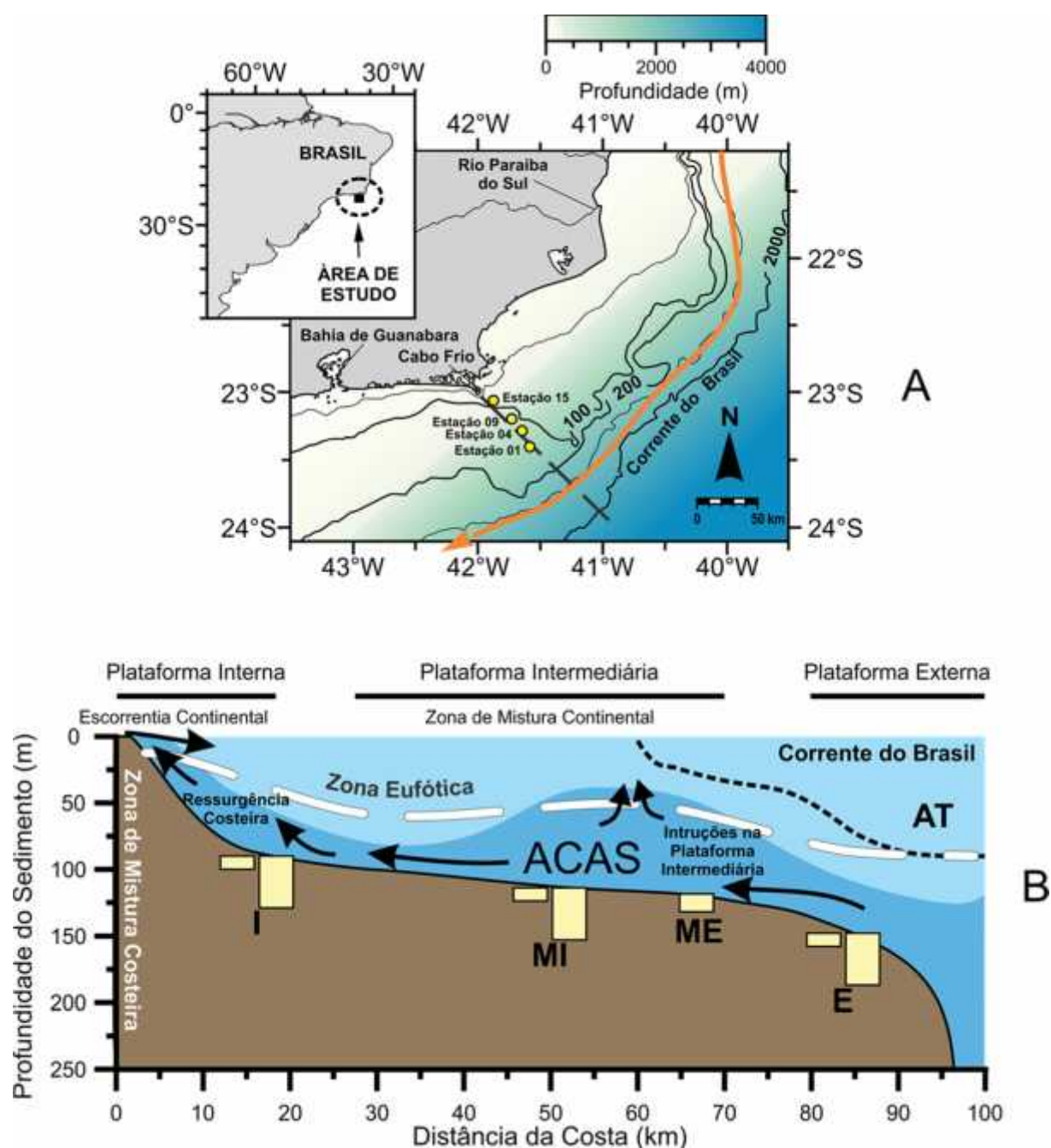
## 4 METODOLOGIA

### 4.1 COLETA E SUBAMOSTRAGEM DE TESTEMUNHOS

O presente estudo usou testemunhos curtos (*box-cores*) e longos (*kullemberg*) coletados pelo Projeto Ressurgência em 2010.

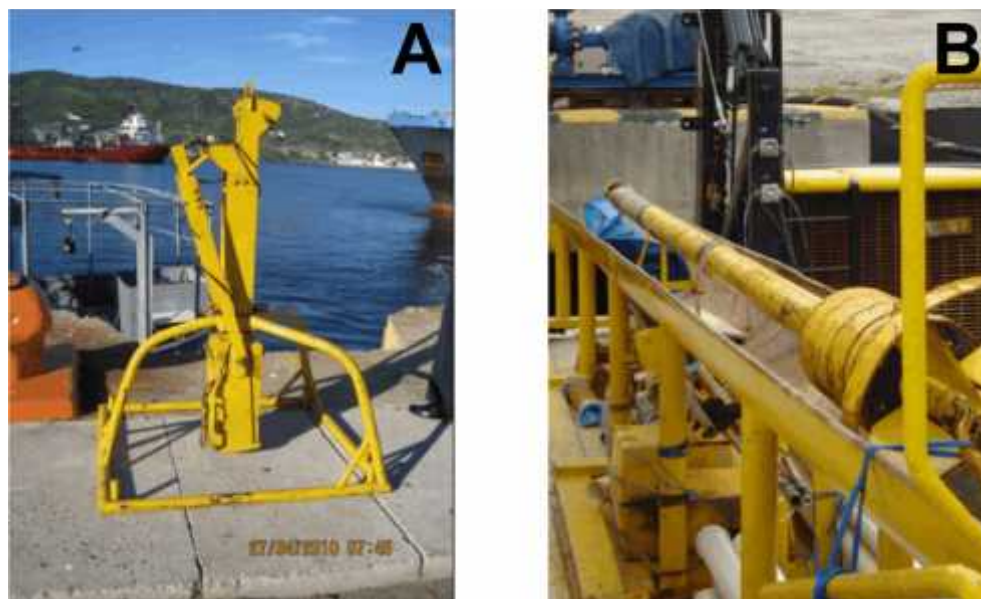
Foram coletados quatro testemunhos curtos e três longos, em um gradiente “*cross-shelf*” ao longo da plataforma continental de Cabo Frio (Figura 10A). Os testemunhos da estação 15 (plataforma interna) foram coletado na zona de ressurgência costeira, onde a intrusão da ACAS alcança a superfície (Figura 10B). Os testemunhos da estação 9 (plataforma média-interna) e 4 (plataforma média-externa), estão localizados na zona intermediária da plataforma continental na zona marcada pela alta frequência da intrusão da ACAS na zona eufótica, produzindo efeitos biogeoquímicos importantes, tais como o aumento da produção primária (ALBUQUERQUE et al., 2014). Os testemunhos de borda de plataforma, estação 1 (plataforma externa), estão localizados onde o mecanismo dominante é a dinâmica regional da frente interna da CB.

A coleta dos testemunhos curtos foi realizada entre os dias 24 de abril e 03 de maio de 2010 na plataforma continental de Cabo Frio, a bordo da embarcação Av.Pq.Oc. Diadorim, do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil. Foram coletados quatro perfis sedimentares num gradiente batimétrico, com o auxílio de um *box-corer* (30 x 30 x 30 cm) (Figura 11A). A posição geográfica, a profundidade da coluna d’água e tamanho dos testemunhos nas quatro estações de coleta, a saber: (1) Estação 1- BCCF10-01 C1; (2) Estação 4 - BCCF10-04A2; (3) Estação 9 - BCCF10-09B2; (4) Estação 15 - BCCF10-15B2 estão detalhadas na Tabela 4.



**Figura 10 -** (A) Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio, (B) Localização dos testemunhos coletados no gradiente “cross-shelf” na plataforma continental de Cabo Frio, mostrando a zona de ressurgência costeira na plataforma interna, afloramento da água central do atlântico sul na zona eufótica na plataforma média e a Corrente do Brasil e a sua frente interna na plataforma externa.





**Figura 11** - (A) Coletor de sedimento do tipo *box-corer*; (B) Coletor de sedimento do tipo *kullenberg* utilizados na coleta dos testemunhos na plataforma continental de Cabo Frio.

A coleta dos testemunhos longos foi realizada entre os dias 26 e 30 janeiro de 2010 na plataforma continental de Cabo Frio, a bordo da embarcação *Ocean Surveyor* da empresa C&C Technologies do Brasil. Foram coletados três perfis sedimentares (testemunhos de ~ 4 m) num gradiente batimétrico, com o auxílio de um amostrador tipo-*kullenberg* (Figura 11B). Na Tabela 4 estão detalhadas a posição geográfica, a profundidade da coluna d'água e tamanho dos testemunhos nas três estações de coleta, a saber: (1) Estação 1-CF10-01B1(plataforma externa); (2) Estação 9 -CF10-09B2 (plataforma média); (3) Estação 15 -CF10-15A2 (plataforma externa).

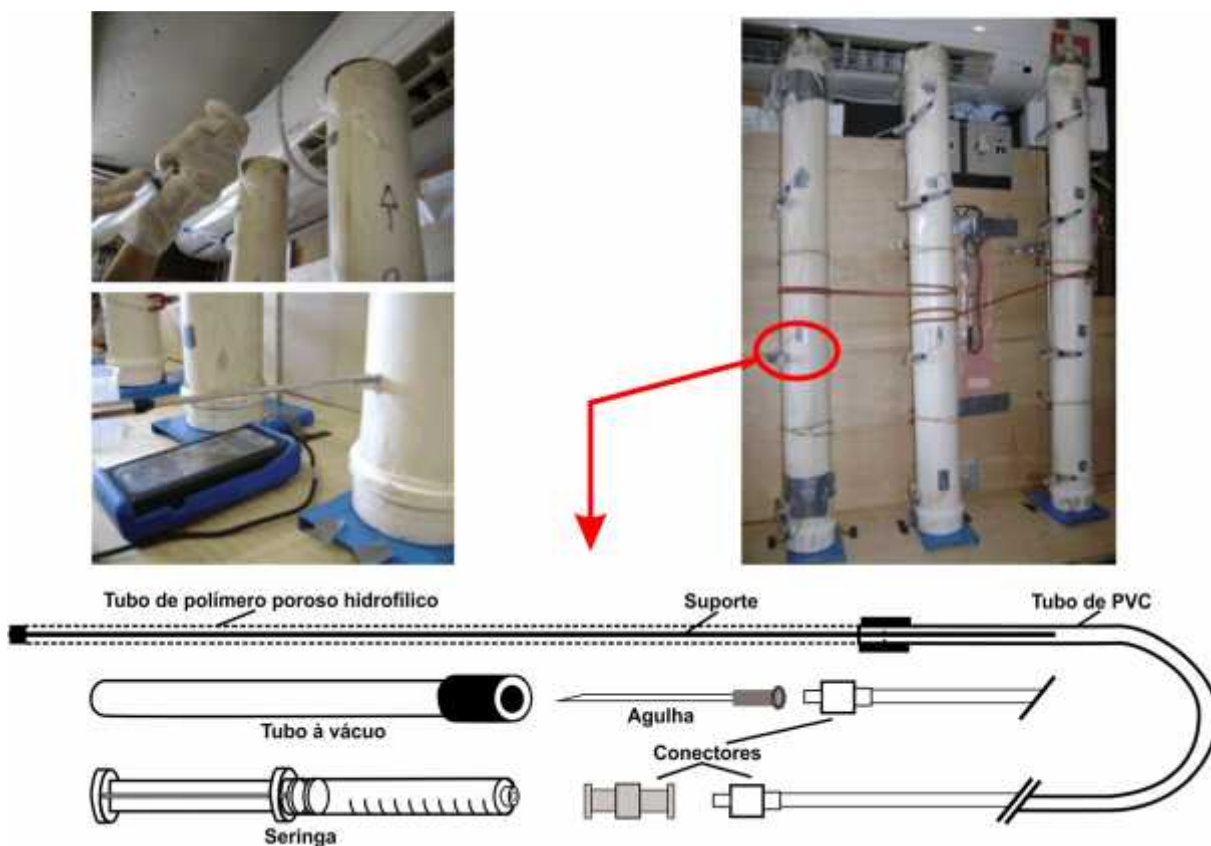
**Tabela 4 - Identificação, localização geográfica, profundidade da coluna d'água e tamanho dos testemunhos coletados na plataforma continental de Cabo Frio**

| Estação Coleta | Identificação Testemunho | Latitude-Longitude    | Profundidade Coleta (m) | Tamanho Testemunho (cm) |
|----------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1              | BCCF10-01C1              | 23°40'38" - 41°59'01" | 128                     | 25                      |
| 4              | BCCF10-04A2              | 23°27'64" - 41°64'48" | 120                     | 27                      |
| 9              | BCCF10-09B2              | 23°20'13" - 41°73'63" | 117                     | 23                      |
| 15             | BCCF10-15B2              | 23°05'86" - 41°87'61" | 80                      | 20                      |
| 1              | CF10-01B1                | 23°46'67" - 41°30'38" | 128                     | 382                     |
| 9              | CF10-09B2                | 23°11'81" - 41°44'08" | 120                     | 415                     |
| 15             | CF10-15A2                | 23°03'32" - 41°55'94" | 80                      | 393                     |



No Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense foi realizada a subamostragem dos testemunhos, com resolução de 1 cm, dentro de um “*glove-bag*” em atmosfera contínua de nitrogênio ( $N_2$ ), visando evitar a oxidação dos monossulfetos de ferro. Uma fração de 10 g de sedimento foi fixada com acetato de zinco ( $Zn(Ac)_2$ ) 5% para as análises de AVS-CRS e  $^{34}S$ . Os sedimentos fixados foram estocados a 4°C em tubos de polietilenos até a realização das análises.

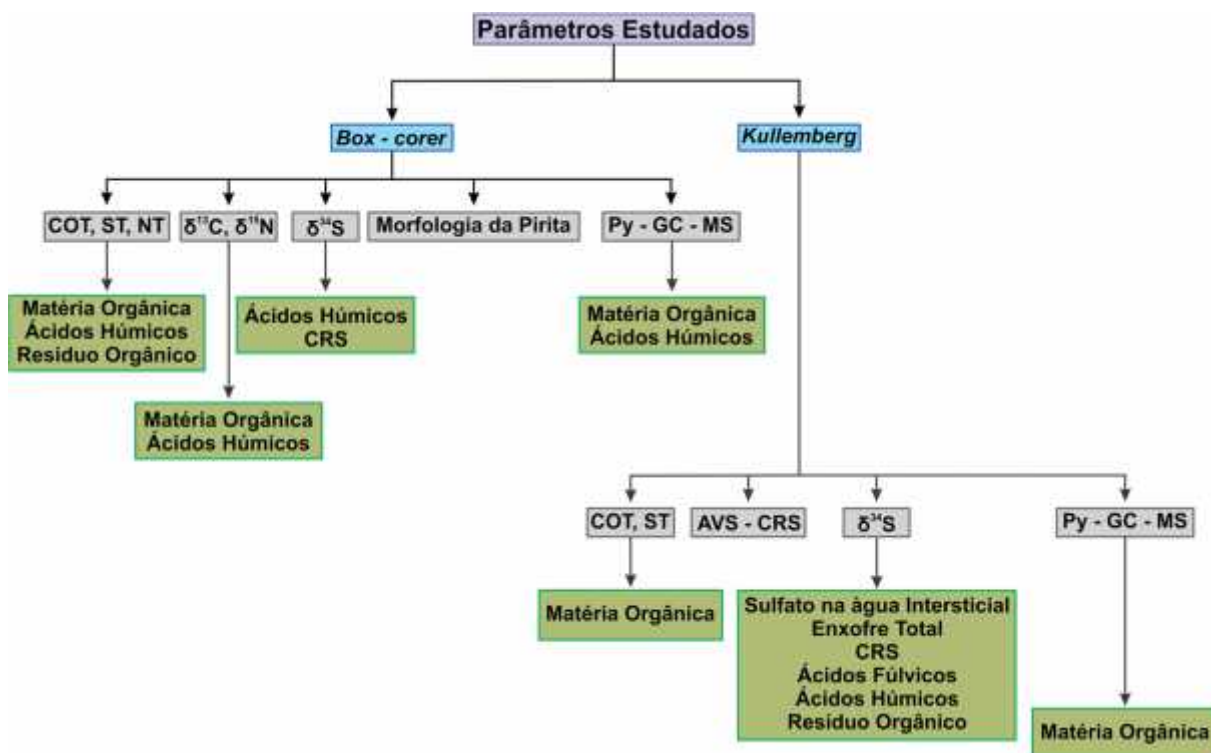
A água intersticial dos testemunhos longos foi retirada com o sistema chamado Rhyzon® (rizomas tipo MOM - comprimento 10 cm e  $\varnothing = 2,5$  mm) (Figura 12). Os rizomas foram conectados a seringas que permitiram a extração da água intersticial do sedimento sem causar perturbação e sem causar problemas de oxidação da amostra. As seringas foram deixadas durante 6 horas no sedimento para a extração total da água intersticial. Finalizada a extração, as seringas foram retiradas, fechadas e colocadas dentro de “*glove-bag*”, sob atmosfera inerte ( $N_2$ ). Para as análises de sulfato e sulfeto hidrogênio as amostras foram fixadas com 100  $\mu L$  de  $Zn(Ac)_2$  5%.



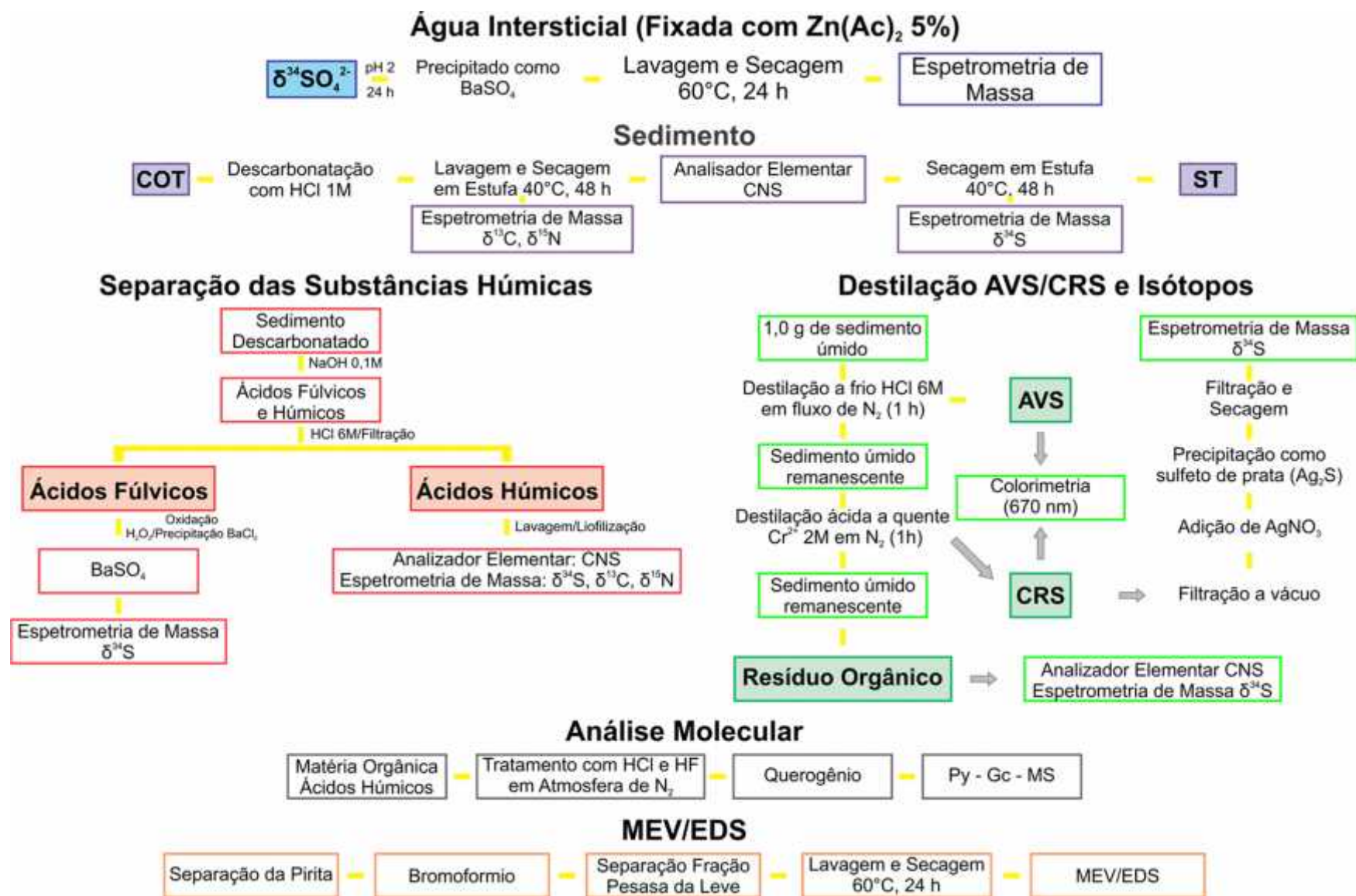
**Figura 12** - Extração de água intersticial dos testemunhos longos do sistema de ressurgência de Cabo Frio e detalhes da estrutura dos Rhizomas utilizados na coleta de água intersticial.

## 4.2 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

A Figura 13 ilustra os parâmetros estudados na água intersticial e nos sedimentos nos testemunhos curtos (*Box-Cores*) e longos (*Kullembers*) no SRCF. A Figura 14 ilustra a sequência metodológica utilizada para as análises de isótopos de sulfato na água intersticial e para as análises no sedimento de carbono orgânico total (COT), enxofre total, frações de ácidos húmicos e fúlvicos, AVS e CRS, resíduo orgânico e isótopos de cada fração, assim como também, as análises moleculares da matéria orgânica e a morfologia da pirita (MEV/EDS).



**Figura 13** - Parâmetros estudados na água intersticial e nos sedimentos dos testemunhos curtos (*Box-Cores*) e longos (*Kullembers*) no sistema de ressurgência de Cabo Frio.



**Figura 14** - Fluxograma da sequência metodológica utilizada nas análises de água intersticial e sedimentos de Cabo Frio.

#### 4.2.1 Carbono orgânico total (COT)

Para as análises de COT, alíquotas de 1 g de amostras foram descarbonatadas através da reação com ácido clorídrico (HCl) 1 M durante 48 horas. O material residual, descarbonatado, foi lavado com água destilada consecutivas vezes para a retirada de vestígios do ácido, posteriormente secas em estufa a 40°C durante 48 horas e maceradas manualmente em graal de ágata. As amostras descarbonatadas foram analisadas em analisador elementar Eurovector no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico (Alemanha).

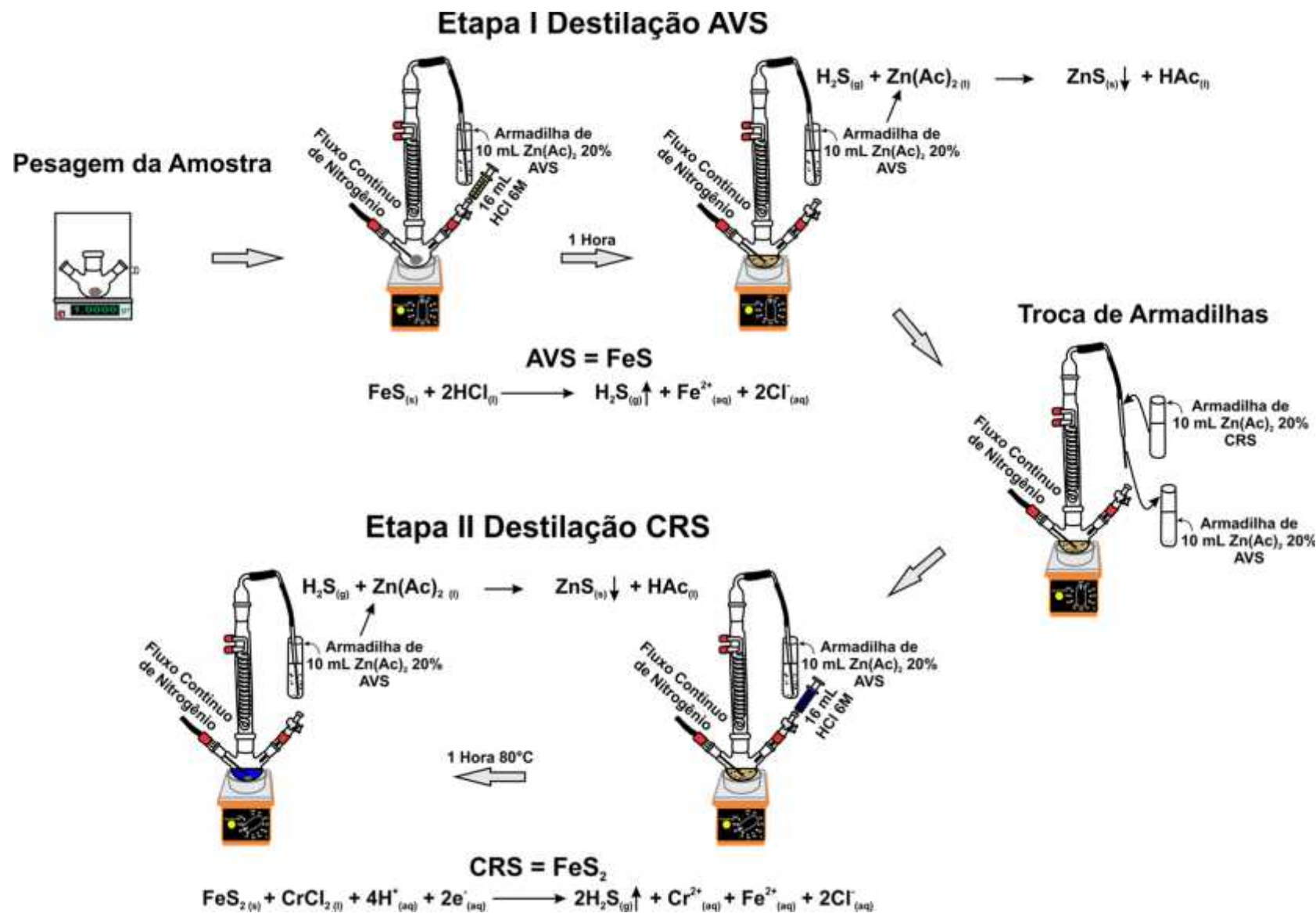
#### 4.2.2 Enxofre total (ST)

Para as análises de ST, alíquotas de 1 g de amostras foram secas em estufas a 40°C por 48 horas, posteriormente maceradas em graal de ágata. As análises das amostras foram feitas em analisador elementar Eurovector no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico (Alemanha).

#### 4.2.3 Destilação AVS-CRS

Para as análises de AVS-CRS e  $^{34}\text{S}$ , foi usada a fração fixada com  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  5%. A destilação do AVS-CRS é uma destilação sequencial, realizada em duas etapas (I = AVS; II = CRS). A Figura 15 ilustra o processo de destilação com as reações químicas, condições e reagentes de cada etapa do processo. A destilação é feita em um sistema de destilação com fluxo contínuo de  $\text{N}_2$  (evita a oxidação da amostra durante a reação e atua como gás carregador) e com temperatura controlada (Figura 16).

As amostras previamente fixadas com  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$  foram centrifugadas por 10 min. a 5000 rpm para a retirada do  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ . A seguir as amostras foram homogeneizadas. A destilação foi realizada utilizando 1 g de sedimento úmido homogeneizado. Na etapa I foi realizada a extração do AVS ( $\text{AVS} = \text{FeS} + \text{menor } \text{H}_2\text{S}$ ) mediante a adição de 16 mL de HCl 6 M durante 1 hora. Posteriormente, teve início a etapa II para a extração do CRS ( $\text{CRS} = \text{FeS}_2 + \text{menor } \text{S}^\circ$ ) mediante a adição de 16 mL de solução 2 M de cloreto de cromo ( $\text{CrCl}_2$ ) durante 1 hora, com temperatura controlada de 80°C (FOSSING; JØRGENSEN, 1989). As destilações foram realizadas em duplicatas e a reprodutibilidade foi de  $\pm 15\%$  para a destilação do CRS.



**Figura 15** - Esquema do processo de destilação das frações AVS e CRS.



O sulfeto de hidrogênio liberado de cada extração foi carregado pelo fluxo de  $N_2$  e coletado em uma armadilha de  $Zn(Ac)_2$  a 20%. A concentração do sulfeto de zinco ( $ZnS$ ) formado foi medida através do método colorimétrico descrito por Cline (1969), utilizando como reagente colorimétrico o Diamin, com medidas espectrofotométricas em 670 nm. Para realizar o cálculo da concentração do enxofre em cada fração foi realizada uma correção na massa do sedimento pela umidade.



**Figura 16** - Sistema de destilação do AVS-CRS montado no Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) do Departamento de Geoquímica da UFF.

#### 4.2.4 Isótopos da pirita (CRS) e do sulfato ( $SO_4^{2-}$ )

Para as análises dos isótopos estáveis de CRS ( $^{34}S_{CRS}$ ), o  $ZnS$  precipitado como produto final da extração do CRS foi filtrado (filtro de acetato de celulose, 45 $\mu$ m). Depois o filtro foi colocado em um tubo de ensaio contendo um excesso de solução de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) a 0,1 M, sendo o sulfeto de zinco convertido para sulfeto de prata ( $Ag_2S$ ). As amostras foram deixadas reagindo durante 24 horas, no escuro. Posteriormente os filtros foram retirados do tubo de ensaio e colocados em placas de petri, secos na estufa a 60°C durante 24 horas. Finalmente a amostra foi retirada do filtro com a ajuda de um bisturi e transferidas para frascos de vidro.

A composição isotópica do AVS não foi analisada devido ao fato de não se ter precipitado.

O sulfato para as análises isotópicas ( $^{34}S_{SO_4^{2-}}$ ) foi precipitado quantitativamente como sulfato de bário ( $BaSO_4$ ) mediante a adição de cloreto de bário ( $BaCl_2$ ) em excesso em meio

ácido ( $\text{pH} = 2$ ). As amostras foram deixadas decantando durante 24 horas para assegurar a precipitação total do sulfato de bário. Posteriormente, o precipitado foi filtrado, lavado e seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas. O sulfato de bário foi recuperado raspando o filtro com um bisturi e o material foi estocado num frasco de vidro.

O  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  e  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  foram medidos no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico por meio de combustão por espectrometria de massa para o monitoramento da relação entre os isótopos usando um espectrômetro de massa-gás Thermo Finnigan MAT 253, acoplado a um analisador elementar Thermo Flash. Os resultados de isótopos foram apresentados seguido a notação usual  $^{34}\text{S}$ -versus V-CDT (MANN; VOCKE; KELLY, 2009).

#### **4.2.5 Enxofre Residual**

A fração nomeada de resíduo orgânico (RO) é a fração do enxofre remanescente após o processo de destilação de AVS-CRS. O resíduo orgânico é considerado por conter enxofre essencialmente orgânico (PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999). O resíduo da destilação foi lavado com água deionizada, filtrado, seco. As análises de CNS foram feitas no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico num analisador elementar (Eurovector) com uma precisão melhor de 3%. Os isótopos de enxofre ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) foram determinados diretamente no resíduo seco usando um espectrômetro de massa-gás Thermo Finnigan MAT 253, acoplado a um analisador elementar Thermo Flash.

#### **4.2.6 Extração e análises das substâncias húmicas**

A extração dos ácidos húmicos foi realizada em amostras livre de carbonatos. As substâncias húmicas foram extraídas com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M em continua agitação. Após 40 horas, o extrato foi centrifugado (3500 rpm) durante 20 minutos e filtrado (Filtro de fibra de vidro,  $0,45\ \mu\text{m}$ ). O processo de extração foi realizado aproximadamente cinco vezes até obter um extrato de cor amarelo claro. Os ácidos húmicos foram precipitados acidificando a solução ( $\text{pH} = 2$ ) com HCl 6 M, após 48 horas o extrato foi centrifugado e filtrado. Finalmente, os ácidos húmicos precipitados foram lavados três vezes com água deionizada e centrifugados após cada lavagem. Os ácidos húmicos foram liofilizados. A solução acidificada contendo os ácidos fúlvicos foi estocada a  $4^\circ\text{C}$  até análises.

Para as análises de isótopos de enxofre nos ácidos fúlvicos, o enxofre foi oxidado a sulfato. As amostras foram oxidadas usando peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Após o sulfato foi precipitado como  $\text{BaSO}_4$  adicionado um excesso de  $\text{BaCl}_2$  (BRÜCHERT; PRATT, 1996).

O conteúdo de carbono, nitrogênio e enxofre dos ácidos húmicos foram analisados em analisador elementar Eurovector com uma precisão melhor  $\pm 3\%$ . A composição isotópica dos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) e dos ácidos fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ) foi medida por meio de combustão por espectrometria de massa para o monitoramento da relação entre os isótopos usando um espectrômetro de massa-gás Thermo Finnigan MAT 253, acoplado a um analisador elementar Thermo Flash. Os resultados de isótopos foram apresentados seguido a notação usual  $^{34}\text{S}$ -versus V-CDT (MANN; VOCKE; KELLY, 2009).

#### **4.2.7 Isótopos de carbono e nitrogênio na matéria orgânica e nos ácidos húmicos**

A composição isotópica de carbono ( $^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ ;  $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$ ) e nitrogênio ( $^{15}\text{N}_{\text{MO}}$ ;  $^{15}\text{N}_{\text{AH}}$ ) na matéria orgânica e nos ácidos húmicos foram analisados em espectrômetro de massas tipo Thermo Conflo split acoplado a um analisador elementar Fisions no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico.

#### **4.2.8 Extração do querogênio da matéria orgânica e dos ácidos húmicos**

A matéria orgânica (livre de carbonatos) e os ácidos húmicos foram submetido a ataques ácidos de  $\text{HCl}$  e ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ), em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Antes do ataque ácido foi realizada uma extração com diclorometano e metanol ( $\text{DCM-MeOH}$ ) em relação 2:1. Foram realizados dois ataques com  $\text{HCl}$  6 M, por 2 e 16 horas a  $80^\circ\text{C}$ , separados por lavagens com água mili-Q. Posteriormente, foram realizados dois ataques com  $\text{HCl}$  6 M e  $\text{HF}$  40% em proporção 2:1 v/v respectivamente, durante 2 e 16 horas a  $70^\circ\text{C}$ , separados por lavagens com água mili-Q. Por último, foi realizado um ataque com  $\text{HCl}$  6 M por 2 horas, seguido por 3 lavagens com água mili-Q a  $80^\circ\text{C}$  (DURAND, 1980). Finalmente a amostra foi seca a baixo fluxo contínuo de  $\text{N}_2$ .



#### **4.2.9 Caracterização molecular no querogênio**

Em 5 mg do querogênio separado, foram realizadas as análises de pirólise acoplado a cromatografia de gases-espetrometria de massas (Py-GC-MS). Os análises foram feitos no Laboratório l' UMR BioEMCo na Université Pierre et Marie Curie (França).

#### **4.2.10 Separação da pirita e MEV/EDS**

A separação da pirita da matriz mineral leve foi realizada por densidade em amostras previamente descarbonatadas, secas e maceradas. Para a separação, as amostras foram colocadas em um tubo de polietileno com 15 mL do bromoformio ( $\text{CHBr}_3$ ) em agitação constante durante 16 horas. Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 5000 rpm durante 10 min. e deixadas em decantação até toda a fração pesada estar separada da fração leve. Uma vez separadas, a fração leve foi retirada e a fração dos minerais pesados foi filtrada, tendo sido lavada com acetona e água. A partir daí, as amostras foram colocadas em estufa a 60°C durante 24 horas e finalmente a amostra foi recolhida do filtro e estocada em frasco de vidro. A metodologia foi feita segundo Huerta-Diaz, Carignan e Tessier (1993) e Wilkin, Barnes e Brantley (1996).

A análise da morfologia da pirita foi realizada em microscópio eletrônico de varredura com sistema de energia dispersiva (MEV/EDS Philips XL 30).

A separação da pirita e as análises do MEV/EDS foram realizadas em todas as profundidades dos quatro testemunhos curtos estudados.

#### **4.2.11 Granulometria**

O procedimento deve ser realizado em amostras livres de carbonato. Um pré-tratamento das amostras foi realizado, a fim de eliminar a matéria orgânica. Nesse procedimento, adiciona-se gradualmente às amostras 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  até a eliminação total da matéria orgânica. As amostras seguem para um procedimento de lavagem com água destilada, onde os tubos são centrifugados por 5 min., a 3500 rpm. Posteriormente, as amostras são desagregadas adicionando-se cerca de 25 mL por amostra do dispersor hexametáfosfato de sódio 4% e mantendo-se sob agitação em uma placa agitadora por cerca de 24 horas. Antes de ser injetada no aparelho, se separa as frações maiores das menores de 420 $\mu\text{m}$ , utilizando uma peneira com

diâmetro de malha de 420µm (método manual). A análise granulométrica foi feita através de um analisador por difração a laser, modelo CILAS 1064, que permite a detecção e mensuração das partículas dos sedimentos situados na faixa de 0,04 / 500 µm. O tamanho do grão foi classificado de acordo com a escala de Wentworth adotada na rotina GRADISTAT (BLOTT; PYE, 2001), que utiliza os parâmetros estatísticos de Folk e Ward (1957).

#### 4.2.12 Geocronologia

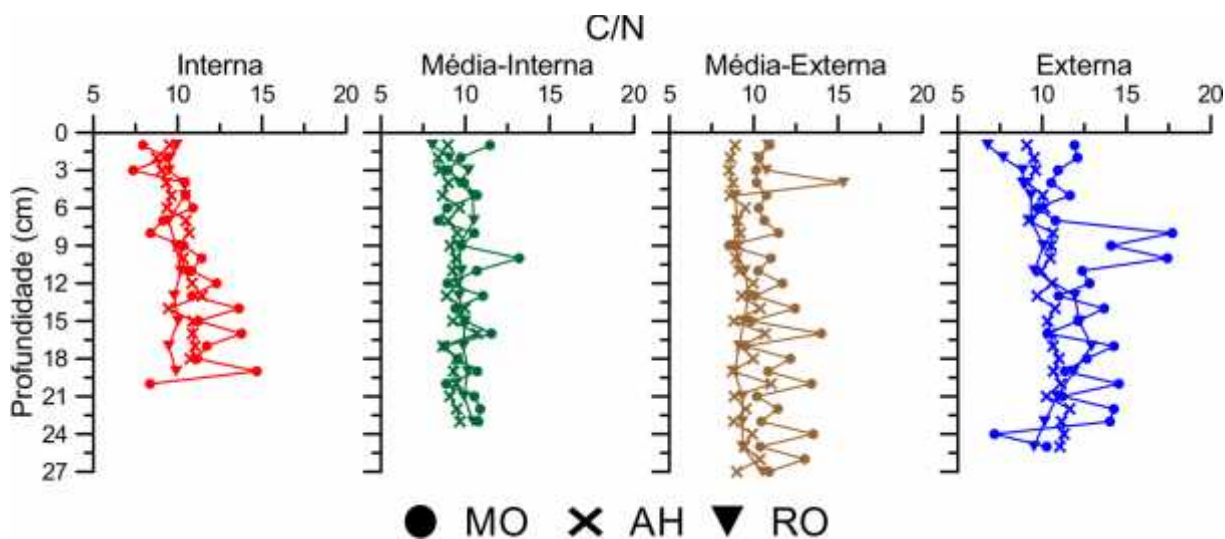
A datação dos *kullembergs* foi realizada através do método do  $^{14}\text{C}$  da matéria orgânica no Laboratório Beta Analytic (EUA) através de espectrometria de massa com acelerador (EMA). As idades  $^{14}\text{C}$  obtidas foram submetidas ao software Clam (BLAAUW, 2010) para a calibração e construção dos modelos cronológicos. Para a calibração das idades  $^{14}\text{C}$  para antes do presente (AP), foi utilizada a curva marinha 09 (REIMER et al., 2009) e um efeito reservatório de  $8 \pm 17$  anos proposto por Angulo et al. (2005) para a margem continental sul e sudeste do Brasil. Os modelos cronológicos foram construídos através da função *smoothing spline* com um efeito de mistura (*mixed effect*) com 1000 interações e exclusão de curvas com inversões (LESSA et al., 2014). Com essas configurações, o software Clam calcula diversas curvas se baseando na curva da idade calibrada ao invés de em um único valor como é feito pela maioria dos softwares. Dessa forma o software cria um modelo cronológico estatístico composto por um intervalo de confiança com os seguintes elementos: as idades mínimas e máximas do intervalo de confiança, uma idade chamada *best* que representa a idade de maior probabilidade, a qual foi usada para a construção dos gráficos de idade para cada perfil (LESSA et al., 2014).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 PERFIS SEDIMENTARES CURTOS (*BOX-CORER*)

#### 5.1.1 Razão carbono/nitrogênio (C/N)

Com a finalidade de classificar o tipo de matéria orgânica depositada nos sedimentos recentes de Cabo Frio foi calculada a razão molar C/N na fração da matéria orgânica total, dos ácidos húmicos e do resíduo orgânico (Figura 17). A razão C/N na matéria orgânica apresenta variações a longo dos perfis e variaram entre 7,2 e 14,7, com a exceção dos maiores valores (17,4 e 17,2) encontrados no testemunho da plataforma externa. Nos ácidos húmicos, a razão C/N variou entre 8 e 12, as maiores razões foram observadas na base do testemunho. A razão C/N variou entre 6,8 e 15,3 no resíduo orgânico.

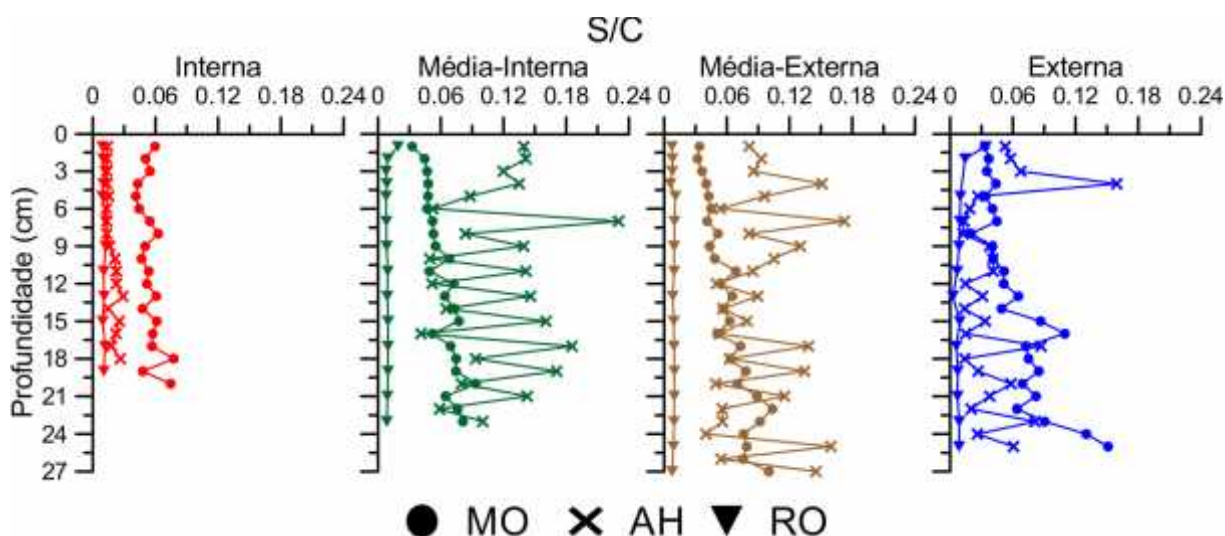


**Figura 17** - Razão C/N da matéria orgânica (MO), dos ácidos húmicos (AH) e do resíduo orgânico (RO) nos sedimentos do gradiente “*cross-shelf*” da plataforma do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

#### 5.1.2 Razão enxofre/carbono (S/C)

Para estudar o grau de enriquecimento de enxofre nas diferentes frações orgânicas foi calculada a razão molar S/C na matéria orgânica total ( $S/C_{MO}$ ), nos ácidos húmicos ( $S/C_{AH}$ ) e no resíduo orgânico ( $S/C_{RO}$ ) (Figura 18). A razão  $S/C_{MO}$  foi similar ao longo dos sedimentos coletados na plataforma do SRCF (0,02 e 0,15) com tendência de incremento com a profundidade. No testemunho da plataforma interna a razão  $S/C_{HA}$  dos ácidos húmicos

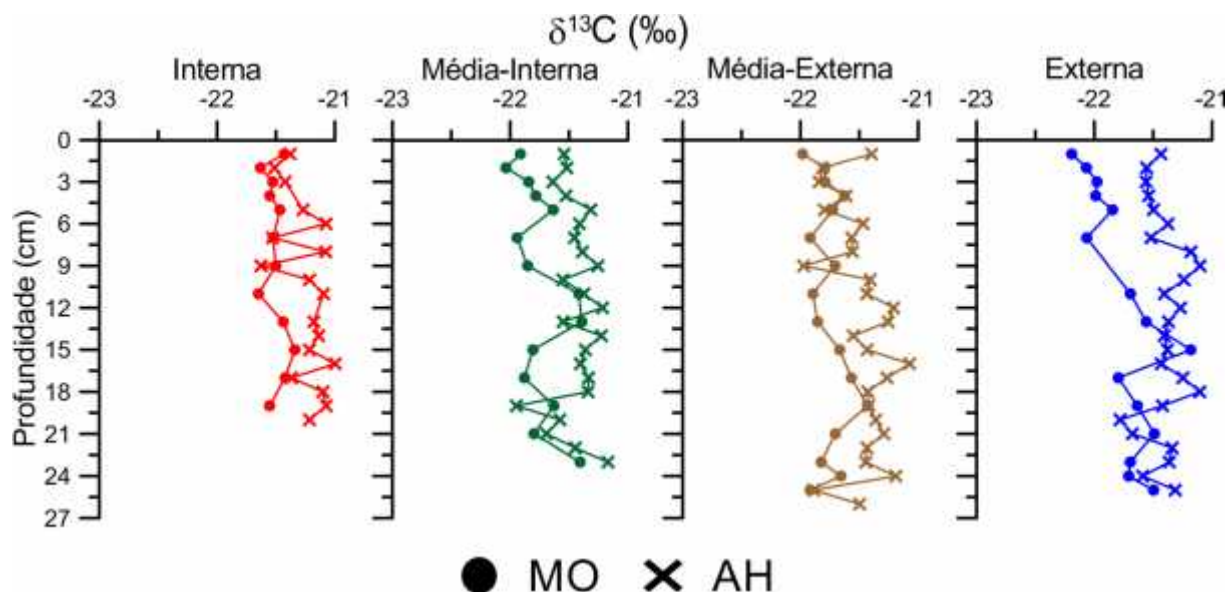
apresentou os menores valores (0,001 e 0,03) e foi observada uma tendência de incremento com a profundidade. Na plataforma média, interna e externa foram observados os maiores valores da razão  $S/C_{AH}$ , variando entre 0,04 e 0,23. No testemunho da plataforma externa, a razão  $S/C_{AH}$  nos ácidos húmicos variou entre 0,01 e 0,16 e os maiores valores da razão foram observados nos centímetros superficiais. Por fim, a razão  $S/C_{RO}$  no resíduo orgânico variou entre 0,003 e 0,035, sendo semelhante ao longo dos testemunhos coletados na plataforma e sem tendências evidentes com o incremento da profundidade.



**Figura 18** - Razão S/C da matéria orgânica (MO), dos ácidos húmicos (AH) e do resíduo orgânico (RO) nos sedimentos do gradiente “cross-shelf” da plataforma do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

### 5.1.3 Composição isotópica do Carbono

Na Figura 19 apresenta a composição isotópica do carbono da matéria orgânica ( $^{13}C_{MO}$ ) e dos ácidos húmicos ( $^{13}C_{AH}$ ). O  $^{13}C_{MO}$  variou entre -22,2‰ e -21,2‰ VPDB, em todos os testemunhos foi observado um leve enriquecimento em  $^{13}C$  com o aumento da profundidade. Os ácidos húmicos apresentam uma composição isotópica pouco variável com a profundidade (-22‰ a -21‰).



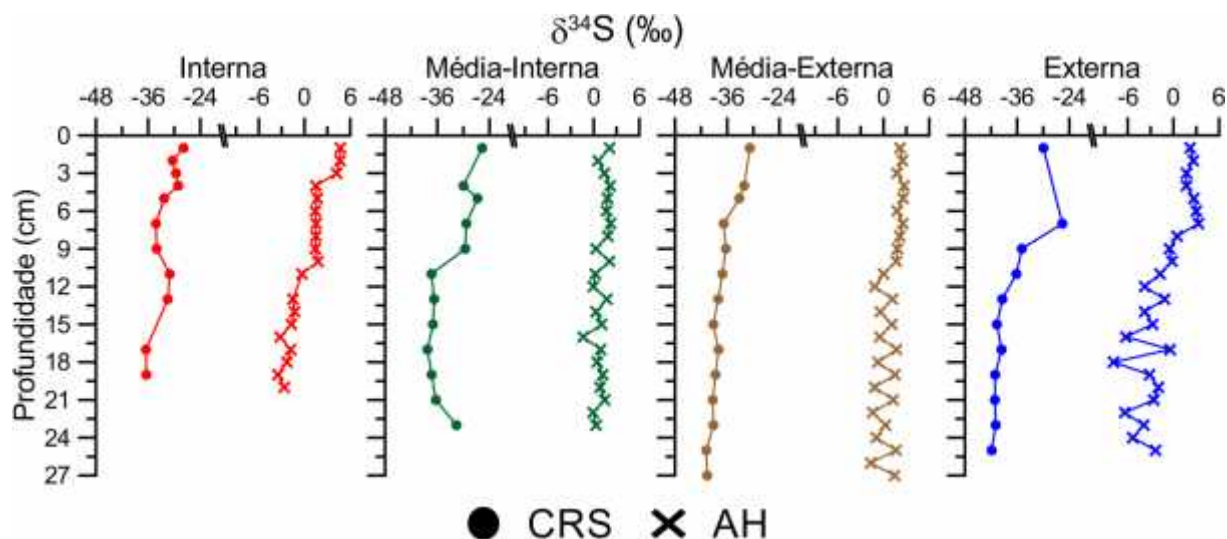
**Figura 19** - Composição isotópica do carbono na matéria orgânica ( $^{13}\text{C}_{\text{MO}}$ ) e composição isotópica do carbono nos ácidos húmicos ( $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$ ) nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

#### 5.1.4 Composição isotópica do Enxofre

A composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) e da pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) nos sedimentos do SRCF é apresentada na Figura 20. A composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos no testemunho da plataforma interna variou entre -3,5‰ e +4,7‰, sendo empobrecido em  $^{34}\text{S}$  com o avanço da profundidade. O  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  na plataforma média-interna variou entre -1,4‰ e +2,2‰ e na plataforma média-externa variou entre -1,7‰ e 2,5‰, em ambos os testemunhos o  $^{34}\text{S}_{\text{HA}}$  apresenta uma tendência variável. Finalmente, o  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  da plataforma externa variou entre -7,9‰ e +3,3‰, apresentado a tendência geral de empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  com o aumento da profundidade.

Os valores de  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  no perfil da plataforma interna, o  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  variaram entre -36,5‰ até -27,9‰, apresentando uma tendência ao empobrecimento contínuo em  $^{34}\text{S}$  com a profundidade. No perfil da plataforma média interna, nos primeiros 10 cm observou-se uma fase enriquecida em  $^{34}\text{S}$  com valores que variaram entre -29,6‰ e -25,2‰, em contraste com as camadas mais profundas, onde o  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  foi mais empobrecido em  $^{34}\text{S}$ , apresentando valores geralmente estáveis entre -38,2‰ e -37,3‰. A última camada do perfil foge ao padrão descrito apresentando um leve enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , com um valor de -31,6‰.

Os perfis da plataforma externa e média-externa apresentaram uma tendência ao empobrecimento do  $^{34}\text{S}$  com o aumento da profundidade, com valores variando entre -40,8‰ e -25,6‰ no perfil da plataforma externa e -30,3 e -40,8‰ no perfil da plataforma media externa.



**Figura 20** - Composição isotópica do enxofre no CRS ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) (DÍAZ et al., 2012 e composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio).

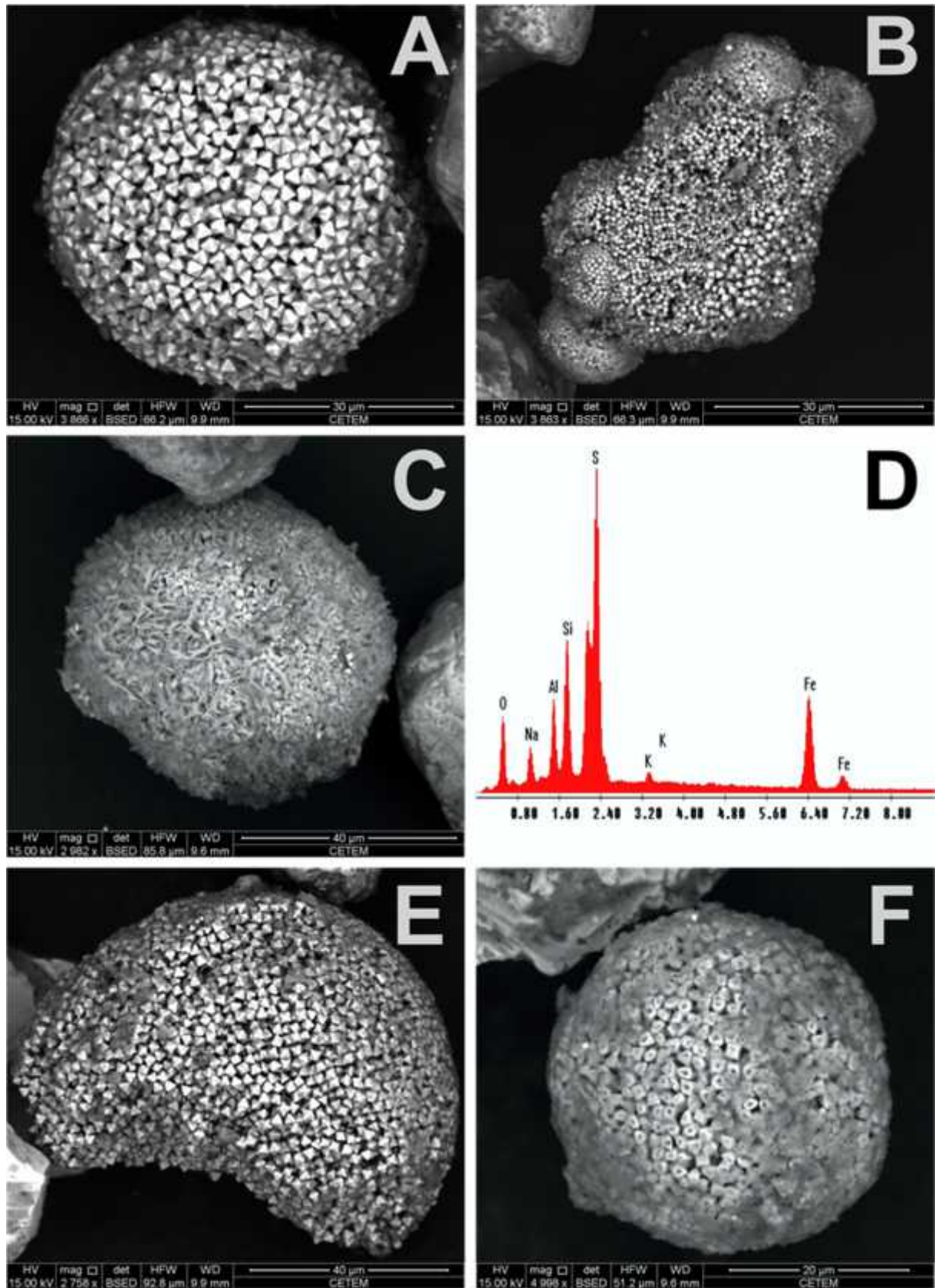
### 5.1.5 Morfologia da pirita sedimentar

No intuito de complementar as análises iniciadas em Diaz Ramos (2012), foram realizadas análises de MEV/EDS em alta resolução (1cm) nos quatro perfis sedimentares curtos (*Box-Corer*) estudados na plataforma continental de Cabo Frio visando a caracterização da pirita sedimentar.

Como foi descrito por Diaz Ramos (2012), a forma morfológica dominante de pirita foi a framboidal, apresentando uma aparência cristalina (Figura 21A) e crescimento secundário (Figura 21B). Em alguns casos os frambóides observados estavam, geralmente, encobertos ou associados a uma matriz mineral de argilas (Figura 21C e D).

Os microcristais individuais, formadores dos frambóides de pirita, apresentaram morfologia cubo-octaédrica e octaédrica (Figura 21E). Geralmente, os microcristais dentro de um mesmo frambóide demonstraram tamanhos e morfologia uniformes, com um arranjo cristalino tridimensional, indicando um empacotamento cúbico compacto. Uma característica relevante detectada nas imagens MEV analisadas e presente nos quatros perfis em estudo, independente da profundidade no perfil, foi a evidência de oxidação ou dissolução parcial observada na superfície dos microcristais (Figura 21F).





**Figura 21** - Características morfológicas da Pirita (A) Frambóide de pirita com aparência cristalina. (B) Frambóide de pirita com crescimento secundário de outro frambóide de pirita. (C) Exemplo de frambóide encoberto ou associado a matriz argilosa. (D) Espectros EDS do frambóide cuberto pela matriz argilosa. (E) Microcristais com morfologia octaédrica. (F) Frambóides de pirita com sinais de oxidação na superfície dos microcristais. Imagens obtidas para os sedimentos no Sistema de Ressurgência do Cabo Frio.

## 5.2 PERFIS SEDIMENTARES LONGOS (*KULLEMBERG*)

### 5.2.1 Geocronologia, Litologia e Granulometria e

As profundidades de datação do  $^{14}\text{C}$  da matéria orgânica dos *kullembergs* são apresentadas na tabela 6.

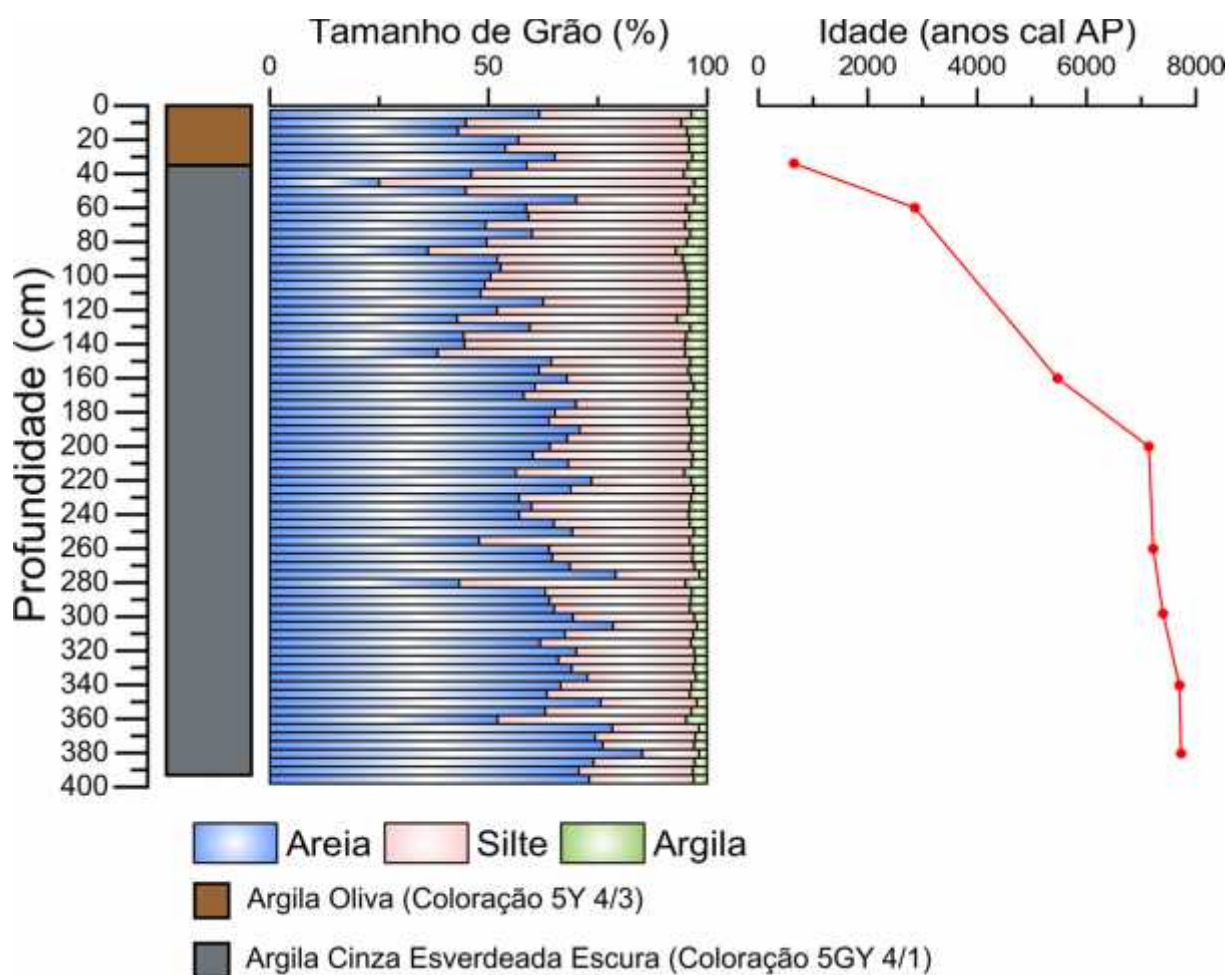
**Tabela 5 - Datações obtidas dos dois testemunhos e o intervalo 95% das idades obtidas pela curva de calibração Marine09**

| Testemunho | Profundidade (cm) | Idade $^{14}\text{C}$ | Intervalo 95% da curva de calibração |             |        |
|------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------|--------|
|            |                   |                       | Máximo                               | Anos Cal AP | Mínimo |
| CF10-01B   | 1                 | $1.030 \pm 36$        | 628                                  | 675         | 775    |
|            | 10                | $1.910 \pm 39$        | 1.336                                | 1.420       | 1.549  |
|            | 21                | $1.723 \pm 38$        | 1.174                                | 1.270       | 1.347  |
|            | 40                | $2.955 \pm 48$        | 2.580                                | 2.730       | 2.849  |
|            | 71                | $3.218 \pm 37$        | 2.879                                | 3.020       | 3.158  |
|            | 80                | $3.447 \pm 41$        | 3.205                                | 3.330       | 3.430  |
|            | 101               | $3.924 \pm 38$        | 3.771                                | 3.880       | 4.048  |
|            | 131               | $4.055 \pm 39$        | 3.936                                | 4.048       | 4.218  |
|            | 140               | $4.941 \pm 44$        | 5.110                                | 5.280       | 5.430  |
|            | 161               | $5.156 \pm 40$        | 5.405                                | 5.545       | 5.605  |
|            | 171               | $5.731 \pm 41$        | 6.001                                | 6.170       | 6.252  |
|            | 200               | $6.991 \pm 48$        | 7.400                                | 7.475       | 7.570  |
|            | 231               | $8.804 \pm 48$        | 9.357                                | 9.470       | 9.548  |
|            | 340               | $9.051 \pm 67$        | 9.530                                | 9.730       | 10.010 |
|            | 361               | $9.273 \pm 50$        | 9.913                                | 10.140      | 10.212 |
|            | 370               | $11.130 \pm 110$      | 12.363                               | 12.620      | 12.886 |
| CF10-09B   | 21                | $1.759 \pm 40$        | 1.215                                | 1.290       | 1.390  |
|            | 225               | $4.333 \pm 41$        | 4.325                                | 4.430       | 4.600  |
|            | 424               | $6.508 \pm 43$        | 6.885                                | 7.000       | 7.145  |
| CF10-15A   | 10                | $1.075 \pm 37$        | 545                                  | 640         | 699    |
|            | 34                | $1.086 \pm 39$        | 550                                  | 650         | 714    |
|            | 60                | $3.113 \pm 38$        | 2.759                                | 2.860       | 2.998  |
|            | 160               | $5.131 \pm 55$        | 5.322                                | 5.470       | 5.585  |
|            | 200               | $6.585 \pm 60$        | 6.940                                | 7.140       | 7.241  |
|            | 260               | $6.673 \pm 54$        | 7.034                                | 7.220       | 7.318  |
|            | 298               | $6.874 \pm 42$        | 7.280                                | 7.400       | 7.470  |



Na Figura 22, são apresentadas as características litológicas, cronológicas e a curva de idades (cal AP) do perfil da plataforma interna. Nos primeiros 35 cm do perfil litológico foi observada uma coloração de argila oliva (5Y 4/3) e no resto do perfil litológico foi observada uma coloração de argila cinza esverdeada escura (5GY 4/1).

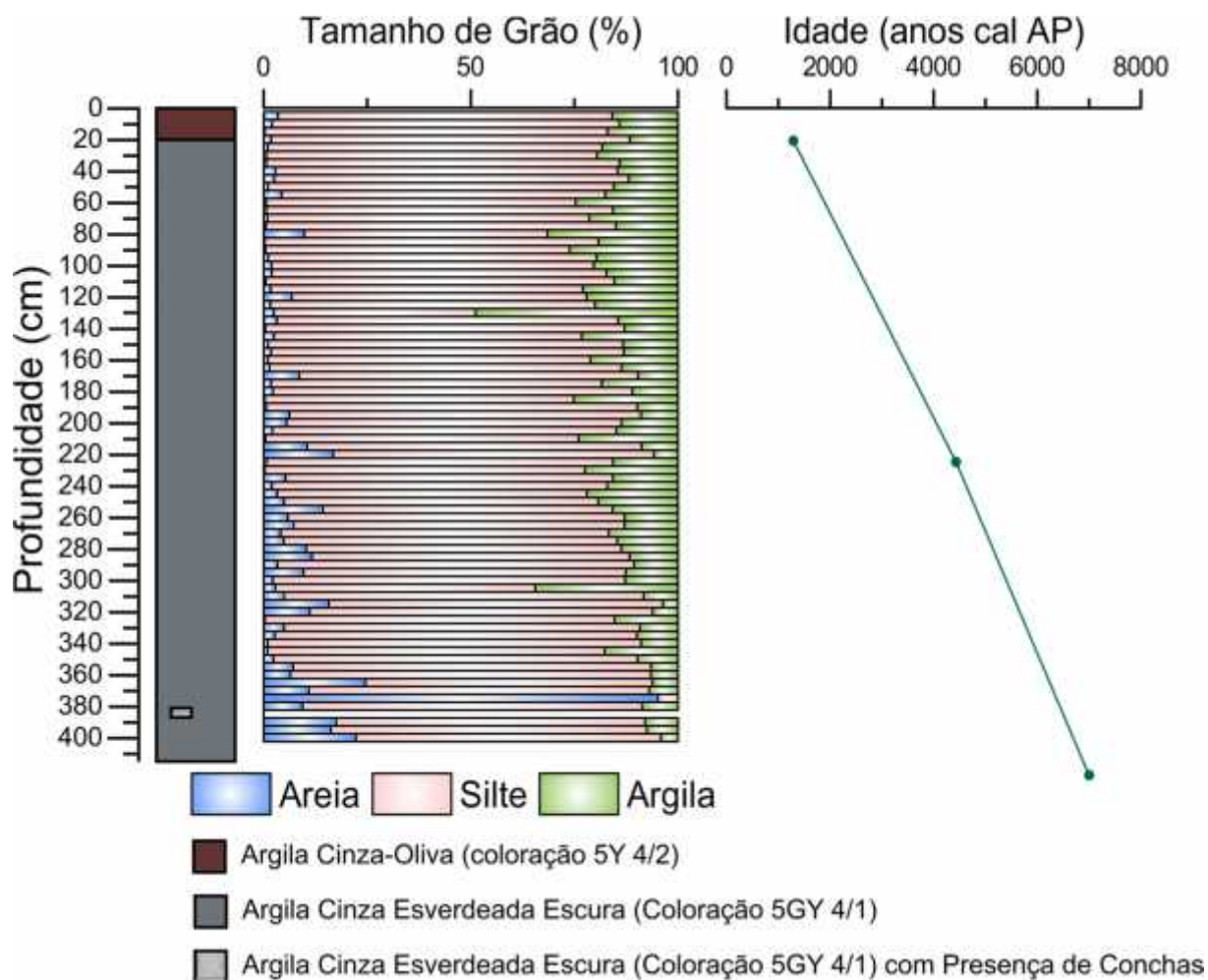
Os dados granulométricos estão distribuídos, entre três classes: argila ( $<2\mu\text{m}$ ), silte ( $2-63\mu\text{m}$ ) e areia ( $63-600\mu\text{m}$ ). Ao longo do perfil foram observadas variações na granulometria, sendo que de modo geral a proporção de areia é maior que a quantidade de silte e argila, e nos primeiros 140 cm a quantidade de silte foi mais expressiva variando entre 27% e 56%. A quantidade de argila ao longo do perfil é baixa variando entre 1,8% e 7,2%.



**Figura 22** - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma interna.

As características litológicas, cronológicas e a curva de idades (cal AP) do perfil da plataforma média são apresentadas na Figura 23. O perfil litológico, apresenta ao longo do perfil uma coloração de argila cinza esverdeada escura (5GY 4/1), sendo que nos primeiros 20

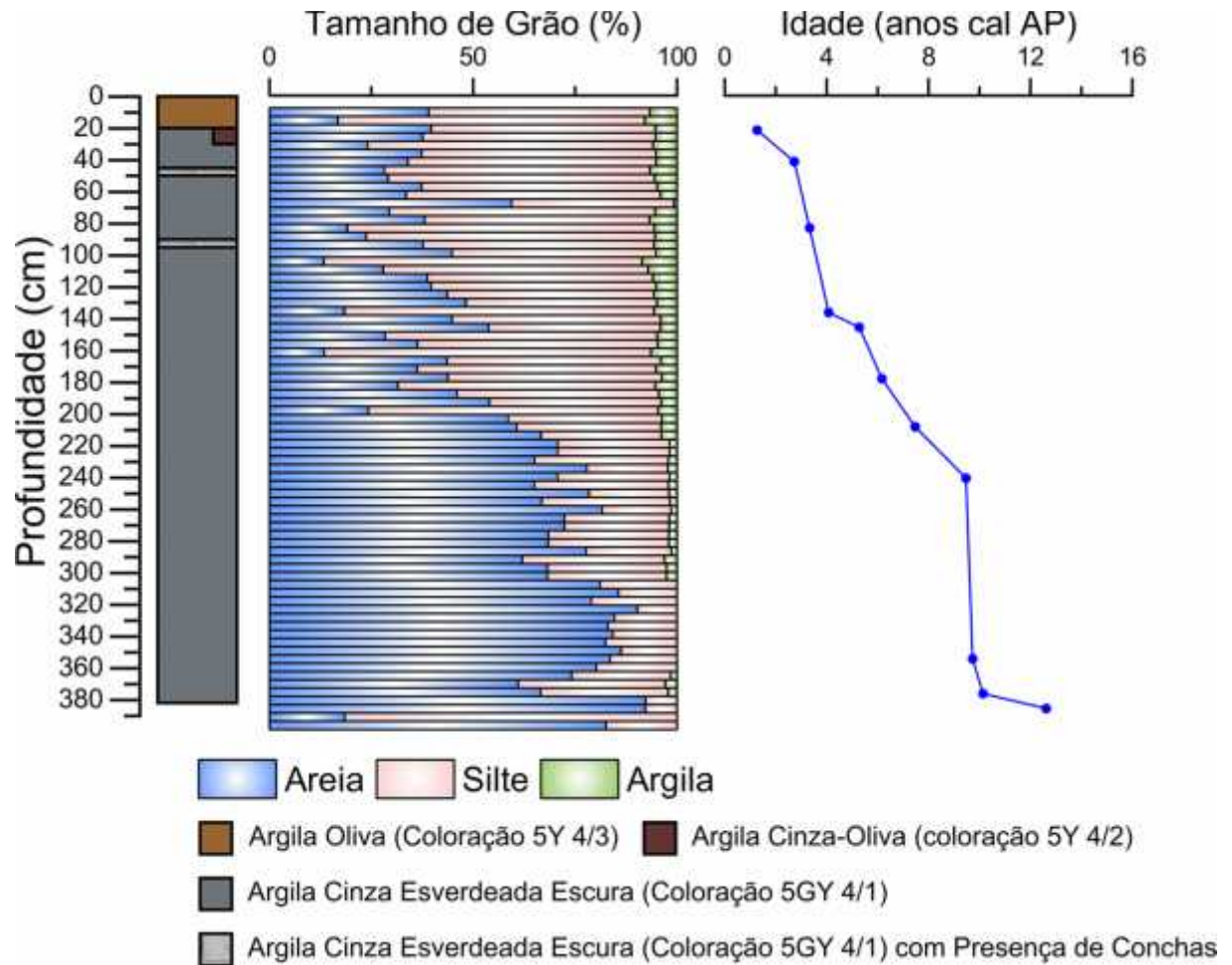
cm foi observada uma coloração de argila cinza-oliva (5Y 4/2). As análises granulométricas permitiram determinar abundância da fração silte-argilosa variando entre 77% e 99% ao longo do perfil.



**Figura 23** - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma média.

Na Figura 24, são apresentadas as características litológicas, cronológicas e a curva de idades (cal AP) do perfil da plataforma externa. No perfil litológico, foi observado uma coloração argila cinza esverdeada escura (5GY 4/1) ao longo do perfil, sendo que nos primeiros 20 cm foi observado uma coloração de argila arenosa oliva (5Y 4/3). Aproximadamente aos 50 cm e aos 90 cm foi observada uma coloração de argila cinza esverdeada escura (5GY 4/1) com presença de conchas.

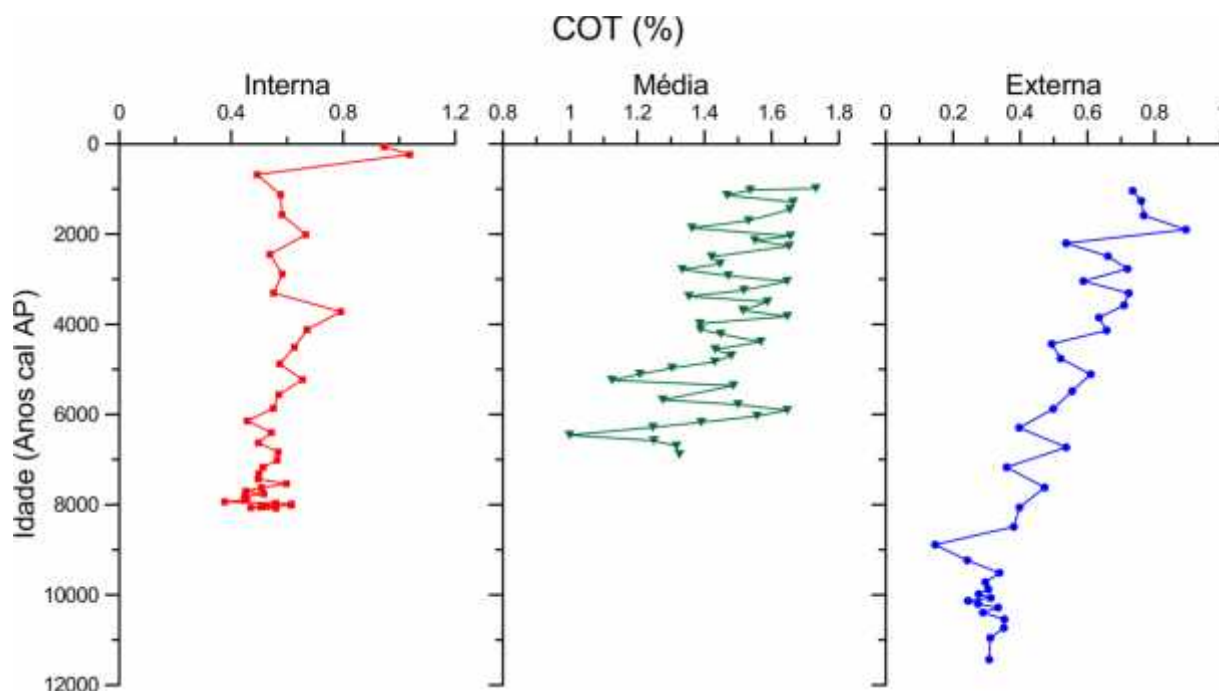
O perfil granulométrico nos primeiros 180 cm apresenta uma abundância da fração silteosa variando entre 40% e 71%. No entanto abaixo desta profundidade, a fração arenosa aumenta, apresentando variações entre 58% e 92%.



**Figura 24** - Características litológicas, granulométricas e curva de idade (cal AP) para o perfil sedimentar da plataforma externa.

### 5.2.2 Carbono orgânico total (COT)

A concentração de COT nos perfis sedimentares no SRCF variou entre um mínimo de 0,15‰ e um máximo de 1,73% (Figura 25). Os valores médios para a concentração do COT em cada perfil estão apresentados na Tabela 6.



**Figura 25** - Concentração de carbono orgânico total (COT) nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

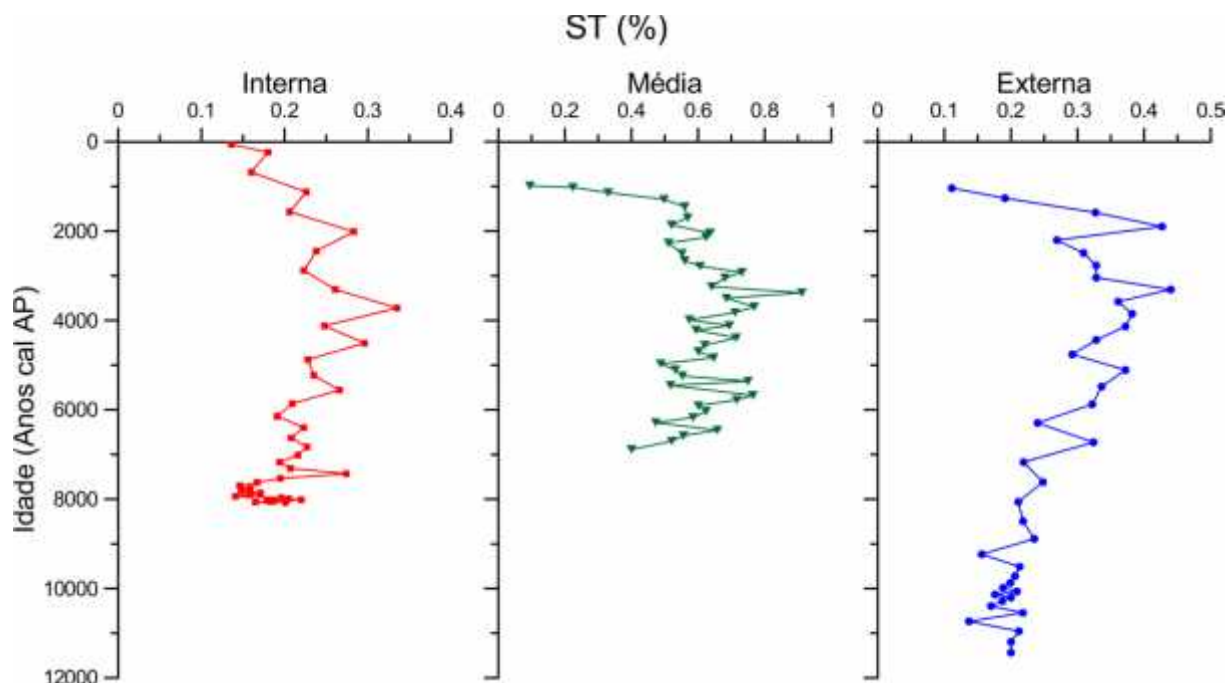
O perfil da plataforma interna apresentou uma diminuição na concentração de COT de 1,04% a 0,49% nos primeiros 680 anos cal AP (primeiros 23 cm), seguidamente foi registrado um incremento na concentração até alcançar 0,79% em cerca de 3.720 anos cal AP (aos 93 cm) e logo após foi observada uma tendência de diminuição na concentração, variando entre 0,35% e 0,67%. No perfil da plataforma média a concentração de COT variou entre 1% e 1,73%, apresentando muita variação nas concentrações ao longo do perfil. Por fim, a concentração de COT no perfil da plataforma externa apresentou tendência geral de diminuição da concentração com o aumento da profundidade, variando entre 0,15% e 0,89%.

**Tabela 6** - Valores médios ( $\pm$  desvios padrões) das concentrações do carbono orgânico total das três estações em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio

| Estação            | Média de COT %    |
|--------------------|-------------------|
| Plataforma Interna | $0,58 \pm 0,13\%$ |
| Plataforma Média   | $1,45 \pm 0,16\%$ |
| Plataforma Externa | $0,47 \pm 0,19\%$ |

### 5.2.3 Enxofre total (ST)

Na Figura 26 é mostrada a distribuição da concentração do enxofre total nos perfis sedimentares do SRCF.



**Figura 26** - Concentração de enxofre total (ST) nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

No perfil da plataforma interna, a concentração do enxofre total variou entre 0,10% e 0,34% até os 3.720 anos cal AP (93 cm), onde foi alcançada a maior concentração. As menores concentrações foram registradas a partir daí, com uma tendência geral de diminuição com a profundidade e variando entre 0,14% e 0,30%.

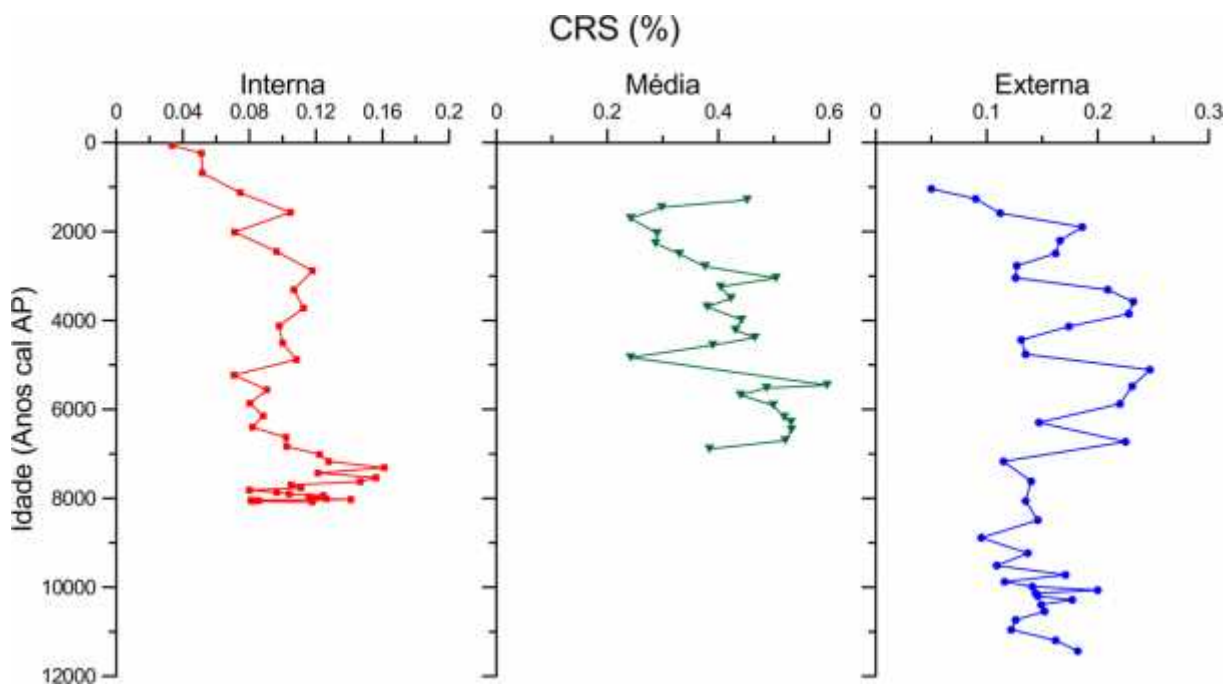
Na plataforma média a concentração de enxofre apresentou um incremento desde o topo do perfil nos primeiros 3 cm ( $\approx$ 1.000 anos cal AP) com uma concentração de 0,10% até atingir a máxima concentração de 0,91% em cerca de 3.380 anos cal AP (153 cm). A partir daí, as concentrações apresentam variações ao longo do perfil com uma tendência geral de diminuição e variando entre 0,77% a 0,4%.

A concentração do enxofre total na plataforma externa variou de 0,11% a 0,44%. A menor concentração de 0,11% foi registrada no topo do perfil em cerca de 1.040 anos cal AP (5 cm), apresentando um incremento com a profundidade até alcançar a maior concentração de 0,44% em 3.310 anos cal AP (82 cm), após esta fase de incremento foi observada uma fase de diminuição na concentração do enxofre ao longo do perfil variando entre 0,38% e 0,14%.



### 5.2.4 Espécies inorgânicas de enxofre (AVS-CRS)

O AVS não foi detectado em nenhum dos perfis estudados. As concentrações do CRS nos quatros perfis sedimentares estão apresentadas na Figura 27.



**Figura 27** - Concentração de CRS nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

O perfil da plataforma interna apresentou os menores valores de CRS, demonstrando uma marcada tendência de aumento com a profundidade nos primeiros 3.720 anos cal AP (93 cm). As concentrações de CRS ao longo do perfil variam entre 0,04% e 0,16%.

No perfil da plataforma média foram encontradas as maiores concentrações de CRS, variando entre 0,24% e 0,6%. Nos primeiros 2.665 anos cal AP (em 81 cm) foi observada uma diminuição na concentração do CRS, seguido por um aumento gradual de 0,33% até 0,46% cerca de 4.390 anos cal AP (222 cm). Após, foi registrado uma diminuição da concentração em aproximadamente 0,2% em torno de 4.835 anos cal AP (254 cm). Por último foi registrado um aumento que conduziu a maior concentração registrada (0,6%) em cerca de 5.455 anos cal AP (300 cm). A partir daí, as concentrações foram mantidas variando entre 0,38% e 0,58%.

No perfil da plataforma externa foi observado um incremento gradual na concentração do CRS nos primeiros 1.900 anos cal AP (primeiros 32 cm) até alcançar uma concentração de 0,18%, após se observa uma alta variação nas concentrações ao longo do perfil, variando entre 0,11% e 0,18%.

### 5.2.5 Isótopos estáveis do Sulfato ( $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ )

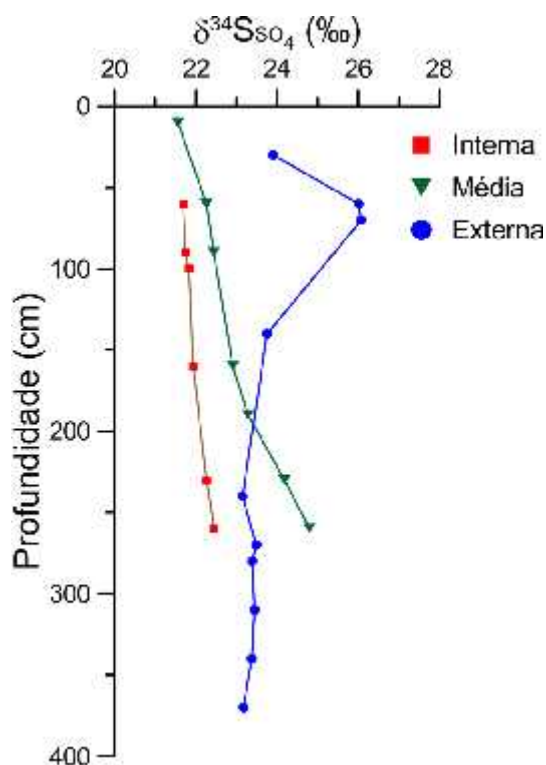
A Figura 28 ilustra a distribuição dos valores de  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  da água intersticial nos três perfis estudados. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios do  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  para cada perfil.

Os valores de  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  na plataforma interna variaram entre +21,7‰ e +22,4‰. Estes valores apresentaram pouca variação ao longo deste perfil, com uma leve tendência de enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  com a profundidade. Na plataforma média, os valores de  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  apresentaram uma variação entre +21,6‰ e +24,8‰, apresentando uma leve tendência de incremento com a profundidade.

**Tabela 7 - Valor médio da composição isotópica do sulfato (  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  ) para os três perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio**

| Estação                   | $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ‰ |
|---------------------------|--------------------------------------|
| <b>Plataforma Interna</b> | +21,9 ± 0,30‰                        |
| <b>-Plataforma Média</b>  | +23,1 ± 1,1‰                         |
| <b>Plataforma Externa</b> | +23,9 ± 1,1‰                         |

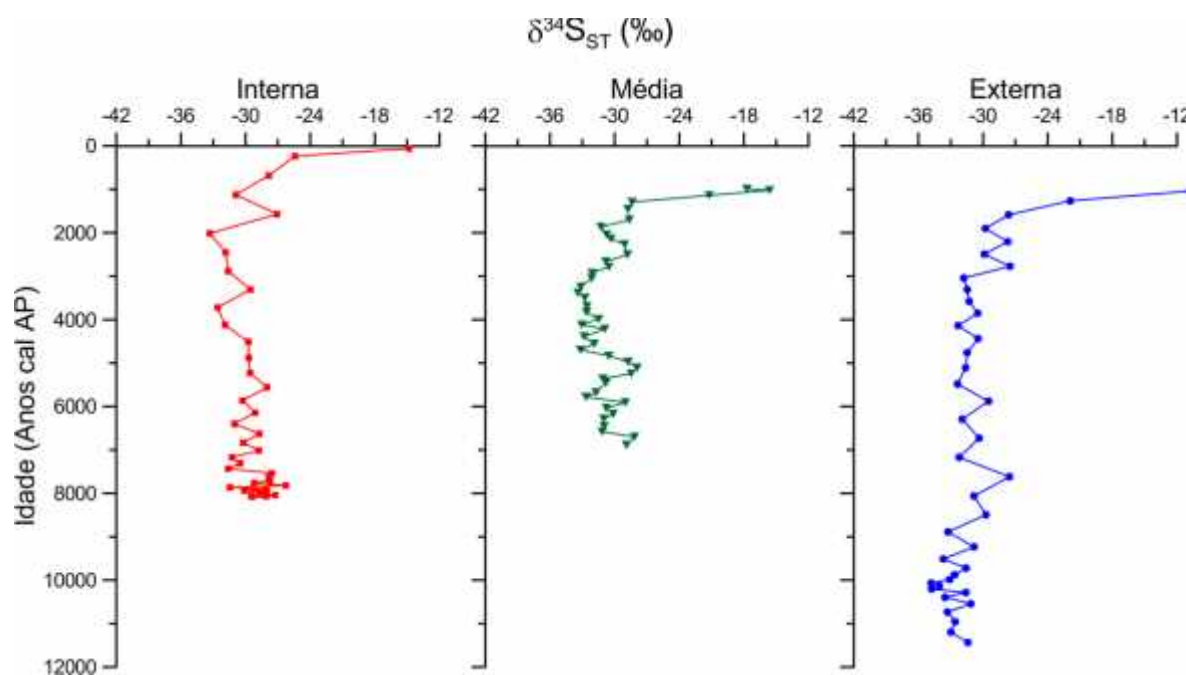
No perfil da plataforma externa, os valores do  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  variaram entre +23,15‰ e +26,07‰, apresentando a maior variação em comparação com os demais perfis. No centímetro 70 deste perfil foi observado um pico de enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , com uma posterior tendência de diminuição com a profundidade.



**Figura 28** - Composição isotópica do sulfato ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ) nos perfis de água intersticial nos perfis estudados na plataforma continental de Cabo Frio.

### 5.2.6 Isótopos estáveis no Enxofre Total ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ )

O fracionamento isotópico da fração de enxofre total ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ) nos sedimentos do SRCF está ilustrado na Figura 29.



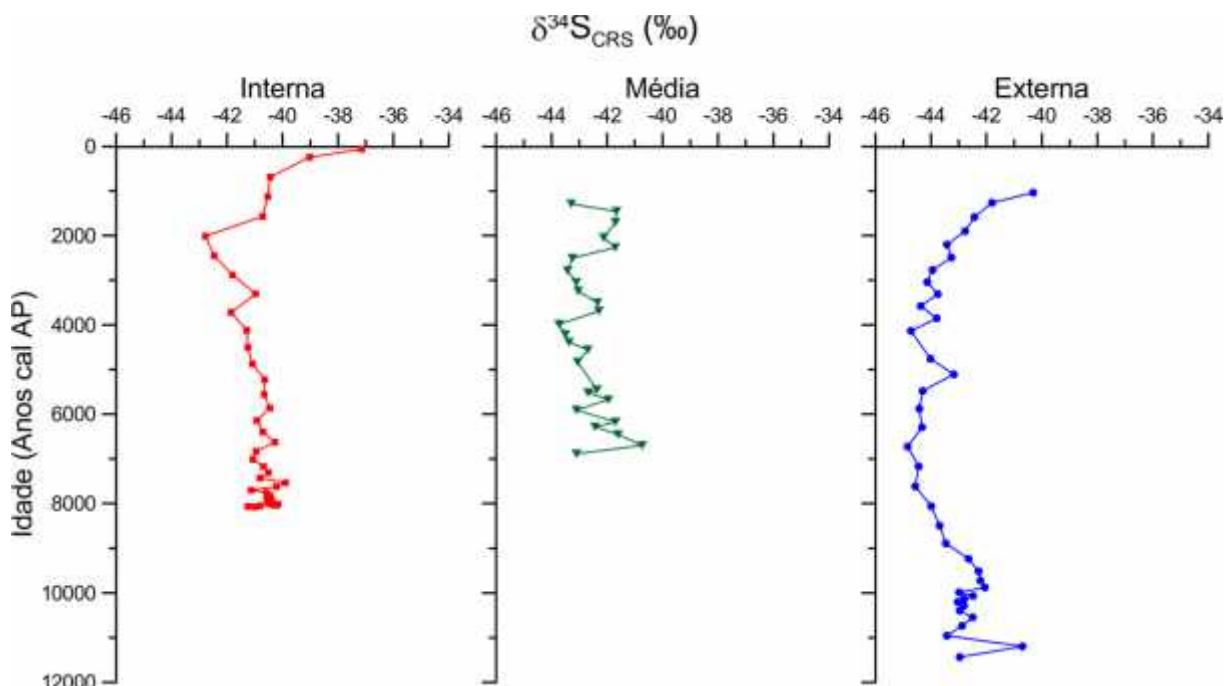
**Figura 29** - Composição isotópica do enxofre total ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.



O perfil da plataforma interna apresenta um  $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$  que varia entre -33,3‰ e -14,8‰, durante os primeiros 2.450 anos cal AP (63 cm) foi observado um empobrecimento contínuo em  $^{34}\text{S}$ , a partir daí observou-se um leve enriquecimento com variações no sinal isotópico ao longo do perfil. O  $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$  no perfil da plataforma média variou entre -33,4‰ e -15,6‰, desde início do perfil até aproximadamente 1.865 anos cal AP (primeiros 65 cm) foi observado um empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  e um aumento no fracionamento isotópico de -17,7‰ até -31,3‰. Após os 1.865 anos cal AP, o perfil apresenta uma tendência geral ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ . Na plataforma externa o  $^{34}\text{S}_{\text{ST}}$  variou entre -34,8‰ e -10,8‰, apresentando um incremento acentuado no empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  durante os primeiros 3.040 anos cal AP (72 cm) até alcançar um fracionamento isotópico de -31,8‰, logo após foi observada uma leve tendência ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  ao longo do perfil.

### 5.2.7 Isótopos estáveis na Pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ )

O fracionamento isotópico do enxofre na pirita sedimentar (  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  ) nos sedimentos do SRCF está ilustrado na Figura 30.



**Figura 30** - Composição isotópica da pirita (  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.

Os valores de  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  na plataforma interna variam entre -42,8‰ e -35,2‰, apresentando uma tendência ao empobrecimento do  $^{34}\text{S}$  durante os primeiros 2.015 anos cal AP

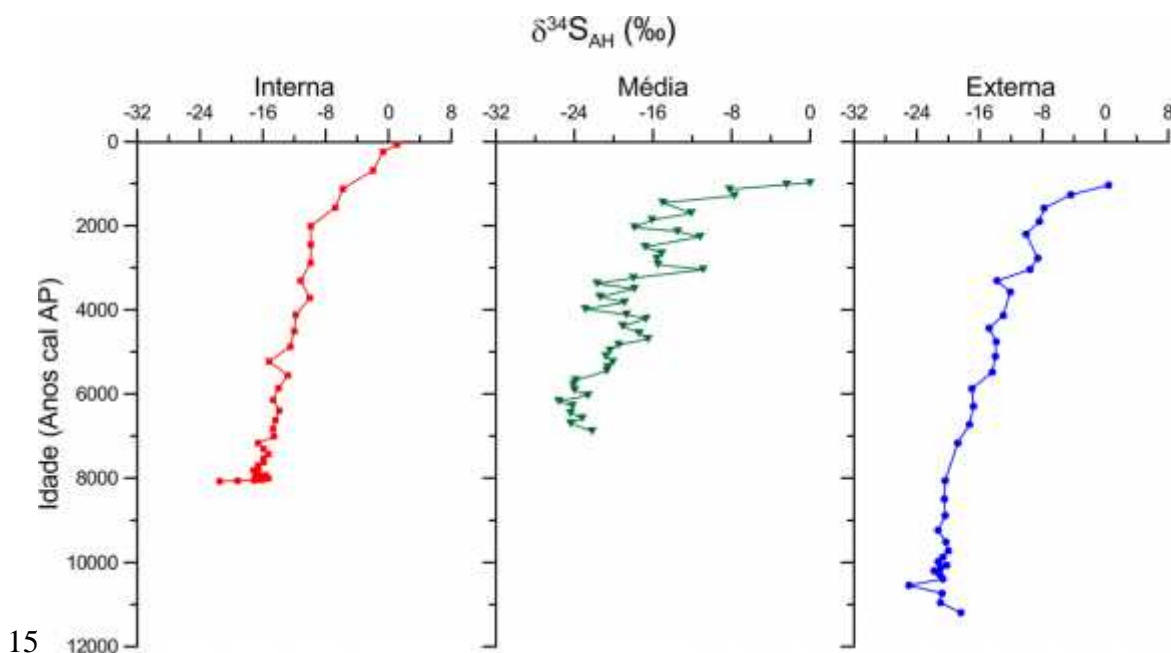
(primeiros 53 cm) até alcançar o maior fracionamento isotópico observado (-42,8‰). Após esse período, foi observada uma fase geral de enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  até a base do perfil.

O  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  da plataforma média variou entre -43,7‰ e -40,7‰, apresentando uma leve tendência ao enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  ao longo do perfil. No perfil plataforma externa, o  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  foi observado um empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  até alcançar o maior fracionamento isotópico (-44,8‰) aos 6.730 anos cal AP (182 cm). Após o perfil apresentou uma leve tendência de enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , variando entre -44,4‰ e -40,3‰.

### 5.2.8 Isótopos estáveis dos Ácidos Húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ )

Na Figura 31 é apresentada o fracionamento isotópico dos ácidos húmicos  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ . O  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  na plataforma interna apresenta uma tendência geral ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  ao longo de perfil com o avanço da profundidade, com fracionamentos isotópicos variando desde -21,5‰ e 1,1‰.

Na plataforma média o  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  variou entre -25,6‰ e 0‰. Foi observado um empobrecimento brusco em  $^{34}\text{S}$  nos primeiros 3 cm em torno de 1.000 anos cal AP (0‰) que persistiu até aproximadamente 67 cm cerca de 2.045 anos cal AP (-17,9‰). Após essa fase, foram observadas variações ao longo do perfil com uma tendência geral ao empobrecimento. No  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  da plataforma externa foi observado um empobrecimento contínuo em  $^{34}\text{S}$  desde a base até o topo do perfil, com sinais isotópicos variando entre -25‰ e 0,4‰.



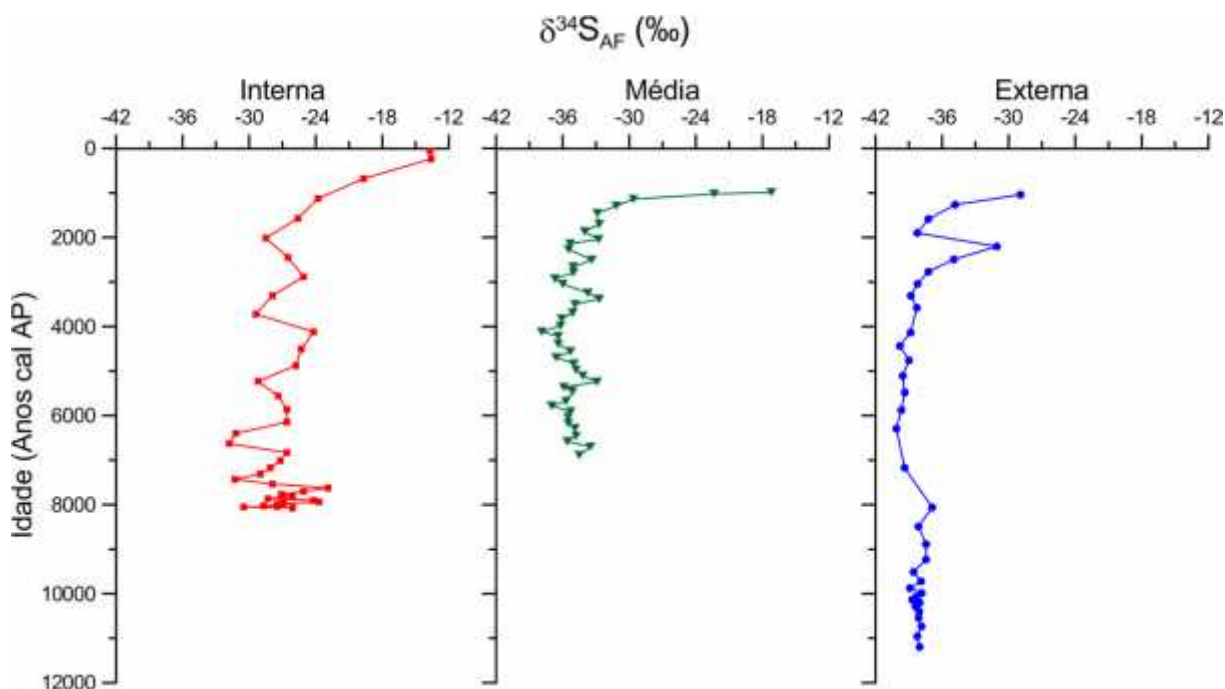
**Figura 31** - Composição isotópica dos ácidos húmicos (  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.

### 5.2.9 Isótopos estáveis dos Ácidos Fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ )

O fracionamento isotópico de enxofre nos ácidos fúlvicos (  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  ) é apresentado na Figura 32. O  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  nos sedimentos da plataforma interna varia entre -31,8‰ e -13,6‰, apresentando um empobrecimento abrupto em  $^{34}\text{S}$  desde a superfície com um fracionamento isotópico de -13,6‰ até -28,5‰ aos 2.015 anos cal AP (53 cm), após este empobrecimento são observadas variações ao longo do perfil entre -28,5‰ e -31,8‰.

No perfil da plataforma média, o fracionamento isotópico do  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  variou entre -37,9‰ e -17,2‰, apresentando um comportamento semelhante ao perfil da plataforma interna, com um empobrecimento abrupto desde a superfície até cerca de 1.455 anos cal AP (31 cm) (desde -17,2‰ até -32,9‰). Após esse empobrecimento, as variações ao longo do perfil são pouco significativas (entre -32,9‰ e -37,9‰).

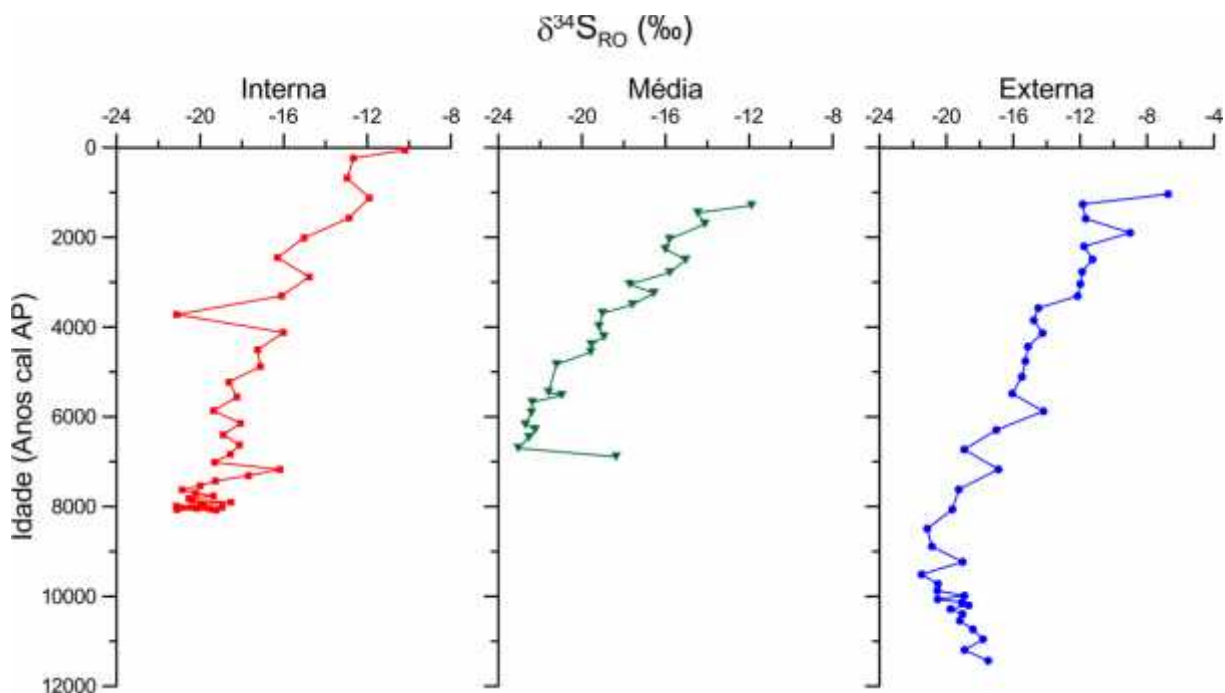
O  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  na plataforma externa apresentou os maiores empobrecimentos isotópicos com variações entre -40,1‰ e -28,9‰. Foi observado um empobrecimento desde a superfície (-28,9‰) até cerca de 1.900 anos cal AP (32 cm) (-38,2‰). A partir daí, foi observado um leve enriquecimento alcançando um fracionamento isotópico de -31,1‰ em torno de 2.205 anos cal AP (42 cm). Finalmente foi observado uma tendência ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ , a qual foi mantida com pouca variação ao longo perfil (-40,1‰ e -32,7‰).



**Figura 32** - Composição isotópica dos ácidos fúlvicos (  $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$  ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.

### 5.2.10 Isótopos estáveis do Resíduo Orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ )

Na Figura 33 está ilustrado o fracionamento isotópico do enxofre no resíduo orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) nos sedimentos do SRCF.



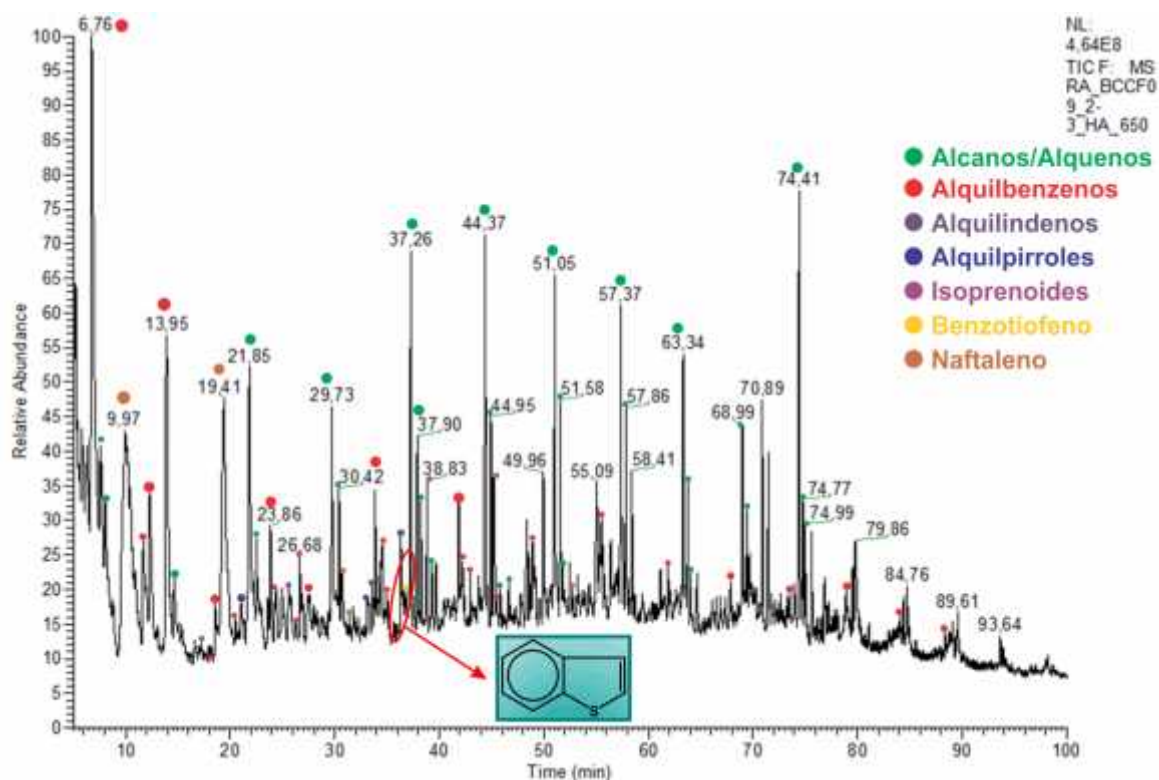
**Figura 33** - Composição isotópica do resíduo orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) nos perfis sedimentares da plataforma interna, média e externa de Cabo Frio.

O  $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$  do perfil da plataforma interna apresenta uma tendência ao empobrecimento isotópico desde o topo do perfil (idade recente) (-10,2‰) até os 93 cm cerca de 3.720 anos cal AP (-21,1‰). A partir daí, foi observado um enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  alcançando -16,0‰ em torno de 4.120 anos cal AP (103 cm). Após o perfil apresenta uma tendência geral ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ . Na plataforma média o  $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$  um empobrecimento isotópico ao longo do perfil, com fracionamentos variando entre -23,0‰ e -11,9‰. O  $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$  do perfil da plataforma externa apresenta um comportamento geral de empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  ao longo de perfil (-21,5‰ a -6,7‰).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATERIA ORGÂNICA

Com os cromatogramas obtidos das análises moleculares feitas por Py-GC-MS foram identificados os principais compostos orgânicos presentes. As análises foram feitas nos sedimentos dos testemunhos curtos e longos. Na caracterização molecular de todas amostras

(40 amostras de querogênio extraído da matéria orgânica e dos ácidos húmicos) foram identificados compostos orgânicos do tipo n-alcanos, n-alquenos, alcanos ramificados e isoprenóides, moléculas de álcoois, compostos aromáticos e alguns compostos de oxigênio e nitrogênio. O único composto de enxofre identificado foi um micro-pico de benzotiofeno (íon principal (M/Z 134) (Figura 34), este composto foi identificado no querogênio extraído de uma amostra superficial dos ácidos húmicos da plataforma média.



**Figura 34** - Cromatograma de Íons Totais dos ácidos Húmicos nos sedimentos recentes no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (amostra superficial na plataforma média interna).

## 6 DISCUSSÃO

### 6.1 DIAGÊNESE RECENTE NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO

#### 6.1.1 Caracterização elementar e isotópica da matéria orgânica

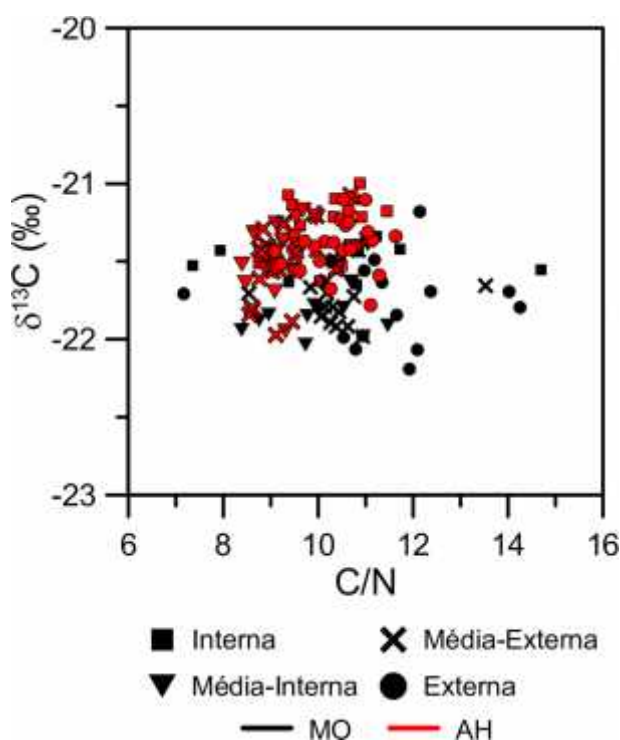
A razão C/N é considerada como indicadora de fonte e origem da matéria orgânica em ambientes naturais (MEYERS, 1994). Em organismos marinhos a razão C/N varia entre 4 e 10, com uma média geral de 6 (REDFIELD; KETCHUM; RICHARDS, 1963). Em plantas terrestres que possuem celulose, lignina e taninos, a razão C/N é, geralmente, maior que 20 (MEYERS, 1994). Durante a diagênese recente, a degradação parcial ou seletiva da matéria orgânica pode modificar a composição elementar e a razão C/N da matéria orgânica em sedimentos (MEYERS; LALLIER-VERGÉS, 1999).

A razão C/N na matéria orgânica e nos ácidos húmicos dos sedimentos do SRCF refletem uma fonte de matéria orgânica de origem marinha. De forma geral, a razão C/N é maior na matéria orgânica que nas frações estudadas (ácidos húmicos e resíduo orgânico; Figura 17). A diferença na razão C/N da matéria orgânica e dos ácidos húmicos pode dever-se às alterações diagenéticas sofridas pela matéria orgânica durante a formação dos ácidos húmicos (VANDENBROUCKE; LARGEAU, 2007). As substâncias húmicas no processo de diagênese perdem os componentes menos resistentes ao processo de decomposição, e depois dos processos de condensação, polimerização e reações oxidativas, resultam em estruturas orgânicas mais estáveis (KUMADA, 1988). Com o avanço da diagênese, as proteínas e carboidratos são enzimaticamente hidrolisadas para amino ácidos e açúcares, respectivamente, onde a quantidade de estes componentes hidrolisáveis diminui, sugerindo a perda de eles da estrutura húmica ou a incorporação permanente na estrutura macromolecular (HUC, 1980; KILLOPS; KILLOPS, 2013).

Ácidos húmicos derivados de organismos aquáticos de origem marinho possuem altos conteúdos de carboidratos e proteínas e são menos aromáticos que ácidos húmicos de origem terrestre (ERTEL; HEDGES, 1983). Neste sentido, a matéria orgânica enriquecida em amino ácidos e proteínas produzem ácidos húmicos com baixa razão C/N (VANDENBROUCKE; LARGEAU, 2007). A razão C/N nos ácidos húmicos em Cabo Frio reflete uma fonte de matéria orgânica predominantemente marinha, onde os ácidos húmicos têm uma maior acumulação de

nitrogênio quando comparado com a matéria orgânica total, resultando em baixas razões de C/N nos ácidos húmicos. Os maiores valores da razão C/N observados na matéria orgânica pode ser resultado da degradação preferencial de compostos de nitrogênio na matéria orgânica durante a diagênese recente (HENRICHES; FARRINGTON, 1987).

A composição isotópica do carbono ( $^{13}\text{C}$ ) da matéria orgânica marinha varia entre -22‰ e -20‰ e o  $^{13}\text{C}$  da matéria orgânica de origem terrestre (derivada de plantas  $\text{C}_3$ ) varia entre -28‰ e -26‰ (MEYERS, 1994). Em geral, o  $^{13}\text{C}_{\text{MO}}$  nos sedimentos do SRCF apresenta um leve empobrecimento em  $^{13}\text{C}$  quando comparado com o  $^{13}\text{C}_{\text{AH}}$  (Figura 19). Na Figura 35, foi plotado o  $^{13}\text{C}$  da matéria orgânica e dos ácidos húmicos em relação à razão C/N de ambas frações, onde os resultados refletem uma fonte de origem marinha.

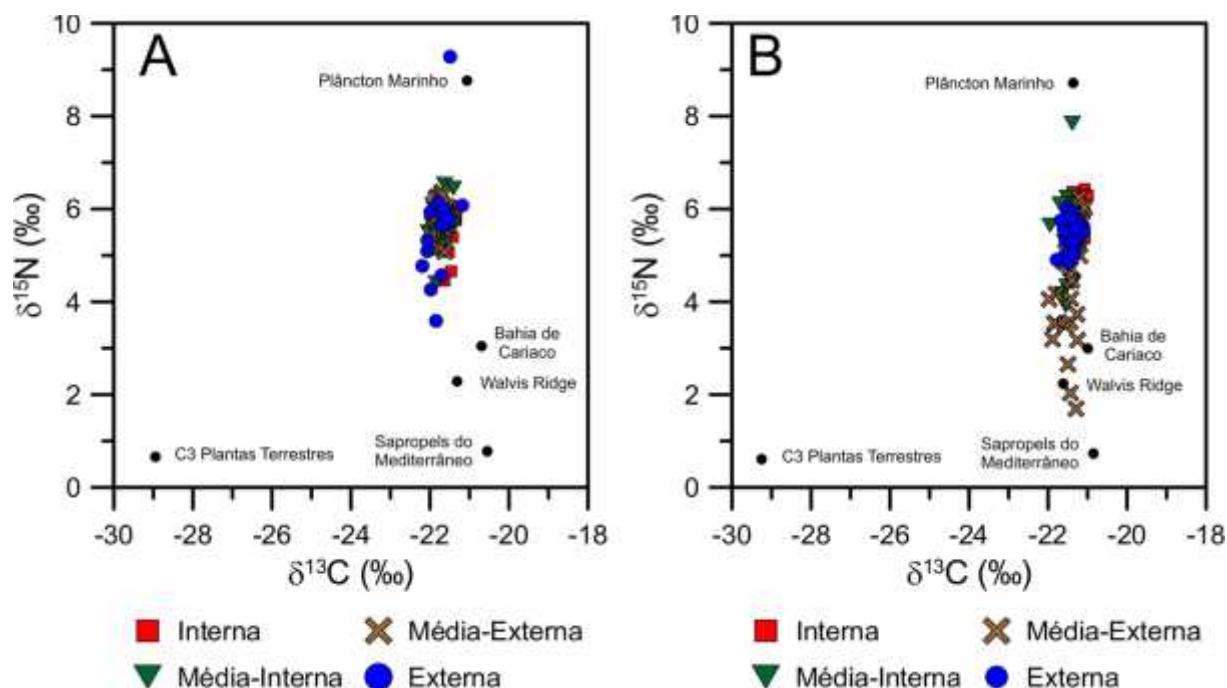


**Figura 35** - Correlação da razão C/N e do  $^{13}\text{C}$  da matéria orgânica e dos ácidos húmicos nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Sanders et al. (2014) reportaram razões C/N nos sedimentos do SRCF variando entre 8 e 10, enquanto que a composição isotópica do carbono da matéria orgânica ( $^{13}\text{C}$ ) variou entre -23‰ e -21‰. Esses autores demonstraram através da correlação entre os dados de  $^{13}\text{C}$  e a razão C/N a fonte de matéria orgânica como sendo típica de origem fitoplancônica. As razões C/N da matéria orgânica no presente estudo são levemente maiores do que aquelas reportadas por Sanders et al. (2014). No entanto, ambos os resultados são associados à uma fonte de matéria orgânica de origem marinha.



Albuquerque et al. (2014) estudaram as propriedades da matéria orgânica particulada coletada por armadilhas de sedimentação instalada na borda da plataforma continental em Cabo Frio (145 m), encontrando razões C/N que variaram entre 2 e 11 e valores de  $^{13}\text{C}$  de -27,3‰ até -21,4‰. Os resultados obtidos por Albuquerque et al. (2014) indicam múltiplas fontes de material particulado. No entanto, as principais fontes são o material planctônico marinho e material terrestre, provavelmente oriundo do Rio Paraíba do Sul e da Baía de Guanabara (Figura 10A). É importante ressaltar que o material particulado capturado pelas armadilhas de sedimentação estudadas por Albuquerque et al. (2014) representam a qualidade do material advectado naquela porção da plataforma, sem, necessariamente, representar integralmente as características do material depositado ao longo do gradiente “*cross-shelf*” abordado nesse estudo. Nesse sentido, o material particulado capturado pelas armadilhas de sedimentação na borda da plataforma aponta para a presença de material refratário derivado de fonte terrestre e, potencialmente, transportado por longas distâncias pelo fluxo da Corrente do Brasil. Esse material mais refratário (de origem terrestre) parece não se depositar ao longo da plataforma continental, a qual apresenta forte predominância de aporte do material planctônico.



**Figura 36** - (A) Correlação dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio na matéria orgânica dos sedimentos de Cabo Frio. (B) Correlação dos isótopos estáveis de carbono e nitrogênio nos ácidos húmicos dos sedimentos de Cabo Frio. Os pontos pretos representam os “*end-members*” plâncton marinho e plantas terrestres (PETERSON; HOWARTH, 1987), sapropels do mediterrâneo (CALVERT; NIELSEN; FONTUGNE, 1992; MEYERS; ARNABOLDI, 2005), Bacia de Cariaco (MEYERS, 1997), e Walvis Ridge (MEYERS; DUNHAM; RAU, 1986).

Nas Figuras 36A e B apresentam os valores de  $^{13}\text{C}$  da matéria orgânica e dos ácidos húmicos em relação aos dados de  $^{15}\text{N}$ . Valores isotópicos de ambientes sedimentares ricos em



matéria orgânica de origem marinha também foram indicados nas figuras. Nos sedimentos de Cabo Frio, o  $^{15}\text{N}_{\text{MO}}$  variou entre 4‰ e 9‰ (Figura 36A), confirmando a fonte de origem marinha da matéria orgânica nos sedimentos, mas também apontando para o uso do nitrato. O  $^{15}\text{N}_{\text{AH}}$ , diferente da matéria orgânica total variou entre 1,7‰ e 7,9‰ (Figura 36B).

Os sinais isotópicos leves de  $^{15}\text{N}$  ( $> 3\text{‰}$ ) dos ácidos húmicos foram encontrados nos perfis estudados na plataforma média. Os valores leves de  $^{15}\text{N}$  registrados nos sapropels do Mediterrâneo foram atribuídos à fixação biológica do  $\text{N}_2$  pelas cianobactérias, assim como também, a alta produção de matéria orgânica (MEYERS; DUNHAM; RAU, 1986; ARNABOLDI; MEYERS, 2003). Por outra parte, os valores leves de  $^{15}\text{N}$  também podem ser relacionados com a deposição de sedimentos ricos em carbono, os quais podem aumentar a disponibilidade de nitrato, causando uma maior discriminação isotópica em favor do  $^{14}\text{N}$  (CALVERT; NIELSEN; FONTUGNE, 1992; MEYERS; ARNABOLDI, 2005). O sinal leve de  $^{15}\text{N}$  observado nos ácidos húmicos dos sedimentos da plataforma média podem ter relação com a constante presença da ACAS na zona eufótica, a qual gera uma maior produtividade e maior acumulação de carbono no gradiente “*cross-shelf*” da plataforma (VENANCIO et al., 2014), causando uma maior disponibilidade de nutrientes que podem causar o efeito observado por Calvert et al. (1992) no sinal isotópico no  $^{15}\text{N}$ .

Segundo Francois (1987), a razão S/C no plâncton marinho varia entre 0,010 – 0,030. Nos sedimentos de Cabo Frio, a razão S/C dos ácidos húmicos e na matéria orgânica total está, em geral, acima dos valores apontados por Francois (1987), indicando a potencial sulfurização da matéria orgânica durante a diagênese recente. A razão S/C dos ácidos húmicos aponta para um maior enriquecimento de enxofre nos testemunhos intermediários da plataforma. Por outro lado, os testemunhos do interior e exterior da plataforma apresentam maior enriquecimento de enxofre na fração da matéria orgânica (Figura 18). Entretanto, o resíduo orgânico, considerado por conter enxofre orgânico refratário (perda de compostos lábeis no processo de destilação) (FERDELMAN; CHURCH; LUTHER III, 1991), não contém enriquecimento de enxofre. Em geral, o incremento de carbono em cada fração é relacionado com o incremento de enxofre, o qual pode indicar a incorporação diagenética do enxofre na matéria orgânica, sem o carbono ser remineralizado preferencialmente sob o enxofre (PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999).

A razão  $\text{S}/\text{C}_{\text{org}}$  foi estudada em sedimentos marinhos, variando entre 0,002 – 0,26 (Tabela 8), sobrepondo os valores obtidos no presente estudo (0,001 - 0,23; Figura 18).

**Tabela 8 - Razões atômicas S/C em diferentes frações orgânicas de sedimentos marinhos**

| <b>Tipo de Amostra e Localização</b>              | <b>Razão S/C</b> | <b>Referencia</b>           |
|---|------------------|-----------------------------|
| Ácidos Húmicos <sup>a</sup> (Bacia de Califórnia) | 0,01-0,02        | Nissenbaum and Kaplan, 1972 |
| Ácidos Húmicos <sup>a</sup> (British Columbia)    | 0,01-0,02        | Francois, 1987              |
| Enxofre Orgânico <sup>a</sup> (Margem de Peru)    | 0,01-0,06        | Mossmann et al., 1991       |
| Ácidos Húmicos <sup>b</sup> (Bahia de St. Andrew) | 0,02-0,05        | Brüchert, 1998              |
| Matéria Orgânica <sup>d</sup> (Mar Mediterrâneo)  | 0,005-0,04       | Passier et al., 1999        |
| Querogênio <sup>a</sup> (Bacia de Cariaco)        | 0,05-0,13        | Werne et al., 2003          |
| Enxofre Orgânico <sup>a</sup> (Índia)             | 0,002-0,26       | Mazumdar et al., 2012       |
| Ácidos Húmicos <sup>a</sup> (SRCF, Brasil)        | 0,001-0,23       | Presente estudo             |

a: sedimentos marinhos; b: sedimentos de estuário; c: sapropel

Francois (1987) relatou o enriquecimento de enxofre nos ácidos húmicos em zonas ricas em sulfeto de hidrogênio ou em zonas óxicas (dentro de micronichos anóxicos). Em sedimentos depositados sob condições de coluna d'água óxica, os limites redox são importantes no processo de acumulação de enxofre. Neste sentido, os sedimentos de SRCF foram depositados sob condições óxicas na coluna d'água e condições redox dinâmicas no limite da interface água – sedimento, o que favorece o ciclo redox do enxofre e o enriquecimento de enxofre nos ácidos húmicos.

A composição isotópica do enxofre orgânico é controlada, principalmente, pela fonte de enxofre reduzido (FRY; GEST; HAYES, 1988; MOSSMANN et al., 1991; RAISWELL et al., 1993). Em sedimentos marinhos, a composição isotópica do enxofre orgânico pode ser proveniente do enxofre biossintetizado por organismos marinhos e/ou pela incorporação diagenética do enxofre na matéria orgânica. No primeiro caso, o enxofre biossintético (EB) possui uma composição isotópica semelhante ao <sup>34</sup>S do sulfato da água do mar, refletindo a sulfato redução assimilatória (SRA) e associada com um baixo fracionamento isotópico (KAPLAN; RITTENBERG, 1964). O fracionamento neste processo é menor do que 2‰, gerando matéria orgânica marinha (amino ácidos e proteínas) com <sup>34</sup>S de +19‰ (PETERSON; HOWARTH, 1987; FRY; GEST; HAYES, 1988). O enxofre diagenético produzido pela sulfato redução dissimilatória (SRD) possui uma composição isotópica empobrecida em <sup>34</sup>S relativa ao sulfato da água do mar (CHAMBERS; TRUDINGER, 1979), sendo este fracionamento altamente variável, geralmente variando entre 19‰ e 71‰ (HABICHT; CANFIELD, 1997; DETMERS et al., 2001).

O  $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  variou entre -7,9‰ e +4,7‰ (Figura 20), sendo significativamente enriquecido no isótopo leve quando comparado com o sulfato da água do mar e o sulfato a água intersticial no SRCF ( $\sim +22\%$ ) (DÍAZ et al., 2012) e empobrecido com respeito a pirita (-42‰ e -25‰) (Figura 20). Em geral, o  $^{34}\text{S}$  nos ácidos húmicos fica empobrecido com o avanço da profundidade, como observado em outras margens continentais (BRÜCHERT; PRATT, 1996). Este empobrecimento, pode ser explicado pela captura de espécies reduzidas de enxofre empobrecidas em  $^{34}\text{S}$  dentro da matéria orgânica (PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999).

A diferença no fracionamento isotópico entre os ácidos húmicos e a pirita coexistente ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS-AH}}$ ) variou entre 27‰ e 45‰ (incrementando com a profundidade). Em sedimentos marinhos e rochas sedimentares o enxofre orgânico pode ser enriquecido em  $^{34}\text{S}$  em até 30‰ relativamente em comparação com a pirita coexistente (RAISWELL et al., 1993; ANDERSON; PRATT, 1995). O enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  nos ácidos húmicos com respeito a coexistente pirita foi também observado no SRCF, refletindo uma mistura de fontes de enxofre reduzido com diferentes composições isotópicas. Este fato, indica uma fonte diagenética de enxofre formada pela sulfato redução ou re-oxidação de espécies intermediárias de enxofre e uma fonte isotopicamente pesada (provavelmente enxofre biossintético) (BRÜCHERT; PRATT, 1996).

O conteúdo de enxofre nos ácidos húmicos dos sedimentos recentes do SRCF foi interpretado como uma mistura de enxofre biossintético e diagenético. Os sedimentos do SRCF foram depositados sob condições redox dinâmicas e com águas de fundo óxicas, gerando o acoplamento entre o ciclo oxidativo e redutivo do enxofre (DÍAZ et al., 2012), o qual gera as espécies de enxofre reduzidas que podem ser incorporadas nos ácidos húmicos.

A fonte de enxofre biogênico e diagenético também tem sido considerada em diferentes sedimentos marinhos depositados sob condições redox diferentes das condições redox do SRCF, exemplos podem ser citados: sedimentos estuarinos orgânicos depositados sob condições anóxicas (BRÜCHERT, 1998) e sedimentos sapropélicos (PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999). Na ressurgência do Peru, caracterizada pela presença da Zona Mínima de Oxigênio (ZMO), Suits e Arthur (2000) sugeriram fontes de enxofre biossintético e/ou diagenético para o enxofre orgânico e indicaram que as condições diagenéticas podem influenciar a acumulação de enxofre orgânico.

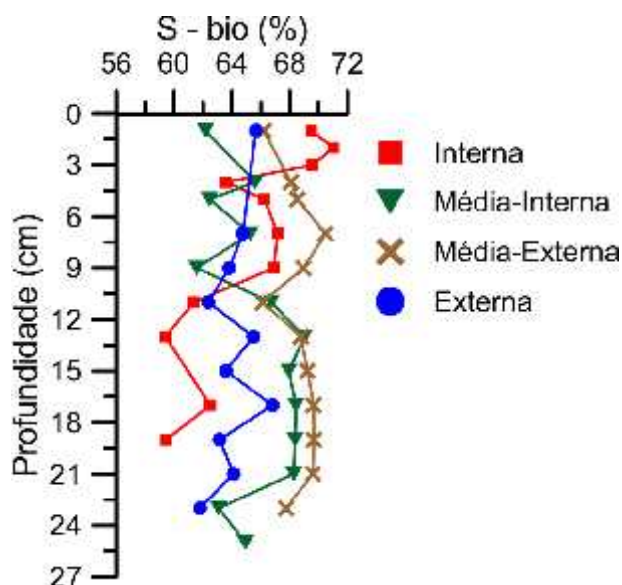
A contribuição de fonte biossintética e diagenética pode ser calculada aplicando um balanço de massa isotópico (Equação 2). Essa abordagem se baseia na utilização da composição isotópica do enxofre biossintético e a composição isotópica da pirita coexistente (BRÜCHERT; PRATT, 1996; BRÜCHERT, 1998; PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999).

$$\%S_b = \frac{\delta^3 S_F - \delta^3 S_C}{+1 - \delta^3 S_C} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $\%S_{bio}$  corresponde com a porcentagem de enxofre biossintético,  $\delta^3 S_{HA}$  é a composição isotópica da fração orgânica (ácidos húmicos),  $\delta^3 S_{CRS}$  é a composição isotópica da pirita coexistente e 19‰ representa a composição isotópica hipotética do enxofre biossintético.

Nos sedimentos de SRCF, o enxofre biossintético representa entre 59% e 71% (Figura 37). As maiores porcentagens de enxofre biogênico foram observados nos sedimentos da plataforma média, onde os ácidos húmicos possuem maior enriquecimento em enxofre (Figura 18). Estes resultados da proporção de enxofre biossintético nos sedimentos da Cabo Frio são semelhantes ao conteúdo de enxofre biossintético dos ácidos húmicos na Baía de Jiaozhou, na China (65% a 68%) (ZHU et al., 2014). Brüchert e Pratt (1996) reportaram uma fonte de enxofre biossintético que variou entre 43% e 71,1%, similar com a porcentagem de enxofre biossintético encontrados no SRCF.

Nos sedimentos de Cabo Frio (DÍAZ et al., 2012) reportaram concentrações de enxofre total variando entre 0,1% e 0,46% e concentrações de CRS que variaram entre 0,05% e 0,3%, demonstrando uma tendência de acumulação de pirita com a profundidade. A partir dos dados anteriores foi sugerido que uma parte do enxofre pode estar incorporado na matéria orgânica (entre 5% e 95%). A sulfurização dos ácidos húmicos reportados no presente estudo confirma a formação simultânea do enxofre orgânico e da pirita no SRCF.



**Figura 37** - Porcentagem de enxofre biossintético dos ácidos húmicos nos sedimentos recentes no gradiente “cross-shelf” do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Em sedimentos marinhos a matéria orgânica compete com o ferro reativo pelas espécies reduzidas de enxofre, sendo a limitação do ferro no ambiente uma importante condição para a sulfurização da matéria orgânica (CANFIELD; RAISWELL; BOTTRELL, 1992; WERNE et al., 2003), uma vez que o ferro é mais eficiente na associação com sulfeto de hidrogênio do que a matéria orgânica (BERNER, 1984; SINNINGHE DAMSTE; DE LEEUW, 1990). Em sedimentos da plataforma continental de Namíbia, no sistema de ressurgência de Benguela, foi registrada a formação simultânea de pirita e do enxofre orgânico, sendo a acumulação do enxofre consistente com as baixas concentrações de ferro reativo (DALE et al., 2009). Lückge et al. (2002) na margem de Paquistão, também caracterizada pela presença da ZMO, reportaram que a formação de enxofre orgânico é favorecida por baixas concentrações de ferro. Diferente dos resultados reportados para a ressurgência de Benguela, como também para a margem do Paquistão, nos sedimentos de Cabo Frio, o ferro reativo não é um fator limitante para a formação da pirita (DÍAZ et al., 2012). Desta forma, é possível inferir que o ferro reativo também não é limitante na formação do enxofre orgânico e o processo de sulfurização pode ser favorecido pela reatividade da matéria orgânica (WERNE et al., 2003).

A incorporação do enxofre na matéria orgânica aparenta ser favorecida pelas variações nas condições oxidantes e redutoras no sedimento, onde espécies aquosas oxidadas de enxofre, como polissulfatos e tiosulfatos estão presentes (FERDELMAN; CHURCH; LUTHER III, 1991; YÜCEL et al., 2010). A formação de pirita nos sedimentos de Cabo Frio foi associada com um intenso e dinâmico ciclo redox do enxofre e condições de deposição que mantém, através da ação de bioturbadores, o constante processo de re-oxidação de espécies de enxofre (DÍAZ et al., 2012). A presença de poliquetas *Aphrodita longicornis* (DE LÉO; PIRES-VANIN, 2006) e a mistura física registrada pelo decaimento de radioisótopos nos centímetros superficiais dos perfis (até ~ 7 cm) (SANDERS et al., 2014), certamente representam as principais condições que favorecem a sulfurização da matéria orgânica na plataforma continental de Cabo Frio.

Com o intuito de identificar as vias de incorporação do enxofre diagenético na matéria orgânica dos sedimentos de Cabo Frio e de desvendar de forma molecular o processo de sulfurização da matéria orgânica, anteriormente, já caracterizado de forma isotópica, foram feitas análises de caracterização molecular na matéria orgânica dos sedimentos recentes, assim como também na fração dos ácidos húmicos. Esta caracterização molecular foi feita no querogênio extraído da matéria orgânica e dos ácidos húmicos mediante a técnica de pirólise acoplada a cromatografia de gases e espectrometria de massa.

Na caracterização molecular realizada o único composto de enxofre identificado corresponde a um micro-pico de benzotiofeno (íon principal M/Z 134) (Figura 34). Esse composto foi encontrado em uma amostra superficial de querogênio extraído dos ácidos húmicos (camada de topo, entre 3 cm e 4 cm) nos sedimentos recentes de Cabo Frio. Relembrando que ácidos húmicos dos sedimentos recentes possuem um alto enriquecimento de enxofre determinado pela razão S/C (Figura 18). O benzotiofeno é um composto de baixo peso molecular incorporado na matéria orgânica de forma intramolecular, o qual pode ser formado pela reação de compostos orgânicos insaturados (alquenos, aldeídos e cetonas) com as espécies reduzidas de enxofre (SCHOUTEN et al., 1993; SCHOUTEN et al., 1994).

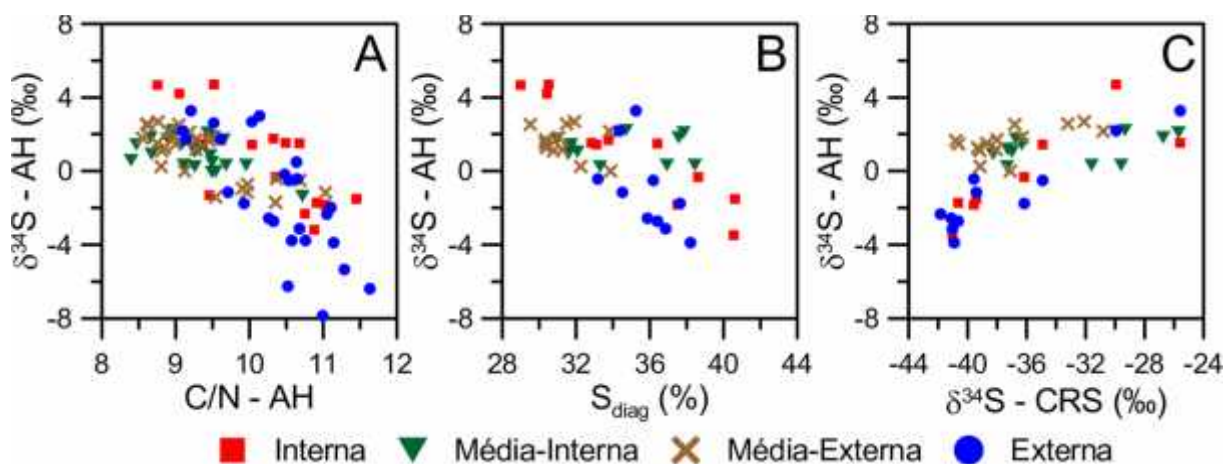
A caracterização do processo de sulfurização na matéria orgânica mediante análises moleculares tem sido amplamente utilizada, sendo aplicada principalmente em sedimentos e óleos enriquecidos em enxofre (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1988; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989). Neste sentido, análises feitas por Eglinton et al. (1994) em sedimentos da ressurgência da Peru (alta concentração de enxofre total) reportaram a incorporação intramolecular de espécies reduzidas de enxofre formado principalmente compostos tiofênicos, assim como também a formação extensiva de compostos com ligações moleculares do tipo pontes de enxofre (intermolecular). Resultados semelhantes foram encontrados por Lucke et al. (2002) em sedimentos de margem de Paquistão e por Werne et al. (2000) em sedimentos enriquecidos em enxofre na Bacia de Cariaco.

Diferente dos resultados obtidos nos estudos mencionados no parágrafo anterior, as baixas concentrações de enxofre nas amostras da matéria orgânica e nos ácidos húmicos nos sedimentos do SRCF, podem ter tido sido os responsáveis pela falta de êxito na procura dos compostos moleculares de enxofre e de realizar a caracterização molecular da sulfurização da matéria orgânica em Cabo Frio.

Continuando com o objetivo de entender o processo de sulfurização da matéria orgânica, foram feitas correlações entre o fracionamento isotópico dos ácidos húmicos e indicadores do processo de diagênese no sedimento. Uma correlação inversa entre a composição isotópica do enxofre e razão atômica C/N dos ácidos húmicos pode ser observada na Figura 38A. Esta correlação foi mais pronunciada nos sedimentos da plataforma interna e externa. A razão C/N nos ácidos húmicos aumenta com a profundidade (Figura 17), sendo que na correlação o incremento da razão C/N corresponde com o empobrecimento do sinal isotópico do enxofre. As condições de deposição na plataforma interna e externa são mais oxidantes do que na plataforma média, devido a presença de um depocentro nessa região, produzido pelas constantes

intrusões da ACAS na zona eufótica. Estas condições favorecem o ciclo re-oxidativo do enxofre, gerando um maior empobrecimento nos ácidos húmicos da plataforma interna e externa, assim como também um incremento na degradação da matéria orgânica, representada pelo incremento da razão C/N devido à perda de nitrogênio.

O papel das mudanças nas condições redox mediadas pela ação microbial, em especial pela sulfato redução, e no processo de sulfurização da matéria orgânica pode ser observado na correlação entre a porcentagem de enxofre diagenético e a composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos (Figura 38B). Uma clara correlação inversa foi observada nos perfis da plataforma interna e externa, enquanto que nos perfis da plataforma média a correlação é menos marcada. O enxofre diagenético foi obtido através do balanço isotópico realizado no cálculo da porcentagem de enxofre biogênico (equação 2). A fração do enxofre diagenético aumenta com a profundidade e as maiores porcentagens estão relacionadas com os sinais isotópicos mais empobrecidos nos ácidos húmicos. A correlação inversa sugere que o empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  nos ácidos húmicos é devido ao incremento da fonte diagenética do enxofre com a profundidade.



**Figura 38** - (A) Relação do  $^{34}\text{S}$ -AH versus a razão C/N-AH. (B) Relação do  $^{34}\text{S}$ -AH versus a porcentagem de enxofre diagenético. (C) Relação do  $^{34}\text{S}$ -AH versus  $^{34}\text{S}$ -CRS.

Na Figura 38C pode ser observada uma correlação positiva entre a composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos e na pirita (CRS). Nos sedimentos do SRCF a composição isotópica da pirita foi associada com múltiplos estágios de re-oxidação e fracionamento isotópico no ciclo do enxofre (DÍAZ et al., 2012). Assim, pode ser inferido que com o avanço da diagênese a fonte de enxofre reduzido para a incorporação diagenética na matéria orgânica é empobrecida em  $^{34}\text{S}$  após a cada ciclo de oxidação e fracionamento, pelo qual o empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  na composição isotópica dos ácidos húmicos também aumenta.

Ressaltando as correlações obtidas nas Figuras 38A, B e C é possível sugerir que o intenso ciclo reoxidativo do enxofre nos sedimentos de Cabo Frio propicia a acumulação substancial de enxofre diagenético na matéria orgânica favorecendo sua preservação.

A integração dos resultados elementares e isotópicos obtidos para a matéria orgânica dos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio permitiram a elaboração de um modelo conceitual que descreve a diagênese recente nessa região, buscando conectar os processos biogeoquímicos do ciclo do enxofre com a oceanografia regional (Figura 39). Desta forma, a Figura 39A estão representados os processos do ciclo do enxofre sedimentar. No início do ciclo, o sulfato pode sofrer os processos de sulfato redução dissimilatória e assimilatória, onde produto da sulfato redução dissimilatória é o sulfeto de hidrogênio e da sulfato redução assimilatória é o enxofre orgânico biossintético (EOB). O enxofre orgânico biossintético pode ser incorporado de forma direta na matéria orgânica formando o enxofre orgânico. Na outra parte do ciclo, o sulfeto de hidrogênio produzido durante o processo de sulfato redução dissimilatória pode ser oxidado para formar as espécies intermediárias de enxofre, as quais podem ser incorporadas na matéria orgânica formando o enxofre orgânico diagenético, ou ainda o próprio sulfeto de hidrogênio pode ser incorporado na matéria orgânica. Na parte de superior da figura estão representados os valores da composição isotópica do enxofre ( $^{34}\text{S}$ ) das frações estudadas no presente estudo e por Díaz et al. (2012), assim como também, os fracionamentos isotópicos entre as frações de enxofre.

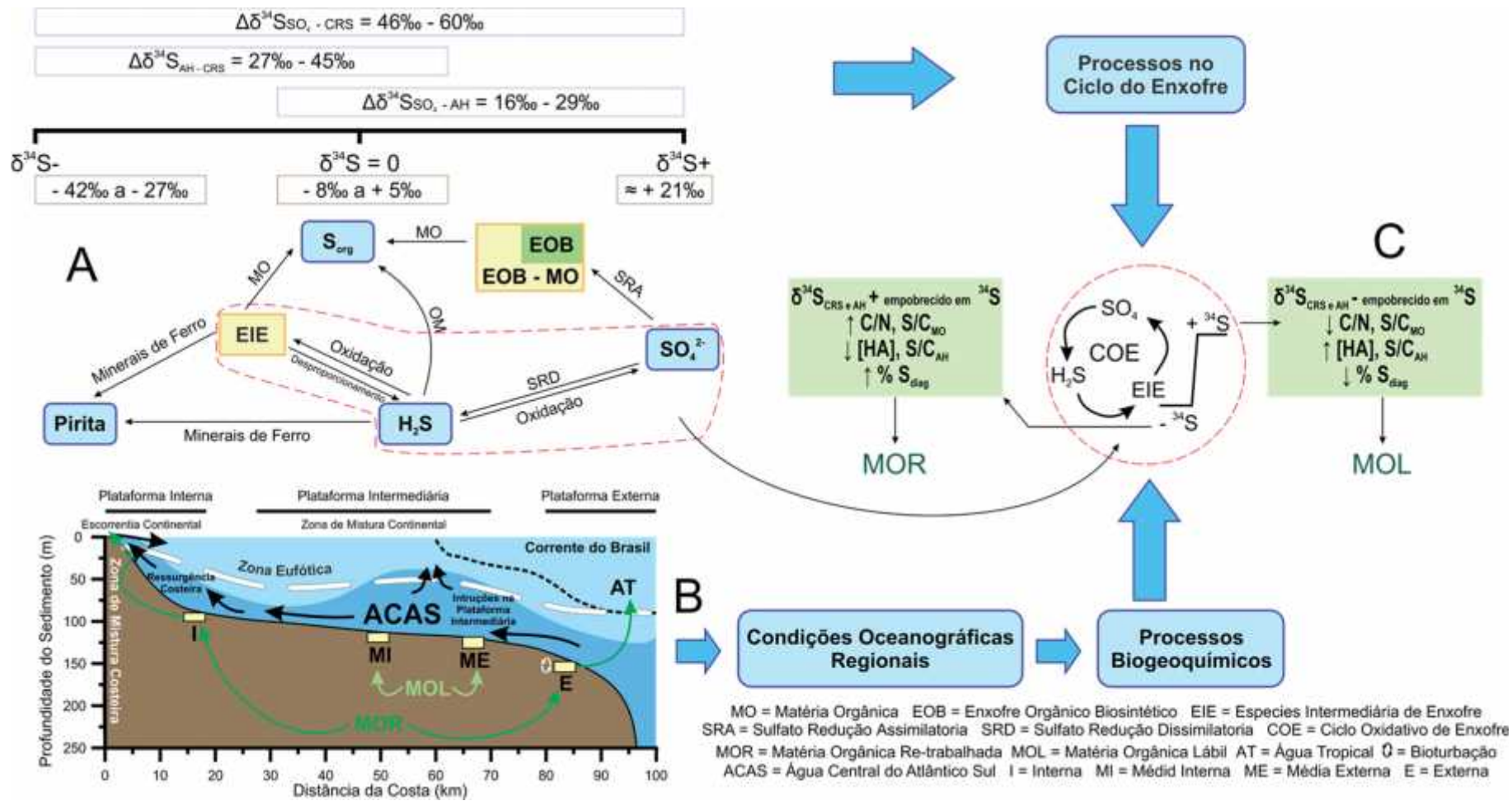
Na Figura 39B estão representados os quatros perfis sedimentares estudados ao longo do gradiente “*cross-shelf*” na plataforma de Cabo Frio e as condições oceanográficas que potencialmente influenciam os processos biogeoquímicos e a qualidade da matéria orgânica depositada. A plataforma interna encontra-se sob a influência direta dos processos de ressurgência costeira (domínio do Eckman costeiro promovido pela ação dos ventos NE) e uma constante oxigenação nas águas de fundo, em decorrência da presença da ACAS. Estas características promovem condições oxidantes nos sedimentos que favorecem o acúmulo de matéria orgânica mais refratária. Processos costeiros de distribuição e retrabalhamento de plumas costeiras também favorecem a acumulação de material mais refratário na porção interna da plataforma. Na plataforma média, a presença quase constante da ACAS na zona eufótica, aumenta a produção e favorece o acúmulo de material orgânico lábil, dando origem ao depocentro orgânico nessa região. Já a zona externa da plataforma é fortemente influenciada pela frente interna da CB, onde o atrito das águas de fundo e a advecção promovem o retrabalhamento, ressuspensão e favorecem a bioturbação no sedimento, causando uma maior



exposição as condições óxicas no sedimento, as quais favoreceriam a degradação da matéria orgânica, causando também a acumulação de matéria orgânica mais refratária. Assim, os testemunhos localizados na plataforma interna e externa possuem matéria orgânica retrabalhada e os testemunhos da plataforma média possuem maior acúmulo de matéria orgânica lábil (Figura 39B e C). A diferença na qualidade da matéria orgânica depositada ao longo do gradiente “*cross-shelf*” na plataforma de Cabo Frio repercute sobre os processos no ciclo do enxofre.

Assim, a presença de matéria orgânica mais retrabalhada significa um maior grau de degradação, refletido em maiores valores da razão C/N, menor concentração de ácidos húmicos no sedimento pelo qual o enriquecimento de enxofre nos ácidos húmicos é menor que na fração da matéria orgânica. Além da matéria orgânica mais degradada, os sedimentos nos extremos da plataforma também possuem um maior grau de oxigenação, pelo qual o ciclo oxidativo do enxofre é mais ativo, gerando um maior fracionamento isotópico de enxofre no CRS e nos ácidos húmicos com respeito ao sulfato da água intersticial, que fica sucessivamente mais empobrecidos em  $^{34}\text{S}$  e causa um maior aporte de enxofre diagenético para a matéria orgânica. No sentido oposto, na plataforma média o COS é menos ativo que nas bordas da plataforma, refletido em um  $^{34}\text{S}$  menos empobrecido nos CRS e nos ácidos húmicos. Assim sendo, o aporte do enxofre diagenético na plataforma média é menor que em seus extremos.

Por fim, a variabilidade do ciclo do enxofre ao longo da plataforma continental de Cabo Frio parece ser resultante de uma combinação integrada e sinérgica entre a complexa hidrodinâmica regional e a qualidade da matéria orgânica disponível nos sedimentos. Adicionalmente, o retrabalhamento físico dos sedimentos reforça as condições óxicas que operam na interface água-sedimento. Todos esses fatores, em conjunto e de forma sinérgica, condicionam a extensão da produção de pirita e a incorporação do enxofre na matéria orgânica, modulando sua preservação.



**Figura 39** - Ciclo do enxofre em Cabo Frio: (A) Ciclo sedimentar do enxofre e  $^{34}\text{S}$  das frações de enxofre. (B) Condições hidrodinâmicas no gradiente “cross-shelf” em Cabo Frio. (C) Relação entre os resultados obtidos com os processos diagenéticos do ciclo do enxofre e as condições oceanográficas locais.

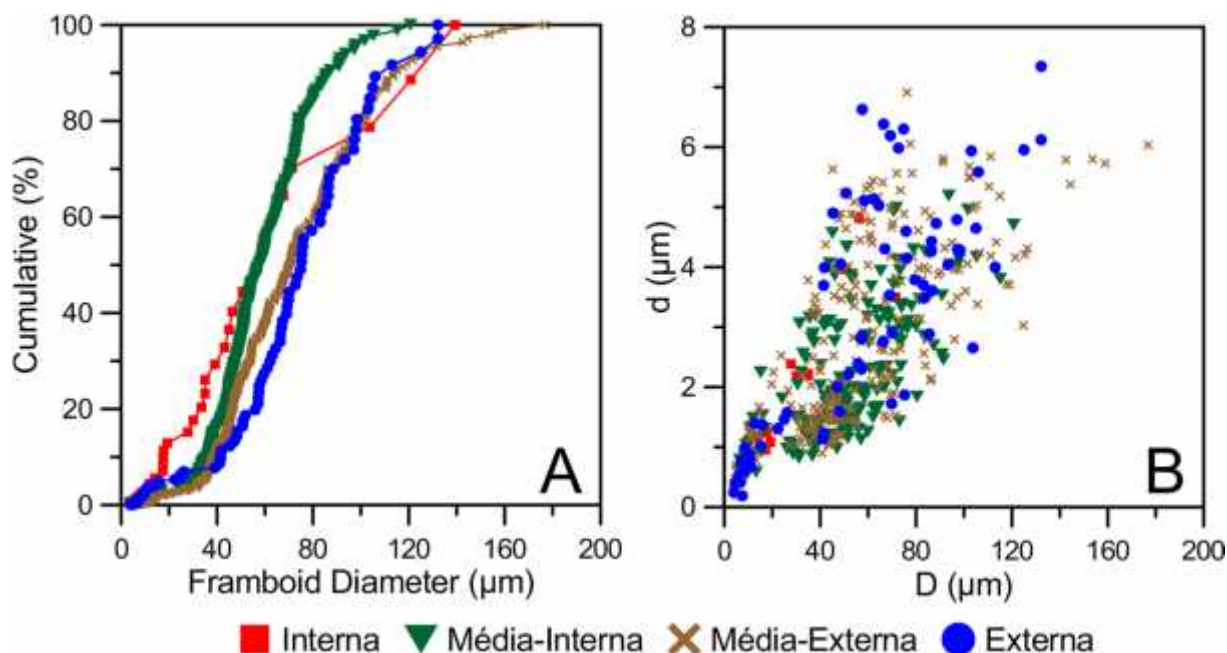
### 6.1.2 Inferência das condições redox com base na morfologia das piritas

O enxofre total é constituído pelas frações orgânicas (incorporadas na matéria orgânica) e inorgânicas (principalmente pirita). A pirita é o composto inorgânico de enxofre mais abundante e mais estável em sedimentos marinhos, sendo o produto final da diagênese do enxofre, seguida pelo enxofre associado na matéria orgânica (BERNER, 1970).

A distribuição dos diâmetros dos frambóides da pirita pode ser utilizada como um indicador paleoambiental da condição redox do ambiente de formação e deposição dos sedimentos. Love e Amstutz (1966) e Wilkin, Barnes e Brantley (1996) observaram diâmetros dos frambóides similares em diversos ambientes sedimentares, tanto antigos, quanto recentes, sob condições redox variáveis, assim sendo, estes autores concluíram que a distribuição dos diâmetros dos frambóides pode persistir através do tempo geológico.

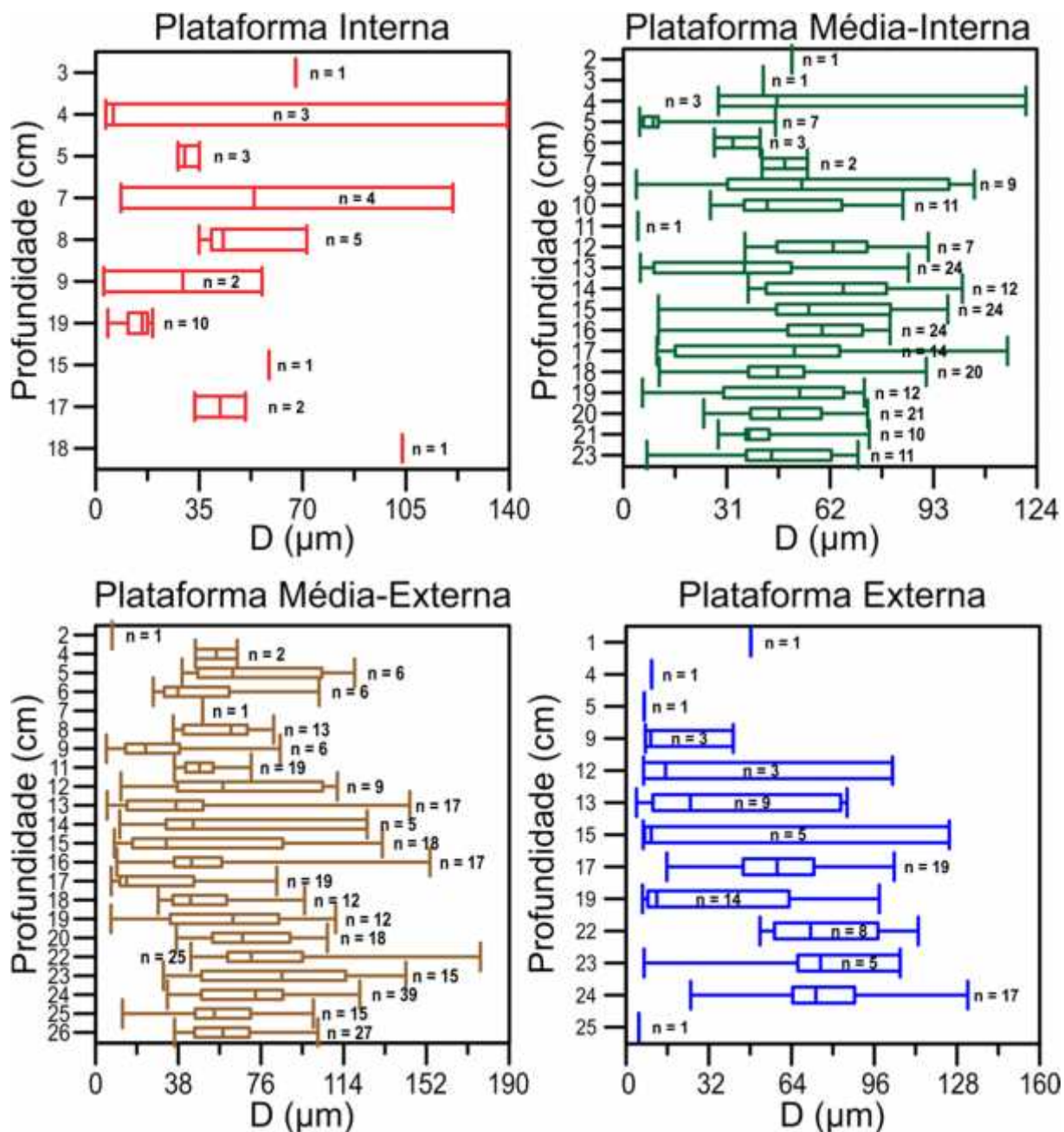
No SRCF, a distribuição dos diâmetros dos frambóides de pirita nos quatro perfis estudados foi amplamente variável, com tamanhos entre 2 e 175  $\mu\text{m}$  (Figura 40A). Os microcristais individuais apresentaram diâmetros que variaram entre 0,1 até 8  $\mu\text{m}$  (Figura 40B), e o incremento no tamanho dos cristais geralmente guarda relação com o incremento no diâmetro do frambóide. Geralmente, os microcristais dentro de um mesmo frambóide demonstraram tamanhos e morfologia uniformes, com um arranjo cristalino tridimensional, indicando um empacotamento cúbico compacto.

Os resultados obtidos permitem assegurar que as piritas encontradas no SRCF são de origem diagenética (formadas no sedimento), devida a alta variabilidade na distribuição dos diâmetros dos frambóides e à predominância de frambóides com diâmetros superiores a 50  $\mu\text{m}$  (RAISWELL; BERNER, 1985). Baseado nesses resultados, também é possível inferir que as piritas foram formadas sob ação de uma coluna d'água óxica, visto que a distribuição dos diâmetros dos frambóides foi mais variável e apresentou tamanhos maiores do que os frambóides formados sob condições euxínicas (WILKIN; BARNES; BRANTLEY, 1996). Por outro lado, os frambóides encontrados em Cabo Frio podem também ter sido formados na transição redox, que caracteriza a interface água-sedimento na região, tendo mais tempo para o processo de nucleação e crescimento (SUITS; WILKIN, 1998).



**Figura 40** - (A) Distribuição acumulativa do diâmetro dos frambóides nos sedimentos de Cabo Frio; (B) Relação entre os diâmetros dos frambóides (D) e os diâmetros dos microcristais individuais (d).

A distribuição do tamanho dos frambóides ao longo dos perfis estudados pode ser observada na Figura 41, assim como também os números de frambóides contabilizados em cada camada sedimentar. Na Figura 41 é possível observar que o diâmetro dos frambóides não é alterado de forma sistemática ao longo do perfil sedimentar. De fato, os diâmetros dos frambóides apresentam uma distribuição altamente variável ao longo de todos os perfis. Desta forma, a distribuição de diâmetros dos frambóides pode ser interpretado com uma propriedade conservativa no processo de diagênese. Esta distribuição de tamanho dos frambóides também sugere que os processos de nucleação e crescimento dos frambóides são interrompidos com o soterramento progressivo dos sedimentos (WILKIN; BARNES, 1996).



**Figura 41** - Distribuição dos diâmetros dos frambóides (D) com a profundidade (n= número de frambóides contabilizados em cada profundidade) nos sedimentos Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

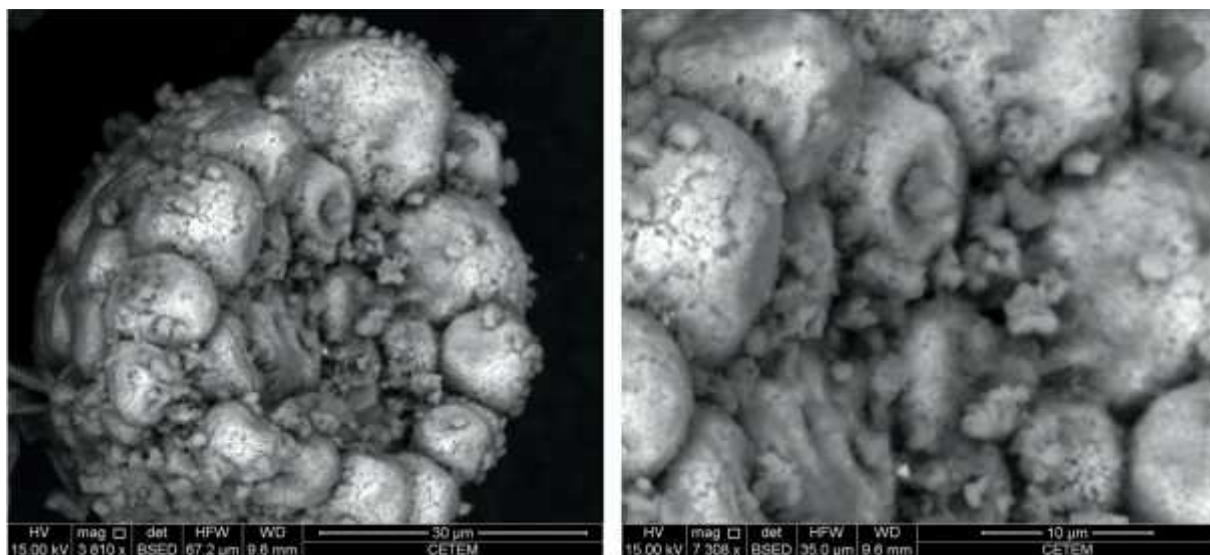
Como mencionado anteriormente, a distribuição dos diâmetros dos frambóides no SRCF é altamente variável (Figura 40), e não guarda relação com o incremento da profundidade no perfil (Figura 41). Portanto, pode ser inferido que o crescimento da pirita nos sedimentos do SRCF ocorre em uma condição de estado-não-estacionário (*“nonsteady-state”*) (WILKIN; BARNES, 1996). Este estado-não-estacionário seria o produto direto das condições óxicas predominantes na coluna d’água nos sedimentos recentes da plataforma. Sob essas condições, o sulfeto de hidrogênio e as espécies intermediárias do enxofre, precursores para a formação da pirita, sofreriam constantes processos de oxidação durante o ciclo oxidativo do enxofre, gerando



um ciclo dinâmico entre o ferro e o enxofre no sedimento, o que levaria, por sua vez, a uma distribuição de tamanhos dos frambóides complexa e variável.

Um baixo número de frambóides de pirita foi contabilizado nas camadas superficiais dos sedimentos (Figura 41), o que provavelmente é decorrente da limitação dos reagentes necessários para o início da nucleação e, posterior crescimento dos frambóides (disponibilidade de matéria orgânica reativa, enxofre e ferro reativo) (WILKIN; ARTHUR, 2001). Estas condições foram apontadas por Díaz Ramos (2012), iniciando pelas baixas concentrações de CRS ( $< 0,28\%$ ) e DOP ( $< 40\%$ ; MOREIRA, 2013) nos sedimentos recentes de Cabo Frio. Da mesma forma, a baixa produção do sulfeto de hidrogênio decorrente das baixas taxas de sulfato redução (inferido pelos altos fracionamentos isotópicos), como também a possível oxidação e difusão do sulfeto de hidrogênio para a coluna d'água devido às condições oxidantes da coluna d'água, favoreceriam a ocorrência de condições de sistema de diagênese aberto para o sulfeto.

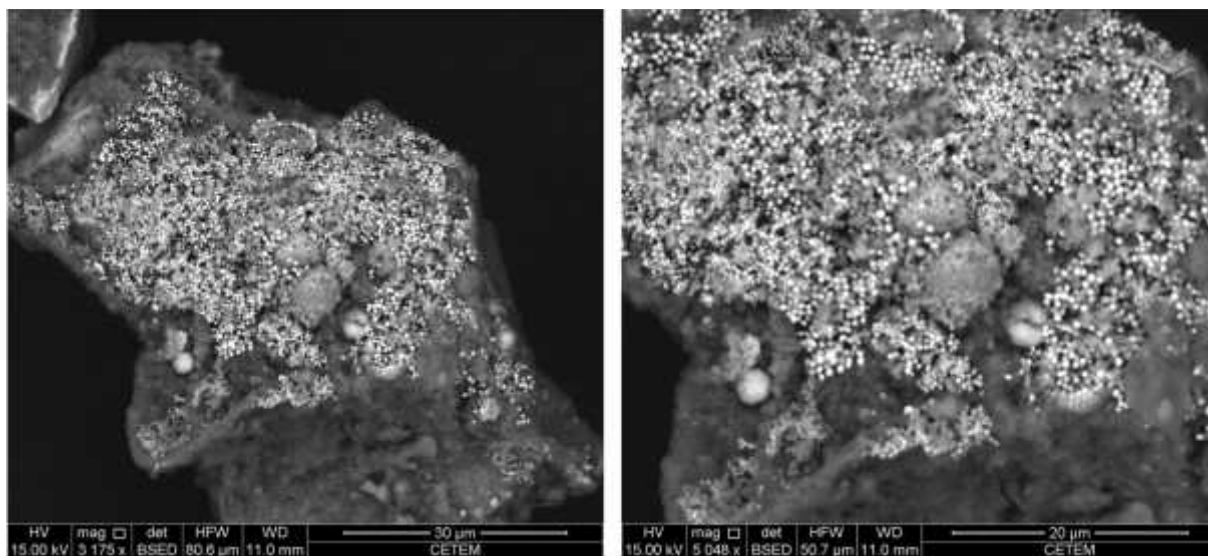
No detalhamento morfológico da pirita nos sedimentos recentes do SRCF foi observada a presença de estruturas poliframboidais, as quais foram registradas nos quatro perfis estudados (Figura 42). Os poliframbóides podem ter sido formados pela agregação, soldagem ou fusão de frambóides com tamanhos menores (SAWLOWICZ).



**Figura 42** - Exemplo de Poliframboide. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

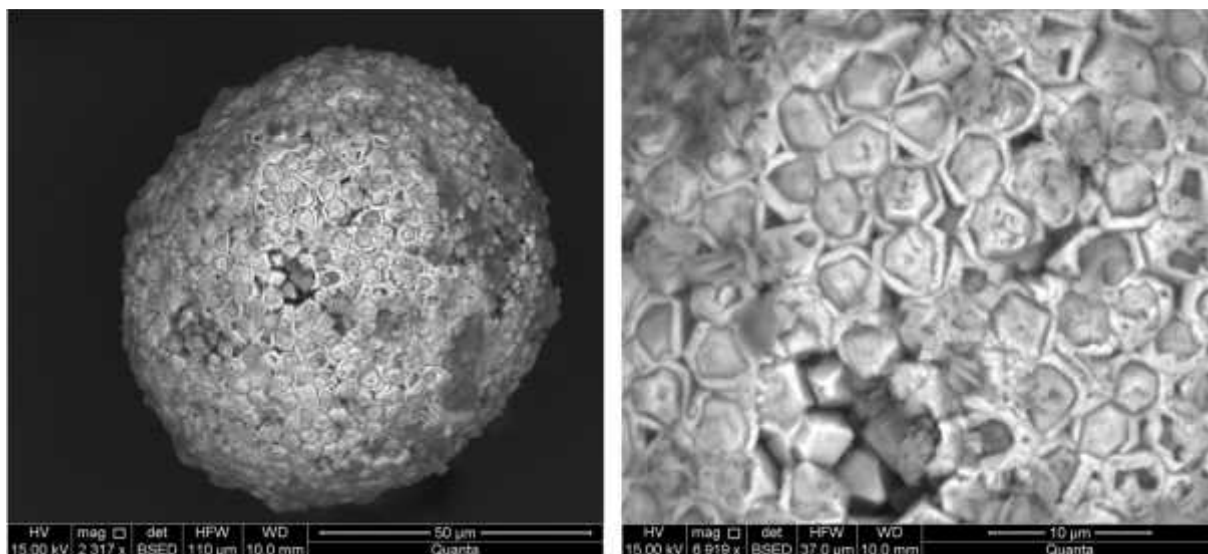
Da mesma forma, também foram observados aglomerados ou “clusters” de pirita compostos por, pelo menos, quatro gerações de cristais, com presença frequente de crescimentos secundários (Figura 43). O crescimento secundário é um caso típico de paragêneses da pirita, onde o desenvolvimento de diferentes gerações e agregação de cristais é

produzido dentro de um mesmo frambóide, o qual é utilizado como substrato de crescimento. A paragênese da pirita foi descrita por Wilkin, Barnes e Brantley (1996) e utilizada para explicar os processos de crescimentos secundários de microcristais sobre frambóides já formados, processo esse, encontrados em sedimentos submetidos à diferentes condições redox (alta dinâmica redox).



**Figura 43** - Exemplo de *clusters* de pirita com crescimento secundário. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Frambóides de pirita com superfícies de oxidação e dissolução nos cristais foi também observada em todos os perfis estudados no SRCF (Figura 44), confirmando que a diagênese nos sedimentos foi realizada sob efeito de uma coluna d'água com condições óxicas. A oxidação parcial observada nos cristais pode ter relação com o isolamento dos frambóides das condições diagenéticas externas (SAWLOWICZ, 1993). Este isolamento pode ter sido promovido pelas camadas de argilas que recobrem as superfícies dos frambóides. As características morfológicas observadas na pirita, assim como também as evidências de crescimento secundário, a formação de poliframbóides e as superfícies de oxidação nos cristais de pirita, refletem a deposição em uma coluna de água óxica, com a influência de processos de bioturbação exercida pela macrofauna bentônica observada nos sedimentos de Cabo Frio. A superfície de oxidação na pirita poderia ser usada com o intuito de determinar processos relacionados com a deposição do enxofre em sedimentos marinho.



**Figura 44** - Exemplo de superfícies de oxidação e dissolução nos frambóides de pirita. Imagem de MEV nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

## 6.2 DIAGÊNESE DO ENXOFRE DURANTE O HOLOCENO NOS SEDIMENTOS NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO.

Os valores de enxofre nos sedimentos holocênicos (testemunhos kullenberg) do SRCF variaram entre 0,10% e 0,91% (Figura 26), enquanto que as concentrações do CRS variaram entre 0,05% e 0,6% (Figura 27). No gradiente “*cross-shelf*”, o perfil da plataforma média apresentou as maiores concentrações de enxofre total (0,10% - 0,91%), seguido pelo testemunho da plataforma externa, com concentrações variando entre 0,11% e 0,44%, e por fim o perfil de plataforma interna que apresentou as menores concentrações de enxofre total (0,10% - 0,34%). No mesmo sentido, as concentrações de CRS no gradiente “*cross-shelf*” possuem a mesma tendência das concentrações de enxofre total, tendo a plataforma média com as maiores concentrações (0,24% - 0,60%), seguida pela plataforma externa (0,05% - 0,25%) e interna (0,034% - 0,16%). Na Tabela 8 podem ser observados os valores médios das concentrações de enxofre e CRS dos três perfis sedimentares.

**Tabela 9 - Valores médios das concentrações ( $\pm$  desvios padrões) de enxofre total e CRS das três estações em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio**

| Estação            | Média de ST %    | Média de CRS %   |
|--------------------|------------------|------------------|
| Plataforma Interna | 0,20 $\pm$ 0,05% | 0,10 $\pm$ 0,02% |
| Plataforma Média   | 0,59 $\pm$ 0,14% | 0,42 $\pm$ 0,09% |
| Plataforma Externa | 0,26 $\pm$ 0,08% | 0,16 $\pm$ 0,04% |



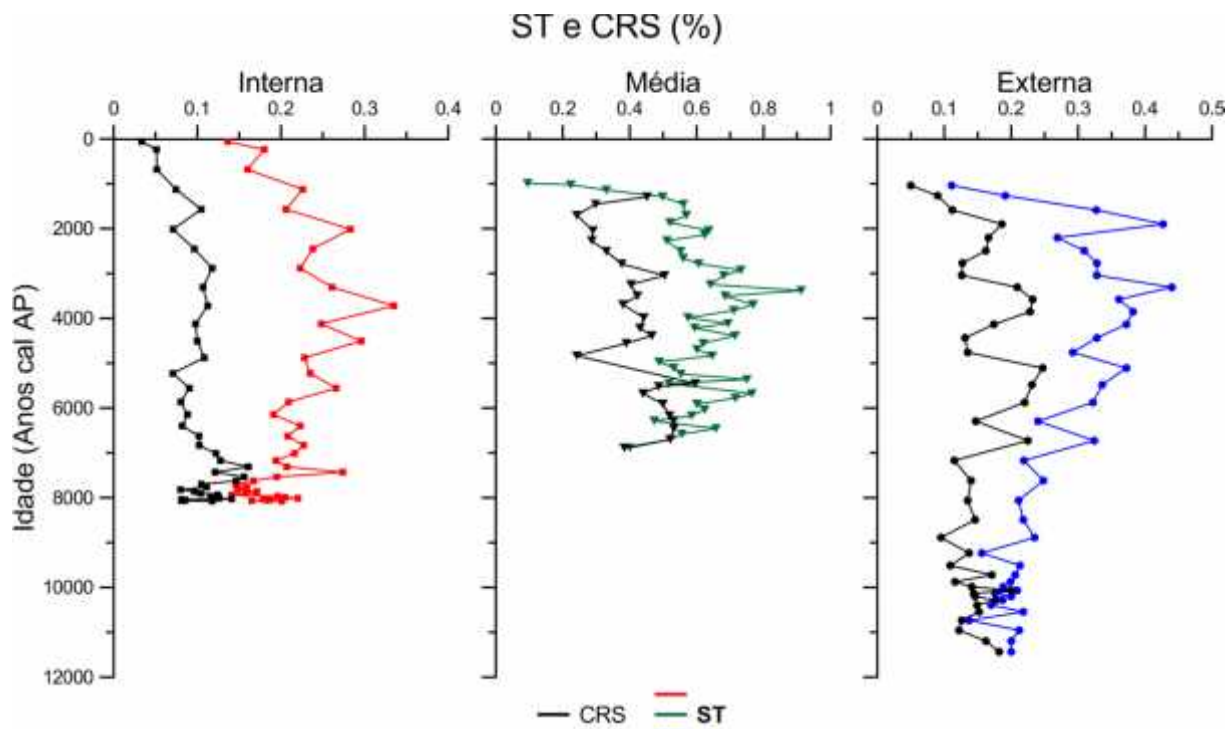
As concentrações de enxofre total e CRS observadas nos sedimentos holocênicos de Cabo Frio são maiores do que aquelas reportadas por Diaz et al. (2012) para as concentrações de enxofre total (0,06% e 0,46%) e CRS (0,006% e 0,28%) nos sedimentos recentes (*box-cores*) do SRCF. Nos perfis sedimentares curtos (*box-cores*) estudados por Diaz et al. (2012), os maiores acúmulos de enxofre total e CRS foram observados na plataforma média, semelhante ao que foi observado no presente estudo, sugerindo que os processos de diagênese que controlam o acúmulo de enxofre na plataforma durante a diagênese recente são os mesmos que controlaram ao longo do Holoceno. Nagai et al. (2009), estudando a mesma região em Cabo Frio, apresentaram valores de enxofre total maiores do que o reportado nesse estudo (0,3% – 1,8%) em testemunhos longos que cobriram todo o Holoceno. Tanto os valores do enxofre total como os valores de CRS nos sedimentos holocênicos do SRCF, são menores do que os valores registrados em sedimentos recentes para outras áreas de ressurgência do mundo (BÖNING et al., 2004; BÖNING et al., 2005; ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008; LAW et al., 2009). Na tabela 9 são apresentadas as concentrações de enxofre em sedimentos recentes de diferentes áreas de ressurgência no mundo.

**Tabela 10 - Concentrações de enxofre em sedimentos depositados em áreas de ressurgência**

| <b>Área de Ressurgência</b>        | <b>Enxofre Total (%)</b> | <b>Referencia</b>   |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| Benguela                           | Tris : 0,3 -1,46         | Emis et al, 1991    |
| Mar Árábico: Margem Oman           | 0,01 - 0,3               | Passier et al, 1997 |
| Perú                               | 0,3 - 2                  | Böning et al, 2004  |
| Chile                              | 0,05 -1,8                | Böning et al, 2005  |
| Cabo Frio                          | 0,3 - 1,8                | Nagai et al, 2009   |
| Cabo Frio (Sedimentos recentes)    | 0,06 - 0,46              | Díaz et al., 2012   |
| Cabo Frio (Sedimentos holocênicos) | 0,10 - 0,91              | Presente Estudo     |

A comparação entre as concentrações de enxofre total e CRS (pirita) nos perfis estudados no SRCF (Figura 45) mostra que as concentrações de enxofre total, geralmente, são maiores que as concentrações de CRS. Isto indica que o enxofre total não está apenas na forma de pirita, podendo estar também na forma de enxofre orgânico, uma vez que esta é a segunda forma de enxofre mais importante. Desta forma, o enxofre orgânico pode potencialmente ser representado por uma fração de até 82% do enxofre total nos sedimentos holocênicos da plataforma continental de Cabo Frio. Estes resultados sugerem que durante o processo de diagênese do enxofre no SRCF ao longo do Holoceno, o enxofre permaneceu estocado nos sedimentos na forma de pirita e também foi incorporado na matriz orgânica, caracterizando, assim, o processo de sulfurização da matéria orgânica

A proporção de enxofre que pode estar associado com a matéria orgânica nos sedimentos da plataforma continental de Cabo Frio apresenta diferenças, quando comparamos os perfis no gradiente “*cross-shelf*” (Figura 45). Nos sedimentos da plataforma interna pode ser observado que existe uma maior proporção do enxofre orgânico ao longo do perfil (11% e 75%), quando comparado com os perfis de plataforma média e externa. Na plataforma interna também foram encontrados os menores valores de enxofre total, o que indica que a sulfurização da matéria orgânica pode ser independente da concentração do enxofre, além disso esse processo pode ter relação com a reatividade da matéria orgânica.

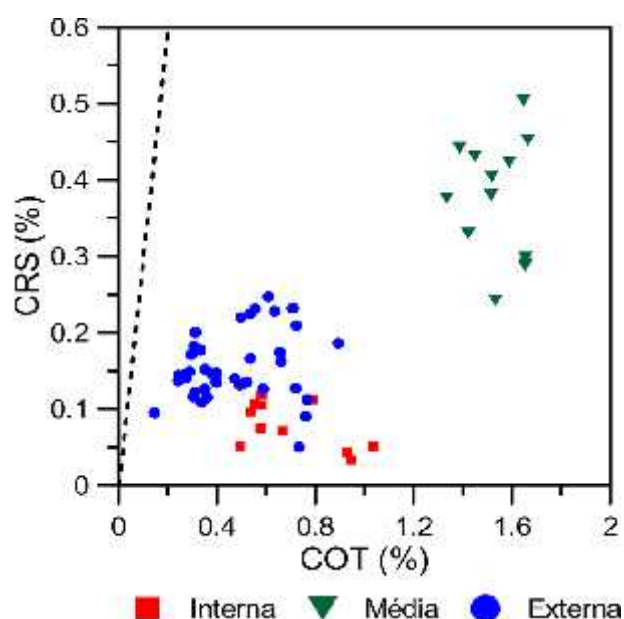


**Figura 45** - Perfis de concentrações de enxofre total e CRS nos sedimentos de Cabo Frio.

A razão entre o COT e a pirita pode refletir mudanças nas condições redox de sedimentação, uma vez que a quantidade de matéria orgânica disponível para a sulfato redução incrementa com a disponibilidade de matéria orgânica depositada na interface água-sedimento. Nesse sentido, a quantidade de enxofre associado na pirita pode ser correlacionada positivamente com a quantidade de matéria orgânica metabolizada (COT) na interface água-sedimento (BERNER; RAISWELL, 1983). A razão COT/S é uma ferramenta importante para o entendimento das formas e vias de remineralização da matéria orgânica durante a diagênese recente (BÖNING et al., 2005) e indica se a fixação do enxofre nos sedimentos é controlada pela disponibilidade de matéria orgânica metabolizável (BERNER, 1970). A Figura 46 ilustra a relação entre o conteúdo do CRS e o conteúdo de COT nos sedimentos holocênicos de SRCF, sendo possível observar baixos valores de CRS em relação aos valores de COT, de forma que todos os valores de razão COT/CRS são altos e se encontram abaixo da razão empírica de 2,8, estabelecida para sedimentos marinhos depositados sob condições óxicas, com um máximo de 5% de COT e de 1,8% de pirita (BERNER; RAISWELL, 1983).

Os conteúdos de COT e CRS não apresentaram correlação significativa entre si. Nesse contexto, os sedimentos depositados na plataforma média possuem um maior conteúdo de enxofre e de COT em comparação com sedimentos da plataforma interna e externa, os quais apresentam semelhanças entre si. A ausência de uma correlação significativa na razão

COT/CRS indica que o conteúdo de COT não é limitante a formação de pirita nos sedimentos do SRCF, podendo inferir que o conteúdo de ferro também não deve ser limitante (trabalho em andamento) na formação da pirita. Assim sendo, o conteúdo de enxofre parece ser o fator limitante a formação de pirita em Cabo Frio. Essa limitação deve estar relacionada aos baixos conteúdos de matéria orgânica metabolizável, o que limita a sulfato redução e, posteriormente, a formação de sulfeto de hidrogênio (BÖTTCHER; LEPLAND, 2000), indicando que grande parte da matéria orgânica reativa produzida na coluna d'água na plataforma continental de Cabo Frio pode ter sido metabolizada sob condições óxicas que predominam na coluna d'água e na interface água-sedimento. Além disso, as condições óxicas, anteriormente mencionadas, podem ter causado oxidação e a perda para a coluna d'água do sulfeto gerado através do processo de sulfato redução. Na limitação do enxofre para a formação da pirita também pode ser mencionado o enxofre que está sendo incorporada na matéria orgânica, já que sulfidização e a sulfurização da matéria orgânica são processos de diagênese no ciclo de enxofre que acontecem de forma simultânea.



**Figura 46** - Razão entre o carbono orgânico total e enxofre piritico (COT/CRS). A linha pontilhada indica a razão teórica COT/CRS ~ 2,8, postulada por Berner e Raiswell. (1983).

O fracionamento dos isótopos estáveis de enxofre em sedimentos é, principalmente, determinado pelo processo de sulfato redução dissimilatória (CHAMBERS; TRUDINGER, 1979), e pelas reações reoxidativas do ciclo do enxofre (CANFIELD; THAMDRUP, 1994). A sulfato redução é considerada a via dominante de oxidação da matéria orgânica em sedimentos de margens continentais (JORGENSEN, 1982), pelo qual o fracionamento isotópico das

espécies sedimentares do enxofre tem sido amplamente estudado em pesquisas com ênfase nas interações entre os ciclos sedimentares de carbono e do enxofre em escalas locais, regionais e globais (HABICHT; CANFIELD, 1997; PASSIER; LUTHER III; DE LANGE, 1997; BÖTTCHER; SMOCK; CYPIONKA, 1998).

A composição isotópica das diferentes espécies do enxofre, principalmente do sulfato da água intersticial e pirita fornecem informações importantes sobre o ciclo biogeoquímico do enxofre ao longo do tempo geológico (JØRGENSEN, 1979), uma vez que a composição isotópica de ambas as espécies refletem o balanço entre o enxofre estocado na forma de sulfetos sedimentares em relação ao sulfato marinho (BOTTRELL; NEWTON, 2006). Para o entendimento do fracionamento isotópico no ciclo do enxofre e interpretação da composição isotópica da fase sólida, o grau de fracionamento entre as espécies sólidas (pirita) e as dissolvidas (sulfato e sulfeto de hidrogênio) deve ser conhecido (BÖTTCHER; SMOCK; CYPIONKA, 1998).

A composição isotópica do sulfato da água do mar é controlada pelo fracionamento isotópico causado durante o processo de sulfato redução, pelo qual o fracionamento isotópico do sulfato dissolvido na água do mar é um indicador importante dos processos de sulfato redução nos sedimentos marinhos (JØRGENSEN, 1979; BÖTTCHER et al., 2000; JØRGENSEN et al., 2004), como também é um parâmetro importante no estudo da biogeoquímica da coluna d'água (BÖTTCHER et al., 1998) e das reações diagenéticas do ciclo do enxofre nos sedimentos marinhos recentes (JØRGENSEN et al., 2004).

A composição isotópica do sulfato da água intersticial nos sedimentos do SRCF apresenta uma média de  $+23,2 \pm 1,2\text{‰}$ , mostrando não haver enriquecimento aparente do  $^{34}\text{S}$  com a profundidade (Figura 28). Além disso, o  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  dos testemunhos de Cabo Frio tem valores bastante próximos aqueles descritos para sulfato dissolvido nos oceanos do mundo, que é de aproximadamente  $+21\text{‰}$  (BÖTTCHER; BRUMSACK; DÜRSELEN, 2007). Assim, confrontado o  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  da água do mar ( $\sim 21\text{‰}$ ) e da água intersticial no SRCF ( $\sim 23,2\text{‰}$ ) não foi observado um alto grau de fracionamento isotópico entre estas fases, o que seria indicativo de baixas taxas de sulfato redução, como também de processos de fracionamento isotópico em um sistema de diagênese aberto em relação ao sulfato, possivelmente com altos fluxos de sulfato e rápidas taxas de troca e difusão entre a água intersticial e a água do mar (JØRGENSEN, 1979). Também, deve ser considerado que a provável presença dos processos de oxidação do sulfeto de hidrogênio e de transporte vertical (bioturbação) nos sedimentos do SRCF podem ter minimizado a influência da sulfato redução (diminuindo a concentração

sulfeto de hidrogênio), tendo como consequência o baixo fracionamento isotópico observado (JØRGENSEN; WEBER; ZOPFI, 2001).

A quantidade de espécies de enxofre inorgânicas estocadas em ambientes sedimentares marinhos e a composição isotópica das diferentes espécies, depende principalmente do tipo de diagênese do sistema de sedimentação, seja em um sistema de diagênese aberto ou fechado (JØRGENSEN, 1979). Com o intuito de entender o significado de um sistema de diagênese aberto ou fechado para as espécies inorgânicas de enxofre, o comportamento do sulfato e do sulfeto de hidrogênio na água intersticial deve ser compreendido. Um alto fluxo de sulfato entre a água do mar e a água intersticial pode ser considerado indicativo de diagênese aberta em relação ao sulfato, o qual não implica um sistema de diagênese aberto em relação ao sulfeto. Em um sistema onde todo o sulfeto, produto do processo de sulfato redução, é armazenado na forma de pirita representa um sistema totalmente fechado com respeito ao sulfeto. De forma contrária, se o sulfeto é difundido até a superfície ou é reoxidado à sulfato, o sistema pode ser considerado aberto com respeito ao sulfeto (JØRGENSEN, 1979).

Em um sistema de diagênese aberto em relação ao sulfato, os processos de transporte e difusão de sulfato podem ser maiores do que a taxa de sulfato redução microbiana (JØRGENSEN, 1979). Como resultado disto, se observa a constância na concentração do sulfato entre a água do mar e a água intersticial, assim como a constância da composição isotópica com a sulfato redução (WIJSMAN et al., 2001). No entanto, os resultados obtidos no SRCF evidenciam que a taxa de sulfato redução não excede o aporte de sulfato, e como consequência o  $^{32}\text{S}$  não é totalmente consumido pelas bactérias, promovendo um fracionamento isotópico baixo e um sinal  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  empobrecido em  $^{34}\text{S}$ .

A pirita formada nos sedimentos do SRCF apresenta um sinal  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  que variou entre -45 e -35‰ (Figura 30). Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios do  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$  para os perfis estudados, os quais apresentaram o maior fracionamento isotópico no perfil da plataforma externa (-45‰ até -40,3‰), seguido pela plataforma média (entre -43,7‰ e -40,7‰) e, por fim, a plataforma interna (-42,8‰ e -37,1‰). O fracionamento isotópico observado entre o sulfato da água intersticial (+23‰) e o CRS no gradiente “*cross-shelf*” variou entre 58% e 68‰. Este fracionamento isotópico entre as espécies inorgânicas do enxofre foi maior do que o observado por Díaz et al. (2012) (45‰ - 61‰) nos sedimentos recentes de Cabo Frio.

**Tabela 11 - Valor médio da composição isotópica ( $\pm$  desvios padrões) (  $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) para os três perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio**

| Estação            | $^{34}\text{S}_{\text{CRS}} \text{‰}$ |
|--------------------|---------------------------------------|
| Plataforma Interna | $-40,6 \pm 1,21 \text{‰}$             |
| -Plataforma Média  | $-42,6 \pm 0,76 \text{‰}$             |
| Plataforma Externa | $-43,2 \pm 1,04 \text{‰}$             |

Experimentos com culturas de bactérias sulfato-redutoras mostraram que o fracionamento isotópico máximo registrado entre as espécies reduzidas de enxofre e o sulfato da água do mar varia entre 4‰ e 46‰ (KAPLAN; RITTENBERG, 1964; CHAMBERS; TRUDINGER, 1979). Assim sendo, o fracionamento observado na formação de pirita nos sedimentos holocênicos do SRCF é notável ( $> 58 \text{‰}$ ) e não pode ser explicado apenas por um fracionamento isotópico produto da sulfato redução, sendo corroborado com os dados de  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  que claramente demonstram a baixa taxa de sulfato redução (  $^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} \sim 23,2 \text{‰}$ ).

As reações no ciclo reoxidativo do enxofre tem sido aplicadas para explicar fracionamentos isotópicos maiores de 46‰ (CANFIELD; THAMDRUP, 1994). A oxidação do sulfeto de hidrogênio causa a formação de espécies intermediárias de enxofre (enxofre elementar, tiosulfato e sulfito) as quais sofrem o processo de desproporcionamento por ação bacteriana, formando um estoque de sulfeto de hidrogênio (fonte de enxofre para a formação da pirita) cada vez mais empobrecido em  $^{34}\text{S}$  (CANFIELD; THAMDRUP, 1994; PASSIER; BÖTTCHER; LANGE, 1999; BÖTTCHER; THAMDRUP; VENNEMANN, 2001).

Estudos realizados por SIM; BOSAK; ONO (2011) em culturas de bactérias sulfato redutoras marinhas demonstraram que um enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  maior que 66‰ apenas pode ser alcançado durante o processo de sulfato redução na ausência de processos associados ao ciclo re-oxidativo do enxofre. Esses autores concluíram que um alto fracionamento isotópico ( $> 46 \text{‰}$ ) deve ser associado ao processo de desproporcionamento bacteriano em áreas com um intenso ciclo re-oxidativo do enxofre. Além disso, esses autores apontaram que as condições de crescimento de bactérias sulfato redutoras (substrato que recebe o processo de sulfato redução) necessárias para explicar os altos fracionamentos isotópicos merecem, ainda, mais atenção.

Os resultados obtidos nos sedimentos holocênicos do SRCF apontam para a presença do processo de re-oxidação com repetitivos ciclos de sulfato redução, oxidação e desproporcionamento. O ciclo reoxidativo do enxofre nos SRCF indica que os sedimentos podem ter sido depositados sob uma coluna d'água óxica ou tendo uma permanente condição de diagênese aberta ao contato e ao aporte de agentes oxidantes. Nos sedimentos recentes depositados do SRCF sob condições óxicas, a bioturbação na interface água-sedimento teve

uma influência na difusão das espécies do enxofre reduzidas no sedimento para a coluna d'água oxíca, favorecendo o aporte de agentes oxidantes para o sedimento e permitindo a constante re-oxidação das espécies intermediárias do enxofre, o que explicou o alto fracionamento encontrado no SRCF (DÍAZ et al., 2012).

Em condições de intensa bioturbação, a mineralização aeróbica da matéria orgânica nos sedimentos do SRCF promoveria um fracionamento isotópico similar ao observado em outras regiões de ressurgência do mundo, com altas taxas de sulfato redução (ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008), como também em sedimentos depositados em ambiente com uma coluna de água com condições euxínicas (FRY et al., 1991; PASSIER et al., 1999; WIJSMAN et al., 2001).

A composição isotópica do enxofre foi determinada em três frações orgânicas encontradas nos sedimentos depositados ao longo do Holoceno no SRCF, a seguir: os ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e resíduo orgânico. O  $^{34}\text{S}$  dos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{HA}}$ ) variou entre -26‰ e 4,2‰ (Figura 31), o  $^{34}\text{S}$  dos ácidos fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{FA}}$ ) apresentou variações entre -40,1‰ e -13,6‰ (Figura 32), e por último o  $^{34}\text{S}$  da fração do resíduo orgânico variou entre ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) -23‰ e -6,7‰ (Figura 33). Na Tabela 11 estão apresentados os fracionamentos médios para cada fração orgânica

**Tabela 12 - Valor médio da composição isotópica ( $\pm$  desvios padrões) dos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ), dos ácidos fúlvicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ) e do resíduo orgânico ( $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) para os quatro perfis em estudo no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio**

| Estação                   | $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ‰ | $^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ‰ | $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ‰ |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| <b>Plataforma Interna</b> | -12,9 $\pm$ 5,50‰             | - 30,7 $\pm$ 4,05‰            | -17,6 $\pm$ 3,08‰             |
| <b>Plataforma Média</b>   | -17,8 $\pm$ 5,83‰             | -34,07 $\pm$ 3,64‰            | -18,7 $\pm$ 3,17‰             |
| <b>Plataforma Externa</b> | -16,3 $\pm$ 5,7‰              | -37,7 $\pm$ 2,24‰             | -16,4 $\pm$ 3,72‰             |

A comparação dos valores no gradiente “*cross-shelf*” demonstra que o fracionamento isotópico nos ácidos húmicos ( $^{34}\text{S}_{\text{AH}}$ ) é semelhante nos três perfis estudados, apesar de que o valor médio do perfil da plataforma média apresenta o sinal isotópico mais empobrecido em  $^{34}\text{S}$  (Tabela 11), seguido pelos sinais isotópicos da plataforma externa e por último da plataforma interna.

O fracionamento isotópico dos ácidos fúlvicos apresentou diferenças nos sinais isotópicos ao longo do gradiente “*cross-shelf*”. Nesse sentido, na plataforma externa apresentou os maiores fracionamentos isotópicos, variando entre -40,1‰ e -28,9‰ com uma



média de  $-37,7 \pm 2,24\%$  (Tabela 11), seguido pela plataforma média ( $-37,9\%$  até  $-17,2\%$ ), e por fim plataforma interna ( $-31,8\%$  e  $13,6\%$ ).

No tocante aos resíduos orgânicos, o fracionamento isotópico do enxofre ao longo do gradiente “*cross-shelf*” foi pouco variável, como pode ser observado na Tabela 10 nos valores médios do  $^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ .

De forma geral, as três frações possuem um fracionamento isotópico empobrecido no isótopo pesado ( $^{34}\text{S}$ ) quando comparado com o sulfato da água do mar ( $+21\%$ ) e o sulfato a água intersticial nos sedimentos holocênicos do SRCF ( $\sim +23\%$ ; Figura 28), e enriquecido com respeito a pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ :  $-45\%$  até  $-35\%$ ; Figura 30). O  $^{34}\text{S}$  das três frações apresentou uma tendência geral ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  com o avanço da profundidade, assim como também foi observado na composição isotópica do enxofre nos ácidos húmicos durante a diagênese recente (Figura 20). O aumento do empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  em frações orgânicas, é atribuído a incorporação de espécies reduzidas de enxofre dentro da matéria orgânica (Brüchert and Pratt, 1996; Passier et al., 1999), pelo qual os resultados obtidos corroboram o processo de sulfurização da matéria orgânica nos sedimentos holocênicos do SRCF.

Geralmente, o enxofre orgânico é enriquecido em  $^{34}\text{S}$  em até  $30\%$  relativamente em comparação com a pirita coexistente (RAISWELL et al., 1993; ANDERSON; PRATT, 1995). O enriquecimento em  $^{34}\text{S}$  nos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e resíduo orgânico com respeito a coexistente pirita foi também observado nos sedimentos holocênicos SRCF, pelo qual pode ser inferida uma mistura de fontes de enxofre reduzido com diferentes composições isotópicas. Uma fonte diagenética enriquecida em  $^{34}\text{S}$  pelos processo de re-oxidação de espécies intermediárias de enxofre e uma fonte isotopicamente pesada (provavelmente enxofre biogênico) (BRÜCHERT; PRATT, 1996).

As condições de diagênese durante a deposição dos sedimentos podem influenciar a acumulação do enxofre orgânico (SUITS; ARTHUR, 2000). Assim sendo, os sedimentos holocênicos do SRCF, como foi inferido a partir do fracionamento isotópico entre o sulfato da água intersticial e a pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ), devem ter sido depositados sob condições favoráveis para o estabelecimento do ciclo oxidativo e redutivo do enxofre, causando a geração de espécies de enxofre reduzidas para a incorporação na matéria orgânica.

A contribuição da fonte biogênica e diagenética nas frações orgânicas anteriormente mencionadas foi calculada aplicando o balanço de massa isotópico da (Equação 2). Nos ácidos húmicos, o enxofre biossintético representa entre  $28\%$  e  $69\%$  (Figura 47). Os perfis sedimentares da plataforma média e externa apresentam as maiores porcentagens de enxofre biossintético e uma tendência de diminuição com a profundidade (incremento do enxofre

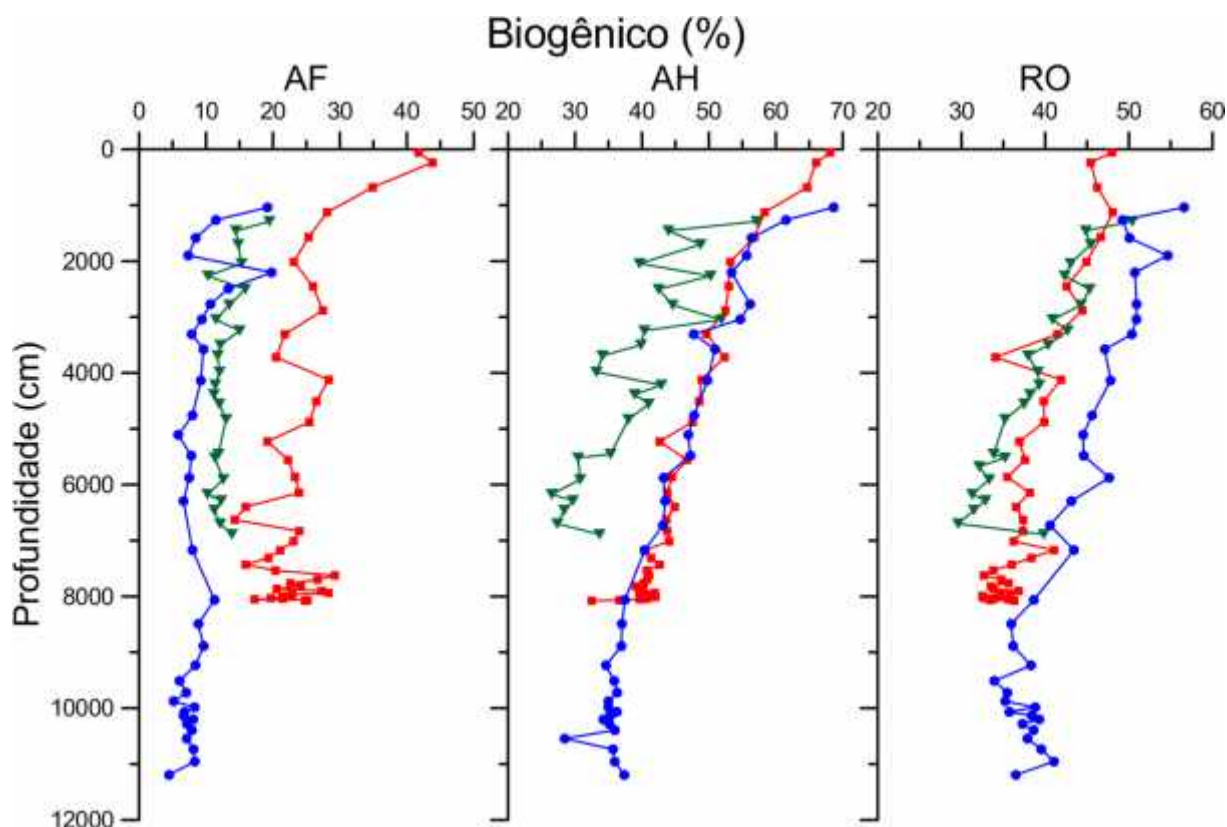
diagenético). Os sedimentos da plataforma interna apresentam a menor proporção de enxofre biossintético, com uma tendência geral de diminuição para a base do perfil.

A Figura 47 apresenta a porcentagem de enxofre biossintético dos ácidos fúlvicos. A porcentagem do enxofre biossintético variou entre 4% e 44%, aonde as maiores porcentagens de enxofre biossintético foram observadas no perfil da plataforma interna (4% - 44%), o qual possui uma tendência de diminuição ao longo do perfil. As porcentagens de enxofre biossintético nos perfis da plataforma média (10,2% e 20,5%) e externa (4,5% e 19,8) são semelhantes entre si e pouco variáveis ao longo do perfil.

As porcentagens de enxofre biossintético no resíduo orgânico pode ser observado na Figura 47. O perfil da plataforma externa possui a maior proporção de enxofre biossintético (34% e 56,6%), quando comparado com os perfis da plataforma interna (32,4% e 48%) e média (29,6% e 50,4%). Todos os perfis apresentam uma tendência de diminuição da proporção de enxofre biossintético (aumento de enxofre diagenético).

Comparando a proporção de enxofre biossintético entre as tres frações, pode ser observado que a fração dos ácidos fúlvicos possui a menor porcentagem, o que significa que nos ácidos fúlvicos a fonte de enxofre diagenético é maior que na fração dos ácidos húmicos e no resíduo orgânico, ou ainda que os ácidos fúlvicos podem ter sofrido uma perda de enxofre biossintético com o avanço da profundidade.

Estudos realizados por Brüchert e Pratt. (1996) na Baía de St. Andrew, demostraram que os ácidos húmicos possuem, geralmente, um maior aporte de enxofre biossintético. Resultados semelhantes foram encontrados por Zhu et al. (2013) e Zhu et al. (2014). Os ácidos fúlvicos apresentam, geralmente, uma predominância de fonte diagenética de enxofre, devido as diferenças estruturais de cada fração. Neste sentido, os ácidos fúlvicos permitem uma maior incorporação diagenética de enxofre, comparados com os ácidos húmicos que possuem uma estrutura condensada com sítios reativos limitados para a incorporação do enxofre (BRÜCHERT; PRATT, 1996; ZHU et al., 2013).



**Figura 47** - Percentagem de enxofre Biossintético dos ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e resíduo orgânico nos sedimentos holocênicos no gradiente “*cross-shelf*” do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Segundo Ferdelman et al. (1997), o resíduo orgânico corresponde a fração de enxofre orgânico refratário (perda dos compostos lábeis durante o processo de destilação), pelo qual a estrutura molecular desta fração deve ser complexa com sítios reativos limitados para a incorporação das espécies reduzidas de enxofre, resultando em menores proporções de enxofre diagenético, quando comparado com os ácidos fúlvicos.

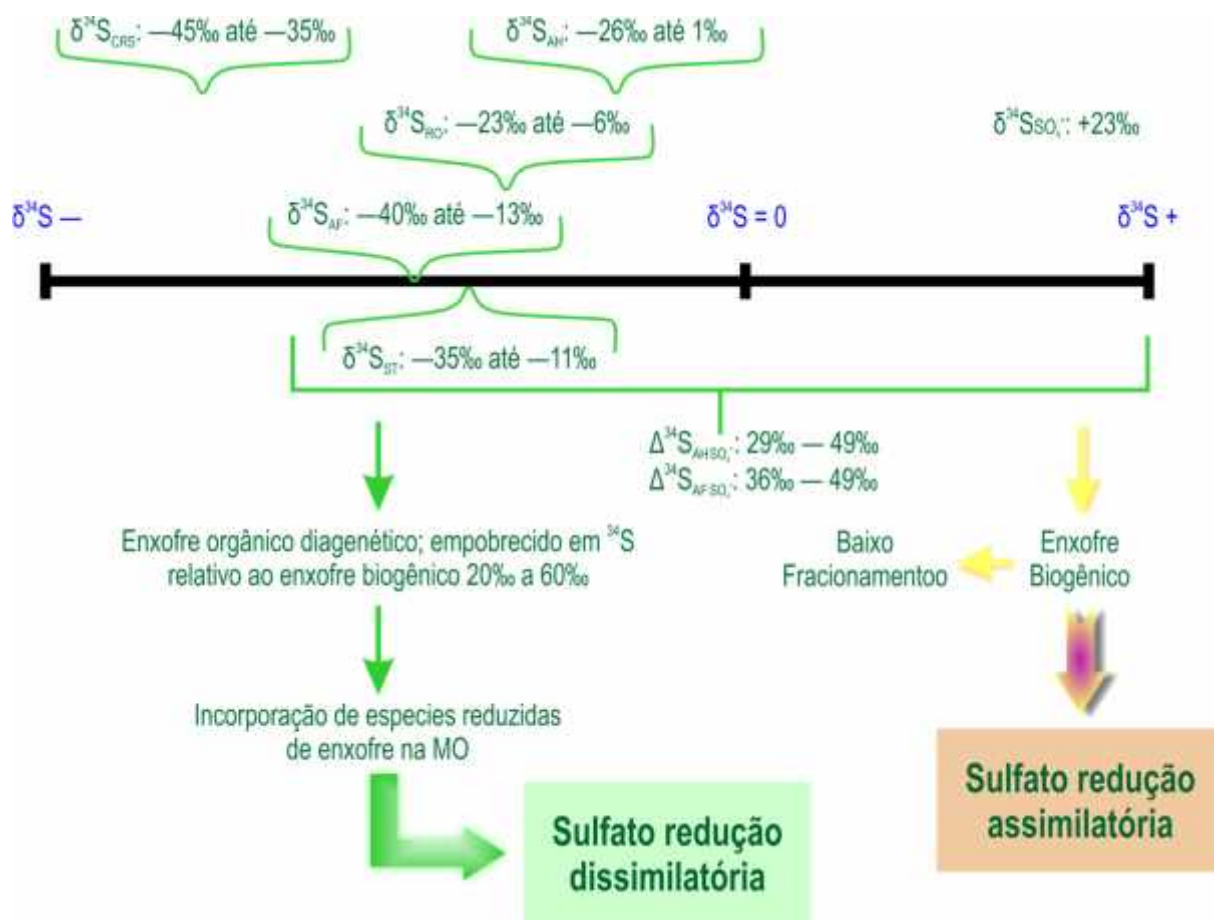
Um padrão de distribuição do enxofre biogênio nas diferentes frações foi observado ao longo do gradiente “*cross-shelf*”. Na plataforma interna, os sedimentos possuem a maior percentagem de enxofre biogênico na fração dos ácidos húmicos e fulvicos. Na plataforma média, as três frações orgânicas possuem a menor percentagem de enxofre biossintético. Por fim, na plataforma externa a maior porcentagem de enxofre biossintético foi observada nos ácidos húmicos e no resíduo orgânico. Baseado nesta distribuição foi possível inferir que os sedimentos depositados na plataforma média possuem uma maior proporção de matéria orgânica reativa, permitindo a maior incorporação de enxofre de origem diagenética nas três frações orgânicas. Da mesma forma, o menor conteúdo de enxofre biossintético nos ácidos fúlvicos observado na plataforma interna indica que o enxofre diagenético foi incorporado preferencialmente nesta fração comparada com os ácidos húmicos e o resíduo orgânica, devido

a reatividade dos ácidos fúlvicos, como foi descrito anteriormente. No mesmo sentido, os sedimentos da plataforma interna indicaram que a incorporação diagénética foi maior nas frações mais reativas (ácidos fúlvicos, seguido pelos húmicos).

De forma geral, a maior parte dos sedimentos marinho apresenta o seguinte padrão na composição isotópica do enxofre: pirita é a fração com a composição isotópica mais leve (empobrecida em  $^{34}\text{S}$ ) comparada com as outras espécies, seguida pela composição isotópica da matéria orgânica (enriquecida em  $^{34}\text{S}$  com respeito a pirita e empobrecida em  $^{34}\text{S}$  com respeito ao sulfato) e por último a composição isotópica do sulfato, que é a mais pesada de todas as frações de enxofre.

Na Figura 48 foram representadas as variações das composições isotópicas das frações de enxofre estudadas nos sedimentos holocénicos do SRCF. É possível observar uma tendência geral conforme o padrão descrito no parágrafo anterior. A composição isotópica da pirita apresenta os sinais isotópicos mais empobrecidos  $^{34}\text{S}$ , seguidos pelas frações orgânicas (ácidos fúlvicos, húmicos e resíduo orgânico), que apresentam valores mais enriquecidos em  $^{34}\text{S}$  com respeito a pirita, e empobrecidos com respeito ao sulfato da água intersticial.

Entre as frações orgânicas, os ácidos fúlvicos possuem a composição isotópica mais enriquecida em  $^{34}\text{S}$ , quando comparados com os ácidos húmicos e o resíduo orgânico. Esta diferença é determinada pelas características estruturais, a nível molecular de cada fração. Os ácidos fúlvicos correspondem a uma fração mais reativa, na qual permite uma maior incorporação de enxofre em sua estrutura. O fracionamento isotópico na fração do enxofre total, apresenta uma variação média entre a composição isotópica da pirita e das frações orgânicas, o que implica e reafirma que o enxofre estocado nos sedimentos estudados é formado pela pirita e pelo enxofre associado na matéria orgânica. Assim, essa fração possui uma composição isotópica que reflete a misturas da fração inorgânica e orgânica. Por último é observada a composição isotópica do sulfato, apresentando os sinais mais empobrecidos em  $^{34}\text{S}$ .



**Figura 48** - Composições isotópicas das frações estudadas nos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Na Figura 48 pode ser observado que o fracionamento isotópico líquido entre o CRS e os ácidos fúlvicos e húmicos variou entre  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS-AF}}$ : 3‰ - 25‰ e  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS-AH}}$ : 16‰ - 40‰, respectivamente. O baixo fracionamento isotópico líquido entre o CRS e os ácidos fúlvicos indica uma alta incorporação do enxofre de origem diagenética na estrutura dos ácidos fúlvicos, sendo que ambas frações (inorgânica e orgânica) possuem a mesma fonte de enxofre reduzido.

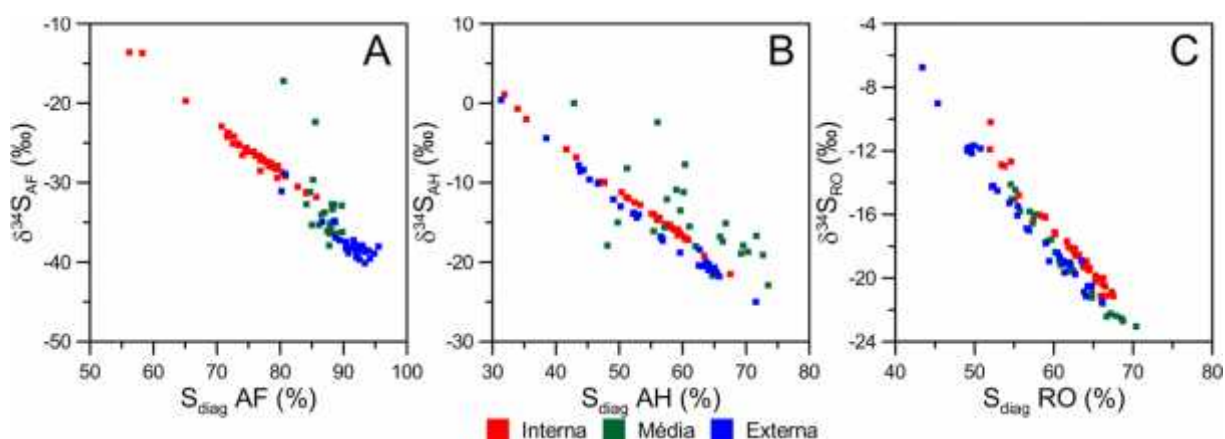
Já o fracionamento isotópico líquido entre os ácidos fulvicos e húmicos com respeito ao sulfato da água intersticial nos sedimentos do SRCF variou entre  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AF-SO}_4^{2-}}$ : 36‰ - 63‰ e  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AH-SO}_4^{2-}}$ : 25‰ - 49‰, respectivamente (Figura 43). Estes altos valores de fracionamento com respeito a água do mar, também indicam a incorporação de enxofre de origem diagenético em ambas frações.

Por fim, os altos fracionamentos líquidos registrados entre as frações orgânicas e as espécies inorgânicas do enxofre indicam a incorporação de enxofre de origem diagenética, o qual é produto da sulfato redução dissimilatória na matéria orgânica (Figura 48), com uma

menor proporção de enxofre de biossintético, uma vez que este enxofre possui um  $\delta^{34}\text{S}$  de  $\sim 19\text{‰}$  (produto da sulfato redução assimilatória).

Com o intuito de entender o processo de sulfurização da matéria orgânica nos sedimentos holocênicos do sistema de ressurgência de Cabo Frio, foi realizada a correlação entre a porcentagem de enxofre diagenético e a composição isotópica do enxofre para as três frações orgânicas estudadas (Figura 49). Como descrito anteriormente, o enxofre biossintético para cada fração foi obtido pelo balanço isotópico realizado através da equação 2. Considerando que as fontes de enxofre orgânico para a incorporação na matéria orgânica são o enxofre biossintético e o diagenético, a proporção de enxofre diagenético para cada fração foi calculado pela diferença do enxofre biossintético.

A fração do enxofre diagenético aumenta com a profundidade em todas as frações (comportamento contrário ao enxofre biossintético; Figura 47). Uma clara correlação inversa foi observada em todos os perfis estudado (Figura 49), sendo que as maiores porcentagens de enxofre diagenético estão relacionadas com os sinais isotópicos mais empobrecidos em  $^{34}\text{S}$  de cada fração orgânica. Esta correlação inversa sugere que o empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  nos ácidos húmicos, fúlvicos e resíduo orgânico é devido ao incremento da fonte diagenética do enxofre com a profundidade. A fonte diagenética do enxofre é representada pelas espécies reduzidas de enxofre, as quais depois de cada ciclo de re-oxidação e um ciclo oxidativo do enxofre ficam mais empobrecidas em  $^{34}\text{S}$ . Por fim, quando são incorporadas pela matéria orgânica causam um empobrecimento no sinal isotópico das diferentes frações orgânicas, sendo esta incorporação controlada pela reatividade da fração orgânica a ser sulfurizada.



**Figura 49** - (A) Relação do  $^{34}\text{S}$ -AF versus a porcentagem de enxofre diagenético. (B) Relação do  $^{34}\text{S}$ -AH versus a porcentagem de enxofre diagenético. (C) Relação do  $^{34}\text{S}$ -RO versus a porcentagem de enxofre diagenético.

Com o objetivo de fazer uma discussão dos processos de diagênese do enxofre ao longo do Holoceno, as Figuras 50, 51 e 52 ilustram os perfis sedimentares das concentrações de

carbono orgânico total, do enxofre total e do CRS, assim como também a composição isotópica das espécies de enxofre estudadas.

Na Figura 50 são observados todos os parâmetros estudados nos sedimentos da plataforma interna. Os resultados obtidos para esse perfil possibilitaram o estabelecimento de três fases, nas quais os processos diagenéticos diferiram. A fase I, compreendida entre o topo do perfil (idade atual) e cerca de 2.010 anos cal AP, enquanto que a fase II foi compreendida entre 2.2010 anos cal AP até cerca de 5.560 anos cal AP, por último a fase III predominou entre aproximadamente 5.560 anos e a base do perfil, em torno de 8.080 anos cal AP.

Na fase I (atual – 2.010 anos cal AP): foi observada uma diminuição das concentrações de carbono orgânico total e um leve incremento nas concentrações enxofre total e de CRS. Assim como também foi observado um intenso incremento no fracionamento isotópico das frações inorgânica (CRS e ST) e orgânicas do enxofre (AH, AF e RO).

Na fase II (2.210 – 5.560 anos cal AP): as concentrações de carbono foram mantidas relativamente constantes, após a diminuição registrada na fase I. A fase II é marcada por concentrações de enxofre que apresentaram uma tendência de diminuição. As composições isotópicas das espécies inorgânicas apresentaram uma leve tendência ao enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , o fracionamento isotópico nos ácidos fúlvicos é variável, além do fracionamento isotópico dos ácidos húmicos e do resíduo orgânico que continua levemente aumentando em direção a base do perfil.

Já a fase III (5.560 – 8.080 anos cal AP): as concentrações de enxofre e de carbono orgânico diminuíram até a base do perfil, enquanto que a concentração de CRS aumentou. As composições isotópicas das espécies inorgânicas apresentaram pouca variação e o fracionamento isotópico nas frações orgânicas continuou levemente aumentando até a base do perfil.

As três fases, que caracterizaram os processos dominantes na plataforma interna, podem estar associadas à diferenças na intensidade dos processos de diagenênese no tempo registrado. Nesse sentido, durante a fase I ocorre um ciclo de enxofre mais ativo com maiores acumulações de enxofre e maiores fracionamentos isotópicos, enquanto que na fase II o fracionamento isotópico das frações orgânicas continua aumentando, as frações inorgânicas apresentaram um leve enriquecimento. Por último na fase 2 ocorre uma estabilização no processo de diagênese do enxofre, com a diminuição das concentrações e com pouca variação nos sinais isotópicos.

Os parâmetros estudados nos sedimentos da plataforma média podem ser observados na Figura 51. Foram reconhecidas três fases de processos diagenéticos distintos. A fase I, compreendida entre cerca de 1.000 anos cal AP (topo do perfil) e 3.050 anos cal AP; fase II

compreendida entre 3.050 e 4.835 anos cal AP e, finalmente a fase III que predomina a partir de 4.835 até a base no perfil, em cerca de 6.890 anos cal AP.

A fase I (ca. 1.000 – 3.050 anos cal AP) foi caracterizada por um aumento nas concentrações de enxofre total e CRS, assim como também um aumento no fracionamento isotópico (empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ ) em todas as frações.

A fase II (3.050 – 4.835 anos cal AP) foi marcada por uma leve tendência de diminuição da concentração do enxofre total e o aumento das concentrações de CRS. A composição isotópica da fração do enxofre total e dos ácidos fúlvicos foi pouco variável, de forma diferente as composições isotópicas dos ácidos húmicos e do resíduo orgânico continuam com o empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ . O fracionamento isotópico na pirita, diferente das outras frações estudadas, apresentou uma tendência ao enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ .

Já a fase II (4.835 – 6.890 anos cal AP) foi marcada por concentrações de enxofre total e de CRS com poucas variações, mas diminuindo até a base do perfil. A composição isotópica do CRS apresentou uma leve tendência ao enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , comparado com a composição isotópica na fase II. As composições isotópicas do enxofre total e das frações orgânica apresentaram pouca variação.

A acumulação do enxofre associado a pirita (CRS) parece estar ativa ao longo de todo perfil. No entanto, as composições isotópicas de todas as frações demonstram uma diagênese do enxofre ativa na fase I, o que pode ser corroborado por uma tendência de enriquecimento abrupto em  $^{34}\text{S}$ . Finalmente, a fase III representa uma fase de estabilização nos processos de diagênese do enxofre com o avanço da profundidade.

Na Figura 56 é possível observar as variações nas concentrações e composições isotópicas dos parâmetros estudados nos sedimentos de plataforma externa, as quais permitiram a identificação dos processos de diagênese de enxofre em três fases.

A fase I (ca. 1.040 – 1.900 anos cal AP) foi representada pelas maiores concentrações de enxofre total e carbono orgânico total, e um aumento das concentrações do CRS com a profundidade. As composições isotópicas das frações estudadas apresentam uma clara tendência ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ .

Na fase II (1.900-6.730 anos cal AP) foi observada uma diminuição nas concentrações de carbono orgânico total, enxofre total e apresenta as maiores concentrações de CRS. As composições isotópicas das diferentes frações de enxofre apresentam uma leve tendência de enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ .

A fase III (6.730 – 11.435 anos cal AP – base do perfil) registra a continuidade da tendência de diminuição do carbono orgânico total e do enxofre total, apresentando as menores



concentrações de CRS. A composição isotópica do CRS apresenta um enriquecimento em  $^{34}\text{S}$ , comparado com a fase II. O fracionamento isotópico nas frações do enxofre total e dos ácidos fúlvicos foi pouco variável. Os ácidos húmicos e o resíduo orgânico apresentam uma tendência ao empobrecimento em  $^{34}\text{S}$ .

O processo de diagênese do enxofre na plataforma externa foi ativo durante os primeiros 1.900 anos cal AP de deposição. A partir daí um comportamento mais estável marcou o avanço da diagênese.

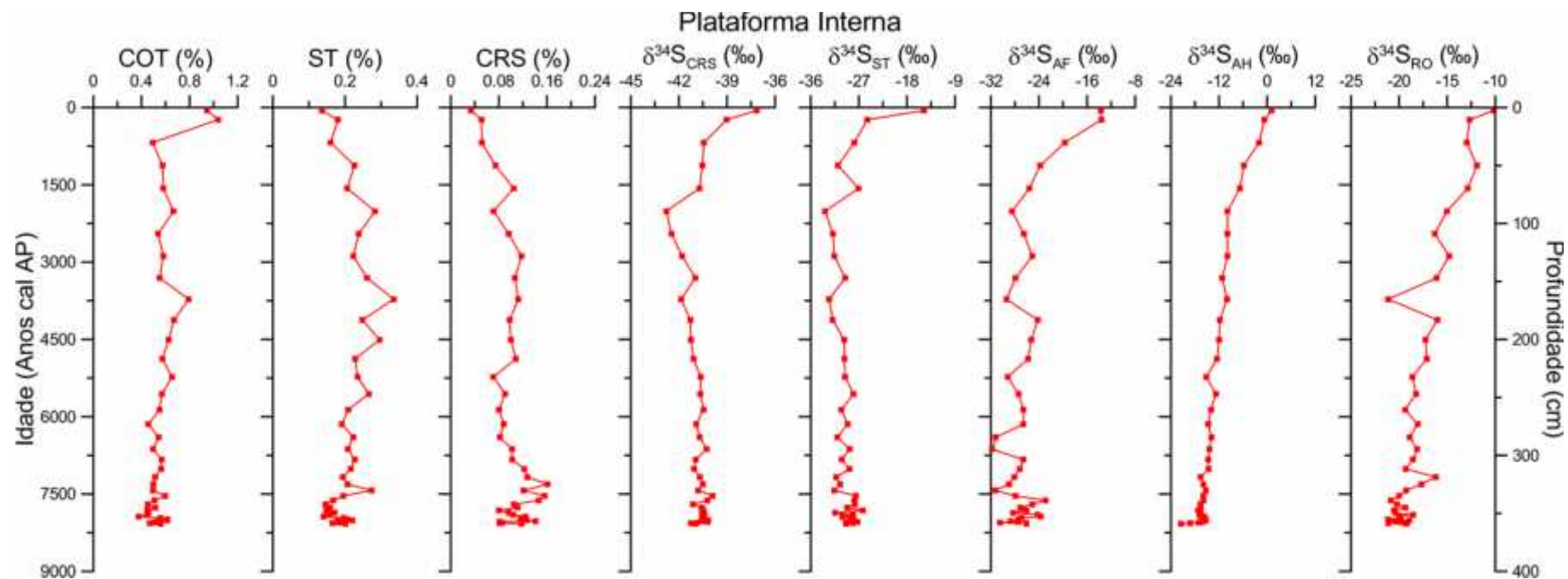
Uma vez identificadas as diferentes fases relativas aos processos geoquímicos do ciclo do enxofre nos perfis estudados, buscou-se associar esses processos à dinâmica oceanográfica durante o Holoceno.

Na plataforma continental brasileira, três fases de aumento do nível do mar foram registradas ao longo do Holoceno (11.000, 9.000 e 8.000 anos AP) (KOWSMANN; COSTA, 1979; SAWAKUCHI et al., 2009). Segundo Albuquerque et al. (2016), as variações do nível do mar durante o Holoceno produziram alterações no aporte sedimentar para a região de Cabo Frio, especialmente no tocante a sua composição mineral e elementar. Nesse contexto, o estudo de um testemunho marinho obtido na porção média da plataforma continental reportou três diferentes unidades litológicas, as quais representaram mudanças nos processos de sedimentação na plataforma, diretamente relacionados com o aumento do nível do mar no final do Pleistoceno e início do Holoceno. Segundo esses autores, após 9.000 anos cal AP os efeitos do nível do mar sobre a deposição de sedimentos é minimizada, permitindo a deposição de material argiloso na área externa da plataforma (KOWSMANN; COSTA, 1979). Uma transição similar foi reportada no norte da Bacia de Santos entre 8.800 e 8.300 anos cal AP, com uma mudança na deposição de areia de praia para areia lamosa (MAHIQUES et al., 2011), confirmando a ideia regional da estabilização do nível do mar entre 9.000 e 8.000 anos cal AP (CORRÊA, 1996). A formação de um depocentro rico em matéria orgânica e sedimentos finos na plataforma média de Cabo Frio foi também reportada por Albuquerque et al. (2016). O enriquecimento de elementos redox sensíveis como urânio e molibdênio registraram um aumento da produção primária ligada à intensidade da ressurgência costeira na região de Cabo Frio, sobrepondo com os processos da diagênese recente, os quais podem modificar a expressão original do ambiente deposicional. O aumento da produção primária, relacionado com a intensificação da ressurgência costeira e/ou a intrusão da ACAS na zona eufótica na plataforma média, é apontado como o mecanismo controlador da deposição de material lábil, oriunda da produtividade marinha, nessa porção da plataforma.

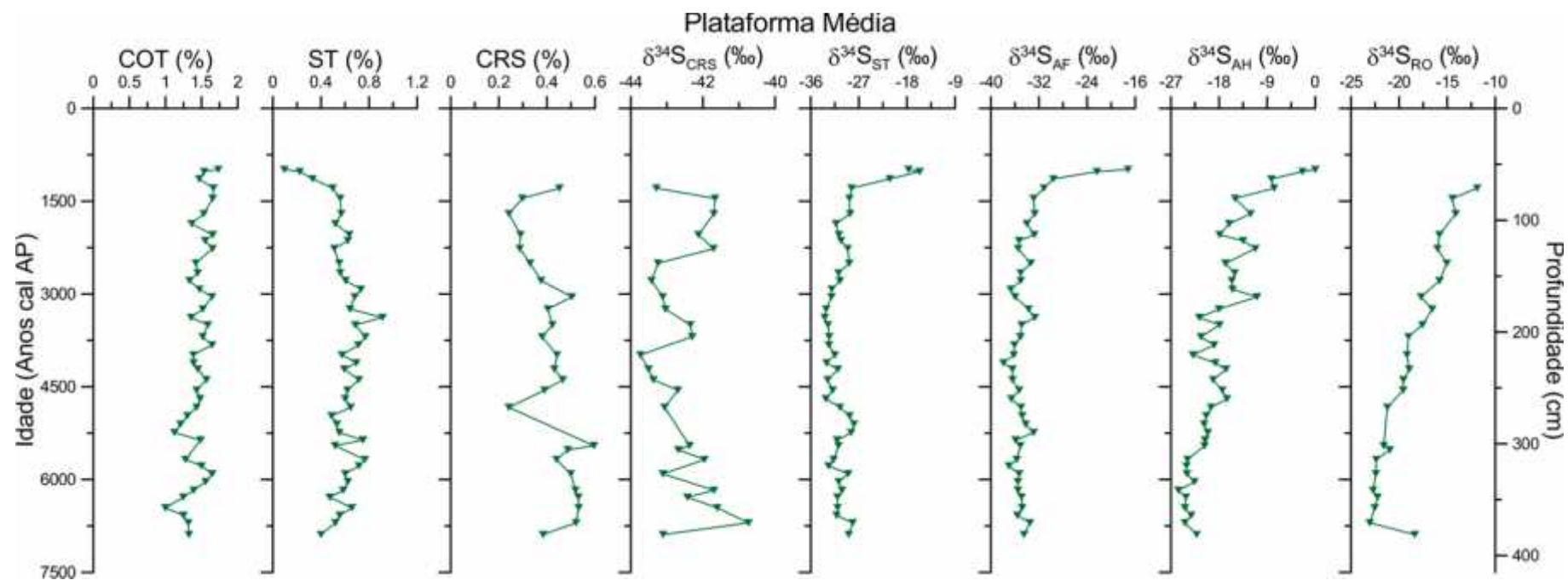
Com base nos estudos paleoceanográficos realizados na plataforma continental de Cabo Frio (NAGAI et al. 2009; MENDOZA et al. 2014; LESSA et al. 2014; ALBUQUERQUE et al. 2016; LESSA et al., 2016) é possível considerar que as variações nas condições oceanográficas da região foram moduladas principalmente pelo aumento do nível do mar, pelas variações na intensidade da ressurgência da ACAS na plataforma e pela intensidade da influência da CB sobre a região. No entanto, o estabelecimento de relações diretas entre a variabilidade oceanográfica e as fases diagenéticas do ciclo do enxofre que controlam o fracionamento isotópica das diferentes espécies de enxofre estudadas identificadas, não é tão claro.

O perfil da plataforma externa, que atinge a idade máxima de 11.000 anos cal AP, é o único, dentre os perfis estudados, que poderia ter sofrido uma influência direta do aumento do nível do mar, uma vez que os perfis sedimentares da plataforma média e interna foram depositados após a estabilização do nível do mar nas condições atuais. Neste sentido, a acumulação de enxofre e os fracionamentos isotópicos observados em todas as frações estudadas não guardam relação direta com as mudanças das variações do nível do mar. Apesar disso, o perfil sedimentar da plataforma externa apresentou variações significativas na granulometria, com uma clara transição entre depósitos mais arenosos para silte-argila em cerca de 6.730 anos cal AP (MENDOZA et al., 2014). A distribuição granulométrica do perfil está fortemente associada com as concentrações de COT, sendo que as menores concentrações de COT na fase III do perfil corresponde com a granulometria arenosa. No perfil da plataforma média a distribuição granulométrica uniforme com uma pequena variação de 75% a 90% de silte e argila de 3% até 25%, é também refletida pelos valores pouco variáveis nas concentrações de COT.

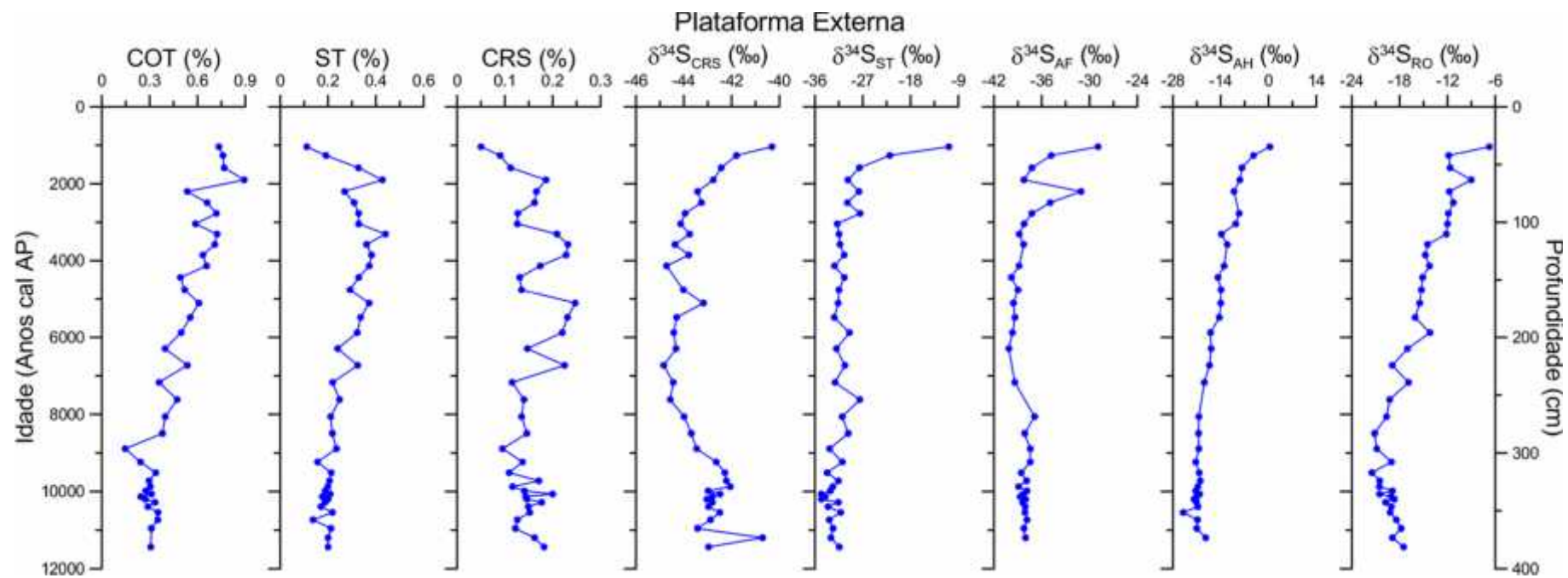
O perfil da plataforma interna apresenta 80% de areia na base do perfil, alterando para 45% areia no topo, também refletidos nas concentrações de COT. Assim, a relação entre a granulometria e as concentrações do COT permitem inferir que o acúmulo do carbono foi provavelmente modulado pela dinâmica da circulação oceanográfica, a qual também controla a variabilidade da ressurgência. No entanto, o ciclo do enxofre registrado nos perfis estudados é, essencialmente, controlado por processos geoquímicos da interface água-sedimento, os quais, nem sempre apresentam conexão direta com a coluna d'água. No entanto, considerando que o acúmulo de COT orgânico é influenciado pela dinâmica oceanográfica e o acúmulo de enxofre é influenciado pela qualidade de matéria orgânica disponível para a redução, a ligação entre a dinâmica da coluna d'água (registrada nos estudos paleoceanográficos da região) é indireta, e, portanto, não facilmente detectável.



**Figura 50** - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotopica das diferentes frações de enxofre ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  e  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) na plataforma interna dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.



**Figura 51** - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotopica das diferentes frações de enxofre ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  e  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) na plataforma média interna dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.



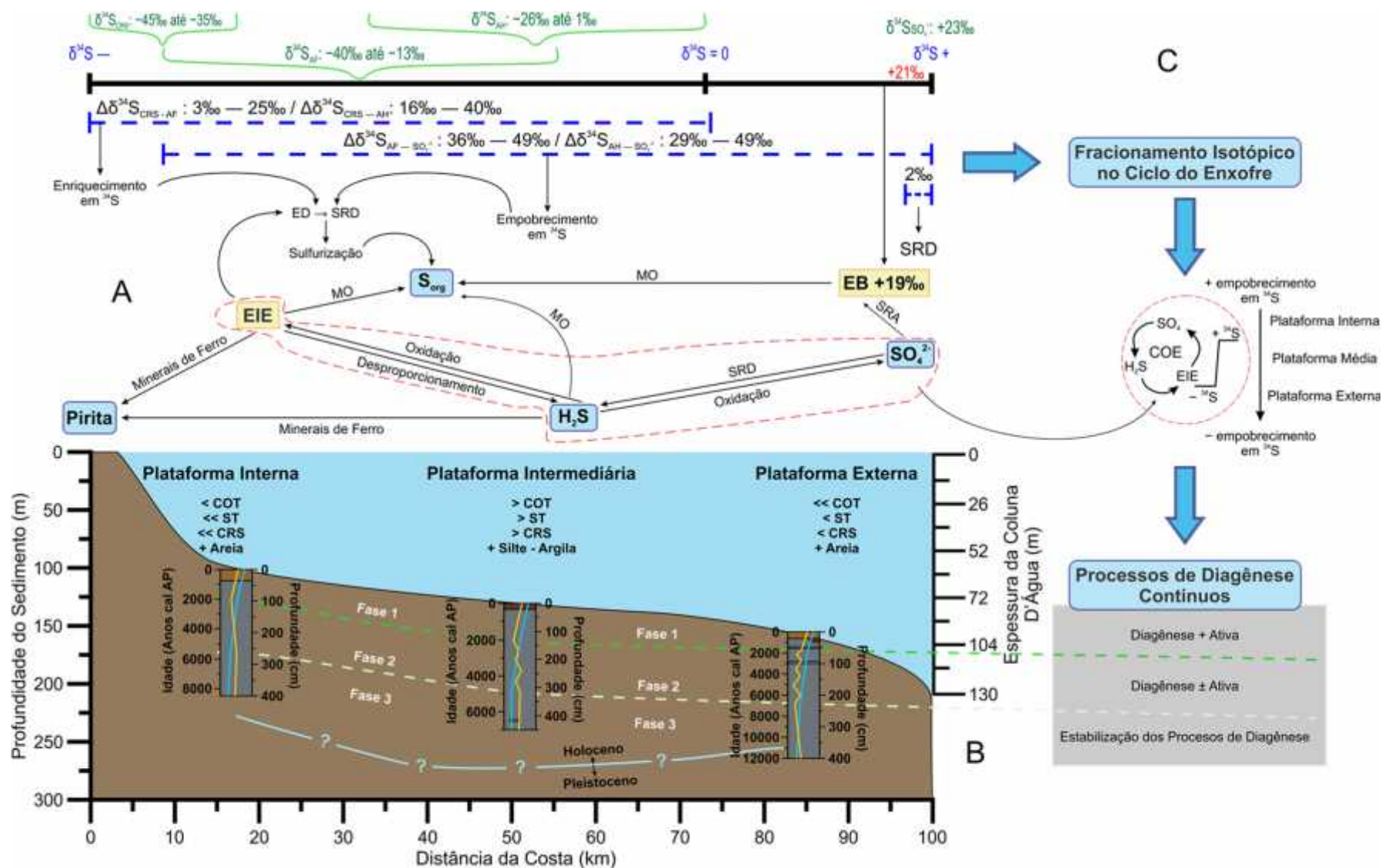
**Figura 52** - Perfis de Concentração dos Parametros estudados (COT, enxofre total, CRS) e Composição isotópica das diferentes frações de enxofre ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{ST}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AF}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{AH}}$  e  $\delta^{34}\text{S}_{\text{RO}}$ ) na plataforma externa dos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

Na integração dos resultados elementares e isotópicos para os sedimentos holocênicos da plataforma continental de Cabo Frio permitiram a elaboração de um modelo conceitual (Figura 53) Desta forma, a 53A estão representados os processos do ciclo do enxofre sedimentar. Na parte de superior da figura estão representados os valores da composição isotópica do enxofre ( $^{34}\text{S}$ ) das frações em estudo, assim como também, na parte inferior da escala isotópica, são representados os fracionamentos líquidos entre as frações estudadas.

Na Figura 53B estão representados os quatro perfis sedimentares estudados ao longo do gradiente “*cross-shelf*” na plataforma de Cabo Frio, apresentados as três fases sedimentares estabelecidas para cada perfil sedimentar em base aos fracionamentos isotópicos obtidos. Também foram colocadas no perfil linhas que fracionamento isotópico que representam a tendência geral no fracionamento isotópico das espécies orgânicas e inorgânica estudadas.

Na figura 53B são relacionados os fracionamentos isotópicos obtidos com o ciclo re-oxidativo do enxofre. Onde no gradiente “*cross-shelf*” as frações isotópicas de plataforma interna geralmente apresentam maior empobrecimento em  $^{34}\text{S}$  quando comparado com as frações da plataforma média e externa. No modelo pode ser evidenciado que o processo de diagênese ao longo do perfil é constante com variações na intensidade de diagêneses causando diferentes fracionamentos isotópicos nas fases estabelecidas.





MO = Matéria Orgânica EB = Enxofre Biosintético EIE = Espécies Intermediária de Enxofre ED = Enxofre Diagenético SRA = Sulfato Redução Assimilatória SRD = Sulfato Redução Dissimilatória  
COE = Ciclo Oxidativo de Enxofre COT = Carbono Orgânico Total ST = Enxofre Total CRS = Chromium Reducible Sulfur — Tendência Geral  $\delta^{34}\text{S}$  Orgânico — Tendência Geral  $\delta^{34}\text{S}$  Inorgânico

**Figura 53 - Ciclo do enxofre em sedimentos holocênicos de Cabo Frio.**

## 7 CONCLUSÕES

- Os sedimentos recentes do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio são derivados uma fonte de origem predominantemente marinha, indicado pela razão C/N e o  $^{13}\text{C}$  da matéria orgânica e dos ácidos húmicos.

- A razão S/C e o  $^{34}\text{S}$  dos ácidos húmicos indicam a sulfurização da matéria orgânica durante a diagêneses recente dos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio, com uma maior fração de enxofre biossintético como fonte de enxofre.

- As características morfológicas da pirita sedimentar nos sedimentos recentes de Cabo Frio, assim como também, a presença de superfícies de oxidação, processos de crescimentos secundários e a formação de poliframbóides, claramente evidenciam que os sedimentos foram submetidos a constantes condições de ressuspensão, retrabalhamento, e a atividade de organismos bioturbadores.

- A razão carbono orgânico total e pirita (COT/CRS) nos sedimentos holocênicos demonstram que o fator limitante para a formação da pirita nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio é a concentração de enxofre, devido aos processos de oxidação que levam a perda do sulfeto de hidrogênio.

- A concentração de enxofre total nos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio não é composta em sua totalidade pela fração pirita, ocorrendo um componente de até 82% do enxofre associado à matéria orgânica, o que caracterizaria o processo de sulfidização da matéria orgânica.

- A composição isotópica do sulfato da água intersticial dos sedimentos holocênicos (~23‰) indicou haver um sistema de diagênese aberto em relação ao sulfato, com processos de troca de sulfato com a água do mar (reposição constante de sulfato na água intersticial) e também indicam uma baixa taxa de sulfato redução, decorrente da constante troca de sulfato entre água do mar e a água intersticial.

- O alto fracionamento do  $^{34}\text{S}$  da pirita (CRS) (fracionamento líquido de 58‰ e 68‰) em relação ao fracionamento isotópico do sulfato, indicou um processo decorrente da sulfato redução, adicionalmente as reações do ciclo re-oxidativo do enxofre, devido às condições oxidantes da coluna d'água.



- A composição isotópica das frações orgânicas: ácidos húmicos, fúlvicos e resíduo orgânico empobrecidos em  $^{34}\text{S}$  com respeito ao sulfato (fracionamento líquido de 36‰ a 49‰), refletem o processo de incorporação de enxofre na matéria orgânica nos sedimentos holocênicos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

- O fracionamento isotópico entre a pirita ( $^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ) e as frações orgânicas de enxofre empobrecidas em  $^{34}\text{S}$  (ácidos húmicos, fúlvicos e resíduo orgânico) permitiram inferir sobre a presença de fontes de enxofre de origem biossintético e diagénético para a incorporação da matéria orgânica.

- Os ácidos fúlvicos possuem uma maior fonte de enxofre diagenético (56% a 95%), quando comparado com os ácidos húmicos (31% a 71%) e o resíduo orgânico (44% a 70%), demonstrando ser uma fração da matéria orgânica mais reativa. Sendo assim a incorporação de enxofre na matéria orgânica além das condições de diagêneses no ambiente sedimentar, também pode ser controlado pela reatividade da matéria orgânica, inferido através da proporção de enxofre diagenético incorporado nas frações orgânicas estudadas.

- O empobrecimento isotópico em  $^{34}\text{S}$  observado na composição isotópica das frações orgânicas estudadas, podem ser produto do ativo ciclo re-oxidativo do enxofre nos sedimentos, o qual proporciona uma fonte de espécies reduzidas em  $^{34}\text{S}$ .

- A dinâmica do ciclo re-oxidativo (produção de espécies intermediárias reduzidas) do enxofre nos sedimentos de Cabo Frio propicia e favorece uma acumulação substancial de enxofre diagenético na matéria orgânica.

- A geoquímica do enxofre e os processos de formação de pirita ao longo da plataforma continental de Cabo Frio são controlados por condições de diagênese que intensificam as condições oxidantes na interface água-sedimento.

- As fases estabelecidas em base aos fracionamentos isotópicos das frações estudadas permitiram concluir que o processo de diagênese ao longo do Holoceno é um processo contínuo causando geralmente um empobrecimento constante em  $^{34}\text{S}$ . Neste sentido, os fracionamentos isotópicos obtidos não parecem guardar relação com as características oceanográficas desenvolvidas ao longo do Holoceno.

## 8 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. L. et al. Upwelling processes along a western boundary current in the Abrolhos–Campos region of Brazil. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 85, n. 0, p. 42-59, 2014.
- ALBUQUERQUE, A. L. et al. Mineral and elemental indicators of post-glacial changes in sediment delivery and deposition under a western boundary upwelling system (Cabo Frio, southeastern Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 445, p. 72-82, 2016.
- ALBUQUERQUE, A. L. S. **Produtividade na ressurgência costeira de Cabo Frio e seu potencial de acúmulo de matéria orgânica**. Niterói: Relatório Parcial 1, 2010. (Rede Temática de Geoquímica Petrobras).
- ALBUQUERQUE, A. L. S. **Produtividade na ressurgência costeira de Cabo Frio e seu potencial de acúmulo de matéria orgânica**. Niterói: Relatório Parcial 3, 2011. (Rede Temática de Geoquímica Petrobras).
- ALBUQUERQUE, A. L. S. et al. Particle Fluxes and Bulk Geochemical Characterization of the Cabo Frio Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment Trap Experiments between Spring 2010 and Summer 2012. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 86, p. 601-620, 2014.
- ALLER, R. C. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 114, n. 3–4, p. 331-345, 1994.
- ANDERSON, T. F.; PRATT, L. M. Isotopic Evidence for the Origin of Organic Sulfur and Elemental Sulfur in Marine Sediments. **Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur**: American Chemical Society, 1995. Cap.21, p. 378-396. (ACS Symposium Series).
- ANDRADE, M. **Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13000 anos CAL AP**. Niterói, 2008. 274 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense.
- ANGULO, R. J. et al. Reservoir effect of the southern and southeastern Brazilian coast. **Radiocarbon**, v. 47, n. 1, p. 67-73, 2005.
- ARNABOLDI, M.; MEYERS, P. A. Geochemical evidence for paleoclimatic variations during deposition of two Late Pliocene sapropels from the Vrica section, Calabria. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 190, p. 257-271, 2003.
- BARBIÉRE, E. B. Cabo Frio e Iguaba Grande, dois microclimas distintos a um curto intervalo espacial. In: LACERDA, L. D.; ARAUJO, D. D. D.; CERQUEIRA, R. T., B. **Restingas: origem, estrutura, processos**. Niterói: CEUFF, 1984, p. 3-13.
- BELEM, A. L.; CASTELAO, R. M.; ALBUQUERQUE, A. L. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 7, p. 1362-1366, 2013.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 268, n. 1, p. 1-23, 1970.

BERNER, R. A.; RAISWELL, R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 5, p. 855-862, 1983.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: An update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 48, n. 4, p. 605-615, 1984.

BERNER, R. A. Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. **Global and Planetary Change**, v. 1, n. 1, p. 97-122, 1989.

BICKERT, T. Influence of Geochemical Processes on Stable Isotope Distribution in Marine Sediments In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. **Marine Geochemistry**. Germany: Springer, 2006, p. 339 - 369.

BLAAUW, M. Methods and code for 'classical' age-modelling of radiocarbon sequences. **Quaternary Geochronology**, v. 5, n. 5, p. 512-518, 2010.

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

BOESEN, C.; POSTMA, D. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. **American Journal of Science**, New Haven, v. 288, n. 6, p. 575-603, 1988.

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

BÖNING, P. et al. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. **Marine Geology**, v. 220, n. 1-4, p. 1-21, 2005.

BÖTTCHER, M. E. et al. Sulfate reduction related to the early diagenetic degradation of organic matter and "black spot" formation in tidal sandflats of the German Wadden Sea (southern North Sea): stable isotope (<sup>13</sup>C, <sup>34</sup>S, <sup>18</sup>O) and other geochemical results. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1517-1530, 1998.

BÖTTCHER, M. E.; SMOCK, A. M.; CYPIONKA, H. Sulfur isotope fractionation during experimental precipitation of iron(II) and manganese(II) sulfide at room temperature. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 146, n. 3-4, p. 127-134, 1998.

BÖTTCHER, M. E. et al. The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 20, n. 12-13, p. 1749-1769, 2000.

BÖTTCHER, M. E.; LEPLAND, A. Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures. **Journal of Marine Systems**, v. 25, n. 3-4, p. 299-312, 2000.

BÖTTCHER, M. E.; THAMDRUP, B. Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of MnO<sub>2</sub>. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 65, n. 10, p. 1573-1581, 2001.

BÖTTCHER, M. E.; THAMDRUP, B.; VENNEMANN, T. W. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 10, p. 1601-1609, 2001.

BÖTTCHER, M. E.; BRUMSACK, H. J.; DÜRSELEN, C. D. The isotopic composition of modern seawater sulfate: I. Coastal waters with special regard to the North Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 67, n. 1-2, p. 73-82, 2007.

BOTTRELL, S. H.; NEWTON, R. J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 75, n. 1-4, p. 59-83, 2006.

BRASSELL, S. C. et al. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? **Nature**, v. 320, n. 6058, p. 160-162, 1986.

BRÜCHERT, V.; PRATT, L. M. Contemporaneous early diagenetic formation of organic and inorganic sulfur in estuarine sediments from St. Andrew Bay, Florida, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 13, p. 2325-2332, 1996.

BRÜCHERT, V. Early diagenesis of sulfur in estuarine sediments: the role of sedimentary humic and fulvic acids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 9, p. 1567-1586, 1998.

BRÜCHERT, V. et al. Regulation of bacterial sulfate reduction and hydrogen sulfide fluxes in the central namibian coastal upwelling zone. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 23, p. 4505-4518, 2003.

BURONE, L. et al. Benthic foraminiferal distribution on the southeastern Brazilian shelf and upper slope. **Marine Biology**, v. 158, n. 1, p. 159-179, 2011.

CALVERT, S. E.; NIELSEN, B.; FONTUGNE, M. R. Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. **Nature**, v. 359, n. 6392, p. 223-225, 1992.

CANFIELD, D. E.; RAISWELL, R.; BOTTRELL, S. H. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. **American Journal of Science**, New Haven, v. 292, n. 9, p. 659-683, 1992.

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B. The production of <sup>34</sup>S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur. **Science**, New York, v. 266, p. 1973-1975, 1994.

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; FLEISCHER, S. Isotope fractionation and sulfur metabolism by pure and enrichment cultures of elemental sulfur-disproportionating bacteria. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 2, p. 253-264, 1998.

CANFIELD, D. E.; HABICHT, K. S.; THAMDRUP, B. The Archean Sulfur Cycle and the Early History of Atmospheric Oxygen. **Science**, v. 288, n. 5466, p. 658-661, 2000.

CARBONEL, C. A. A. H. Modelling of upwelling–downwelling cycles caused by variable wind in a very sensitive coastal system. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 23, n. 16, p. 1559-1578, 2003.

CARVALHO, J. C.; FRANCISCONI, O. **Análise de depocentros, e suas associações com a geomorfologia e a estrutura da margem continental brasileira**. Rio de Janeiro-RJ: [s.n.], 1981. (Série Projeto REMAC, 9). 171-186.p.

CASTELAO, R. M.; BARTH, J. A. Upwelling around Cabo Frio, Brazil: the importance of wind stress curl. **Geophysical Research Letters**, v. 33, n. 3, 2006.

CASTELAO, R. M. Sea Surface Temperature and Wind Stress Curl Variability near a Cape. **Journal of Physical Oceanography**, v. 42, n. 11, p. 2073-2087, 2012.

CASTRO, B. D.; MIRANDA, L. D. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 4 N and 34 S. **The sea**, v. 11, n. 1, p. 209-251, 1998.

CASTRO, B. M. Summer/winter stratification variability in the central part of the South Brazil Bight. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 89, n. 0, p. 15-23, 2014.

CHAMBERS, L. A.; TRUDINGER, P. A. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. **Geomicrobiology Journal**, v. 1, n. 3, p. 249-293, 1979.

CLINE, J. D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. **Limnology and Oceanography**, v. 14, p. 70-82, 1969.

CORDEIRO, L. G. M. S. et al. Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last Century: Cabo Frio continental shelf (Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, n. 0, p. 225-232, 2014.

CORRÊA, I. C. S. Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul-Brésil. **Marine Geology**, v. 130, n. 1-2, p. 163-178, 1996.

COWIE, G. L. et al. Carbon and nitrogen elemental and stable isotopic compositions of surficial sediments from the Pakistan margin of the Arabian Sea. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 6-7, p. 271-282, 2009.

CRUZ, A. P. S. et al. Physical and geochemical properties of centennial marine sediments of the continental shelf of southeast Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 1-12, 2013.

DALE, A. W. et al. An integrated sulfur isotope model for Namibian shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 7, p. 1924-1944, 2009.

DE LÉO, F. C.; PIRES-VANIN, A. M. S. Benthic megafauna communities under the influence of the South Atlantic Central Water intrusion onto the Brazilian SE shelf: A comparison between an upwelling and a non-upwelling ecosystem. **Journal of Marine Systems**, v. 60, n. 3-4, p. 268-284, 2006.

DETMERS, J. et al. Diversity of Sulfur Isotope Fractionations by Sulfate-Reducing Prokaryotes. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 67, n. 2, p. 888-894, 2001.

DIAS, G. T. M.; PALMA, J. J. C.; PONZI, V. R. A. Matéria orgânica no Quaternário da margem continental entre Rio de Janeiro e Guarapari: **Projeto LAGEMAR-IG/UFRJ-CENPES/PETROBRAS**. Rio de Janeiro: UFRJ, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CEMPES, 1982. p. 70. (Relatorio Final).

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

DÍAZ, R. et al. Early diagenesis of sulfur in a tropical upwelling system, Cabo Frio, southeastern Brazil. **Geology**, Colorado, v. 40, n. 10, p. 879-882, 2012.

DÍAZ, R. A. **Geoquímica do Enxofre e Morfologia da Pirita em Sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ)**. Niterói, 2012. 87 f. Tese (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense.

DURAND, B. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In: DURAND, B. **Kerogen**. Paris-Francia: Édition Technip, 1980. Cap.1, p. 13-34.

EGLINTON, T. I. et al. Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3-5, p. 781-799, 1994.

EMEIS, K.-C.; WHELAN, J. K.; TARAFRA, M. Sedimentary and geochemical expressions of oxic and anoxic conditions on the Peru Shelf. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 58, n. 1, p. 155-170, 1991.

ERTEL, J. R.; HEDGES, J. I. Bulk chemical and spectroscopic properties of marine and terrestrial humic acids, melanoidins and catechol-based synthetic polymers. **Aquatic and terrestrial humic materials**, p. 143-163, 1983.

FARIA RODRIGUES, G. **Variabilidade da Água Central Do Atlântico Sul no Último Século com Base em Isótopos Estáveis e Foraminíferos Bentônicos Sobre a Plataforma Continental de Cabo Frio (RJ)**. Niterói, 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense.

FAURE, G.; MENSING, T. M. **Isotopes Principles and Applications**. 3rd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2005. 896p.

FERDELMAN, T. G.; CHURCH, T. M.; LUTHER III, G. W. Sulfur enrichment of humic substances in a Delaware salt marsh sediment core. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 4, p. 979-988, 1991.

FERDELMAN, T. G. et al. Sulfate reduction and methanogenesis in a Thioploca-dominated sediment off the coast of Chile. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 15, p. 3065-3079, 1997.

FERRAZ, K. C. **Origem e Transferência para a Produção Primária de Ulva sp. na Ressurgência de Arraial do Cabo: Utilização de Composições Isotópicas Naturais de C e N ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ )**. Niterói, 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado Departamento de Biologia Marinha) - Universidade Federal Fluminense.

FIGUEIREDO JR., A. G.; MADURERA, L. S. P. **Topografia, composição, refletividade do substrato marinho e identificação de províncias sedimentares na região Sudeste-Sul do Brasil**. São Paulo: Instituto Oceanográfico – USP, 2004. (Série Documentos Técnicos do Programa REVIZEE Score-Sul). 64p.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Research**, v. 27, n. 1, p. 3 - 26, 1957.

FOSSING, H.; JØRGENSEN, B. B. Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. **Biogeochemistry**, Holanda, v. 8, n. 3, p. 205-222, 1989.

FRANCOIS, R. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 17-27, 1987.

FROELICH, P. N. et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 7, p. 1075-1090, 1979.

FRY, B.; GEST, H.; HAYES, J. M.  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  fractionation in sulfur cycles catalyzed by anaerobic bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 54, n. 1, p. 250-256, 1988.

FRY, B. et al. Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and the Cariaco Trench. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 38, Supplement 2, p. S1003-S1019, 1991.

HABICHT, K. S.; CANFIELD, D. E. Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 24, p. 5351-5361, 1997.

HENRICHS, S. M.; FARRINGTON, J. W. Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 1-15, 1987.

HUC, A. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. **Kerogen**, p. 445-474, 1980.

HUERTA-DIAZ, M. A.; CARIGNAN, R.; TESSIER, A. Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2367-2372, 1993.

IKEDA, Y.; MIRANDA, L. B. D.; ROCK, N. J. Observations on stages of upwelling in the region of Cabo Frio (Brazil) as conducted by continuous surface temperature and salinity measurements. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, v. 23, p. 33-46, 1974.

JØRGENSEN, B.; KASTEN, S. Sulfur Cycling and Methane Oxidation. In: SCHULZ, H.; ZABEL, M. **Marine Geochemistry**. Berlin: Springer, 2006. Cap. 8, p. 271-309.

JØRGENSEN, B. B. Mineralization of organic matter in the sea bed[mdash]the role of sulphate reduction. **Nature**, v. 296, n. 5858, p. 643-645, 1982.

JØRGENSEN, B. B. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). **Limnology and Oceanography**, v. 22, n. 5, p. 814-832, 1977.

JØRGENSEN, B. B. A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 43, n. 3, p. 363-374, 1979.

JØRGENSEN, B. B. A Thiosulfate Shunt in the Sulfur Cycle of Marine Sediments. **Science**, v. 249, n. 4965, p. 152-154, 1990.

JØRGENSEN, B. B.; WEBER, A.; ZOPFI, J. Sulfate reduction and anaerobic methane oxidation in Black Sea sediments. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 48, n. 9, p. 2097-2120, 2001.

JØRGENSEN, B. B. et al. Anaerobic methane oxidation and a deep H<sub>2</sub>S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 9, p. 2095-2118, 2004.

KAPLAN, I. R.; RITTENBERG, S. C. Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes. **Journal of General Microbiology**, London, v. 34, n. 2, p. 195-212, 1964.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to organic geochemistry**. John Wiley & Sons, 2013.

KOHNEN, M. E. L. et al. Identification and geochemical significance of cyclic di- and trisulphides with linear and acyclic isoprenoid carbon skeletons in immature sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3685-3695, 1991.

KOWSMANN, R. O.; COSTA, M. P. A. Sedimentação Quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes. In: KOWSMANN, R. O.; COSTA, M. P. A. **Reconhecimento Global da Margem continental Brasileira - Projeto REMAC**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/DINTED, 1979, p. 9 - 55.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Elsevier, 1988.

LAW, G. T. W. et al. Manganese, iron, and sulphur cycling on the Pakistan margin. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 56, n. 6-7, p. 305-323, 2009.

LESSA, D. V. et al. Planktonic foraminifera in the sediment of a western boundary upwelling system off Cabo Frio, Brazil. **Marine Micropaleontology**, v. 106, p. 55-68, 2014.

LESSA, D. V. et al. Holocene oscillations of Southwest Atlantic shelf circulation based on planktonic foraminifera from an upwelling system (off Cabo Frio, Southeastern Brazil). **Holocene**, v. (In Press), 2016.



LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2. ed. United Estate of America: Elsevier, 2009.

LOVE, L.; AMSTUTZ, G. Review of microscopic pyrite. **Fortschr. Mineral**, v. 43, n. 2, p. 273-309, 1966.

LÜCKGE, A. et al. Organic matter preservation and sulfur uptake in sediments from the continental margin off Pakistan. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 477-488, 2002.

LUTHER, G. W.; CHURCH, T. M. Seasonal cycling of sulfur and iron in porewaters of a Delaware salt marsh. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 23, n. 3-4, p. 295-309, 1988.

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, n. 15, p. 1685-1697, 2004.

MAHIQUES, M. M. et al. Radiocarbon geochronology of the sediments of the São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 83, p. 817-834, 2011.

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

MANN, J. L.; VOCKE, R. D.; KELLY, W. R. Revised  $^{34}\text{S}$  reference values for IAEA sulfur isotope reference materials S-2 and S-3. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, Inglaterra, v. 23, n. 8, p. 1116-1124, 2009.

MATSUURA, Y. A probable cause of recruitment failure of the Brazilian sardine *Sardinella aurita* population during the 1974/75 spawning season. **South African Journal of Marine Science**, v. 17, n. 1, p. 29-35, 1996.

MAZUMDAR, A. et al. Sulfidization in a shallow coastal depositional setting: Diagenetic and palaeoclimatic implications. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 322-323, n. 0, p. 68-78, 2012.

MENDOZA, U. et al. Geoacoustic character, sedimentology and chronology of a cross-shelf Holocene sediment deposit off Cabo Frio, Brazil (southwest Atlantic Ocean). **Geo-Marine Letters**, v. 34, n. 4, p. 297-314, 2014.

MEYERS, P. A.; DUNHAM, K. W.; RAU, G. H. Organic geochemical character of opal-rich sediments in light-dark cycles near the Pliocene-Pleistocene boundary in Deep-Sea Drilling Project Site 532, Walvis Ridge. **Paleoceanography**, v. 1, n. 4, p. 567-575, 1986.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 114, n. 3-4, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

MEYERS, P. A.; LALLIER-VERGÉS, E. Lacustrine Sedimentary Organic Matter Records of Late Quaternary Paleoclimates. **Journal of Paleolimnology**, v. 21, n. 3, p. 345-372, 1999.

MEYERS, P. A.; ARNABOLDI, M. Trans-Mediterranean comparison of geochemical paleoproductivity proxies in a mid-Pleistocene interrupted sapropel. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 222, n. 3, p. 313-328, 2005.

MOREIRA, M. **Piritização de Elementos-Traço em Sedimentos Recentes do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (Rio de Janeiro)**. Niterói, 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense.

MOSSMANN, J.-R. et al. Geochemistry of inorganic and organic sulphur in organic-rich sediments from the Peru Margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3581-3595, 1991.

NAGAI, R. H. et al. 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, n. 1-2, p. 62-71, 2009.

NERETIN, L. N.; BÖTTCHER, M. E.; VOLKOV, I. I. The stable isotopic composition of sulphur species in the Black Sea water column. **Mineralogical Magazine**, v. 62, p. 1075-1076, 1998.

NISSINBAUM, A.; KAPLAN, I. R. Chemical and Isotopic Evidence for the in Situ Origin of Marine Humic Substances 1,2. **Limnology and Oceanography**, v. 17, n. 4, p. 570-582, 1972.

PASSIER, H.; BÖTTCHER, M.; LANGE, G. D. Sulphur Enrichment in Organic Matter of Eastern Mediterranean Sapropels: A Study of Sulphur Isotope Partitioning. **Aquatic Geochemistry**, v. 5, n. 1, p. 99-118, 1999.

PASSIER, H. F.; LUTHER III, G. W.; DE LANGE, G. J. Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 44, n. 6-7, p. 1361-1380, 1997.

PASSIER, H. F. et al. Sulphidic Mediterranean surface waters during Pliocene sapropel formation. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 146-149, 1999.

PETERSON, B. J.; HOWARTH, R. W. Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. **Limnology and Oceanography**, v. 32, n. 6, p. 1195-1213, 1987.

PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, v. 26, n. 1, p. 1-73, 1991.

RAISWELL, R.; BERNER, R. A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. **American Journal of Science**, New Haven, v. 285, n. 8, p. 710-724, 1985.

RAISWELL, R. et al. The influence of bottom water oxygenation and reactive iron content on sulfur incorporation into bitumens from Jurassic marine shales. **American Journal of Science**, New Haven, v. 293, p. 569-569, 1993.

REDFIELD, A.; KETCHUM, B.; RICHARDS, F. The influence of organisms on the composition of sea water. MN Hill, ed., "The Seas". Vol. 2. The Composition and Descriptive Oceanography. **Intersci. Publ., New York**, p. 554, 1963.

REIMER, P. J. et al. IntCal09 and Marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. **Radiocarbon**, 2009.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 1, p. 135-147, 1997.

RICKARD, D.; MORSE, J. W. Acid volatile sulfide (AVS). **Marine Chemistry**, v. 97, n. 3-4, p. 141-197, 2005.

RODEN, E. E.; TUTTLE, J. H. Inorganic sulfur cycling in mid and lower Chesapeake Bay sediments. **Marine Ecology**, v. 93, p. 1001 - 118, 1993.

RODRIGUES, R. R.; LORENZZETTI, J. A. A numerical study of the effects of bottom topography and coastline geometry on the Southeast Brazilian coastal upwelling. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 21, n. 4, p. 371-394, 2001.

SANDERS, C. J. et al. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 75, n. 0, p. 68-75, 2014.

SAWAKUCHI, A. O. et al. Grain size and heavy minerals of the Late Quaternary eolian sediments from the Imbituba-Jaguaruna coast, Southern Brazil: Depositional controls linked to relative sea-level changes. **Sedimentary Geology**, v. 222, n. 3-4, p. 226-240, 2009.

SAWLOWICZ, Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. **Geologische Rundschau**, v. 82, n. 1, p. 148-156.

SCHNITZER, M.; KAHN, S. U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, INC., 1972.

SCHOONEN, M. A. M. Mechanisms of sedimentary pyrite formation In: AMEND, J. P.; EDWARDS, K. J.; LYONS, T. **Sulfur Biogeochemistry: Past and Present**. Colorado: The Geological Society of America, 2004, p. 117-134.

SCHOUTEN, S. et al. Natural sulphurization of ketones and aldehydes: A key reaction in the formation of organic sulphur compounds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 23, p. 5111-5116, 1993.

SCHOUTEN, S. et al. Laboratory simulation of natural sulphurization: II. Reaction of multi-functionalized lipids with inorganic polysulphides at low temperatures. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3-5, p. 825-IN14, 1994.

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

SIM, M. S.; BOSAK, T.; ONO, S. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. **Science**, v. 333, n. 6038, p. 74-77, 2011.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; DE LEEUW, J. W. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. **Organic Geochemistry**, v. 16, n. 4-6, p. 1077-1101, 1990.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 13, n. 4-6, p. 593-606, 1988.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, n. 6, p. 1343-1355, 1989.

SOARES-GOMES, A.; FERNANDES, F. D. C. Spatial distribution of bivalve mollusc assemblages in the upwelling ecosystem of the continental shelf of Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 22, p. 73-80, 2005.

SUITS, N. S.; WILKIN, R. T. Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. **Geology**, v. 26, n. 12, p. 1099-1102, 1998.

SUITS, N. S.; ARTHUR, M. A. Sulfur diagenesis and partitioning in Holocene Peru shelf and upper slope sediments. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 163, n. 1-4, p. 219-234, 2000.

VAIRAVAMURTHY, M. A.; ORR, W. L.; MANOWITZ, B. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur: An Introduction. In: VAIRAVAMURTHY, M. A.; SCHOONEN, M. A. M. **Geochemical transformations of sedimentary sulfur**. Washington: American Chemical Society Symposium Series, 1995, p. 1-15.

VALENTIN, J. A ressurgência fonte de vida dos oceanos. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 18, n. 102, p. 19-25, 1994.

VALENTIN, J. L. Analyse des paramètres hydrobiologiques dans la remontée de Cabo Frio (Brésil). **Marine Biology**, v. 82, n. 3, p. 259-276.

VALENTIN, J. L.; ANDRE, D. L.; JACOB, S. A. Hydrobiology in the Cabo Frio (Brazil) upwelling: two-dimensional structure and variability during a wind cycle. **Continental Shelf Research**, Oxford, v. 7, n. 1, p. 77-88, 1987.

VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C. Kerogen origin, evolution and structure. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 5, p. 719-833, 2007.

VENANCIO, I. M. et al. Influence of continental shelf processes in the water mass balance and productivity from stable isotope data on the Southeastern Brazilian coast. **Journal of Marine Systems**, v. 139, n. 0, p. 241-247, 2014.

WERNE, J. P. et al. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 10, p. 1741-1751, 2000.

WERNE, J. P. et al. Reduced sulfur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulfur isotope constraints on organic sulfur formation. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 195, n. 1–4, p. 159–179, 2003.

WERNE, J. P. et al. Organic sulfur biogeochemistry: recent advances and future research directions. **Geological Society of America Special Papers**, v. 379, p. 135–150, 2004.

WIJSMAN, J. W. M. et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 74, n. 4, p. 261–278, 2001.

WILKIN, R. T.; BARNES, H. L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 60, n. 21, p. 4167–4179, 1996.

WILKIN, R. T.; BARNES, H. L.; BRANTLEY, S. L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 20, p. 3897–3912, 1996.

WILKIN, R. T.; BARNES, H. L. Formation processes of framboidal pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 2, p. 323–339, 1997.

WILKIN, R. T.; ARTHUR, M. A. Variations in pyrite texture, sulfur isotope composition, and iron systematics in the Black Sea: evidence for Late Pleistocene to Holocene excursions of the O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S redox transition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 65, n. 9, p. 1399–1416, 2001.

YÜCEL, M. et al. Sulfur speciation in the upper Black Sea sediments. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 269, n. 3–4, p. 364–375, 2010.

ZHU, M.-X. et al. Speciation and stable isotopic compositions of humic sulfur in mud sediment of the East China Sea: Constraints on origins and pathways of organic sulfur formation. **Organic Geochemistry**, v. 63, n. 0, p. 64–72, 2013.

ZHU, M.-X. et al. Humic sulfur in eutrophic bay sediments: Characterization by sulfur stable isotopes and K-edge XANES spectroscopy. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 138, n. 0, p. 121–129, 2014.

ZOPFI, J.; BÖTTCHER, M. E.; JØRGENSEN, B. B. Biogeochemistry of sulfur and iron in Thioploca-colonized surface sediments in the upwelling area off central Chile. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 72, n. 3, p. 827–843, 2008.