

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

MANUEL ANTONIO MOREIRA RAMÍREZ

**PIRITIZAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS
RECENTES DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO (RIO
DE JANEIRO)**

**NITERÓI
2013**

Manuel Antonio Moreira Ramírez

**PIRITIZAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS
RECENTES DO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO
FRIO (RIO DE JANEIRO)**

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

Orientador:

PROF. DR. WILSON THADEU VALLE MACHADO

**NITERÓI
2013**

M872 Moreira Ramírez, Manuel Antonio.

Piritização de elementos-traço em sedimentos recentes do sistema de ressurgência de Cabo Frio (Rio de Janeiro) / Manuel Antonio Moreira Ramírez. – Niterói : UFF. Programa de Geoquímica, 2012.

80 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2012. Orientador: Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado.

1. Piritização. 2. Elemento-traço. 3. Enxofre. 4. Plataforma continental. 5. Ressurgência. 6. Cabo Frio. 7. Produção intelectual. I. Título.

CDD 551.46083

MANUEL ANTONIO MOREIRA RAMÍREZ

**PIRITIZAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM
SEDIMENTOS RECENTES DO SISTEMA DE
RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO (RIO DE JANEIRO)**

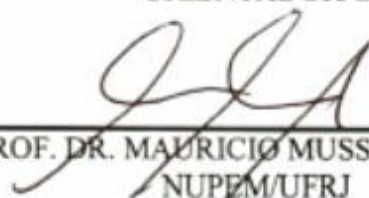
Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,
como requisito parcial para a obtenção do **Grau
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica
Ambiental**.

Aprovada em fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. WILSON THADEU VALLÉ MACHADO
ORIENTADOR/UFF



PROF. DR. MAURICIO MUSSI MOLISANI
NUPEM/UFRJ



PROFª. DRª. ANA LUIZA SPADANO ALBUQUERQUE
UFF



PROFª. DRª. ELISAMARA SABADINI SANTOS
UFF

NITERÓI
2013

DEDICATORIA

Em Memória a meus pais

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus por dar-me a vida, pelas bênçãos recebidas e a possibilidade de vir ao Brasil para aprender mais da geoquímica e outras visões delas. Aos meus pais, porque sei que do céu eles me estão dando todo seu apoio. A minha irmã que cada dia estamos mais unidos desde a perda de nossos pais e nos apoiando a seguir alcançando mais logros.

Aos professores Liliana López e Salvador Lo Mónaco por todos os ensinamentos, conselhos e por indicar e recomendar vir ao Brasil para continuar os estudos e crescendo profissionalmente.

A Prof.^a Dr.^a Ana Luiza Spadano Albuquerque por dar a oportunidade de participar do Projeto Ressurgência e ajudar a poder estar junto com a minha esposa no início de nossas vidas de casal. Por orientar-me durante o primeiro ano do mestrado e contribuir com ideias que auxiliaram na finalização do trabalho.

Ao Pedro Pablo Flórez por dar-nos uma casa durante os primeiros meses de estadia no Brasil, por os conselhos, pela ajuda em todo momento, por se um grande amigo e irmão, porque nossa amizade cresce mais e mais com o passar dos anos.

A Helenice Santos pelo carinho e pela ajuda na implementação deste trabalho, pelos conselhos para poder realizar um bom trabalho e por haver transmitidos seus conhecimentos.

A Ursula Mendoza pelo apoio, dedicação e sempre estar muito perto para ajudar no momento que eu precisa-se.

A Aracelis Panphile e Richard Caraballo pela companhia, apoio, carinho e nos dias de distress.

Ao Francisco Javier Briceño e Manuel Botero “parces”, pelo apoio, ajuda e companhia durante os primeiros dois anos no Brasil.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, em especial ao professor Renato Campello por dispor do laboratório para fazer análises, ajuda e pelo apoio. Ao professor Bastiaan Knoppers pelas brincadeiras, dispor do laboratório para análises e por as explicações nos momentos precisos. Nilva Brandini pela ajuda na realização das algumas análises.

Ao senhor Nivaldo Camacho por suportar todos os pedidos de cartas cada período, pelo carinho e conselhos.

A equipe técnica do laboratório, Wladimir Cardoso pelo apoio e ajuda a Whertz Sales por todo apoio e ajuda durante toda a etapa de realização deste trabalho e por ajudar a melhorar o português e ensinar a cultura do Brasil.

Aos colegas e amigos da Geoquímica com os quais compartilhei muitas horas de aula e de laboratório, em especial a Ricardo Sierpe sua esposa Cíntia Martins, que desde que a gente se conheceu somos muito bons amigos. Ana Paula Castro Rodrigues e Rodrigo Guerra Carvalheira que desde o primeiro dia aqui no Brasil, receberam a minha esposa e a mim com muito carinho, apoiando, ajudando em tudo o que podiam. Além disto, por serem como irmãos para mim e terem compartilhado uma etapa importante de nossas vidas, que foi nosso casamento eclesiástico.

A Coralia Ramos e Edwin Espinoza por sempre estar nos momentos que mais precisamos, por estar sempre atentos a que possivelmente pudera faltar, pelo grande apoio e carinho.

A CAPES e FAPERJ-NOTA10 pela concessão da bolsa de estudo.

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

Eu quis deixar para o final, não por ser menos importantes, a duas pessoas que foram importantes em cada uma das etapas da realização deste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado, por ter me aceito como seu aluno, pelo incentivo a fazer sempre o melhor possível e por todo apoio incondicional. Por sempre estar disponível a qualquer hora para trabalhar, ajudar, dar conselhos, transmitir os seus conhecimentos, pela preocupação e dedicação na hora de realizar este trabalho e o artigo. Além de você ser meu professor e orientador, muito obrigado também por ser um grande amigo.

A minha querida e amada esposa Rut Díaz, pelo apoio, pela ajuda e companhia incondicional em todos os momentos, por ajudar no laboratório e esperar até uma ou duas da manha para que a reação acabasse, pelo incentivo, pelas discussões enriquecedoras na hora de explicar o porquê das coisas, são tantas coisas que eu te agradeço, simplesmente te AMO.

Muito Obrigado!

RESUMO

Elementos-traço são frequentemente utilizados como indicadores das condições redox e da paleoprodutividade marinha, que podem afetar a distribuição e o fracionamento geoquímico destes elementos. O potencial efeito do ciclo re-oxidativo da pirita sedimentar sobre o grau de piritização destes indicadores (*degree of trace metal pyritization* – DTMP) não tem sido anteriormente avaliado. Esta avaliação foi realizada em testemunhos sedimentares da plataforma continental sob influência do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ). A relação do DTMP com a assinatura isotópica do S na pirita ($\delta^{34}\text{S}$), que se torna mais leve em resposta ao ciclo re-oxidativo da pirita na área de estudo, sugere que a influência pode ser alta (para Pb, As, Cd e Mn), baixa (para Zn e Cu) ou desprezível (para Cr e Ni), dependendo do elemento considerado. Sedimentos mais antigos e ricos em pirita possibilitaram a identificação de um aparente limiar para o efeito da re-oxidação, após o qual os elementos Pb, As, Cd, Mn e Zn apresentaram maior piritização. Um testemunho em posição intermediária na plataforma apresentou correlações negativas das concentrações de Mn, Cu, Ni e Pb na fração solúvel em HCl com as concentrações de Fe na pirita, assim como outros dois testemunhos apresentaram em relação a Mn e Pb. Isto sugere um consumo de óxidos de Mn (e metais associados) em reação com a pirita, contribuindo para explicar o alto DTMP apresentado pelo Pb, que discorda das predições termodinâmicas e de cinética de incorporação deste metal pela pirita. As assinaturas isotópicas da pirita na área de estudo (que apresenta condições óxicas), foram semelhantes às de ambientes sedimentares anóxicos e euxínicos reportadas na literatura, sugerindo que o ciclo re-oxidativo pode afetar a susceptibilidade de incorporação e a preservação dos elementos na pirita em uma ampla variedade de condições sedimentares. A abordagem metodológica proposta pode subsidiar a melhor interpretação do processo de piritização e suas aplicações para a indicação de condições paleo-redox e de paleo-produtividade.

Palavras-chave: Grau de piritização. Biogeoquímica de elementos-traço. Ciclo re-oxidativo do enxofre. Plataforma continental. Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.

ABSTRACT

Potential effects of sedimentary pyrite re-oxidative cycling on the degree of trace metals pyritization (DTMP) were evaluated in four sediment cores from the continental shelf under the influence of a tropical upwelling system (Cabo Frio, Brazil). The DTMP relation with stable isotope signals ($\delta^{34}\text{S}$) of chromium reducible sulfur, which became lighter in response to intense pyrite re-oxidative cycling in the study area, suggests high (Pb, As, Cd and Mn), low (Zn and Cu) or negligible (Cr and Ni) re-oxidation influences. Oldest pyrite-rich sediments provide an apparent threshold for intense pyrite re-oxidation, after which most trace elements (Pb, As, Cd, Mn and Zn) presented more accentuated DTMP. A middle shelf core presented negative correlations of HCl-soluble Mn, Cu, Ni and Pb with pyrite iron, suggesting Mn oxide (and associated metals) depletion in reaction with pyrite. This contributes to explain the observed high degree of Pb pyritization in disagreement with predictions derived from both thermodynamics and water exchange reaction kinetics. Pyrite $\delta^{34}\text{S}$ signatures under the oxic bottom water from the study area were similar to those from euxinic sedimentary environments, suggesting that pyrite re-oxidative cycling can affect trace element susceptibility to be incorporated and preserved into pyrite in a wide range of sedimentary conditions.

Keywords: Degree of pyritization. Trace element biogeochemistry. Sulfur re-oxidative cycling. Continental shelf sediments. Cabo Frio Upwelling System.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de redução sequencial e processos biogeoquímicos em sedimentos marinhos. Fonte: Modificado de Libes (2009).	20
Figura 2. Ciclo do enxofre indicando os processos de transformação: (1) sulfato redução; (2) difusão do sulfeto de hidrogênio; (3) formação da pirita; (4) formação de enxofre orgânico. Fonte: Modificado de Berner (1984).	21
Figura 3. Superfície de oxidação da pirita, imagens obtidas através de análises morfológico com microscopia eletrônica de varredura em sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. Fonte: Díaz (2012).	24
Figura 4. Modelo de oxidação da pirita por MnO_2 via Fe (II)/Fe (III).	26
Figura 5. Diagrama ternário no sistema C-Fe-S proposto por Dean e Arthur (1989).	29
Figura 6. Tendências gerais observadas para as relações entre DTMP e DOP sob condições sedimentares reduzidas para elementos-traço avaliados no presente estudo, adaptado de Huerta-Díaz e Morse (1992). As linhas de contorno representam os limites dos principais conjuntos de dados, como também apresentadas para Cr e Pb excepcionalmente altos valores DTMP (> 30%) relatados por esses autores.	30
Figura 7. Área de estudo.	32
Figura 8. Principais sedimentos que compõem a área de estudo. A área da plataforma de Cabo Frio destacada por um contorno preto representa a cunha lamosa avaliada neste estudo.	34
Figura 9. Coletor de sedimento do tipo <i>box-corer</i> utilizado na coleta dos testemunhos na plataforma continental de Cabo Frio.	36
Figura 10. Localização das estações de amostragem no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio, sudeste do Brasil. A área do banco lamoso amostrado é representado por um polígono sombreado.	38
Figura 11. Fluxograma da extração sequencial utilizada nos sedimentos de Cabo Frio.	40
Figura 12. Equipamento HORIBA Jobin Yvon, modelo Ultima 2.	42

Figura 13. Distribuição vertical das concentrações solúvel em HCl, pirítica ($\mu\text{mol/g}$ para Fe e Mn; e nmol/g para os outros elementos), o DOP e DTMP (%).	45
Figura 14. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o carbono orgânico total (COT).	47
Figura 15. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o enxofre total (ST).	48
Figura 16. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o <i>Chromium Reducible Sulfur</i> (CRS).	49
Figura 17. Box-plots do grau de piritização (DOP) e graus de piritização do metal traços (DTMP) para cada testemunho das diferentes estações (1, 4, 9 e 15). Nos diagramas, as caixas representam medianas e percentis 25 e 75, enquanto as barras de erro representam os valores máximos e mínimos.	50
Figura 18. Relação do grau de piritização de metais traços (DTMP) com o grau de piritização (DOP).	51
Figura 19. Relação do grau de piritização (DOP) e grau de piritização de metal-traço (DTMP) contra $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$. A área sombreada corresponde ao intervalo de dados $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ inferiores ao limiar aparente de continua re-oxidação, como indicado por Diaz et al. (2012) para as estações 1 e 4.	53
Figura 20. Concentração de CRS nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. Fonte: Díaz (2012).	54
Figura 21. Composição isotópica da pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. Fonte: Díaz (2012).	54
Figura 22. Elementos-traço solúvel em HCl e pirítico contra Fe pirítico, dados da estação 9.	57
Figura 23. Cu_{HCl} , Ni_{HCl} e Pb_{HCl} contra Mn_{HCl} , dados da estação 9.	58
Figura 24. Modelo conceitual da diagênese dos elementos-traço no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. São apresentados os processos de oxidação, re-oxidação, absorção e liberação de elementos-traço, a acumulação de MO nos perfis estudados e as massas d'água encontradas, num evento de ressurgência.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reações possíveis e os correspondentes valores de ΔG_f^0 para a oxidação completa de FeS_2 a SO_4^{2-} (SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2002).	26
Tabela 2. Identificação, localização geográfica, profundidade da coluna d'água e tamanho da cada testemunho.	37
Tabela 3. Granulometria, composição elementar, fracionamento isotópico da pirita, e taxa de sedimentação de cada testemunho.	37
Tabela 4. Série de análises em duplicata de material certificado (NRC PACS-2, Canada) para os processos de extração reativa e pirítica, de acordo com Huerta-Diaz and Morse (1990).	42
Tabela 5. Ordem decrescente dos valores de DTMP para o presente estudo em comparação com outros estudos realizados em diferentes ambientes marinhos.	52
Tabela 6. Limite de detecção dos elementos-traços na fração solúvel em HCl e pirítica.	73
Tabela 7. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 1.	73
Tabela 8. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 1.	74
Tabela 9. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 4.	75
Tabela 10. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 4.	76
Tabela 11. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 9.	77
Tabela 12. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 9.	78
Tabela 13. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 15.	79
Tabela 14. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 15.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ACAS	Água Central do Atlântico Sul
As	Arsênico
AVS	Acid Volatile Sulfides
CB	Corrente do Brasil
Cd	Cádmio
COT	Carbono Orgânico Total
Cr	Cromo
CRS	Chromium Reducible Sulfur
Cu	Cobre
DOP	Degree of Pyritization
DTMP	Degree of Trace Metals Pyritization
Fe	Ferro
FHS	Frente Halina Superficial
FTP	Frente Térmica Profunda
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
S	Enxofre
SRCB	Sistema de Ressurgência de Cabo Frio
ST	Enxofre Total
Zn	Zinco
$\delta^{34}\text{S}$	Assinatura isotópica do Enxofre

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVO GERAL	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 BASE TEÓRICA	19
2.1 CONDIÇÕES REDOX DOS SEDIMENTOS.....	19
2.2 FORMAÇÃO DA PIRITA	20
2.3 OXIDAÇÃO E RE-OXIDAÇÃO DA PIRITA.....	24
2.5 PIRITIZAÇÃO DO FERRO E ELEMENTOS-TRAÇO	27
3 ÁREA DE ESTUDO	32
4 METODOLOGIA	36
4.1 ETAPA DE CAMPO	36
4.2 ETAPA DE LABORATÓRIO.....	38
4.2.1 Tratamento físico das amostras	38
4.2.2 Tratamento químico das amostras	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR E GRAU DE PIRITIZAÇÃO	44
5.2 EFEITO DA RE-OXIDAÇÃO SOBRE O DTMP	52
5.3 MODELO CONCEITUAL DO PROCESSO DE PIRITIZAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO	59
6 CONCLUSÕES	63
7 REFERÊNCIAS.....	65
8 APÊNDICE	73

1 INTRODUÇÃO

Elementos-traço ocorrem naturalmente na água do mar na forma solúvel ou associados a partículas em suspensão e são removidos da coluna d'água e depositados no sedimento de fundo. Porém, a acumulação desses elementos-traço nos sedimentos costeiros e marinhos é direta ou indiretamente controlada pelas condições redox, que afetam fortemente as associações desses elementos com fases inorgânicas sedimentares, como compostos de enxofre, ferro (Fe) e manganês (Mn) (COOPER; MORSE, 1998; MCKAY; PEDERSEN; MUCCI, 2007; BORCH et al., 2010). Diversos elementos-traço (por exemplo: Ni, Cu, Zn e Cd) são sensíveis à mudança nas condições redox na coluna d'água e podem se encontrar no sedimento em associação com a matéria orgânica (MO), mas podem ser também retidos no sedimento em associação com a pirita (FeS_2), em ambientes que possibilitem a sua formação (TRIBOVILLARD et al., 2006; ARNABOLDI; MEYERS, 2007; CHARRIAU et al., 2011; DE LA ROSA; SANTOS; ARAÚJO, 2011).

A precipitação da pirita é geralmente o produto final da diagênese do enxofre, e uma parte importante no ciclo biogeoquímico do enxofre (BERNER, 1970, 1984). A formação e acumulação de pirita, durante a diagênese, é controlada por vários parâmetros ambientais que incluem: a disponibilidade de ferro, sulfato, carbono orgânico, oxidação da pirita e hidrodinâmica (BERNER, 1970; BERNER, 1982; LUTHER et al., 1982; BERNER, 1984; RAISWELL et al., 1988).

A estabilidade da pirita e o fato que a maioria dos ambientes sedimentares, como os sedimentos marinhos contêm pirita (BERNER, 1982), faz com que a pirita venha sendo usada como *proxy* para identificar uma parte do processo redox em ambientes deposicionais (RAISWELL et al., 1988; WILKIN; BARNES, 1997).

Análises de concentrações totais e abordagens de normalização geoquímica (geralmente empregando razões elementares em relação ao Al) têm sido realizadas para avaliar o comportamento de elementos-traço em resposta às condições redox passadas e a paleoproductividade (WEDEPOHL, 1991; CALVERT; PEDERSEN, 1993; MORFORD; RUSSELL; EMERSON, 2001; TRIBOVILLARD et al., 2006; HEIMBÜRGER et al., 2012).

Os procedimentos de extração parcial evitam influências de frações detríticas sedimentares (XU et al., 2012), e informações sobre o fracionamento geoquímico

entre fases operacionais definidas, podem contribuir para elucidar a sensibilidade de diferentes elementos a processos biogeoquímicos específicos.

Entre os métodos de extrações sequenciais descritos na literatura, os utilizados para estimar o grau de incorporação de metais na pirita, foi inicialmente avaliado para o ferro (degree of pyritization, DOP; BERNER, 1970) e posteriormente estendido para elementos-traço (degree of trace metal pyritization, DTMP; HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990). Este método melhora a avaliação da adequação desses elementos como indicadores de processos envolvendo condições paleo-redox e paleoprodutividade (STERNBECK; SOHLENIUS; HALLBERG, 2000) e a previsão do comportamento de contaminantes metálicos (MORSE; LUTHER, 1999). A morfologia da pirita e o grau de piritização (DOP) são frequentemente usados na identificação de ambientes paleoredox (BERNER, 1970). Alguns autores têm usado o DOP para determinar o fator limitante na formação de pirita (BERNER, 1970; RAISWELL et al., 1988).

As avaliações do DTMP têm sido realizadas em diversos ambientes costeiros e marinhos, variando entre as áreas entre marés ao talude continental (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992; OTERO; HUERTA-DIAZ; MACÍAS, 2003; HUERTA-DIAZ et al., 2011). Estas análises têm mostrando variáveis níveis de concordância com as previsões baseadas em considerações cinéticas sobre a incorporação de metal na pirita (MORSE; LUTHER, 1999). No entanto, existem relativamente poucos dados sobre o impacto da intensa oxidação da pirita sobre o comportamento desses elementos (MORSE, 1994; COOPER; MORSE, 1998; OTERO; MACIAS, 2002), uma vez que a investigação de tais impactos tem sido mais focada nos efeitos da oxidação de sulfetos reativos (operacionalmente definido como *acid-volatile sulfides*, AVS) sobre o comportamento geoquímico de metais traços (GOBEIL; MACDONALD; SUNDBY, 1997; COOPER; MORSE, 1999; SIMPSON; APTE; BATLEY, 2000; CANTWELL; BURGESS; KESTER, 2002).

A atividade biológica pode promover um intenso ciclo re-oxidativo de enxofre, como pode ser indicado pelas razões entre isótopos estáveis de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$), isto é pelo fracionamento isotópico entre o sulfato dissolvido na água intersticial e a pirita (HABICHT; CANFIELD, 2001; WIJSMAN et al., 2001; ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008). Os processos de re-oxidação da pirita sedimentar podem ser atribuídos a alterações na oxigenação da água superficial em contato com os

sedimentos (COOPER; MORSE, 1996), eventos de re-suspensão de sedimentos na coluna d'água (MORSE, 1994), bioturbação (ALLER et al., 2010) e/ou processos de oxidação anaeróbica (ALLER; RUDE, 1988; BÖTTCHER; THAMDRUP, 2001; SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2002), com possíveis contribuições de bactérias oxidantes de sulfetos (BÖNING et al., 2004; SIM; BOSAK; ONO, 2011).

Considerando-se que os efeitos destes processos podem variar para diferentes elementos, propõe-se que as variações da composição isotópica da pirita poderá ser utilizado, para avaliar a sensibilidade do DTMP a eventos de re-oxidação de pirita, que é possivelmente refletida pelas relações entre os valores de DTMP e os de $\delta^{34}\text{S}$ na fração do S inorgânico operacionalmente denominada como *Chromium Reducible Sulfur* (CRS), que corresponde essencialmente à pirita (FOSSING; JØRGENSEN, 1989). Esta avaliação pode contribuir para melhorar o uso dos dados de DTMP como indicadores paleoredox, possivelmente também elucidando desvios de previsões cinéticas sobre a incorporação elementar pela pirita.

No Sistema de Ressurgência de Cabo Frio (SRCF), localizado no sudeste do Brasil, caracterizações geoquímicas foram combinado com micro-análises texturais de pirita, para avaliar o impacto de intensos processos de re-oxidação sobre a assinatura isotópica do enxofre em testemunhos sedimentares curtos (DÍAZ et al., 2012). Isto forneceu evidência de que o fracionamento isotópico elevado observado ($\delta^{34}\text{S} = 46 \text{ ‰}$ a 60 ‰), entre sulfato da água do mar e o enxofre pirítico, refletiu um intenso ciclo de re-oxidação do enxofre, impulsionado por processos hidrodinâmicos e bioturbação dos sedimentos. No presente estudo, os dados de ferro, DOP e $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ reportados previamente por Díaz et al. (2012) são usados para avaliar possíveis influências do ciclo de re-oxidação da pirita sobre o DTMP nos mesmos testemunhos, com o objetivo específico de esclarecer possíveis diferenças na sensibilidade de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn a este processo, em comparação com a do Fe.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o processos de piritização de elementos-traço (Mn, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) nos sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio, durante a diagênese recente para subsidiar o seu uso como possível *proxy* das condições redox.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ⇒ Avaliar o fracionamento entre as fases operacionalmente definidas como reativa e pirítica, para obter informação a respeito da concentração dos elementos durante a diagênese recente, a fim de melhorar o uso do DTMP como *proxy* para condições redox;
- ⇒ Utilizar a distribuição do carbono orgânico total (COT) e do grau de piritização do Fe (DOP) para avaliar a ocorrência de processos diagenéticos que possam influenciar o DTMP dos elementos avaliados, ao longo do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio;
- ⇒ Avaliar como os processos de re-oxidação da pirita afetam o DTMP, identificando quais elementos são mais sensíveis a estes processos, a partir do uso de isótopos estáveis de S na pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$);
- ⇒ Comparar a sensibilidade dos elementos-traço aos processos de piritização e re-oxidação da pirita com a do ferro.

2 BASE TEÓRICA

Nas margens continentais, os sedimentos marinhos são depositados nas margens do continente sob diversas condições deposicionais, em ambientes com condições químicas que variam de óxicas a totalmente anóxicas. Este tipo de sedimento possui uma grande variedade em sua granulometria, desde material fino (silte e argila), depositados em ambientes de baixa energia, a arenoso, depositado em ambientes de maior energia (CHESTER, 1990).

Os sedimentos marinhos após a deposição sofrem inúmeras transformações durante a diagênese. No processo de diagênese recente os sedimentos sofrem efeitos físicos de compactação, alterações físicas, químicas e biológicas causadas pelos processos de bioturbação e bioirrigação, dissolução de minerais pré-existentes e formação de novos minerais, acumulação e degradação da matéria orgânica (RULLKÖTTER, 2006). Estes processos iniciados com a diagênese causam alterações nas condições físico-químicas dos sedimentos.

2.1 CONDIÇÕES REDOX DOS SEDIMENTOS

Muitas das alterações ocorridas durante a diagênese recente dos sedimentos são mediadas por reações do tipo óxi-redução. As reações são fortemente controladas pela taxa de decomposição do carbono orgânico, onde a MO é degradada pela atividade bacteriana e há uma sequencia preferencial para os aceptores de elétrons (LUTHER; CHURCH, 1988).

No ambiente sedimentar óxico, o oxigênio é o aceptor de elétrons preferencial. A medida que o oxigênio vai sendo exaurido, outros aceptores secundários vão sendo utilizados pelos microorganismos para a mineralização da MO, resultando uma diminuição da produção de energia por mol de carbono orgânico oxidado. Como regra geral existe uma sequencia de utilização dos aceptores de elétrons no ambiente sedimentar: oxigênio > nitrato > manganês (IV) > ferro > sulfato (Figura 1). Contudo, muitas vezes os processos diagenéticos no sedimento marinho não são sequenciais, ou mesmo são utilizados dois receptores simultaneamente (CHESTER, 1990).

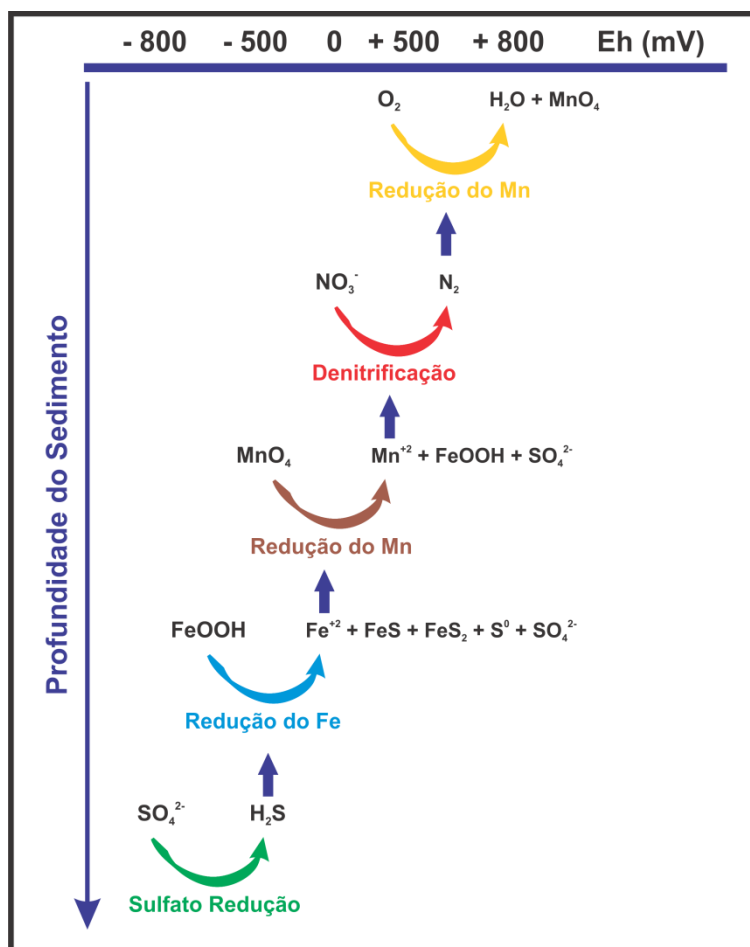


Figura 1. Diagrama de redução sequencial e processos biogeoquímicos em sedimentos marinhos.
Fonte: Modificado de Libes (2009).

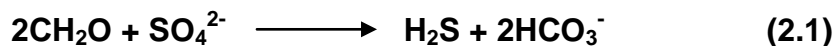
Em condições redutoras óxidos e hidróxidos de ferro e manganês são reduzidos a Fe (II) e Mn (II). Quando o oxigênio dissolvido é exaurido no sedimento marinho, os íons Fe (III) e Mn (IV) tornam-se instáveis e são reduzidos em reação com sulfeto (processo de dissolução redutiva). Parte dos íons Fe (II) e Mn (II) podem sofrer difusão ascendente na coluna sedimentar e serem reprecipitados como óxi-hidróxidos, parte difundem-se descendentemente, originando os minerais como os sulfetos de ferro (BERNER, 1984).

2.2 FORMAÇÃO DA PIRITA

A pirita é considerada o produto final da diagênese do enxofre, e como o composto inorgânico de enxofre mais abundante e mais estável em sedimentos marinhos (BERNER, 1970). Os minerais de sulfeto de ferro (principalmente pirita)

são importantes depósitos de ferro, enxofre e elementos-traço. Estes minerais desempenham uma função importante nos ciclos globais destes elementos.

Segundo Berner (1984) a diagênese sulfídrica, com a decomposição da MO em meio anaeróbico, é representada por (Equação 2.1)



A molécula CH_2O representa a MO dentro do complexo processo de diagênese sulfídrica. O sulfato é usado como receptor de elétrons preferencial, havendo a formação de sulfeto de hidrogênio (Equação 2.2). A maior parte do sulfeto de hidrogênio formado difunde-se ascendentemente para a coluna d'água e é reoxidado, outra parte reage com os oxi-hidróxidos de ferro e manganês para formar minerais de sulfeto, principalmente pirita, e por último, geralmente a menor parte do sulfeto de hidrogênio produzido forma compostos de enxofre orgânico com a matéria orgânica (Figura 2).

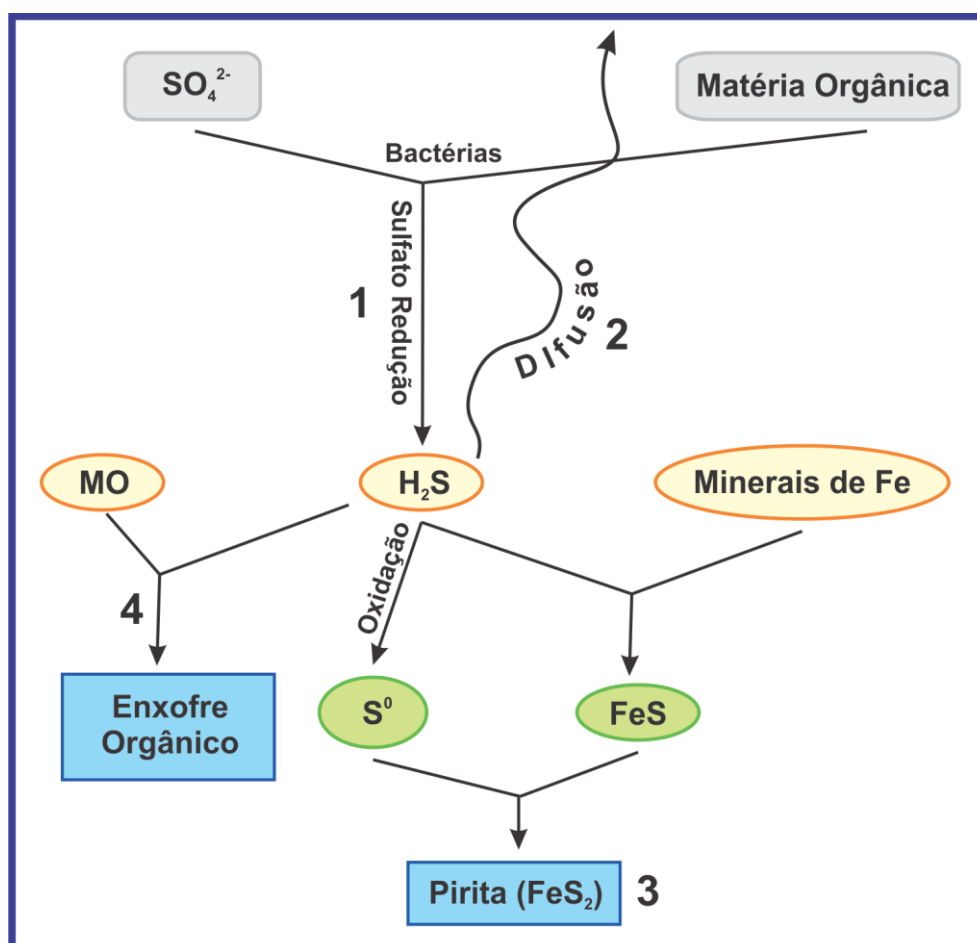
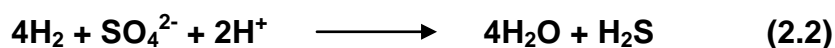


Figura 2. Ciclo do enxofre indicando os processos de transformação: (1) sulfato redução; (2) difusão do sulfeto de hidrogênio; (3) formação da pirita; (4) formação de enxofre orgânico.

Fonte: Modificado de Berner (1984).

Nos últimos 30 anos, extensivos estudos, tanto de campo, como de laboratório foram feitos para elucidar os mecanismos de formação de pirita e em particular para entender os principais fatores que controlam a formação de pirita em ambientes naturais (WILKIN; BARNES, 1996, 1997; WILKIN; ARTHUR, 2001; JØRGENSEN; KASTEN, 2006). Embora estes estudos tenham fornecido novos conhecimentos significativos, existem algumas questões importantes a serem esclarecidas: (a) diferenças nas taxas de reação obtidas com base em estudos de campo e em experimentos de laboratório, (b) o papel das reações superficiais da mackinawita e o acceptor de elétrons envolvidos na conversão de pirita, e (c) o papel das bactérias sulfato redutoras no processo de precipitação de pirita (BERNER, 1984; JØRGENSEN; KASTEN, 2006).

Todas as vias de formação da pirita, identificados até o momento, envolvem várias etapas de reação. Primeiro, o sulfeto de hidrogênio (H_2S) produzido durante a redução do sulfato, reage com o ferro dissolvido, formando monossulfetos de ferro, como mackinawita (FeS) (Equação 2.3).

Formação de Mackinawita (Monossulfeto)



Assim sendo, três teorias de conversão de mackinawita em pirita foram propostas:

(1) A adição de enxofre (BERNER, 1970, 1984; LUTHER et al., 1991). Este caminho tem sido chamado de "via polissulfeto" (equação 2.4):



(2) A reação com sulfeto de hidrogênio (RICKARD; LUTHER, 1997). Este mecanismo de conversão é conhecido como a "via sulfeto de hidrogênio H_2S " (equação 2.5).



(3) Perda de ferro, combinado com um (adicional) receptor de elétrons (WILKIN; BARNES, 1996), conhecido como a "via de perda de ferro" (equação 2.6).

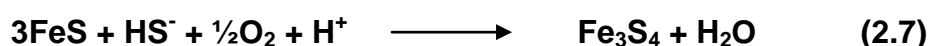


A mackinawita é um sulfeto de ferro amorfo muito instável e rapidamente se transforma em sulfetos de ferro metaestável como pirrotita (Fe_{x-1}S) ou greigita (Fe_3S_4), que são intermediários nas vias de reação para a formação da pirita (FeS_2)

(JØRGENSEN; KASTEN, 2006). A conversão de FeS amorfo para pirita requer um aceptor de elétrons e uma mudança na relação molar de Fe:S de cerca de 1:1 para 1:2 (WILKIN; BARNES, 1996). A proporção de Fe:S diminui, igualmente através da adição de enxofre ou perda de ferro.

A formação da pirita começa geralmente com a progressiva sulfidização de sulfetos de ferro metaestáveis com o enxofre elementar (S^0) (BERNER, 1970) ou polisulfetos (SX^{-2}) (RICKARD, 1975; LUTHER et al., 1991). Na reação inicial de Fe (II) dissolvido com o sulfeto de hidrogênio, produzido pela redução do sulfato, resulta na precipitação de mackinawita (equação 2.3, WILKIN; BARNES, 1997), que pode reagir com o enxofre (equação 2.4, BERNER, 1970) ou perder Fe (equação 2.8, BERNER, 1970) para formar greigita.

Formação de Greigita pela adição de enxofre

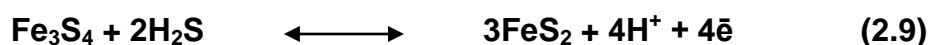


Pela perda de ferro



A greigita é um mineral metaestável, o qual pode reagir com sulfeto de hidrogênio (equação 2.9, RICKARD, 1975), com enxofre elementar (equação 2.10, BERNER, 1970) ou pode perder Fe (equação 2.11, WILKIN; BARNES, 1996), originando a pirita.

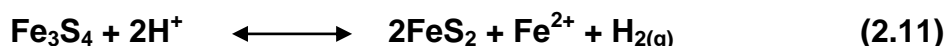
Formação de Pirita pela reação com sulfeto de hidrogênio



Formação de Pirita pela reação com enxofre elementar



Formação de Pirita pela perda de ferro



Estes mecanismos de conversão de mackinawita e greigita em pirita, em particular o caminho do sulfeto de hidrogênio tem gerado uma grande discussão (WILKIN; BARNES, 1997; WILKIN; ARTHUR, 2001). No entanto, estudos de campo têm demonstrado que o sulfeto de hidrogênio pode realmente reagir com a mackinawita amorfa e formar a pirita. A reação de formação de pirita via sulfeto de

hidrogênio é de longe a mais rápida até agora identificada, sugerindo que esta representa a via dominante de formação de pirita em sistemas estritamente anóxicos (RICKARD, 1975; WILKIN; BARNES, 1996). Berner (1970) sugeriu que, na presença de enxofre elementar, uma transformação completa da mackinawita deve ser possível em uma escala de tempo de anos. Uma conversão incompleta de mackinawita em pirita pode ser devido à falta de enxofre elementar durante a formação da pirita. O enxofre elementar pode ser formado como resultado da oxidação incompleta de sulfeto de hidrogênio ou monossulfetos de ferro por oxidantes tais como O_2 , NO_3^- , MnO_2 ou $FeOOH$ (SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2002).

Em relação aos possíveis fatores ambientais, a formação da pirita pode ser afetada pela presença ou ausência de níveis detectável de sulfeto de hidrogênio, assim como também pela concentração e disponibilidade de ferro reativo nos sedimentos e pela quantidade de matéria orgânica lábil (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992).

2.3 OXIDAÇÃO E RE-OXIDAÇÃO DA PIRITA

Uma vez formada e depositada no ambiente sedimentar a pirita, pode sofrer processos físicos que causem sua oxidação. Estes processos físicos podem ser a bioturbação e a ressuspensão causada pela hidrodinâmica do ambiente deposicional (DÍAZ, 2012). A oxidação da pirita pode causar a liberação de elementos-traço para o meio, assim como a incorporação de novos elementos-traço na pirita. Na Figura 3 podem ser observadas imagens de pirita obtidas por microscopia eletrônica de varredura, as quais refletem superfícies de oxidação e degradação parcial, encontradas no SRCF (DÍAZ, 2012).

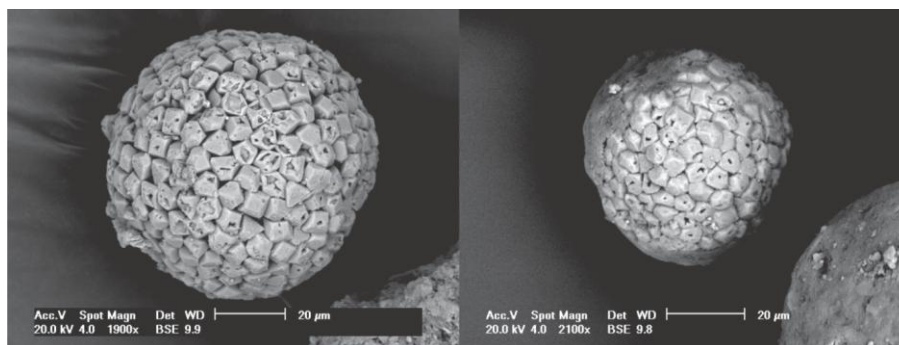


Figura 3. Superfície de oxidação da pirita, imagens obtidas através de análises morfológico com microscopia eletrônica de varredura em sedimentos do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. **Fonte:** Díaz (2012).

As imagens da Figura 3 refletem oxidação de pirita sob condições óxicas, no entanto, isto não significa que em condições anóxicas ou restritas de O_2 não aconteça a oxidação da pirita. A oxidação de sulfetos minerais em ambientes anóxicos pode acontecer por processos anaeróbicos (SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2002).

Durante os processos de ressuspensão física e mistura dos sedimentos marinhos superficiais através da bioturbação, os óxidos metálicos entram em contato com as fases sólidas e dissolvidas dos sulfetos. Simulações experimentais feitas por Aller e Rude (1988) demonstraram que, em sedimentos sob condições anóxicas, os óxidos de manganês (MnO_2) podem oxidar completamente a fase sólida de AVS sem a presença de O_2 . No entanto, estes autores não encontraram evidência de oxidação de sulfetos por óxidos de Fe em condições anóxicas.

Schippers e Jørgensen (2001) demonstraram experimentalmente a oxidação de pirita por óxidos de manganês. A oxidação foi detectada pela diminuição da concentração do MnO_2 com o avanço na profundidade e pela diminuição na concentração do traçador utilizado no experimento ($^{55}FeS_2$). Produtos da oxidação dos monossulfetos de ferro foram reportados, enxofre elementar e sulfato. Como produto da oxidação da pirita foi obtida uma variedade de compostos de enxofre como: tiosulfato e polissulfetos.

Um modelo da oxidação da pirita (Figura 4) foi proposto por Schippers e Jørgensen (2001). A pirita e o MnO_2 são compostos sólidos insolúveis, sendo que não é conhecido como são transportados os elétrons desde a pirita para o MnO_2 , um apertado contato entre as superfícies de ambos os compostos poderia permitir uma transferência direta dos elétrons ou estes podem por ser transportados vias condutores de elétrons. No modelo os autores postularam que os elétrons podem ser transportados através do ciclo $O\ Fe(II)/Fe(III)$ se a pirita fica em contato próximo com o MnO_2 devido a intensa mistura dos sedimentos pela bioturbação. O $Fe(II)$ e $Fe(III)$ devem ser absorvidos pela superfície da pirita, já que experimentos com $Fe(III)$ amorfo demonstraram que ele é adsorvido pela pirita e não causa a oxidação da mesma, funcionando como um condutor de elétrons, causando com que o MnO_2 oxide a pirita com a posterior produção dos polissulfetos e as espécies intermediárias do enxofre.

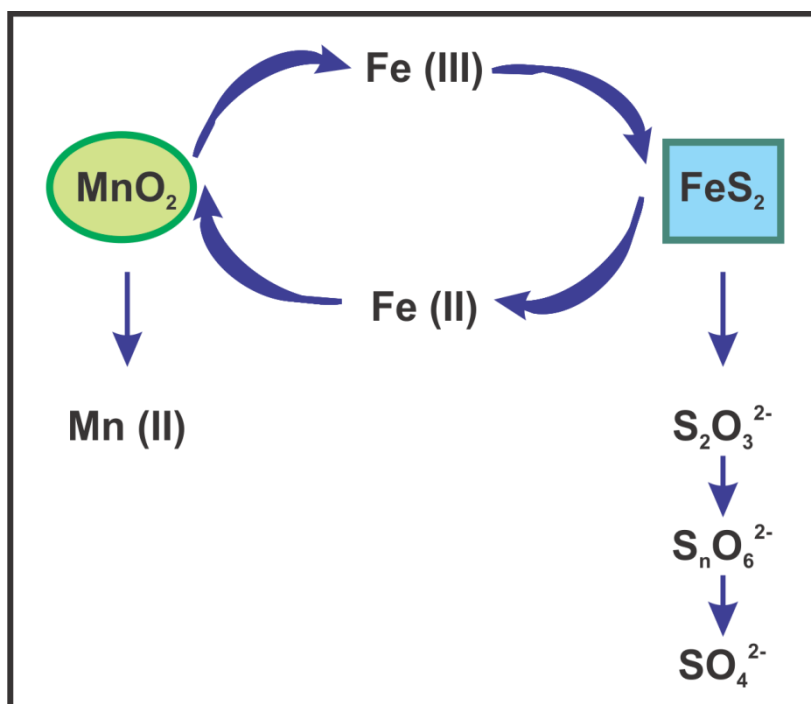


Figura 4. Modelo de oxidação da pirita por MnO_2 via Fe(II)/Fe(III) .
Fonte: Modificado de Schippers e Jørgensen (2002).

Na Tabela 1 podem ser observadas distintas reações compiladas por Schippers e Jørgensen (2002), onde se demonstra a oxidação anaeróbica da pirita e dos monossulfetos de ferro.

Tabela 1. Reações possíveis e os correspondentes valores de ΔG_f^0 para a oxidação completa de FeS_2 a SO_4^{2-} (SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2002).

Reações	ΔG_f^0 (kJ/mol)
$\text{FeS}_2 + 4,25 \text{ O}_2 + 2,5 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+$	- 1435
$\text{FeS}_2 + 7,5 \text{ MnO}_2 + 11 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 7,5 \text{ Mn}^{+2} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	- 1199
$2 \text{ FeS}_2 + 6 \text{ NO}_3^- + 4 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ Fe(OH)}_3 + 4 \text{ SO}_4^{2-} + 2 \text{ N}_2 + 2 \text{ H}^+$	- 2439
$\text{FeS}_2 + 44 \text{ Fe(OH)}_3 \longrightarrow 15 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 64 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ H}^+$	+ 942
$\text{FeS}_2 + 14 \text{ Fe(OH)}_3 + 15 \text{ HCO}_3^- + 11 \text{ H}^+ \longrightarrow 15 \text{ FeCO}_2 + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 34 \text{ H}_2\text{O}$	- 806
$\text{FeS} + 2,25 \text{ O}_2 + 2,5 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+$	- 750
$\text{FeS}_2 + 4,5 \text{ MnO}_2 + 7 \text{ H}^+ \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 4,5 \text{ Mn}^{+2} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	- 751
$5 \text{ FeS}_2 + 9 \text{ NO}_3^- + 8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 5 \text{ Fe(OH)}_3 + 5 \text{ SO}_4^{2-} + 4,5 \text{ N}_2 + \text{H}^+$	- 3817
$\text{FeS} + 26 \text{ Fe(OH)}_3 \longrightarrow 9 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_4^{2-} + 38 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+$	+ 596
$\text{FeS} + 8 \text{ Fe(OH)}_3 + 9 \text{ HCO}_3^- + 7 \text{ H}^+ \longrightarrow 9 \text{ FeCO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 20 \text{ H}_2\text{O}$	- 515

Além dos trabalhos experimentais feitos e os mecanismos desenvolvidos para explicar a oxidação da pirita, o $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ é uma ferramenta útil para avaliar os processos de reoxidação no ciclo do enxofre (DÍAZ et al., 2012). 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}S e o ^{34}S em sedimentos são controlados principalmente pela redução dissimilatória do sulfato pelas bactérias sulfato redutoras e também por reações de oxidação no ciclo do enxofre sedimentar (KAPLAN; RITTENBERG, 1964; CANFIELD; THAMDRUP, 1994).

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).

Fracionamentos isotópicos entre o sulfato da água do mar e a pirita maior que 46‰, tem sido atribuídos e explicados pelas reações no ciclo oxidativo do enxofre (COS) (CANFIELD; THAMDRUP, 1994), devido a contínuos ciclos de fracionamento isotópico associados a oxidação do sulfeto de hidrogênio a enxofre elementar, com o posterior desproporcionamento (geração de sulfato e sulfeto de hidrogênio). A oxidação continua no ciclo do enxofre gera um reservatório empobrecido em ^{34}S nos sulfetos sedimentares (CANFIELD; THAMDRUP, 1994).

2.5 PIRITIZAÇÃO DO FERRO E ELEMENTOS-TRAÇO

Um índice utilizado para a determinação das condições redox e/ou de paleoxigenação é o DOP, o qual permite determinar a porcentagem de ferro solúvel em HCl ou disponível incorporado à pirita (BERNER, 1970, 1984). Este parâmetro tem sido amplamente estudado em ambientes sedimentares recentes e antigos (RAISWELL et al., 1988).

Berner (1970) destacou que o reservatório de ferro disponível para a formação de pirita deve ser menor que a concentração total de ferro no sedimento, devido ao fato de que algumas fases de ferro não serem reativas com o sulfeto de

hidrogênio. Em função disso o autor introduz a fração definida como ferro reativo (reage com sulfeto de hidrogênio).

$$DOP(\%) = \frac{Fe_{pyr}}{Fe_{pyr} + Fe_{HCl}} * 100$$

Onde:

- ⇒ **Fe_{pyr}** - Fração do ferro que se encontra na forma de pirita.
- ⇒ **Fe_{HCl}** - Ferro solúvel em HCl ou disponível, o qual reage com o sulfeto dissolvido e produz monossulfetos de ferro metaestáveis (mackinawita e greigita) responsáveis pela formação de pirita.

Como foi descrito anteriormente, um dos potenciais fatores limitantes para a formação de pirita é a disponibilidade de ferro solúvel em HCl presente nos sedimentos. Neste sentido, as condições de limitação por ferro podem ser reconhecidas pelo DOP, o qual quantifica o grau de piritização do ferro solúvel em HCl.

Estudos feitos por Raiswell et al. (1988) em sedimentos depositados sob diversas condições redox (condições óxicas, anóxicas e euxínicas) permitiram estabelecer rangos de DOP para cada condição redox, dos quais sedimentos com DOP < 46% indicam deposição sob uma coluna d'água oxigenada; um ambiente de deposição disóxico ou com condições restritas tem um valor de DOP entre 46 e 55%; valores de DOP entre 55 e 75% indica que os sedimentos foram depositados em condições anóxicas, enquanto DOP > 75% sugere que o sedimento foi depositado em condições euxínicas (RAISWELL et al., 1988).

A técnica analítica para a determinação do DOP geralmente envolve uma extração sequencial com digestões ácidas seletivas com diferentes ácidos. Este procedimento é pesado e sensível a erros não determinados quando é trabalhado um grande número de amostras. Além disso, a ausência de um material de referência para o procedimento de extração sequencial faz com que o método analítico não possa ser calibrado, nem verificar sua exatidão e seletividade. Esta é uma limitação comum em todos os estudos que tem utilizado o DOP como marcador de condições redox (BERNER, 1984; RAISWELL et al., 1988; HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990, 1992; OTERO; MACIAS, 2003; ÁLVAREZ-IGLESIAS; RUBIO, 2009, 2012).

Outro método de estimar as condições redox foi sugerido por Dean e Arthur (1989), o qual consiste na aplicação de um diagrama ternário no sistema C-Fe-S (Figura 5).

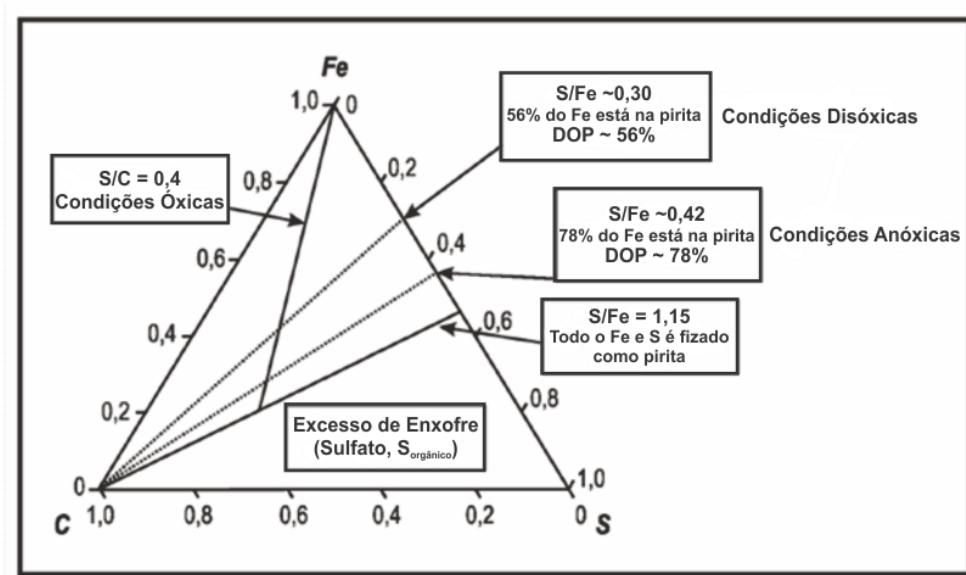


Figura 5. Diagrama ternário no sistema C-Fe-S proposto por Dean e Arthur (1989).

No diagrama ternário (Figura 5), amostras com razão $S/C = 0,4$ representam sedimentos depositados em condições óxicas. No diagrama o enxofre pode ser identificado como o fator limitante para a formação da pirita pela falta de relação sistemática no diagrama C-Fe-S. As amostras que são localizadas no diagrama cerca da linha da pirita ($S/Fe = 1,15$) indicam que todo o ferro e o enxofre estão fixados como pirita. As amostras que só contêm enxofre pirítico não podem ter magnitudes da razão $S/Fe > 1,15$. Assim, as amostras localizadas abaixo da linha da pirita no diagrama, devem conter formas adicionais de enxofre como sulfatos (gesso, anidrita, barita, jarosita) ou enxofre orgânico.

Em sedimentos marinhos, a diagênese de elementos-traço é fortemente influenciada pelo ciclo redox do ferro e manganês. Os monossulfetos de ferro e a pirita são importantes suportes geoquímicos para esses elementos. Em sedimentos marinhos a produção de sulfeto de hidrogênio implica na incorporação dos metais nos monossulfetos de ferro e na pirita, pelo qual estes sulfetos possuem uma função importante na ciclagem dos elementos-traço (BURDIGE, 2006).

Assim alguns metais traços, originalmente armazenados em oxi-hidróxidos de ferro e manganês, podem eventualmente ser transferidos para a pirita, pelo qual de

forma análoga ao DOP, Huerta-Diaz e Morse (1990) propuseram o DTMP, definido como:

$$DTMP (\%) = \frac{Me_{pyr}}{Me_{pyr} + Me_{HCl}} * 100$$

Onde:

- ⇒ **Me_{pyr}** - Metal associado à pirita.
- ⇒ **Me_{HCl}** - Fração de metal que participa nas reações de oxidação e redução no sedimento (ambas as frações são determinadas na extração sequencial de metais ao igual que a determinação do ferro).

O estudo da relação do DTMP com DOP (Figura 6) feito em um grande número de amostras de sedimentos marinhos anóxicos (hipersalino, euxínico, anóxico não sulfídrico) demonstraram ser útil para entender o grau relativo de incorporação dos metais na pirita (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992).

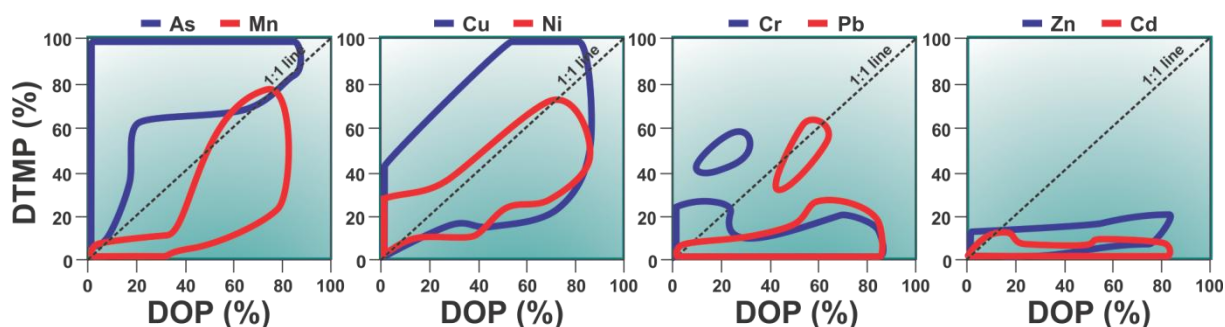


Figura 6. Tendências gerais observadas para as relações entre DTMP e DOP sob condições sedimentares reduzidas para elementos-traço avaliados no presente estudo, adaptado de Huerta-Diaz e Morse (1992). As linhas de contorno representam os limites dos principais conjuntos de dados, como também apresentadas para Cr e Pb excepcionalmente altos valores DTMP (> 30%) relatados por esses autores.

Tais estudos têm mostrado o seguinte padrão geral de incorporação dos valores de DTMP para estes metais:

$$Hg > As = Mo > Cu = Fe > Co > Ni >> Mn > Zn > Cr = Pb > Cd$$

Huerta-Diaz e Morse (1992) descrevem grande parte dos ambientes (anóxicos ou euxínicos), em que têm sido desenvolvidos os trabalhos realizados com DOP e DTMP, estes ambientes são:

- Sedimentos de Lagoas Costeiras Anóxicos-Sulfídicos.
- Sedimentos Hemipelágicos Anóxicos-Sulfídicos.

- Sedimentos Deltaicos não Sulfídicos.
- Sedimentos Hipersalinos Euxínicos.
- Sedimentos Hemipelágicos Anóxicos não Sulfídicos.
- Sedimentos de Marismas ricos em Matéria Orgânica.

Em aproximadamente 20 anos de trabalhos realizados com DTMP, a maioria deles foram desenvolvidos em ambientes anóxicos ou euxínicos, assim como os descritos acima. Roychoudhury, Kostka e Van Cappellen (2003) foram os únicos autores encontrados que realizaram pesquisas sobre DOP em ambiente óxico. Isto demonstra a escassez de trabalhos nestes ambientes, os quais podem ser potencialmente importantes no entendimento dos processos redox e a piritização dos elementos-traço.

A piritização dos elementos-traço pode ocorrer também em ambientes óxicos, embora diversos fatores possam dificultar a formação da pirita e a incorporação dos elementos-traço nela (baixa sulfato redução, Fe solúvel em HCl, MO lábil, rápida oxidação e formação de espécies oxidadas).

3 ÁREA DE ESTUDO

A margem continental brasileira é extensa e cobre uma área de 4.451.766 Km². Pela extensão e por apresentar peculiaridades morfológicas, a margem continental é comumente dividida em regiões, onde Cabo Frio localiza-se na porção sudeste. Esta região sudeste apresenta uma orientação predominante da linha de costa no sentido NE-SW, no entanto, em Cabo Frio ocorre uma mudança abrupta neste sentido para E-W (MAHIQUES et al., 2005).

A região de Cabo Frio marcada por uma transição nas características morfológicas da plataforma continental sudeste. Deste modo, ao norte de Cabo Frio a plataforma continental é mais estreita e íngreme, chegando a apenas 90 Km de largura (ALVES; PONZI, 1984). Por outro lado, ao sul de Cabo Frio, a plataforma é mais larga, alcançando até 180 Km (VITAL et al., 2005). Esta região está localizada na área litorânea do estado do Rio de Janeiro, entre latitude 23°11' S e longitude 42°47' W (Figura 7) e é caracterizada por um sistema de ressurgência costeira, cujo controle envolve fatores fisiográficos, oceanográficos e atmosféricos.

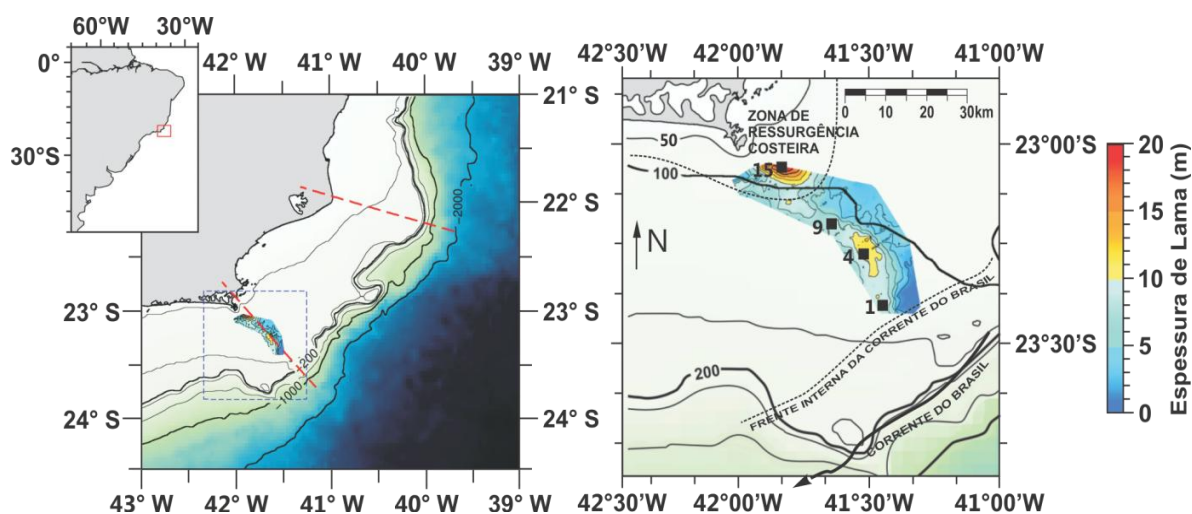


Figura 7. Área de estudo.

A oceanografia da região é dominada pela Corrente do Brasil (CB) e do afloramento da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), o que aumenta a produtividade primária local e deposição de matéria orgânica (MO), embora condições óxicas sejam mantidas na coluna d'água (PEREIRA; EBECKEN, 2009).

A CB transporta a Água Tropical (AT) na camada superficial e a ACAS no fundo. Essas duas massas de água penetram na plataforma continental até a parte

mais interna através de diferentes mecanismos, dando como resultado uma terceira massa de água, denominada Água Costeira (AC). Os encontros dessas massas ocorrem preferencialmente na camada superficial, no caso AC e AT, e de fundo para AC e ACAS (CASTRO et al., 2008). A AC é caracterizada por baixas salinidades ($S < 34$) banhando a costa e, nas proximidades da quebra da plataforma continental, a AT é relativamente quente e salina ($T > 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $S > 36,40$) na camada superficial e a ACAS, mais fria e menos salina ($T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $S < 36,40$), na camada de fundo (VALENTIN; ANDRE; JACOB, 1987; CARBONEL, 2003; CASTRO et al., 2008).

Dois mecanismos físicos podem ser considerados potencialmente os responsáveis pela maior acumulação de MO na plataforma intermediária: a possível ocorrência de vórtices e a barreira hidrodinâmica formada pela frente térmica. Os vórtices, já começaram a ser descritos por Mascarenhas et al. (1971 apud. ROSSI-WONGTSCHOWSKI; MADUREIRA, 2006), que consideraram um meandramento da CB, associado a vórtices ciclônicos e anticiclônicos. No entanto, até agora não se tem dados suficientes para afirmar e demonstrar a presença destes vórtices.

As frentes são em geral, regiões de convergência das correntes horizontais. É por isto, que são zonas potenciais para a ocorrência de concentração de organismos e também de substâncias poluentes (CASTRO et al., 2008). Estes autores, utilizando as estruturas térmicas e halinas como indicadores, identificaram duas frentes na plataforma continental: a Frente Térmica Profunda (FTP), que separa as regiões interna e média, e a Frente Halina Superficial (FHS), que separa as regiões média e externa da plataforma.

A FTP é formada na região de separação entre AC e ACAS, ela é a interseção da termoclina com o fundo. A FHS está influenciada do lado interno pela AC e, do lado externo, pela AT transportada pela CB. Ela também separa a camada superficial, da água do fundo (CASTRO et al., 2008). As duas frentes (FTP e FHS) são dependentes das intrusões da CB em direção à costa.

A ressurgência é um fenômeno oceanográfico caracterizado pelo afloramento até a camada fótica de águas frias e ricas em nutrientes provenientes de grandes profundidades, aumentando a produtividade biológica (CARBONEL, 2003).

Os processos de ressurgência são mais comuns e intensos no lado leste dos oceanos Atlântico e Pacífico. O SRCF (23° S , 42° W) é uma anomalia no lado oeste do oceano Atlântico na costa do estado do Rio de Janeiro, Brasil. A mudança na

costa de norte-sul para leste-oeste, entre outros fatores, produz a ressurgência da Água Central do Atlântico Sul (ACAS). No entanto, o principal mecanismo de ressurgência são os ventos de nordeste.

A ressurgência é um fenômeno que ocorre em mesoescala (dezenas a centenas de quilômetros) e na escala temporal subanual (dias, semanas). Pode ser classificada em três categorias principais: ressurgência costeira, de oceano aberto e equatorial. A ressurgência costeira é quando movimentos ascendentes de massas de águas têm sua influência nas proximidades da costa, transportando para a zona eufótica concentração de nutrientes necessários para a produção primária, como na região do SRCF (ROSSI-WONGTSCHOWSKI; MADUREIRA, 2006).

Em geral, bioclásticos e areias compõem os sedimentos do sector sudeste da plataforma continental (Figura 8), porém, ocorrem acumulação de sedimento fino, principalmente, ao largo de Cabo Frio.

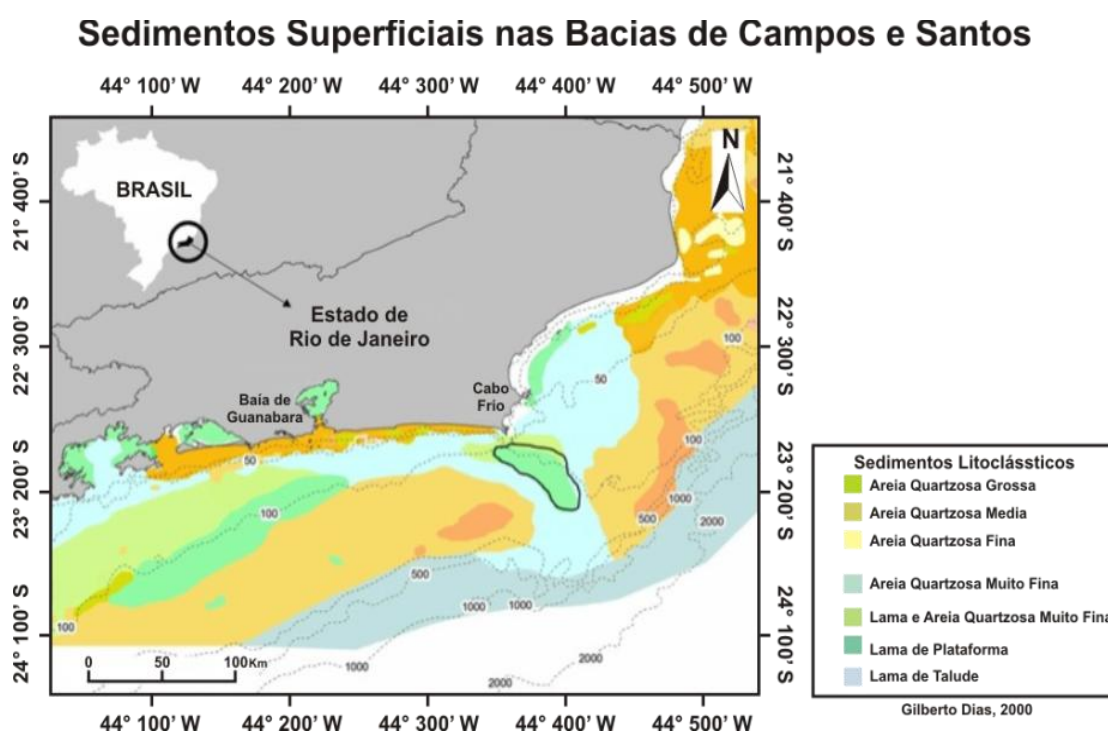


Figura 8. Principais sedimentos que compõem a área de estudo. A área da plataforma de Cabo Frio destacada por um contorno preto representa a cunha lamosa avaliada neste estudo.

Segundo Dias et al. (1982) as lamas distribuídas nesta região são de idade holocênicas e o processo de deposição continua atualmente, em equilíbrio com as condições hidrodinâmicas dominantes na plataforma continental. Entretanto, ainda se discute a origem destas lamas.

Kowsmann e Costa (1979) apontaram a paleodrenagem do Rio Paraíba do Sul como a provável origem da cunha lamosa localizada entre Cabo Frio e o Rio Paraíba do Sul, a qual tem como mineral dominante caulinita. Entretanto, o predomínio de caulinita é atribuído ao carregamento de detritos finos já maduros provenientes de áreas-fontes precambrianas, submetidas à intenso intemperismo químico, possivelmente, recicladas do Grupo Barreiras.

No banco lamoso do SRCF, o Projeto Ressurgência realizou um levantamento sísmico de alta resolução para mapear a espessura do corpo de lama. Os valores de espessura variaram entre menores do que 1 m, no SE do banco lamoso, a 20 m, no extremo norte da área (Figura 8) (ALBUQUERQUE, 2010). Nesta área de estudo, análises de raios-X na fração total foram feitas, indicando a presença de quartzo, feldspatos (anortita, albita e k-feldspato), mica, anfibólio, aragonita, calcita, gipso, gibbsita, pirita, caulinita, illita, esmectita e possivelmente a vermiculita, corindo e rutilo (ALBUQUERQUE, 2011).

4 METODOLOGIA

4.1 ETAPA DE CAMPO

Esta etapa foi dividida em duas fases: a primeira foi a coleta dos testemunhos de sedimentos e a segunda corresponde ao subamostragem dos testemunhos.

A coleta dos testemunhos 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 no banco lamoso encontrado na plataforma do SRCF, num gradiente batimétrico, com o auxílio de um *box-corer* (30 x 30 x 30 cm), utilizando-se tubos de PVC ($\varnothing = 10$ cm, 40 cm de comprimento) (Figura 9). 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 - BCCF10-04 A2; (3) Estação 9 - BCCF10-09 B2; (4) Estação 15 - BCCF10-15 B2 estão detalhadas na Tabela 2. Na Tabela 3 são apresentados os valores médios de granulometria, COT, enxofre total, CRS, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, e as taxas de sedimentação de cada perfil sedimentar estudado.



Figura 9. Coletor de sedimento do tipo *box-corer* utilizado na coleta dos testemunhos na plataforma continental de Cabo Frio.

Tabela 2. Identificação, localização geográfica, profundidade da coluna d'água e tamanho da cada testemunho.

Estação Coleta	Identificação Testemunho	Latitude-Longitude	Profundidade Coleta (m)	Tamanho Testemunho (cm)
1	BCCF10-01	23°40'38" - 41°59'01"	128	25
4	BCCF10-04	23°27'64" - 41°64'48"	120	27
9	BCCF10-09	23°20'13" - 41°73'63"	117	23
15	BCCF10-15	23°05'86" - 41°87'61"	79	20

Tabela 3. Granulometria, composição elementar, fracionamento isotópico da pirita, e taxa de sedimentação de cada testemunho.

Estação	Lama (%) (mediana e intervalo) ^a	COT (%) (mediana e intervalo) ^b	ST (%) (mediana e intervalo) ^b	CRS (%) (mediana e intervalo) ^b	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}} (\text{‰})$ (mediana e intervalo) ^b	TS (mm.yr ⁻¹) ^a
1	61.9 (40.9–100)	1.2 (1.0 – 2.0)	0.14 (0.004–0.29)	0.05 (0.006–0.24)	–40 (–42 to –26)	1.0
4	93.8 (72.7–100)	2.0 (1.5 – 2.3)	0.2 (0.05–0.31)	0.07 (0.007–0.16)	–38 (–41 to –31)	1.4
9	91 (81–100)	2.0 (1.6 – 2.6)	0.3 (0.03–0.32)	0.05 (0.01–0.14)	–33 (–39 to –26)	1.8
15	58 (46–81.6)	1.6 (1.1 – 2.2)	0.2 (0.14–0.31)	0.05 (0.02–0.08)	–32 (–36 to –28)	5.5

^aDados de Sanders et al. (sumetido). TS, taxa de sedimentação baseado na datação ²¹⁰Pb e ²³⁹⁺²⁴⁰Pu.

^bDados de Díaz et al. (2012) (COT, carbono orgânico total; ST, enxofre total; CRS, *chromium reducible sulfur*; $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, razão de isótopo estável do CRS).

A datação ²¹⁰Pb e ²³⁹⁺²⁴⁰Pu e dados de granulometria apresentados nesta tabela foram obtidos de testemunhos recuperados dos mesmos *box-cores* estudados.

A Figura 10 apresenta a localização das estações de amostragem no banco lamoso, assim como também o regime hidrodinâmico que afeta cada estação. A estação 15 localizada na zona interna da plataforma é influenciada pela ressurgência costeira. As estações 4 e 9 estão localizadas na zona intermediária da plataforma continental. Por último, a estação 1 localizada na área externa é influenciada principalmente pelo fluxo da frente interna da CB.

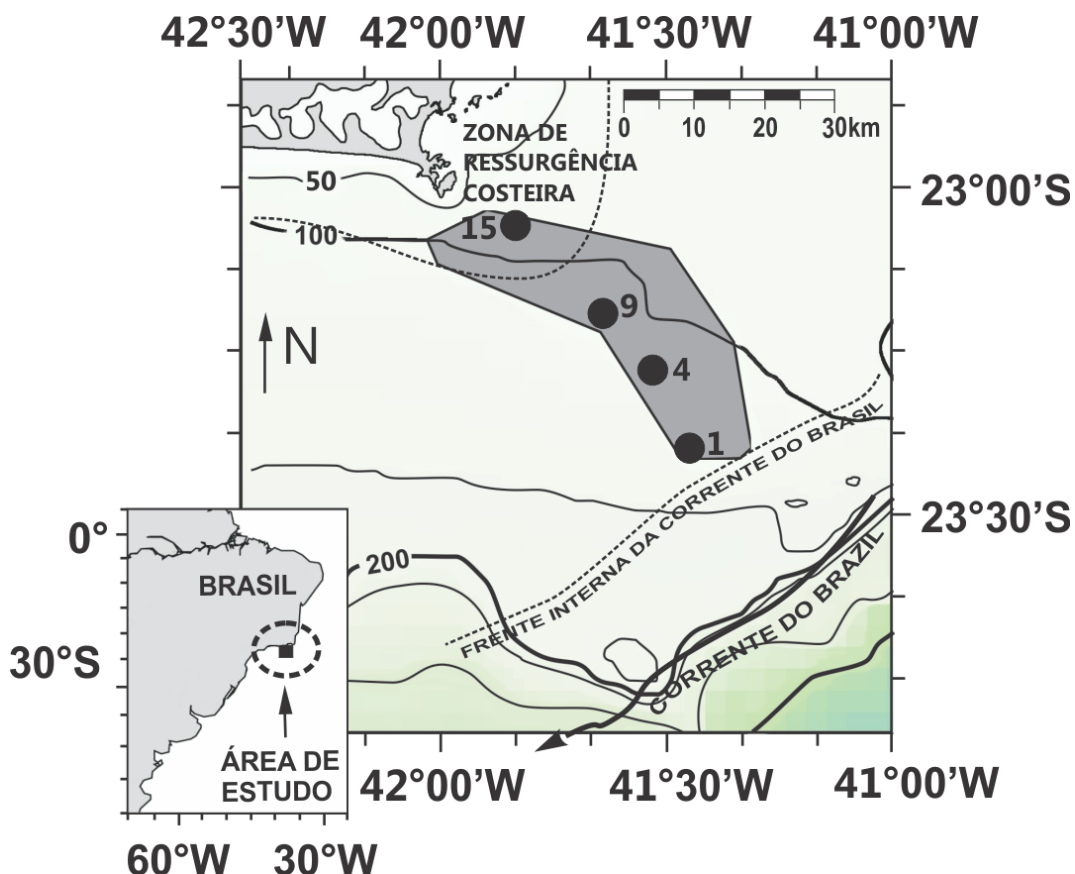


Figura 10. Localização das estações de amostragem no Sistema de Resurgência de Cabo Frio, sudeste do Brasil. A área do banco lamoso amostrado é representado por um polígono sombreado.

A segunda etapa, correspondente ao subamostragem dos testemunhos que foi realizada no Laboratório de Estudos Paleoambientais do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, com resolução de 1 cm, dentro de um “*glove-bag*” em atmosfera contínua de nitrogênio (N_2). Os sedimentos foram colocados em sacos plásticos identificados e posteriormente estocados a 4 °C até a realização das análises.

4.2 ETAPA DE LABORATÓRIO

4.2.1 Tratamento físico das amostras

4.2.1.1 Secagem e maceração

A secagem se levou a cabo em vidros de relógios numa estufa a temperatura de 50 °C até peso constante. Posteriormente as amostras foram maceradas

utilizando um gral de ágata, posteriormente peneiradas numa peneira de 150 µm e em seguida foram estocadas em sacolas plásticas devidamente identificadas. Uma vez finalizado estes passos se procedeu à realização das análises químicas.

4.2.2 Tratamento químico das amostras

A Figura 11 ilustra a sequência metodológica utilizada para as análises dos metais associados à pirita nos sedimentos. Foi usado o método proposto por Huerta-Diaz e Morse (1990), baseado numa modificação do método originalmente desenvolvido por Lord (1982). Neste método foram determinadas 4 frações: **Fração solúvel em HCl**: metais fracamente associados a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, em carbonatos ou adsorvidos em aluminossilicatos, sulfetos amorfos (extração com HCl 1N); **Fração de Silicatos**: metais na rede cristalina dos silicatos (extração com HF 10 M); **Fração da Matéria Orgânica**: metais formando complexos com a MO (extração com H₂SO₄ concentrado); **Fração Pirita**: metais associados ou ligados à pirita (solução sólida de sulfeto de ferro + sulfetos metálicos) e ferro pirítico (extração com HNO₃). Neste trabalho foram consideradas as frações solúvel em HCl e ligada à pirita.

Com base nestas frações foi calculado o DOP definido por Berner (1970), como:

$$DOP(\%) = \frac{Fe_{pyr}}{Fe_{pyr} + Fe_{HCl}} * 100$$

De forma análoga ao DOP o DTMP (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1990) também foi calculado, sendo definido como:

$$DTMP(\%) = \frac{Me_{pyr}}{Me_{pyr} + Me_{HCl}} * 100$$

Extração Sequencial do Sedimento

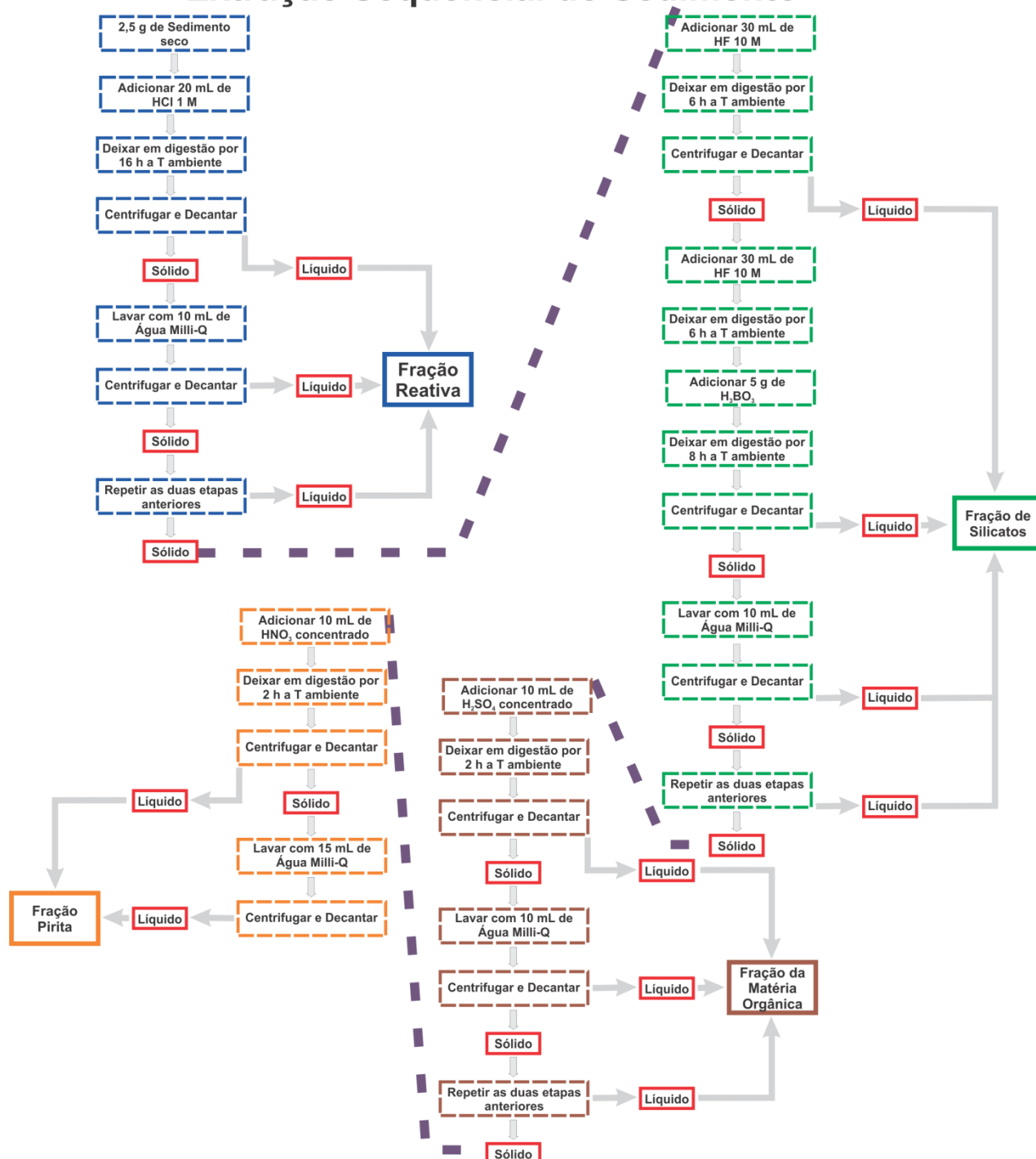


Figura 11. Fluxograma da extração sequencial utilizada nos sedimentos de Cabo Frio.

Na extração sequencial foi utilizada uma sub-amostra de 2,5 g de sedimento seco. No início da extração foi adicionado 20 mL de HCl 1M na amostra e deixada reagindo durante 16 h, a temperatura ambiente. Após isso foi centrifugada (5 min., 3500 rpm) e o sobrenadante foi recolhido em um béquer. Posteriormente foram realizadas duas lavagens com 10 mL de água milli-Q, centrifugando após a cada

lavagem e o sobrenadante colocado no mesmo béquer da solução anterior. A solução resultante desta primeira etapa de extração foi estocada em frascos de vidro âmbar para posterior análise que corresponde à fração solúvel em HCl ou disponível.

Ao resíduo sólido úmido da extração anterior, foram adicionados 30 mL de HF 10 M, deixando em agitação por 6 h, posteriormente foi centrifugada (5 min.; 3500 rpm) e o sobrenadante foi recolhido em um béquer. Ao resíduo sólido foi adicionado mais 30 mL de HF 10 M e colocado em digestão por 6 h. Após as 6 h foram adicionados 5 g de H_3BO_3 e colocados em agitação por 8 h. Após isso, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante recolhido em um béquer. O sólido foi lavado duas vezes com 10 mL de água milli-Q e posteriormente centrifugado, o sobrenadante foi recolhido no mesmo béquer anterior. Posteriormente a solução foi estocada em frascos de plásticos para posterior análise. O líquido recolhido é a fração de metais na rede cristalina dos silicatos. Nesta etapa foi realizada uma modificação, na qual em vez de deixar a amostra em digestão por 1 h e 16 h respectivamente foi realizada duas digestões de 6 h.

Ao resíduo sólido da extração anterior, se adicionou 10 mL de H_2SO_4 concentrado e colocado em agitação por 2 h e posterior centrifugação (10 min., 3500 rpm), onde o sobrenadante foi recolhido em um béquer. Posteriormente foi lavado duas vezes com 10 mL de água milli-Q e centrifugado, o sobrenadante foi recolhido no mesmo béquer anterior. Seguidamente a solução foi estocada em frascos de vidro âmbar para posterior análise. O líquido recolhido corresponde à fração de metais associados à matéria orgânica.

Ao resíduo sólido da extração anterior, se adicionou 10 mL de HNO_3 concentrado e foi colocado em agitação por 2 h e posterior centrifugação (5 min., 3500 rpm), onde o sobrenadante foi recolhido em um béquer. Posteriormente foi lavado com 15 mL de água milli-Q e centrifugado, o sobrenadante foi recolhido no mesmo béquer anterior. Seguidamente a solução foi estocada em frascos de vidro âmbar para posterior análise. O extrato recolhido contém a fração de metais associados à pirita e ferro pirítico.

A fração solúvel em HCl e pirítica foram analisadas através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP - OES) (Figura 12), no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da

Universidade de São Paulo em Piracicaba (USP). Os metais analisados foram Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn e Cd, assim como o semi-metal ou metaloide As.



Figura 12. Equipó HORIBA Jobin Yvon, modelo Ultima 2.

Foram analisados brancos paralelamente às amostras, todas as soluções utilizadas nas extrações foram preparadas com reagentes de grau analítico (*Merck*) e água milli-Q. A reprodutibilidade analítica variou entre $\pm 4\%$ e $\pm 8\%$ para as frações solúvel em HCl e pirítica, respectivamente, conforme indicado por diferenças percentuais relativas dos resultados obtidos para um material de referência certificado (NRC PACS-2, Canada), analisado em duplicata (Tabela 4).

Tabela 4. Série de análises em duplicata de material certificado (NRC PACS-2, Canada) para os processos de extração reativa e pirítica, de acordo com Huerta-Diaz and Morse (1990).

Elemento	Concentração Total Certificada	Fração solúvel em HCl (Extraída com HCl 1 M)	Fração Pirítica (Extraída com HNO₃ concentrado)
As (nmol/g)	350 \pm 20	150–157	4,87–5,43
Cd (nmol/g)	18,8 \pm 1,3	12,8–13,5	1,0–1,1
Cr (nmol/g)	1744 \pm 88	49,7–52,3	69,6–78,6
Cu (μ mol/g)	4,88 \pm 0,19	2,12–2,27	0,014–0,016
Mn (μ mol/g)	8,01 \pm 0,35	2,00–2,09	0,28–0,31
Ni (nmol/g)	673 \pm 39	358–385	182–206
Pb (nmol/g)	883 \pm 39	553–596	0,43–0,48
Zn (μ mol/g)	5,57 \pm 0,35	3,51–3,76	1,16–1,30

4.2.2.1 Isótopos da pirita (CRS) e S total (ST)

As informações sobre os métodos utilizados para analisar os dados de Fe, DOP e $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ utilizados nas discussões são apresentados por Díaz et al. (2012). Resumidamente, os dados Fe_{HCl} , Fe_{pyr} e DOP foram produzidos de acordo com o método de Huerta-Diaz e Morse (1990), analisando-se os estratos gerados pelas extrações descritos acima.

Para as análises de ST, alíquotas de 5 g de amostras foram secas em estufas a 40°C por 48 h, posteriormente maceradas em graal de ágata. As análises foram feitas em analisador elementar Eurovector no Instituto de Pesquisa do Mar Báltico (Alemanha).

Análises de isótopos estáveis foram realizadas em relação à fração de enxofre extraída por destilação, em solução CrCl_2 2M em HCl 6M a quente, recolhida em acetato de Zn (20%) que corresponde essencialmente à fração pirítica (*chromium reducible sulfur* – CRS), como descrito no método de duas etapas de Fossing e Jørgensen (1989). O ZnS recolhido foi convertido para Ag_2S com uma solução de AgNO_3 e a composição do enxofre foi medida por meio de espectrometria de massa de combustão a gás (Thermo Finnigan MAT™ 253), acoplado a um analisador elementar Thermo Flash. Estes resultados são apresentados na notação $\delta^{34}\text{S}$ contra V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) (MANN; VOCKE; KELLY, 2009).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR E GRAU DE PIRITIZAÇÃO

Os sedimentos da área de estudo são caracterizados por terem sido depositados sob condições óxicas na coluna d'água, interpretado a partir dos baixos valores de DOP ($< 30\%$; Figura 13), e confirmado pelos baixos valores de CRS ($\leq 0,2\%$), níveis de sulfeto de hidrogênio na água intersticial abaixo do limite de detecção ($< 1 \mu\text{M}$), pela invariável concentração (25 a 28 mM) do sulfato e pelo fracionamento isotópico ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 21 a 23‰) quase constante do sulfato da água intersticial (DÍAZ et al., 2012).

Roychoudhury, Kostka e Van Cappellen (2003) observaram que em sedimentos depositados sob condições oxidantes podem apresentar valores de DOP maiores do que aqueles encontrados na área do SRCF, evidenciando a importância potencial do processo de piritização, mesmo nestas condições. Nos sedimentos estudados foi evidenciada a sobreposição entre a sulfato redução e intensos processos de re-oxidação (DÍAZ et al., 2012), como reportado previamente para outras regiões marinhas (MCMANUS et al., 1998; ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008).

Os perfis de concentrações dos elementos-traço e o grau de piritização dos mesmos são apresentados na Figura 13. O arsênio apresenta maiores níveis na fração pirítica em comparação com os da fase solúvel em HCl, na maioria das amostras das quatro estações. Este padrão era esperado devido à forte afinidade do As com a pirita (MORSE; LUTHER, 1999).

Em relação a Mn, Cd, Ni e Zn, níveis mais elevados foram encontrados na fase solúvel em HCl, o que coincide com o baixo nível de piritização esperado para estes metais (MORSE; LUTHER, 1999; HUERTA-DIAZ et al., 2011). Já o cobre apresentou maiores níveis na fração pirítica na estação 1, maiores níveis na fração solúvel em HCl na estação 4 e níveis equivalentes destas duas frações nas estações 9 e 15. A variabilidade na piritização do Cu tem sido previamente reportada, principalmente apresentando valores de DTMP intermediários ou altos (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992; HUERTA-DIAZ et al., 2011).

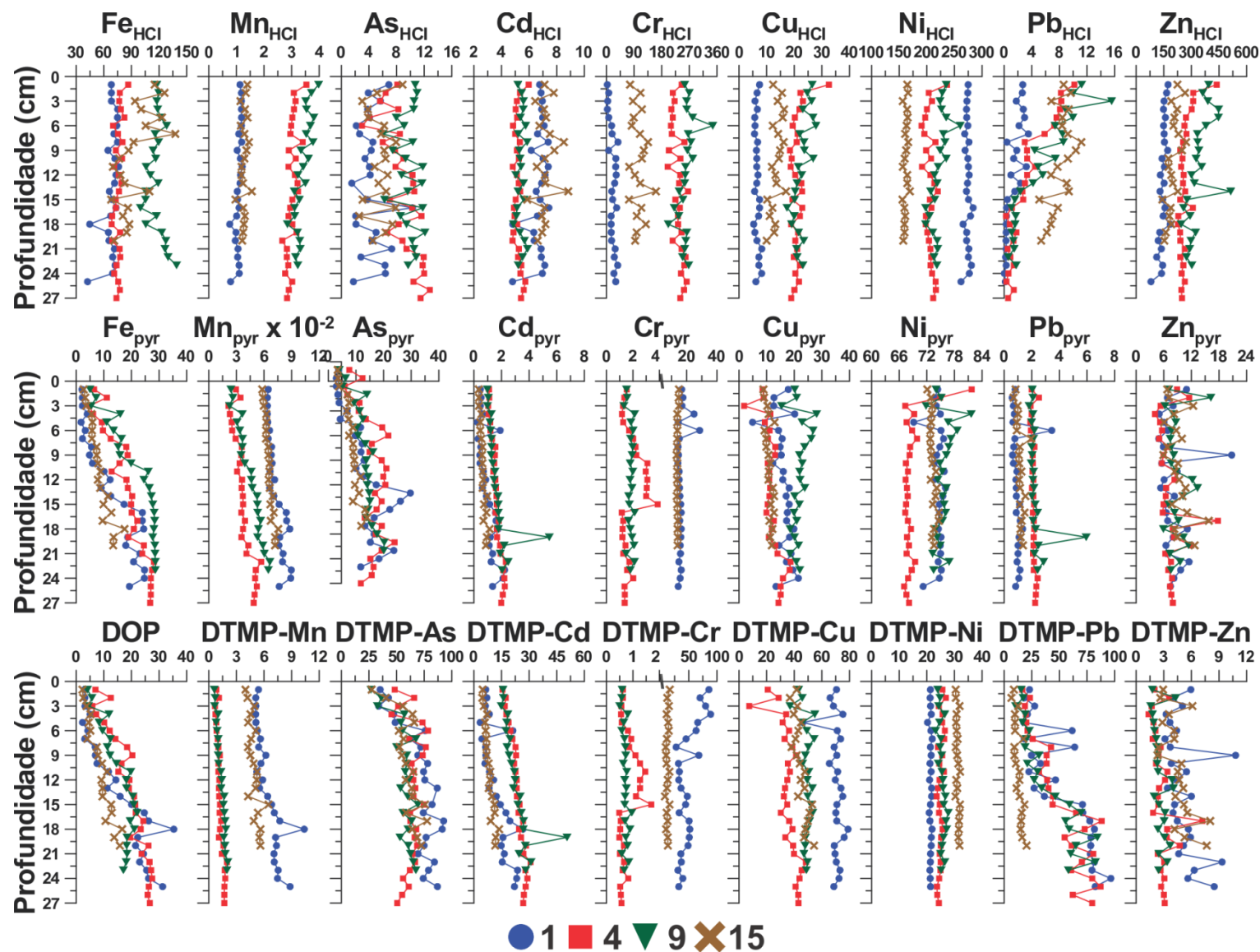


Figura 13. Distribuição vertical das concentrações solúvel em HCl, pirítica ($\mu\text{mol/g}$ para Fe e Mn; e nmol/g para os outros elementos), o DOP e DTMP (%).

O cromo apresentou uma elevada piritização na estação 1 (maior que 50% nas camadas superficiais), em quanto o Pb, nas estações 1, 4 e 9 (maior que 50% nas camadas profundas). Estes altos graus de piritização foram inesperados, já que baixos níveis de piritização foram apresentados por estes metais nas outras estações. Morse e Luther (1999) propuseram que o grau de piritização é dependente das reações cinéticas de troca com água, em relação à formação de sulfetos metálicos, determinando que os elementos formem fases individuais de sulfetos ou incorporados pelos sulfetos de ferro. O chumbo tem reação de troca com a água mais rápida do que o ferro, resultando na formação de PbS antes da formação de FeS e pirita, enquanto o Cr^{3+} é cineticamente inerte para reação com sulfetos e não é incorporado na pirita (MORSE; LUTHER, 1999).

Poucos elementos apresentam tendências opostas nas distribuições entre as frações solúvel em HCl e piríticas, como observado principalmente para Mn (Figura 13), o que evidencia produção da fase pirítica a partir do consumo da fase solúvel em HCl (HUERTA-DIAZ et al., 2011). Apesar das grandes oscilações nas camadas superficiais, esta distribuição oposta foi geralmente observada para o Cr na estação 1, sugerindo uma conversão entre fases sólidas. Morse et al. (1993) também encontraram altos valores de DTMP para este metal (variando entre ~10% e ~80%) numa região que apresenta condições redox variáveis, como é refletido pela variabilidade do DOP desde 9% e 79% (Galveston Bay, EUA).

Uma forte diminuição na fase solúvel em HCl foi observado para Pb nas camadas profundas, que apresentam níveis constantes da fase pirítica (Figura 13). O Pb solúvel em HCl pode ter sido dissolvido nas camadas profundas do sedimento para a coluna d'água, e exportado do sedimento ou reincorporado aos óxidos de Fe e Mn nas camadas superficiais, por exemplo, contribuindo para o enriquecimento superficial da fase solúvel em HCl (SHAW; GIESKES; JAHNKE, 1990). Porém, uma variabilidade temporal no aporte de Pb solúvel em HCl pode também estar associada a estes resultados. Por exemplo, devido ao aumento do aporte de Pb antropogênico transportado pela atmosfera e acumulado nos sedimentos recentes, correspondem às últimas décadas, como também pode ter ocorrido no SRCF (ALLEMAN et al., 2001).

A Figura 14 representa a correlação entre o COT e o DOP e o DTMP dos diferentes elementos-traço. É possível observar que o grau de piritização de nenhum

dos elementos apresenta uma correlação significativa com o conteúdo de COT. A ausência de correlação entre estas variáveis permite inferir que a MO não é limitante na formação da pirita, já que o grau de conversão do ferro solúvel em HCl em ferro pirítico é independente do conteúdo de MO, como foi reportado por Díaz et al. (2012). Estes autores indicaram que a disponibilidade de sulfeto dissolvido e os processos de oxidação são os fatores que limitam a formação de pirita nos sedimentos do SRCF. Através da ausência de correlação (COT e o DOP e o DTMP) também pode ser inferido que, os processos de ciclagem destes elementos não tem forte associação com o ciclo do enxofre.

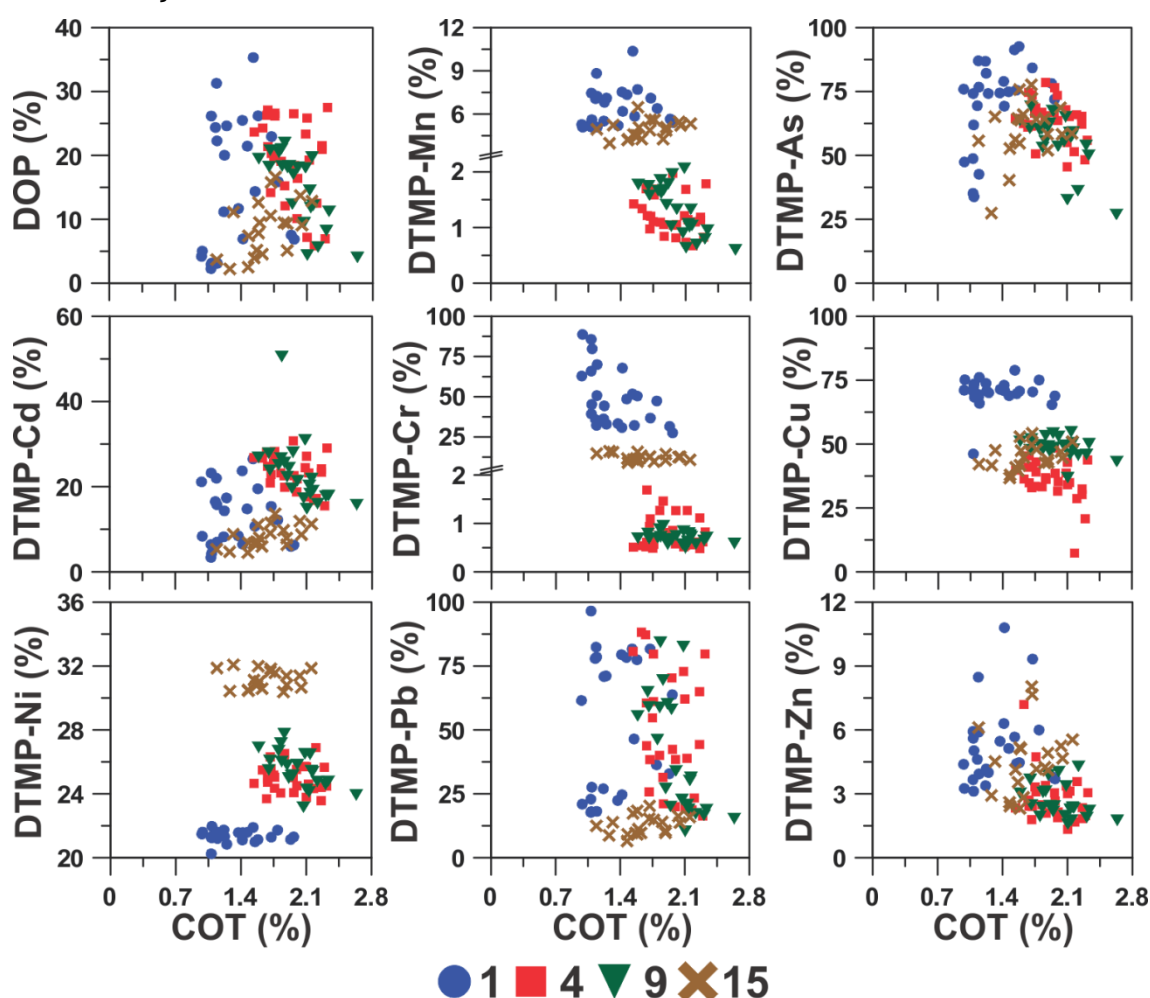


Figura 14. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o carbono orgânico total (COT).

Os valores de DTMP em relação a Mn (em todas as estações), Cd (em todas as estações) e Pb (estações 1, 4 e 15) foram correlacionados positivamente com o conteúdo de enxofre total (ST) nos sedimentos (Figura 15), esta correlação estaria refletindo uma limitação de enxofre no processo de piritização.

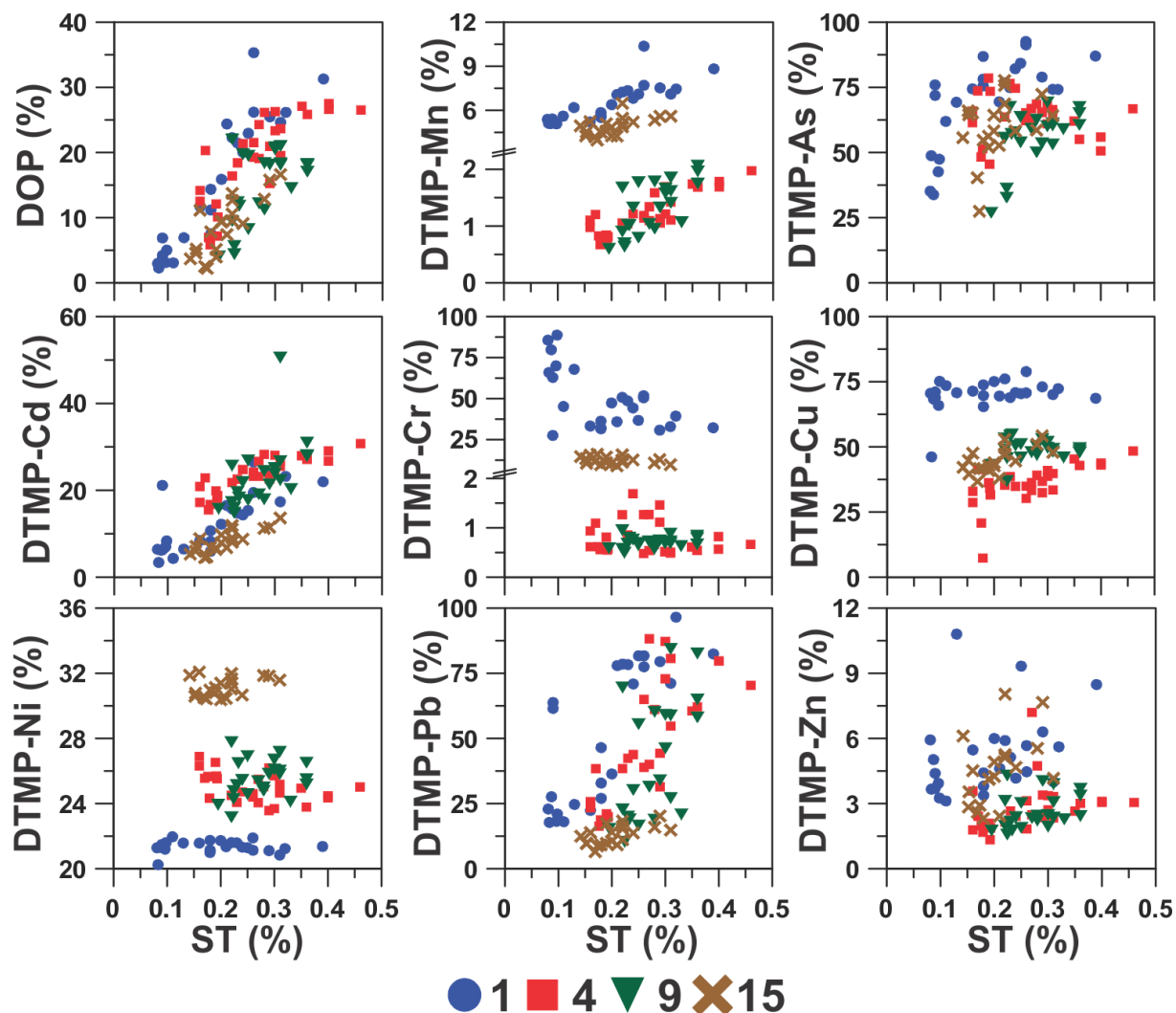


Figura 15. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o enxofre total (ST).

Na Figura 15 observa-se claramente uma correlação positiva entre o DOP e o ST, permitindo inferir que na formação da pirita o fator limitante é o enxofre. Com o intuito de fazer uma comparação com outros estudos, que assumem que todo o enxofre total é pirítico, foi realizada a correlação entre o DOP e DTMPs e o CRS, que é uma medida direta do enxofre pirítico (Figura 16). Díaz (2012) demonstrou que no SRCF nem todo o ST é enxofre pirítico, sendo parte potencialmente que pode estar sendo incorporado pela MO.

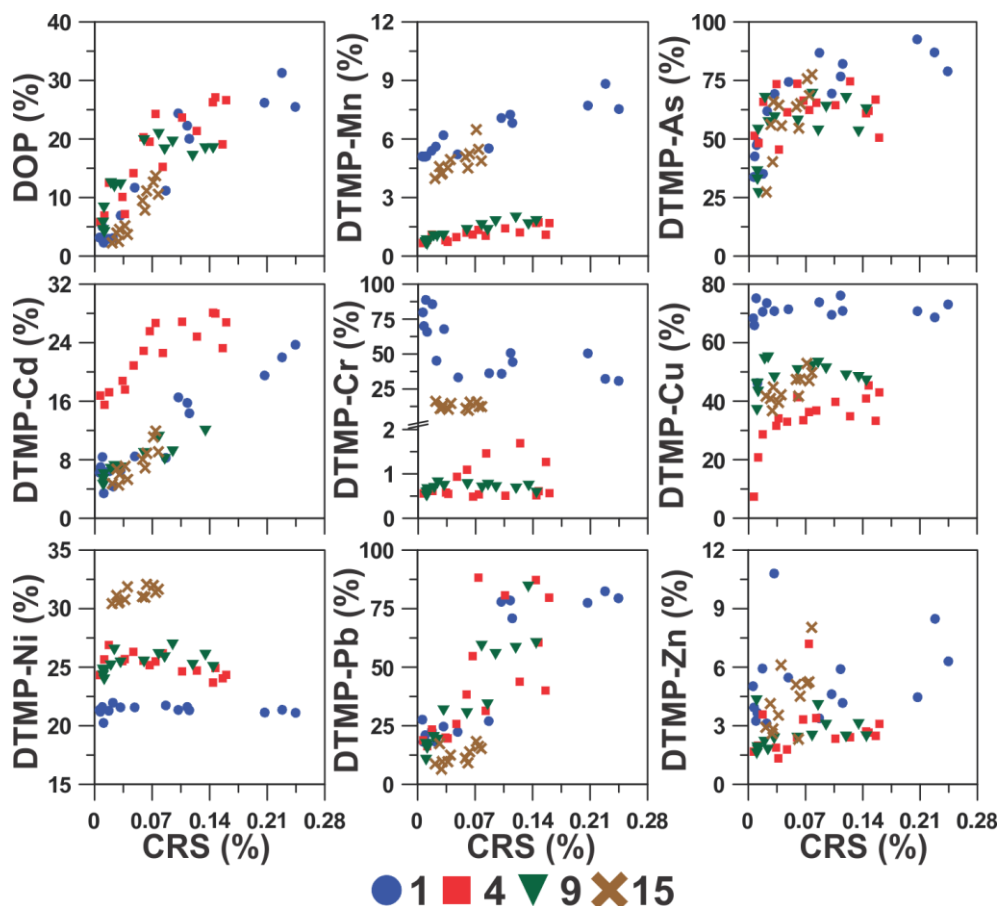


Figura 16. Relação do grau de piritização de Fe e elementos-traço com o *Chromium Reducible Sulfur* (CRS).

Além do CRS ser uma medida mais direta do enxofre pirítico, observou-se que de forma geral as tendências na Figura 16 são iguais as apresentadas na Figura 15. Também na Figura 16 pode-se observar a correlação positiva entre DOP e o CRS, confirmando o enxofre como limitante na formação da pirita.

Os valores medianos, por testemunhos, do grau de piritização (Figura 17) de As, Cu, Pb e Ni sempre excedem os de Fe, que foram superiores aos do Mn e Zn, enquanto tendências opostas foram encontradas para os níveis medianos de piritização do Cr (excedendo valores de DOP nos testemunhos 1 e 15) e Cd (excedendo valores de DOP nos testemunhos 4 e 9). Foi demonstrado que a variabilidade da piritização ao longo da plataforma (Figura 17), com valores de DTMP apresentando uma diferença nítida na área intermediária da plataforma, onde houve diminuição da piritização de Mn, Cr e Zn. Por outro lado, aumentos do DTMP foram observados para Cd, seguindo a tendência do DOP. As e Pb apresentaram aumento de DTMP com o aumento da distância da costa, enquanto Ni apresentou

uma tendência oposta. Considerando os dados de ^{210}Pb e $^{239+240}\text{Pu}$, as idades da base dos testemunhos tiveram uma grande variedade, estimadas em quase 36 anos (estação 15, plataforma interna), 135 anos (estação 9, plataforma intermediária) e superiores aos 200 anos (estações 1 e 4, plataforma externa e intermediária, respectivamente) (Tabela 3). A idade dos testemunhos aumenta com a distância da costa, aparentemente afetando os elementos altamente incorporados na pirita (As e Pb), mas outros fatores parecem superar os efeitos da idade do sedimento sobre o DTMP para a maioria dos elementos, tais como a influência de altos teores de partículas de granulometria fina, junto ao COT e ST nas estações intermediárias da plataforma (Tabela 3).

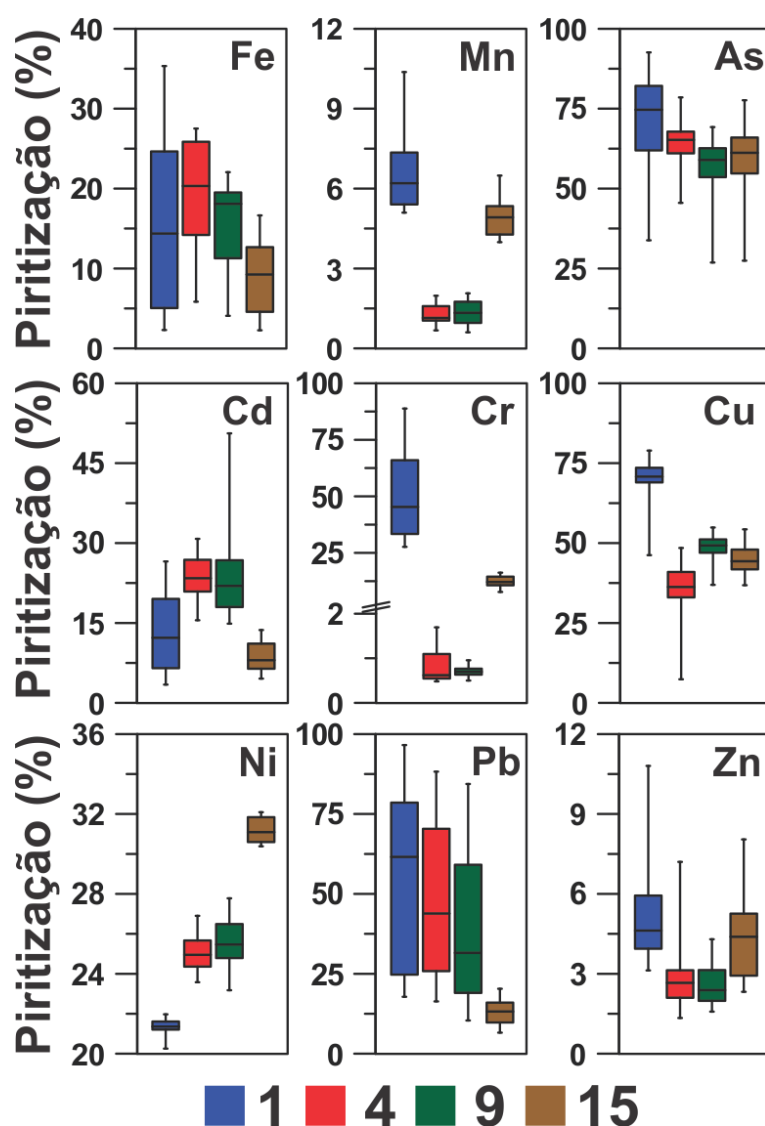


Figura 17. Box-plots do grau de piritização (DOP) e graus de piritização do metal traços (DTMP) para cada testemunho das diferentes estações (1, 4, 9 e 15). Nos diagramas, as caixas representam medianas e percentis 25 e 75, enquanto as barras de erro representam os valores máximos e mínimos.

Geralmente o DTMP aumenta com o incremento do DOP, refletindo a incorporação gradual na piritita, independentemente do tipo de ambiente sedimentar (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992). Esta correlação foi observada em particular para Mn, As, Cd e Pb, e ocorrem em pelo menos um testemunho para cada elemento (Figura 18). A piritização de As apresenta um aumento mais acentuado em baixos valores de DOP (< 10%), enquanto a de Pb mostrou um grande aumento em relação ao DOP quando este excede 10%. Manganês e Cd apresentaram valores de DTMP fortemente correlacionados com o DOP, enquanto os de Cu apresentaram um ligeiro aumento com o aumento do DOP nas estações de 4, 9 e 15, mas foi quase constante na estação 1. A piritização de Cr, Ni e Zn não varia em resposta ao DOP, com exceção na estação 9.

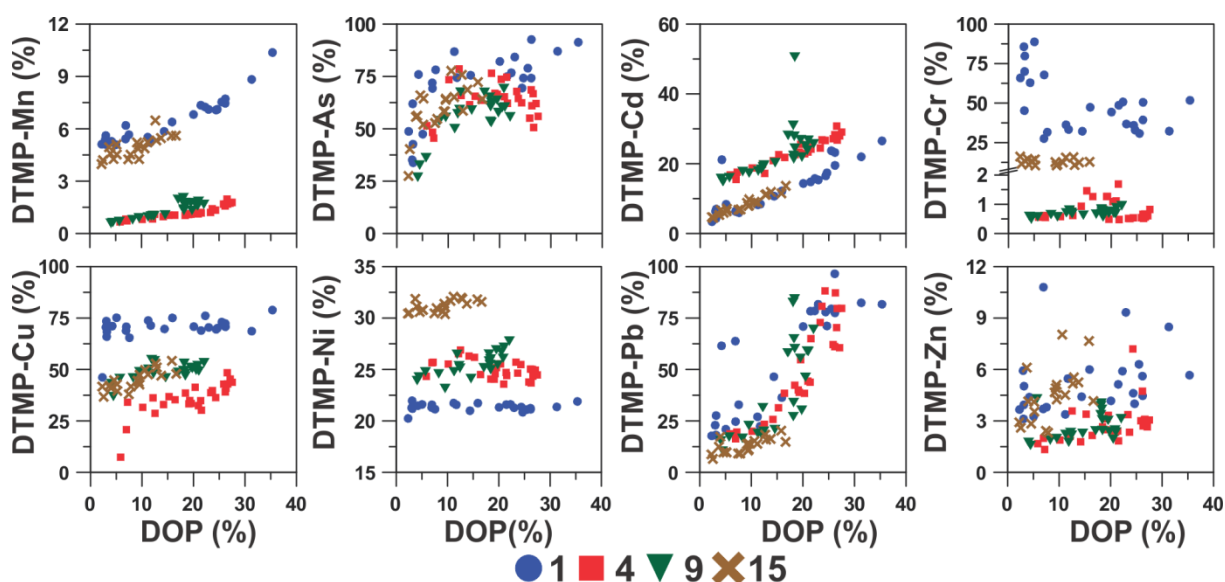


Figura 18. Relação do grau de piritização de metais traços (DTMP) com o grau de piritização (DOP).

O aumento da piritização com o aumento da profundidade pode ser afetado pelo crescimento de cristais de piritita sobre os cristais que inicialmente se formaram na camada superficial (NEUMANN et al., 2005). Um processo semelhante pode ocorrer no SRCF, uma vez que um intenso sobrecrecimento de cristal de piritita foi encontrado em frambóides e poliframbóides, embora a contínua acumulação com a maior profundidade seja parcialmente interrompida pela bioturbação, o que também contribui para a oxidação parcial de sulfetos e sobrecrecimento de novo cristal de piritita (DÍAZ et al., 2012). Enquanto o aporte da MO não parece limitar a piritização

dos elementos-traço nos sedimentos estudados, a influência na combinação de diferentes fatores: idades nos sedimentos, disponibilidade de sulfeto e bioturbação, parece ser crítica para determinar este processo.

Pela a tendência observada na Figura 18 é possível propor a sequência de piritização dos elementos no SRCF e comparar com outras áreas (Tabela 5).

Tabela 5. Ordem decrescente dos valores de DTMP para o presente estudo em comparação com outros estudos realizados em diferentes ambientes marinhos.

Referência	Área de Estudo	Ordem Decrescente do DTMP
Huerta-Diaz e Morse (1992)	Diferentes Locais, Golfo do México	As > Cu = Fe > Ni >> Mn > Zn > Cr = Pb > Cd
Billon, Ouddane e Boughriet (2001)	Bahia de Authie, N da França	Mn > Zn ~ Cu > Cd
Dellwig <i>et al.</i> (2002)	Turfeira, NW da Alemanha	Cu > As > Co > Cr > Mn > Cd > Zn > U > V
Otero <i>et al.</i> (2005)	Ría de Arousa, NW da Espanha	Cu > As > Mn > Zn > Cr > Cd
Scholz e Neumann (2007)	Achterwasser, NE da Alemanha	Co > Mn > As > Cu > Cr > U > Zn > Cd > V ~ Ba
Presente Estudo	Cabo Frio, SE do Brasil	As > Pb > Mn = Cd > Fe >> Zn > Cu > Cr = Ni

Em comparação com a sequência teórica, proposta por Huerta-Diaz e Morse (1992) e Morse e Luther (1999), em relação aos elementos-traço estudados neste trabalho, claramente pode-se observar que a sequência muda, principalmente para o Pb e para Cd.

A possível diferença na tendência encontrada para o SRCF pode ser devida aos estudos anteriores terem sido realizados em ambientes anóxicos ou subóxico (Tabela 5) como descrito acima, enquanto neste estudo o ambiente é oxidante. O Pb é um dos elementos que possui uma cinética de reação mais rápida que o ferro, fazendo com que ele possa formar sulfeto próprio e não ser incorporado ou coprecipitado com a pirita (MORSE; LUTHER, 1999).

5.2 EFEITO DA RE-OXIDAÇÃO SOBRE O DTMP

O DOP e os DTMPs em todas as estações, correlacionaram com os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ (Pb > Fe > As > Mn > Cd), enquanto a piritização do Zn apresentou correlações com o $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ apenas nas estações de 4 e 9 e a piritização de Cu

apenas na estação 4. Não houve correlação da piritização de Cr e Ni com o $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ (Figura 19).

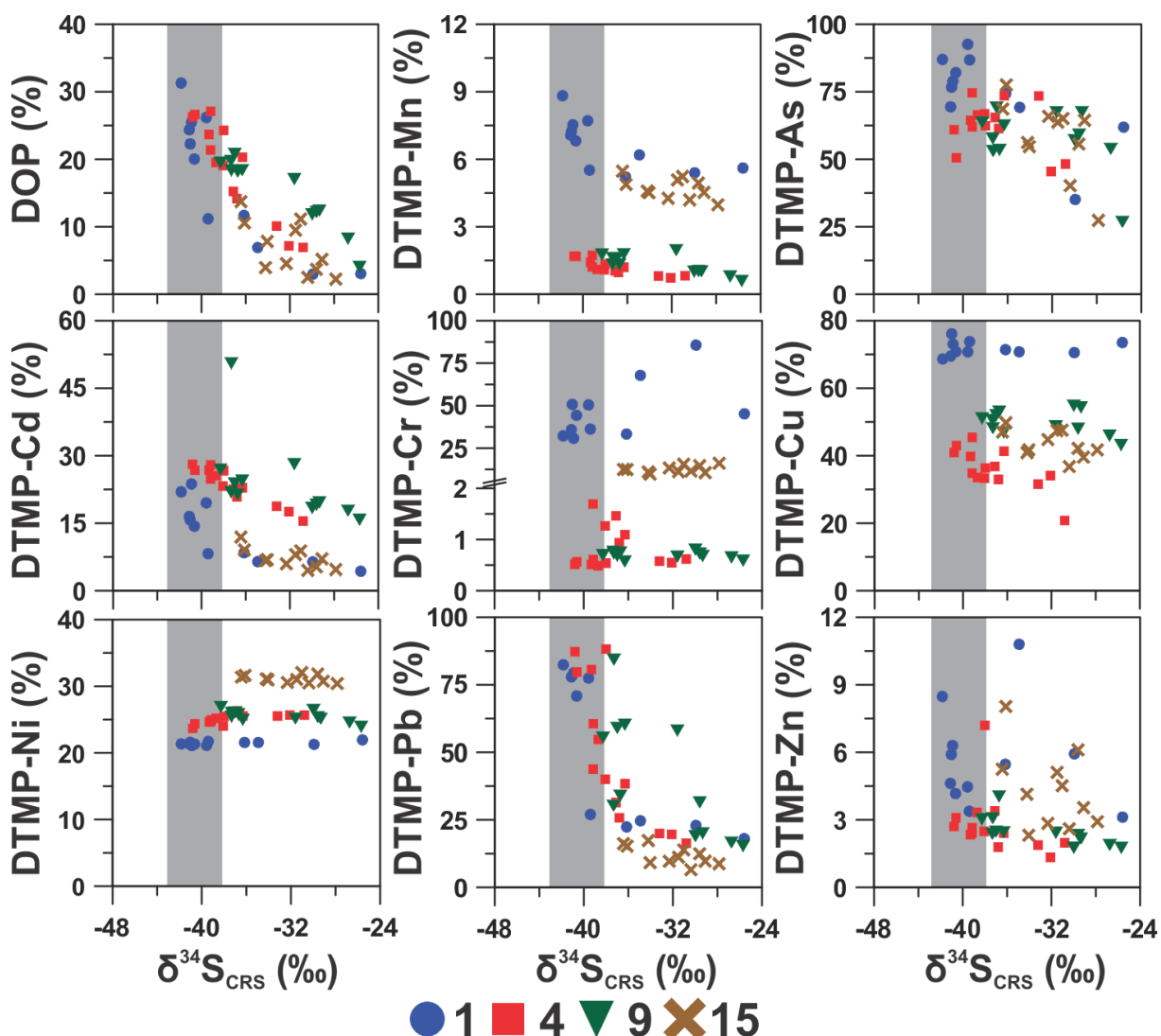


Figura 19. Relação do grau de piritização (DOP) e grau de piritização de metal-traço (DTMP) contra $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$. A área sombreada corresponde ao intervalo de dados $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ inferiores ao limiar aparente de contínua re-oxidação, como indicado por Díaz et al. (2012) para as estações 1 e 4.

As estações 1 e 4 apresentaram os sedimentos mais antigos amostrados (considerando as taxas de sedimentação baseadas na datação de ^{210}Pb e $^{239+240}\text{Pu}$, Tabela 3), indicando um limiar aparente para a intensa re-oxidação da piritita. Enquanto a concentração do CRS aumenta com a profundidade (Figura 20), a composição isotópica (Figura 21) se torna mais empobrecido em ^{34}S com o aumento da profundidade, valores menores e menos variáveis de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ ocorreram quando o conteúdo de CRS excedeu $\sim 0,1\%$, correspondendo a valores médios de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ de $-40\text{‰} \pm 1\text{‰}$, (DÍAZ et al., 2012). Após este limiar aparente, os valores do DTMP

tiveram incremento acentuado para Pb, As, Cd, Mn e Zn na estação 1, onde a estabilidade da pirita foi evidenciado de forma mais consistente (DÍAZ et al., 2012). Incrementos semelhantes no grau de piritização foram observados para Fe e Pb, ainda sob contínua re-oxidação (estações 4 e 9), o que sugere a proximidade a condições mais estáveis (Figura 19). As profundidades nas quais a re-oxidação foi menos intensa foram variáveis, sendo postulado que este efeito re-oxidação foi compensado por níveis relativamente elevados de CRS, o que não foi necessariamente dependente da profundidade (DÍAZ et al., 2012).

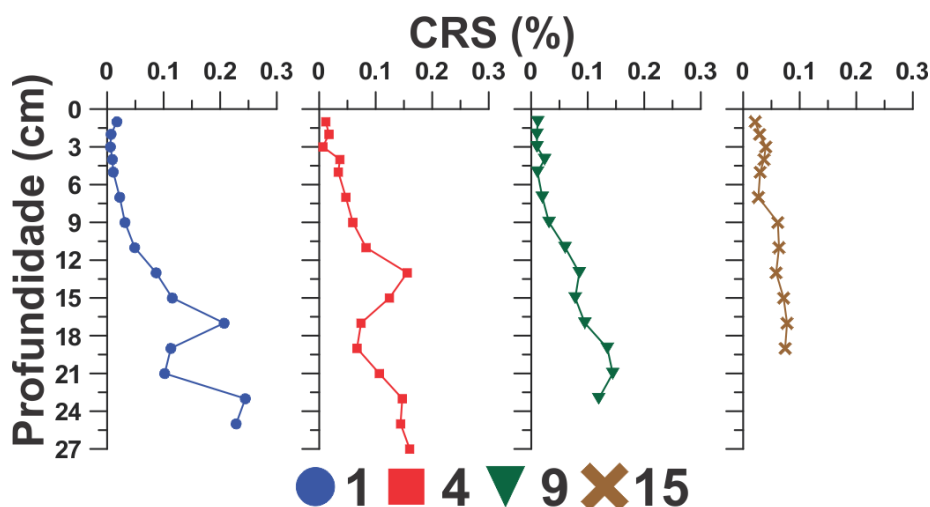


Figura 20. Concentração de CRS nos perfis sedimentares do Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.
Fonte: Díaz (2012).

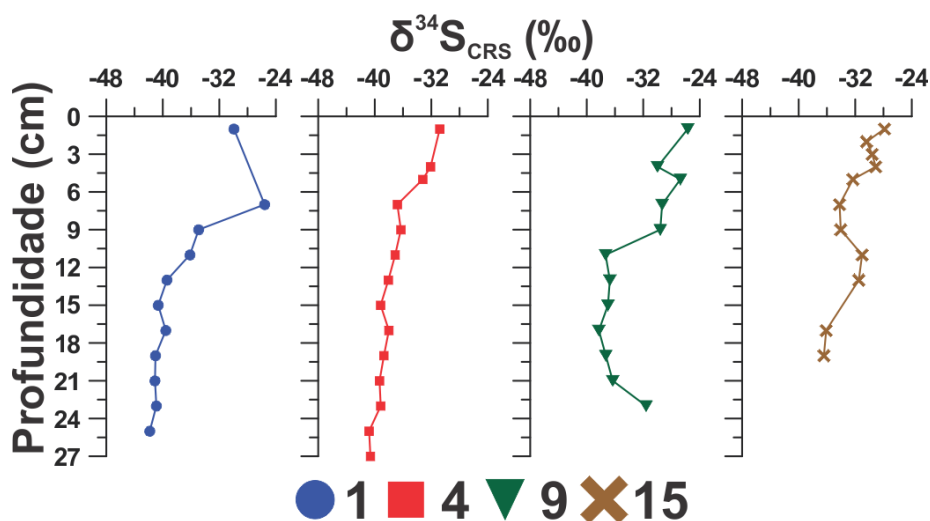


Figura 21. Composição isotópica da pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio.
Fonte: Díaz (2012).

Uma maior eficiência na incorporação de elementos traços na pirita pode ocorrer quando há maior acúmulo de pirita, o que pode ser inferido a partir da

limitação de ST para o DTMP em sedimentos do SRCF, também observado em ambientes sedimentares anóxicos (MÜLLER, 2002). No entanto, os sedimentos que foram submetidos a intensa re-oxidação podem apresentar uma piritização líquida de elementos traços substancialmente inferior à piritização bruta.

O quanto os diferentes elementos são incorporados à pirita, depende da sensibilidade de cada elemento e aos eventos de re-oxidação. As taxas de sedimentação devem ser consideradas, pois efeitos da idade sobre a estabilidade da pirita podem contribuir para determinar a preservação dos elementos nesta fase, assim como uma sedimentação mais rápida pode diminuir o intervalo de profundidade superficial no qual ocorre oxidação aeróbica intensa. Mas, vários fatores como a variabilidade nas atividades da fauna e da microbiota, podem implicar em uma variável estabilidade da pirita e afetar a incorporação de elementos traços, sem depender da profundidade.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ podem ser afetados por vários fatores além do ciclo re-oxidativo do enxofre, como o tipo de substrato que abastece a sulfato redução (KAPLAN; RITTENBERG, 1964; SIM; BOSAK; ONO, 2011), a estrutura da comunidade microbiana envolvida (DETMERS et al., 2001; SIM; BOSAK; ONO, 2011) e as taxas de sulfato redução (KAPLAN; RITTENBERG, 1964). No SRCF, dados químicos e isotópicos da água intersticial e da fase sólida sedimentar, assim como evidências físicas da oxidação da pirita, encontrado em imagens de microscopia eletrônica de varredura (mostrando a degradação de cristais de pirita), convergiram para assegurar a interpretação de que ocorre intensa re-oxidação (DÍAZ et al., 2012). Sinais de oxidação semelhantes em cristais de pirita foram observados após re-suspensão de sedimento (OTERO; CALVO DE ANTA; MACÍAS, 2006), um processo bem caracterizado como capaz de afetar o DTMP (MORSE, 1994). Tais evidências da ocorrência de intensa re-oxidação sustentam a aplicação proposta para os resultados de $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados nos ambientes sedimentares anóxicos e euxínicos (PASSIER et al., 1996; WIJSMAN et al., 2001; ZOPFI; BÖTTCHER; JØRGENSEN, 2008). Isto sugere que o ciclo re-oxidativo da pirita pode afetar a susceptibilidade de elementos traços a serem incorporados e preservados na pirita, em uma ampla gama de condições sedimentares.

A re-suspensão física possivelmente afeta as camadas superiores dos sedimentos, causando oxidação aeróbica, mas tanto as camadas superficiais (potencialmente instáveis fisicamente), quanto as camadas sub-superficiais (fisicamente estáveis) podem ser afetadas por bioturbação, levando a re-oxidação (MORSE, 1994). A bioturbação pode resultar em processos de re-oxidação aeróbica e anaeróbica do SRCF (DÍAZ et al., 2012). Mesmos os sedimentos encontrados abaixo das camadas de distúrbios físicos e/ou biológicos, pode-se encontrar efeitos de re-oxidação anteriormente ocorridos. Efeitos adicionais de processos anaeróbicos podem ocorrer com a profundidade, tais como reações dos sulfetos de ferro com fases sólidas de óxidos de Fe e Mn (ALLER; RUDE, 1988; BÖTTCHER; THAMDRUP, 2001; SCHIPPERS; JØRGENSEN, 2001). Uma associação negativa entre Mn_{HCl} e Fe_{pyr} foi observada na estação 9 (Figura 22), que pode ser explicada pela reação de óxido de Mn com a pirita, como descrito pela reação global proposta por Schippers and Jørgensen (2001) Tabela 1.

As concentrações de Cu_{HCl} , Ni_{HCl} e Pb_{HCl} também tiveram correlações negativas com o Fe_{pyr} na estação 9 (Figura 22). Estes metais foram associados com Mn_{HCl} (Figura 23), o que contribuiu para explicar as suas relações negativas com Fe_{pyr} . Metais traços podem ser influenciados pelo ciclo do Mn, sendo libertado na água intersticial e re-precipitado na fase sólida seguindo o Mn (SHAW; GIESKES; JAHNKE, 1990; SHIMMIELD; PEDERSEN, 1990). A diminuição de Mn_{HCl} em reação com Fe_{pyr} pode promover uma diminuição dos níveis de metais associados a Mn_{HCl} . Enquanto estas reações podem promover efeitos negativos no DTMP, se o consumo de pirita ocorrer em extensões maiores, um efeito positivo sobre o DTMP pode ser observado para elementos associados ao Mn_{HCl} consumido, mesmo se a fração pirítica não se alterar. Não é esperado que a fração solúvel em HCl de Mn fosse constituída apenas por óxidos de Mn, mas mesmo que seja, não houve concentração suficiente de Mn_{HCl} para implicar no consumo de pirita. Considerando a estequiometria da reação ($7,5MnO_2:FeS_2$, Tabela 1), seria necessário 7,5 moles de MnO_2 para oxidar 1 mol de FeS_2 , proporção esta não encontrada neste trabalho.

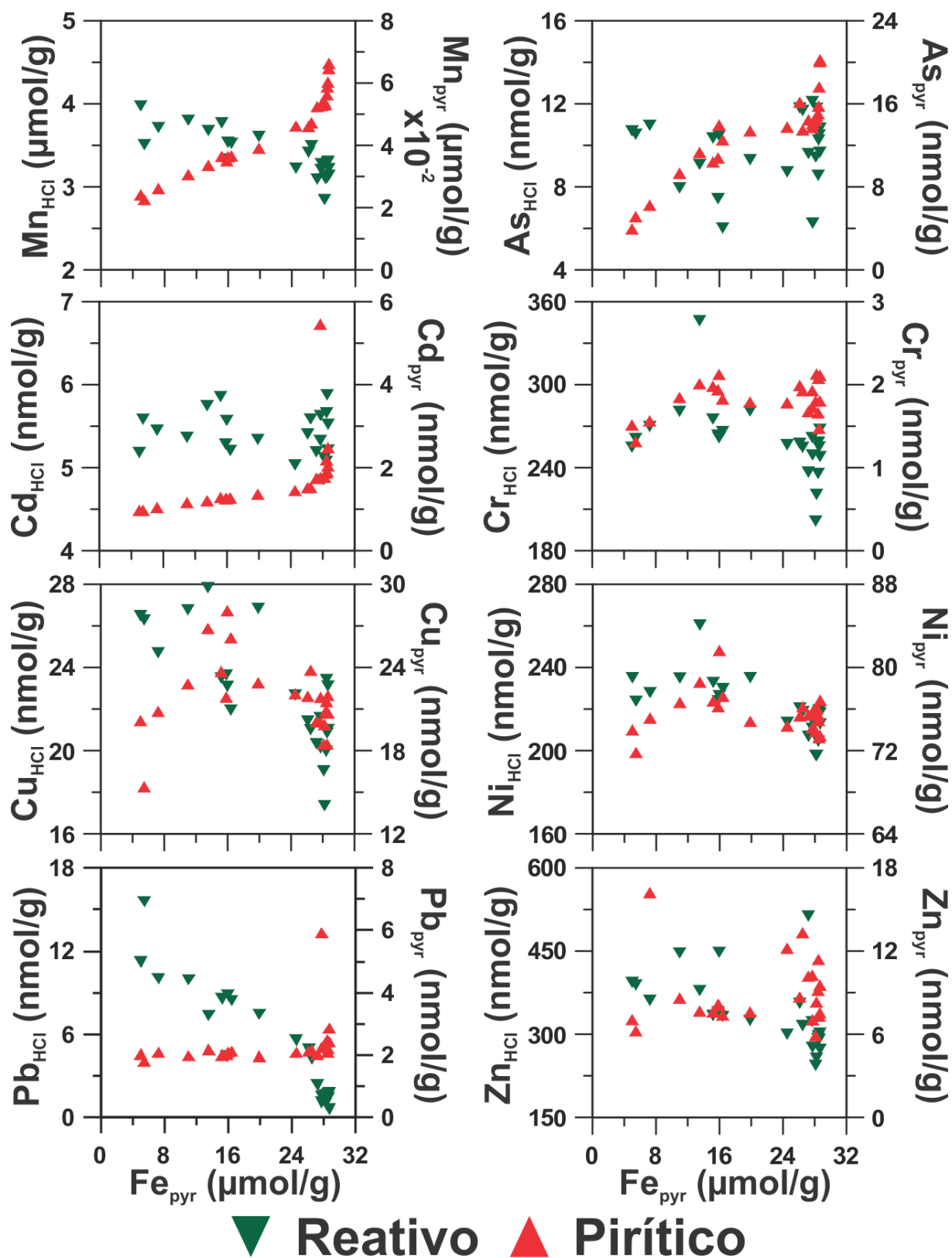


Figura 22. Elementos-traço solúvel em HCl e pirítico contra Fe pirítico, dados da estação 9.

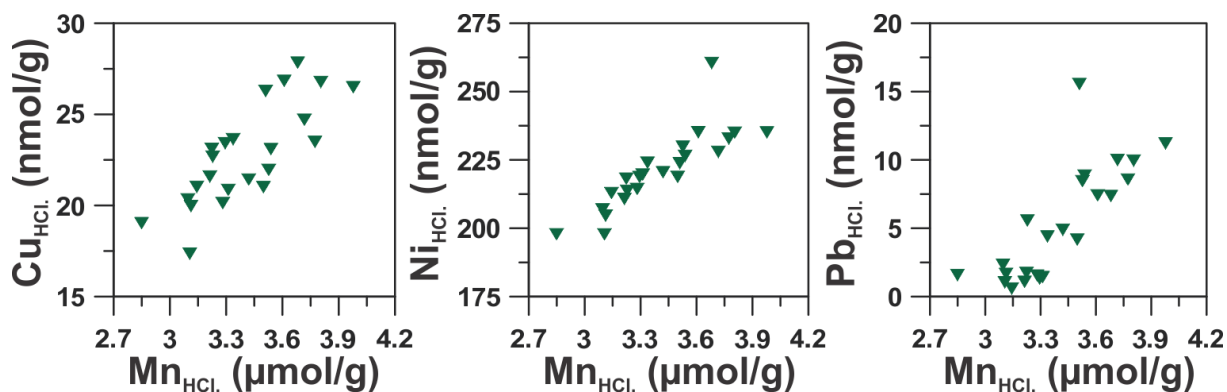


Figura 23. Cu_{HCl} , Ni_{HCl} e Pb_{HCl} contra Mn_{HCl} , dados da estação 9.

Os resultados mostrados na Figura 22 mostraram que, quando os níveis de Fe_{pyr} são superiores a aproximadamente $28 \mu mol/g$, que corresponde a $\sim 0,1\%$ CRS, limite proposto por Díaz et al. (2012) para um intenso efeito re-oxidativo sobre a pirita, não a correlação negativa entre Mn_{HCl} e Pb_{HCl} com Fe_{pyr} . Nestes níveis mais elevados de Fe_{pyr} , houve correlação positiva entre o Mn_{pyr} e o Fe_{pyr} e também nos níveis de Pb_{pyr} . Isto parece refletir efeitos de elevada estabilização da pirita de sobre Mn_{pyr} e o Pb_{pyr} , sem promover efeitos visíveis em relação ao Cu_{pyr} e ao Ni_{pyr} (Figura 22).

Efeitos do Fe_{pyr} sobre as gerações de Mn_{HCl} e Pb_{HCl} parecem implicar numa conversão mais elevada para a fase pirítica, mas a maior parte das fases solúveis em HCl destes dois metais traços, inferidas como tendo sido consumidas na reação com pirita, não foi incorporada na fase pirítica. Isto pode ser esperado, considerando que os sedimentos estudados mostram uma sobreposição de processos redox (envolvendo intensa re-oxidação), que podem impedir uma maior incorporação líquida de Pb pela pirita.

5.3 MODELO CONCEITUAL DO PROCESSO DE PIRITIZAÇÃO DOS ELEMENTOS-TRAÇO NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO

Os resultados obtidos em relação à concentração dos elementos-traço nas frações reativa e pirítica, DOP, DTMP, COT, ST e $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ nos sedimentos do SRCF, permitiram propor um modelo conceitual sobre a piritização de elementos-traço, considerando processos diagenéticos, como sulfato-redução e oxidação da pirita, processos físicos, como resuspensão do sedimento, e bioturbação. A

Figura 24 representa esta integração das informações, apresentando as diferentes massas d'água presentes no SRCF durante um evento de ressurgência.

Os resultados indicaram que os sedimentos da plataforma continental apresentam diferentes comportamentos dos elementos-traço em relação a seus três setores; a plataforma externa ou distal (representada pelo perfil 1), a plataforma intermediária (representada pelos perfis 4 e 9) e a plataforma interna ou proximal (representada pelo perfil 15), concordando com a setorização observada em trabalhos anteriores sobre a geoquímica do ferro e enxofre nos sedimentos (DÍAZ et al., 2012; DÍAZ, 2012) e de elementos-traço nas águas intersticiais (AMORIM, 2012).

Os perfis coletados apenas atingiram profundidades onde os processos de re-oxidação parecem estar cessando nas bases dos perfis 1 e 4, sugerindo maior estabilização da pirita, dependendo da sua concentração. A datação dos sedimentos indicou que estas camadas de sedimento tinham mais de 150 anos. A plataforma externa é influenciada pela CB, enquanto a plataforma interna encontra-se sob a influência direta da área de ressurgência costeira (promovida pelo transporte de Eckman), mas também sendo provavelmente mais influenciada pelos aportes de material continental. A plataforma intermediária é influenciada por duas frentes, a FTP; (separando-a da plataforma interna) e a FHS (separando-a da plataforma externa), que fazem com que o COT tenha uma maior acumulação em comparação à plataforma externa e interna, demonstrando um maior acúmulo de MO, como resultado direto do regime hidrodinâmico local.

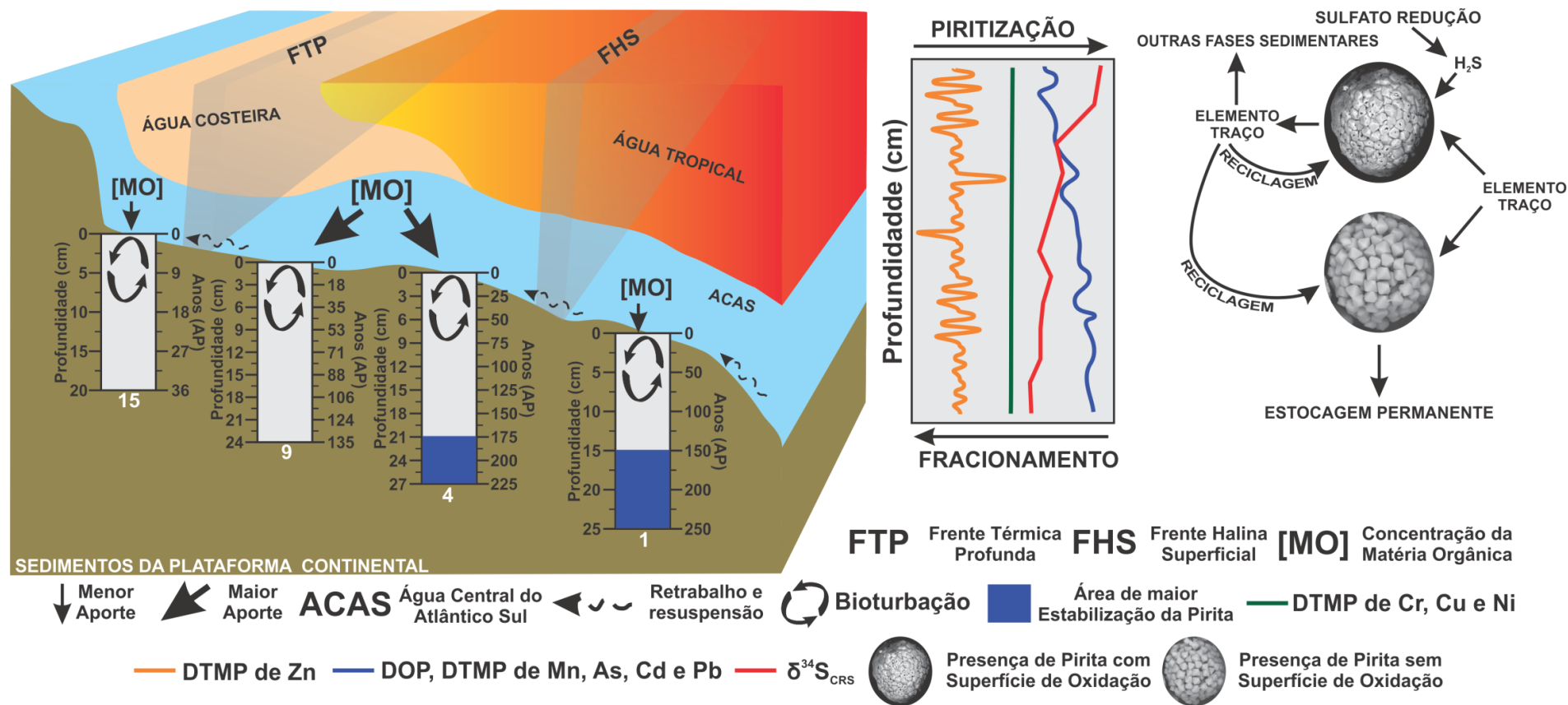


Figura 24. Modelo conceitual da diagênese dos elementos-traço no Sistema de Ressurgência de Cabo Frio. São apresentados os processos de oxidação, re-oxidação, absorção e liberação de elementos-traço, a acumulação de MO nos perfis estudados e as massas d'água encontradas, num evento de ressurgência.

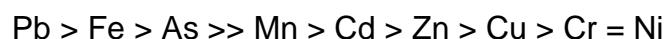
A termodinâmica (estabilidade de formação de sulfetos) e a cinética de reação dos elementos-traço com o enxofre, descrita por Luther e Morse (1999), podem explicar a variabilidade vertical do DOP e DTMP dos diferentes elementos. Geralmente observou-se tendência de incremento do DOP e DTMP nas camadas superiores em relação às subsuperficiais, diferenciando-se na intensidade e na forma com que ocorrem entre os diferentes perfis. Isto permitiu identificar três tendências diferentes. A primeira foi observado para o Mn, As, Cd e Pb, onde eles aumentam com o incremento da profundidade e as condições redox são menos oxidantes, permitindo uma maior incorporação na pirita. A segunda foi apresentada pelo Zn, que tem uma grande variabilidade ao longo do perfil, a qual não permitiu observar uma variabilidade clara com a profundidade. A terceira tendência foi encontrada para, Cr, Cu e Ni, que geralmente permaneceram invariáveis ao longo do perfil, sendo seu comportamento quase constante. Embora o Cu apresente uma elevada piritização, ele não segue a tendência de aumentar com a profundidade. Foi destacado que a variabilidade do DTMP de Mn, Cd e Cr nos testemunhos 1 e 15 (plataforma externa e interna) foi diferenciada nos testemunhos 4 e 9 (plataforma intermediária), provavelmente em função da influência da hidrodinâmica do SRCF.

A pirita pode ser oxidada em condições óxicas, assim como em condições anóxicas, como foi evidenciado pela relação negativa com o Mn reativo (sugerindo oxidação pelo MnO_2). Os processos de bioturbação e resuspensão podem contribuir para acentuar os processos de oxidação, liberando assim os elementos-traço da fase pirítica. Estes elementos-traço liberados podem ser novamente incorporados na pirita ou em outras fases sedimentares, estando ainda sujeitos a nova reciclagem, ou seja, serem liberados mais vezes. Os resultados do $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ indicaram que o enxofre e o ferro são afetados por esta reciclagem, como pode acontecer com os elementos-traço associados a eles.

Esta associação com a pirita pode ser muito intensificada após a diminuição dos processos de re-oxidação. Os testemunhos 1 e 4, onde os dados indicam uma maior estabilidade da pirita nas camadas com maior concentração de pirita, servem como exemplo disto. O DOP e DTMP de Pb, As, Mn, Cd e Zn antes de atingir essas profundidades aumentam mais suavemente, mas só depois de atingi-las é que os respectivos DTMPs apresentam um incremento mais acentuado. A Figura 24 também exemplifica o registro realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura

(MEV) da ocorrência de oxidação na superfície dos cristais de pirita, assim como a ocorrência da pirita framboidal sem degradação visível nos mesmos testemunhos aqui estudados (DÍAZ, 2012). As duas situações foram encontradas ao longo de cada testemunho da plataforma continental. Esta evidência de re-oxidação e a presença de poliframbóides na área (DÍAZ et al., 2012) provavelmente decorrem da variação nas condições redox do meio, devido à bioturbação e/ou ressuspensão.

Os resultados sugerem que o $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ foi uma boa ferramenta para estimar a re-oxidação no SRCF, a qual pode afetar o comportamento dos elementos-traços e seus DTMPs. Propõe-se uma sequência geral de sensibilidade dos elementos-traço aos processos de re-oxidação na área de estudo:



6 CONCLUSÕES

O uso da assinatura isotópica do enxofre pirítico ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) como indicação do ciclo re-oxidativo da pirita, permitiu avaliar a susceptibilidade da piritização de elementos-traço, a qual pode ser afetada por processos de oxidação da pirita. Conforme indicado pelas relações do DTMP com $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$, os resultados evidenciaram que a influência da re-oxidação pode ser elevada para Pb, As, Cd e Mn, baixa para Zn e Cu e desprezível para Cr e Ni sob as condições encontradas nos sedimentos do SRCF.

A identificação de um limiar aparente da intensa re-oxidação da pirita permitiu a avaliação de uma maior piritização, que pode ser esperada para os elementos Pb, As, Cd, Mn e Zn, quando as condições mais favoráveis para o desenvolvimento da pirita são atingidas, enquanto outros elementos não foram sensíveis à esta mudança (Cu, Cr e Ni).

A oxidação anaeróbica pode afetar o uso do DTMP e do DOP como *proxy*. Os elementos Mn, Cd, Cr e Ni respondem ao aporte de material fino e a MO, separando os pontos 1 e 15 do ponto 4 e 9.

Uma diminuição da fração solúvel em HCl de Mn e metais associados em reação com pirita, foi evidenciada por correlações negativas com Fe pirítico em um testemunho da plataforma intermediária. Isto contribui para explicar a piritização elevada do Pb observada, em desacordo com as previsões derivadas da termodinâmica e da cinética de reação de troca com água, em relação a incorporação de Pb pela pirita. Embora o Pb tenha apresentado a maior sensibilidade aos processos de re-oxidação, o seu comportamento anômalo indica que o significado do DTMP poderia ser interpretado de uma maneira diferente, dificultando seu uso como *proxy*. Estas observações indicam que o significado dos dados de DTMP, isto é, da estimativa da piritização líquida, pode ser dependente de interações entre as fases pirítica e solúvel em HCl.

Como as assinaturas isotópicas da pirita no SRCF, sob condições óxicas, foram semelhantes às de ambientes sedimentares anóxicos e euxínicos, sugere-se que o ciclo re-oxidativo pode afetar a susceptibilidade de incorporação e a preservação dos elementos na pirita em uma ampla variedade de condições sedimentares.

A abordagem metodológica proposta pode subsidiar a melhor interpretação do processo de piritização e suas possíveis aplicações em estudos de reconstrução paleoambiental de condições redox e produtividade marinha.

7 REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, A. L. S. **Produtividade na ressurgência costeira de Cabo Frio e seu potencial de acúmulo de matéria orgânica: Interação hidrosfera - biosfera.** 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: Interação hidrosfera - biosfera.** Niterói: Relatório Parcial 3, 2011. (Rede Temática de Geoquímica Petrobras).

ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; RUBIO, B. Redox status and heavy metal risk in intertidal sediments in NW Spain as inferred from the degrees of pyritization of iron and trace elements. **Marine Pollution Bulletin**, Inglaterra, v. 58, n. 4, p. 542-551, 2009.

ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; RUBIO, B. Early diagenesis of organic-matter-rich sediments in a ría environment: Organic matter sources, pyrites morphology and limitation of pyritization at depth. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 100, p. 113-123, 2012.

ALVES, E. C.; PONZI, V. R. A. Características morfológico-sedimentares da plataforma continental e talude superior da margem continental sudeste do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984. p. 286 - 297.

ALLEMAN, L. Y. et al. Isotopic evidence of contaminant lead in the South Atlantic troposphere and surface waters. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, Oxford, v. 48, n. 13, p. 2811-2827, 2001.

ALLER, R. C. et al. Unsteady diagenetic processes and sulfur biogeochemistry in tropical deltaic muds: Implications for oceanic isotope cycles and the sedimentary record. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 74, n. 16, p. 4671-4692, 2010.

ALLER, R. C.; RUDE, P. D. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 52, n. 3, p. 751-765, 1988.

AMORIM, N. S. **Processos de diagênese dos metais na água intersticial de sedimento marinho da região de Cabo Frio.** Niterói, 2012. Tese (Mestrado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2012.

ARNABOLDI, M.; MEYERS, P. A. Trace element indicators of increased primary production and decreased water-column ventilation during deposition of latest Pliocene sapropels at five locations across the Mediterranean Sea. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 249, n. 3-4, p. 425-443, 2007.

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

BERNER, R. A. Burial of organic-carbon and pyrite sulfur in the modern ocean - its geochemical and environmental significance. **American Journal of Science**, New Haven, v. 282, n. 4, p. 451-473, 1982.

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

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.

BILLON, G.; OUDDANE, B.; BOUGHRIET, A. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. **Talanta**, Oxford, v. 53, n. 5, p. 971-981, 2001.

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

BORCH, T. et al. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 1, p. 15-23, 2010.

BÖTTCHER, M. E.; THAMDRUP, B. Anaerobic sulfide oxidation and stable isotope fractionation associated with bacterial sulfur disproportionation in the presence of MnO₂. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 65, n. 10, p. 1573-1581, 2001.

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.

BURDIGE, D. J. **Geochemistry of Marine Seiments**. New Yersy: Princeton University Press, 2006.

CALVERT, S. E.; PEDERSEN, T. F. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 113, n. 1-2, p. 67-88, 1993.

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

CANTWELL, M. G.; BURGESS, R. M.; KESTER, D. R. Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 36, n. 24, p. 5328-5334, 2002.

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.

CASTRO, B. M. et al. Processos físicos: hidrografia, circulação e transporte. In: PIRES-VANIN, A. M. S. **Oceanografia de um ecossistema subtropical: Plataforma de São Sebastião, SP**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2008. p. 59-121.

COOPER, D.; MORSE, J. The chemistry of Offatts Bayou, Texas: A seasonally highly sulfidic basin. **Estuaries and Coasts**, New York, v. 19, n. 3, p. 595-611, 1996.

COOPER, D. C.; MORSE, J. W. Biogeochemical Controls on Trace Metal Cycling in Anoxic Marine Sediments. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 32, n. 3, p. 327-330, 1998.

COOPER, D. C.; MORSE, J. W. Selective Extraction Chemistry of Toxic Metal Sulfides from Sediments. **Aquatic Geochemistry**, Holanda, v. 5, n. 1, p. 87-97, 1999.

CHARRIAU, A. et al. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 80-90, 2011.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. London: Academic Division Of Unwin Hyman Ltd., 1990.

DE LA ROSA, J. M.; SANTOS, M.; ARAÚJO, M. F. Metal binding by humic acids in recent sediments from the SW Iberian coastal area. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 93, n. 4, p. 478-485, 2011.

DEAN, W. E.; ARTHUR, M. A. Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences; I, Cretaceous Western Interior Seaway. **American Journal of Science**, New Haven, v. 289, n. 6, p. 708-743, 1989.

DELLWIG, O. et al. Trace metals in Holocene coastal peats and their relation to pyrite formation (NW Germany). **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 182, n. 2–4, p. 423-442, 2002.

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).

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 RAMOS, 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, Niterói, 2012.

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.

GOBEIL, C.; MACDONALD, R. W.; SUNDBY, B. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 21, p. 4647-4654, 1997.

HABICHT, K. S.; CANFIELD, D. E. Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments. **Geology**, Colorado, v. 29, n. 6, p. 555-558, 2001.

HEIMBÜRGER, L.-E. et al. Natural and anthropogenic trace metals in sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). **Chemical Geology**, London, v. 291, p. 141-151, 2012.

HUERTA-DIAZ, M. A. et al. Iron and Trace Metals in Microbial Mats and Underlying Sediments: Results From Guerrero Negro Saltern, Baja California Sur, Mexico. **Aquatic Geochemistry**, Holanda, v. 17, n. 4, p. 603-628, 2011.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 29, p. 119-144, 1990.

HUERTA-DIAZ, M. A.; MORSE, J. W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, n. 7, p. 2681-2702, 1992.

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. 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.

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

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.

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

LORD, C. J. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. **Journal of Sedimentary Petrology**, Oklahoma, v. 52, p. 664 - 666, 1982.

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.

LUTHER, G. W. et al. Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (FeS_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) and porewater parameters in salt marsh sediments. **Biogeochemistry**, Holanda, v. 14, n. 1, p. 57-88, 1991.

LUTHER, G. W. et al. Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 46, n. 12, p. 2665-2669, 1982.

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 $\delta^{34}\text{S}$ 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.

MCKAY, J. L.; PEDERSEN, T. F.; MUCCI, A. Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific) — Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. **Chemical Geology**, London, v. 238, n. 3–4, p. 180-196, 2007.

MCMANUS, J. et al. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 62, n. 21–22, p. 3453-3473, 1998.

MORFORD, J. L.; RUSSELL, A. D.; EMERSON, S. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 174, n. 1–4, p. 355-369, 2001.

MORSE, J. W. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 46, n. 1–2, p. 1-6, 1994.

MORSE, J. W.; LUTHER, G. W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, n. 19–20, p. 3373-3378, 1999.

MORSE, J. W. et al. Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota. **Marine Environmental Research**, Inglaterra, v. 36, n. 1, p. 1-37, 1993.

MÜLLER, A. Pyritization of iron and trace metals in anoxic fjord sediments (Nordåsvannet fjord, western Norway). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 7, p. 923-933, 2002.

NEUMANN, T. et al. Intense pyrite formation under low-sulfate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 69, n. 14, p. 3619-3630, 2005.

OTERO, X. L.; CALVO DE ANTA, R. M.; MACÍAS, F. Sulphur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). **Marine Environmental Research**, Inglaterra, v. 61, n. 3, p. 305-325, 2006.

OTERO, X. L.; HUERTA-DIAZ, M. A.; MACÍAS, F. Influence of a turbidite deposit on the extent of pyritization of iron, manganese and trace metals in sediments from the Guaymas Basin, Gulf of California (Mexico). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, n. 8, p. 1149-1163, 2003.

OTERO, X. L.; MACIAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Holanda, v. 61, n. 3, p. 247-268, 2002.

OTERO, X. L.; MACIAS, F. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. **Biogeochemistry**, Holanda, v. 62, n. 1, p. 59-86, 2003.

OTERO, X. L. et al. Trace elements in biodeposits and sediments from mussel culture in the Ría de Arousa (Galicia, NW Spain). **Environmental Pollution**, Inglaterra, v. 136, n. 1, p. 119-134, 2005.

PASSIER, H. F. et al. Diagenetic pyritisation under eastern Mediterranean sapropels caused by downward sulphide diffusion. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 60, n. 5, p. 751-763, 1996.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**, New York, v. 36, n. 4, p. 8604-8609, 2009.

RAISWELL, R. et al. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. **Journal of Sedimentary Research**, Oklahoma, v. 58, n. 5, p. 812-819, 1988.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. Kinetics of pyrite formation by the H₂S 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. T. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. **American Journal of Science**, New Haven, v. 275, n. 6, p. 636-652, 1975.

ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L. D. B.; MADUREIRA, L. S.-P. **O Ambiente Oceanográfico da Plataforma Continental e do talude na Região Sudeste-Sul do Brasil**. São Paulo: Editora da Universidade do São Paulo, 2006.

ROYCHOUDHURY, A. N.; KOSTKA, J. E.; VAN CAPPELLEN, P. Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 57, n. 5–6, p. 1183-1193, 2003.

RULLKÖTTER, J. The Solid Phase of Marine Sediments. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. **Marine Geochemistry**. Germany: Springer, 2006. Cap. 4.

SANDERS, C. J. et al. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. **Marine Chemistry**, Amsterdam, submitted (MARCHE-D-12-00008), 2012.

SCHIPPERS, A.; JØRGENSEN, B. B. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 65, n. 6, p. 915-922, 2001.

SCHIPPERS, A.; JØRGENSEN, B. B. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 66, n. 1, p. 85-92, 2002.

SCHOLZ, F.; NEUMANN, T. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 107, n. 4, p. 516-532, 2007.

SHAW, T. J.; GIESKES, J. M.; JAHNKE, R. A. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 54, n. 5, p. 1233-1246, 1990.

SHIMMIELD, G. B.; PEDERSEN, T. F. The geochemistry of reactive trace metals and halogens in hemipelagic continental margin sediments. **Reviews in Aquatic Sciences**, US, v. 3, p. 255-279, 1990.

SIM, M. S.; BOSAK, T.; ONO, S. Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation. **Science**, New York, v. 333, n. 6038, p. 74-77, 2011.

SIMPSON, S. L.; APTE, S. C.; BATLEY, G. E. Effect of Short-Term Resuspension Events on the Oxidation of Cadmium, Lead, and Zinc Sulfide Phases in Anoxic Estuarine Sediments. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 21, p. 4533-4537, 2000.

STERNBECK, J.; SOHLENIUS, G.; HALLBERG, R. O. Sedimentary Trace Elements as Proxies to Depositional Changes Induced by a Holocene Fresh-Brackish Water Transition. **Aquatic Geochemistry**, Holanda, v. 6, n. 3, p. 325-345, 2000.

TRIBOVILLARD, N. et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chemical Geology**, London, v. 232, n. 1–2, p. 12-32, 2006.

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.

VITAL, H. et al. Oceanografia geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: SOUZA, C. R. G. et al. **Quaternário do Brasil**. Ribeirão Preto, SP: Holos Editora, 2005. p. 114 - 129.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals: metals in natural raw materials; natural resources. In: MERIAN, E. **Metals and their Compounds in the Natural Environment: Weinheim (VCH-Verlagsges)**. Germany, 1991. p. 3-17.

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.; 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 O₂-H₂S redox transition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 65, n. 9, p. 1399-1416, 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. Formation processes of framboidal pyrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, n. 2, p. 323-339, 1997.

XU, G. et al. Digestion methods for trace element measurements in shales: Paleoredox proxies examined. **Chemical Geology**, London, v. 324–325, p. 132-147, 2012.

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.

8 APÊNDICE

Tabela 6. Limite de detecção dos elementos-traços na fração solúvel em HCl e pirítica.

Fração	Elementos-traço								
	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	μmol/g		nmol/g						
Reativa	0,0037	0,0002	0,72	0,037	0,64	1,67	0,37	0,51	3,53
Pirítica	4,92	0,0097	0,95	0,29	3,76	22,93	7,42	1,27	6,79

Tabela 7. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 1.

Fração Reativa BCCF 10-01 C1									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	68,20	1,13	6,88	6,76	2,78	7,43	274,87	2,69	173,32
2	68,23	1,18	3,90	6,86	7,49	6,53	274,14	2,63	165,52
3	68,30	1,18	5,66	6,96	4,26	5,80	272,68	1,76	151,57
4	75,14	1,18	3,82	6,91	3,13	6,65	271,82	2,78	148,48
5	74,79	1,19	4,09	6,98	7,42	5,70	272,25	2,96	158,93
6	74,12	1,18	2,16	7,09	16,81	5,80	274,31	2,15	148,78
7	70,97	1,09	2,64	6,61	18,29	5,62	268,60	3,51	152,07
8	74,93	1,19	4,56	7,38	37,45	6,73	276,26	0,39	153,50
9	64,52	1,03	4,33	6,15	6,89	6,30	269,34	1,84	171,27
10	72,06	1,14	3,43	7,01	30,66	6,45	274,37	1,38	140,67
11	76,02	1,21	4,06	7,38	30,01	6,41	275,34	3,21	153,60
12	73,26	1,15	4,18	7,16	31,62	6,87	276,67	0,98	131,36
13	71,64	1,13	1,52	6,90	26,87	6,44	273,68	2,37	152,13
14	66,06	1,03	0,23	6,51	17,21	5,65	271,75	1,55	129,98
15	69,10	1,04	3,77	6,80	20,08	7,46	275,59	0,46	143,81
16	73,23	1,10	10,31	7,43	33,19	7,46	283,85	0,36	156,36
17	67,40	1,01	2,08	6,60	15,13	7,10	279,12	0,34	146,53
18	44,73	0,76	2,12	4,82	15,24	5,30	265,66	0,30	185,01
19	65,02	0,99	5,04	6,34	15,62	5,73	272,31	0,30	128,30
20	65,65	0,96	4,43	6,36	16,56	6,50	272,00	0,28	119,62
21	71,48	1,06	7,30	6,87	28,31	8,24	276,06	0,28	136,98
22	69,63	1,04	2,84	6,88	25,52	7,19	275,24	0,21	111,72
23	72,28	1,10	6,33	7,13	36,71	7,18	280,71	0,30	143,68
24	69,57	1,10	6,38	6,96	24,13	8,19	276,95	0,04	137,82
25	42,32	0,79	1,75	4,80	30,17	6,10	261,93	0,18	80,48

Tabela 8. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 1.

Fração Pirita BCCF 10-01 C1									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	$\mu\text{mol/g}$		nmol/g						
1	2,10	0,065	3,73	0,47	16,68	17,83	74,36	0,80	10,94
2	2,21	0,064	2,90	0,52	17,53	12,66	73,79	0,59	6,79
3	2,24	0,064	2,89	0,46	16,89	12,55	74,06	0,67	8,03
4	4,00	0,064	3,44	0,63	24,85	20,17	74,94	0,74	5,00
5	1,76	0,064	3,89	0,25	14,40	4,90	69,15	0,64	6,06
6	3,26	0,066	6,82	1,90	28,58	14,30	75,09	3,45	6,84
7	2,26	0,065	4,30	0,30	15,15	15,63	75,64	0,78	4,91
8	5,55	0,068	11,68	0,50	14,30	14,89	74,82	0,70	5,91
9	4,82	0,068	9,76	0,43	14,58	15,29	74,14	0,60	20,75
10	5,89	0,069	12,24	0,45	14,20	12,23	73,59	0,68	5,57
11	10,08	0,067	11,82	0,68	15,02	16,05	75,78	0,93	8,89
12	12,30	0,072	12,93	0,86	15,05	15,85	73,56	0,85	6,08
13	9,04	0,066	10,00	0,62	15,32	18,18	76,06	0,88	5,33
14	12,49	0,071	12,47	0,91	15,52	17,06	75,48	0,88	8,30
15	17,33	0,076	17,34	1,14	16,03	18,16	74,73	1,12	6,27
16	23,96	0,084	29,69	1,56	16,37	17,51	74,77	0,88	6,53
17	23,94	0,085	26,10	1,60	15,47	17,21	74,83	1,16	6,86
18	24,44	0,088	22,26	1,74	16,38	19,86	74,50	1,34	11,13
19	18,65	0,077	16,61	1,19	16,14	18,30	75,09	1,08	8,06
20	17,95	0,076	13,21	1,11	15,71	14,46	74,93	1,01	6,48
21	23,06	0,081	16,59	1,36	15,90	18,82	74,99	1,01	6,64
22	20,76	0,080	15,20	1,25	14,87	17,17	74,48	0,94	11,50
23	24,75	0,090	23,71	2,22	16,38	19,52	75,16	1,15	9,67
24	24,67	0,089	18,34	2,11	15,69	21,49	74,72	1,06	8,20
25	19,29	0,077	11,73	1,35	14,40	13,38	71,20	0,84	7,46

Tabela 9. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 4.

Fração Reativa BCCF 10-04 A2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	86,48	3,54	8,12	5,97	245,17	32,55	236,68	10,17	437,63
2	77,40	3,08	6,42	5,34	216,32	22,22	203,50	8,23	310,18
3	76,75	3,14	5,62	5,11	222,05	23,13	209,30	8,28	309,83
4	78,54	3,09	8,27	5,03	211,67	21,91	200,16	8,11	301,65
5	82,34	3,03	4,07	5,14	216,18	20,22	197,17	7,58	270,65
6	70,11	2,98	3,00	4,84	210,00	19,44	190,50	7,25	262,34
7	75,39	2,96	8,49	4,99	213,16	21,21	195,58	5,87	273,23
8	80,20	3,40	5,99	5,33	254,06	20,89	215,58	2,98	255,35
9	73,09	2,90	7,77	5,12	203,56	18,46	198,80	3,31	239,28
10	79,84	3,15	8,98	5,26	241,01	19,07	207,74	3,33	251,53
11	71,29	2,89	7,85	4,82	199,71	18,71	191,37	4,48	244,35
12	76,10	3,12	10,30	5,11	240,45	20,34	206,43	3,33	258,00
13	79,17	3,21	10,41	5,25	236,69	22,57	213,64	3,01	254,47
14	76,41	3,23	10,58	5,36	265,92	22,86	219,88	2,66	266,43
15	72,99	3,03	7,01	5,03	224,59	19,34	205,46	2,77	239,47
16	73,16	2,95	10,26	4,90	239,13	22,89	208,43	1,12	308,19
17	68,98	2,89	11,61	4,94	232,85	22,06	198,36	0,29	228,83
18	68,50	3,03	8,29	5,14	233,40	18,89	197,99	0,81	227,68
19	77,68	3,18	6,66	4,87	244,81	21,37	201,08	1,77	238,79
20	69,13	2,66	8,86	4,80	215,70	20,38	203,87	1,35	240,30
21	77,09	2,83	9,45	5,26	245,00	21,05	206,60	0,50	264,06
22	77,86	2,83	11,93	5,20	257,91	19,85	208,11	0,91	240,29
23	73,81	2,88	11,78	5,44	253,59	22,02	206,72	1,39	256,18
24	71,26	2,77	12,00	5,37	243,08	20,40	209,53	0,62	246,89
25	75,63	3,02	10,46	5,72	261,41	21,69	215,96	0,34	264,29
26	77,45	2,90	12,82	5,61	252,63	20,05	216,43	1,40	245,78
27	73,69	2,84	11,48	5,41	240,69	18,92	211,58	0,57	249,03

Tabela 10. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 4.

Fração Pirita BCCF 10-04 A2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	6,48	0,030	7,59	1,10	1,53	8,57	81,74	1,99	8,88
2	11,09	0,034	12,40	1,11	1,35	8,95	74,89	2,51	11,53
3	4,76	0,021	5,96	1,03	1,25	1,85	67,32	1,92	5,31
4	6,09	0,023	6,91	1,07	1,17	11,37	69,25	1,99	4,10
5	9,28	0,025	11,27	1,19	1,26	9,35	67,61	1,90	5,21
6	9,67	0,025	10,99	1,20	1,72	11,07	68,81	1,94	5,62
7	12,47	0,029	13,53	1,32	2,02	10,46	69,87	2,04	4,98
8	18,13	0,036	19,51	1,56	2,19	13,15	68,39	2,20	6,99
9	18,64	0,035	21,70	1,52	2,26	13,03	68,26	2,07	5,93
10	15,69	0,034	15,74	1,47	3,09	10,43	67,46	2,09	5,55
11	12,84	0,031	14,92	1,41	2,97	10,92	67,90	2,05	8,60
12	18,19	0,036	19,32	1,55	3,09	10,94	67,39	2,12	8,35
13	18,69	0,036	21,01	1,59	3,05	11,29	67,68	2,02	6,50
14	20,27	0,037	19,90	1,64	3,00	10,99	67,85	2,12	6,42
15	19,87	0,037	20,65	1,66	3,87	10,36	67,49	2,16	5,94
16	20,09	0,035	16,88	1,56	1,16	9,94	67,32	2,08	5,77
17	22,15	0,039	19,29	1,80	1,27	12,60	67,89	2,15	17,76
18	20,87	0,037	17,48	1,67	1,22	11,94	68,56	2,18	7,94
19	18,88	0,036	13,18	1,67	1,21	10,79	67,71	2,14	8,22
20	24,52	0,043	19,35	1,89	1,44	13,12	68,11	2,13	11,96
21	23,91	0,041	17,14	1,93	1,26	13,92	67,62	2,09	6,34
22	28,14	0,057	23,98	2,31	1,73	18,67	69,46	2,16	7,57
23	27,47	0,051	19,26	2,12	1,56	18,34	68,72	2,15	7,00
24	27,04	0,050	15,23	2,20	2,02	15,91	67,94	2,43	7,79
25	27,00	0,052	16,37	2,24	1,36	15,05	67,07	2,33	7,38
26	27,02	0,050	15,70	2,09	1,39	15,08	67,57	2,30	7,63
27	26,78	0,049	11,77	1,98	1,37	14,30	68,14	2,25	7,98

Tabela 11. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 9.

Fração Reativa BCCF 10-09 B2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	117,57	3,98	10,70	5,19	254,96	26,50	235,13	11,22	393,79
2	119,66	3,72	10,97	5,45	269,98	24,71	228,02	10,01	361,42
3	117,57	3,51	10,54	5,59	261,26	26,29	223,86	15,56	389,38
4	118,51	3,54	10,47	5,57	261,76	23,10	226,54	8,87	447,96
5	121,72	3,80	7,95	5,37	280,86	26,78	235,02	9,96	446,86
6	128,29	3,68	9,08	5,75	346,36	27,85	260,51	7,38	379,05
7	115,67	3,53	6,02	5,21	266,23	21,96	229,91	8,46	332,35
8	119,51	3,77	10,35	5,86	275,34	23,50	232,88	8,57	334,13
9	113,50	3,34	7,43	5,29	263,78	23,65	224,06	4,41	340,87
10	116,39	3,61	9,31	5,34	281,13	26,85	235,20	7,42	325,41
11	105,91	3,42	11,80	5,41	257,74	21,43	220,58	4,90	355,92
12	110,59	3,23	8,72	5,04	256,78	22,69	213,76	5,58	300,57
13	119,02	3,50	11,68	5,59	254,90	21,02	218,83	4,19	315,95
14	105,46	3,10	9,61	5,19	236,91	20,34	206,97	2,34	513,50
15	105,29	3,28	6,25	5,63	249,32	20,14	214,42	1,55	276,73
16	99,75	3,11	11,79	5,12	220,80	17,36	197,81	1,06	257,06
17	117,21	3,11	8,56	5,08	235,93	19,98	204,67	1,68	292,74
18	105,60	2,85	9,44	4,86	201,56	19,04	197,84	1,59	244,10
19	122,94	3,21	12,11	5,33	261,88	21,60	210,80	1,10	323,07
20	127,38	3,29	10,26	5,66	258,67	23,43	218,81	1,33	297,59
21	126,45	3,31	10,51	5,88	255,13	20,86	219,71	1,44	290,74
22	129,75	3,14	10,83	5,53	248,19	21,03	212,93	0,60	273,07
23	138,99	3,22	9,67	5,22	267,95	23,11	218,20	1,74	302,44

Tabela 12. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 9.

Fração Pirita BCCF 10-09 B2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	4,99	0,024	3,93	0,97	1,52	20,17	74,01	2,04	7,07
2	7,22	0,026	6,22	1,04	1,56	20,85	75,15	2,09	16,23
3	5,46	0,023	5,12	0,98	1,32	15,40	71,84	1,81	6,26
4	15,95	0,036	13,95	1,26	2,13	28,10	81,64	2,08	8,07
5	10,98	0,031	9,30	1,16	1,85	22,83	76,64	1,99	8,62
6	13,50	0,034	11,31	1,21	2,01	26,83	78,59	2,18	7,68
7	16,40	0,037	12,52	1,28	1,83	26,15	77,24	2,13	7,40
8	15,19	0,036	10,39	1,28	1,98	23,72	76,78	2,00	7,62
9	15,82	0,035	10,78	1,25	1,94	21,88	76,24	2,03	8,16
10	19,85	0,039	13,38	1,37	1,79	22,91	74,83	1,96	7,61
11	26,10	0,046	16,15	1,52	1,99	21,93	75,36	2,13	8,70
12	24,52	0,046	13,76	1,45	1,78	22,11	74,39	2,08	12,21
13	26,47	0,047	13,48	1,53	1,93	23,81	76,23	2,16	13,33
14	27,20	0,052	14,45	1,75	1,68	20,11	75,45	2,02	10,20
15	27,73	0,053	14,08	1,77	1,73	21,85	75,75	2,25	7,05
16	28,22	0,053	14,81	1,78	2,13	19,89	76,09	2,43	8,33
17	28,42	0,056	15,03	1,87	1,66	20,91	75,42	2,09	9,17
18	28,11	0,054	14,39	1,78	1,80	18,48	73,86	2,27	5,91
19	27,69	0,053	13,71	5,46	1,93	20,09	74,21	5,94	10,27
20	28,47	0,059	15,78	2,19	2,08	21,56	74,92	2,48	11,40
21	28,54	0,060	17,62	1,91	1,48	18,48	73,26	2,19	7,32
22	28,66	0,066	20,24	2,49	2,11	20,73	76,85	2,85	9,55
23	28,64	0,065	20,06	2,04	1,80	21,99	73,47	2,42	7,55

Tabela 13. Concentração dos metais analisados na fração solúvel em HCl na estação 15.

Fração Reativa BCCF 10-15 B2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	μmol/g		nmol/g						
1	115,13	1,40	8,87	7,11	77,01	12,36	164,77	8,61	224,18
2	125,95	1,34	5,17	7,78	110,98	15,57	165,98	9,66	265,70
3	93,82	1,15	3,03	6,44	86,25	13,99	156,52	6,83	190,32
4	100,45	1,32	3,84	7,08	115,61	16,34	164,22	9,35	222,82
5	123,15	1,40	3,88	7,23	88,73	15,82	165,41	8,43	207,82
6	105,42	1,16	6,20	6,74	82,17	12,23	163,36	8,39	202,25
7	137,74	1,29	5,74	7,50	109,17	14,17	160,85	9,22	229,87
8	92,34	1,45	7,92	8,51	135,29	16,15	166,21	11,18	271,44
9	86,89	1,37	6,20	7,82	121,93	14,88	162,68	10,39	248,77
10	76,69	1,29	6,40	7,14	115,56	14,44	159,93	9,22	175,63
11	69,80	1,19	4,83	6,55	74,18	11,88	156,59	7,73	176,26
12	78,15	1,18	6,71	7,13	92,48	13,14	164,60	6,78	190,48
13	82,51	1,24	5,38	7,17	109,89	13,55	164,70	9,06	199,02
14	109,55	1,56	6,50	8,84	161,18	17,00	169,28	9,38	226,32
15	67,96	0,97	3,08	5,86	73,33	10,21	155,80	5,08	142,34
16	86,24	1,25	7,88	7,11	114,02	12,10	159,42	7,79	188,07
17	80,64	1,31	2,57	6,93	98,91	11,09	160,89	7,02	180,30
18	87,72	1,27	7,42	7,18	128,39	13,14	159,29	6,76	190,56
19	84,85	1,24	6,41	6,94	98,18	12,72	159,67	6,19	160,61
20	71,34	1,21	4,56	6,63	93,67	9,98	157,46	5,36	152,99

Tabela 14. Concentração dos metais analisados na fração pirítica na estação 15.

Fração Pirita BCCF 10-15 B2									
Prof.	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
cm	$\mu\text{mol/g}$		nmol/g						
1	2,67	0,058	3,35	0,36	14,92	8,87	72,11	0,83	6,77
2	3,28	0,059	3,49	0,37	14,68	9,07	72,88	0,68	7,12
3	3,62	0,060	3,81	0,36	14,95	10,23	73,27	0,98	12,40
4	5,52	0,062	6,98	0,54	13,81	10,73	73,05	1,01	8,20
5	5,91	0,063	7,52	0,46	13,81	12,88	72,92	0,91	6,09
6	5,73	0,062	6,72	0,46	13,92	9,19	72,79	0,92	8,70
7	5,71	0,062	7,39	0,54	13,72	9,84	72,72	1,95	9,94
8	7,42	0,065	8,84	0,63	13,65	9,91	72,82	1,14	6,76
9	7,41	0,065	7,50	0,58	13,34	10,68	73,02	1,06	5,92
10	7,93	0,066	8,95	0,62	13,80	11,33	73,22	1,10	9,10
11	8,78	0,066	9,04	0,64	13,75	10,81	73,99	1,25	8,35
12	7,85	0,065	9,37	0,69	13,51	10,60	72,83	1,09	9,35
13	8,68	0,066	9,49	0,63	13,98	12,26	74,15	1,15	10,74
14	11,52	0,070	11,71	0,96	13,45	12,69	73,88	1,54	10,07
15	9,86	0,067	9,61	0,73	13,81	11,49	73,31	1,14	7,78
16	12,74	0,071	11,15	0,90	13,90	12,63	74,59	1,48	11,05
17	9,56	0,067	8,92	0,70	14,18	11,02	74,57	1,27	15,77
18	17,52	0,075	13,30	1,14	13,95	12,11	73,55	1,18	8,29
19	13,53	0,072	14,04	0,94	14,17	11,30	73,09	1,21	8,91
20	13,38	0,072	11,92	0,87	13,93	11,86	73,56	1,37	12,71