



REGISTRO HISTÓRICO DA RESSURGÊNCIA NA REGIÃO DO CABO FRIO – BRASIL POR MEIO DE MARCADORES ORGÂNICOS

**Autores: CMG (EN) Márcio Martins Lobão ¹
Rut Amélia Diaz Ramos ²
Bruna Borba Dias ³
Ana Luiza Spadano Albuquerque ⁴
Paulo Roberto Martins Baisch ⁵
Emmanoel Vieira da Silva Filho ⁶**

RESUMO

Compostos orgânicos preservados em ambiente sedimentar podem ser utilizados como ferramenta para desvendar a história deposicional de uma dada região. Neste estudo foram conduzidas análises químicas de marcadores orgânicos (incluindo hidrocarbonetos alifáticos e esteróides) em um testemunho obtido na plataforma continental na região do Cabo Frio (RJ), em 2016. Da análise do perfil sedimentar foi possível

associar variações nas concentrações desses marcadores orgânicos a surtos de produtividade primária que sugerem intrusão mais efetiva da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) sobre a plataforma continental, cujas evidências foram preservadas na coluna sedimentar e propiciam o registro de períodos de ressurgência mais intensa ocorridos ao longo dos últimos 100 anos que, em função da distância da costa, podem não estar associados à ressurgência costeira, típica daquela região.

1 Chefe do Depto. de Oceanografia do IEAPM. Engenheiro Químico pela FURG. Mestrado em Química Analítica pela UFRJ. Doutorado em Oceanografia Física Química e Geológica pela FURG.

2 Professora Adjunta do Departamento de Geoquímica da UFF. Graduada em Geoquímica pela UCV (Venezuela). Mestrado em Geociências (Geoquímica) pela UFF. Doutorado em Geociências (Geoquímica) pela UFF.

3 Pós-doutoranda do Departamento de Geoquímica da UFF. Bacharelado em Ciências Biológicas pela UEPG. Mestrado em Ecologia pela UFSC. Doutorado em Geociências (Geoquímica) pela UFF.

4 Professora Titular do Departamento de Geoquímica da UFF. Coordenadora do Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia e do Diretório de Pesquisa CNPq- Rede Interinstitucional de Paleoceanografia e Oceanografia. Bacharelado em Ciências Biológicas pela USU. Mestrado em Ecologia e Recursos naturais pela UFSCAR. Doutorado em Geociências (Geoquímica) pela UFF.

5 Professor Associado da FURG. Graduado em Oceanologia pela FURG. Mestrado em Oceanologia pela Universidade de Bordeaux (França). Doutorado em Geoquímica e Sedimentologia de Ambientes Aquáticos pela Universidade de Bordeaux (França).

6 Professor Titular do Departamento de Geoquímica da UFF. Coordenador do Programa de Pós Graduação em Geociências (Geoquímica) da UFF. Graduado em Ciências Biológicas pela UFRRJ. Mestrado em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense (1985), doutorado em Geociências (Geoquímica) pela UFF.



Palavras-chave:

Marcadores orgânicos. Ressurgência, hidrocarbonetos. Esteróis. Estanóis.

ABSTRACT

Organic compounds preserved in a sedimentary environment can be used as a tool to unravel the depositional history of a given region. In this study, chemical analyses of organic markers (including aliphatic hydrocarbons and steroids) were conducted on a core obtained on the continental shelf in the Cabo Frio region, located in Rio de Janeiro state in 2016. From the analysis of the sedimentary profile, it was possible to associate variations in the concentrations of these organic markers to outbreaks of primary productivity that suggest more effective intrusion of the South Atlantic Coastal Water (SACW) on the continental shelf, the evidence of which has been preserved in the sedimentary column and provides the record of periods of more intense upwelling over the last 100 years that, due to the distance from the coast, may not be associated with coastal upwelling, typical of that region

Keywords

Organic markers. Upwelling, hydrocarbons. Sterols. Stanols.

1. INTRODUÇÃO

O ciclo global do carbono consiste em um ciclo biogeoquímico por meio do qual o CO₂ atmosférico é fixado para produzir matéria orgânica por meio da fotossíntese ou da quimiossíntese, ciclado ao longo de vários níveis tróficos na biosfera, parcialmente retido nos sedimentos e, finalmente, retorna ao seu estado

original por meio da respiração ou combustão (PETERS et al., 2005). De uma forma bastante simplificada, pode-se dizer que a matéria orgânica é produzida por organismos autotróficos e consumida/processada por organismos heterotróficos. Neste processo, somente uma pequena parcela da matéria orgânica (< 1%) escapa da reciclagem na coluna d'água ou nos sedimentos ativos, sendo finalmente soterrada e preservada, passando a fazer parte do registro sedimentar (HARVEY, 2006; LIBES, 2009).

As plataformas continentais, apesar de constituírem menos de 10% da área da superfície oceânica, sustentam algo entre 10 e 30% da produção primária global dos oceanos (CARREIRA et al., 2012; MACKENZIE et al., 2005 apud BAUER et al., 2013). Similarmente aos estuários, as plataformas continentais são interfaces dinâmicas responsáveis — em escala global — pelo aprisionamento de 30-50% do carbono inorgânico e de aproximadamente 80% do carbono orgânico nos sedimentos (MACKENZIE et al., 2005 apud BAUER et al., 2013), sendo desproporcionalmente importantes para os ciclos e balanços globais de carbono nos oceanos. O carbono orgânico aprisionado nesses sedimentos pode refletir a sua origem e os processos que ocorrem na coluna d'água, de modo que essa matéria orgânica também pode servir como ferramenta para a distinção de fenômenos naturais e antropogênicos (BIGUS et al., 2014). O registro de mudanças ambientais locais, por meio do estudo de compostos orgânicos em testemunhos de sedimentos em ambiente costeiro, tem sido frequentemente relatado (CARREIRA et al., 2012; LOURENÇO et al., 2017; LUBECKI et al., 2019).

O Cabo Frio está localizado na região sudeste do Brasil, no estado do Rio de Janeiro. Essa região apresenta





importância tanto econômica, sobretudo por conta da extração de petróleo na Bacia de Campos (de onde é extraída a maior parte do petróleo brasileiro), quanto ecológica, em função da ocorrência de ressurgência da ACAS (Água Central do Atlântico Sul) sobre a plataforma continental, em que águas profundas e ricas em nutrientes afloram à zona eufótica, propiciando o aumento da produtividade primária local e, em consequência, maior disponibilidade de recursos pesqueiros (CARREIRA et al., 2010).

A ressurgência é um fenômeno característico de regiões em que se dão correntes de contorno leste. A região do Cabo Frio, apesar de estar localizada em área abrangida por correntes de contorno oeste, apresenta algumas características que propiciam a sua ocorrência em nossa costa, como a mudança significativa na orientação da linha de costa que, em aproximadamente 23°S, deixa de seguir de norte para sul e passa a seguir de leste para oeste (ALBUQUERQUE et al., 2014). Deste modo, a região do Cabo Frio apresenta condições propícias à ocorrência de ressurgência costeira, dependendo dos ventos locais: os ventos de NE, favorecem o afloramento dessas águas para a zona eufótica sobre a plataforma continental, enquanto ventos de SW estão associados à subsidência de águas superficiais (ALBUQUERQUE et al., 2014; LOURENÇO et al., 2017). De acordo com Campos et al. (2000), além da ressurgência costeira, a região do Cabo Frio está também sujeita à ocorrência de ressurgência de quebra de plataforma, em virtude da formação de meandros do vórtice quase-estacionário do Cabo Frio. Albuquerque et al. (2014) também indicaram que as plataformas média e externa na região do Cabo Frio estão sujeitas a um regime de ressurgência que difere do predominante na área costeira, o qual estaria associado à combinação de diferentes mecanismos:

incursões da frente interna da Corrente do Brasil sobre a plataforma (associada à ocorrência de meandros e vórtices na borda da plataforma), a disponibilidade da ACAS nas camadas de fundo e a dispersão de plumas costeiras.

A ocorrência da ressurgência nessa região, que a faz destoar das condições oligotróficas predominantes na maior parte da costa brasileira, levou-a a ser um dos locais mais estudados em nossa margem continental, com inúmeros estudos publicados desde a década de 1970, como os conduzidos por Valentin & Moreira (1978), Gonzalez-Rodriguez et al. (1992), McManus et al. (2007), Guenther et al. (2008), Cruz et al. (2013), Albuquerque et al. (2014), Sanders et al. (2014) e Lourenço et al. (2017).

Este estudo teve como objetivo avaliar a composição da matéria orgânica presente ao longo de uma coluna sedimentar (testemunho) recuperada durante um cruzeiro oceanográfico conduzido na costa sudeste/nordeste brasileira em 2016, de modo a estudar eventuais variações qualitativas e quantitativas de marcadores orgânicos selecionados ao longo do tempo e, assim, conduzir uma avaliação preliminar da intensidade da intrusão das águas da ACAS sobre a plataforma continental local ao longo dos últimos 100 anos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Amostragem

O testemunho em estudo, M125BIOMT1 (BIOMT1), foi obtido durante cruzeiro oceanográfico conduzido na costa brasileira pelo Navio R/V Meteor em 2016, na posição 23°04,771'S e 41°21,380'W, localizada a cerca de 34,5 MN da costa a uma profundidade de 80,6 metros (Figura 1). Na ocasião

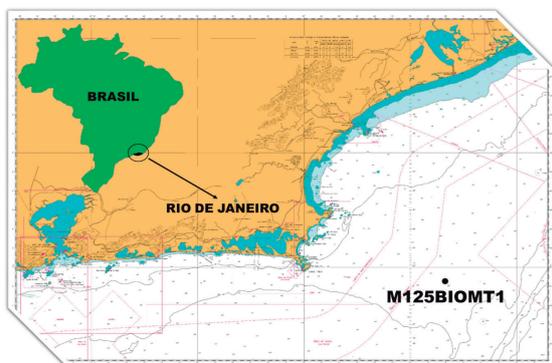


Figura 1 - Localização do ponto de coleta do testemunho BIOMT1

foi utilizado um amostrador Multi Corer (MUC), e a coluna sedimentar foi seccionada a bordo do navio logo após a coleta, utilizando um extrusor manual, obtendo-se amostras de 1,0 cm de espessura ao longo de toda a coluna. Para este estudo foi recuperada uma seção de 23 cm de comprimento. Cada amostra foi acondicionada em recipientes de coleta devidamente identificados e previamente calcinados a 450 °C por seis horas afim de evitar contaminação. As amostras foram armazenadas em câmara fria até o seu encaminhamento para análise laboratorial, quando foram liofilizadas e submetidas a diferentes tratamentos, em função da análise a ser conduzida.

2.2 Datação do testemunho

A datação da coluna sedimentar em estudo foi efetuada utilizando como traçador o radioisótopo Chumbo 210 (^{210}Pb). A atividade do ^{210}Pb foi determinada utilizando a Espectrometria Gama, com um detector de poço de germânio ultrapuro (resfriado a -196°C com nitrogênio líquido), conforme descrito em Cruz et al. (2013). Resumidamente, as atividades de ^{210}Pb nas amostras foram determinadas pela análise da radioatividade do produto de decomposição desse radioisótopo, que

tem meia vida de 22,26 anos. Atividades constantes de ^{210}Pb nas porções inferiores do testemunho representaram ^{210}Pb suportado, valor subtraído da atividade total para gerar a atividade do ^{210}Pb em excesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$). A taxa de sedimentação foi calculada de acordo com o decaimento de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ com profundidade no testemunho, obtida a partir da declividade da curva de decaimento da atividade com a profundidade, após atingido o equilíbrio secular dos radioisótopos em ambiente selado.

2.3 Extração e fracionamento das amostras

Todos os solventes utilizados foram de pureza equivalente ao grau HPLC. Resumidamente, para cada amostra, 10 g de sedimento macerado foram pesados com precisão em um frasco de extração previamente limpo e calcinado. Uma mistura de padrões de recuperação de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e esteróides era adicionada a cada branco e amostra antes da extração, como medida de controle de qualidade (determinando-se a porcentagem de recuperação dos analitos adicionados ao final da marcha analítica). Após permanecerem em repouso por oito horas, as amostras eram extraídas por ultrassom por 30 minutos com 30 ml de mistura de solventes (hexano/acetona, 1:1 v/v). Os extratos eram substituídos, e o procedimento era repetido mais duas vezes, utilizando diclorometano/metanol (na proporção 2:1 v/v). A seguir, os extratos eram concentrados, com o uso de evaporador rotativo a vácuo, e o solvente era trocado para n-hexano. A obtenção das diferentes frações se deu com o uso da cromatografia em coluna, com leito de sílica-gel e alumina parcialmente desativadas (a 5% com H_2O padrão Milli-Q®), eluídas com misturas



de solventes de polaridades crescentes, a fim de obter essas frações de hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos, bem como esteróides. Neste estudo foram utilizadas essas frações de hidrocarbonetos alifáticos e esteróides assim obtidos, juntamente com análises de caracterização geral da matéria orgânica.

2.4 Procedimento analítico

A determinação granulométrica foi conduzida com o uso de granulômetro a laser. A classificação do tamanho de grão foi feita de acordo com Folk & Ward (1957) apud Cruz et al. (2013), usando o método de escala de tamanho adotado no *software* GRADISTAT (BLOTT & PYE, 2001 apud CRUZ et al., 2013). A %COT (% de Carbono Orgânico Total) foi determinada com o uso de um Analisador de carbono, modelo TOC-VCPH, acoplado a um módulo de amostras sólidas, modelo SSM-5000A, marca SHIMADZU com detector de combustão por absorção no infravermelho não-dispersivo, com determinação indireta da %COT, combinando reações de acidificação e de oxidação química para análise de %CI (Carbono Inorgânico) e %CT (Carbono Total), respectivamente, obtendo-se a %COT por diferença entre as duas determinações. A determinação da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) e do nitrogênio ($\delta^{15}N$) de amostras selecionadas foi conduzida na Universidade da Califórnia (U.C. Davis Stable Isotope Facility), utilizando um analisador elementar MicroCube (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Alemanha) em interface com um IRMS (espectrômetro de massa de razão isotópica) PDZ Europa 20-20 (Sercon Ltd Cheshire, UK).

A análise cromatográfica dos hidrocarbonetos alifáticos e esteróides, objeto deste estudo, foi conduzida com

metodologias baseadas na norma U.S. EPA 8270E, utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) do tipo quadrupolo com ionização por impacto de elétrons, marca Perkin Elmer (modelo Clarus 600 GC-MS), controlado pelo *software* Turbomass (versão 5.4.2). O equipamento operou nos modos SIM (monitoramento de íons selecionados) e SCAN (varredura total, entre as massas m/z 50 e 550). Foi utilizada uma coluna cromatográfica modelo Elite5-MS (95% dimetilpolisiloxano e 5% fenilpolisiloxano), da marca Perkin Elmer com comprimento de 30 metros, DI de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 μm . O volume de amostra injetado foi de 1,0 μL . O gás de arraste utilizado foi o Hélio de grau 5.0, com vazão de 1,0 ml.min⁻¹. O forno do cromatógrafo operou em temperatura variável, com máximo em 300 °C.

A identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e esteróides foi baseada nos tempos de retenção de padrões autênticos, associada às informações disponíveis das massas monitoradas. Ao todo, o método de quantificação estabelecido dispunha de padrões de oito diferentes esteróis/estanois: 5 β -colestano-3 β -ol, 5 β -colestano-3 α -ol, Colest-5-en-3 β -ol, 5 α -colestano-3 β -ol, 5 α -colestano-3-ona, 24-metilcolest-5-en-3 β -ol, 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol e 24-etilcolest-5-en-3 β -ol. Os hidrocarbonetos alifáticos foram identificados com base em um padrão de referência de n-alcenos e isoprenóides (Ref. 40147-U, Sigma Aldrich). As amostras foram quantificadas com o uso de curvas analíticas multiponto para cada analito, com o uso de padrões internos: os hidrocarbonetos alifáticos utilizaram n-alcenos deuterados como padrões de quantificação e recuperação (*surrogate*) enquanto os esteróides utilizaram, o 5 α -colestano e 5 α -Androstanol.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui descritos são divididos em duas seções: parâmetros de caracterização geral e caracterização cromatográfica dos marcadores orgânicos considerados, respectivamente.

3.1 Parâmetros de caracterização geral (*bulk*)

Os resultados da análise granulométrica do testemunho BIOMT1 indicaram que a coluna sedimentar obtida era composta, predominantemente, pela fração areia, cujo teor variou entre 76,74% e 89,88%. Já a fração silte variou entre 8,24% e 17,31% enquanto a fração argila variou entre 1,44% e 5,95%, indicando que a litologia dos sedimentos coletados no local é predominantemente arenosa e não variou significativamente ao longo da coluna sedimentar.

Para o testemunho estudado, a taxa de sedimentação calculada foi de 0,22 cm.ano⁻¹, possibilitando reconstruir a história deposicional local

aproximadamente ao longo dos últimos cem anos (representando o período entre 2016 e 1911), com 1 cm da camada sedimentar representando cerca de 4,8 anos. A Figura 2 apresenta a atividade do ²¹⁰Pb_{ex} em função da profundidade ao longo da coluna sedimentar. Os primeiros 2 cm a partir do topo do testemunho indicam a ocorrência de mistura física e/ou bioturbação, similarmente ao observado em algumas colunas estudadas por Sanders et al. (2014), na mesma região e não foram incluídos na determinação da taxa de sedimentação.

Os teores de COT variaram entre 0,54% na superfície (amostra BIOMT1-01) a 0,05% na base da coluna recuperada (amostra BIOMT1-23), com média de 0,32% (desvio-padrão de 0,29%) e máximo de 1,48%. No geral, os teores de COT são considerados baixos quando comparados aos resultados obtidos por Cruz et al. (2013), cujas amostras, coletadas em um banco lamoso presente na mesma região, apresentaram teores variáveis no intervalo entre 0,61% e 2,36% em quatro testemunhos curtos

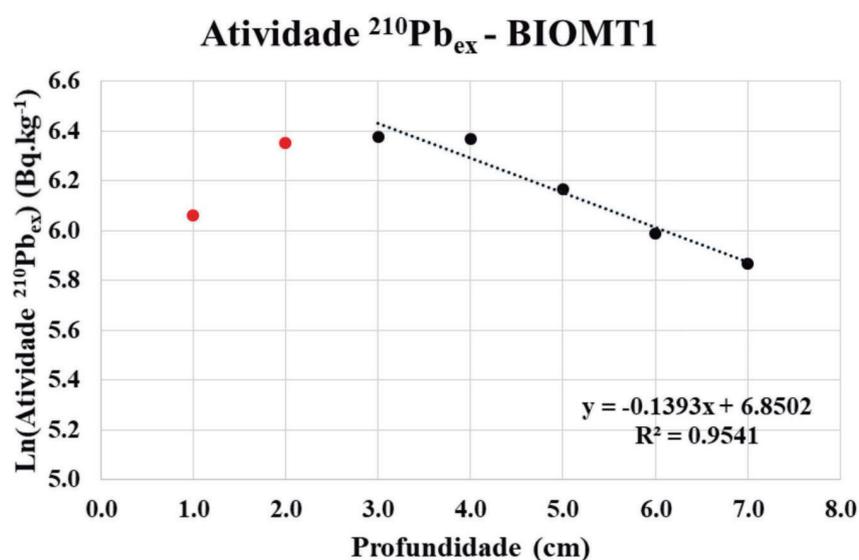


Figura 2 – Atividade do ²¹⁰Pb_{ex} – Testemunho BIOMT1.



anteriormente coletados. Da análise da Figura 3, a %COT observada entre 5 e 6 cm de profundidade (amostra BIOMT1-06, representativa do período entre os anos de 1987 e 1992) destoa das demais porções do testemunho. Nessa profundidade a %COT atingiu o valor de 1,48%, indicativo de um evento episódico, registrado na coluna sedimentar. Tal evento parece ter se repetido em outros momentos, em vista do aumento da %COT em períodos mais antigos e, possivelmente, registra no sedimento a ocorrência de episódios de intrusão mais efetiva da ACAS sobre a plataforma continental, característicos de períodos de ressurgências locais mais intensos. Os resultados de $\delta^{13}C$ indicaram que as amostras obtidas não tiveram variações significativas nos resultados desses parâmetros, sugerindo pouca variação em termos de fontes contribuintes para a matéria orgânica no local. A $\delta^{13}C$ variou entre -22,80 e -21,91% (média de -22,44% e desvio-padrão de 0,33%), sem que fossem observadas eventuais tendências ao longo da coluna sedimentar. Modelos de mistura adotados para avaliar a percentagem de matéria orgânica

terrígena a partir da $\delta^{13}C$ (WEIJERS et al., 2009; CHEN et al., 2017) indicam contribuição mista, com predomínio de matéria orgânica marinha e contribuição terrígena estimada entre 27,23 e 39,97%, de modo similar ao descrito por Albuquerque et al. (2014).

3.2 Caracterização cromatográfica dos marcadores orgânicos considerados

3.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos na PC Cabo Frio

Os teores de hidrocarbonetos alifáticos totais variaram entre 1.308,67 ng.g⁻¹ (1,31 mg.kg⁻¹) a 4.299,93 ng.g⁻¹ (4,30 mg.kg⁻¹). A Figura 4 apresenta o perfil de concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais para o testemunho BIOMT1, juntamente com a %COT.

Ao longo do perfil ocorrem elevações concomitantes nas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e %COT, com destaque para o período entre os anos de 1987 e 1992 (horizonte entre 5 e 6 cm de profundidade). Os resultados de hidrocarbonetos alifáticos,

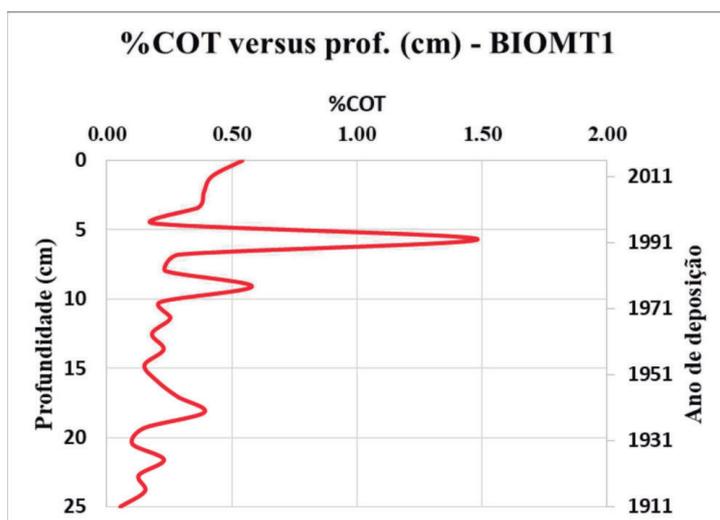


Figura 3 – %COT versus profundidade e ano de deposição para o testemunho BIOMT1.

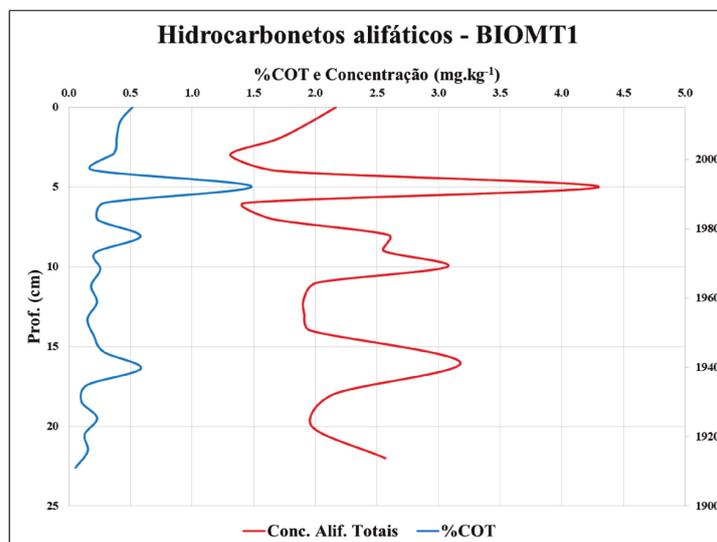


Figura 4 – Perfil de concentração de hidrocarbonetos alifáticos do testemunho BIOMT1

associados à %COT e aos dos esteróides (apresentados no item 3.2.2), corroboram a importância da ressurgência como fonte de nutrientes para a manutenção do ecossistema da região e sugerem períodos de intrusão mais efetiva da ACAS sobre a plataforma continental da região, como descrito em Lourenço et al. (2017). Nesses períodos é possível observar um aumento significativo na concentração de n-alcenos e isoprenóides na faixa entre n-C18 e n-C22, associados à contribuição algal, confirmando que o aumento da %COT nesse intervalo está relacionado a florações fitoplanctônicas. Os n-alcenos detectados apresentaram ligeiro predomínio de ímpares sobre pares, sobretudo na faixa entre n-C27 a n-C33, sugerindo também aportes associados a vegetais superiores (VOLKMAN et al., 1992), apesar da evidente origem marinha da matéria orgânica, similar ao observado por Lourenço et al. (2017) para a mesma região. Os proxies IPC2 (Índice de Preferência de Carbonos) e TAR (Razão Terrígenos-Aquáticos), utilizados para avaliar contribuição de vegetais superiores para o sedimento, confirmaram

a importância relativa dos compostos terrígenos nos sedimentos analisados. Há que se considerar também que, apesar de os n-alcenos ímpares de cadeias longas serem bons traçadores de matéria orgânica terrígena, também podem ser derivados do fitoplâncton marinho (VOLKMAN et al., 1998).

A Figura 5 apresenta a distribuição quantitativa de n-alcenos em diferentes horizontes de profundidade ao longo do testemunho estudado.

A partir da sua análise, é possível concluir que ocorre distribuição bimodal ao longo de todo o perfil, sendo possível distinguir que a produção primária fitoplanctônica permanece registrada nos sedimentos, apesar da maior suscetibilidade à diagênese dos hidrocarbonetos de baixa massa molecular, o que indica períodos de elevada produção primária. Destaca-se a Figura 4B, (horizonte entre os anos de 1987 e 1992), onde a concentração de hidrocarbonetos associados à produção algal/bacteriana chega ser superior à dos hidrocarbonetos associados a vegetais superiores, o que denota a rápida exportação de matéria orgânica para o sedimento.

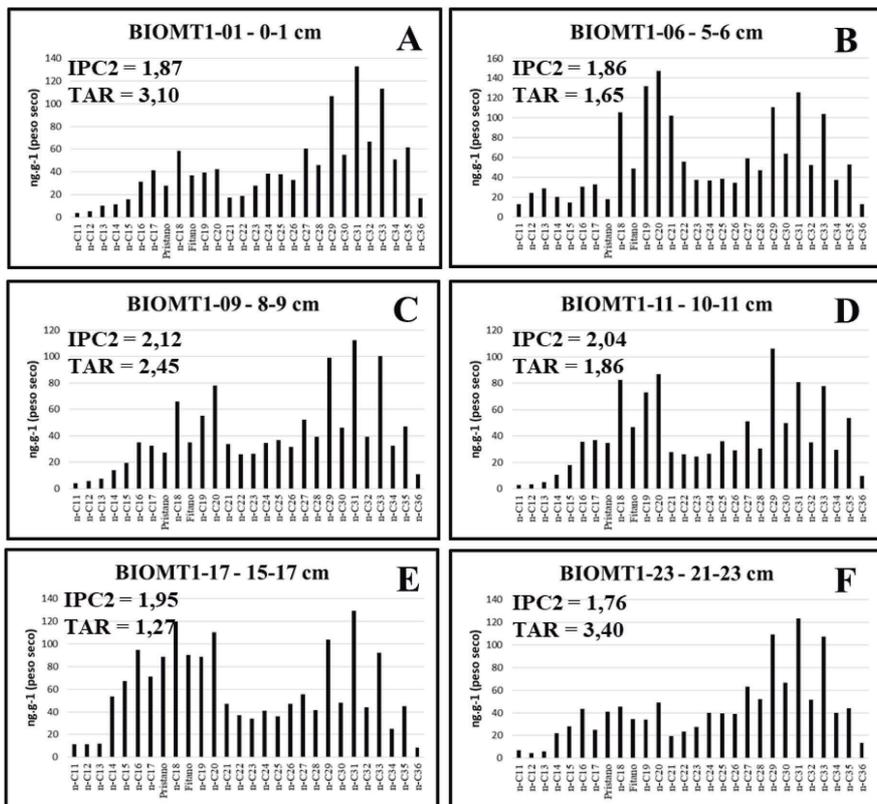


Figura 5 - Distribuição de n-alcenos em diferentes horizontes de profundidade - BIOMT1

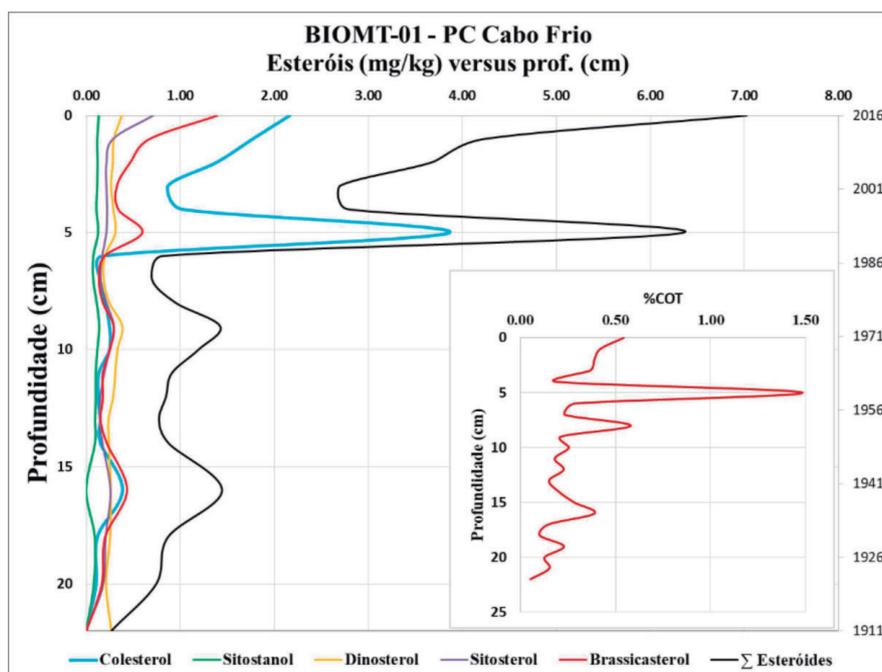


Figura 6 - Concentrações de esteróides no testemunho BIOMT1



Em outros horizontes de profundidade no testemunho também se observa a presença de n-alcenos associados à produção primária fitoplanctônica, bem como n-alcenos com cadeias médias entre n-C21, n-C23 ou n-C25 associados à presença de macrófitas aquáticas (FICKEN et al., 2000) ao longo de todo o perfil sedimentar.

3.2.2 Esteróides na pc cabo frio

O perfil de esteróides apresenta baixas concentrações ao longo de quase toda a coluna sedimentar, condizente com o baixo teor geral de COT. Os teores de esteróides totais variaram entre 266,35 (ou cerca de 0,266 mg.kg-1) a 7021,31 ng.g-1 (ou cerca de 7,021 mg.kg-1). A Figura 6 relaciona alguns dos esteróides detectados ao longo do testemunho ao teor de COT.

As maiores concentrações ocorrem na superfície do sedimento, associadas à deposição de carbono orgânico fresco, decaindo rapidamente com o aumento da profundidade, mas voltando a se elevar no horizonte entre 5 e 6 cm de profundidade, onde atinge quase o seu valor máximo e, a seguir, volta a decair. Essa característica volta a se repetir, com outros horizontes de elevação na concentração, menos intensos, identificados ao longo do testemunho. Tais aumentos na concentração de esteróides totais parecem ser episódicos e, em geral, concomitantes com elevações na %COT e sugerem períodos em que teria se dado a ocorrência de eventos de ressurgência mais significativos do que os normalmente observados na região do Cabo Frio. Os baixos valores calculados para a razão estanol/esterol indicam que a produção desses esteróides é, predominantemente, autóctone (Volkman, 1986). Conforme se depreende da análise da Figura 5, o colesterol

(27 Δ 5) é o esteroide de maior concentração na porção superior do testemunho, seguido do brassicasterol (28 Δ 5,22E). O colesterol é um esteroide de ampla ocorrência em animais, sendo reconhecidamente associado ao zooplâncton (VOLKMAN, 2006; LIBES, 2009) enquanto os 24-metil-esteróides, como o 24-metileno-colesterol e o brassicasterol (28 Δ 5,22E) são indicativos de diatomáceas (VOLKMAN, 1986; LIBES, 2009; VOLKMAN & SMITTENBERG, 2017).

O máximo em concentração observado entre 5 e 6 cm de profundidade (entre os anos de 1987 e 1992), coincidente com o máximo teor de COT, indica uma alteração significativa, caracterizada principalmente pelo aumento na concentração de 27 Δ 5 e 28 Δ 5,22E. Tal característica, que se repete ao longo do perfil sedimentar, sugere a ocorrência de florações fitoplanctônicas, seguidas do subsequente crescimento zooplanctônico por herbivoria, característico de eventos de ressurgência. Estudos anteriores (McMANUS et al., 2007; GUENTHER et al., 2008) demonstraram que, na ocorrência de ressurgência da ACAS sobre a plataforma continental na região do Cabo Frio, a ocorrência do microplâncton autotrófico é seguida do predomínio do mesozooplâncton — em especial de náuplios de copépodes herbívoros oportunistas, consumidores primários preponderantes, caracterizando o estabelecimento de uma cadeia alimentar entre esses organismos.

Eventos de ressurgência devem ficar registrados no sedimento em virtude do rápido transporte ao longo da coluna d'água, tanto via pelotas fecais quanto pela morte dos próprios organismos zooplanctônicos, após assimilarem o fitoplâncton, além de restos do próprio fitoplâncton não consumido, que escapam





do zooplâncton herbívoro em função da defasagem no seu crescimento larval, já que se dão alguns dias entre o início da floração fitoplanctônica e o surgimento de grandes populações zooplanctônicas (FALKOWSKI et al., 1998 apud KILLOPS & KILLOPS, 2005). As pelotas fecais geradas pelo metabolismo zooplanctônico, sendo maiores, viajam mais rapidamente ao longo da coluna d'água do que a neve marinha (agregados compostos principalmente de restos fitoplanctônicos) e, por esse motivo, os compostos orgânicos associados às pelotas fecais tendem a ter um maior potencial de incorporação aos sedimentos marinhos e, em consequência, maior preservação (KILLOPS & KILLOPS, 2005; LIBES, 2009), pelo fato de terem reduzido tempo de exposição ao oxigênio dissolvido na coluna d'água. Tal conclusão se baseia na elevação concomitante dos teores de 27 Δ 5 e 28 Δ 5,22 (não observada com os demais esteróides detectados ao longo da coluna sedimentar).

Os resultados de concentração dos esteróides foram submetidos ao teste de correlação de Spearman, cujos resultados confirmaram forte correlação linear entre o colesterol (27 Δ 5) e o brassicasterol (28 Δ 5,22), correlações menores entre o colesterol e outros esteróides indicativas de origens diversas e ausência de correlação entre o dinosterol (30 Δ 22E) e o colesterol (27 Δ 5). Ao longo do perfil sedimentar a concentração do dinosterol se mostrou mais ou menos constante, variando entre 184,90 e 379,54 ng.g⁻¹, estando entre os poucos esteróides presentes

ao longo de todo perfil sedimentar. Tal característica pode ser explicada tanto por uma maior resistência à diagênese quanto por uma aparente constância em termos de contribuição para o pacote sedimentar, indicando que apesar de sua importância como produtores primários, os dinoflagelados não são contribuintes significativos nas florações fitoplanctônicas locais, dominadas por diatomáceas.

Carreira et al. (2012) estudaram o histórico recente da sedimentação da matéria orgânica na plataforma continental do estado do Rio de Janeiro, por meio da caracterização geoquímica de um testemunho obtido em março de 2002, denominado C01, obtido a cerca de 150 km de distância do Cabo Frio. Tal testemunho foi obtido cerca de 50 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro, na isóbata de 100 metros, em uma área de lama adjacente à Baía da Guanabara. Nesse estudo, os autores relataram ter encontrado elevadas concentrações de esteróides totais na superfície do testemunho (entre 0 e 1 cm de profundidade), atingindo concentrações de 62,3 μ g.g⁻¹, seguida de rápido decaimento ao longo do perfil sedimentar, consistente com as condições predominantemente oligotróficas encontradas na margem continental sudeste da costa brasileira (CARREIRA et al., 2012). O predomínio do 27 Δ 5 nos sedimentos superficiais foi associado a um evento recente de floração fitoplanctônica local, indicando uma possível ocorrência regional de ressurgência da ACAS no local estudado, que não estaria restrita



à região do Cabo Frio. Lourenço et al. (2017), que estudaram 4 colunas sedimentares na região de ocorrência da ressurgência costeira do Cabo Frio, com amostras obtidas em 2001 em áreas da plataforma continental (em profundidades menores que 100 metros), observaram que os maiores teores de esteróides foram detectados nos locais mais distantes da costa, com algumas elevações episódicas de concentração e com as amostras apresentando tendência similar às de Carreira et al. (2012), com decréscimo da concentração de esteróides do topo para a base do testemunho, possivelmente associada à diagênese da matéria orgânica. A elevação significativa do teor de colesterol no testemunho BIOMT1, ocorrida entre os anos de 1987 e 1992, aparenta um comportamento similar ao observado no testemunho C01 por Carreira et al. (2012), apesar da significativa diferença em termos de máxima concentração de esteróides totais, explicada pela granulometria do testemunho BIOMT1, menos propícia à acumulação de carbono orgânico. Como o testemunho C01, aparentemente, não foi datado, não é possível confirmar se tais eventos seriam concomitantes, o que reforçaria a hipótese de ocorrência de um evento de relevância regional, como sugerido em Carreira et al. (2012).

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo revelaram que episódios de ressurgência da ACAS sobre a plataforma continental na região do Cabo Frio são registrados nos

sedimentos depositados, pois a elevada produtividade fitoplanctônica é seguida de rápida exportação da matéria orgânica para os sedimentos, levando a uma reciclagem ineficiente do carbono orgânico na coluna d'água e sua consequente acumulação nesses sedimentos, em episódios característicos da dinâmica do acoplamento bento-pelágico na região. Tais surtos de produtividade primária sugerem períodos de intrusão mais efetiva da ACAS sobre a plataforma continental, identificados por elevações episódicas nas concentrações de marcadores orgânicos associados à produção primária fitoplanctônica e à herbivoria por parte do zooplâncton.

Dada a ocorrência de eventos mais significativos de ressurgência da ACAS sobre a plataforma continental na região do Cabo Frio, descrita por este estudo ao avaliar resultados com resolução a cada cinco anos (aproximadamente), seria interessante considerar, em estudos futuros, a possibilidade de se reduzir a espessura das seções obtidas, de modo a aumentar a resolução temporal de cada amostra e, assim, obter uma melhor avaliação quanto à intensidade desses eventos ao longo do tempo e sua eventual relação com outros fenômenos, como o *El Niño*, por exemplo.

A utilização de uma abordagem multi-analítica possibilitou identificar ainda, a partir das análises de diferentes classes de compostos orgânicos, que mesmo regiões da plataforma continental pouco sujeitas ao aporte de matéria orgânica terrígena sofrem influência dessas fontes de matéria orgânica.





5. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE A.L.S.; BELÉM A.L.; ZULUAGA, F.J.B.; CORDEIRO, L.G.M.; MENDOZA, U.; KNOPPERS, B.A.; GURGEL, M.H.C.; MEYERS, P.A.; CAPILLA, R. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in southeastern Brazil: Sediment Trap experiments between spring 2010 and summer 2012. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86 (2), pp. 601–619, 2014.

BAUER, J. E.; CAI, W.-J.; RAYMOND, P. A.; BIANCHI T. S.; HOPKINSON C. S.; REGNIER, P. A. G. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, 504, pp. 61–70, 2013.

BIGUS, P.; TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 78, pp. 26-42.

CARREIRA, R.S.; ARAÚJO, M.P.; COSTA, T.L.F.; ANSARI, N.R.; PIRES, L.C.M. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. *Organic Geochemistry*, 41(9), pp. 879-884, 2010.

CARREIRA, R.S.; CANUEL, E.A.; MACKO, S.A.; LOPES, M.B.; LUZ, L.G.; JASMIN, L.N. On the accumulation of organic matter on the southeastern Brazilian continental shelf: a case study based on a sediment core from the shelf off Rio de Janeiro. *Brazilian Journal of Oceanography*, vol. 60(1), pp. 75-87, 2012.

CHEN, L.; LIU, J.; XING, L.; KRAUSS, K.W.; WANG, J.; XU, G.; LI, L. Historical changes in organic matter input to the muddy sediments along the Zhejiang-Fujian Coast, China over the past 160 years. *Organic Geochemistry*, 111, pp. 13–25, 2017.

CRUZ, A.P.S.; BARBOSA, C.F.; AYRES-NETO, A.; ALBUQUERQUE, A.L.S. Physical and geochemical properties of centennial marine sediments of the continental shelf of southeast Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, 27(1), pp. 1-12, 2013.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D.L.; EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, pp. 745–749, 2000.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, E.; VALENTIN, J.L.; ANDRÉ, D.L.; JACOB, S.A. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil). *Journal of Plankton Research* 14, pp. 289–306, 1999.

GUENTHER, M.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, E.; CARVALHO, W.F.; REZENDE C.E.; MUGRABE, G.; VALENTIN, J.L. Plankton trophic structure and particulate organic carbon production during a coastal downwelling-upwelling cycle. *Marine Ecology Progress Series*, 363, pp. 109-119, 2008.



HARVEY, H.R. Sources and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column, pp. 1-25. In: VOLKMAN, J.K. (Ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry* Vol. 2, Part N. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 374p, 2006.

KILLOPS S.; KILLOPS V. *Introduction to Organic Geochemistry*. 2nd ed. Blackwell Publishing, 393p, 2005.

LIBES, S.M. *Introduction to Marine Biogeochemistry*. 2nd ed. Academic Press, 909p, 2009.

LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M.M.; MONTONE, R.C.; MAGALHÃES, C.A.; BÍCEGO, M.C. Distribution and evolution of sterols and aliphatic hydrocarbons in dated marine sediment cores from the Cabo Frio upwelling region, SW Atlantic, Brazil. *Environmental Science Pollution Research*, 24, pp. 19888-19901, 2017.

LUBECKI, L.; OEN, A.M.P; BREEDVELD, G.D.; ZAMOJSKA, A. Vertical profiles of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in the Gulf of Gdańsk (Poland) and Oslofjord/Drammensfjord (Norway), and their relation to regional energy transitions. *Science of the Total Environment*, 646, pp. 336–346, 2019.

McMANUS, G.; COSTAS, B.; DAM, H.; LOPES, R.; GAETA, S.; SUSINI, S; ROSETTA, C. Microzooplankton grazing of phytoplankton in a tropical upwelling region. *Hydrobiologia*, 575, pp. 69-81, 2007.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarker Guide*. 2nd ed. v. 1 Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge (UK): Cambridge University Press. 471P, 2005.

SANDERS, C.J.; CALDEIRA, P.P.; SMOAK, J.M.; KETTERER, M.E.; BELÉM, A.; MENDOZA, U.M.N.; CORDEIRO, L.G.M.S.; SILVA-FILHO, E.V.; PATCHI-NEELAM, S.R.; ALBUQUERQUE, A.L.S. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along the Cabo Frio, Brazil upwelling region. *Continental Shelf Research*, v. 75, pp. 68-75, 2014.

VALENTIN, J., MOREIRA, A.P. A matéria orgânica de origem zooplanctônica nas águas de ressurgência de Cabo Frio (Brasil). Instituto de Pesquisas da Marinha, Ministério da Marinha, 122, pp. 103–112, 1978.

VOLKMAN, J. Lipid Markers for Marine Organic Matter, pp. 27-70. In: VOLKMAN, J.K. (Ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry – Marine Organic Matter – Biomarkers, Isotopes and DNA*, v. 2 - Reactions and Processes - Part N. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 374p, 2006.

VOLKMAN, J.K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9, pp. 83–99, 1986.

VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.; GELIN, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29, pp. 1163-1179, 1998.



VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G.; NEILL, G.P.; BAVOR Jr., H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of Total Environment*, 112, pp. 203-219, 1992.

VOLKMAN, J.K., SMITTENBERG, R.H. Lipid biomarkers as organic geochemical proxies for the paleoenvironmental reconstruction of estuarine environments, pp. 173-212. In: WECKSTRÖM et al. (eds). *Applications of paleoenvironmental techniques in estuarine studies, developments in paleoenvironmental research*, 20, 700p. 2017.

WEIJERS, J.W.H.; SCHOUTEN, S.; SCHEFUß, E.; SCHNEIDER, R.R.; DAMSTE, J.S.S. Disentangling marine, soil and plant organic carbon contributions to continental margin sediments: A multi-proxy approach in a 20,000 year sediment record from the Congo deep-sea fan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, pp. 119-132, 2009.



AMAZUL

Amazônia Azul Tecnologias de Defesa S.A.