

FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DO BÁRIO EM SEDIMENTOS  
SUPERFICIAIS DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA,  
BACIA DE CAMPOS, RJ

**BIANCA TORRES LIGUORI PIRES**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ  
FEVEREIRO - 2014

FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DO BÁRIO EM SEDIMENTOS  
SUPERFICIAIS DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA,  
BACIA DE CAMPOS, RJ

**BIANCA TORRES LIGUORI PIRES**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biociências da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense, como parte das exigências  
para a obtenção de título de Mestre em  
Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Coorientador: Dr. Marcelo Gomes de Almeida

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO - 2014

FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DO BÁRIO EM SEDIMENTOS  
SUPERFICIAIS DA MARGEM CONTINENTAL SUDESTE BRASILEIRA,  
BACIA DE CAMPOS, RJ

Bianca Torres Liguori Pires

Dissertação apresentada ao Centro de  
Biotecnologia e Biotecnologia da  
Universidade Estadual do Norte  
Fluminense, como parte das exigências  
para a obtenção de título de Mestre em  
Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 07 de Fevereiro de 2014.

Comissão examinadora:

---

Prof. Dr. Álvaro Ramon Ovalle - UENF

---

Prof. Dr. Cristina M<sup>a</sup> Magalhães de Souza – UENF

---

Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho – UFF

---

Prof. Dr. Marina Satika Suzuki – Revisora – UENF

---

Dr. Marcelo Gomes de Almeida – Coorientador – UENF

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende – Orientador – UENF

*“Dedico aos meus pais Isnard Torres e Maria das Dores Liguori pelo amor e por sempre acreditarem em mim. E ao Roger que foi parte fundamental nessa jornada cultivando amizade, amor e companheirismo.”*

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus.
- A FAPERJ pela bolsa de mestrado.
- À PETROBRÁS pela coleta e possibilidade de análise do material através do Projeto Habitats – Heterogeneidade da Bacia de Campos.
- Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Transferência de materiais continente – oceano (INCT TMCOcean).
- Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende por todo apoio, paciência e confiança que me permitiram a conclusão desse trabalho e amadurecimento científico. Assim como por ter me aceito como aluna desde a graduação.
- Agradeço ao meu coorientador Dr. Marcelo G. Almeida pelos vários momentos de discussão e enriquecimento científico, não somente teóricos, mas também nas práticas de laboratório. E claro pela amizade e risadas.
- À banca examinadora pela aceitação ao pedido de avaliar este trabalho.
- À Marina Suzuki pela contribuição no trabalho e sugestões como revisora.
- Agradeço a Beatriz Ferreira Araújo pela amizade e por alguns resultados cedidos.
- Agradeço ao Diogo Quitete pela amizade e intermináveis leituras no ICP durante longas sextas e vésperas de vários feriados.
- Agradeço ao Pedro Gatts pela amizade, ajuda, ensinamentos, puxões de orelha e pelas risadas.
- Agradeço a Elizabete Costa por todo o apoio e conselhos nas situações mais difíceis e pela amizade.
- Agradeço ao Roger Carvalho, minha Family, pelo amor, paciência e carinho durante essa caminhada permitindo que essa fosse mais prazerosa e um pouco menos difícil.
- Agradeço aos meus pais por acreditarem em mim, por todo apoio e por me proporcionarem a possibilidade de realizar um sonho.
- Aos amigos da UENF pelas risadas e por tornarem o ambiente de trabalho muito agradável.
- Aos técnicos do LCA pela colaboração.
- A todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

Muito Obrigada!!!

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xii
1 - Introdução .....	1
2 - Justificativa .....	10
3 - Objetivo geral .....	11
3.1 - Objetivos específicos .....	11
4 - Hipóteses .....	12
5 - Material e Métodos .....	13
5.1 - Área de Estudo .....	13
5.2 - Coleta das amostras .....	15
5.3 - Análises Físicas dos Sedimentos .....	16
5.3.1 - Análise de Área Superficial .....	16
5.3.2 - Análise Granulométrica .....	17
5.4 - Análises Químicas dos Sedimentos .....	17
5.4.1 - Determinação do Conteúdo de Carbonatos .....	18
5.4.2 - Determinação do Conteúdo de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total ....	18
5.4.3 - Determinação das concentrações de Ba, Al, Ti, Fe, Mn, Sr e Ca totais:	19
5.4.4 - Fracionamento geoquímico do Ba .....	19
5.5 - Tratamento Estatístico .....	21
6 - Resultados .....	22
6.1 - Análises Físicas .....	22
6.1.1 - Granulometria e Área Superficial .....	22
6.2 - Análises Químicas .....	27
6.2.1 - Carbonatos, Carbono Orgânico e Nitrogênio Total .....	27
6.2.2 - Metais Totais .....	36
6.2.3 - Fracionamento geoquímico do Ba .....	46
6.2.4 - Ba <sub>bio</sub> ou Ba <sub>excesso</sub> .....	51
7 - Discussão .....	54
8 - Conclusão .....	68
9 - Sugestões: .....	69
10 - Referências Bibliográficas .....	70
APÊNDICE .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de formação de barita ao longo da coluna d'água. (a – Acantária ilustrando os organismos planctônicos; b - <i>Xenophyophore</i> representando os organismos bentônicos) (Baseado em Griffith e Paytan (2012)).	5
Figura 2: Representação em elipse dos transectos A (inferior), D (central) e I (superior) amostrados na Bacia de Campos-RJ (Fonte: Petrobrás, 2008).	14
Figura 3: (a) Demonstração de coleta de sedimentos em mar profundo com a utilização de um <i>Box Corer</i> (Fonte: Modificado de <a href="http://www.kc-denmark.dk/products/sediment-samplers/box-corer/box-corer-2500-cm2.aspx">http://www.kc-denmark.dk/products/sediment-samplers/box-corer/box-corer-2500-cm2.aspx</a> ) (b) Coleta realizada pela PETROBRÁS para obtenção de material para o presente estudo (Fonte: CENPES/PETROBRÁS).	15
Figura 4: Distribuição Granulométrica dos sedimentos nos transectos A (a), D (b) e I (c).	24
Figura 5: Área Superficial dos sedimentos nos transectos A (a), D (b) e I (c).	25
Figura 6: Regressão entre área superficial e Silte+Argila nos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).	26
Figura 7: Teor de carbonatos em sedimentos dos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).	28
Figura 8: Teor de Corg em sedimentos dos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).	32
Figura 9: Distribuição NT nos sedimentos marinhos superficiais ao longo dos transectos estudados. (a) transecto A, (b) transecto D, (c) transecto I.	34
Figura 10: Relação Corg e NT (a - transecto A, b - transecto D, c - transecto I) e razão (C/N) <sub>a</sub> (d - transecto A, e - transecto D, f - transecto I) nos sedimentos marinhos superficiais ao longo dos transectos estudados.	35
Figura 11: Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) em sedimentos no transecto A.	37
Figura 12: Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) no transecto D.	39
Figura 13: Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) no transecto I.	41
Figura 14: Concentrações de Ca (a, c, e) e Sr (b, d, f) nos sedimentos dos transectos A (superior), D (central) e I (inferior).	43

Figura 15: Concentração de Ba ( $\mu\text{g/g}$ ) nos sedimentos ao longo dos transectos A (a), D (b) e I (c).....	45
Figura 16: Distribuição de Ba associados as diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a), D (b) e I (c). .....	48
Figura 17: Distribuição de Fe, Al e Ti, associados às diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a, d, g), D(b, e, h) e I (c, f, i). .....	49
Figura 18: Distribuição de Mn, Ca e Sr, respectivamente, associados às diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a, d, g), D (b, e, h) e I (c, f, i). .....	50
Figura 19: Relação $\text{Al/Ti}_{\text{residual}}$ (a) e $\text{Al/Ti}_{\text{total}}$ (b) nos sedimentos da Bacia de Campos. ....	51
Figura 20: Análise de agrupamento entre os parâmetros estudados para os sedimentos superficiais da bacia de Campos. ....	57
Figura 21: $\text{Ba}_{\text{excesso}}$ determinado nos sedimentos da Bacia de Campos por diferentes metodologias.....	65



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades Físicas e Químicas do Ba (ATSDR, 2007).....	2
<b>Tabela 2:</b> Níveis de metais pesados em fluidos de perfuração (Fonte: US EPA, 1995 apud Sadiq <i>et al.</i> , 2003).....	6
<b>Tabela 3:</b> Resumo dos métodos para determinação da barita.....	7
<b>Tabela 4:</b> Frações granulométricas segundo escalas do MIT (Massachusetts Institute of Technology).....	17
<b>Tabela 5:</b> Resumo do protocolo da extração sequencial em quatro passos baseado em (Jacquet <i>et al.</i> , 2005; Reitz <i>et al.</i> , 2004; Robin <i>et al.</i> , 2003; Rutten e Lange, 2002; Schenau <i>et al.</i> , 2001).....	20
<b>Tabela 6:</b> Classificação dos sedimentos superficiais da Bacia de Campos segundo Larsonneur (1977) e (Shepard, 1954).....	30
<b>Tabela 7:</b> Dados para o Baexcesso e razões Ba/Aldet nas isóbatas em estudo (Limite de detecção Ba<0,1µg/g).....	53
<b>Tabela 8:</b> Relação entre Corg e Barita com suas respectivas profundidades (m), n amostral, R <sup>2</sup> e valores de p nos sedimentos superficiais da Bacia de Campos. ....	62
<b>Tabela 9:</b> Razões segundo várias metodologias aplicadas para a obtenção do Baexcesso. ....	63

## RESUMO

As concentrações de  $Ba_{\text{excesso}}$  foram determinadas em sedimentos superficiais da Bacia de Campos, RJ através de três métodos distintos e comparados. O primeiro pela metodologia normativa, mais comumente utilizada, a segunda pela metodologia baseada em valores terrígenos obtido pelas concentrações totais de Ba e Al de rios da região de estudo, e a terceira determinada pela metodologia de extração sequencial. A comparação dos resultados obtidos mostra claramente que o valor de  $Ba/Al_{\text{det}}$  é a parte crucial da equação e que a utilização de razões pré-determinadas, mesmo as obtidas por valores terrígenos, pode introduzir erros ao cálculo. Em adição, os valores dessa razão nas áreas de Plataforma, Talude e Sopé foram diferentes estatisticamente sendo determinadas três médias distintas (Plataforma = 0,0108; Talude = 0,0029; e Sopé = 0,0025). Essas por sua vez foram diferentes daquelas obtidas na literatura para outras regiões e do valor pré-determinado da crosta. Portanto, em sedimentos com uma significativa fração de material terrígeno, acima de 40%, a extração sequencial é realmente necessária. As concentrações médias de  $Ba_{\text{excesso}}$  determinadas no presente estudo foram de 16  $\mu\text{g/g}$  na Plataforma, 93  $\mu\text{g/g}$  no Talude e 49  $\mu\text{g/g}$  no Sopé. Os valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  quando comparados a outros estudos foram baixos nos indicando que a região de estudo apresenta baixa produtividade biológica. Foi possível correlacionar a barita ao Corg a partir de 1000m indicando que o Corg passa a ser significativamente importante na formação de barita, podendo esse ser relacionado à produtividade primária. Além disso, no nosso estudo o  $Ba_{\text{excesso}}$  pode ser relacionado com a produtividade, uma vez que a principal fase entre as não-litogênicas é a barita. Em adição, através da extração sequencial podemos concluir que o Ba na Bacia de Campos ocorre principalmente como Ba associado a aluminossilicatos com médias de 96, 71 e 63% nas áreas de plataforma, talude e sopé, respectivamente. Entretanto, em maiores profundidades, há um gradiente positivo de concentração de barita, sendo esses valores médios de 0,1, 18 e 34% na região de plataforma, talude e sopé respectivamente. Esse padrão é devido ao menor aporte detrítico nos sedimentos de áreas profundas e ao transporte de barita produzida em áreas rasas de elevada energia para regiões de maior profundidade que propiciam a sua sedimentação. Nesta região mais profunda, observou-se a importância de Ba de origem autigênica e biogênica. Em adição não foi encontrado entre os pontos de

amostragem nenhuma região de concentrações elevadas de barita ou mesmo Ba total o que poderia indicar uma fonte pontual com possível contaminação ambiental por exploração de petróleo ou anomalia geoquímica.

## ABSTRACT

Concentrations of  $Ba_{\text{excess}}$  were determined in surface sediments in Campos Basin, RJ using three different methods and were compared. The first one was using the most common normative method; the second was using a method based on terrigenous values obtained by total concentrations of Ba and Al from rivers around the study area; the third one determined by sequential extraction. This comparison shows clearly that the value of  $Ba/Al_{\text{det}}$  is the crucial part of the equation and the use of pre-determined ratios, even those obtained using terrigenous values, can introduce errors to the calculation. In addition, values of this ratio in these different areas as Continental Shelf, Slope and Rise were statistically different being determined three different averages to the different depths (Shelf = 0,0108; Slope = 0,0029; and Rise = 0,0025). These in turn were different to those obtained in the literature from different areas and from those of the crust. Thus, in sediments with a significant fraction of terrigenous material, above 40%, the sequential extraction is truly needed.  $Ba_{\text{excess}}$  concentrations determined in these study were 16  $\mu\text{g/g}$  in the continental shelf, 93  $\mu\text{g/g}$  in the continental slope and 49  $\mu\text{g/g}$  in the continental rise. These  $Ba_{\text{excess}}$  values when compared to another studies were below indicating that there is low productivity in our study area. Was possible to correlate barite and Organic Carbon, showing that from 1000m the Organic Carbon turns to be significantly important to barite formation, which may be related to primary production. In addition, our values of  $Ba_{\text{excess}}$  can be related to productivity, since the main phase of the non-lithogenic is barite. Throughout the sequential extraction we can conclude that Ba in Campos Basin occurs mainly as Ba associated to aluminosilicates with averages of 96, 71 and 63% in the continental shelf, slope and rise areas, respectively. However, in greater depths there is a positive gradient of barite concentrations, being these values of 0,1, 18 and 34% in the continental shelf, slope and rise areas, respectively. This pattern is because of less contribution of detrital material to the sediments and to barite transportation produced in shallow areas to regions with greater depths. At these greater depths was observed an increase of autigenic and biogenic Ba contribution. In addition, there was not found any sample in the areas studied showing great values of barite or  $Ba_{\text{tot}}$  which could indicate a source of contamination for petroleum exploitation or geochemical anomaly.



## 1 - Introdução

Os sedimentos são formados por uma grande variedade de materiais orgânicos e inorgânicos de origem autóctone e alóctone sendo constituídos por partículas de diferentes tamanhos, formas e composições químicas, que são resultados de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem na bacia de drenagem e nos ecossistemas aquáticos (Förstner e Wittman, 1983; Teixeira *et al.*, 2000). O transporte de material particulado em suspensão (MPS) é uma parte importante na dinâmica da bacia de drenagem de um rio (Förstner e Wittman, 1983), uma boa parte dessas partículas pode atingir o oceano, que constitui o destino final do MPS fluvial (Teixeira *et al.*, 2000). Os sedimentos podem ser classificados por suas diversas fontes: sedimentos litogênicos, autigênicos e biogênicos. O primeiro é resultante do intemperismo de rochas no continente e do solo; o segundo é formado a partir de reações químicas na coluna d'água; os biogênicos são formados por compostos orgânicos resultantes da senescência de organismos (Teixeira *et al.*, 2000). De um modo geral, o estudo utilizando sedimentos permite a avaliação dos impactos na bacia de drenagem e no próprio ambiente aquático, e a determinação da influência de descargas antropogênicas (Förstner e Wittman, 1983). Além disso, o sedimento proporciona um registro adequado no qual cada camada se refere a uma condição do ambiente em ordem cronológica do passado para o presente (Vicalvi, 1997).

Dentre os metais encontrados no ambiente, o Bário (Ba) é naturalmente presente em rochas magmáticas e sedimentares. O Ba pertence a família dos metais alcalinos terrosos (tabela 1). Este elemento apresenta coloração branco-prateado e possui 22 isótopos, destes a maioria é radioativa e com tempo de meia vida curta, de poucos segundos (Agency For Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2007).

**Tabela 1:** Propriedades Físicas e Químicas do Ba (ATSDR, 2007).

<b>Propriedades</b>	<b>Ba</b>
Grupo (Tab. Periódica)	2 (2A)
Número Atômico (Z)	56
Massa Atômica	137,3 u
Ponto de Fusão	727 °C
Ponto de Ebulição	1640 °C
Densidade (d)	3,6 g/cm <sup>3</sup>
Estado de Oxidação	2 <sup>+</sup>
Configuração Eletrônica	[Xe]6s <sup>2</sup>

A fonte natural desse elemento ocorre a partir do intemperismo das rochas e minerais. Já como fontes antropogênicas, é possível citar a queima de combustíveis fósseis, processos de perfuração de poços e refino na indústria petrolífera (ATSDR, 2007). O Ba é encontrado principalmente como cátion bivalente associado a outros elementos. Uma das principais associações do Ba é com sulfatos, podendo ser encontrado predominantemente como o mineral Barita (Sulfato de Bário, BaSO<sub>4</sub>) (Nordberg *et al.*, 2007; US EPA, 2005). A produção de Ba é realizada através da mineração de BaSO<sub>4</sub>, sendo a China o maior produtor desse mineral. Outra forma que é minerada, porém em menores quantidades, é o Carbonato de Bário (BaCO<sub>3</sub>) (Nordberg *et al.*, 2007).

No oceano é estimado que apenas 5% do Ba oriundo do continente permaneça dissolvido como íon divalente (Ba<sup>2+</sup>) (Chow *et al.*, 1960). O sulfato de bário, apresenta baixa solubilidade em água, e baixa toxicidade à biota (BaSO<sub>4</sub> – K<sub>ps</sub>=1x10<sup>-10</sup>) (Nordberg *et al.*, 2007). Este pode ser utilizado por alguns organismos marinhos para a formação de suas carapaças (Reitz *et al.*, 2004) ou para a formação de estatólitos (estruturas responsáveis pela manutenção da orientação e profundidade, com função de perceber o sentido em que a gravidade atua - equilíbrio) (Brook *et al.*, 1980). Neste caso, a barita é precipitada intracelularmente (Ten-Dal, 1972 apud Gonzalez-Munoz *et al.*, 2012). A barita biogênica está relacionada a áreas com produtividade biológica (McManus *et al.*, 1998) e sua biodisponibilidade tem sido associada à degradação de matéria orgânica e restos biológicos (Dehairs *et al.*, 2000; Reitz *et al.*, 2004).

As plataformas continentais são as responsáveis por cerca de 20% da produtividade oceânica. É nesse local que há maior aproveitamento de luz

permitindo a fotossíntese, bem como a entrada de nutrientes provindos dos continentes carregados pela água dos rios ou por correntes de ressurgência (Martinez *et al.*, 1996). Nesse contexto, a barita biogênica tem sido uma importante ferramenta para os estudos de (paleo)produtividade (Bonn *et al.*, 1998), apesar de ser pouco estudada no ambiente marinho em especial ambientes tropicais (Reitz *et al.*, 2004). Uma vantagem do uso de barita nos estudos de (paleo)produtividade está relacionado à sua estabilidade, que se traduz em uma elevada taxa de preservação. A barita é um dos compostos mais refratários em condições oxidantes, apresentando 30% maior capacidade em se manter no ambiente que outros indicadores de produtividade diretos como carbono orgânico (~0,1%) e carbonatos (~10%) (Dymond *et al.*, 1992; Robin *et al.*, 2003).

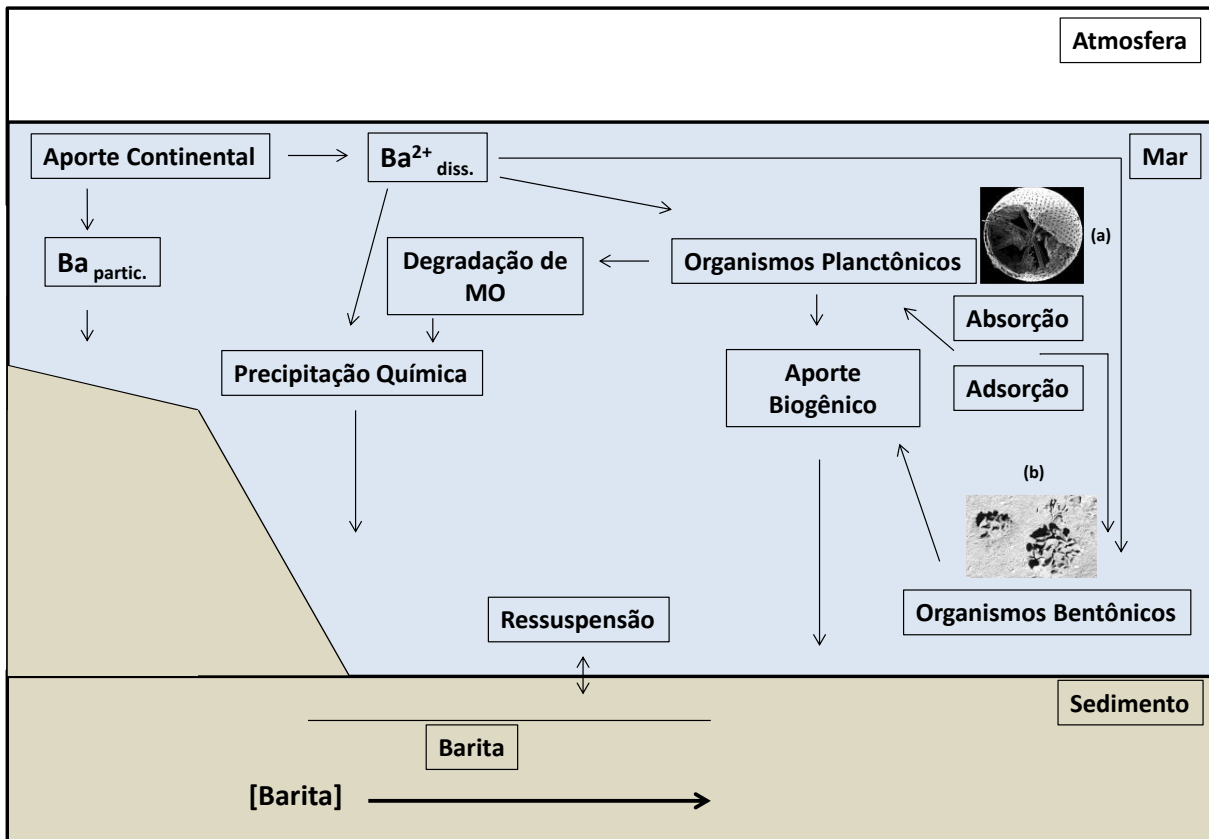
O mecanismo de formação de barita na água do mar é pouco compreendido (Gonzalez-Munoz *et al.*, 2012; Reitz *et al.*, 2004), entretanto alguns desses mecanismos já foram elucidados e serão descritos adiante (Figura 1). No ambiente marinho, a barita está comumente subsaturada. Entretanto, essa afirmação tem gerado discussões principalmente por ser possível observar cristais de barita ao longo da coluna d'água (Monnin *et al.*, 1999). Em microambientes pode ocorrer supersaturação, gerando a precipitação de cristais de barita de forma biogênica (mediada por organismos) ou autigênica (por precipitação química) (Brook e Fotheringham, 1980). Isso ocorre devido à liberação de sulfato a partir da degradação de matéria orgânica (Bishop, 1988), e a degradação de celestita (carapaça de acantárias formada por  $\text{SrSO}_4$ ), que é enriquecida em Ba ( $\text{BaSO}_4/\text{SrSO}_4 \sim 0.003$ ) (Bernstein *et al.*, 1998). Este composto está presente no exoesqueleto das acantárias, que são organismos marinhos planctônicos de vida livre. Quando esses protozoários morrem seus restos são rapidamente dissolvidos na água devido à subsaturação de estrôncio (Sr) nas águas marinhas (De Deckker, 2004). Segundo Bernstein *et al.* (1998), as acantárias influenciam a distribuição de Ba nos oceanos, entretanto a formação da barita biogênica pelo processo descrito acima ainda deve ser demonstrada (Bernstein e Byrne, 2004). Em oposição, de acordo com Ganeshram *et al.* (2003), a formação de cristais de barita é de certa forma independente da presença de acantárias. Além dos acantárias, outras espécies planctônicas têm importância indireta na formação de barita biogênica. Em um estudo realizado por Stecher III e Kogut (1999) foi relatado que durante tempos



de floração de fitoplâncton, as concentrações de Ba dissolvido decresciam. E em oposição, à medida que durante os meses seguintes de diminuição desses organismos, essas concentrações voltavam ao estado inicial. Não se sabe ao certo qual fator (absorção de Ba ou adsorção na superfície dos organismos) seria o causador desse padrão observado, entretanto a presença de seres planctônicos pode gerar ambientes supersaturados, havendo a precipitação de cristais de barita biogênica (Ganeshram *et al.*, 2003). Contudo, nenhum grupo planctônico abundante no ambiente marinho foi identificado contendo cristais de barita intracelularmente, apenas no exoesqueleto, por isso a formação biológica direta de barita biogênica é considerada insignificante para o ciclo do bário (Gonzalez-Munoz *et al.*, 2012).

O mecanismo de formação biogênico de barita foi também relatado por Gooday e Nott (1982), no qual protozoários bentônicos (*Xenophyophore*) apresentaram cristais de barita em suas células. No entanto, não se sabe ao certo se esses protistas precipitam ativamente a barita, ou se a retêm em suas células durante a filtração alimentar. Experimentos com culturas de bactérias marinhas também mostraram a capacidade de formação de cristais de barita através da promoção de sítios de nucleação (grupo de moléculas de soluto que se agregam até atingir a estabilidade para que não redissolvam no ambiente) no interior das células (Gonzalez-Munoz *et al.*, 2012).

De um modo geral, a precipitação autigênica de barita no oceano é predominante quando comparado ao processo biogênico. Essa afirmativa é fundamentada pela pequena participação de protozoários, algas e outros organismos na precipitação direta de barita nesse ambiente (Bishop, 1988).



**Figura 1:** Mecanismos de formação de barita ao longo da coluna d'água. (a – Acontária ilustrando os organismos planctônicos; b - *Xenophyophore* representando os organismos bentônicos) (Baseado em Griffith e Paytan (2012)).

O mineral Barita é comumente utilizado em poços de petróleo para a extração do mesmo, conferindo peso ao fluido de perfuração que irá neutralizar a pressão no poço (Neff, 2008). Segundo Rocha *et al.* (1998), a barita pode ter também outra fonte durante as perfurações nas plataformas de petróleo, devido à junção das águas de injeção e de formação nos poços. A água de injeção apresenta elevada concentração de íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), já a água de formação apresenta alta concentração de  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ . A partir da junção desses há a formação de  $\text{BaSO}_4$  e  $\text{SrSO}_4$  que são compostos insolúveis (Rocha *et al.*, 1998). Após a perfuração, a água de formação é lançada ao mar podendo causar danos à biota, pois apresenta entre outros poluentes metais pesados e óleo (Tabela 2) (Silva, 2000). Segundo Carvalho (2005), o maior impacto gerado, durante as perfurações, é na proximidade da sonda, entretanto o mesmo pode variar de acordo com as condições de descarte da lama, o tipo de fluido utilizado e as condições ambientais.

**Tabela 2:** Níveis de metais pesados em fluidos de perfuração (Fonte: US EPA, 1995 apud Sadiq *et al.*, 2003).

Fluido de perfuração	
Metais	mg/kg de barita
As	7,1
Cd	1,1
Cr	240
Cu	18
Pb	35
Hg	0,1
Ni	13
Zn	200

A contaminação gerada nas adjacências da área de operação da sonda pode ser significativa quando comparada com as condições ao redor da plataforma de exploração. Áreas com fortes correntes marítimas apresentam recuperação mais rápida, pois há o espalhamento do fluido no fundo oceânico o que favorece a ação de microorganismos decompositores (Carvalho, 2005). Entretanto, a mesma decomposição de matéria orgânica hidrocarbônica, juntamente com a produção de sulfetos, pode ocasionar o desequilíbrio no ambiente que ocorre a aproximadamente 500m do local de exploração, contudo impactos já foram observados a até 10 km do poço (Carvalho, 2005). À medida que o ambiente se recupera novos organismos reaparecem. Em um estudo realizado por Chow *et al.* (1978) em perfis de sedimento, não houve alterações significativas nas concentrações de Ba nas camadas do testemunho próximos a plataformas de petróleo. Entretanto, Rezende *et al.* (2002) concluíram que pode sim haver o aumento das concentrações de metais nos sedimentos marinhos, mas na Bacia de Campos esse enriquecimento não foi significativamente maior do que as concentrações observadas na área controle.

Nesse contexto, para a área de estudo (Bacia de Campos), as principais fontes de Ba são: 1) o aporte pontual de Ba<sub>detrítico</sub> representado por pequenos rios da região e principalmente pelo rio Paraíba do Sul (RPS); 2) a fonte difusa representada pelas atividades de exploração e produção de petróleo.

No ambiente marinho, o Ba pode estar associado aos principais suportes geoquímicos (ex.: matéria orgânica, oxi-hidróxidos de Fe e Mn, carbonatos e aluminossilicatos) ou na forma biogênica, a barita (Van Beek *et al.*, 2003). Para a determinação da composição de barita biogênica no ambiente são utilizados dois

métodos distintos. O primeiro método é indireto, e é denominado normativo (Dymond *et al.*, 1984). E o segundo é direto, havendo dois possíveis protocolos a serem seguidos: um a partir dos resultados de material continental que seja fonte somente da componente detrítica para o ambiente marinho em questão (Klump *et al.*, 2000), ou com a utilização da metodologia de extração sequencial (Gonneea e Paytan, 2006; Reitz *et al.*, 2004; Rutten e Lange, 2002).

**Tabela 3:** Resumo dos métodos de obtenção da razão  $Ba/Al_{det}$  para determinação da barita.

Método	Razão	Determinação	Referência
<b>Indireto</b>	Pré-Determinada	Composição de metais da crosta	Turekian e Wedepohl, 1961
<b>Direto</b>	Amostras continentais	Composição de metais em sedimentos de cursos d'água continentais	Klump <i>et al.</i> , 2000
	Extração Sequencial	Determinação seletiva através da lixiviação do sedimento	Reitz <i>et al.</i> , 2004

O primeiro método denominado indireto é baseado em razões pré-estabelecidas advindas da composição da crosta terrestre, variando entre 0,005 e 0,01 (Reitz *et al.*, 2004; Turekian e Wedepohl, 1961). Todavia, esses valores podem inserir erros para ambientes sedimentares que recebem grandes ou pequenas quantidades de material detrítico (Gingele *et al.*, 1999) isso porque desconsidera as diferenças associadas à biota e a composição geoquímica de cada região.

Segundo Klump *et al.* (2000), Pfeifer *et al.* (2001) e Pirrung *et al.* (2008) há uma alternativa ao método normativo sem, entretanto, utilizar a extração sequencial como forma de obtenção dos valores de  $Ba_{bio}$  ou  $Ba_{excesso}$ . Nesses estudos são determinadas as razões  $(Ba/Al)_{detrítico}$  utilizando amostras diretamente coletadas em cursos d'água no interior do continente gerando resultados de Ba associado somente a composição terrígena local.

O método com a utilização da extração sequencial seletiva é uma técnica em que há a lixiviação do sedimento com uma série de reagentes extratores para que haja a disponibilização em solução dos metais associados às frações a serem analisadas (Tessier *et al.*, 1979). Ainda segundo esses autores, essa metodologia fornece detalhes sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização (mudanças químicas que permitam seu transporte) e o

transporte dos metais no ambiente. Essa última técnica é utilizada alternativamente ao método indireto (Schenau *et al.*, 2001). Durante as etapas da extração sequencial proposta por Rutten e Lange (2002) modificada por Reitz *et al.* (2004), há a disponibilização do Ba ligado às várias frações no sedimento. Tais fases compreendem: a barita ( $Ba_{bar}$ ); o Ba associado a oxi-hidróxidos de Fe e Mn; Ba associado a carbonatos; e também o Ba associado a aluminossilicatos (originário da estrutura cristalina do mineral). Os metais nas três primeiras fases estão potencialmente disponíveis no ambiente, já a última etapa, sob condições naturais, dificilmente seriam disponibilizados para o ambiente (Tessier *et al.*, 1979).

Em ambos os métodos, o conteúdo de barita biogênica ( $Ba_{bio}$  ou  $Ba_{excesso}$ ) é calculado através da diferença entre o bário total ( $Ba_{tot}$ ) e a contribuição detrítica de bário associado com aluminossilicatos ( $Ba_{det}$ ) (Equação 1) (Dymond *et al.*, 1992).

$$Ba_{bio} \text{ ou } Ba_{excesso} = Ba_{tot} - Ba_{det} \quad (1)$$

O  $Ba_{det}$  deve ser calculado através da multiplicação entre a concentração de Alumínio Total ( $Al_{total}$ ) e a razão  $(Ba/Al)_{detrítico}$  (Equação 2). As concentrações de  $Al_{detrítico}$  ou Titânio ( $Ti_{detrítico}$ ) podem ser usadas no denominador, pois ambos os elementos são justificados nesses tipos de estudos por serem estáveis e considerados conservativos, sendo indicadores de contribuição terrígena (Klump *et al.*, 2001; Reitz *et al.*, 2004; Carvalho *et al.*, 1993). Entretanto, estudos com a utilização do Al são mais frequentes na literatura (Gonneea e Paytan, 2006; Klump *et al.*, 2001; Rutten e Lange, 2002).

$$Ba_{det} = Al_{total} \times (Ba/Al)_{detrítico} \quad (2)$$

A partir da junção das equações (1) e (2) obtemos uma terceira equação (Equação 3).

$$Ba_{bio} \text{ ou } Ba_{excesso} = Ba_{tot} - (Al_{total} \times (Ba/Al)_{detrítico}) \quad (3)$$

A razão  $(Ba/Al)_{detrítico}$  pode ser obtida através dos três métodos citados acima. De modo geral, a extração sequencial permite a determinação direta de barita

biogênica levando em consideração os fatores ambientais e geológicos do local de estudo, minimizando os erros associados aos diferentes ambientes sedimentares e apresenta resultados satisfatórios (Rutten e Lange, 2002; Schenau *et al.*, 2001). Reitz *et al.* (2004) verificaram em amostras de sedimento do Oceano Pacífico e Atlântico que os valores normalizados através da razão da média da crosta terrestre diferiam significativamente dos valores encontrados com a metodologia de extração sequencial, demonstrando então que o método indireto não pode ser utilizado de forma generalizada para áreas distintas.

## 2 - Justificativa

A distribuição de Ba e seus suportes geoquímicos nos sedimentos marinhos profundos são pouco estudados e na Bacia de Campos não há estudos publicados sobre o assunto. Sua utilização como traçador de (paleo)produtividade tem sido considerada uma ferramenta de grande valia devido a sua preservação nos sedimentos. Sendo assim, o presente estudo, torna-se essencial para o entendimento da distribuição de Ba na região e de suas associações com diferentes suportes geoquímicos. Além disso, servirá como fonte para trabalhos posteriores sobre a (paleo)produtividade na região. Em adição, o desenho amostral e seu enfoque exploratório acrescentam informações a padrões obtidos em outras regiões em que somente grandes profundidades são exploradas, trazendo luz ao entendimento do processo de transporte e acumulação de Ba<sub>excesso</sub>. Também produzirá dados para a PETROBRÁS e outras empresas, que exploram petróleo na região, que poderão utilizá-los como subsídio para o licenciamento ambiental para suas atividades petrolíferas.

### 3 - Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo determinar a distribuição do Ba, e sua associação com diferentes suportes geoquímicos, em sedimentos superficiais na Bacia de Campos-RJ, bem como determinar valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  para a região utilizando o método direto envolvendo: a razão advinda do rio Paraíba do Sul, a principal fonte detrítica de sedimentos da Bacia de Campos; e pela metodologia de extração sequencial. Visa ainda comparar esses valores aos obtidos pelo método normativo considerando uma média global.

#### 3.1 - Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- 1) Comparar os valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  confrontando os resultados encontrados com a metodologia de extração sequencial aos valores normativos (pré-estabelecidos) e assim, determinar as médias das áreas na Bacia de Campos.
- 2) Utilizando a extração sequencial será possível determinar a quais fases o Ba está associado de forma predominante e desse modo avaliar os parâmetros mais importantes no controle de sua acumulação e transporte.
- 3) Determinar a concentração de Ba e a distribuição de  $Ba_{\text{excesso}}$  ao longo dos transectos A, D e I.
- 4) Determinar área superficial, granulometria, porcentagem de carbonatos, contribuição de carbono orgânico e a concentração de metais totais (Al, Ba, Ca, Fe, Mn, Sr e Ti) e relacionar os resultados obtidos com a distribuição do Ba.



## 4 - Hipóteses

- 1) Os valores para a razão  $(Ba/Al)_{\text{detrítico}}$  obtidos pela metodologia de extração sequencial no presente estudo serão diferentes daqueles já pré-determinados para a crosta, considerando-se que há diferenças geológicas em distintas áreas.
- 2) Os aportes de material dissolvido e particulado gerados pelos rios da região, causam diferenças no conteúdo total e no fracionamento geoquímico do Ba nos sedimentos modificando espacialmente sua distribuição.

## 5 - Material e Métodos

O presente estudo está inserido no Projeto Habitats - Heterogeneidade Ambiental da Bacia de Campos, coordenado pelo CENPES/PETROBRAS. Esse projeto tem como objetivo geral a caracterização física, química, geológica e biológica das regiões sobre a plataforma continental e o talude da Bacia de Campos dando embasamento as decisões sobre as atividades relacionadas à exploração e produção de petróleo nessa mesma bacia sedimentar (Petrobrás, 2008).

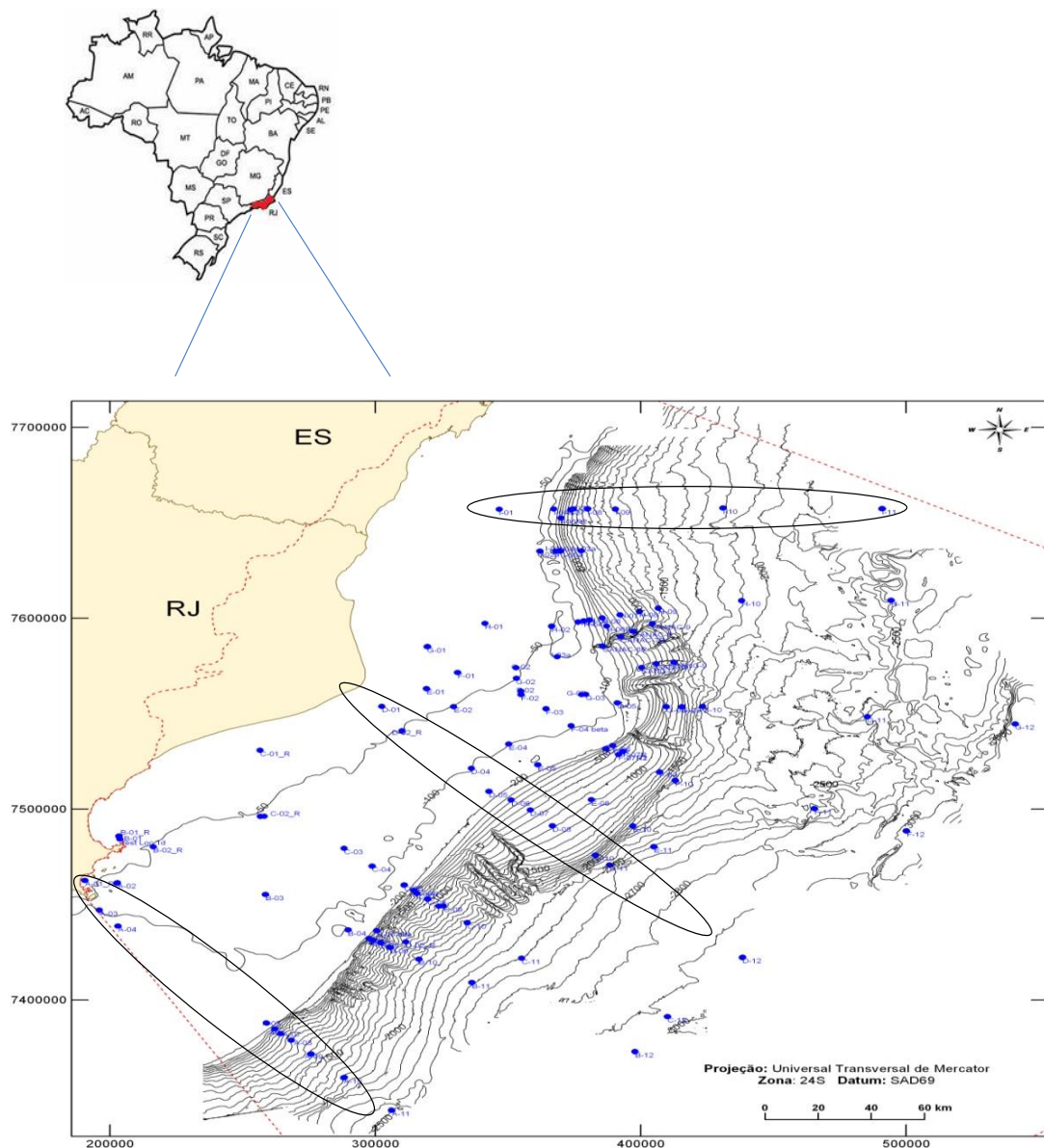
### 5.1 - Área de Estudo

A Bacia de Campos situa-se na porção sudeste do Brasil em águas do Oceano Atlântico pertencentes ao Estado do Rio de Janeiro, sendo limitada ao Sul pelo Arco de Cabo Frio e ao Norte pela Bacia do Espírito Santo no Alto de Vitória, abrange uma área com aproximadamente 100.000 km<sup>2</sup> e lâmina d'água de até 3.000m (EIA RIMA, 2003; Milani *et al.*, 2000). Esta região é considerada a maior produtora nacional de petróleo em regiões marinhas, representando uma das mais importantes reservas petrolíferas oceânicas do Brasil (Milani *et al.*, 2000) e por isso é fundamental compreender diferentes processos biogeoquímicos nessa região.

O vento predominante na região é o NE e a Corrente do Brasil (CB) é a principal atuante caracterizando a circulação superficial da costa SE brasileira (Milani *et al.*, 2000). A plataforma continental possui em média 100km de largura na região. O talude na porção norte da bacia é estreito e íngreme, diferenciado da porção sul onde o talude é largo e com menor declive. Desta forma, na área norte o talude se inicia a 80m de profundidade já na porção sul a 130m. Em extensão o talude apresenta 40km (Fornari, 2005; Viana *et al.*, 1998).

A área de estudo foi dividida em nove transectos (A ao I) de profundidades entre 25m e 3000m perfazendo um total de 12 estações de coleta em cada segmentação. Entretanto, para o presente estudo, três transectos foram escolhidos de forma a abranger a Bacia de Campos como um todo. Esses foram definidos operacionalmente como: transecto A no extremo sul da Bacia de Campos, próximo a Cabo Frio (área onde as ressurgências são intermitentes); transecto D, região próximo à foz do RPS (área de maior influência do RPS); e transecto I no extremo

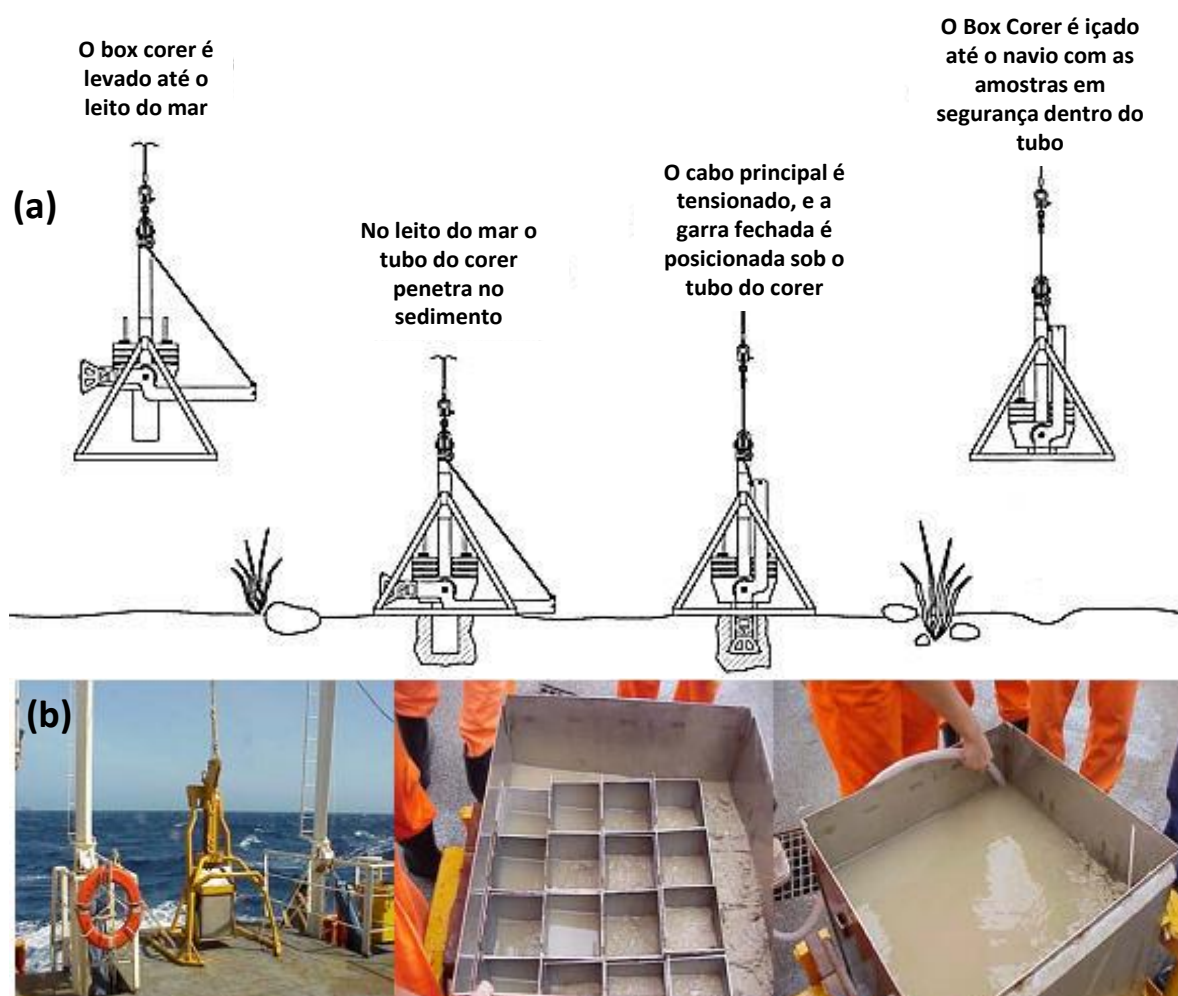
norte da Bacia de Campos, próximo ao alto de Vitória (Figura 2). Em adição, os transectos foram divididos por áreas geomorfológicas em Plataforma Continental (25 a 150m), Talude Continental (400 a 1900m) e Sopé Continental (2500 a 3000m). Em um estudo realizado por Maciel (2005) foi constatado que o RPS exporta em média  $2,7 \times 10^6$  ton.ano<sup>-1</sup> de sedimentos para a zona costeira, portanto esse sistema apresenta grande importância para a Bacia de Campos. Além do RPS, a bacia em estudo é influenciada por rios de pequeno porte como os rios Itabapoana, São João, Macaé e das Ostras e Canal das Flechas.



**Figura 2:** Representação em elipse dos transectos A (inferior), D (central) e I (superior) amostrados na Bacia de Campos-RJ (Fonte: Petrobrás, 2008).

## 5.2 - Coleta das amostras

Amostras de sedimento foram coletadas, entre Maio a Julho de 2008, com utilização de *box corer* (Figura 3). Durante as coletas foram obtidas triplicatas, mas para o presente estudo foi utilizado somente uma dessas réplicas. A camada de espessura utilizada foi entre 0 - 2cm e ao longo das isóbatas apresenta diferentes taxas de sedimentação, desde períodos equivalentes a décadas na parte mais rasa a tempo geológico milenar nos locais de maior profundidade. No final da plataforma continental essa taxa é de 1.1cm/1000 anos (Oliveira *et al.*, 2007). Já na região de talude é entre 1 e 1.8 cm/1000 anos (Vicalvi, 1997) sendo considerada uma importante área deposicional de baixa energia, que recebe grande aporte de material fino produzido localmente e trazido de outros locais (Fornari, 2005).



**Figura 3:** (a) Demonstração de coleta de sedimentos em mar profundo com a utilização de um *Box Corer* (Fonte: Modificado de <http://www.kc-denmark.dk/products/sediment-samplers/box-corer/box-corer-2500-cm2.aspx>) (b) Coleta realizada pela PETROBRÁS para obtenção de material para o presente estudo (Fonte: CENPES/PETROBRÁS).

Durante o transporte as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno tipo *zip* e mantidas sob refrigeração. No laboratório os sedimentos foram separados por via úmida utilizando peneira de 2,0 mm. As frações < 2,0mm foram liofilizadas e destorroadas com bastão de vidro. Esta fração foi escolhida por refletir as condições as quais a biota está exposta no ecossistema aquático. Posteriormente, as amostras foram direcionadas para as diferentes análises a serem realizadas.

### **5.3 - Análises Físicas dos Sedimentos**

As análises de Área Superficial e Granulometria dos sedimentos devem ser realizadas sem a homogeneização do mesmo, pois esse processo interfere na estrutura da partícula. Isso porque, nas partículas sedimentares há interstícios e reentrâncias que ampliam a sua área superficial e logo sítios de reação que permitem maior ou menor associação de metais a sua superfície (Förstner e Wittman, 1983). Dessa forma, as amostras foram somente peneiradas e liofilizadas e os resultados de distribuição das partículas mostram de forma real a maneira como os sedimentos estão distribuídos no ambiente.

#### **5.3.1 - Análise de Área Superficial**

As amostras de sedimento (aproximadamente 1,5g) foram colocadas em cadinhos e levadas ao forno Mufla para a remoção de matéria orgânica a 300°C/12h e mantidos em dessecador para esfriarem por no mínimo 4h e conservados aí até a análise (Keil e Cowie, 1999). A área superficial dos sedimentos ( $d < 2\text{mm}$ ) foi determinada pelo analisador de área superficial (NOVA QUANTACROME 1200 A), utilizando como gás adsorbato o Nitrogênio. Esse gás age envolvendo as partículas da amostra e através de relações entre a quantidade de gás adsorvido, a uma determinada pressão, o equipamento fornece o valor de área superficial. Essa metodologia é conhecida como “*BET adsorption isotherm*” (Brunauer *et al.*, 1938). A área superficial é expressa em  $\text{m}^2/\text{g}$ , pois é definida como a área superficial ( $\text{m}^2$ ) por unidade de massa da amostra (g). Para a certificação do método foi utilizado entre

cada 20 amostras um padrão certificado fornecido pelo fabricante do aparelho utilizado. O coeficiente de variação entre triplicatas foram menores que 10%.

### 5.3.2 - Análise Granulométrica

O estudo da granulometria visa separar as partículas de acordo com diâmetros específicos das mesmas. A granulometria foi distribuída em seis classes no presente estudo: cascalho (> 2,0 mm), areia grossa (entre 2,0 mm e 0,6 mm), areia média (entre 0,6 e 0,2 mm), areia fina (entre 0,2 e 0,06mm), silte (entre 0,06mm e 0,004mm) e argila (<0,004mm) (Tabela 4).

As frações acima de 2 mm foram separadas por peneiração, enquanto que as frações menores foram determinadas através do analisador de partícula. Para essa análise foi usado 1g de sedimento para leitura no granulômetro a laser (*SALD 3101, Laser Diffraction Particle Size Analyser, Shimadzu*) com a bomba de recirculação e o ultra-som ligado por 5 minutos até que as partículas se desagreguem. O controle analítico foi verificado com a utilização de triplicatas analíticas e padrões certificados fornecidos pelo fabricante do equipamento. O limite de detecção do método foi de 0,1 %. Com os resultados obtidos foram calculadas as porcentagens correspondentes a cada fração granulométrica.

**Tabela 4:** Frações granulométricas segundo escalas do MIT (Massachusetts Institute of Technology).

Classificação	Diâmetro (mm)
Cascalho	> 2,0
Areia Grossa	2,0 - 0,6
Areia Média	0,6 - 0,2
Areia Fina	0,2 - 0,06
Silte	0,06 - 0,004
Argila	< 0,004

### 5.4 - Análises Químicas dos Sedimentos

Ao contrário das análises físicas, as químicas devem ser feitas após a homogeneização do sedimento para que os reagentes químicos possam atuar de forma uniforme na amostra. Por isso, após a liofilização o material foi levado ao

moinho de bolas de marca Fritsch modelo *Pulverisette 6* para a moagem por 2 minutos a 500rpm. Essas partículas a partir desse processo podem ser estocadas e várias determinações podem ser realizadas.

#### **5.4.1 - Determinação do Conteúdo de Carbonatos**

Uma alíquota de sedimento (2g) foi separada e utilizando o método por gravimetria foi calculado o teor de carbonatos. Essa técnica consiste na diferença entre o peso inicial e o final após o tratamento das amostras com Ácido Clorídrico (HCl 1M). O processo de adição de HCl foi repetido por três vezes para haver a total retirada de carbonatos das amostras (Leventhal e Taylor, 1990). Uma balança analítica de quatro casas foi utilizada e os valores finais foram expressos em porcentagem. O nível de tolerância da variação analítica foi de 10% e em geral as amostras estiveram abaixo deste valor e o limite de detecção igual a 0,1 %.

#### **5.4.2 - Determinação do Conteúdo de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total**

A composição elementar da matéria orgânica foi determinada na amostra bruta (C total, N total) e na amostra descarbonatada (C orgânico), a partir de uma alíquota de 10mg de sedimento. O processo de descarbonatação foi realizado duas vezes para total retirada de carbonatos sendo a secagem realizada em estufa a 60°C por 12h. Para o Nitrogênio Total, a amostra foi pesada em *vial* de estanho, já para o Corg a amostra foi pesada em *vial* de prata. Os teores de Corg e NT foram determinados em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II) (Skoog e Leary, 1992). Os resultados foram expressos em porcentagem (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. O padrão certificado marinho "*Inorganics in Marine Sediment*" NIST (*National Institute of Standards and Technology*) (2702) foi utilizado e a recuperação do método foi acima de 95%. O limite de detecção para C e N foram 0,05%, 0,04%, respectivamente. Os coeficientes de variação entre triplicatas foram sempre inferiores a 10%.

#### **5.4.3 - Determinação das concentrações de Ba, Al, Ti, Fe, Mn, Sr e Ca totais:**

O método utilizado (Método 3052) para a determinação dos metais foi o proposto pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 1996). O objetivo dessa técnica é decompor totalmente a matriz de estudo (sedimento) em microondas fechado (modelo *Mars X-Press* da marca CEM) com a utilização de uma combinação de ácidos concentrados. Uma alíquota de 0,5g foi colocada em frascos de teflon (próprios para o microondas) e a esse recipiente foi adicionado 9 mL de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 4 mL de Fluorídrico (HF) e 2 mL de Clorídrico (HCl) concentrados. Esses ácidos foram deixados em contato com as amostras durante a noite e na manhã seguinte foram colocados no microondas. A temperatura atingida foi de 180°C com tempo de rampa de 10 minutos e mantido a essa temperatura por 20 minutos. Em seguida, o Fluoreto, proveniente do HF, foi complexado com a adição de Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). As amostras foram colocadas no microondas novamente sob as mesmas condições anteriores. Após resfriadas as amostras foram filtradas e aferidas a 50mL com  $\text{HNO}_3$  0,5M. A partir dos resultados do padrão certificado NIST 2702 foi determinada a precisão do método: Al (93%); Fe (91%); Ba (97%); Mn (90%); Ti (94%); Ca (91%); Sr (80%). Os coeficientes de variação entre triplicatas foram sempre inferiores a 10%.

#### **5.4.4 - Fracionamento geoquímico do Ba**

A extração proposta por Rutten e Lange (2002) modificada por Reitz *et al.* (2004), descreve a adição primeiramente de Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Esse primeiro passo foi realizado quatro vezes. No segundo passo, ocorre a adição de solução redutora de 0,15M Citrato de Sódio, 0,5M Carbonato de Sódio e 1,125g de Ditionito de Sódio (solução CDB). Na terceira etapa, há a adição de HCl 1M. No último e quarto passo, ocorre a digestão da fração residual ou detrítica do sedimento com uma mistura de Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico e Ácido Fluorídrico (Tabela 5).



**Tabela 5:** Resumo do protocolo da extração sequencial em quatro passos baseado em Jacquet *et al.* (2005); Reitz *et al.* (2004); Robin *et al.* (2003); Rutten e Lange (2002); Schenau *et al.* (2001)

Passo	Fase do Bário Extraída	Extrator
1	Barita	4 x 25mL 2M NH <sub>4</sub> Cl
2	Ba associado a Oxi-Hidróxidos de Fe/Mn	25mL 0,15M Citrato de Na + 0,5M Bicarbonato de Na + 1.125g ditionito de Na
3	Ba associado a Carbonatos	25mL HCl 1M
4	Ba associado a Aluminossilicatos	2mL HF, 1mL HCl, 5mL HNO <sub>3</sub>

A metodologia acima foi desenvolvida para a extração seletiva de Ba deslocando na primeira fase principalmente o Ba formador de barita. A adição da solução de NH<sub>4</sub>Cl (pH = 7) à amostra solubilizará o Ba devido a elevada força iônica da solução e elevado raio iônico da molécula de amônio, capaz de deslocar o BA, componente da barita, para a solução. Essa primeira fase se refere à retirada de metais que estão associados com as superfícies de troca dos argilo-minerais, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, e matéria orgânica, adsorvidos na interface sólido-líquido, como resultado de forças intermoleculares relativamente fracas (Förstner e Wittmann, 1983). Nessa fase, os metais fracamente ligados também são liberados dando lugar ao íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Na segunda fase há adição da solução CDB de caráter redutora que solubiliza os óxidos e hidróxidos, disponibilizando para a fase dissolvida os metais coprecipitados. Nessa fase são liberados os metais ligados a óxidos de ferro e manganês, que em condições anóxicas tornam-se instáveis, provocando a solubilização dos metais primariamente associados (Lion *et al.*, 1982).

Já na terceira fase ocorre a adição de HCl 1M, que solubilizará os carbonatos e metais associados. Nessa fase há a liberação de CO<sub>2</sub> devido a reação do HCl e dos carbonatos da amostra e a liberação de metais que advém da precipitação de metais pesados devido a precipitação autigênica e biogênica. A liberação do metal para a fase aquosa pode ocorrer através de uma diminuição de pH (Förstner e Wittmann, 1983).

Na última fase ocorre a adição de uma mistura concentrada de ácidos oxidantes e de HF para solubilizar a fração detrítica ou residual proveniente da rocha matriz. Os metais associados a essa fase encontram-se incorporados às redes cristalinas dos minerais com fontes de metais atribuídas principalmente ao intemperismo de rochas e solos, não sendo provável a sua liberação em escala geológica humana. Nessa fase o sólido residual da amostra deve conter

principalmente metais associados à rede cristalina do sedimento (Tessier *et al.*, 1979)

Os coeficientes de variação das triplicatas analíticas obtidos foram menores que 10%, sendo estes utilizados para conferir precisão analítica. Amostras de padrão certificado NIST 2702 foram utilizadas e os resultados indicaram uma recuperação acima de 90%. Em adição, foram também utilizados brancos analíticos para evitar interpretações equivocadas devido a eventuais contaminações. Testes de exatidão foram realizados, entre a soma das fases da sequencial e as concentrações obtidas na digestão total e revelaram recuperação de 110% para o Al, 97% para o Ba, 109% para o Ca, 85% para o Fe, 86% para o Mn, 107% para o Sr e 89% para o Ti.

## 5.5 - Tratamento Estatístico

O primeiro teste estatístico realizado foi utilizado para se obter respostas quanto à normalidade dos resultados. Esse teste verificou a distribuição dos dados mostrando qual o tipo de análise estatística a ser usada. A normalidade dos parâmetros foi testada através do teste Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ), apresentando distribuição não normal. Desta forma, o tratamento estatístico adotado foi o não-paramétrico.

O nível de significância adotado para os testes realizados foi de 95% ( $p < 0,05$ ). Três programas estatísticos com diferentes pacotes estatísticos foram utilizados. O primeiro foi o Statistics for Windows versão 7.0 (StatSoft, Inc) para obtermos os valores de Correlação de Spearman (correlação não paramétrica). O segundo foi o Graphpad Prism 6.0.3 (GraphPad Software, Inc.). Nesse último, obtivemos os resultados de análise de variância (Kruskal Wallis) e o teste a posteriori para comparações múltiplas (Teste Dunn). O último programa utilizado foi o Primer 6.1.6 em que realizamos a análise de agrupamento (Cluster).

O primeiro teste (Spearman) teve a finalidade de observar se ocorre ou não associação entre as variáveis analisadas. Já o segundo, Kruskal Wallis, foi utilizado para a comparação das diferentes áreas geomorfológicas (Plataforma, Talude e Sopé Continental) e os transectos (A, D e I). O teste de Dunn foi utilizado para identificar quais áreas e transectos que diferiram entre si. Já a análise de agrupamento permitiu identificar grupos baseados nas semelhanças entre eles.

## **6 - Resultados**

### **6.1 - Análises Físicas**

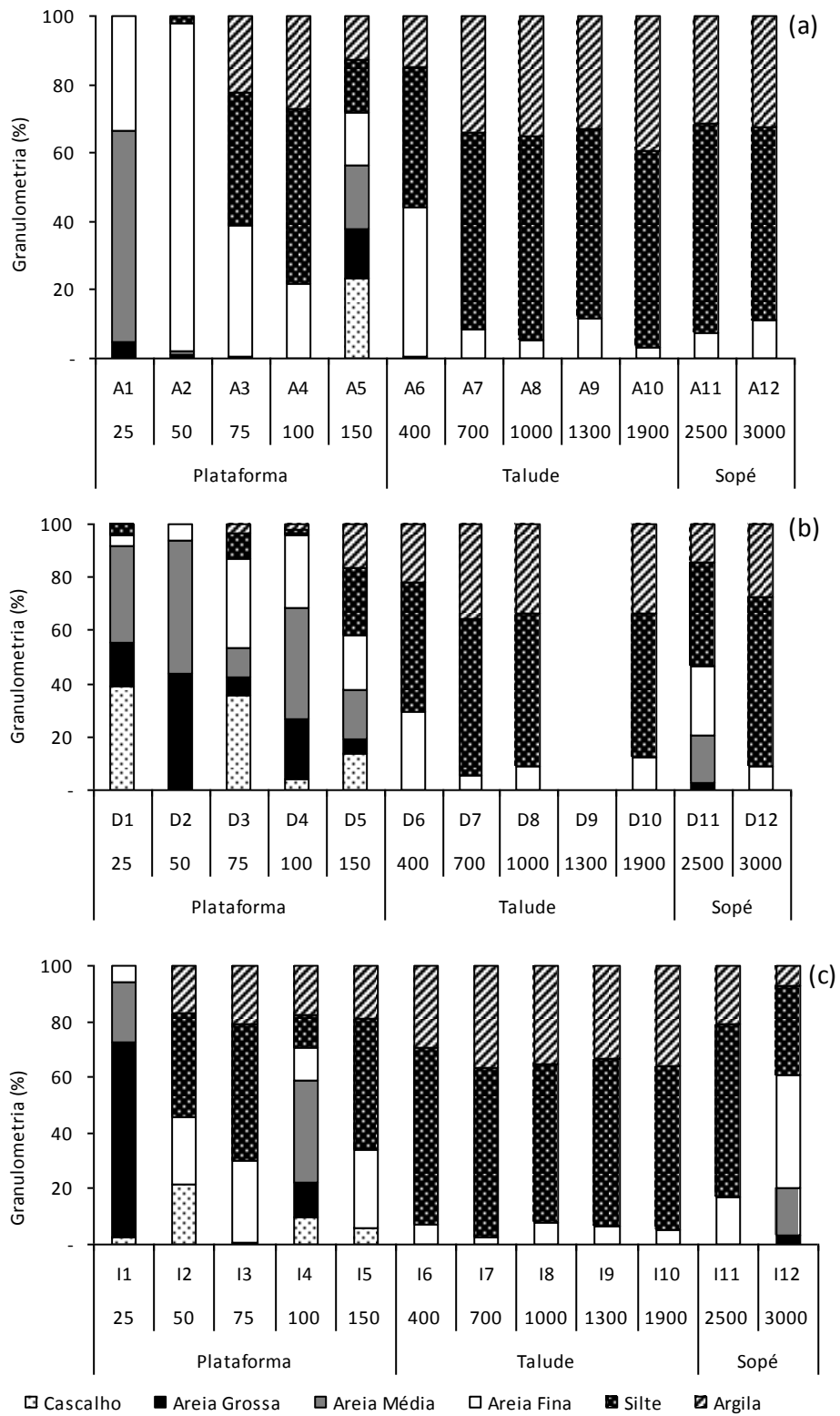
#### **6.1.1 - Granulometria e Área Superficial**

Os resultados serão descritos por regiões geomorfológicas (Plataforma, Talude e Sopé), para cada variável analisada.

Na Plataforma Continental, no transecto A, as areias dominaram nas isóbatas de 25, 50 e 150m. Na menor profundidade houve o predomínio de areia média (~60%), em 50m a areia fina representou mais de 95%. Nas profundidades de 75 e 100m houve a contribuição de areia fina (38 e 22%, respectivamente), entretanto as porcentagens de silte e argila foram superiores contribuindo com valores acima de 60% na isóbata de 75m e 78% na isóbata de 100m. Na isóbata de 150m houve a contribuição de 20% de cascalho e 60% de areia com suas sub-classes distribuídas homogeneamente. No transecto D as frações grosseiras dominaram nas isóbatas de 25 a 150m. Na isóbata de 25m, 40% dos sedimentos foram classificados como cascalho, 20% como areia grossa e 35% como areia média. Na profundidade de 50m houve o predomínio de areia grossa e média, ambas distribuídas homogeneamente. Em 75m o cascalho apresentou teor de 40% assim como a areia fina. Em 100m as maiores porcentagens foram de areia média e fina, contribuindo com 80%. Na isóbata de 150m o teor de cascalho foi ~15% assim como os teores de areia média e fina. A essa profundidade os teores de silte e argila começam a se tornar representativos. De forma mais semelhante ao transecto A, o transecto I apresentou teores de silte e argila mais representativos (~60%) nas isóbatas de 50 e 75m. Entretanto, na isóbata de 50m ainda podemos observar 20% de cascalho assim como de areia fina. Aos 25m houve maior predomínio de areia grossa (~75%). Aos 100m, podemos observar ~10% de cascalho assim como areia grossa, areia fina, silte, 40% de areia média e 20% de argila. Aos 150m as frações mais finas predominam, com 70% aproximadamente. De modo geral, na região de plataforma houve o predomínio das frações grosseiras com maior destaque para a areia grossa e média, principalmente nas isóbatas de menor profundidade.

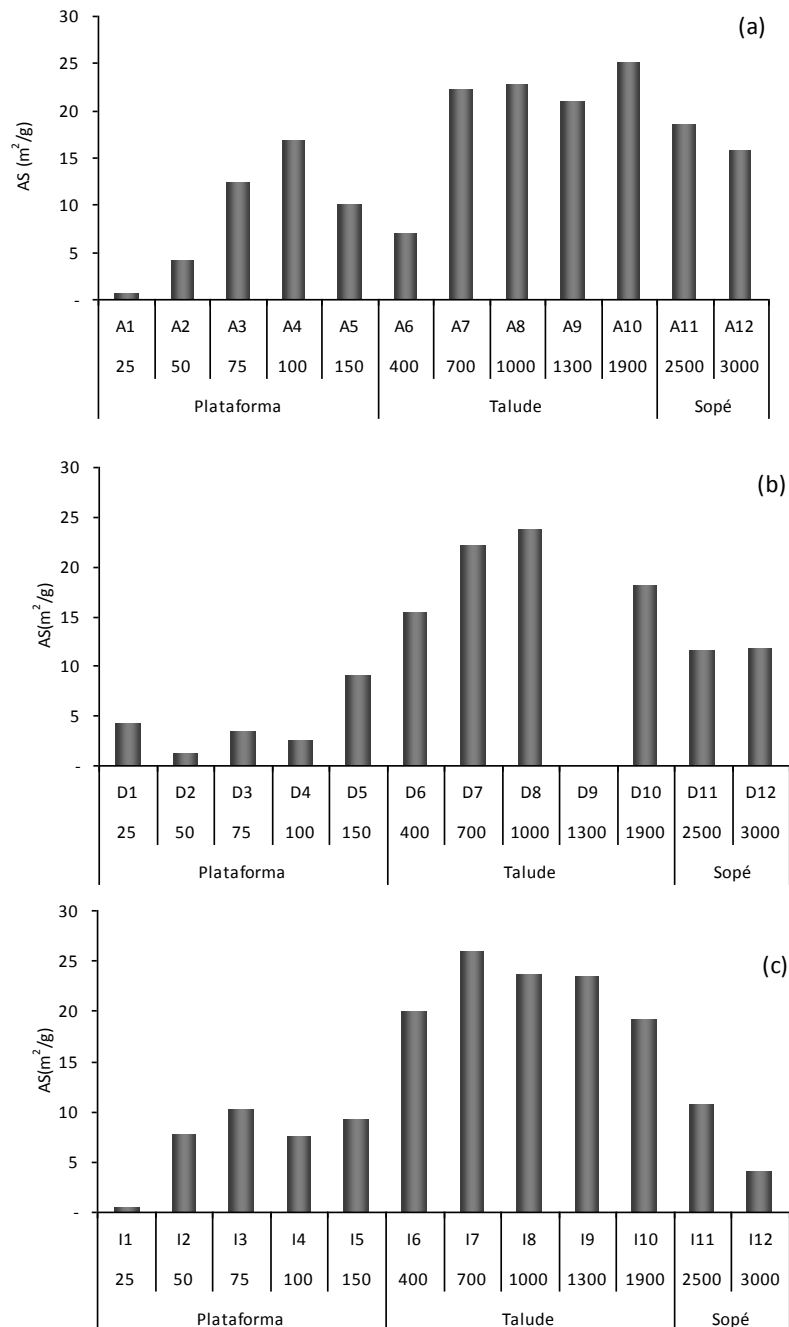
Na região de Talude, a partir de 400m, ocorreu a maior contribuição de sedimentos mais finos e trabalhados como o silte e a argila. Na profundidade de 400m, apesar de termos ~35% de areia fina no transecto A e D, ainda ocorreram

teores predominantes de silte e argila. A partir dessa profundidade os teores de silte podem ser considerados próximos ao constante em todos os transectos, perfazendo um total de ~70%. No Sopé, na isóbata de 2500m do transecto D, o teor de finos volta a diminuir e as frações de areia fina e média contribuíram com ~40%. Outra exceção foi na isóbata de 3000m no transecto I, onde a areia fina contribui com 40%, sendo a mais representativa nessa isóbata. De modo geral, a região de plataforma é a área de maior heterogeneidade, enriquecida em sedimento grosseiro, enquanto para o talude e sopé se observa maior teor de finos. Os resultados de granulometria são mostrados na figura 4.



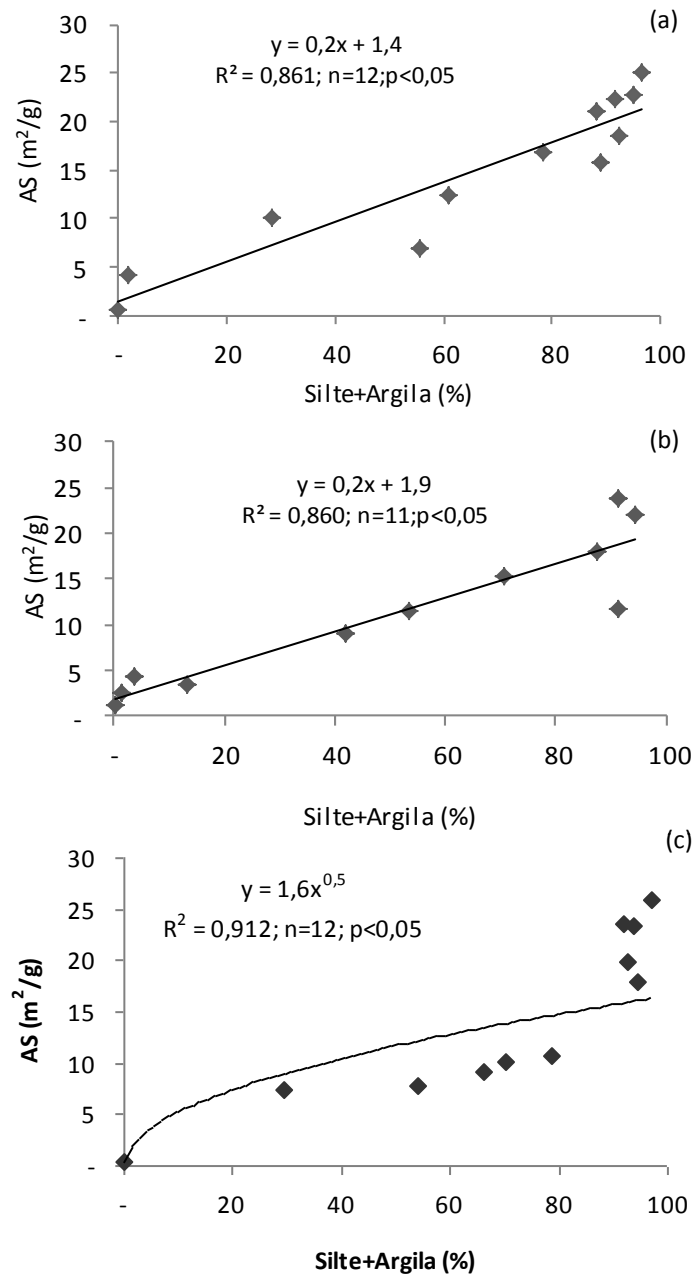
**Figura 4:** Distribuição Granulométrica dos sedimentos nos transectos A (a), D (b) e I (c).

Os resultados de área superficial (AS) mostram que as isóbatas entre 25m e 150m, de um modo geral, em todos os transectos apresentaram valores inferiores a 15 m<sup>2</sup>/g (exceto A4). Para as isóbatas de maior profundidade (a partir de 400m) esses valores foram superiores a 20 m<sup>2</sup>/g mostrando a dominância de partículas de maior área superficial e, portanto partículas menores nessas regiões. Na região do sopé continental nos transectos D e I houve o decréscimo desses valores sendo esses mais semelhantes às áreas de plataforma estudadas (Figura 5).



**Figura 5:** Área Superficial dos sedimentos nos transectos A (a), D (b) e I (c).

A fim de ratificar os dados de área superficial e granulometria foi feito a regressão entre área superficial e porcentagem de Silte+Argila. Nos transectos A e D a regressão linear foi a que mais se ajustou aos dados, entretanto, no transecto I a linha de tendência utilizada foi a potencial, possivelmente devido a três amostras que destoaram. Esses resultados foram positivos e significativos em todos os transectos de estudo (Figura 6).



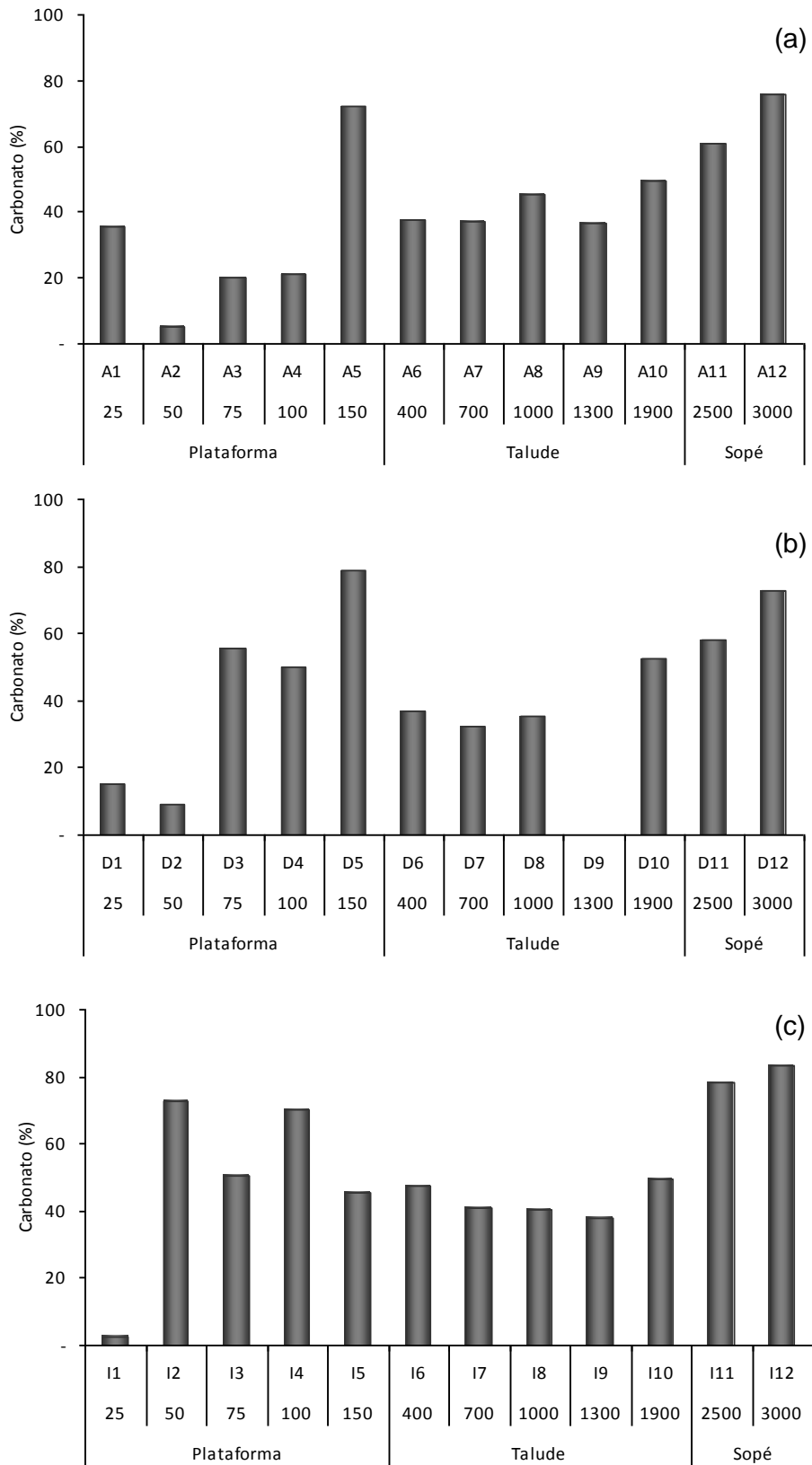
**Figura 6:** Regressão entre área superficial e Silte+Argila nos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).

## **6.2 - Análises Químicas**

### **6.2.1 - Carbonatos, Carbono Orgânico e Nitrogênio Total**

Na região da Plataforma, no transecto A, o teor de carbonatos foi inferior a 40% nas isóbatas de 25 a 100m. Entretanto, na profundidade de 150m houve um acréscimo chegando à 80% de carbonatos. Já para o transecto D as concentrações de carbonatos foram inferiores a 40% entre 25 e 50m. Entretanto, nas isóbatas de 75 e 100m os sedimentos tiveram porcentagens de carbonatos maiores que em A sendo essas de ~60%. O transecto I se distinguiu dos demais por só apresentar a isóbata de 25m com porcentagens inferiores a 10%. Para as demais profundidades de 50 a 150m, as concentrações foram superiores aos 50%. Entretanto, o pico observado nos demais transectos não foi observado na mesma profundidade e sim nas isóbatas de 50 e 100m com porcentagens aproximadas de até 80%. De modo geral, para os três transectos a partir da profundidade de 400m o mesmo padrão pode ser observado para os teores de carbonatos, no qual as porcentagens são superiores a 40% para todas as profundidades de estudo. Outro aspecto é que no Sopé foram observadas as maiores concentrações de carbonatos, podendo essas ser superiores a 80% como no caso do transecto I na profundidade de 3000m (Figura 7).





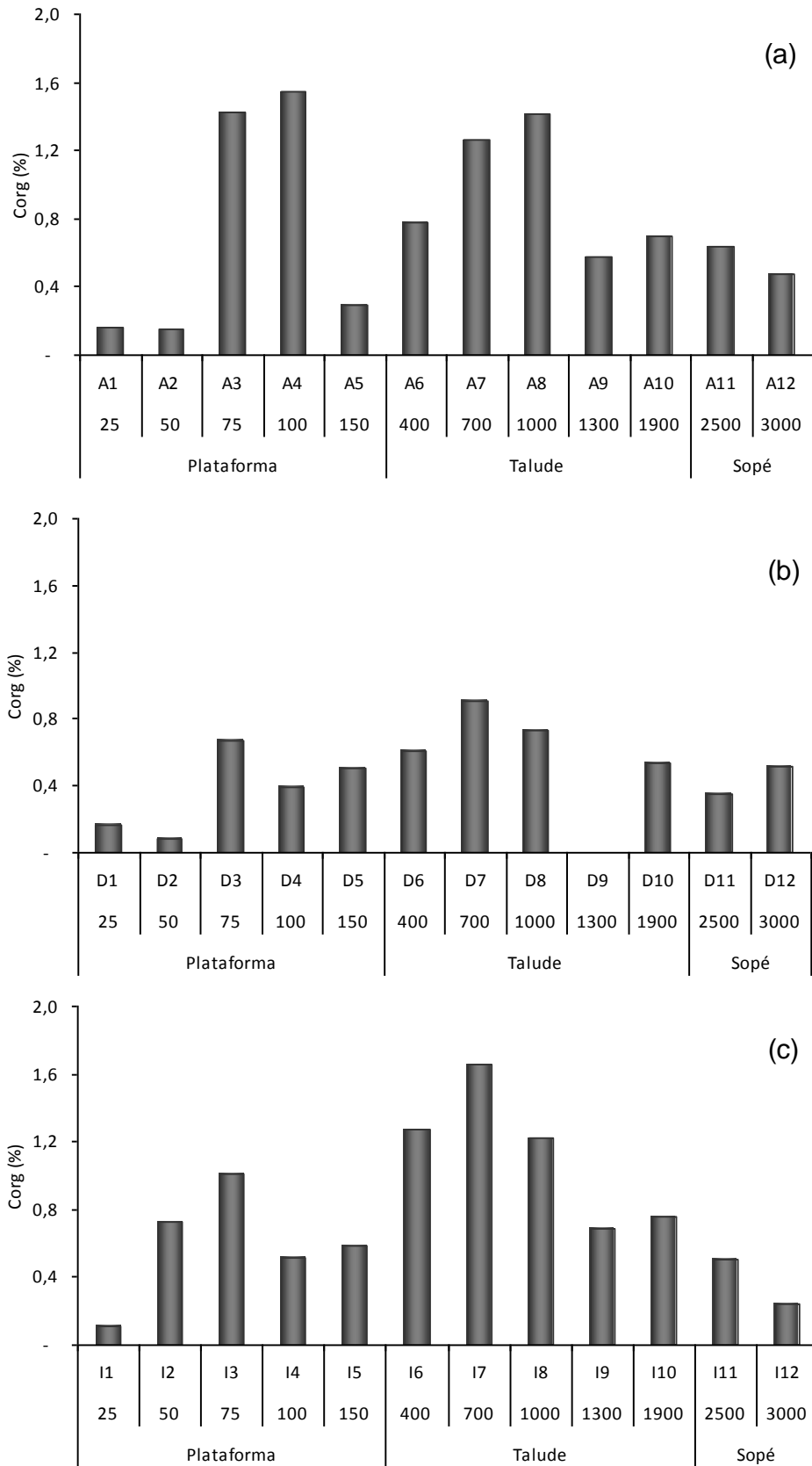
**Figura 7:** Teor de carbonatos em sedimentos dos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).

A partir das classes granulométricas e dos teores de carbonatos foi possível classificar os sedimentos da área de estudo. Esses foram classificados de acordo com Larsonneur (1977) e Shepard (1954). O primeiro autor leva em consideração o teor de carbonatos determinado nos sedimentos: sedimentos bioclásticos são aqueles que possuem o teor de carbonatos superior a 70%; Biolitoclásticos estão entre  $> 50\% \leq 70\%$  de  $\text{CO}_3^{2-}$ ; entre  $> 30\% \leq 50\%$  são Litobioclásticos e;  $\leq 30\%$  Litoclásticos. Já o segundo autor leva em consideração as razões entre os teores de Cascalho, Areia, Silte e Argila encontrada nos sedimentos separando-as em 10 classes. Entretanto, no presente estudo foram resumidas as três principais: Cascalho, Areia e Lama (Silte+Argila). Na tabela 6 a classificação segundo os dois autores é mostrada.

**Tabela 6:** Classificação dos sedimentos superficiais da Bacia de Campos segundo Larssonneur (1977) e Shepard (1954).

Isóbata	Profundidade (m)	Área	Larssonneur, 1977	Shepard, 1954
A1	25	Plataforma	Litobioclástica	Areia
A2	50		Litoclástica	Areia
A3	75		Litoclástica	Lama Arenosa
A4	100		Litoclástica	Lama
A5	150		Bioclástica	Cascalho-Areia-Lama
A6	400	Talude	Litobioclástica	Lama Arenosa
A7	700		Litobioclástica	Lama
A8	1000		Litobioclástica	Lama
A9	1300		Litobioclástica	Lama
A10	1900		Litobioclástica	Lama
A11	2500	Sopé	Biolitoclástica	Lama
A12	3000		Biolitoclástica	Lama
D1	25	Plataforma	Litoclástica	Areia Cascalhosa
D2	50		Litoclástica	Areia
D3	75		Biolitoclástica	Areia Cascalhosa
D4	100		Litobioclástica	Areia
D5	150		Bioclástica	Areia Lamosa
D6	400	Talude	Litobioclástica	Lama Arenosa
D7	700		Litobioclástica	Lama
D8	1000		Litobioclástica	Lama
D10	1900		Biolitoclástica	Lama
D11	2500		Sopé	Biolitoclástica
D12	3000	Bioclástica		Lama
I1	25	Plataforma	Litoclástica	Areia
I2	50		Bioclástica	Cascalho-Areia-Lama
I3	75		Biolitoclástica	Lama Arenosa
I4	100		Bioclástica	Areia Lamosa
I5	150		Litobioclástica	Lama Arenosa
I6	400	Talude	Litobioclástica	Lama
I7	700		Litobioclástica	Lama
I8	1000		Litobioclástica	Lama
I9	1300		Litobioclástica	Lama
I10	1900		Litobioclástica	Lama
I11	2500	Sopé	Bioclástica	Lama
I12	3000		Bioclástica	Areia Lamosa

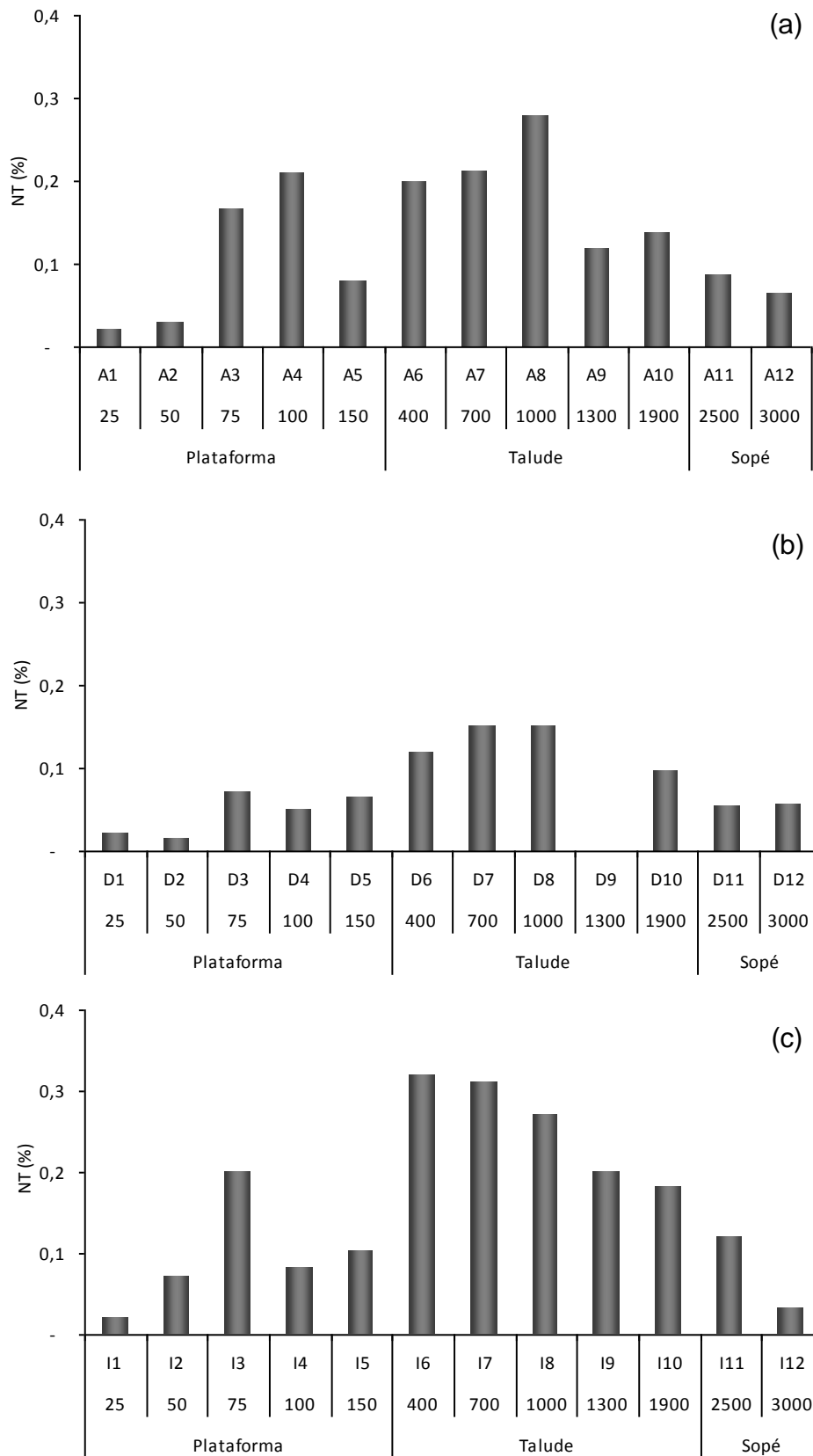
Os teores de carbono orgânico para o transecto A nas profundidades de 25, 50, e 150m foram inferiores a 0,4%, e esses foram os menores valores observados nesse transecto. Em contra partida, um dos maiores valores observados também foi na plataforma na profundidade de 75m (~1,4%) e 100m (~1,5%). No transecto D as menores concentrações foram observadas na profundidade de 25, 50 e 100m com valores menores que 0,4%. Nas demais isóbatas da plataforma (75 e 150m) os valores em média foram 0,6%. Já no transecto I a isóbata de 25m foi a com menor concentração de Corg com valor menor que 0,3%. Nas outras isóbatas, de 50, 75, 100, 150m houve uma variação entre 0,7%, 1,0%, 0,5% e 0,6%, respectivamente. As concentrações observadas no transecto A elevaram a partir de 400m (~0,8%) até 1000m (~1,4%) decrescendo novamente atingindo uma média de 0,6% a partir de 1300 até os 3000m, no sopé. No transecto D, na região de talude houve um acréscimo de 0,6% a 0,9% diminuindo novamente a 0,5%. Para a região do sopé continental, os valores foram mais semelhantes aos observados na plataforma com uma média de 0,4%. O transecto I, por sua vez, mostrou ser mais rico em Corg em comparação aos outros dois transectos. Os valores observados de Corg para o talude ficaram entre 1,7% a 0,8%. De um modo geral, essas concentrações se mostraram decrescentes até o sopé com valores de 0,5 a 0,2% (Figura 8).



**Figura 8:** Teor de Corg em sedimentos dos transectos de estudo A (a), D (b) e I (c).

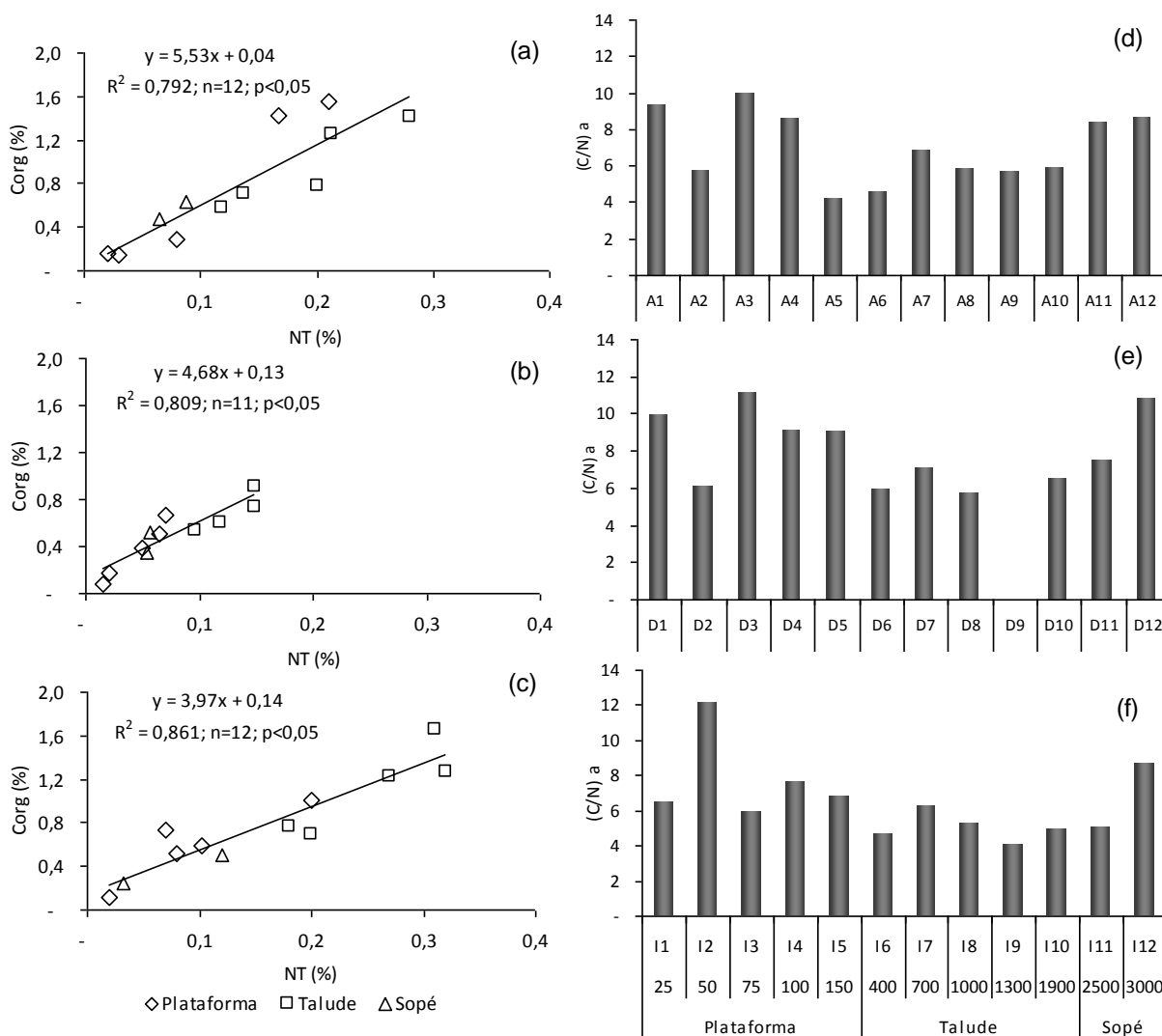
No transecto A os valores de Nitrogênio Total foram menores que 0,05% nas isóbatas de 25 e 50m aumentando quatro vezes nas isóbatas de 75 e 100m (~0,20%). Na profundidade de 150m houve um declínio, entretanto, com valor inferior a 0,10%. No transecto D os valores foram inferiores a 0,08% em todas as profundidades da plataforma. Já no transecto I ao longo de todas as isóbatas da plataforma os valores foram inferiores a 0,20%.

No talude do transecto A podemos observar que os valores foram próximos a 0,20%. No transecto D os valores foram próximos a 0,10%. No transecto I os valores observados variaram entre 0,20 e 0,30% em todas as isóbatas. Para o sopé nos diferentes transectos os valores foram entre 0,05 e 0,10%, sendo os menores valores observados no transecto D; os valores intermediários no transecto A e os maiores no transecto I. Os resultados de NT podem ser observados na Figura 9.



**Figura 9:** Distribuição NT nos sedimentos marinhos superficiais ao longo dos transectos estudados. (a) transecto A, (b) transecto D, (c) transecto I.

A relação Corg e NT foram positivas e significativas em todos os três transectos do estudo. As linhas de regressão dos gráficos no transecto A, D e I cortam a ordenada, demonstrando que praticamente todo o nitrogênio na amostra é orgânico (Figura 10).



**Figura 10:** Relação Corg e NT (a - transecto A, b - transecto D, c - transecto I) e razão (C/N)a (d - transecto A, e - transecto D, f - transecto I) nos sedimentos marinhos superficiais ao longo dos transectos estudados.

A fim de diferenciar entre as diversas fontes de matéria orgânica que o ambiente pode receber foi feita a razão carbono e nitrogênio atômica [ (C/N)a ]. Os valores observados para o transecto A ao longo de toda a plataforma foram inferiores a 10. No transecto D as razões foram em média 10. Ao contrário dos outros transectos, o transecto I apresentou valores próximos a 7 em todas as isóbatas (exceto I2 = 12). Na região de Talude dos transectos A e D os valores



ficaram abaixo de 7, na região de Sopé do transecto D (2500m) o valor foi em média 10 .

### **6.2.2 - Metais Totais**

As concentrações de Al no transecto A variaram entre 0,8 a 6,1% de forma crescente ao longo das isóbatas de 25 a 100m. Na isóbata de 150m houve o decréscimo a ~2,0%. O mesmo padrão pode ser observado para o Fe. Entretanto, as concentrações foram inferiores variando entre 0,8 a 3,0%. Houve o mesmo decréscimo observado na isóbata de 150m (1,6%). Assim como para o Al e o Fe, a concentração de Mn aumentou com a profundidade (variando de 126 a 196 $\mu\text{g/g}$ ) com decréscimo na isóbata de 150m (140 $\mu\text{g/g}$ ). Ao contrário dos demais elementos, a concentração de Ti não apresentou um padrão de crescimento contínuo de acordo com o aumento da profundidade. Na isóbata de 25m foi observada a menor concentração (197 $\mu\text{g/g}$ ), entretanto as maiores concentrações na plataforma foram observadas nas isóbatas de 50 e 100m (2770 e 2973 $\mu\text{g/g}$ ). Na isóbata de 75m a concentração decaiu para 2414 $\mu\text{g/g}$ , e na profundidade de 150m a concentração foi ainda menor (1160 $\mu\text{g/g}$ ). Ainda no transecto A, na região de Talude, na isóbata de 400m foram observadas as menores concentrações para os elementos Al, Fe, Mn e Ti (3,1%, 1,6%, 206  $\mu\text{g/g}$  e 1640  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Para as demais profundidades, ainda na mesma região, foi observado um platô, não havendo variação de concentração, exceto para o Mn. As médias observadas para o Al foram de 4,9%, para o Fe foram de 2,9% e para o Ti de 2500  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Mn foram similares nas isóbatas de 700 e 1000m assim como entre 1300 e 1900m, não havendo variações entre os dois grupos (média de 670 $\mu\text{g/g}$  e 410 $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Para o Sopé continental houve o decréscimo das concentrações a partir da isóbata de 2500 a 3000m para os elementos Al, Fe e Ti, com exceção do Mn. O Al variou de 3,3 a 2,4%, o Fe entre 1,9 e 1,4%, e o Ti entre 1732 a 1185 $\mu\text{g/g}$ . Ao contrário dos demais elementos a concentração de Mn aumentou, variando entre 272 a 318 $\mu\text{g/g}$  (Figura 11).

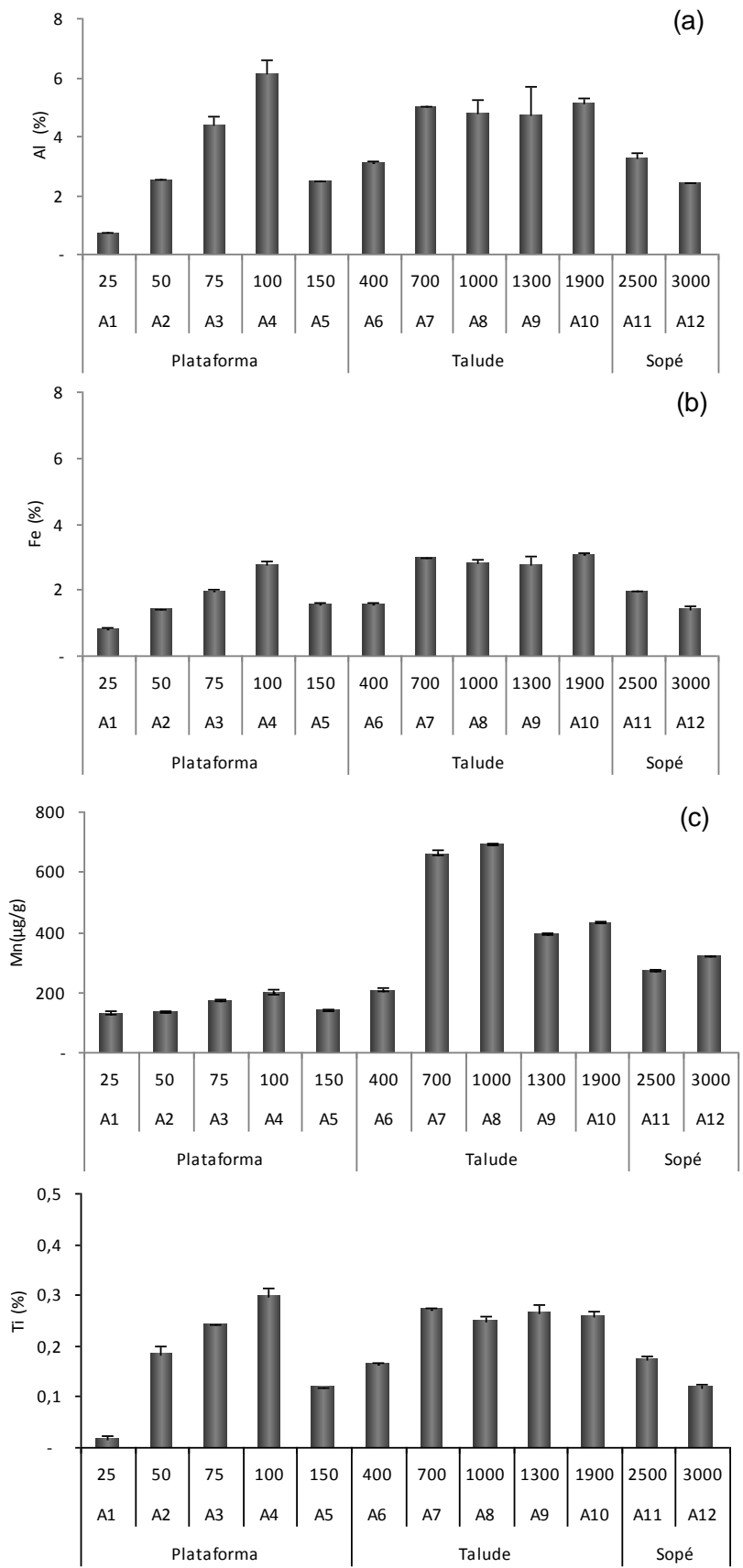
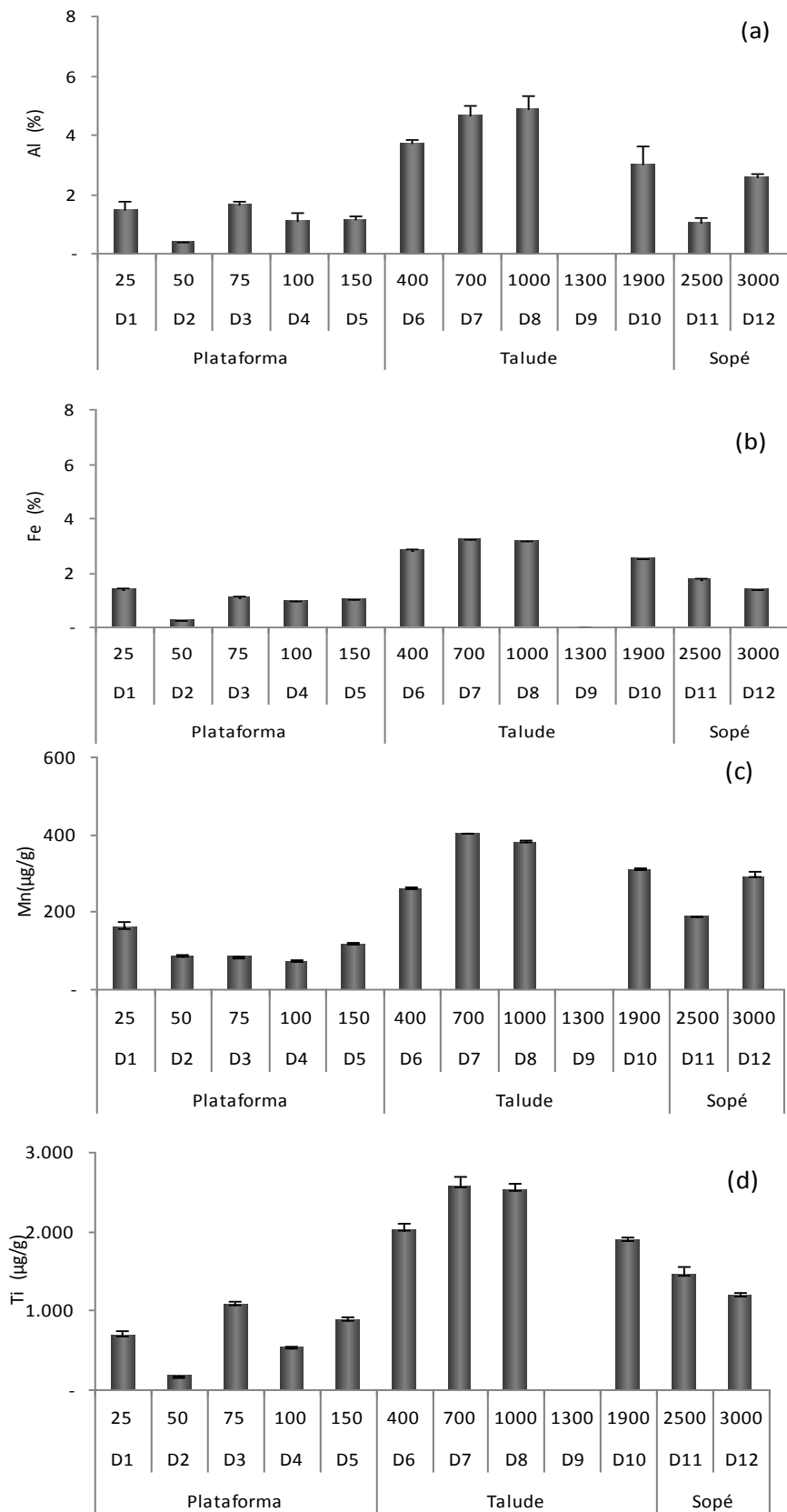


Figura 11: Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) em sedimentos no transecto A.

As concentrações de Al no transecto D foram distintas para três grupos de profundidades na Plataforma Continental. Esses grupos são formados pelas isóbatas de 25 e 75m (1,5% de Al), a isóbata de 50m isolada com a menor concentração (0,4%) e as isóbatas de 100 e 150m (1,1% de Al). O mesmo pode ser observado para o Fe em que as isóbatas de 25 e 75m tiveram concentrações de 1,4 e 1,0%, respectivamente. Já a isóbata de 50m também apresentou a menor concentração de Fe (0,2%). A 100 e 150m a concentração média foi 1,0%. De forma diferenciada aos outros elementos o Mn teve maiores concentrações nas isóbatas de 25 e 150m (159 e 118 $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Para as demais profundidades da plataforma as concentrações foram próximas a 79 $\mu\text{g/g}$ . Para o Ti as concentrações nas profundidades de 25 e 100m foram intermediárias (676 e 230 $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Assim como para o Fe e Al, na isóbata de 50m podemos observar a menor concentração de Ti (164 $\mu\text{g/g}$ ). A 75 e 150m as concentrações foram superiores a 800 $\mu\text{g/g}$ , sendo essas 1066 e 864 $\mu\text{g/g}$ , respectivamente.

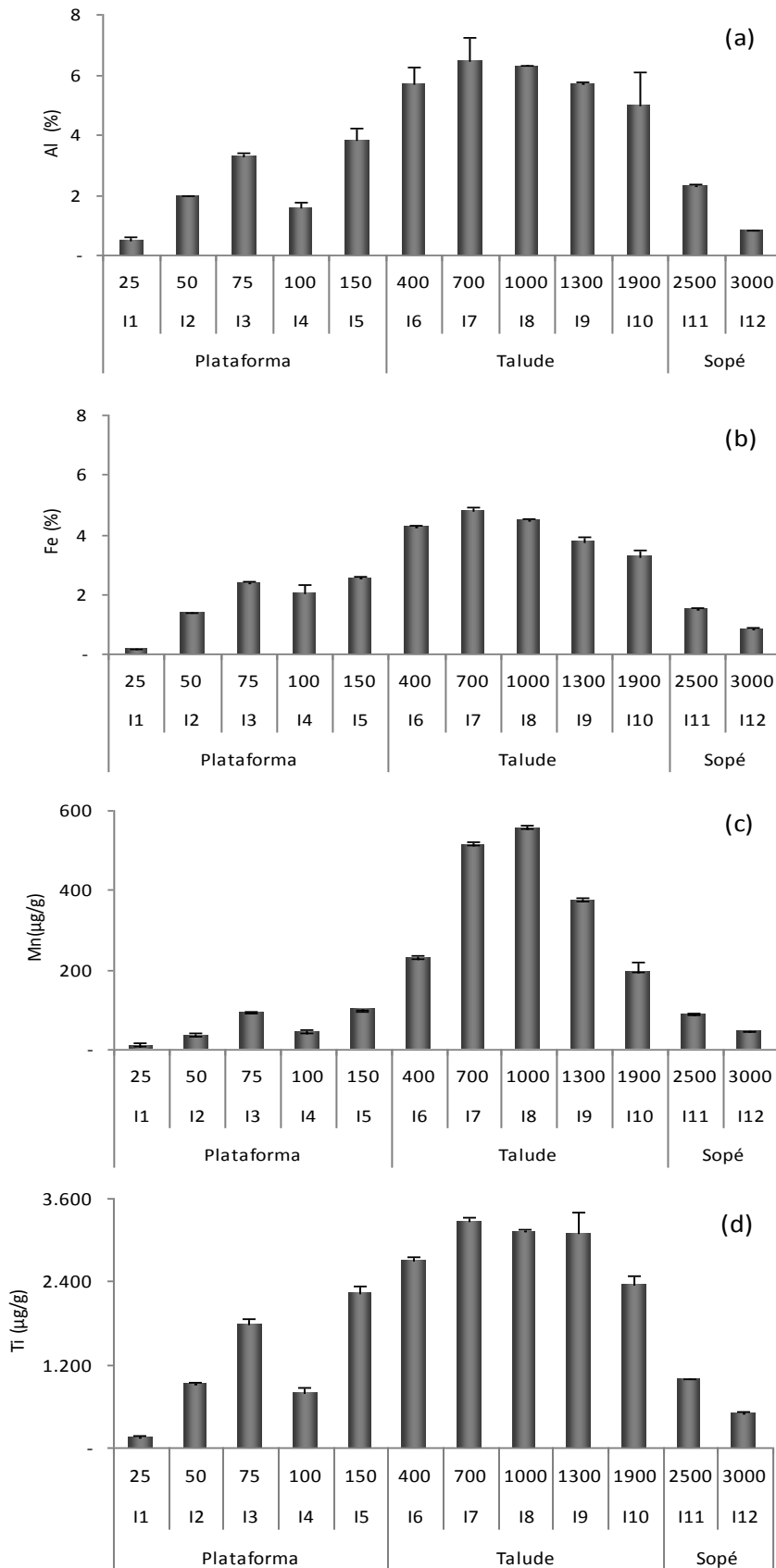
Na região do Talude, para os elementos Al e Fe, as concentrações aumentaram a partir da isóbata de 400m até 1000m e decaindo na isóbata de 1900m. O Al variou entre 3,7% a 4,9% decaindo a 3,0% na maior profundidade do Talude. As concentrações de Fe variaram pouco apresentando uma média de 3,0%, entretanto seguindo o mesmo padrão observado para o Al. Para os elementos Mn e Ti, as concentrações aumentaram a partir da isóbata de 400m até 700m e decaindo até a isóbata de 1900m, entretanto nessa última profundidade as concentrações foram maiores que 400m. Para o Mn as concentrações subiram de 260 a 420 $\mu\text{g/g}$  decaindo para 309  $\mu\text{g/g}$ . O Ti variou entre 2009 a 2559  $\mu\text{g/g}$  decrescendo na isóbata de 1900m a 1892  $\mu\text{g/g}$ . Para a região do Sopé Continental, o Al e Mn foram semelhantes na distribuição. O Al variou de 1,0 para 2,6% e o Mn de 188 a 292  $\mu\text{g/g}$ . O Fe e o Ti tiveram distribuição inversa em que ocorre o declínio das concentrações a medida que a profundidade aumenta. O Fe variou entre 1,7 a 1,3% e o Ti de 1654 a 1188  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Al, Fe, Mn e Ti no transecto D são representadas na Figura 12.



**Figura 12:** Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) no transecto D.

As concentrações dos elementos Al, Fe, Mn e Ti na Plataforma Continental no transecto I tiveram a mesma distribuição ao longo das isóbatas sendo crescente de 25m a 75m, decrescendo em 100m e aumentando novamente na isóbata de 150m. Para as isóbatas de 25 a 75m o Al variou de 0,5 a 3,3%, o Fe teve variação de 0,1 a 3,4%, o Mn, com as menores concentrações, variou de 9,5 a 90  $\mu\text{g/g}$ , O Ti por outro lado variou de 176 a 1781  $\mu\text{g/g}$ . Para as isóbatas de 100 e 150m o Al aumentou de 1,6 a 3,9%, para o Fe o acréscimo foi de 2,0 a 2,5%, o Mn variou entre 42 e 98  $\mu\text{g/g}$ , o Ti, com o maior aumento, variou de 782 a 2726  $\mu\text{g/g}$ .

Na região de Talude não houve grande variação nas concentrações dos elementos, sendo a exceção o Mn. De modo geral, as concentrações foram crescendo de 400 a 700m e decrescendo a 1900m (menores concentrações no Talude). O Al variou de 5,0 a 6,5%. O Fe teve variação de 3,2 a 4,8%. O Ti de 2368 a 3269  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Mn tiveram distribuição diferenciada, essas aumentaram de 400 a 1000m e decresceram a 1900m (menores concentrações no Talude). Dessa forma, o Mn variou de 9,5 a 554  $\mu\text{g/g}$ . Para todos os elementos na região de Sopé Continental as concentrações diminuíram de acordo com o aumento de profundidade (de 2500 a 3000m). O Al variou entre 2,3 a 0,8, o Fe decresceu de 1,5 a 0,8%, o Mn variou de 88,3 a 45,4  $\mu\text{g/g}$ , e por fim o Ti que variou entre 989 a 506  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Al, Fe, Mn e Ti no transecto I são representadas na Figura 13.



**Figura 13:** Concentrações dos metais totais Al (a), Fe (b) (%) e Mn (c), Ti (d) (µg/g) no transecto I.

No transecto A, as maiores concentrações de Ca e Sr foram observadas nas isóbatas de 25 e 150m (13 e 23% para o Ca e 683 e 1768  $\mu\text{g/g}$  para o Sr, respectivamente) na Plataforma Continental. No Talude as maiores concentrações foram encontradas nas isóbatas de 400 e 1900m (9,4 e 10,5% para o Ca e 618 e 642  $\mu\text{g/g}$  para o Sr, respectivamente) e, no sopé, na profundidade de 3000m (Ca = 21,7% e Sr = 1350  $\mu\text{g/g}$ ).

Para o transecto D, na plataforma continental, as maiores concentrações foram encontradas nas isóbatas de 75 e 150m (Ca = 14 e 13%, Sr = 1485 e 745  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). Ao contrário do transecto A, a isóbata de 25m apresentou as menores concentrações juntamente com a isóbata de 50m, sendo elas 3,7 e 2,8% para o Ca e 247 e 169  $\mu\text{g/g}$  para o Sr, respectivamente. Na região do Talude a distribuição foi similar ao transecto A em que as concentrações foram menores em 1000m e maiores em 1900m (Ca = 7,6 a 11,3% e Sr = 414 a 728  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente). No Sopé houve variação de 11,4 a 20,5% para o Ca e 539 a 934  $\mu\text{g/g}$  para o Sr, aumentando à medida que a profundidade cresceu.

No transecto I as maiores concentrações de Ca e Sr foram observadas na Plataforma e no Sopé ao contrário do que foi relatado para os dois outros transectos. A isóbata de 25m, para ambos os metais, apresentou os menores valores (Ca=0,7% e Sr=38  $\mu\text{g/g}$ ). Os maiores valores foram observados nas isóbatas de 50 e 100m em que o Ca apresentou concentrações de 22 e 21%, respectivamente, e o Sr 2411 e 1585  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Os valores das isóbatas de 75 e 150m foram semelhantes e, em média, a concentração de Ca foi 14% e o Sr ~ 1290  $\mu\text{g/g}$ . Para a região do Talude as concentrações de Ca foram próximas e sua média foi 9,5%, já o Sr variou de 699 a 936  $\mu\text{g/g}$ . No Sopé, as concentrações aumentaram da isóbata de 2500 para 3000m. Os teores de Ca variaram de 23 a 29% e o Sr de 1247 a 1384  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Ca e Sr nos transectos A, D e I são representadas na Figura 14.

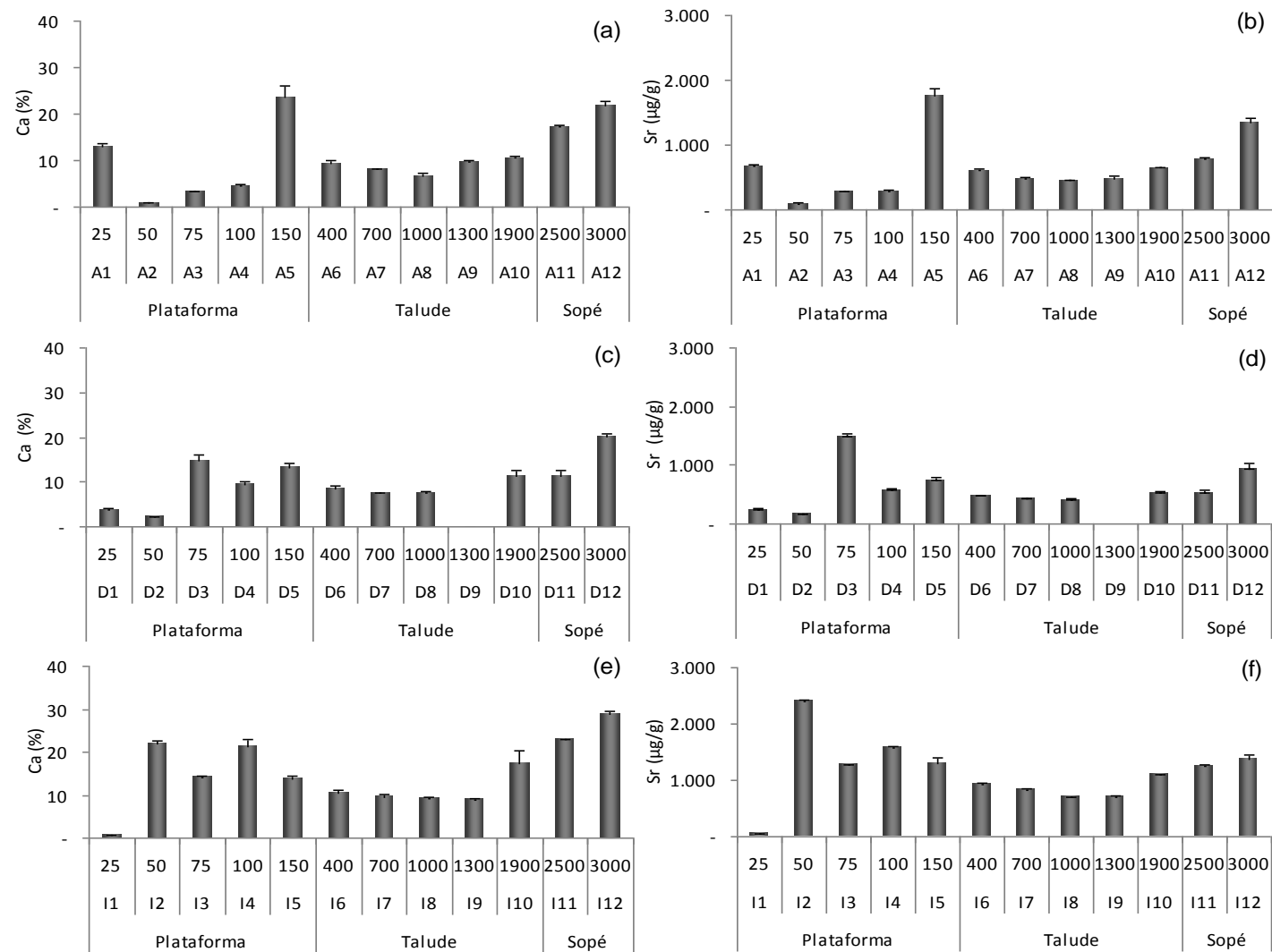
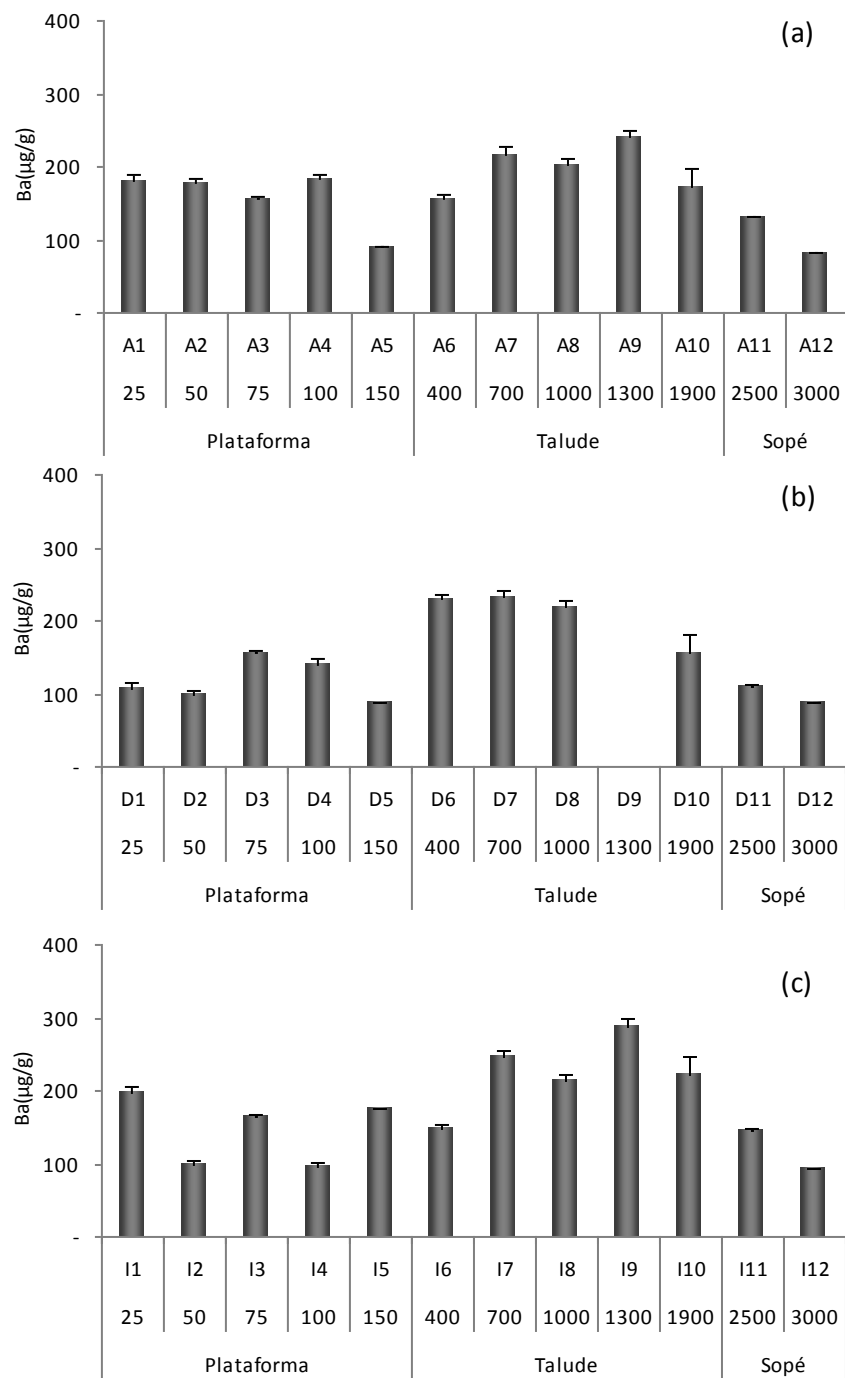


Figura 14: Concentrações de Ca (a, c, e) e Sr (b, d, f) nos sedimentos dos transectos A (superior), D (central) e I (inferior).



No transecto A, o elemento Ba apresentou concentrações próximas nas profundidades entre 25 e 100m, sendo que entre essas profundidades a média foi de 174  $\mu\text{g/g}$ . Na isóbata de 150m observou-se uma diminuição na concentração, para 91  $\mu\text{g/g}$ . No transecto D, as concentrações de Ba foram semelhantes nas isóbatas de 25 e 50m gerando uma média entre essas de 102  $\mu\text{g/g}$ . Ainda no transecto D, nas isóbatas de 75 e 100m verificou-se valores de 155 e 139  $\mu\text{g/g}$ , respectivamente. Assim como no transecto A, a menor concentração de Ba na plataforma do transecto D foi observada na isóbata de 150m (88  $\mu\text{g/g}$ ). Diferente dos demais transectos, o transecto I apresentou concentrações semelhantes de Ba nas isóbatas de 50 e 100m com média de 97  $\mu\text{g/g}$ . A maior concentração de Ba na região de Plataforma no transecto I foi na isóbata de 25m (198  $\mu\text{g/g}$ ), seguido da isóbata de 150m (174  $\mu\text{g/g}$ ) e 75m (164  $\mu\text{g/g}$ ). A menor concentração de Ba na região de Plataforma foi na isóbata de 150m do transecto D de 88  $\mu\text{g/g}$ , enquanto a maior na isóbata de 25m no transecto I de 198  $\mu\text{g/g}$ .

Na região de Talude, as maiores concentrações foram observadas nas isóbatas de 700 e 1300m em todos os três transectos (exceção ao D, onde não houve amostragem nesta última profundidade). Já as menores concentrações foram observadas a 400 (156  $\mu\text{g/g}$ ) e 1900m (173  $\mu\text{g/g}$ ) no transecto A, em 1000 (217  $\mu\text{g/g}$ ) e 1900m (156  $\mu\text{g/g}$ ) no transecto D e em 400 (148  $\mu\text{g/g}$ ) e 1000m (213  $\mu\text{g/g}$ ) no transecto I. Na região de talude, no transecto A, a faixa de variação das concentrações ficou entre 156 a 239  $\mu\text{g/g}$ , no transecto D de 156 a 232  $\mu\text{g/g}$  e por fim o transecto I entre 148 a 288  $\mu\text{g/g}$ . No Sopé Continental, a distribuição de Ba foi semelhante para todos os transectos, decaindo as concentrações de 2500 a 3000m. O Ba variou de 130 a 81  $\mu\text{g/g}$  no transecto A, 108 a 87  $\mu\text{g/g}$  no transecto D e no transecto I variou de 145 a 93  $\mu\text{g/g}$ . As concentrações de Ba nos transectos A, D e I são representadas na Figura 15.



**Figura 15:** Concentração de Ba ( $\mu\text{g/g}$ ) nos sedimentos ao longo dos transectos A (a), D (b) e I (c).

As concentrações dos metais nos sedimentos da margem continental da Bacia de Campos seguiram a seguinte ordem decrescente nos três transectos de estudo: Ca>Al>Fe>Ti>Sr>Mn>Ba. De acordo com as análises de Kruskal-Wallis, não foram observadas diferenças significativas ( $p<0,05$ ) entre os transectos. Entretanto, houve diferenciação entre as áreas de Plataforma, Talude e Sopé. A região de Plataforma foi semelhante ao Talude para os parâmetros  $\text{CO}_3^{2-}$  e Ca. Já a Plataforma foi igual ao Sopé para o Corg, NT, Al, Fe, Mn, Ti e Ba. O Talude foi igual ao Sopé para S+A. O Sr foi igual para todas as áreas (Apêndice 1 e 2). Em adição, o teste estatístico de **Spearman** ( $r_s$ ) revelou correlações positivas e significativas ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) entre Ba total e Ti total ( $r_s=0,68$ ), Fe total ( $r_s =0,66$ ), Mn total ( $r_s =0,52$ ), Al total ( $r_s =0,65$ ), silte-argila ( $r_s =0,48$ ) e negativas significativas entre o Ba total e o Ca ( $r_s = -0,52$ ) e Sr ( $r_s =-0,42$ ). O Al total apresentou correlações positivas significativas ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) com Fe total ( $r_s =0,92$ ), Mn total ( $r_s =0,76$ ), Ti total ( $r_s =0,97$ ) e silte-argila ( $r=0,85$ ). O Ca total correlacionou-se positiva e significativamente ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) com Sr ( $r_s =0,92$ ) e com carbonato ( $r_s =0,90$ ). A fração silte-argila apresentou correlações positivas significativas ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) com Fe ( $r_s =0,85$ ), Mn ( $r_s =0,82$ ) e Ti ( $r_s=0,71$ ). O Corg correlacionou-se positiva e significativamente ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) com Ba ( $r_s =0,50$ ), Mn ( $r_s =0,54$ ), Ti ( $r=0,79$ ), Al ( $r_s =0,84$ ), Fe ( $r_s =0,76$ ) e com os teores de silte-argila ( $r_s =0,72$ ).

### 6.2.3 - Fracionamento geoquímico do Ba

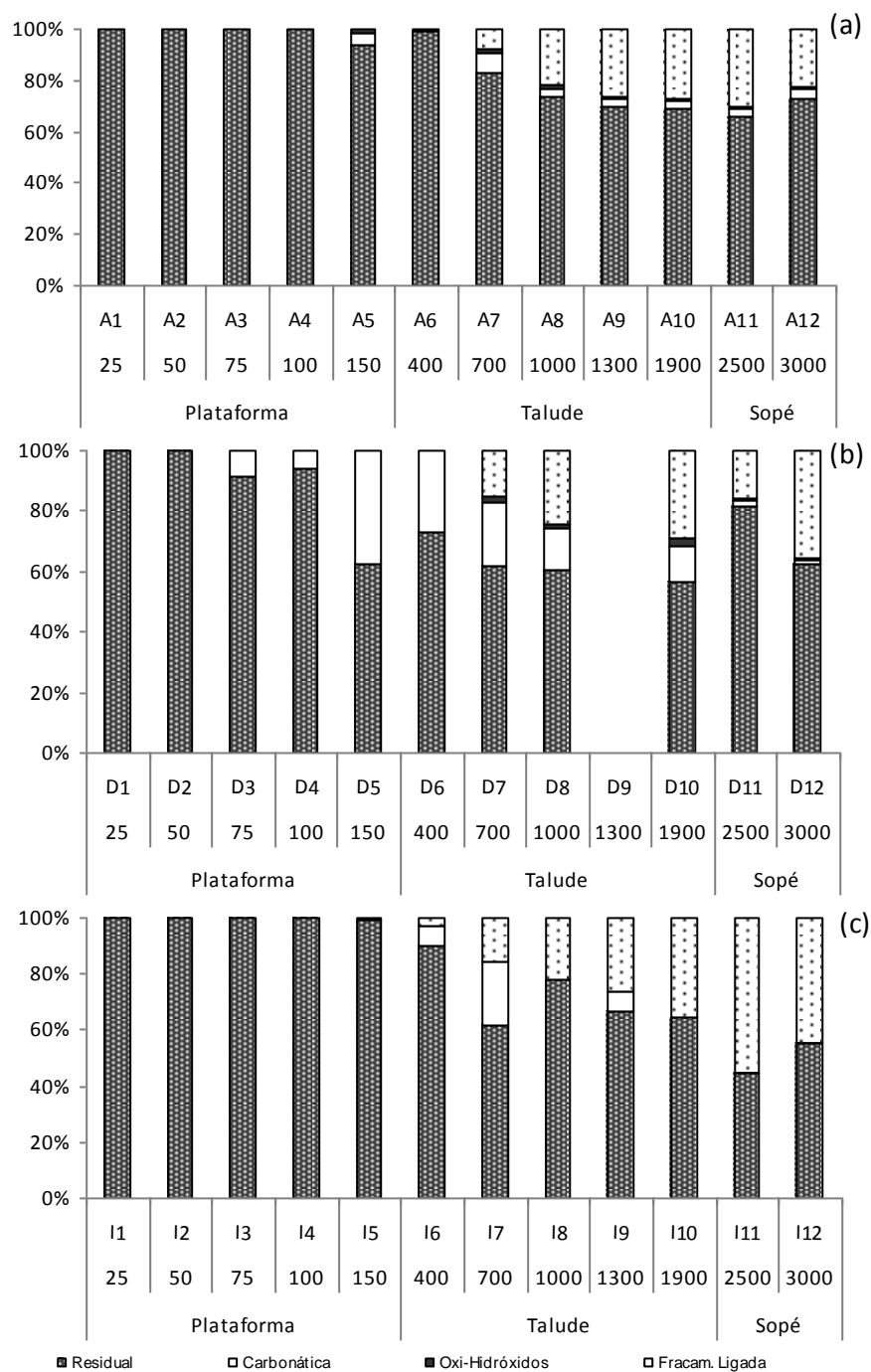
Os resultados apresentados na figura 16 foram obtidos de acordo com a sequência de adição das soluções extratoras. Essas soluções extratoras agem sobre compostos específicos a serem determinados em cada fase.

Na região de Plataforma Continental entre 100 e 150m, os transectos A e I somente apresentaram contribuição de Ba associado a fase residual, ou seja, originário da fração detrítica continental (Figura 16). A isóbata de 150m do transecto A apresentou menos que 5% de contribuição de Ba associado à fase carbonática. No transecto I a concentração de Ba associado a carbonatos variou de 5 a 40% na mesma região. Na região de talude, no transecto A, isóbata de 400m, foi determinado somente Ba associado a aluminossilicatos e a partir de 700m essa contribuição diminui, dando lugar ao Ba associado à barita. Esse Ba associado à

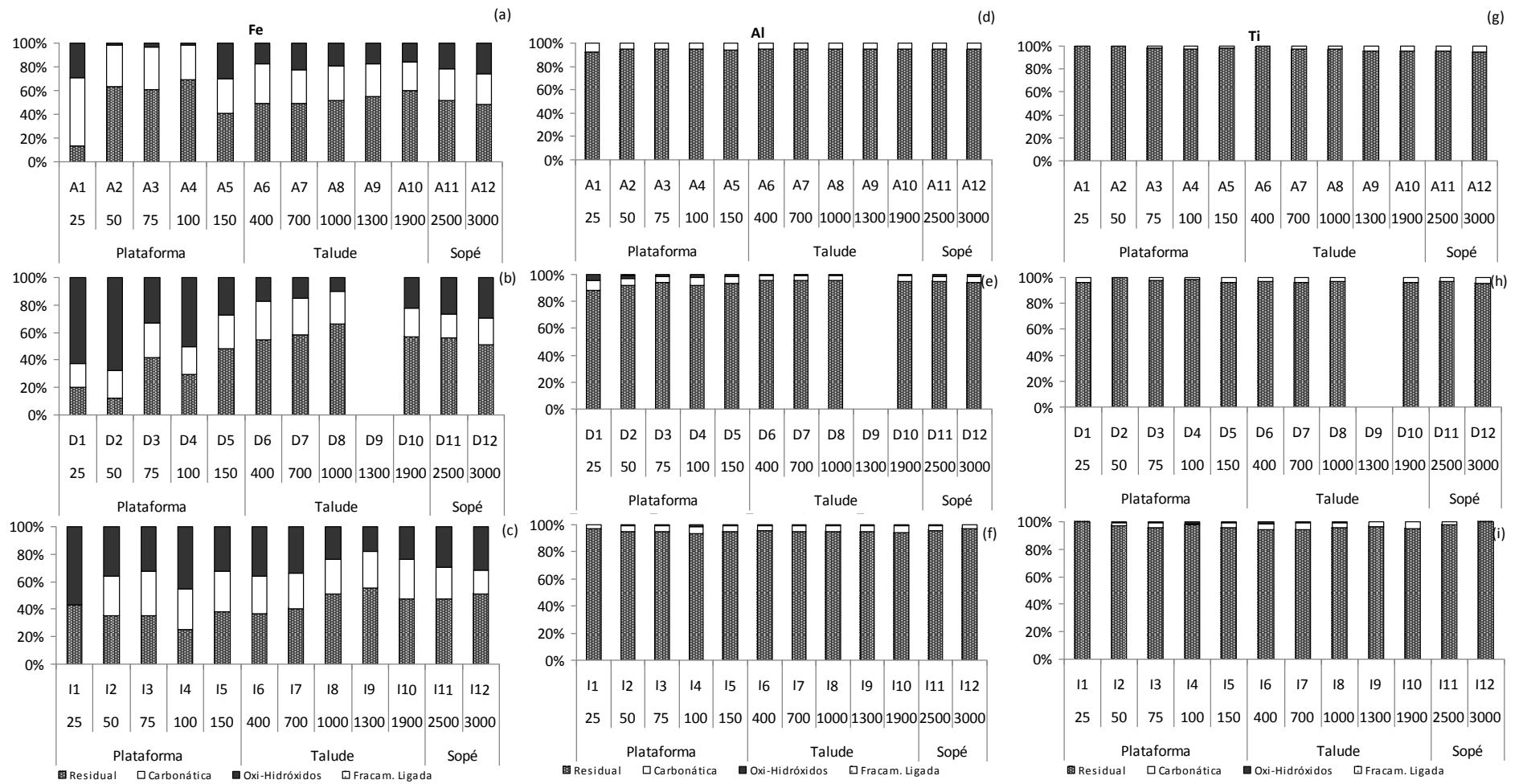
barita chegou a representar até 30% do Ba encontrado nos sedimentos do transecto A. No transecto D a fase carbonática foi encontrada em todas as profundidades do Talude, decrescendo com a profundidade. A barita, por sua vez, incrementou sua representatividade com a profundidade, chegando até 40%. No transecto I, a fase ligada a carbonatos foi menos representativa, ao contrário da barita, que apresentou aumento na representatividade de até 60% (isóbata de 2500m).

De modo geral, as fases carreadoras de Ba nos sedimentos da Margem Continental de Campos são principalmente barita e aluminossilicatos. O Ba associado a oxi-hidróxidos de Fe e Mn apresentou baixa representatividade nas amostras. A fase do Ba associado a carbonatos apresentou concentrações baixas em todos os transectos de estudo, entretanto no transecto D podemos ver a maior contribuição dessa nas isóbatas de quebra de plataforma. A partir de 700m observou-se o incremento de Ba associado a barita até a isóbata de 3000m (Apêndice 3).

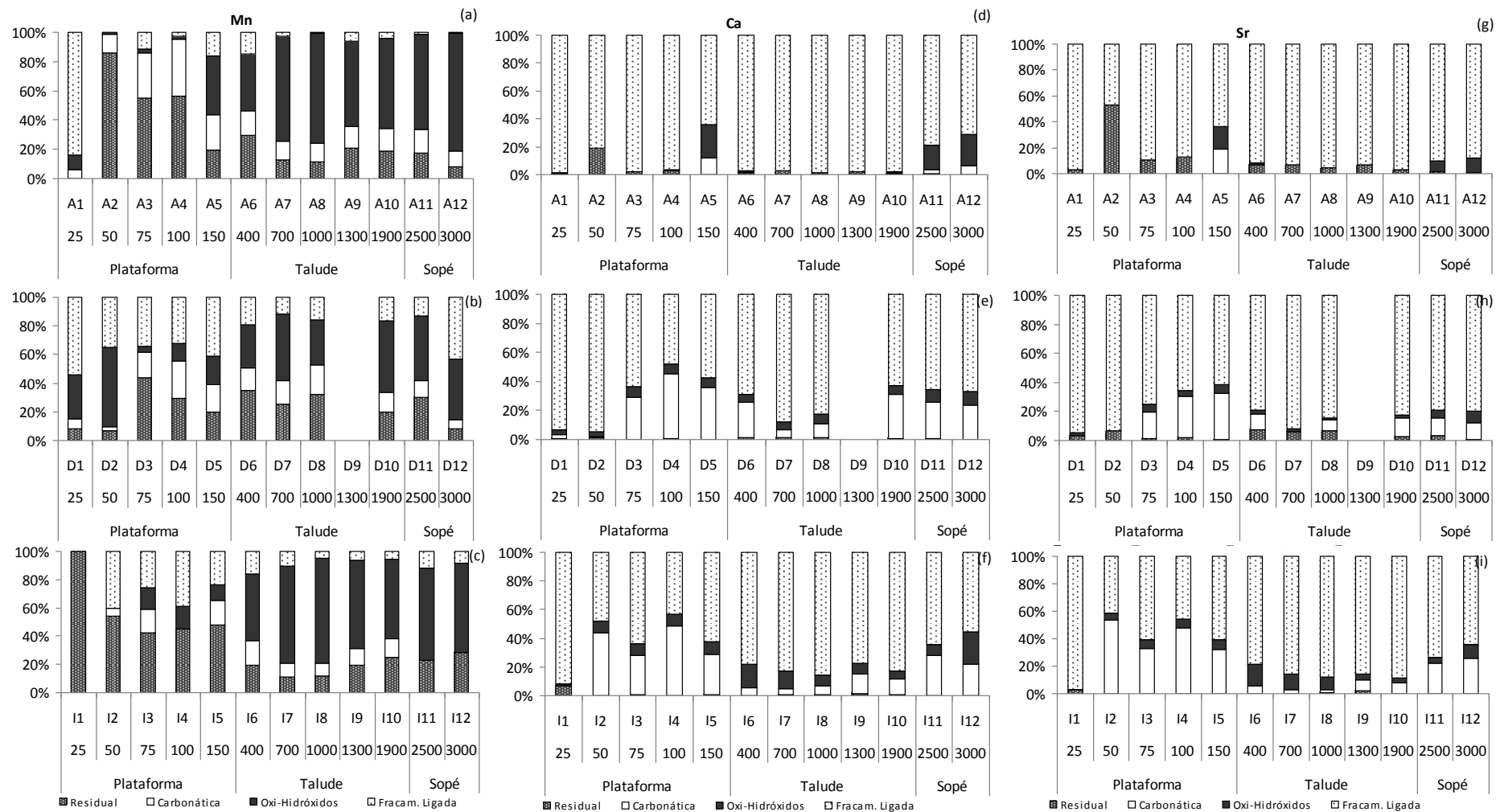
Os outros metais Al e Ti foram principalmente determinados na fase residual com teores superiores a 95% nessa fase, logo são componentes incorporados a rede cristalina do sedimento (Figura 17). O Fe foi predominantemente determinado na fase residual (em média 50%), entretanto foi também determinado na fase de oxi-hidróxidos (média de 40%) assim como na fase carbonática (média de 10%). O Mn foi principalmente determinado na fase de oxi-hidróxidos (60% em média) (Figura 18). Já o Ca e Sr (Figura 18) foram principalmente na fase da barita, ou seja, mais facilmente disponível para a biota. Em adição, as análises de correlação de **Spearman** revelaram correlações positivas significativas ( $n=35$ ,  $p<0,05$ ) entre Ba total e  $Ti_{det}$  ( $r_s = 0,73$ ),  $Al_{det}$  ( $r_s = 0,67$ ) e  $Fe_{det}$  ( $r_s = 0,67$ ).



**Figura 16:** Distribuição de Ba associados as diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a), D (b) e I (c).



**Figura 17:** Distribuição de Fe, Al e Ti, associados às diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a, d, g), D (b, e, h) e I (c, f, i).



**Figura 18:** Distribuição de Mn, Ca e Sr, respectivamente, associados às diferentes fases geoquímicas nos sedimentos dos transectos A (a, d, g), D (b, e, h) e I (c, f, i).

#### 6.2.4 - Ba<sub>bio</sub> ou Ba<sub>excesso</sub>

A determinação do excesso de Ba (Ba<sub>excesso</sub>) para a área de estudo foi fundamentada a partir da utilização de valores de Ba e Al detrítico encontrados na extração sequencial (Jacquet *et al.*, 2005; Reitz *et al.*, 2004; Robin *et al.*, 2003; Rutten e Lange, 2002; Schenau *et al.*, 2001). A figura 19 apresenta a correlação entre o Al e Ti residuais ( $R^2=0,957$ ) e entre o Al e Ti total ( $R^2=0,942$ ), ambas significativas e próximas. As correlações entre Al e Ti foram usadas para checar se as concentrações de Al são afetadas ao longo de seu transporte e sedimentação, ou se algum aporte antropogênico alterou seu padrão conservativo. Desta forma certificamos que o uso do Al como elemento conservativo é justificado para a nossa área de estudo. Pfeifer *et al.* (2001) encontrou para o Atlântico Sul  $R^2=0,877$  e Reitz *et al.* (2004) encontraram para o Atlântico Norte  $R^2=0,985$  para o  $Al/Ti_{total}$  e  $R^2=0,975$  para o  $Al/Ti_{residual}$ . Em adição, optamos pelo Al no cálculo de normalização por ser mais comumente utilizado na literatura.

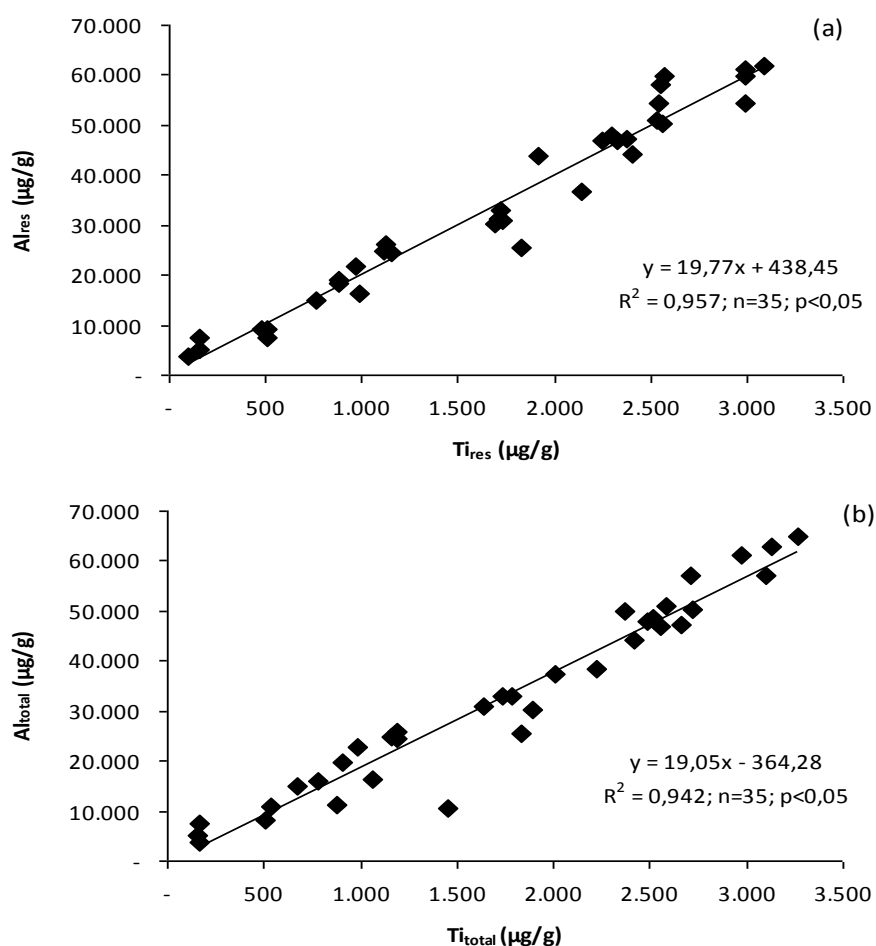


Figura 19: Relação  $Al/Ti_{residual}$  (a) e  $Al/Ti_{total}$  (b) nos sedimentos da Bacia de Campos.



De acordo com Reitz *et al.* (2004) a razão  $(Ba/Al)_{\text{detrítico}}$  deve ser obtida através da extração sequencial para não haver erros associados a diferenças biogeoquímicas particulares a cada região. Os valores da razão  $(Ba/Al)_{\text{det}}$  variaram entre 0,0018 e 0,0347 no presente estudo (Tabela 7). A média  $(Ba/Al)_{\text{det}}$  para a Bacia de Campos foi de 0,0062. Entretanto, como os nossos resultados foram estatisticamente diferentes quanto às províncias classificadas como plataforma, talude e sopé dos transectos foram obtidas médias individuais para cada uma dessas áreas. Sendo assim, a plataforma apresentou média de 0,0108, para o Talude média de 0,0029 e o Sopé de 0,0025. Em adição, o maior valor da razão  $(Ba/Al)_{\text{det}}$  foi obtido na isóbata de 25m e de 50m, região de maior influência continental com sedimento arenoso. Os resultados para o teste de Dunn mostraram que o Talude e Sopé foram iguais para os valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  e por isso optamos por uma média para ambas as áreas de 0,0028.

**Tabela 7:** Dados para o  $Ba_{\text{excesso}}$  e razões  $Ba/Al_{\text{det}}$  nas isóbatas em estudo. (Limite de detecção  $Ba=0,1\mu\text{g/g}$ ).

	Isóbata	Prof. (m)	Babar ( $\mu\text{g/g}$ )	Babar %	Batot ( $\mu\text{g/g}$ )	Altot ( $\mu\text{g/g}$ )	$(Ba/Al)_{\text{det}}$	Baexcesso ( $\mu\text{g/g}$ )	
Plataforma	A1	25	<0,1	<0,1	180,0	0,8	0,0236	2,9	
	A2	50	<0,1	<0,1	178,2	2,5	0,0077	<0,1	
	A3	75	<0,1	<0,1	156,5	4,4	0,0043	<0,1	
	A4	100	<0,1	<0,1	183,0	6,1	0,0033	<0,1	
	A5	150	<0,1	<0,1	91,2	2,5	0,0034	7,7	
		Mínimo		<0,1	<0,1	91,2	0,8	0,0033	<0,1
	Máximo		<0,1	<0,1	183,0	6,1	0,0236	7,7	
	Média		<0,1	<0,1	157,8	3,3	0,0084	5,3	
Talude	A6	400	<0,1	<0,1	156,4	3,1	0,0052	<0,1	
	A7	700	13,8	7,7	217,6	5,0	0,0030	69,2	
	A8	1000	38,9	21,7	202,7	4,8	0,0028	70,4	
	A9	1300	60,2	26,6	239,9	4,7	0,0033	82,1	
	A10	1900	51,1	27,4	173,9	5,1	0,0025	45,4	
		Mínimo		<0,1	<0,1	156,4	3,1	0,0025	<0,1
	Máximo		60,2	27,4	239,9	5,1	0,0052	82,1	
	Média		41,0	20,8	198,1	4,5	0,0034	66,8	
Sopé	A11	2500	40,2	30,4	130,5	3,3	0,0027	43,1	
	A12	3000	14,6	22,5	81,7	2,4	0,0019	34,5	
		Mínimo		<0,1	<0,1	81,7	2,4	0,0019	34,5
		Máximo		40,2	30,4	130,5	3,3	0,0027	43,1
	Média		27,4	26,4	106,1	2,9	0,0023	38,8	
Plataforma	D1	25	<0,1	<0,1	107,5	1,5	0,0114	<0,1	
	D2	50	<0,1	<0,1	97,9	0,4	0,0270	<0,1	
	D3	75	<0,1	<0,1	155,6	1,6	0,0086	15,0	
	D4	100	<0,1	<0,1	139,5	1,1	0,0155	<0,1	
	D5	150	<0,1	<0,1	88,0	1,1	0,0029	54,9	
		Mínimo		<0,1	<0,1	88,0	0,4	0,0029	<0,1
	Máximo		<0,1	<0,1	155,6	1,6	0,0270	54,9	
	Média		<0,1	<0,1	117,7	1,1	0,0131	35,0	
Talude	D6	400	<0,1	<0,1	228,8	3,7	0,0036	94,2	
	D7	700	38,3	15,0	232,1	4,7	0,0027	107,8	
	D8	1000	61,1	24,4	217,8	4,9	0,0026	91,0	
	D9	1300							
	D10	1900	43,9	29,0	156,2	3,0	0,0020	96,6	
		Mínimo		<0,1	<0,1	156,2	3,0	0,0020	91,0
	Máximo		61,1	29,0	232,1	4,9	0,0036	107,8	
	Média		47,8	22,8	208,7	4,1	0,0027	97,4	
Sopé	D11	2500	17,4	15,5	108,8	1,0	0,0030	77,4	
	D12	3000	32,8	35,4	87,1	2,6	0,0022	30,4	
		Mínimo		17,4	15,5	87,1	1,0	0,0022	30,4
		Máximo		32,8	35,4	108,8	2,6	0,0030	77,4
	Média		25,1	25,4	98,0	1,8	0,0026	53,9	
Plataforma	I1	25	<0,1	<0,1	198,2	0,9	0,0347	<0,1	
	I2	50	<0,1	<0,1	99,0	1,9	0,0042	19,1	
	I3	75	0,3	0,2	164,6	1,9	0,0047	73,7	
	I4	100	<0,1	<0,1	95,1	2,0	0,0059	<0,1	
	I5	150	1,1	0,7	174,2	2,4	0,0042	75,3	
		Mínimo		<0,1	<0,1	95,1	0,9	0,0042	<0,1
	Máximo		1,1	0,7	198,2	2,4	0,0347	75,3	
	Média		0,7	0,5	146,2	1,8	0,0107	56,0	
Talude	I6	400	4,2	3,1	148,0	3,6	0,0022	67,5	
	I7	700	32,2	15,4	245,8	4,3	0,0021	156,1	
	I8	1000	41,8	21,7	213,1	4,4	0,0025	103,8	
	I9	1300	67,7	26,1	288,7	3,6	0,0032	172,9	
	I10	1900	57,1	35,4	222,6	2,5	0,0029	150,1	
		Mínimo		4,2	3,1	148,0	2,5	0,0021	67,5
	Máximo		67,7	35,4	288,7	4,4	0,0032	172,9	
	Média		40,6	20,3	223,6	3,7	0,0026	130,1	
Sopé	I11	2500	76,7	55,2	145,3	2,9	0,0028	63,6	
	I12	3000	37,0	45,0	93,8	1,7	0,0026	49,7	
		Mínimo		37,0	45,0	93,8	1,7	0,0026	49,7
		Máximo		76,7	55,2	145,3	2,9	0,0028	63,6
	Média		56,8	50,1	119,6	2,3	0,0027	56,7	
Plataforma			0,7	0,5	140,6	2,1	0,0108	35,5	
Talude		Média	42,5	21,1	210,3	4,1	0,0029	100,6	
Sopé			36,4	34,0	107,9	2,3	0,0025	49,8	

## 7 - Discussão

As características físico-químicas dos sedimentos nos transectos estudados foram diferentes entre as regiões de Plataforma, Talude e Sopé. O predomínio de frações arenosas foi observado na plataforma até o início do talude. A partir da isóbata de 400m os sedimentos mais finos foram mais abundantes. Entretanto, pode-se observar areia fina em algumas isóbatas mais profundas que são evidências físicas de uma região de turbiditos. Os sedimentos nas regiões de talude e sopé podem ser considerados de formação milenar e, por outro lado, os sedimentos de plataforma podem ser considerados de formação decadal (aporte fluvial recente). Isso porque um fator importante na região de estudo foi o processo de alteração do nível do mar durante o Pleistoceno (1,8 milhões de anos até hoje). Durante esse processo os sedimentos de plataforma foram expostos a ações diretas de intemperismo assim como sedimentos que antes seriam depositados em áreas de plataforma puderam então ser carregados diretamente ao talude e até ao oceano profundo (e.g. presença de areia no I12 a 3000m de profundidade) (Figueiredo Jr. *et al.*, 2011b). A partir da transgressão Holocênica (15 a 10 mil anos até hoje), com a subida rápida do nível do mar, pôde haver o acúmulo de sedimentos relictos (sedimentos que foram depositados por atividade fluvial, mas que não foram trabalhados durante o processo de elevação do nível do mar) em áreas mais profundas (Teixeira *et al.*, 2000). Alguns estudos de reconstrução paleoclimática, utilizando estruturas vegetais continentais encontradas em sedimentos do talude da Bacia de Campos, mostram que essas estruturas somente poderiam ali se encontrar devido ao rebaixamento local do nível do mar (Freitas, 2005).

Além da alteração do nível do mar os processos de sedimentação na Bacia de Campos estão relacionados à ação de ondas, correntes de maré, correntes litorâneas e vórtices associados às correntes. As ondas causam as correntes costeiras que são responsáveis pelo transporte de sedimentos em áreas mais rasas. Em áreas mais profundas são as correntes marítimas que controlam os movimentos de massas d'água que poderão movimentar as partículas tanto na coluna d'água quanto na interface água-sedimento (Chester, 2009). Todos esses processos irão influenciar no transporte assim como a distribuição sedimentar ao longo da margem e sopé (Figueiredo Jr. *et al.*, 2011b). Na área de estudo as principais massas d'água

atuantes são: Corrente Superficial Tropical dominada pela Corrente do Brasil que age desde a superfície até aproximadamente 200m de profundidade na direção Norte ao Sul e é oligotrófica; e a Corrente Central Atlântica Sul (ACAS) atuante na profundidade entre 200m a 500m rica em nutrientes. Ambas as correntes são atuantes na plataforma e talude superior sendo responsáveis pela remobilização de sedimentos nesses locais. Em águas mais profundas, a partir de 500m, a massa d'água Intermediária Antártica (AIA) e a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) são as principais atuantes (Viana *et al.*, 1998).

Outros fatores que podem influenciar na dinâmica de sedimentação podem ser: a proximidade da fonte do sedimento; do tipo de material sendo fornecido e da redistribuição do sedimento pelo efeito da transgressão/regressão marinha (Figueiredo Jr. *et al.*, 2011b). Desta forma, quanto mais afastados da costa mais esses sedimentos podem ser trabalhados e de acordo com as características físicas e químicas do seu material, esse sedimento pode ser mais facilmente modificado (Figueiredo Jr. *et al.*, 2011b). Segundo Teixeira *et al.* (2000), a maioria dos grãos de areia não atingem altas profundidades. Isso se deve aos processos de revolvimento no sedimento que fazem com que essas partículas, que são mais pesadas, sejam preferencialmente depositadas em áreas de maior hidrodinamismo devido à maior energia necessária para o deslocamento das mesmas. Ao contrário das partículas grosseiras, os sedimentos finos são mais facilmente remobilizados e carreados a áreas mais profundas, com menor energia, o que propicia sua sedimentação (Salomons e Föstner, 1984).

As areias predominam em quase toda a extensão da plataforma, especialmente nas isóbatas de menor profundidade. Essas areias são principalmente litoclásticas, exceto no transecto I que são carbonáticas. Nas isóbatas mais próximas à borda da plataforma há o predomínio de sedimentos cascalhosos. Esses por sua vez são carbonáticos. As lamas nessa região são menos representativas, entretanto, são litoclásticas. As lamas predominam em todas as regiões de talude nos três transectos podendo ocorrer lamas arenosas mais próximas à quebra da plataforma. Nessas áreas a composição dos sedimentos é litoclástica. Já na região de sopé as lamas são principalmente carbonáticas. Segundo Figueiredo Jr. *et al.* (2011a), as areias são originárias de contribuições dos rios Paraíba do Sul, Itabapoana, Itapemirim, Macaé e outros menores, bem como

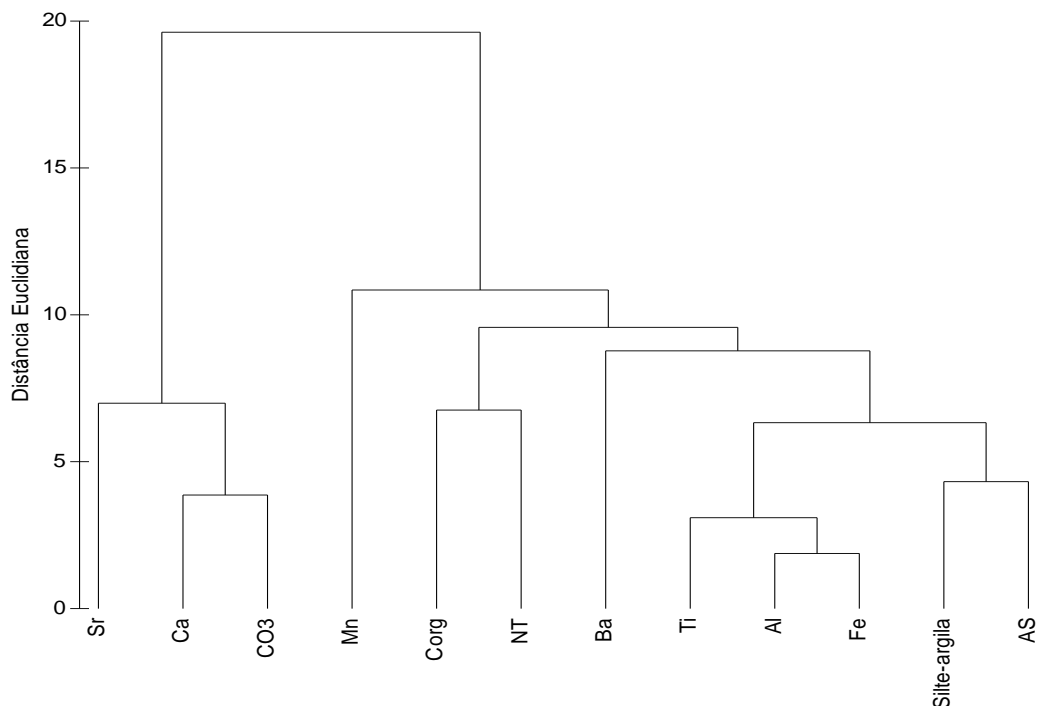
originárias do retrabalhamento da linha de costa. Ainda segundo esses autores, as lamas são oriundas de um nível de mar mais baixo e que se perpetua até os dias de hoje em função da transgressão marinha holocênica.

Em concordância com nossos resultados da plataforma, onde os sedimentos mais grosseiros são também mais ricos em carbonatos, Figueiredo Jr. *et al.* (2011b) cita que os cascalhos na área de estudo são estritamente carbonáticos e sua ocorrência na plataforma está inversamente relacionada com a presença de sedimentos siliciclásticos que inibem o desenvolvimento das algas calcárias. Outro fator favorável à deposição de carbonatos são as ressurgências de borda de plataforma que auxiliam no desenvolvimento das algas carbonáticas e corais (Figueiredo Jr. *et al.*, 2011). Além disso, foraminíferos e fragmentos de conchas são depositados como carbonato de cálcio em algumas regiões oceânicas (Santos, 1993 apud Carvalho, 2005).

A diversidade física dos sedimentos da Bacia de Campos refletiu-se na composição química dos mesmos. Assim a distribuição dos metais totais Al, Fe, Mn, Ti e Ba ao longo dos transectos na Bacia de Campos seguiu o padrão de deposição de sedimentos, em que, sedimentos mais grosseiros apresentaram as menores concentrações. Com o incremento da profundidade, as partículas mais finas e de composição química diferenciada possuem maior área superficial, e por consequência maior capacidade carreadora aumentando as concentrações de metais. Segundo Kersten e Smedes (2002) a fração representada pelas argilas são na maioria dos casos as responsáveis pela alta afinidade a contaminantes. As partículas com maior área superficial apresentam mais sítios de ligação e, portanto, alta reatividade com diferentes espécies geoquímicas (Teixeira *et al.*, 2000 (ex. carbonatos, óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn, matéria orgânica e sulfetos) (Salomons e Förstner, 1984). Em oposição, os grãos de areia são geralmente compostos por quartzo que possui comportamento químico inerte ou baixa capacidade de adsorção de matéria orgânica e metais, causando uma diluição na concentração dos metais onde aqueles são abundantes (Kersten e Smedes, 2002). Entretanto, este padrão não foi observado para Ca e Sr devido a maior parte deste carbonato ter origem biogênica e autigênica.

A partir da análise de agrupamento, considerando todas as estações de amostragem, é possível observar dois grupos principais (Figura 20). A componente

marinha formada pelo Ca, Sr e  $\text{CO}_3^{2-}$  estão fortemente associados às deposições carbonáticas, indicando fonte marinha para o Ca e Sr. Os resultados de Ca encontrados no presente estudo foram semelhantes aos reportados por Carvalho *et al.* (1993) na plataforma brasileira associada a foz do rio São Francisco. Segundo estes autores essa distribuição sugere a fonte oceânica desse elemento para os sedimentos. O mesmo é observado para o Sr sugerindo que o mesmo tenha como fonte organismos marinhos. Além disso, o Ca e o Sr podem ser depositados a partir de restos de organismos (material biogênico) ou por precipitação química (material autigênico). O Ba se mostrou intermediariamente influenciado tanto pela fração fina e metais formadores de óxidos, como pela matéria orgânica (C e N). Os demais elementos e parâmetros foram principalmente regidos pelos teores de Silte+Argila. A análise de agrupamento indicou forte associação entre os metais Al, Fe e Ti sugerindo fontes continentais para os mesmos (Baptista Neto *et al.*, 2000). Esses resultados corroboram com os obtidos por Carvalho *et al.* (1993). Alguns desses metais representam importantes suportes geoquímicos formadores de oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn (Jesus *et al.*, 2004; Salomons e Förstner, 1984). O Ti por sua vez é considerado um traçador de material terrígeno (Carvalho *et al.*, 1993). No presente estudo esses metais estão associados à fração fina dos sedimentos assim como o Ba.



**Figura 20:** Análise de agrupamento entre os parâmetros estudados para os sedimentos superficiais da bacia de Campos.

As concentrações de Ba total encontradas no presente estudo (81 a 288 µg/g) estão dentro do intervalo (95 a 363 µg/g) encontrado por Vegueria *et al.* (2002) em um trabalho realizado na Bacia de Campos em áreas próximas a plataformas de Petróleo (400m de profundidade). Segundo os mesmos autores, os níveis de Ba total encontrados estão dentro do nível de base para a região. Em adição, no presente estudo, foi observado a barita na profundidade de 400m apenas no transecto I, representando 3% (4,2 µg/g) do Ba total. Este valor é menor do que o observado por Vegueria *et al.* (2002), que determinaram percentuais de barita médio de 7% (5 a 17,9 µg/g) na mesma profundidade. Entretanto, dois fatores podem elucidar esta diferença: 1) a região estudada não é exatamente a mesma e, 2) o extrator utilizado pelo autor é distinto daquele usado para o presente trabalho (0.1 M Na<sub>2</sub>-EDTA-0.5 NH<sub>4</sub>OH a 70°C durante 24 h), apesar de se propor à extração de barita. Entretanto, ressalta-se que a ordem de grandeza dos percentuais de barita ainda assim é próxima em ambos os trabalhos, como esperado.

Em outro trabalho avaliando Ba em sedimentos da Bacia de Campos com profundidades de 750, 1050, 1350 e 1950m, Siqueira (2006) encontrou uma média de Ba total de 240 µg/g. Esse valor é próximo ao encontrado no presente estudo com média dos transectos de 231 µg/g em 700m, 264µg/g em 1300m e 184 µg/g em 1900m. A autora utilizou uma metodologia de extração sequencial baseada em Kersten e Förstner (1986) com cinco passos. Esta é uma metodologia generalizada para metais, e os quatro primeiros passos dessa metodologia extraem os metais não litogênicos com diversas interações: CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1M pH 7; CH<sub>3</sub>COONa 1M pH 5; NH<sub>3</sub>OH.HCl 0,1M pH 2 (HNO<sub>3</sub>); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8,8M. Enquanto o quinto passo se refere à fração residual HNO<sub>3</sub> e HF concentrados. Os resultados no presente estudo nas isóbatas de 700m, 1300m e 1900m apresentaram percentuais de Ba barita e de Ba não litogênico de 12, 26 e 30% e 31, 31 e 33%, respectivamente. Siqueira comparativamente não obteve Barita biogênica, que deveria ser determinada em sua primeira fase, em nenhuma das isóbatas estudadas. E obteve para a fração não litogênica nas profundidades de 750m, 1350m e 1950m, 30%, 50% e 40%, respectivamente. Apesar de Siqueira não ter determinado Ba biogênico, os resultados para a fração não litogênica em ambos os estudos foi próxima. A mesma autora cita que a recuperação dos resultados para o Ba não foi satisfatória (55%) em relação a extração total; logo, uma metodologia específica de extração sequencial

para a determinação de Ba e suas associações mostra ser mais adequada à avaliação proposta.

Neste estudo o Ba ocorreu principalmente em associação com a fração residual, assim como encontrado por Plewa *et al.* (2006), mas diferentemente do observado por Reitz *et al.* (2004) e Robin *et al.* (2003), que obtiveram mais Ba como barita. O  $Ba_{bar}$ , a partir dos resultados da extração sequencial neste estudo, aparece com média para as isóbatas da plataforma de 0,5%, Talude 21,1% e 34,0% para o Sopé. Esses valores diferem em muito daqueles obtidos por Reitz *et al.* (2004) que observou a maior fração do Ba como barita utilizando o mesmo método de extração sequencial. Suas estações de amostragem, profundidades de amostragem e percentual de  $Ba_{bar}$  foram, respectivamente: no Oceano Atlântico Norte - *Cape Basin* 855 a 4766m – 96,6% de barita e na linha do Equador com profundidades de 3177 a 5213m – 96,3% de barita; no Oceano Pacífico transecto 27°S com profundidades de 1580 a 3576m – 68,1% de barita e transecto 33°S com profundidades de 969 a 3620m – 64,9% de barita e transecto 35°S com profundidades de 680 a 3749m – 47% de barita. O padrão diferenciado em relação a este trabalho obtido por Reitz *et al.* (2004) possivelmente se deve a maioria de suas estações de amostragem ser em elevadas profundidades e se localizarem em áreas com pequena influência detrítica continental por descarga de rios, e sugere que quanto maior a profundidade, maior a representatividade de  $Ba_{bar}$ .

A partir da análise de extração sequencial desse estudo em que o Ba aparece com no máximo 3% na fase redutível, pode-se afirmar que essa fração não é importante na imobilização desse elemento na Bacia de Campos. Esses resultados corroboraram com a afirmativa de Reitz *et al.* (2004) em que o Ba, no ambiente marinho, ocorre principalmente incorporado a rede cristalina dos minerais ou como barita. Em um estudo realizado por Dymond *et al.* (1992), ao longo do Pacífico e Atlântico Norte a profundidades entre 500 e 4832m utilizando uma metodologia de extração sequencial, apontou que 30% do Ba presente na área de estudo estava associado a oxi-hidróxidos de Fe e Mn. Outros autores (Balakrishnan nair *et al.*, 2005) determinaram que a adsorção de Ba a óxidos de Mn é um importante mecanismo de remoção do Ba dissolvido da coluna d'água, isso porque a oxidação de Mn pode ajudar na adsorção ou co-precipitação de Ba na coluna d'água. Segundo (Falkner *et al.*, 1993) o Ba e o Mn podem ciclar juntos em alguns



ambientes, mas não há Mn suficiente para que essa seja a fase dominante no ciclo do Ba. Portanto, as fases as quais o Ba está associado são bastante diferenciadas e respondem a variações na atividade biológica, taxa de sedimentação, ciclagem do Ba e a fonte dos sedimentos (Gonneea e Paytan, 2006).

Além da fração residual, obtivemos o Ba principalmente como barita e associado a carbonatos (3,7%, 9,8% e 1,7%), nas isóbatas da Plataforma, Talude e Sopé, respectivamente. Segundo Varnavas (1987), a fração carbonática pode ser originária da liberação de Ba por microorganismos em senescência, e sua adsorção e/ou co-precipitação em caso de precipitação autigênica ou biogênica de carbonato de cálcio. Na Bacia de Campos, mesmo em profundidades superiores a 2km, a barita não foi a mais representativa das fases. Entretanto, os resultados foram correlacionados positiva e significativamente com o aumento de profundidade, mas o Ba associado a aluminossilicatos ainda prevalece nas isóbatas mais profundas indicando que a composição dos sedimentos na área de estudo é principalmente provinda da componente terrígena carregada por rios da região. Ao contrário do observado no presente estudo, Schenau *et al.* (2001) determinaram a ocorrência de Ba em três fases principais no mar Arábico (aluminossilicatos, oxi-hidróxidos e barita) sendo a barita a de maior representatividade em sedimentos principalmente abaixo de 2km de coluna d'água. Essa fase, ainda segundo esses autores, aumenta gradualmente com o incremento da profundidade devido a maior saturação de barita. Além disso, corrobora com o modelo de formação de barita através da coluna d'água e não somente em águas superficiais. De acordo com Church e Wolgemuth (1972), os fatores controladores para o aumento de Ba com a profundidade estão primariamente ligados à deposição e degradação de partículas ricas em Ba gerando a supersaturação e precipitação autigênica até os sedimentos. Dentre essas partículas podemos considerar a matéria orgânica (Bishop, 1988) e a senescência do fitoplâncton, assim como, fatores abióticos (e.g. adsorção de Ba a matéria orgânica) (Ganeshram *et al.*, 2003). Apesar de a deposição ocorrer pela saturação de barita, a água do mar é subsaturada de barita, mas a existência de cristais de barita (~2µm) na água permanece uma questão a ser respondida (Monnin *et al.*, 1999). De acordo com Ganeshram *et al.* (2003), a rápida liberação de Ba no ambiente faz com que microambientes supersaturados sejam criados fazendo com

que a barita que foi formada seja precipitada assim como o Ba associado a matéria orgânica mais refratária.

Correlações entre Barita e Corg considerando todos os pontos foram realizadas, mas não apresentaram significância (Tabela 8). Em adição, foram feitas correlações retirando-se as estações mais rasas sequencialmente. Como pode ser observado na Tabela 8, a partir do conjunto dos pontos de amostragem englobando 1000m a 3000m, obtivemos correlação positiva significativa ( $r_s=0,78$ ;  $n=11$ ;  $p<0,05$ ). Esse resultado nos indica que a produtividade na coluna d'água passa a ser mais importante na produção de barita com o aumento de profundidade sendo significativa essa relação a partir dos 1000m. Outro fator seria uma diminuição gradual na influência continental com aumento da profundidade, chegando ao ponto em que produtividade da coluna d'água se torna preponderante como fonte de Corg. Esses resultados corroboram com o afirmado por Bishop (1988); Chow e Goldberg (1960); Dehairs *et al.* (1980), de que um dos mecanismos de produção de barita seria através da degradação e oxidação de matéria orgânica rica em enxofre que irá produzir sulfatos. Outro mecanismo seria através da liberação de Ba e sulfatos pela dissolução da celestita ( $BaSO_4/SrCO_3$ ) proveniente da degradação da carapaça de acantárias (Bernstein *et al.*, 1992). Entretanto, Ganeshram *et al.* (2003) mostraram que a presença desses organismos não é necessária para a formação de barita. Estudos mais recentes tem demonstrado a importância da liberação de Ba pelo decaimento de matéria orgânica (Ganeshram *et al.*, 2003; Stecher III e Kogut, 1999). Bishop (1988) descreveu que para a precipitação de barita ocorrer deve haver a supersaturação em microambientes como pelotas fecais e agregados de MO. À medida que esses materiais biogênicos afundam pela coluna d'água, o processo de degradação e esmiuçamento libera os cristais de barita no ambiente que podem ser remobilizados ou sedimentados (Stecher III e Kogut, 1999). Já Ganeshram *et al.* (2003) concluiu que a ausência de pelotas fecais não interfere com a produção de barita.

**Tabela 8:** Relação entre Corg e Barita com suas respectivas profundidades (m), n amostral,  $r_s$  e valores de p nos sedimentos superficiais da Bacia de Campos.

Prof. (m)	n	$r_s$	p
25-3000	35	0,26	>0,05
50-3000	32	0,04	>0,05
75-3000	29	-0,12	>0,05
100-3000	26	0,26	>0,05
150-3000	23	0,17	>0,05
400-3000	20	0,16	>0,05
700-3000	17	0,25	>0,05
1000-3000	14	0,78	<0,05

A fim de detectar as possíveis fontes de matéria orgânica ao longo dos transectos foi calculada a relação (C/N)<sub>a</sub>. Os Valores de (C/N)<sub>a</sub> mais altos foram observados na plataforma, chegando a 13,0 com média de 8,1 indicando significativa participação de MO de origem terrestre nesta região. Em contrapartida, no Talude e Sopé, os valores médios encontrados foram respectivamente de 5,7 e 7,2. Um exemplo é a diferença observada na razão (C:N)<sub>a</sub> entre plantas terrestres e aquáticas, onde as plantas terrestres por apresentarem maiores teores de lignina possuem relativamente razões (C:N)<sub>a</sub> mais elevadas quando comparadas a plantas aquáticas (Ribas, 2012). Razões (C:N)<sub>a</sub> superiores a 20 normalmente são atribuídas a plantas vasculares lignificadas, enquanto fitoplânctons apresentam razões entre 4 e 10 (Hedges *et al.*, 1997). Em todos os transectos essa razão foi inferior a 13. Com isso pode-se afirmar que a partir do talude temos uma maior participação de matéria orgânica de produção primária autóctone. Araújo (comunicação pessoal) verificou, através de resultados de isótopos estáveis de carbono orgânico e fenóis de lignina em amostras da mesma região, a mesma tendência observada, com decréscimo da influência continental ao longo das isóbatas. A partir do talude a assinatura da matéria orgânica confirma pequena influência continental. A razão (C/N)<sub>a</sub> encontrada no Talude e Sopé está de acordo com os valores para a matéria orgânica da própria biomassa marinha, que varia entre 4 a 10 (Meyers, 1994). Segundo Stecher III e Kogut (1999), o fitoplâncton pode ser importante no aumento de Ba no ambiente e conseqüentemente promovendo a supersaturação em microambientes. Entretanto, nesse mesmo estudo não foi possível afirmar ao certo qual mecanismo de absorção ou adsorção seriam os causadores desse processo.

Em um estudo mais recente foi demonstrado, em experimentos de laboratório, que a barita não é produzida em culturas de fitoplâncton vivo e sim durante o decaimento dos mesmos (Ganeshram *et al.*, 2003).

Devido à ligação entre produtividade e a formação de barita assim como seu fluxo para os sedimentos (Bishop, 1988; Dehairs *et al.*, 1987, 1990; Paytan *et al.*, 1996) foi desenvolvido um algoritmo (Equação 3) que conecta o excesso de Ba e a produtividade (Dymond *et al.*, 1992; Nürnberg *et al.*, 1997). Entretanto, deve-se ter cautela ao relacionar os dois parâmetros devido a possível associação do Ba com oxi-hidróxidos de Fe e Mn, uma vez que essa fase não está relacionada a exportação de carbono (Saizhang *et al.*, 2013). Além disso, de acordo com Von Breymann *et al.* (1992) o uso do Ba como indicador de (paleo)produtividade requer o mínimo de 2000m de coluna d'água, uma vez que a produção de Barita na coluna d'água é pouco compreendida, entretanto importante para a sua formação.

Para estabelecer um valor de  $Ba_{\text{excesso}}$  para o ambiente deve-se ter um fator de correção adequado que varia regionalmente. Segundo Reitz *et al.* (2004), a melhor forma de se obter esse fator é utilizando a extração sequencial, que minimiza a possibilidade de que erros associados sejam inseridos na equação. No presente estudo foram utilizados cinco fatores distintos para determinar o  $Ba_{\text{excesso}}$  na Bacia de Campos. Essas razões ou fatores são mostrados na tabela 9 juntamente com outras obtidas na literatura.

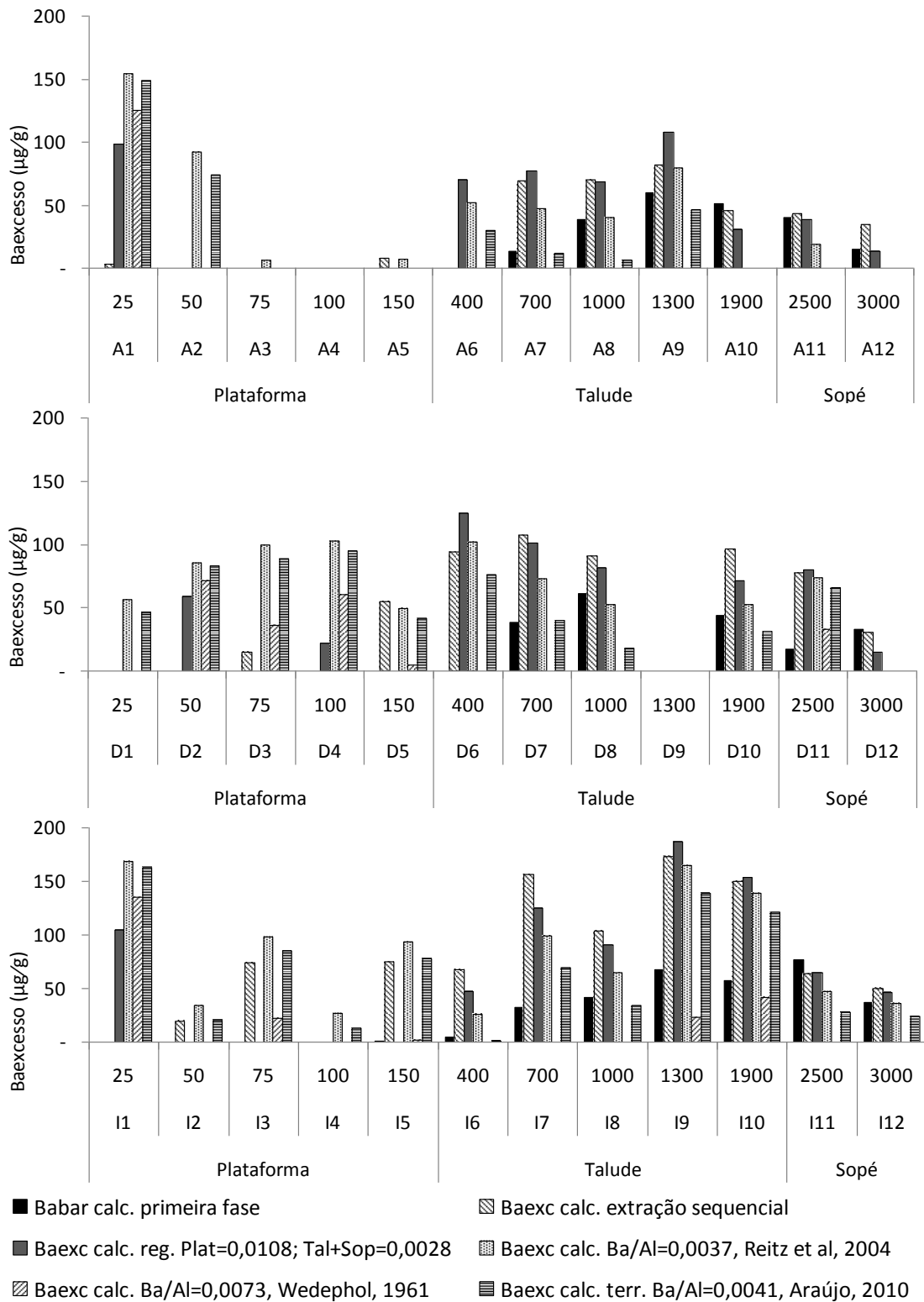
**Tabela 9:** Razões segundo várias metodologias aplicadas para a obtenção do  $Ba_{\text{excesso}}$ .

Área	Profundidade (m)	(Ba/Al) <sub>det</sub>	Metodologia	Referência
Bacia de Campos	25-150	0,0108		
	400-1300	0,0029	Extração Sequencial	Presente Estudo
	1900-3000	0,0025		
Crosta	20	0,0041	Terrígeno	Araújo, 2010
	-	0,0073	Pré-Determinado	Turekian e Wedephol, 1961
27°S a 41°S (Chile)	680-3749	0,0028-0,0073	Terrígeno	Klump <i>et al.</i> , 2000
Oceano Atlântico	855-5213	0,0027	Extração Sequencial	Reitz <i>et al.</i> , 2004
Média da Crosta	-	0,0037	Pré-Determinado	Reitz <i>et al.</i> , 2004
Califórnia	956	0,0092	Pré-Determinado	Hendy, 2010
Bacia Norte da Argentina	-	0,0048	Pré-Determinado	Pfeifer <i>et al.</i> , 2001
Bacia Sul da Argentina	-	0,006	Pré-Determinado	Pfeifer <i>et al.</i> , 2002
Pacífico 33°S	969-3620	0,004	Extração Sequencial	Reitz <i>et al.</i> , 2004

A partir da extração sequencial foram obtidos valores individuais de  $Ba/Al_{\text{det}}$  para as isóbatas de estudo e subdivididas em Plataforma, Talude e Sopé que resultaram nos três primeiros valores da Tabela 9. A quarta razão foi obtida a partir

da metodologia proposta por (Klump *et al.*, 2000) em que são obtidas as razões  $(Ba/Al)_{det}$  através da determinação desses metais em sedimentos dos rios da região (resultado obtido a partir do RPS) que predominantemente controla a contribuição detrítica desses elementos nessa área de estudo. A quinta razão obtida foi a partir dos valores determinados por Reitz *et al.* (2004) em sedimentos marinhos do Atlântico Norte e Pacífico Sul a profundidades entre 680 a 5213m. Já na sexta, Turekian e Wedephol (1961) determinaram a razão  $Ba/Al_{det}$  baseado na média da composição da crosta terrestre e o valor adotado foi de 0,0073.

A partir das diferentes razões obtidas no presente estudo juntamente com os demais obtidos na literatura podemos observar as variações de  $Ba_{excesso}$  na Bacia de Campos (Figura 21). Segundo Klump *et al.* (2000) e Reitz *et al.* (2004), essa razão é influenciada pela composição do material terrígeno podendo razões de diferentes ambientes sedimentares subestimar ou superestimar o  $Ba_{excesso}$ . Os resultados obtidos mostram que os valores de  $Ba_{excesso}$  utilizando-se a razão  $Ba/Al_{det}$  da crosta foram superestimados em locais de maior contribuição detrítica (isóbata de 25m para todos os transectos e em região da plataforma no transecto D). Pfeifer *et al.* (2001) determinou que utilizando a média da crosta de 0,075 ou razão de 0,067 para os sedimentos do Atlântico Sul resulta em valores incorretos tendendo para negativos para o  $Ba_{excesso}$  na área do Sul do Brasil (Porto Alegre) e na Bacia da Argentina. Já Gingele e Dahmke (1994) estabeleceram o valor de 0,004 para a razão  $Ba/Al_{det}$  para o mesmo local do estudo de Pfeifer *et al.* (2001) obtendo valores positivos e concluíram que este fato foi devido a alta taxa de intemperismo ocasionado pelas condições úmidas da região. Por outro lado, os resultados de  $Ba_{excesso}$  obtidos com a razão  $Ba/Al_{det}$  gerados na extração sequencial estão de acordo com o determinado na primeira fase da extração sequencial não diferindo estatisticamente. Essa mesma tendência foi descrita por Reitz *et al.* (2004). Por essa razão, a utilização da metodologia de extração sequencial como método empírico de determinação da razão  $(Ba/Al)_{det}$  é recomendada, principalmente em locais em que a componente detrítica é significativa. Em um trabalho anterior na costa do Chile, no Oceano Pacífico, em área com componente detrítica pronunciada, Klump *et al.* (2000) ressaltaram que a partir de 40% de Ba na fase detrítica, a metodologia de extração sequencial deve ser usada obrigatoriamente para obter valores de concentrações válidas de Ba biogênico.



**Figura 21:** Ba<sub>excesso</sub> determinado nos sedimentos da Bacia de Campos por diferentes metodologias.

As razões  $(Ba/Al)_{det}$  são distintas para várias regiões do mundo e são dependentes da composição geoquímica do local de estudo. Na Bacia de Campos o transecto mais ao norte (I) apresentou a média de 0,0060 e o mais ao sul (A), de 0,0053. Ambos com valores próximos. Entretanto, quando se observa o transecto mais ao centro (D), pode-se perceber a influência do RPS, uma vez que a média obtida foi de 0,0074. Já nos demais transectos, os rios que deságuam na Bacia são de pequeno porte e não tão expressivos para a entrada de materiais terrígenos. Em um estudo realizado por Pfeifer *et al.* (2001), o mesmo padrão pode ser observado, em que valores dessa razão foram diferenciados, variando entre 0,006 ao sul e 0,005 ao norte na Bacia Argentina a profundidades entre 855 a 3013m. Em áreas como na plataforma Norte da Califórnia (600 a 1200m) e Talude do Chile (680 a 3749m) valores semelhantes foram observados (0,0073) (Dean *et al.*, 1997; Klump *et al.*, 2000), sendo a margem do Chile uma das mais produtivas no oceano moderno. Entretanto, assim como no presente estudo, a margem continental é dominada por material terrígeno (Klump *et al.*, 2000). Apesar disso a Margem do Chile possui aproximadamente dez vezes mais  $Ba_{excesso}$  que a região do presente estudo, demonstrando a importância da produtividade primária na formação do  $Ba_{excesso}$ .

Em uma revisão realizada por Brandini *et al.* (1997) sobre planctologia da plataforma continental do Brasil fica claro que a produtividade primária na região de estudo é baixa. Devido ao fato de que a costa brasileira ocupa zonas subtropicais e tropicais dominadas pela Corrente do Brasil, que traz águas oligotróficas para a plataforma. Ainda, de acordo com esses autores efeitos de ressurgências (mais abundante durante o verão) ocorrem em Cabo Frio onde é possível o deslocamento de água, permitindo intrusões da ACAS, rica em nutrientes, contudo, ainda prevalecem valores baixos de biomassa fitoplanctônica ( $<1\mu g/L$ ). Outro fator a ser considerado é o tempo máximo de residência da água ressurgida na região de Cabo Frio que é curto ( $\sim 24h$ ), o que minimiza o crescimento de fitoplâncton. Sendo assim, os valores baixos de  $Ba_{excesso}$  podem ser devido à baixa produtividade da região de estudo.

Em regiões como na Bacia de Campos, onde a produtividade é baixa e a taxa de sedimentação também é baixa, o uso de  $Ba_{excesso}$  como indicador de (paleo)produtividade deve ser cautelosa. Isso porque nessas regiões a barita está

exposta por mais tempo a águas subsaturadas que, por consequência, podem dissolver a barita formada em microambientes de supersaturação da mesma. Assim, nessas áreas, a preservação de barita no sedimento pode não ocorrer uma vez que a barita pode ser remineralizada na coluna d'água (Eagle *et al.*, 2003). Outro fator seria a interpretação equivocada dos valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  em que são consideradas as fases móveis ou Ba não litogênico. Segundo Saizhang *et al.* (2013), as fases de associação com oxi-hidróxidos são englobadas no resultado de  $Ba_{\text{excesso}}$  e não são relacionadas à produtividade. Entretanto, no presente estudo os valores de  $Ba_{\text{excesso}}$  e barita, obtidos na primeira fase da sequencial, são próximos e podem ser considerados equivalentes. Para minimizar erros na determinação de  $Ba_{\text{excesso}}$ , tanto associados à componente terrígena e à remineralização, a melhor maneira de se obter esses valores é pela extração sequencial, utilizando o valor de barita da primeira fase ou pela determinação do Ba e Al terrígenos. Outras abordagens complementares também podem ser realizadas para a melhor determinação de preservação e produção de barita na coluna d'água como, por exemplo, o uso de "sediment traps". Para sedimentos, a extração sequencial tem se mostrado uma importante ferramenta na obtenção de resultados de  $Ba_{\text{excesso}}$  para várias regiões distintas (Reitz *et al.*, 2004; Rutten e Lange, 2002; Schenau *et al.*, 2001).



## 8 - Conclusão

A metodologia de extração sequencial se mostrou, de acordo com os resultados encontrados, como a forma mais robusta de se obter o fracionamento do Ba de acordo com a geoquímica do ambiente de estudo, e sem incertezas atribuídas a utilização de valores pré-estabelecidos obtidos em outras regiões. A partir dessa metodologia foram estabelecidas as razões  $(Ba/Al)_{\text{detrítico}}$  para a região em diferentes áreas e faixas de profundidades que se mostraram diferentes dos valores pré-estabelecidos como o da média da crosta e de outros obtidos em trabalhos no Atlântico Norte e Pacífico. Sendo assim, as razões  $(Ba/Al)_{\text{detrítico}}$  estabelecidas nesse estudo servirão como referência para estudos futuros no Atlântico Sul.

De acordo com o trabalho realizado, pode-se concluir que o Ba na Bacia de Campos ocorre principalmente como Ba associado a fase detrítica. Entretanto, em maiores profundidades, há um gradiente positivo de concentração de barita devido: a dificuldade do aporte detrítico continental atingir áreas mais profundas; ao transporte de parte da barita, produzida na coluna d'água em áreas rasas de elevada energia, para regiões de maior profundidade que propiciam a sua sedimentação; e ao aumento na importância de Ba de origem autigênica e biogênica em áreas profundas onde quanto maior a coluna d'água em espessura, maior a carga de barita para o sedimento. Além disso, com a utilização da extração sequencial foi possível observar que as razões  $(Ba/Al)_{\text{detrítico}}$  são diferentes para as três regiões dentro dos transectos plataforma, talude e sopé. Um fator que também deve ser considerado na obtenção de diferentes razões por regiões de isóbatas se deve ao tempo de integração de processos na coluna da água a que esse sedimento amostrado de 0-2cm se refere. Sendo que a taxa de sedimentação na plataforma, talude e sopé têm diferentes períodos de tempo envolvidos com valores respectivos de ordem decadal, centenária e secular, o que pode influenciar as razões obtidas.

Na Bacia de Campos há o predomínio de Ba associado a fase litogênica do sedimento nos indicando a influência terrígena na região e por isso a clara necessidade de utilizar a extração sequencial para obter o  $Ba_{\text{excesso}}$ , ratificando o verificado em outros estudos em que acima de 40% de Ba detrítico seu uso passa a ser imprescindível. O  $Ba_{\text{excesso}}$  por sua vez, apresentou valores baixos comparados a outros estudos nos indicando que a região de estudo apresenta baixa produtividade

biológica, devido a águas oligotróficas. Além disso, no nosso estudo o  $Ba_{\text{excesso}}$  pode ser relacionado com a produtividade, uma vez que a principal fase entre as não litogênicas é a barita. Pode-se concluir também que em maiores profundidades a barita é influenciada pelo teor de Corg, demonstrando a relação entre esses dois parâmetros. Ainda, nesses locais mais profundos de baixa energia hidrodinâmica, há condições adequadas a um maior grau de sedimentação de partículas principalmente as finas.

Em adição não foi encontrado entre os pontos de amostragem nenhuma região de concentrações elevadas de barita ou mesmo Ba total, que se diferenciasse do padrão observado entre as isóbatas nos transectos. Uma estação de amostragem ou região de elevada concentração dessas variáveis poderia indicar uma fonte pontual com possível contaminação ambiental por exploração de petróleo ou anomalia geoquímica.

## **9 - Sugestões:**

- Obter resultados de testemunho na área de estudo com o objetivo de estabelecer uma escala temporal e associar a produtividade em tempos passados.
- Quantificar o fluxo de Corg e Ba na coluna d'água para o uso na determinação da (paleo)produtividade da região.

## 10 - Referências Bibliográficas

- ADJEI-BOATENG, D.; OBIRIKORANG, K. . A.; AMISAH, S. Bioaccumulation of Heavy Metals in the Tissue of the Clam *Galatea paradoxa* and Sediments from the Volta Estuary, Ghana. **International Journal of Environmental Research**, v. 4, n. 3, p. 533–540, 2010.
- BALAKRISHNAN NAIR, T. M.; ITTEKKOT, V.; SHANKAR, R. GIPHA, M.V.S. Settling barium fluxes in the Arabian Sea: Critical evaluation of relationship with export production. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 52, p. 1930–1946, 2005.
- BAPTISTA NETO, J. A; SMITH, B. J.; MCALLISTER, J. J. Heavy metal concentrations in surface sediments in a nearshore environment, Jurujuba Sound, Southeast Brazil. **Environmental pollution**, v. 109, p. 1–9, 2000.
- BERNSTEIN, R. E.; BYRNE, R.H.; BETZER, P.R.; GRECO, A.M. Morphologies and transformations of celestite in seawater: The role of acantharians in strontium and barium geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, p. 3273–3279, 1992.
- BERNSTEIN, R. E.; BYRNE, R. H. Acantharians and marine barite. **Marine Chemistry**, v. 86, p. 45–50, 2004.
- BERNSTEIN, R. E.; BYRNE, R. H.; SCHIJF, J. Acantharians: a missing link in the oceanic biogeochemistry of barium. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 45, p. 491–505, 1998.
- BISHOP, J. K. B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. **Nature**, v. 332, n. 6162, p. 341–343, 1988.
- BONN, W. J.; GINGELE, F.X.; GROBE, H.; MACKENSEN, A.; FFITTERER, D.K. Palaeoproductivity at the Antarctic continental margin: opal and barium records for the last 400 ka. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 139, p. 195–211, 1998.
- BRANDINI, F. P.; LOPES, R.M.; GUTSEIT, K.S.; SPACH, H.L.; SASSI, R. **PLANCTONOLOGIA NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO BRASIL: DIAGNOSE E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**. p. 196, 1997.
- BROOK, A.; FOTHERINGHAM, S.; BRADLY, J.; JENKINS, A. Barium accumulation by desmids of the genus *Closterium* (Zygnemaphyceae). **British Phycological Journal**, v. 15, n. 3, p. 261–264, 1980.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

- CARVALHO, C.E.V.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E.; ABRÃO, J.J. Titanium and Calcium as tracers for continental and oceanic materials in the Brazilian continental platform. **Anais do III Simpósio Ecossistemas da Costa Brasileira, Serra Negra, Academia Ciências Estado de São Paulo, SP**, vol. 2, p. 248-255, 1993.
- CARVALHO, A. L. DE. **PROCESSAMENTO DE LAMAS DE PERFURAÇÃO (LAMAS A BASE DE ÁGUA E LAMAS A BASE DE ÓLEO)**. p.65, 2005.
- CHOW, T. J.; EARL, J.L.; REED, J.H.; HANSEN, N.; ORPHAN, V. Barium content of marine sediments near drilling sites: A potential pollutant indicator. **Marine Pollution Bulletin**, v. 9, n. 4, p. 97–99, 1978.
- CHOW, T. J.; GOLDBERG, E. D. On the marine geochemistry of barium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 20, p. 192–198, 1960.
- CHURCH, T. M.; WOLGEMUTH, K. MARINE BARITE SATURATION. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 15, p. 35–44, 1972.
- DE DECKKER, P. On the celestite-secreting Acantharia and their effect on seawater strontium to calcium ratios. **Hydrobiologia**, v. 517, p. 1–13, 2004.
- DEAN, W.; GARDNER, J.; PIPER, D. Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 21, p. 4507–4518, 1997.
- DEHAIRS, F.; CHESSELET, R.; JEDWAB, J. The biological production of marine suspended barite and the barium cycle in the Western Mediterranean Sea. **Biogeochemistry**, v. 4, p. 119–139, 1987.
- DEHAIRS, F.; GOEYENS, L.; STROOBANTS, N.; BERNARD, P.; GOYET, C.; POISSON, A.; CHESSELET, R. On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 4, n. 1, p. 85–102, 1990.
- DEHAIRS, F.; FAGEL, N.; ANTIA, A.N.; PEINERT, R.; ELSKENS, M.; GOEYENS, L. Export production in the Bay of Biscay as estimated from barium – barite in settling material: a comparison with new production. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 47, p. 583–601, 2000.
- DEHAIRS, F.; CHESSELET, R.; JEDWAB, J. DISCRETE SUSPENDED PARTICLES OF BARITE AND THE BARIUM CYCLE IN THE OPEN OCEAN. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 49, p. 528–550, 1980.
- DYMOND, J.; SUESS, E.; LYLE, M. Barium in Deep-Sea Sediment: A Geochemical Proxy for Paleoproductivity. **Paleoceanography**, v. 7, n. 2, p. 163–181, 1992a.

- DYMOND, J.; SUESS, E.; LYLE, M. BARIUM IN DEEP-SEA SEDIMENT: A GEOCHEMICAL PROXY FOR PALEOPRODUCTIVITY. **Paleoceanography**, v. 7, n. 2, p. 163–181, 1992b.
- EAGLE, M.; PAYTAN, A.; ARRIGO, K.R.; VAN DIJKEN, G.; MURRAY, R.W. A comparison between excess barium and barite as indicators of carbon export. **Paleoceanography**, v. 18, n. 1, p. 21–34, 2003.
- EIA RIMA. **Relatório de Impacto Ambiental Sistema de Rebombeio Autônomo e Escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador Complexo PDET - Trecho Marítimo**. p.85, 2003.
- FALKNER, K. K.; KLINKHAMMER, G.P.; BOWERS, T.S.; TODD, J.F.; LEWIS, B.L.; LANDING, W.M.; EDMOND, J.M. The behavior of barium in anoxic marine waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, p. 537–554, 1993.
- FIGUEIREDO JR., A. G.; SILVA, F.T.; PACHECO, C.E.P.; VASCONSELOS, S.C.; KOWSMANN, R.O. **Sedimentologia, Plataforma Continental, Bacia de Campos**. XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA III Encontro do Quaternário Sulamericano XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives. 2011
- FIGUEIREDO JR., A. G.; PACHECO, C. E. P.; VASCONCELOS, S. C. **GEOMORFOLOGIA DA PLATAFORMA CONTINENTAL DA BACIA DE CAMPOS** XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA III Encontro do Quaternário Sulamericano XIII ABEQUA Congress - The South American Quaternary: Challenges and Perspectives GEOMORFOLOGIA. 2011
- FORNARI, M. **AVALIAÇÃO AMBIENTAL SEDIMENTAR EM ÁREA DE PERFURAÇÃO EXPLORATÓRIA MARÍTIMA, BACIA DE CAMPOS, RIO DE JANEIRO – BRASIL**. p. 65, 2005.
- GANESHARAM, R. S.; FRANÇOIS, R.; COMMEAU, J.; BROWN-LEGER, S.L. An experimental investigation of barite formation in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 14, p. 2599–2605, 2003.
- GONNEEA, M. E.; PAYTAN, A. Phase associations of barium in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 100, p. 124–135, 2006.
- GONZALEZ-MUNOZ, M. T. MARTINEZ-RUIZ, F.; MORCILLO, F.; MARTIN-RAMOS, J.D.; PAYTAN, A. Precipitation of barite by marine bacteria: A possible mechanism for marine barite formation. **Geology**, v. 40, n. 8, p. 675–678, 2012.
- GRIFFITH, E. M.; PAYTAN, A. Barite in the ocean - occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. **Sedimentology**, v. 59, n. 6, p. 1817–1835, 2012.
- HEDGES, J. I.; KEIL, R. G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 195–212, 1997.

- JACQUET, S. H. M.; DEHAIRS, F.; CARDINAL, D.; NAVEZ, J.; DELILLE, B. Barium distribution across the Southern Ocean frontal system in the Crozet–Kerguelen Basin. **Marine Chemistry**, v. 95, p. 149–162, 2005.
- JESUS, H. C. DE; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.D.; ZANDONADE, E. DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO DA ILHA DE VITÓRIA-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378–386, 2004.
- KEIL, R. G.; COWIE, G. L. Organic matter preservation through the oxygen-deficient zone of the NE Arabian Sea as discerned by organic carbon:mineral surface area ratios. **Marine Geology**, v. 161, p. 13–22, 1999.
- KERSTEN, M.; SMEDES, F. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 109–115, 2002.
- KLUMP, J.; HEBBELN, D.; WEFER, G. The impact of sediment provenance on barium-based productivity estimates. **Marine Geology**, v. 169, p. 259–271, 2000.
- KLUMP, J.; HEBBELN, D.; WEFER, G. High concentrations of biogenic barium in Pacific sediments after Termination I - a signal of changes in productivity and deep water chemistry. **Marine Geology**, v. 177, p. 1–11, 2001.
- LEVENTHAL, J.; TAYLOR, C. Comparison of methods to determine degree of pyritization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 2621–2625, 1990.
- MARTINEZ, P.; BERTRAND, P.; BOULOUBASSI, I. An integrated view of inorganic and organic biogeochemical indicators of palaeoproductivity changes in a coastal upwelling area. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 4, p. 411–420, 1996.
- MCMANUS, J.; BERELSON, W.M.; KLINKHAMMER, G.P.; JOHNSON, K.S.; COALE, K.H.; ANDERSON, R.F.; KUMAR, N.; BURDIGE, D.J.; HAMMOND, D.E.; BRUMSACK, H.J.; McCORKLE, D.C.; RUSHDI, A. Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoproxy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 21, p. 3453–3473, 1998.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289–302, 1994.
- MILANI, E. J.; BRANDÃO, J.A.S.L.; ZÁLAN, P.V.; GAMBOA, L.A.P. PETRÓLEO NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA: GEOLOGIA, EXPLORAÇÃO, RESULTADOS E PERSPECTIVAS. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000.
- MONNIN, C.; JEANDEL, C.; CATTALDO, T.; DEHAIRS, F. The marine barite saturation state of the world's oceans. **Marine Chemistry**, v. 65, p. 253–261, 1999.

- NEFF, J. M. Estimation of bioavailability of metals from drilling mud barite. **Integrated environmental assessment and management**, v. 4, n. 2, p. 184–93, 2008.
- NORDBERG, G. F.; FOWLER, B.A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. p. 975, 2007.
- NÜRNBERG, C.; BOHRMANN, G.; SCHLUTER, M. Barium accumulation in the Atlantic sector of the Southern Ocean: Results from 190,000-year records. **Paleoceanography**, v. 12, n. 4, p. 594–603, 1997.
- OLIVEIRA, D; MELLO, R.M.; BARRETO, A.M.F.; STROHSCHOEN JR, O. O limite Pleistoceno/Holoceno no Campo de Marlim Leste da Bacia de Campos-RJ, com base na bioestratigrafia de foraminíferos planctônicos. **Estudos Geológicos**, v. 17, n. 2, p. 41–50, 2007.
- PAYTAN, A; KASTNER, M.; CHAVEZ, F. Glacial to Interglacial Fluctuations in Productivity in the Equatorial Pacific as Indicated by Marine Barite. **Science**, v. 274, p. 1355–1357, 1996.
- PFEIFER, K.; KASTEN, S.; HENSEN, C.; SCHULZ, H.D. Reconstruction of primary productivity from the barium contents in surface sediments of the South Atlantic Ocean. **Marine Geology**, v. 177, p. 13–24, 2001.
- PIRRUNG, M.; ILLNER, P.; MATTHIESSEN, J. Biogenic barium in surface sediments of the European Nordic Seas. **Marine Geology**, v. 250, p. 89–103, abr. 2008.
- PLEWA, K.; MEGGERS, H.; KASTEN, S. Barium in sediments off northwest Africa: A tracer for paleoproductivity or meltwater events? **Paleoceanography**, v. 21, p. 1–15, 2006.
- REITZ, A.; PFEIFER, K.; De LANGE, G.J.; KLUMP, J. Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. **Marine Geology**, v. 204, p. 289–300, 2004.
- REZENDE, C. E.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; SOUZA, C.M.M.; GOBO, A.R.; SANTOS, D.O. The effect of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 44, p. 680–684, 2002.
- ROBIN, E.; RABOUILLE, C.; MARTINEZ, G.; LEFEVRE, I.; REYSS, J.L.; VAN BEEK, P.; JEANDEL, C. Direct barite determination using SEM/EDS-ACC system: implication for constraining barium carriers and barite preservation in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 82, n. 3-4, p. 289–306, 2003.
- ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P.; BEZERRA, M.C.M. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO ORGÂNICO EM ÁGUAS DE PRODUÇÃO PETROLÍFERA POR ICP- AES E ICP- MS APÓS PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNA DE SÍLICA-C18. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 584–589, 1998.

- RUTTEN, A.; LANGE, G. J. DE. A novel selective extraction of barite , and its application to eastern Mediterranean sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 198, p. 11–28, 2002.
- SADIQ, R.; HUSAIN, T.; BOSE, N.; VEITCH, B. Distribution of heavy metals in sediment pore water due to offshore discharges: an ecological risk assessment. **Environmental Modelling & Software**, v. 18, p. 451–461, 2003.
- SAIZHANG, T.A.N.; PEINSONG, Y.U.; CHUANYU, H.U.; ZHENGBING, H.A.N.; HAISHENG, Z. Concentrations and distribution of biogenic barium in surface sediments of Prydz Bay, Antarctica. **Advances in Polar Science**, v. 24, n. 3, p. 153–157, 2013.
- SCHENAU, S. J.; PRINS, M.A.; LANGE, G.J.; MONNIN, C. Barium accumulation in the Arabian Sea: Controls on barite preservation in marine sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 65, n. 10, p. 1545–1556, 2001.
- SHEPARD, F. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Research**, v. 24, n. 3, p. 151–158, 1954.
- SILVA, C. R. R. **Água produzida na extração de petróleo**. p.27, 2000.
- STECHE III, H. A.; KOGUT, M. B. Rapid barium removal in the Delaware estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 7, p. 1003–1012, 1999.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.
- TUREKIAN, K.; WEDEPOHL, K. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, p. 175–192, 1961.
- US EPA. **METHOD 3052 - MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SILICEOUS AND ORGANICALLY BASED MATRICES**Vasa. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2013.
- US EPA. **TOXICOLOGICAL REVIEW OF BARIUM AND COMPOUNDS**. p.57, 2005.
- VAN BEEK, P.; REYSS, J.L.; BONTE, P.; SCHMIDT, S. Sr/Ba in barite: a proxy of barite preservation in marine sediments? **Marine Geology**, v. 199, p. 205–220, 2003.
- VARNAVAS, S. P. Marine Barite in Sediments From Deep Sea Drilling Project Site 424 and 424a (Galapagos Hydrothermal Mounds Field). **Marine Chemistry**, v. 20, p. 245–253, 1987.



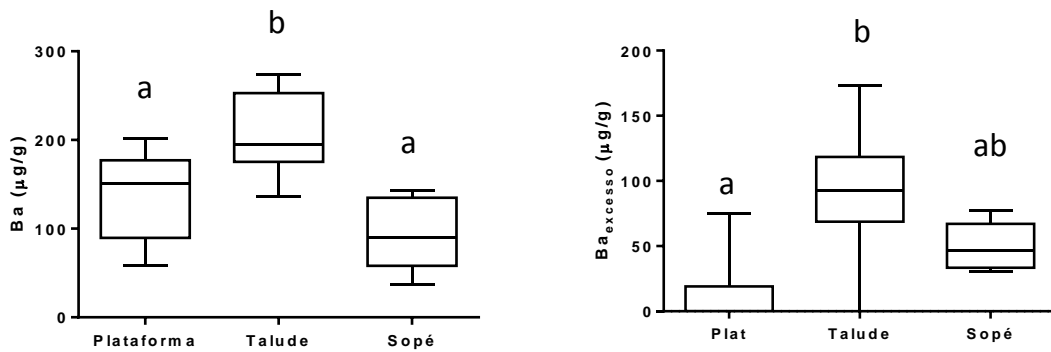
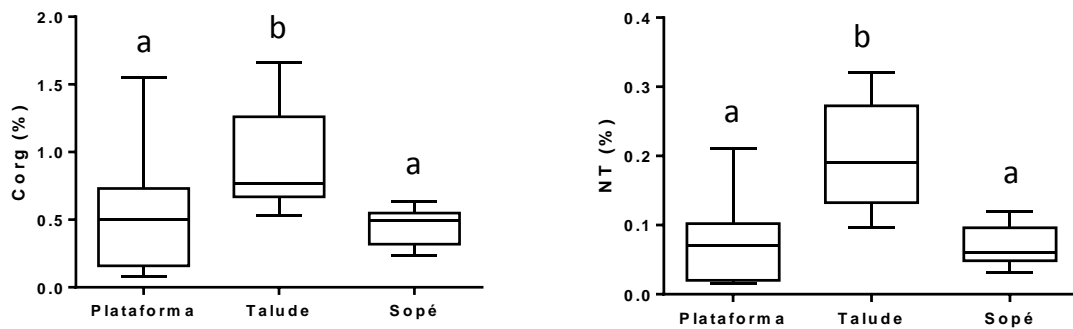
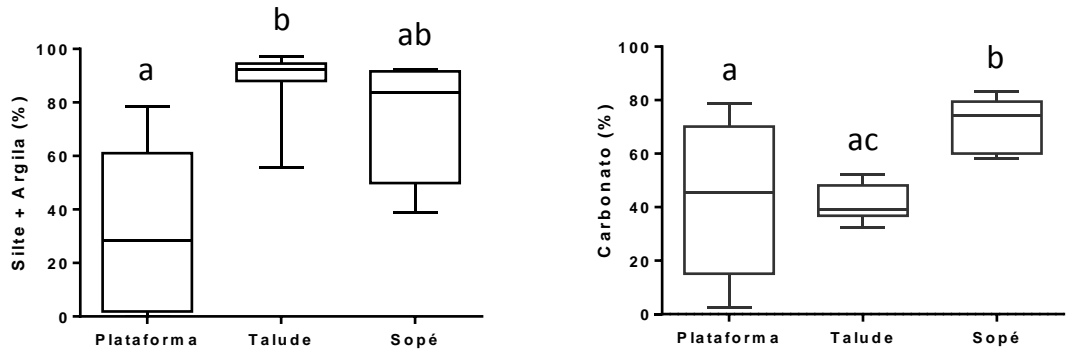
- VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of environmental radioactivity**, v. 62, p. 29–38, 2002.
- VIANA, A. R.; FAUGÈRES, J.C.; STOW, D.A.V. Hydrology, morphology and sedimentology of the Campos continental margin, offshore Brazil. **Sedimentary Geology**, v. 115, p. 133–157, 1998.
- VICALVI, M. A. ZONEAMENTO BIOESTRATIGRÁFICO E PALEOCLIMÁTICO DOS SEDIMENTOS DO QUATERNÁRIO SUPERIOR DO TALUDE DA BACIA DE CAMPOS , RJ , BRASIL. **Boletim de Geociências Petrobras**. v. 11, n. 1, p. 132–165, 1997.
- VON BREYMANN, M. T.; EMEIS, K.-C.; SUESS, E. Water depth and diagenetic constraints on the use of barium as a palaeoproductivity indicator. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 64, p. 273–284, 1992.

Disponível em:

<http://www.kc-denmark.dk/products/sediment-samplers/box-corer/box-corer-2500-cm2.aspx>) visualizado em 18 de janeiro de 2013 às 17:50.

# APÊNDICE

**Apêndice 1:** Concentrações medianas dos transectos divididos em áreas de Plataforma, Talude e Sopé para os diferentes parâmetros estudados.

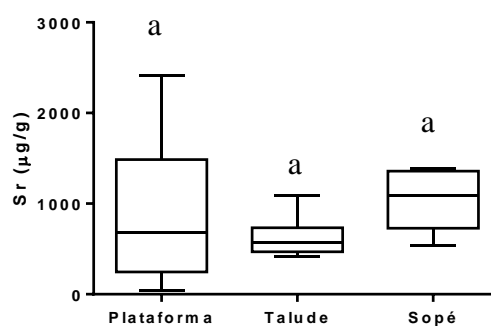
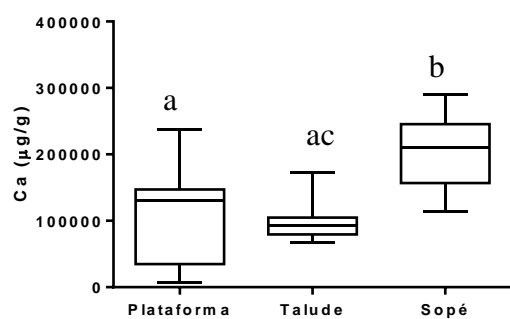
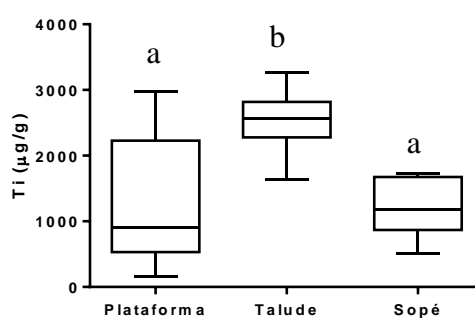
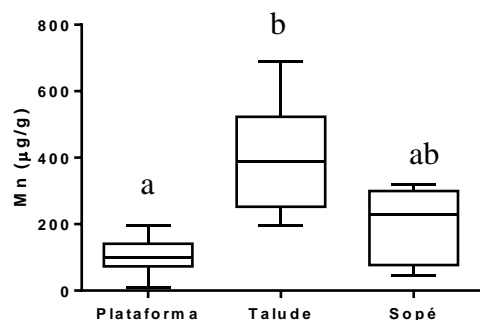
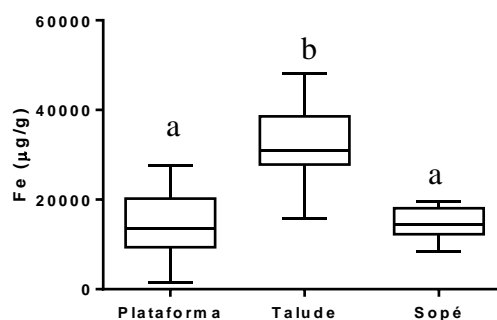
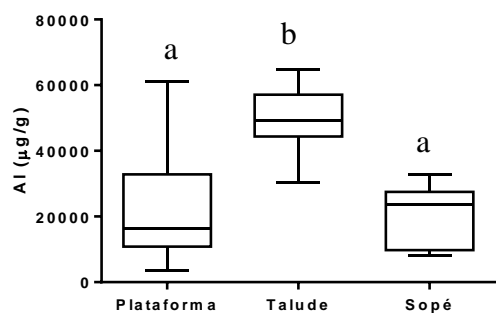


— Mediana

□ 25% - 75%

┌─┐ Mín - Máx

**Apêndice 2:** Concentrações medianas dos transectos divididos em áreas de Plataforma, Talude e Sopé para os diferentes parâmetros estudados.



— Mediana  
 □ 25% - 75%  
 I Min - Máx

**Apêndice 3:** Fases de associação do Ba obtidas pela metodologia de extração sequencial nos sedimentos da Baía de Campos (Limite de detecção Ba=0,1µg/g).

	Prof.	Isóbata	Fracam. Ligada	Oxi-Hidróxidos	Carbonática	Residual	Σfases	Total	Recuperação
	(m)		(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	Σfases/Ba <sub>tot</sub>
Plataforma	25	A1	<0,1	<0,1	<0,1	177,1	177,1	180,0	98,4
	50	A2	<0,1	<0,1	<0,1	195,6	195,6	178,2	109,8
	75	A3	<0,1	<0,1	<0,1	189,0	189,0	156,5	120,8
	100	A4	<0,1	<0,1	<0,1	201,5	201,5	183,0	110,2
	150	A5	<0,1	1,2	4,2	83,5	88,9	91,2	97,5
Talude	400	A6	<0,1	0,3	1,5	161,2	163,1	156,4	104,3
	700	A7	13,8	3,6	13,5	148,4	179,3	217,6	82,4
	1000	A8	38,9	3,0	5,2	132,3	179,4	202,7	88,5
	1300	A9	60,2	1,2	7,1	157,8	226,2	239,9	94,3
	1900	A10	51,1	1,0	5,9	128,4	186,4	173,9	107,2
Sopé	2500	A11	40,2	0,5	4,2	87,4	132,3	130,5	101,4
	3000	A12	14,6	0,6	2,7	47,2	65,0	81,7	79,6
Plataforma	25	D1	<0,1	<0,1	<0,1	104,0	104,0	107,5	96,7
	50	D2	<0,1	<0,1	<0,1	100,7	100,7	97,9	102,8
	75	D3	<0,1	<0,1	13,3	138,9	152,3	155,6	97,9
	100	D4	<0,1	<0,1	8,8	142,2	151,0	139,5	108,3
	150	D5	<0,1	<0,1	33,7	55,9	89,6	88,0	101,8
Talude	400	D6	<0,1	<0,1	61,6	168,9	230,4	228,8	100,7
	700	D7	38,3	4,9	54,4	158,6	256,2	232,1	110,4
	1000	D8	61,1	3,2	35,0	151,4	250,7	217,8	115,1
	1300	D9							
	1900	D10	43,9	3,6	18,0	86,1	151,6	156,2	97,1
Sopé	2500	D11	17,4	1,2	2,2	91,4	112,2	108,8	103,1
	3000	D12	32,8	0,8	1,1	57,9	92,7	87,1	106,4
Plataforma	25	I1	<0,1	<0,1	<0,1	172,5	172,5	198,2	87,0
	50	I2	<0,1	<0,1	<0,1	77,2	77,2	99,0	78,0
	75	I3	<0,1	<0,1	<0,1	145,5	145,8	164,6	88,6
	100	I4	<0,1	<0,1	<0,1	88,7	88,7	95,1	93,2
	150	I5	1,1	<0,1	<0,1	153,5	154,5	174,2	88,7
Talude	400	I6	4,2	<0,1	9,6	122,1	136,0	148,0	91,8
	700	I7	32,2	<0,1	48,1	128,4	208,6	245,8	84,9
	1000	I8	41,8	<0,1	0,9	149,9	192,7	213,1	90,4
	1300	I9	67,7	<0,1	19,0	172,6	259,3	288,7	89,8
	1900	I10	75,4	<0,1	<0,1	137,5	212,9	222,6	95,7
Sopé	2500	I11	76,7	<0,1	<0,1	62,2	138,9	145,3	95,6
	3000	I12	37,0	<0,1	<0,1	45,2	82,2	93,8	87,6

**Apêndice 4:** Tabela de correlações de *Spearman* entre as variáveis estudadas (em negrito correlações significativas).

	Ba	Barita	Ba <sub>res</sub>	Ba <sub>excesso</sub>	Mn	Ti	Al	Ca	Fe	Sr	Silte-argila	CT	Corg	NT	CO <sub>3</sub>	Ti <sub>res</sub>	Al <sub>res</sub>	Fe <sub>res</sub>	
Ba	1,00																		
Barita	<b>0,36</b>	1,00																	
Ba <sub>res</sub>	<b>0,75</b>	-0,17	1,00																
Ba <sub>excesso</sub>	<b>0,55</b>	<b>0,74</b>	-0,02	1,00															
Mn	<b>0,52</b>	<b>0,59</b>	0,16	<b>0,58</b>	1,00														
Ti	<b>0,68</b>	<b>0,51</b>	<b>0,39</b>	<b>0,62</b>	<b>0,80</b>	1,00													
Al	<b>0,65</b>	<b>0,49</b>	<b>0,35</b>	<b>0,56</b>	<b>0,76</b>	<b>0,97</b>	1,00												
Ca	<b>-0,52</b>	0,18	<b>-0,69</b>	0,12	-0,27	-0,29	-0,22	1,00											
Fe	<b>0,66</b>	<b>0,57</b>	0,28	<b>0,71</b>	<b>0,75</b>	<b>0,92</b>	<b>0,93</b>	-0,17	1,00										
Sr	<b>-0,42</b>	0,09	<b>-0,58</b>	0,14	-0,26	-0,15	-0,06	<b>0,92</b>	-0,03	1,00									
Silte-argila	<b>0,48</b>	<b>0,72</b>	0,00	<b>0,69</b>	<b>0,82</b>	<b>0,81</b>	<b>0,85</b>	0,00	<b>0,85</b>	0,07	1,00								
CT	<b>-0,52</b>	0,22	<b>-0,73</b>	0,26	-0,09	-0,17	-0,17	<b>0,84</b>	-0,09	<b>0,72</b>	0,11	1,00							
Corg	<b>0,50</b>	0,26	0,28	<b>0,41</b>	<b>0,54</b>	<b>0,79</b>	<b>0,84</b>	-0,14	<b>0,76</b>	0,05	<b>0,72</b>	-0,11	1,00						
NT	<b>0,57</b>	<b>0,42</b>	0,27	<b>0,54</b>	<b>0,62</b>	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>	-0,12	<b>0,87</b>	0,06	<b>0,78</b>	-0,13	<b>0,92</b>	1,00					
CO <sub>3</sub>	<b>-0,62</b>	0,20	<b>-0,81</b>	0,13	-0,20	-0,26	-0,22	<b>0,90</b>	-0,17	<b>0,83</b>	0,07	<b>0,88</b>	-0,09	-0,08	1,00				
Ti <sub>res</sub>	<b>0,73</b>	<b>0,42</b>	<b>0,53</b>	<b>0,55</b>	<b>0,76</b>	<b>0,94</b>	<b>0,90</b>	<b>-0,36</b>	<b>0,85</b>	-0,24	<b>0,70</b>	-0,26	<b>0,69</b>	<b>0,75</b>	<b>-0,38</b>	1,00			
Al <sub>res</sub>	<b>0,67</b>	<b>0,53</b>	<b>0,36</b>	<b>0,65</b>	<b>0,81</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	-0,27	<b>0,94</b>	-0,16	<b>0,85</b>	-0,13	<b>0,81</b>	<b>0,86</b>	-0,24	<b>0,93</b>	1,00		
Fe <sub>res</sub>	<b>0,67</b>	<b>0,57</b>	<b>0,38</b>	<b>0,61</b>	<b>0,83</b>	<b>0,95</b>	<b>0,91</b>	-0,29	<b>0,88</b>	-0,23	<b>0,81</b>	-0,12	<b>0,71</b>	<b>0,77</b>	-0,24	<b>0,92</b>	<b>0,96</b>	1,00	