

HIDROQUÍMICA DE MASSAS D'ÁGUA OCEÂNICAS EM REGIÕES DA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA, BACIA DE CAMPOS, ESTADO DO RIO DE JANEIRO, BRASIL

Paulo Pedrosa¹, Rodolfo Paranhos^{2,*}, Marina Satika Suzuki¹, Luciana Andrade², Ilson Carlos A da Silveira³, André Campos Kersten Schmidt³, Ana Paula Falcão⁴, Helena Passeri Lavrado², Carlos Eduardo Rezende^{1,5,**} ¹Laboratório de Ciências Ambientais (LCA), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, CEP 28013-600. ²Laboratório de Hidrobiologia, Departamento de Biologia Marinha, IB, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), CCS, Bloco A, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ CEP 21944-970 ³Laboratório de Dinâmica Oceânica (LaDO), IO, Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica, Universidade de São Paulo (USP), Praça do Oceanográfico 191, São Paulo - SP CEP 05508-900 ⁴Gerência de Avaliação e Monitoramento Ambiental, Grupo Costeiro & Oceânico, AMA/PDEDS/CEMPES/PETROBRAS, Quadra 7, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro - RJ. CEP 21949-900 ⁵Williams School of Commerce, Economics and Politics, Washington and Lee University Lexington, VA 24450, EUA E-mail: *rodpar@biologia.ufrj.br e **crezende@uenf.br Recebido em Setembro de 2005 e aceito para publicação em Outubro de 2005

ABSTRACT

This study is part of the Characterization of Deep Waters in the Campos Basin Project, formally coordinated by Cenpes/Petrobras in association of eight universities. Here, water samples from the southern Atlantic Ocean in the Campos Basin (RJ) - at Albacora Leste (Northern Area) and Barracuda and Caratinga (Southern Area) oil fields -, were characterized for their hydrochemistry. The water samples were collected in May 2002 in profiles (9-11 points) distributed in six isobaths from ~700 to \sim 1,700 m, totaling 12 sampling stations. The following variables were analyzed: temperature, salinity, dissolved oxygen, pH, nitrogen (N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, N-NH₃+NH₄⁺), phosphorus (P-PO₄⁻³, P-total), silicate (Si-SiO₂), suspended particulate matter (SPM), chlorophyll <u>a</u>, and dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC). The waters were characteristically oligotrophic with a low contribution of COP in the SPM, ~1%. In general, the water chemistry was more variable along the water column than horizontally, likely resulting of physical (thermal stratification, light attenuation) and biological processes (ex., production and mineralization). In relation to surface waters, above 200 m depth, deep waters were higher in nutrient concentrations and lower in SPM, POC and chlorophyll a. Horizontally, hydrochemistry variations were less apparent, suggesting some homogeneity over the areas of study. However, (C:N) and C:Chlorophyll (µmol µg⁻¹) ratios indicated some heterogeneity in the nutritional status of phytoplankton growth between the studied stations. Yet, differently of Albacora Leste, where no correlation between POC and chlorophyll a was observed, in Barracuda and Caratinga we found a trend of negative correlations between these variables. As a whole, these results indicate that more and complementary studies related to physiological and organic matter biogeochemistry are needed to improve our knowledgement on the structure and function of those waters.

RESUMO

Este estudo faz parte do projeto de Caracterização de Águas Profundas da Bacia de Campos, coordenado pelo Cenpes/Petrobrás e conta com a participação de oito universidades brasileiras. Aqui se apresenta uma caracterização hidroquímica de massas d'água oceânicas, incluindo águas profundas, associadas aos campos petrolíferos de Albacora Leste (área norte), Barracuda e Caratinga (área sul), situados, respectivamente, ao Norte e ao Sul da Bacia de Campos (RJ). Os dados referemse a amostras coletadas em maio de 2002, em perfis de profundidade (9-11 pontos) distribuídos em seis isóbatas entre ~700 e ~1700 m em 12 estações de amostragem. Para a caracterização das massas d'água foram determinadas as variáveis temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH, nutrientes nitrogenados (N-NO₃⁻, N-NO₂⁻, N-NH₃+NH₄⁺) e fosfatados (P-PO₄⁻³, P-total), silicato (Si-SiO₂), material particulado em suspensão (MPS), clorofila <u>a</u>, e carbono orgânico dissolvido e particulado (COD e COP). As águas apresentaram características oligotróficas e uma baixa participação de COP no MPS, ~1%. De um modo geral, as maiores variações hidroquímicas estiveram associadas ao espaço vertical, sendo, provavelmente, governadas por processos físicos (ex. estratificação térmica, atenuação de luz) e biológicos (produção e mineralização). Comparativamente às águas mais superficiais, acima dos 200 m de profundidade, as águas profundas apresentaram uma maior concentração de nutrientes e mais baixos valores de MPS, COP e clorofila a. Horizontalmente, entre as estações, as variações hidroquímicas foram menores, sugerindo a presença de massas d'água mais homogêneas. Entretanto, razões (C:N), e C:Clorofila (µmol µg⁻¹)indicaram haver também variações de suficiência nutricional para o crescimento fitoplanctônico entre as estações estudadas. Ainda, diferentemente do observado para Albacora Leste, onde não foi possível verificar qualquer relação entre COP e clorofila a, em Barracuda e Caratinga foram observadas tendências de correlações negativas entre estas variáveis. Como um todo, os resultados indicam a necessidade de estudos complementares, fisiológicos e relacionados a biogeoquímica da matéria orgânica, para melhor se entender a funcionalidade dessas massas d'água.

INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei nº 8.617, de 4 de janeiro de 1993, Capítulo III, a Zona Econômica Exclusiva (ZEE) brasileira compreende uma faixa que se estende das doze às duzentas milhas marítimas, contadas a partir das linhas de base que servem para medir a largura do mar territorial. A ZEE abrange assim uma área aproximada de 3,5 milhões de km², com profundidades que variam de cerca de 11 m a pouco mais de 4.000 m, sendo que 70% deste espaço está representado por zonas de talude e abissais. De acordo com esta lei, o Brasil (i) tem direitos de soberania para fins de exploração e aproveitamento, conservação e gestão dos recursos naturais, vivos ou não-vivos, das águas sobrejacentes ao leito do mar, do leito do mar propriamente dito e seu subsolo, e no que se refere a outras atividades com vistas à exploração e ao aproveitamento da zona para fins econômicos, e (ii) tem o direito exclusivo de regulamentar a investigação científica marinha,

102

a proteção e preservação do meio marinho. Por sua vez, a investigação científica marinha na zona econômica exclusiva só poderá ser conduzida por outros Estados com o consentimento prévio do Governo brasileiro, nos termos da legislação em vigor que regula a matéria.

Entretanto, somente na última década, esforços têm sido realizados no sentido de caracterizar adequadamente as comunidades biológicas dessas regiões, principalmente através de programas governamentais como o REVIZEE, e por projetos de levantamento promovidos por empresas de petróleo que necessitam realizar uma avaliação ambiental da região de interesse do empreendimento como pré-requisito de todas as operações petrolíferas.

A companhia de Petróleo Brasileiro S/ A-Petrobrás vem atuando na exploração e/ou produção de petróleo *offshore* há aproximadamente 30 anos. Para detectar possíveis efeitos ambientais associados a essas atividades, a empresa vem investindo em projetos de

Pedrosa, P. et al ./ Geochem. Brasil., 20(1)101-119,2006

caracterização marinha nas áreas onde atua. Sob o ponto de vista científico, essa situação representa uma oportunidade para se conhecer as características físicas, químicas e biológicas de ambientes marinhos profundos brasileiros.

Este trabalho faz parte do projeto de Caracterização Ambiental de Águas Profundas da Bacia de Campos, coordenado pelo CENPES/ PETROBRAS, o qual vem sendo realizado por oito universidades brasileiras. Especificamente, apresenta-se aqui uma avaliação hidroquímica das áreas de Albacora Leste e de Barracuda e Caratinga, situadas respectivamente ao norte e ao sul da Bacia de Campos. As características hidroquímicas encontradas nestas áreas são discutidas em função das prováveis forçantes e processos ambientais, físicos e biológicos.

MATERIAL E MÉTODOS

Estratégia de amostragem

As áreas de estudo, norte e sul, situamse, respectivamente, entre 22°00' e 22°15' S e 39°35' e 39°55' O, e entre 22°30' e 22°45' S e



Figura 1: Mapas indicando as isóbatas e as estações de coleta na área do Campo de Albacora Leste (ao norte) e Barracuda e Caratinga (ao sul), trabalhada na campanha ALBACAR, no período de 8 a 21 de maio de 2002.

40°10' e 40°20' O (Figura 1). Em maio de 2002, amostras de água foram coletadas utilizando-se uma garrafa de Niskin (ca. 10L) revestida com teflon. Ao norte, as amostras foram obtidas em 11 profundidades associadas a seis estações de coleta, distribuídas nas isóbatas de 1230, 1330 e 1730 m. Ao sul as amostras foram obtidas em nove profundidades, também associadas a seis estações, mas distribuídas nas isóbatas de 700, 900 e 1100 m.

Processamento e determinações analíticas nas amostras de água

Em cada amostra de água foram determinadas as seguintes variáveis: temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH, ortofosfato, fósforo total, amônia, nitrito, nitrato, silicato, clorofila a, material particulado em suspensão (MPS) e carbono orgânico dissolvido e particulado (COD e COP, respectivamente). As distribuições verticais de temperatura (T) e condutividade foram obtidas continuamente com o uso de um perfilador CTD. Seguindo UNESCO (1978), perfis de salinidade S (prática e adimensional) foram calculados a partir dos perfis de condutividade e temperatura. As estruturas verticais de T e S permitiram a identificação da espessura da camada de mistura e das massas de água ocorrentes na região. Utilizando-se de adaptação da metodologia aplicada por Miranda (1985), estimaram-se as interfaces que separam estas massas de água em termos médios. Em síntese, as análises dos perfis T e S, interfaces e espessura da camada de mistura foram conduzidas com base em princípios de termodinâmica clássica da água do mar e não estatísticos. A razão para tal é a natureza não-linear de variação vertical da densidade, que tem conseqüências na estabilidade gravitacional da coluna de água na região de interesse.

O pH foi medido potenciometricamente, após a calibração de padrões, segundo Grasshoff *et al.* (1983). Dependendo do tipo de análise, oxigênio dissolvido, nutrientes, MPS ou clorofila <u>a</u>, sub amostras de água não filtradas foram transferidas, respectivamente, para frascos de DBO (ca. 300 mL), polipropileno (ca. 1.000 e 2.000 mL) e para frascos plásticos de cor verde (ca. 2.000 mL). Os frascos de polipropileno foram previamente lavados com HCl 1:1 e rinsados com água ultra-pura Milli-Q® Gradient UV. O oxigênio dissolvido foi determinado segundo o método de Winkler (CNEXO, 1983). O MPS e a clorofila a foram concentrados, respectivamente, em filtros de fibra de vidro Whatman GF/F (0,7 µm) --previamente calcinados em mufla a 450°C/3h — e em membranas de celulose Millipore[®] HAWP (0,45 µm), através de filtração a vácuo sob pressão ≤ 250 mmHg. Os filtros destinados à determinação de clorofila a foram transferidos para tubos "criovials" e preservados em nitrogênio líquido.

O MPS foi determinado por método gravimétrico, medindo-se o peso seco inicial e final de cada filtro, antes e após as filtrações, em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,1$ mg. Posteriormente, os filtros foram submetidos a uma atmosfera ácida por 24 horas para exclusão de carbonatos, sendo então utilizados para a determinação de COP em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer 2400 Series II. O equipamento foi calibrado com padrões de acetanilida e as análises, foram feitas em duplicata com uma precisão em torno de 95%. O limite de detecção (LD) foi igual a 0,02% para o carbono. Estes foram calculados multiplicando-se por 3 o desvio padrão de um número significativo de brancos (20 a 30) e dividindo-se o produto pela inclinação da curva de calibração (Skoog e Leary, 1992).

A clorofila <u>a</u> foi determinada em triplicata por via espectrofotométrica e fluorimétrica (Turner Designs[®] TD-700), após extração em acetona 90% por 18 horas a 4°C, de acordo com procedimentos descritos por Parsons *et al.* (1984), e com enfoque de metrologia (Matos, 2001; Paiva, 2001). Os aparelhos foram calibrados com clorofila <u>a</u> pura (Sigma[®] C-6144) e o limite de detecção para este ensaio foi de 0,02 µg L⁻¹ (Matos, 2001).

Para a análise de COD, cada amostra foi acondicionada em frascos de vidro âmbar

adicionando-se, como preservante, 5% de H_3PO_4 (10%). No momento da análise, as amostras foram acidificadas (HCl 2N), purgadas com ar ultra puro e então submetidas à oxidação catalítica em alta temperatura (HTCO) através de um analisador de carbono orgânico total (TOC-5000, Shimadzu).

O fósforo solúvel reativo (ortofosfato), assim como o fósforo total, foi determinado pelo método fosfomolibídico (Grasshoff et al., 1983). No caso do fósforo total, no entanto, as amostras foram previamente digeridas em meio ácido com persulfato de potássio. O nitrogênio amoniacal (N-NH₃+N-NH₄⁺, aqui referido simplesmente como amônia) foi determinado pelo método do azul de indofenol (Parsons et al., 1984). O nitrito foi determinado pelo método da diazotação (Grasshoff et al., 1983). O nitrato foi determinado por redução em coluna de Cd-Cu seguido de diazotação (Grasshoff et al., 1983) e determinado via análise por injeção em fluxo (FIA). O silicato foi determinado pelo método silicomolibídico (Grasshoff et al., 1983). Excetuando-se as análises de nitrito e nitrato, as quais, como acima referido, foram realizadas em

um equipamento FIA, todas as medidas de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro de duplo feixe (UV-Vis Perkin-Elmer Lambda 20), usando-se cubetas de quartzo de 10 cm de percurso ótico. Os nutrientes dissolvidos foram analisados em triplicata e os limites de detecção dos métodos foram estimados como sendo iguais a 0,02 μ M para N-NO₂⁻, P-PO₄³⁻ e Si-SiO₂, e de 0,05 μ M para N-NO₃⁻ e amônia.

De um modo geral, para cada variável analisada, variações entre estações e entre profundidades foram verificadas via ANOVA, usando um teste não-paramétrico, Kruskal-Wallis, a um nível de significância de 95%.

RESULTADOS

Temperatura e salinidade

Os perfis de temperatura da água ao norte e ao sul foram similares entre si (Figura 2), apresentando uma variação térmica entre aproximadamente 3,5°C, em profundidades ≥



Figura 2. Temperatura (°C): médias e desvios-padrão em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.

1000 m, e de 27°C, em águas associadas à camada de mistura. A temperatura decresceu com o aumento da profundidade e está associada à influência de quatro diferentes massas de agua, a saber, do fundo para a superfície, Água Profunda do Atlântico Norte (APAN), Água Intermediária Antártica (AIA), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), e Água Tropical (AT). Analogamente, os perfis de salinidade apresentaram variações verticais tipicamente entre ~34-35 (em profundidade além dos 600 m) e 37 (em superfíciesubsuperfície), conforme mostrado na Figura 3. Esta variação vertical de apenas três unidades corrobora a análise anterior e permite a associação com as massas de água supra citadas. Por exemplo, os valores máximos estão sempre associados à AT, também chamada de água de máxima salinidade superficial (Silveira et al., 2000). Os valores mínimos estão centrados em torno de 800 m em todas as estações e são característicos da AIA. A haloclina, porção de máxima inclinação da curva de S, é ocupada pela ACAS.

A Figura 4 mostra a relação entre as variáveis T e S nas 12 estações de amostragem. De forma quantitativa e cobrindo as áreas norte e sul, as quatro massas de água foram identificadas por meio do chamado Diagrama de estado da água do mar, um diagrama cartesiano que tem T nas ordenadas e S nas abscissas (Figura 5). Este diagrama permite esta identificação com base nas inflexões da curva T-S média e na relação desta com as superfícies de densidade correspondentes, apresentadas como curvas paramétricas ao diagrama. A exceção é a ACAS que apresenta comportamento quaseretilíneo e ocupa maior porção do plano T-S.

Assim como a identificação das massas de água, a estimativa das profundidades de interfaces entre as massas de água foi realizada com base na curva média T-S. A Figura 6 exibe os resultados da análise das interfaces e revelam uma distribuição de profundidades ligeiramente diferentes (mais rasas) em relação à análise de grande escala do Atlântico Sul elaborada por Stramma e



Figura 3. Salinidade (S): médias e desvios-padrão em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.



Figura 4. Associação entre salinidade e temperatura da água nas estações ao norte (# 18 a #26) e ao sul (#30 a #40) na Bacia de Campos.



Figura 5- Diagrama de estado da água do mar com a curva T-S para a região de interesse e o triângulo de mistura traçado sobre ele e unindo os índices termohalinos das massas de água abaixo da camada de mistura. Os índices termohalinos indicariam os valores de um par T-S que formaria a massa de água (uma porção de curva no diagrama). As curvas paramétricas sob o plano T-S denotam isolinhas de mesma densidade cujos valores expressos em termos do desvio (kg m⁻³) relativamente a 1000 kg m⁻³.



Figura 6: Diagrama de análise de interfaces, representadas pelos isóbaras médias de ocorrência de 50% de mistura entre as massas de água (1 dbar equivale a aproximadamente 1 m em profundidade no oceano).

England (1999). As profundidades médias das interfaces ACAS-AIA encontradas em 431 m e AIA-APAN em 909 m (Figura 6) estão associadas a processos dinâmicos locais (ou regionais) ligados às correntes de contorno intermediária e profunda. Os valores de grande escala de 500 e 1200 m, respectivamente, incluem porções do oceano onde o escoamento não está organizado em jatos vigorosos e, por conseguinte, variações laterais de T e S não são relevantes.

Já a espessura da camada de mistura, ocupada pela AT e avaliada pela diferença de 0,5°C entre superfície e sua base, variou entre 18 e 50 m entre as estações. Tais variações são de caráter essencialmente normal à topografia de fundo, com esta camada se espessando em direção ao oceano aberto. Como todas as estações estão sobre o talude continental, tal espessamento consiste na assinatura termo-halina da presença da corrente oceânica de contorno conhecida como Corrente do Brasil (Silveira *et al.*, 2000). Isto explica os maiores desvios-padrão encontrados na porção superior da coluna de água (na camada de mistura e termoclina superior) tanto ao norte como ao sul (Figuras 2 e 3).

OD e pH

O oxigênio dissolvido apresentou, em linhas gerais, uma distribuição vertical relativamente homogênea e similar ao norte e ao sul da Bacia de Campos, com valores oscilando entre ~ $4,0 e 5,0 mL L^{-1}$. Entretanto, concentrações maiores foram medidas pontualmente em profundidades superiores a 600 m.

Semelhante ao observado para o oxigênio dissolvido, o pH também apresentou uma distribuição vertical relativamente homogênea, embora diferenças significativas (p<0,00001) entre as profundidades tenham sido verificadas ao norte da Bacia de Campos. Ao sul, pôde-se observar uma tendência de diminuição do pH com o aumento da profundidade, embora não significativa. As medidas de pH variaram entre ~ 7,3 e 8,3 ao norte, e entre 7,6 e 8,1 ao sul da Bacia de Campos.

Indiretamente, poderia se esperar uma correlação positiva entre as distribuições de oxigênio dissolvido e pH uma vez que a fixação fotossintética de carbono inorgânico tende a elevar o pH da água — em função da diminuição das concentrações de CO2 e ácido carbônico dissolvidos — e como um subproduto da fotossíntese, o oxigênio dissolvido. Ao mesmo tempo, em profundidades maiores onde a fotossíntese é limitada pela luz, processos heterotróficos prevalecem e a produção de CO₂ e a conseqüente formação de ácido carbônico tendem a forçar o pH das águas para baixo. No entanto, como a solubilidade do oxigênio na água diminui com o aumento da temperatura e com o conteúdo de sais, águas mais profundas, mais frias e, tipicamente, menos salinas, têm maior capacidade para conter oxigênio dissolvido. Isto poderia então perturbar a relação entre o oxigênio dissolvido e o pH. Dessa forma, nestas águas, a distribuição vertical do oxigênio dissolvido pareceu ser em grande parte governada por processos físicos.

Nutrientes

As concentrações de ortofosfato ao longo dos perfis de profundidade, nas áreas ao norte e ao sul da Bacia de Campos, foram significativamente diferentes (p < 0,00001), com valores estendendo entre não detectável ($< 0,02 \mu$ M) e 2,1-2,6 μ M e concentrações médias de 0,92 μ M e 0,67 μ M, respectivamente. As menores concentrações estiveram associadas às águas mais superficiais (< 200 m), aumentando consideravelmente a partir desta profundidade. As máximas foram observadas em profundidades ≥ 1000 m. Entre as estações, não houve diferença significativa entre as concentrações de ortofosfato.

Assim como observado para o ortofosfato, as concentrações de fósforo total foram significativamente diferentes (p< 0,00001) entre as profundidades, tanto ao norte quanto ao sul da Bacia de Campos. Os menores valores foram encontrados em águas superficiais e os maiores em águas profundas, freqüentemente > 1000 m. As concentrações de fósforo total variaram entre ~ 0,1 e 3,3 μ M, ao norte, e entre ~ 0,2 e 2,4 μ M, ao sul.

Considerando os nutrientes nitrogenados, as concentrações de amônia, oscilaram entre o limite de detecção, < 0,05, e 0,20 μ M ao norte e 0,26 μ M ao sul. Ao norte, o maior valor foi registrado a 800 m. Já ao sul a amônia foi detectada numa estação a 400 m de profundidade (0,09 μ M), e em outra a 800 m de profundidade (0,26 μ M). A não detecção de amônia em várias amostras de água se deve, provavelmente, a processos acoplados a amonificação, como os de assimilação e nitrificação.

O nitrito apresentou valores desde o limite de detecção (<0,02 μ M) até 0,40 μ M, ao norte, e 0,21 μ M, ao sul. Os maiores valores foram registrados em profundidades acima dos 200 m e, na porção superior da termoclina. Apesar da observação de algumas variações pontuais nas distribuições verticais de nitrito, do ponto de vista estatístico, este nutriente apresentou uma distribuição homogênea ao longo da coluna d'água. No entanto, entre as estações, houve diferença significativa (p<0,00001), sugerindo heterogeneidade horizontal e possível papel de advecção pelo sistema de correntes da região.

Dentre os nutrientes nitrogenados, o nitrato foi o mais abundante, com valores oscilando entre 0,21 e 27,23 μ M, ao norte, e entre 0,27 e 37,76 μ M, ao sul. Como observado para o ortofosfato e o fósforo total, o nitrato mostrou uma certa estratificação nos perfis de profundidade, tipicamente encontrada para nutrientes inorgânicos em regiões oceânicas. Conseqüentemente, as concentrações de nitrato foram significativamente diferentes entre as profundidades (p < 0,00001), sendo as mais baixas nas águas superficiais. No espaço horizontal, entre as estações, verificou-se no entanto certa homogeneidade.

Com relação ao silicato, este variou entre 0,10 e 34,45 μ M, ao norte, e entre 0,38 e 33,87 μ M, ao sul. Até 200 m de profundidade as concentrações foram baixas, aumentando gradativamente em direção ao fundo até atingir valores máximos na faixa dos 1000-1200 m. A Figura 7 ilustra o perfil de distribuição de concentrações de silicato ao longo da coluna d'água nas áreas avaliadas. Vale ressaltar que este perfil pode ser considerado representativo para a maioria dos nutrientes analisados. Assim, como observado para outros nutrientes, houve diferença significativa (p<0,0001) entre as concentrações ao longo dos perfis de profundidade; entre as estações, contudo, as diferenças não se mostraram significativas. Com base na análise de interfaces, sugere-se que a APAN apresenta maiores concentrações. Em particular, a região norte revela valores máximos e sensivelmente constantes dentro do domínio desta massa de água.

Os resultados da análise de nutrientes, ortofosfatos, nitratos e silicatos, exibem características de distribuição vertical que guardam uma feição comum que é o aumento de concentração entre topo da termoclina e base da AIA. Assim, é possível a definição de uma nutriclina na área de estudo coincidente com as termoclina-haloclina e que se estende até níveis intermediários (500-1000 m). Os valores na APAN são elevados, mas sensivelmente mais homogêneos verticalmente.

MPS

Ao norte, as maiores concentrações de MPS estiveram associadas às águas



Figura 7. Silicato (μ M Si-SiO²): médias e desvios-padrão de silicato em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos

superficiais, acima dos 200 m de profundidade. Já ao sul, a distribuição de MPS ao longo dos perfis de profundidade foi mais homogênea (Figura 8). As concentrações variaram entre 1,5 e 9,2 mg L⁻¹, ao norte, e entre 3,9 e 8,8 mg L⁻¹, ao sul. Ao norte, onde a heterogeneidade vertical foi mais pronunciada, verificou-se uma diferença significativa (p < 0.05) entre os valores de MPS ao longo da coluna d'água; entre as áreas, por sua vez, não houve diferença significativa (p > 0.05). Também não se observaram diferenças significativas entre as estações da área norte. Ao sul, duas estações diferiram significativamente das demais, apresentando concentrações cerca de 25% superiores.

Clorofila <u>a</u> e COP

Os valores de clorofila <u>a</u> variaram entre 0,03 e 2,40 μ g L⁻¹, ao norte, e entre <0,02 μ g L⁻¹ (limite de detecção) e 2,29 μ g L⁻¹, ao sul. Ao norte, não se observaram diferenças significativas entre as profundidades e nem entre as estações; ao sul, no entanto, foi possível verificar diferenças significativas entre as estações (p < 0,01). As maiores concentrações de clorofila <u>a</u> estiveram associadas à profundidade de 80 m, na porção superior da termoclina, mas ainda dentro do domínio da AT (Figura 9).

As concentrações de COP variaram entre 2,5 e 6,4 μ M, ao norte, e entre 1,3 e 6,3 μ M, ao sul. De um modo geral, as maiores concentrações de COP estiveram associadas a profundidades acima da termoclina. A partir deste estrato, verificou-se uma tendência de discreto declínio com o aumento da profundidade (Figura 10). Ao norte, no entanto, algumas discrepâncias em relação a esse padrão foram encontradas, sendo verificado tanto um pico de concentração numa estação a 800 m, quanto numa outra a uma profundidade de 90 m. Outra estação apresentou concentrações que flutuaram ao longo de todo o perfil de profundidade. De um modo geral, houve diferença significativa (p < 0.05) não só entre as concentrações de COP ao longo dos perfis de profundidade, mas também entre as áreas e entre estações.

COD

Nas áreas norte e sul as concentrações de COD variaram entre 40 e 302 μ M e entre 55 e 185 μ M, respectivamente. Não foi possível observar um padrão regular na distribuição desta variável ao longo dos perfis de profundidade (Figura 11). Entretanto, diferentemente da área norte, onde não se observou diferença significativa entre as concentrações de COD ao longo dos perfis de profundidade (p > 0,05), na área sul houve diferença significativa (p < 0,05). Também se evidenciou uma diferença significativa (p < 0,05) entre estes campos e entre estas áreas amostradas.

DISCUSSÃO

O conjunto de dados físicos e químicos aqui reportados pode ser considerado típico de águas oligotróficas e característico da região de estudo (Andrade et al., 1999; Niencheski et al., 1999). Nas áreas estudadas verificou-se, para a maioria das variáveis analisadas, uma tendência de distribuição vertical estratificada e razoável homogeneidade horizontal. A homogeneidade ao longo da coluna d'água encontrada para o pH também é típica de regiões de oceano aberto. As principais massas d'água associadas à estratificação vertical e identificadas pelo Diagrama de estado, foram: Água Tropical (0-150 m, quente, oligotrófica e caracterizada por ciclos regenerativos), Água Central do Atlântico Sul (150-430 m, fria e rica em nutrientes), Água Intermediária Antártica (430-910 m) e Água Profunda do Atlântico Norte (910m-fundo). A observada homogeneidade horizontal está associada ao fato das escalas de comprimento do sistema de correntes oceânicas, representadas pela Corrente do Brasil em superfície e Corrente de Contorno Intermediário em profundidades superiores a 500 m, serem



Figura 8: Material Particulado em Suspenção (MPS - mg L⁻¹): médias e desvios-padrão em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.



Figura 9: Clorofila <u>a</u> (μ g L⁻¹): médias e desvios-padrão em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.



Figura 10. Carbono orgânico particulado (COP μ M): médias e desvios-padrão em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.



Figura 11. Carbono orgânico dissolvido (COD, μ M): Médias e desvios-padrão de em perfis de profundidade ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos.

maiores que a distância separando as áreas norte e sul da Bacia de Campos.

As estratificações químicas, observadas para os nutrientes nitrogenados e fosfatados, assim como para a sílica reativa, resultam, provavelmente, do acúmulo de processos metabólicos prevalecentes que levam ou à mineralização ou a uma produção líquida de matéria orgânica ao longo da coluna d'água. Em águas superficiais, especialmente acima da termoclina, os nutrientes inorgânicos são tipicamente assimilados por organismos fototróficos. Inversamente, nas águas profundas, normalmente caracterizadas por um balanço metabólico heterotrófico, a ação de processos desassimilativos respiração) (ex. predominantemente bacterianos deve promover a regeneração de nutrientes. O relativo enriquecimento de nutrientes, especialmente observado nos estratos mais profundos, pode então derivar de processos físicos de sedimentação de partículas orgânicas (material biogênico) produzidas na zona trofogênica, bem como devido a processos de difusão passiva e turbulenta de nutrientes do assoalho marinho para as águas sobrejacentes. A presença de nutriclinas, em estratos imediatamente abaixo da camada de mistura, mas ainda dentro da zona eufótica, também representa, ainda que potencialmente, um hot spot oceanográfico para o estabelecimento de zonas de produtividade primária líquida positiva.

Na região da Bacia de Campos, verifica-se a ocorrência de 'máximos subsuperficiais de clorofila' suportados pela eventual intrusão de águas de termoclina (a ACAS), ricas em nutrientes na camada eufótica, associadas a fenômeno de meandramento e vórtices da Corrente do Brasil (Silveira *et al.*, 2004). Nessa situação, a produção regenerada, típica de águas tropicais oligotróficas, é substituída pela produção nova, que é baseada no consumo de nitrato (Metzler *et al.*, 1997). Essas regiões, onde ocorrem os máximos subsuperficiais de clorofila, são responsáveis por parte significativa da produtividade primária de toda a coluna d'água (Andrade *et al.*, 1999; Niencheski *et al.*, 1999) não sendo, entretanto, detectada por técnicas de sensoriamento remoto. Na área estudada ao norte da Bacia de Campos esses máximos subsuperficiais foram verificados na porção superior da termoclina ainda ocupada pela AT, mas já com estratificação considerável. Ressalta-se assim a importância de se realizar incursões oceanográficas *in situ*, como as do presente projeto, e os esforços associados à caracterização vertical de massas d'água em ambientes oceânicos.

Em estudos de ambientes profundos, expressivas variações verificam-se hidroquímicas associadas ao espaço vertical. Isso indica que os processos e produtos metabólicos ocorrentes ao longo dos perfis de profundidade são efetivamente regulados pelas condições físicas, intrinsecamente associados às diferentes massas d'água e às correntes de contorno que as transportam. Como resultado, a ciclagem de materiais e, portanto, o ciclo dos elementos tende a ser organizado e mais eficientemente dinamizado em função da presença e extensão de compartimentos verticais assimilativos e desassimilativos. Considerando as escalas máximas de abrangência espacial trabalhadas neste estudo entre as amostras de perfil vertical, estações e áreas com sendo, respectivamente, iguais a ~1, ~10, e ~100 km, temos que as variações hidroquímicas foram maiores no espaço vertical do que no espaço horizontal. Isto sugere que, para a área estudada, variações hidroquímicas horizontais semelhantes ou comparáveis às observadas ao longo dos perfis de profundidade só devem ocorrer em escalas superiores a duas ordens de magnitude, >10² km. Consistentemente, a variação horizontal característica do sistema de correntes é muito maior que a vertical e engloba essencialmente as regiões norte e sul deste estudo. Os dados hidroquímicos de Ovalle et al. (1999), embora restritos a águas costeiras superficiais (<40 m), compreendidas entre os municípios de Ilhéus (BA) e Regência (ES), também demonstram uma relativa homogeneidade de valores ao longo daquele

espaço horizontal para nutrientes nitrogenados, fosfatados, sílica, clorofila <u>a</u>, e percentuais de saturação de CO_2 e O_2 . Embora os fatores físicos ocorrentes nos sistemas oceanográficos associados ao presente estudo e ao de Ovalle et al (1999) não sejam provavelmente os mesmos, ressalta-se, considerando as escalas de espaço e tempo trabalhadas nestes estudos, o fato de ter sido observada uma tendência comum de menor variação horizontal do que vertical.

Assim como observado para a clorofila a e diferentemente dos nutrientes, as maiores concentrações de COP foram encontradas na camada superior da coluna d'água, acima dos 100 m de profundidade, sugerindo, como esperado, uma condição trofogênica na zona eufótica. Os valores de MPS e de COP podem ser no entanto, característicos de águas ultraoligotróficas, sendo comparáveis aos reportados para outras regiões tais como o Atlântico subtropical, próximo aos Açores, o mar Egeu, no noroeste do Mediterrâneo, o Pacífico subtropical, a costa Atlântica norteamericana e o Índico (Avril, 2002; Bauer et al, 2002; Church et al, 2002; Leblanc et al, 2002; Lycousis et al, 2002; Piazena et al, 2002). Apenas em duas estações ao sul da Bacia de Campos dispostas na isóbata de 700 m, as concentrações de MPS e COP foram um pouco maiores, sugerindo uma condição menos oligotrófica naquelas águas e região.

De um modo geral, os nossos dados assemelham-se aos registrados em estudos anteriores desenvolvidos no Programa REVIZEE para áreas adjacentes, o que pode indicar certa homogeneidade nas águas abertas tropicais do Atlântico Sul, compreendidas na plataforma continental brasileira (Andrade *et al.*, 1999).

As baixas concentrações de COP no MPS (<1%) – tipicamente, em águas oceânicas, essa participação flutua entre 2,4 e 10,2% (King *et al.*, 1998) – indicam que a fração particulada é essencialmente inorgânica, confirmando o caráter ultraoligotrófico na área estudada. No entanto, sabe-se que uma parte significativa do material particulado biogênico pode ser perdido via processo de filtração. Em águas oligotróficas, onde a concentração de clorofila é muito baixa (<1 µg L⁻¹), cerca de ~10-90% do material biogênico é <1 µm (Chisholm, 1992). A utilização de filtros GF/F (\emptyset = ~0,7 µm) pode, dessa forma, subestimar a concentração de COP no MPS.

Por sua vez, mesmo apresentando uma biomassa muito reduzida, a fração planctônica do MPS pode desempenhar um importante papel na ciclagem de nutrientes e, consequentemente, afetar a química das águas nas áreas estudadas. Normalizada por unidade de massa, sabe-se que, de fato, a produtividade primaria fitoplanctônica é tipicamente muito superior à de plantas terrestres. Assim, embora possua apenas ~1% do carbono associado aos produtores primários, o fitoplâncton é responsável por ~ 40% da produção primária líquida observada no planeta (Falkowski, 1994).

A razão C:Clorofila <u>a</u> (μ mol μ g⁻¹), ~5, indica que o material particulado biogênico presente nos estratos superficiais da coluna d'água (acima e próximos à termoclina) é de origem fitoplanctônica e bacterioplanctônica. Tipicamente, fontes biogênicas fitoplanctônicas apresentam uma razão C:Clorofila entre ~2 e 17 (Meyers e Ishiwatari, 1995; Falkowski, 1994).

Por sua vez, o estado fisiológico do material biogênico não pareceu ser homogêneo entre as estações estudadas. Segundo Healey e Hendzel (1980) e Hecky *et al.* (1993), razões C:Clorofila <u>a</u> (µmol µg⁻¹) entre 4,2-8,3 indicam deficiência nutricional moderada para o crescimento fitoplanctônico. Na área norte, por exemplo, duas estações apresentaram as menores razões C:Clorofila com 4,6 e 4,1 µmol µg⁻¹, valores que sugerem pouca ou nenhuma limitação química para o crescimento fitoplanctônico. Nas demais estações essa razão foi mais elevadas, 5,3-5,5 µmol µg⁻¹ sugerindo

certa limitação química para o crescimento fitoplanctônico. Na área sul, acima dos 200 m de profundidade os dados de C:Clorofila <u>a</u> são compatíveis ao esperado para o crescimento do fitoplâncton, e valores inferiores a ~4 sugerem suficiência nutricional (Healey e Hendzel, 1980).

Diferentemente do ocorrido para a área norte, onde não foi possível observar qualquer relação entre COP e Clorofila <u>a</u>, observam-se tendências de correlação negativa (n = 4, r entre -0,49 e -0,95) entre estas variáveis na maioria das estações (Figura 12). Essa tendência pode refletir diferentes processos não determinados neste estudo tais como, crescimento bacteriano em detrimento do fitoplâncton, alterações fisiológicas e constitutivas do fitoplâncton como uma resposta ao seu estado nutricional, variações de composição florística e, consequentemente, do conteúdo específico de clorofila <u>a</u> por unidade de carbono.

Para as águas situadas próximas ou abaixo dos 200 m de profundidade, a razão C:Clorofila na área norte da Bacia de Campos, os valores aproximaram-se a 75 µmol µg⁻¹. Situação semelhante foi observada para a área sul: nas águas mais superficiais, superiores a 200 m de profundidade, a razão C: Clorofila foi igual a 4 μ mol μ g⁻¹; a 200 m de profundidade, a razão C:Clorofila passou a ser igual a 65 μ mol μ g⁻¹. Esses dados indicam que a partir dos 200 m de profundidade, o *pool* orgânico do MPS pareceu ser essencialmente constituído de material detrítico e bactérias.

Estudos recentes, realizados na região do Oceano Atlântico sudoeste, têm mostrado que as bactérias são responsáveis por uma parcela significativa do metabolismo pelágico (Andrade e Gonzalez, 2001). Como reportado em outros estudos (ex. Karl et al., 1997), a distribuição de nitrito nos perfis de profundidade parece também resultar do processo de nitrificação mediado por bactérias. A atividade bacteriana sobre substratos orgânicos pode também influenciar a distribuição do COD ao longo dos perfis de profundidade, através da liberação de subprodutos solúveis produzidos pelo metabolismo heterotrófico. Residualmente, o COD deve apresentar uma natureza essencialmente refratária.



Figura 12. Distribuição entre carbono orgânico particulado (COP) e Clorofila <u>a</u> em águas superficiais (acima de 200 m de profundidade) nas estações ao norte (a) e ao sul (b) na Bacia de Campos. Note que, embora na área sul não seja observável qualquer tendência de associação entre o COP e a Clorofila <u>a</u>, verifica-se, na área sul, uma tendência de correlação negativa entre as variáveis plotadas, excetuando-se a estação 32 onde também não foi observada qualquer tendência de relação.

Os perfis de COD, assim como os de MPS e COP, caracterizaram-se por apresentar gradientes de concentração com valores mais altos associados às águas superficiais (< 100 m). Esse tipo de perfil é tipicamente observado em águas marinhas. Vale mencionar que, consistente ao encontrado em algumas áreas de águas profundas no Atlantico Norte (Fitzwater e Matin, 1993), nos estratos profundos (> 200 m) as concentrações foram regularmente similares, com um valor médio em torno de 100 µM. Como acima mencionado, processos biogênicos e, possivelmente, uma diminuição dos fluxos de sedimentação de material particulado na região afótica (Avril, 2002) podem contribuir para o relativo enriquecimento de COD nas águas profundas nas áreas estudadas. Em relação a outras áreas de oceano aberto como em regiões subtropicais do Pacífico, Atlântico e Índico (Church et al, 2002), e até em áreas semifechadas como o mar Mediterrâneo e Egeu (Avril, 2002; Lycousis et al, 2002), que apresentam médias de COD em torno de 80-90 µM em águas superficiais, os valores levemente enriquecidos de COD sugerem certa eutrofização das massas d'água nos campos estudados.

Possivelmente, os perfis de COD refletem não só uma variação quantitativa, mas

também uma certa heterogeneidade na composição da matéria orgânica dissolvida. Para melhor avaliar a origem e a natureza desse pool, bem como o seu papel no ciclo do carbono, seria importante identificar os principais constituintes químicos, integrando, se possível, diferentes frações moleculares. Num sentido integrativo, a incorporação de informações como densidade e atividade bacterianas potencializam a verificação de associações funcionais entre estes organismos e a matéria orgânica dissolvida. Certamente, essa orientação científica constitui um importante passo para a interpretação e o entendimento de processos biogeoquímicos ocorrentes em águas marinhas, ainda pouco conhecidos.

AGRADECIMENTOS

À PETROBRÁS pela possibilidade de coleta e análise do material. À toda tripulação do Navio Astro Garoupa pela total cooperação durante todas as campanhas oceanográficas. CER recebe apoio financeiro da FAPERJ (E-26/151.949/2004) e CNPq (306.188/2004-0). A Marcelo Mercadante Thomé pelo desenvolvimento da figura da área de estudo.

BIBLIOGRAFIA

- ANDRADE, L., SUZUKI, M., PARANHOS, R., REZENDE, C. E., (1999) Hidroquímica na ZEE entre 13 e 25 °S 28 e 41 °W em (1998). XII Semana Nacional de Oceanografia – Resumos expandidos, UERJ. Rio de Janeiro, RJ, 267-269
- ANDRADE, L., GONZALEZ, A. M., (2001) Bacterioplankton dynamics in Central Atlantic between 25° and 13°S and 42° and 28°W. Interactions in the Microbial World. 9th International Symposium on Microbial Ecology, Amsterdam, p. 285
- AVRYL, B., (2002) DOC dynamics in the northwestern Mediterranean Sea (DYFAMED site). Deep Sea Research II 49: 2163-2182
- BAUER, J. E., DRUFFEL, E. R. M., WOLGAST, D. M., GRIFFIN, S. (2002) Temporal and regional variability in souces and cycling of DOC and POC in the northwest Atlântic continental shelf and slope. Deep Sea Research II 49: 4387-4419
- CHISHOLM, S.W. (1992) Phytoplankton size. In Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea. Edited by P.G. Falkowski and A.D. Woodhead, Plenum Press, New York. pp. 550.

- CHURCH, M. J., DUCKLOW, H. W., KARL, D. M., (2002) Multiyear increases in dissolved organic matter inventories at Station ALOHA in the North Pacific Subtropical Gyre. Limnol. Oceanogr., 47: 1-10
- CNEXO, (1983) Manuel des Analises Chimiques au Mileu Marin. Aminot, A., Chaussepied, M. (eds), CNEXO-BNDO, Brest, 395pp.
- FALKOWSKI, P. (1994) The role of phytoplankton photosynthesis in global biogeochemical cycles. Photosynthesis Research 39:235-258
- FITZWATER, S.E., MARTIN, J.H. (1993) Notes on the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment dissolved organic carbon intercomparison. Mar. Chem. 41: 179-185
- GRASSHOFF, K., ERHARDT, M., KREMLING, K. (1983) Methods of Seawater Analysis. Verlag-Chemie, Weinhein, 407pp.
- HEALEY, F.P., HENDZEL. L.L. (1980) Physiological indicators of nutrient deficiency in lake phytoplankton. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 37: 442-453
- HECKY, R.E., CAMPBELL, P. AND HENDZEL, L.L. (1993) The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. Limnology and Oceanography, 38: 709-724
- KARL, D., LETELIER, R., TUBAS, L., DORE, J., CHRISTIAN, J., HEBEL, D., (1997) The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean. Nature 388: 533–538
- KING, P., KENNEDY, H., NEWTON, P.P., JICKELLS, T.D., BRAND, T; CALVERT, S., CAUWET, G., ETCHEBER, H., HEAD, B., KHRIPOUNOFF, A., MANIGHETTI, B, MIQUEL, J.C. (1998) Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison. Marine Chemistry 60: 203-216
- LEBLANC, K., QUÉGUINER, B., FIALA, M., BLAIN, S., MORVAN, J., CORVAISIER, R. (2002) Particulate biogenic silica and carbon production rates and particulate matter distribution in the Indian sector of tGhe Subantartic Ocean. Deep Sea Research II 49: 3189-3206
- LYKOUSIS, V. (2002) Major outputs of the recent multidisciplinary biogeochemical researches undertaken in the Aegean Sea. J. Mar. Systems 33-34: 313-334
- MATOS, A.G.B. (2001) Análise da confiabilidade metrológica na determinação de pigmentos em ambientes marinhos por fluorimetria, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Metrologia Para Qualidade Industrial Instituto Tecnológico, PUC-RJ, 110pp.
- METZLER, P. M., GILBERT, P. M., GAETA, A. S., LUBLAN, J., (1997) New and regenerated production in the South Atlantic off Brazil. Deep-Sea Res., 44: 363-384
- MEYERS, P.A., ISHIWATARI, R (1995) Organic matter accumulation records in lake sediments. In Lerman A, Imboden D, Gat J., Physics and chemistry of lakes. 2nd Ed. Berlin, Springer-Verlag pp. 279-328
- MIRANDA, L.B. DE. (1985) Forma de correlação T-S de massa de água das regiões costeira e oceânica entre o Cabo de São Tomé (RJ) e a Ilha de São Sebastião (SP), Brasil, Bolm. Inst. Oceanogr., 33(2): 105-119
- NIENCHESKI, L.F., BAUMGARTEN, M.G.Z., ROSO, R.H., BASTOS, L.A.P. (1999) Oceanografia química – levantamento bibliográfico e identificação do estado atual do conhecimento. MMA, CIRM, FEMAR, Rio de Janeiro, 171pp.

- OVALLE, A.R.C., REZENDE, C.E., CARVALHO, C.E.V., JENNERJAHN, T.C., ITTEKKOT, V. (1999) Biogeochemical characteristics of coastal waters adjacent to small river-mangrove system, East Brazil. Geo-Marine Letters 19: 179-185
- PAIVA, S.P., (2001) Análise da confiabilidade metrológica na determinação de pigmentos em ambientes marinhos por espectrofotometria, Dissertação de estrado, Programa de Pós-graduação em Metrologia Para Qualidade Industrial – Instituto Tecnológico, PUC-RJ, 98pp.
- PARSONS, T.R., MAITA, Y., LALLI, C.M. (1984) A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis. Pergamon Press, Oxford, 173pp
- PIAZENA, H., PERES-RODRIGUES, E., HADER, D-P., LOPEZ-FIGUEROA, F. (2002) Penetration of solar radiation into the water column of the central subtropical Atlantic ocean – optical properties and possible biological consequences. Deep Sea Research II,49: 3513-3528.
- SKOOG, D.A. AND LEARY, J.J. (1992) Principle of instrumental analysis, 4th Edition. Saunders College Publishing, 700pp.
- SILVEIRA, I.C.A. DA, SCHMIDT, A.C.K., CAMPOS, E.J.D., GODOI, S.S. DE, IKEDA, Y. (2001) A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. Rev. Bras. Oceanogr., 48(2):171-183.
- SILVEIRA, I.C.A. DA, CALADO, L., CASTRO FILHO, B.M., MASCARENHAS JR., A.S., CIRANO, M. (2003) On the baroclinic structure of the Brazil Current-Intermediate Western Boundary Current System. Geophys. Res. Lett.,31,LI4308
- STRAMMA, L., ENGLAND, M. (1999) On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. J. Geophys. Res., 104(C9) : 20863-20883