



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 625

**CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO NA
PLATAFORMA COSTEIRA DO SUDESTE DO BRASIL**

Dissertação apresentada por:

ALINA CRIANE DE OLIVEIRA PIRES

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter (UFPA)

**BELÉM – PARÁ
2023**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBDSistema
de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P667c Pires, Alina Criane de Oliveira.

Concentração de mercúrio e selênio na Plataforma Costeira do
Sudeste do Brasil / Alina Criane de Oliveira Pires. — 2023.

x, 87 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto
de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2023.

1. Metal. 2. Metalóide. 3. Massas d'água. 4. Ressurgência. 5. Cabo
Frio. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO NA PLATAFORMA COSTEIRA DO SUDESTE DO BRASIL

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

ALINA CRIANE DE OLIVEIRA PIRES

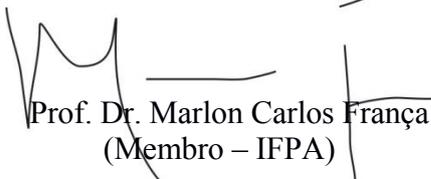
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA, Linha de Pesquisa GEOLOGIA MARINHA E COSTEIRA.**

Data de Aprovação: 03 / 03 / 2023

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Vinicius Tavares Kutter
(Orientador – UFPA)


Prof. Dr. Daniel Ferreira Araújo
(Membro – UFPA)


Prof. Dr. Marlon Carlos França
(Membro – UFPA)

AGRADECIMENTOS

A minha filha, Aurora, que me motiva todos os dias a ser uma profissional melhor.

Aos meus pais, Adineiva Oliveira e Válber Pires, aos meus irmãos, Válber Filho, Marcus Gabriel, Tarsila Pires e Anakin Pires, pela confiança no meu progresso e pelo apoio emocional.

Ao meu orientador, Vinicius Kütter que apesar da intensa rotina de sua vida acadêmica aceitou me orientar nesta dissertação. As suas valiosas indicações fizeram toda a diferença.

A minha amiga e Madrasta, Josi Andrade, pelo apoio, confiança, durante toda trajetória acadêmica, que fez toda diferença em minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Walker Motta que sempre esteve ao meu lado durante toda trajetória da dissertação, oferecendo todo apoio emocional.

A Rede de Geoquímica da PETROBRAS/Cenpes e Agência Nacional do Petróleo (ANP), Brasil, no âmbito do Projeto Ressurgência

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (Cnpq, Brasil)

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior (CAPES), pelo fornecimento da bolsa de auxílio para esta pesquisa.

Também agradeço a meu amigo, Willian Oliveira que sempre me ajudou e apoiou durante toda trajetória acadêmica.

A todos os mestres do PPGG, que contribuíram com a minha formação acadêmica e profissional durante a minha vida.

A coordenação e Secretaria do PPGG por serem solícitos em diversos momentos.

“A raça humana está desafiada, mais do que nunca antes, a demonstrar nosso domínio, não sobre a natureza, mas sobre nós mesmos”

Rachel Carson.

RESUMO

Recentes estudos têm abordado o aumento das concentrações de mercúrio (Hg) no Atlântico Sul, nos últimos 600 anos nas águas profundas desta bacia oceânica. Somado a essa crescente problemática, o Mercúrio possui alta toxicidade, além de sua capacidade de biomagnificação ao longo da teia trófica. Considerando a grande área do mar territorial brasileiro e pouca quantidade de informação a respeito deste elemento no Atlântico Sul, o presente estudo tem como objetivo apresentar dados da distribuição de Hg na plataforma do Sudeste do Brasil e sua relação com as principais massas de água da região. Dessa forma, este trabalho irá abordar dois tópicos: (i) Distribuição de Mercúrio e Selênio (Se) na Bomba biológica sob a influência da ressurgência na plataforma de Cabo Frio-RJ. Para isso, 79 amostras de plâncton (frações > 20 μ m, >64 μ m, >150 μ m e >300 μ m), foram coletadas na Plataforma Continental de Cabo Frio durante 7 cruzeiros oceanográficos em 2012. O Hg foi determinado por absorção atômica por geração de vapor frio e o Se por ICP-MS; (ii) Distribuição de Mercúrio nas massas d'água no Oceano Atlântico Sul (24°s A 20°s), Zona Econômica Exclusiva Brasileira. Para isso, foi realizada coleta de água em dois cruzeiros, um de 5 a 6 de novembro de 2016 a bordo do navio Ocean Stalwart, e outro de 5 a 20 de dezembro de 2016, foi coletada água em 17 pontos em perfis de profundidade. A determinação de HgT (não-filtrado) na água foi realizado de acordo com o método US EPA 1631. Estes dados compõem o banco de dados do Projeto Ressurgência, da rede de Geoquímica da Petrobras, e foram interpretados para esta dissertação. Os resultados de Hg no plâncton marinho apresentam valores maiores na fração do zooplâncton (0,138 μ g.g⁻¹) quando comparados a fração do fitoplâncton (0,064 μ g.g⁻¹), e demonstram um processo de biomagnificação e transferência trófica. Os valores de Se, no entanto, apresentam concentrações maiores no fitoplâncton e menores no zooplâncton. Estes resultados não foram suficientes para demonstrar o antagonismo entre Se e Hg, mas são observadas altas concentrações do Se em relação ao Hg, o que pode estar relacionado ao papel do Se como inibidor de Hg, tal qual relatado em outros trabalhos para a região do Atlântico Sul. A relação Hg:Al vs P:Al no plâncton por tamanhos de malha em comparação com o valor da crosta (Hg:Al), obteve uma proporção média acima da média do sedimento e da crosta, o que indica fontes biogênica/antropogênica, e da própria ressurgência, além da remineralização deste elemento na coluna d'água, influenciado pelo próprio fenômeno. O processo de circulação de Hg respondeu às condições físicas e químicas impostas pela ACAS, onde os valores de HgT e Se foram maiores sob atuação desta massa na região de estudo. As massas d'água ainda, apresentam altos valores de Hg na região de estudo, com as maiores médias de 6,5pM, e indicam forte

contribuição da circulação oceânica para as altas concentrações de Hg encontradas, além da descarga continental, e do tempo de residência deste metal em massas mais antigas. O carbono orgânico total (COT) parece ser importante proxy da concentração de Hg em águas marinhas. Ele pode ser responsável não só pela remineralização do Hg, como pode se associar a este elemento e moderar sua especiação principalmente em ambientes de fundo. A bomba biológica parece influenciar, mesmo em pequena escala, a transferência destes metais para o sedimento, principalmente devido à neve marinha, que redistribui e recircula estes elementos na coluna de água.

Palavras-chave: metal; metalóide; massa d'água; ressurgência; Cabo frio.

ABSTRACT

Recent studies have addressed the increase in mercury concentrations in the South Atlantic over the last 600 years in the deep waters of this oceanic basin. Added to this growing problem, Mercury has high toxicity, in addition to its ability to biomagnify along the trophic web. Considering the large area of the Brazilian territorial sea and little information about this element in the South Atlantic, the present study aims to present data on the distribution of Hg on the platform of Southeast Brazil and its relationship with the main water masses in the region. . Thus, this work will address two topics: (i) Distribution of Mercury and Selenium (Se) in the Biological Pump under the influence of upwelling on the Cabo Frio-RJ platform. For this, 79 samples of plankton (fractions $> 20\mu\text{m}$, $>64\mu\text{m}$, $>150\mu\text{m}$ and $>300\mu\text{m}$) were collected on the Cabo Frio Continental Shelf during 7 oceanographic cruises in 2012. Hg was determined by atomic absorption by generation of cold vapor and Se by ICP-MS; (ii) Distribution of Mercury in the water masses in the South Atlantic Ocean (24°s to 20°s), Brazilian Exclusive Economic Zone. For this, water was collected on two cruises, one from November 5 to 6, 2016 aboard the Ocean Stalwart ship, and another from December 5 to 20, 2016, at 17 points water was collected in depth profiles. The determination of HgT (non-filtered) in water was carried out according to the US EPA 1631 method. These data make up the Resurgence Project database, of the Petrobras Geochemistry network, and were interpreted for this dissertation. The results of Hg in marine plankton show higher values in the zooplankton fraction ($0.138\mu\text{g.g}^{-1}$) than in the phytoplankton fraction ($0.064\mu\text{g.g}^{-1}$), and demonstrate a process of biomagnification and trophic transfer. Se values, however, show higher concentrations in phytoplankton and lower concentrations in zooplankton. These results were not enough to demonstrate the antagonism between Se and Hg, but high concentrations of Se are observed in relation to Hg, which may be related to the role of Se as a Hg inhibitor, as reported in other studies for the region of the South Atlantic. The Hg:Al vs P:Al ratio in plankton by mesh sizes compared to crust value (Hg:Al), obtained an above average ratio of sediment and crust, which indicates biogenic/anthropogenic sources, and resurgence itself, in addition to the remineralization of this element in the water column, influenced by the phenomenon itself. The circulation process of this metal responded to the physical and chemical conditions imposed by the ACAS, where the values of HgT and Se were higher under the action of this mass in the study region. The water masses also present high Hg values in the study region, with the highest averages of 6.5pM , and indicate a strong contribution of the oceanic circulation to the high concentrations of Hg found, in addition to the continental discharge, and the time of residence

of this metal in older masses. TOC appears to be an important proxy for Hg concentration in marine waters. It may be responsible not only for the remineralization of Hg, but it may also associate with this element and moderate its speciation, mainly in background environments. The biological pump seems to influence, even on a small scale, the transfer of these metals to the sediment, mainly due to sea snow, which redistributes and recirculates these elements in the water column.

Keywords: metal; metalloid; body of water; upwelling; Cabo Frio.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Setorização Sedimentológica da Região da Plataforma Sudeste do Brasil (Figueiredo <i>et al.</i> 2015).....	8
Figura 2- A) Nefelino Sienito; B)Dique De Lamprófiro E Peitoril De Traquito Auto-Metamórfico Invadindo O Ortognaisse Doembasamento Metamórfico; C) Brecha De Tufo De Enchimento De Ventilação Subvulcânica; D) Xenólito Máfico.	9
Figura 3- Vista De Campo Dos Principais Tipos Rochosos Da Ilha De Cabo Frio (Motoki <i>et al.</i> 2013).....	11
Figura 4- Ciclo Do Mercúrio Nos Ambientes, Modificado de Selin (2009).....	12
Figura 5- Mercúrio Circulando Em Um Lago E Sua Bacia Hidrográfica.	14
Figura 6- Ciclo Do Hg No Sedimento (Morel <i>et al.</i> 1998).....	15
Figura 7- Modelo De Toxicocinética Do Mercúrio. Adaptado de Ramirez (2000).	16
Figura 8- Ciclo Do Selênio (Modificado De Sharma V.K, 2015).....	17
Figura 9- Ciclo Se Na Água (Modificado Amouroux et al. 2000).....	18
Figura 10- Fluxo Se No Sedimento (Modificado de Sharma 2015).....	19
Figura 11- Gráfico Dos Efeitos Do Se Com A Concentração De Mercúrio (Khan & Wang 2009)	20

Sumário

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xi
1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 METODOLOGIA	5
a. ARTIGO 1	5
b. ARTIGO 2	5
4 ESTADO ATUAL DO CONHECIMENTO	7
a. GEOLOGIA REGIONAL	7
b. CADEIA VITÓRIA-TRINDADE (CVT)	10
c. UMA REVISÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO	11
d. SELÊNIO.....	16
5 ARTIGO 1: MERCÚRIO E SELÊNIO EM BOMBA BIOLÓGICA SOB INFLUÊNCIA DE UPWELLING-DOWNWELLING, ATLÂNTICO SUL, PLATAFORMA DE CABO FRIO, BRASIL.....	21
6 ARTIGO 2	47
DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO NAS MASSAS DE ÁGUA NO OCEANO ATLÂNTICO SUL (24°S a 20°S), ZONA ECONÔMICA EXCLUSIVA BRASILEIRA.....	47
7 CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

A plataforma continental Sudeste e Sul do Brasil, abrange desde Cabo de São Tomé - RJ, até Arroio Chuí - RS, de acordo com Castro *et al.* (2006, p.11), e possui extensão aproximada de 2.831 Km. A plataforma Sudeste e Sul, é responsável por 50% da produção comercial pesqueira do Brasil, (Pereira & Gomes 2003), em parte devido ao fenômeno de ressurgência que ocorre sazonalmente nessa região, relacionado ao predomínio da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), nesta área.

A ACAS compõe um importante conjunto de massas de água que atuam na região, entre elas: a água tropical (AT), Água Central (AC), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária da Antártica (AIA), e a Água Profunda do Atlântico Norte (APAN) (Evans *et al.* (1983).

Todas as massas d'água presentes na região de Cabo Frio podem ser responsáveis pela circulação e transporte de diversos elementos, desde seu momento de origem, até sua mistura com outras massas oceânicas, principalmente por conta da circulação geral dos oceanos. Para o mercúrio (Hg), estudos anteriores relatam a contribuição da APAN para a concentração deste elemento em regiões do Atlântico Sul (Bowman *et al.* 2015). Essa massa d'água, que tem origem no Hemisfério Norte, local de alta atividade antrópica e emissão de Hg, é transportada para as regiões do Hemisfério Sul, pela circulação geral dos oceanos, e tende a trazer Hg dessa região, para o Atlântico Sul.

A Plataforma costeira de Cabo Frio, é também, caracterizada por um fenômeno de ressurgência costeira, que se apresenta como soerguimento das águas intermediárias e frias da ACAS, para águas superficiais. Este afloramento, ocorre por conta da interação: onda de tensão do vento, meandros ciclônicos da Corrente Brasileira (CB) e frentes térmicas (Castro & Miranda 1998, Silveira *et al.* 2008). Valentin *et al.* (1975), observaram que essas águas aflorantes são mais frias com temperatura inferior a 18° C podendo alcançar valores menores que 14° C, e por serem ricas em nutrientes (nitrato, fosfato, sílica), em comparação às águas superficiais, podem estimular a produtividade primária local.

Sob efeito da ressurgência, na região de Cabo Frio é observada uma elevada produção primária, que vai ser fundamental para o ciclo biogeoquímico de diversos elementos, como Hg e Se, além de influenciar no processo da bomba biológica. A ligação entre Hg nas águas superficiais e profundas, é supostamente a bomba biológica, que desempenha papel fundamental no ciclo biogeoquímico do oceano, exportando Hg adsorvido em partículas, neve

marinha, e ligantes orgânicos, proporcionando condições para processos de metilação e demetilação (Ortiz *et al.* 2015, Monperrus *et al.* 2007).

A ‘bomba biológica’ se refere ao conjunto de processos orientados biologicamente, que convertem a matéria orgânica dissolvida na superfície do oceano em biomassa através da fotossíntese, e o transportam para o interior do oceano. Esses processos envolvem mistura física, transporte e sedimentação gravitacional (Giering *et al.* 2018). Nesse sentido, o fitoplâncton é tido como a base do fluxo de carbono das cadeias tróficas na região limnética de ambientes aquáticos (Pomeroy 1974, Fenchel 1988), enquanto o zooplâncton, vai influenciar na quantidade de carbono orgânico (originalmente fotossintetizado pelo fitoplâncton na superfície dos oceanos) que atinge o mar profundo.

Os organismos do plâncton: assimilam o carbono inorgânico através da fotossíntese, e ingerem o carbono orgânico via predação e liberam uma parte deste em forma de pelotas fecais e fragmentos de organismos mortos gerando a neve marinha, a qual possui grande capacidade de adsorção de metais. Além da adsorção de metais pela neve marinha, esta também pode conter elementos absorvidos à estrutura do carbono. A maior parte da matéria orgânica do oceano é produzida *in situ* pelo fitoplâncton, ele é responsável por cerca de metade da fixação fotossintética de carbono da terra, a bioquímica desse processo, faz com que esses organismos assimilem os metais no processo (Vance *et al.* 2017), entre eles, o Hg e o Se.

O Hg, por sua vez, é um elemento conhecido por sua toxicidade e altos níveis de bioacumulação nos organismos aquáticos. Muitos estudos mostraram que o Hg sofre biomagnificação ao longo da cadeia trófica, e ainda organificação, atingindo sua forma mais tóxica de metil mercúrio no sistema aquático, demonstrando uma grande periculosidade para saúde humana ao ser ingerido. O selênio, por outro lado, atua como um agente protetor contra a toxicidade de metais exógenos, como Hg (US EPA 1997, Feroci *et al.* 2005). Alguns estudos têm mostrado que este micronutriente (Se) pode reduzir a concentração do metilmercúrio (MHg), bloqueando-o em compostos insolúveis (Sasakura & Suzuki 1998, Feroci *et al.* 2005), portanto, diminuindo sua toxicidade. No entanto, este oligoelemento é prejudicial em ingestões dietéticas superiores a 1 mg por dia (OMS 1987).

No Atlântico Sul, dados relacionados às concentrações de Hg e Se, são escassos (Živković *et al.* 2022, Bratkič *et al.* 2016). Kütter *et al.* 2022, Galvao *et al.* 2021, Manhães *et al.* 2020, destacam a importância de verificar a distribuição de Hg no Atlântico Sul, principalmente na zona de ressurgência costeira de Cabo Frio.

O fenômeno da ressurgência, neste sentido, pode ser responsável pela reposição de Hg e Se para águas superficiais, e apesar de não ser um dos elementos essenciais que alimentam a

teia trófica, observa-se um aumento natural das concentrações de Hg no ambiente costeiro em áreas sob influência de ressurgência (Galvão *et al.* 2021), que podem inclusive estar sendo uma via de contaminação por Hg e Se, através da bioacumulação, uma vez que áreas de ressurgência tem papel crucial na alimentação da população devido à intensa atividade pesqueira.

Considerando o futuro cenário da contaminação do Hg no Sudeste do Brasil e o risco potencial para a produção marinha e para saúde, o presente trabalho tem objetivo de fornecer os primeiros dados da distribuição do Hg na água na Zona Econômica Exclusiva do Brasil (ZEEB) e Hg e Se na bomba biológica no setor sudeste. Para isso, o presente trabalho irá analisar a distribuição de Hg e Se nos organismos planctônicos, as contribuições das massas d'água no transporte deste elemento, e por fim, a transferência destes para o sedimento.

No presente estudo, as concentrações de mercúrio total (Hg_{tot}) e selênio (Se_{tot}) foram determinadas na biomassa planctônica da região de Cabo Frio, e posteriormente, somente mercúrio total (Hg_{tot}) foi determinado nas massas d'águas superficiais da região (ACAS, AT, APAN, ASA), para investigar a biogeoquímica do Hg no ambiente marinho e sua interação com o Se, além de observar a influência da bomba biológica desses elementos. Esse estudo se torna necessário uma vez que, áreas de ressurgência tem papel crucial na alimentação da população, devido à intensa atividade pesqueira, e podem ser uma via de exposição à contaminação por Hg através da bioacumulação.

A hipótese aponta que a drenagem continental é uma fonte pontual de Hg e Se para região, sendo a circulação via bombeamento de águas intermediárias a principal fonte. Similar ao encontrado por Window & Taylor (1979) no Atlântico Norte, onde encontraram a intrusão das águas da corrente do Golfo como principal fonte de Hg em relação a drenagem continental para região costeira da Flórida. Além disso, tudo indica que a bomba biológica seja o meio de transporte mais importante desses metais para o sedimento, uma vez que é assimilado pelo plâncton, sendo esta provavelmente a via principal de transferência desses metais da coluna de água para o sedimento. A compreensão dos processos que ocorrem atualmente pode servir de base para modelos paleocenográficos e de cenários futuros, que permitirão uma melhor gestão da região costeira.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- O objetivo deste trabalho é investigar a biogeoquímica de mercúrio (Hg) e selênio (Se) na plataforma no setor sudeste do Brasil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a distribuição de Hg e Se na Bomba Biológica sobre influência de ressurgência costeira;
- Analisar a distribuição de HgT (amostras não filtradas), nas massas d'água da costa sudeste brasileira e abordar processos envolvidos nesta distribuição;
- Verificar o potencial de transferência da bomba biológica para o sedimento;

3 METODOLOGIA

A realização desta dissertação foi possível através da interpretação de dados obtidos do projeto ressurgência que compõe o banco de dados da rede de geoquímica da Petrobras. Ainda assim, algumas etapas do trabalho foram seguidas, desde os métodos convencionais de pesquisa, ou seja, apoio bibliográfico, estudo dos principais conceitos teóricos aplicados à geoquímica, e análise estatísticas por meio de softwares pré-instalados. As atividades realizadas durante o projeto ressurgência (2012-2016), e incluíram: coletas de amostras; análises químicas e biológicas; organização e validação de dados.

Na presente dissertação os dados disponíveis no banco do Projeto Ressurgência foram selecionados, posteriormente foi realizado tratamento estatístico. Os resultados foram apresentados na forma de gráficos e figuras, sendo interpretados e discutidos frente aos processos geoquímicos em questão.

a. ARTIGO 1

Foram coletadas 79 amostras de Plâncton, durante 7 cruzeiros oceanográficos no ano de 2012. As amostras foram coletadas com os seguintes tamanhos de malha: > 20 μm (fitoplâncton pequeno), > 64 μm (fitoplâncton) > 150 μm e > 300 μm (zooplâncton). Os procedimentos de coleta e acondicionamento de amostras seguiu o descrito em GEOTRACES Cruises protocol (Cookbook version 1.0, 2010). A determinação da concentração do Hg e Se total foi realizada segundo a metodologia proposta por Malm *et al.* (1989). A determinação de Hg foi realizada por meio da técnica de espectrometria de absorção atômica por geração de vapor frio (AASCV).

A determinação de selênio e alumínio foi realizada por Espectrômetro de Massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Thermo Fisher Xseries II). Além disso, no método de ICP-MS foi empregado o Rh como padrão interno. Para carbono orgânico total (COT) as medições foram feitas em um analisador elementar ANCA-GSL conectado a um espectrômetro de massa de razão de isótopos PDZ Europa 20-20 (Sercon Ltd., Cheshire, Reino Unido) na Universidade da Califórnia, Davis, na Instalação de Isótopos Estáveis. O fósforo foi analisado em triplicata através do método colorimétrico adaptado de Grasshoff *et al.* (1983), conforme descrito por Harreson *et al.* (2022).

b. ARTIGO 2

A amostragem de água foi realizada em dois cruzeiros, um de 5 a 6 de novembro de 2016 a bordo do navio Ocean Stalwart, e outro de 5 a 20 de dezembro de 2016, a bordo do

NPqHO Vital de Oliveira (H39), da Marinha do Brasil. Após a coleta, as amostras de água foram imediatamente armazenadas e transportadas em garrafas de vidro âmbar previamente limpas (HCl 10% e água Milli-Q) e mantidas sob refrigeração a 4°C. Os procedimentos de amostragem, manuseio de amostras e análise seguiram os protocolos da GEOTRACES Cruises (versão 2). No laboratório, as amostras de água (não-filtradas), foram submetidas ao tratamento químico com KBrO_3 e KBr em solução de HCl suprapuro, de acordo com o método US EPA 1631. As análises instrumentais foram realizadas usando um TEKRAN® série 2600 automatizado.

4 ESTADO ATUAL DO CONHECIMENTO

a. GEOLOGIA REGIONAL

A plataforma da região de Cabo Frio, possui três compartimentos de acordo com sua declividade: a plataforma interna (até aproximadamente as isóbatas de 50-70 m), plataforma média (entre 70 e 100 m) e plataforma externa (de 100 m até o início do talude). De modo geral, a topografia da plataforma continental é suave, e suas isóbatas dispõem-se paralelamente à linha de costa, à exceção de algumas poucas ilhas grandes, geralmente situadas próximas à costa, como a ilha Grande, a ilha de São Sebastião, a ilha de São Francisco e a ilha de Santa Catarina, e de muitas pequenas ilhas, situadas geralmente no interior de baías (Ruffato 2011). O recobrimento sedimentar da plataforma continental é predominantemente de areias quartzosas, na plataforma continental interna, e de lamas e areias terrígenas de composição variada, na plataforma média e externa.

De Figueiredo *et al.* (2015), ainda setorizou os aspectos sedimentar da região da plataforma sudeste do Brasil, como plataforma suavizada, e predomínio de sedimentos terrígenos, mais abundantes próximo a Cabo Frio (Figura 1). Em seu estudo, ele observa a existência de lentes de lama, que estão localizadas em sua grande maioria ao largo de Cabo Frio, destaca-se a morfologia suavizada dos sedimentos litoclásticos na plataforma continental interna e média da região sul.

A plataforma interna, possui uma composição sedimentar lamosa de materiais terrígenos, que formou um banco de lama inicialmente mapeado por Dias *et al.* (1982) e subsequentemente por Mahiques *et al.* (2004), possivelmente decorrente de eventos transgressivo-regressivos durante a última era glacial, o que favorece a deposição e acumulação de Carbono Orgânico nos sedimentos (Sanders *et al.* 2014). A plataforma externa, possui maior presença de sedimentos carbonáticos. Esses sedimentos são transportados por rios como o Paraíba do Sul, localizado a 180 km ao norte e da Baía de Guanabara a 150 km a oeste (Knoppers & Moreira, 1990).

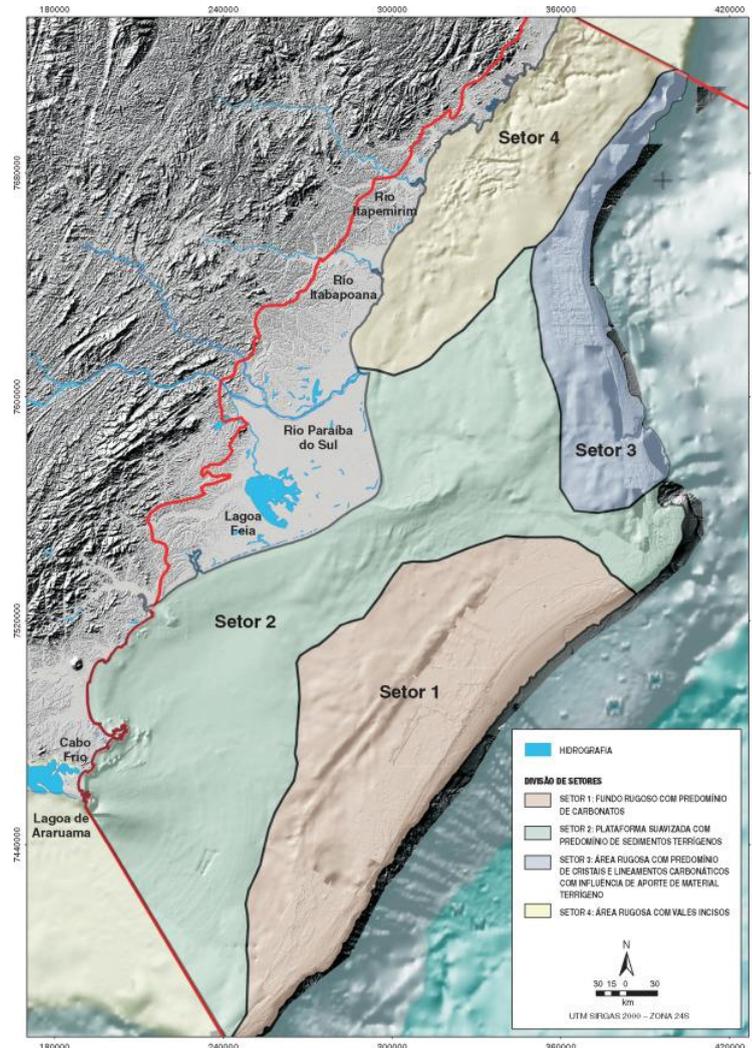


Figura 1- Setorização Sedimentológica da Região da Plataforma Sudeste do Brasil (Figueiredo *et al.* 2015).

A geologia continental de Cabo Frio, é ainda, influenciada por esse conjunto de sedimentos da plataforma sudeste do Brasil e pelos sedimentos originados da formação do Grupo Barreiras (GB). Esses sedimentos do GB consistem predominantemente de (1) areias siliciclásticas finas a grossas, (2) argilas caulíníticas cinzentas e mal selecionadas, amarelas e marrons (3) arenitos ferruginosos conglomeráticos com uma matriz caulinita (Bigarella 1975).

No entorno de Cabo Frio é observado um magmatismo alcalino, descrito em detalhes por Lima (1976) e depois investigado por Araújo *et al.* (1995), que é representado principalmente por pequenas intrusões de nefelina-sienitos e quartzo-sienitos, e por enxames de diques, dominados por traquitos e fonolitos com pequenas ocorrências de basanitos e traquibasaltos. As rochas alcalinas, são tipo pouco comum de substrato (rochas com alto teor de Ca e K), em sua maior parte ígneas intrusivas com alguns afloramentos de rochas vulcânicas alcalinas.

O embasamento metamórfico da região de Cabo Frio, é constituído principalmente pelo ortognaisse da unidade Região dos Lagos. Entre 23°S, 42°W, verifica-se o complexo intrusivo da região da Ilha cerca de 126 km a leste da cidade do Rio de Janeiro, sudeste do Brasil. As bordas sudoeste, sul e leste da ilha são compostas principalmente por embasamento de ortognaisses, e parcialmente por diques toleíticos do Cretáceo Inferior, diques lamprófiros do Cenozóico Inferior e brecha de tufo soldado subvulcânico (Motoki *et al.* 2013).

Duas principais unidades estratigráficas ocorrem no Terreno Cabo Frio (Heilbron *et al.* 1982): a) ortognaisses paleoproterózoicos (ca. 1.9 Ga) com intrusões de anfibolitos (Schmitt *et al.* 2004); b) e um conjunto mais novo formado por sucessão metassedimentar de alto grau composta de paragnaisses pelíticos a psamíticos com lentes de anfibolitos e calcissilicáticas

Motoki *et al.* (2013), fizeram observações de campo, em Cabo Frio, para identificar os corpos rochosos presentes, e observaram os seguintes corpos rochosos: 1) Embasamento metamórfico; 2) Diques toleíticos do Cretáceo Inferior; 3) diques lamprófiros do Cenozóico; 4) Brecha subvulcânica; 5) Corpo principal intrusivo de nefelina sienito e diques e soleiras de traquito auto-metamórficos; 6) Diques de fonolito (Figura 2).



Figura 2- A) Nefelino Sienito; B) Dique De Lamprófiro E Peitoril De Traquito Auto-Metamórfico Invadindo O Ortognaisse Do embasamento Metamórfico; C) Brecha De Tufo De Enchimento De Ventilação Subvulcânica; D) Xenólito Máfico. Fonte: (Motoki *et al.* 2013)

Zimbres *et al.* (1990), consideraram que a área foi pouco afetada pela orogênese Brasileira, o que permitiu a preservação das estruturas pré-brasilianas divergentes, os resultados foram obtidos em datações de rochas ortognaissicas da região de estudo.

Em estudo anterior, Coutinho (1995), observou uma extensa província carbonática da plataforma continental brasileira que abrange até a região de Cabo Frio, ao longo da plataforma costeira brasileira, desde Rio Pará (0,5°S) até as vizinhanças de Cabo Frio (23,5°S), o que seria provavelmente a mais longa e contínua plataforma atapetada por sedimentos carbonáticos do mundo. Esses sedimentos carbonáticos que ocupam as porções média e externa da plataforma, estão representados por areias e cascalhos formados por algas coralinas ramificadas e maciças, concreções, moluscos, briozoários e foraminíferos bentônicos. Santana (1979, 1999), enfatizou ainda que, nessa área, do nordeste e leste do Brasil até a altura de Cabo Frio, verifica-se a presença desses sedimentos ricos em carbonato contendo mais de 75% de CaCO₃.

b. CADEIA VITÓRIA-TRINDADE (CVT)

A CVT é constituída de 30 montes submarinos de forma cônica, reconhecidos morfologicamente por Motoky *et al.* (2012), como edifícios vulcânicos. Alguns desses edifícios foram expostos à superfície, tendo o topo inteiramente erodido, constituindo os guyots, atualmente nivelados a menos de 100 m de profundidade (Almeida 2002). A CVT é reflexo de uma importante atividade tectonomagmática do oceano na era cenozoica sobre área oceânica relacionada principalmente à Zona de Fratura Vitória-Trindade (ZFVT).

A ilha da Trindade é constituída por lavas e intrusões sódico alcalina e Sílica subsaturada, piroclastos diversos resultantes de cinco episódios vulcânicos e depósitos holocênicos (Almeida 1961). A ilha principal do arquipélago de Martin Vaz é composta por rochas vulcânicas alcalinas subsaturadas (ancaratrilo, tambuschito, fonólito e perquinito do tipo biotitahornblendito), com presença de rochas primitivas como foiditos e basanitos/tefritos (Castro & Antonello 2006). Segundo Almeida (2002), seis unidades litoestratigráficas são individualizadas em Trindade (Figura 3).

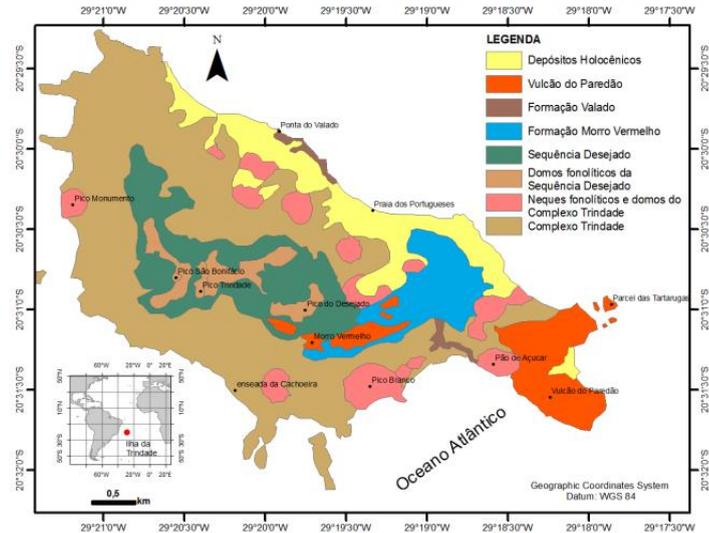


Figura 11 – Mapa geológico simplificado da ilha da Trindade.
Fonte: Adaptado de Almeida (1961).

Figura 3- Vista De Campo Dos Principais Tipos Rochosos Da Ilha De Cabo Frio (Motoki *et al.* 2013).

c. UMA REVISÃO DE MERCÚRIO E SELÊNIO

De acordo com o Programa Ambiental das Nações Unidas (PNUMA), o mercúrio (Hg), é um elemento natural e extremamente tóxico para seres humanos, um poluente global com um ciclo extenso, que alterna entre diversos compartimentos ambientais como ar, água, sedimentos, solo e organismos (Figura 4), (Moreno *et al.* 2005). Esse metal que possui diversas formas no ambiente, como metálica, gasosa, composto orgânico e inorgânico. O Mercúrio é o elemento que possui o maior potencial tóxico ao ser lançado no ambiente, isso porque ele sofre biomagnificação e bioacumulação ao longo da cadeia trófica, atingindo sua forma mais tóxica (metilmercúrio) no sistema aquático (Siqueira *et al.* 2005).

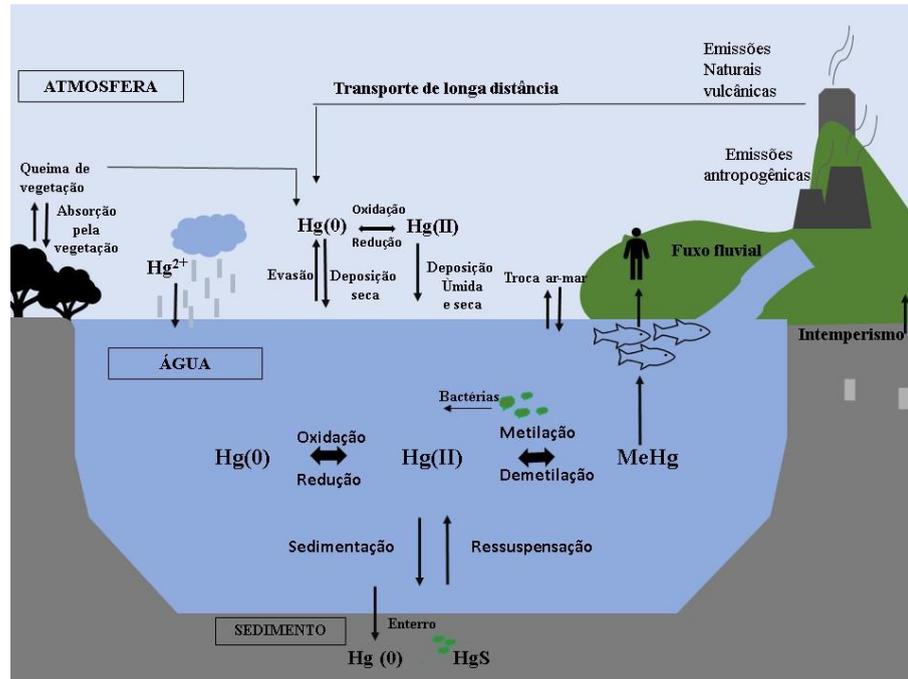


Figura 4- Ciclo do Mercúrio nos Ambientes. Modificado de Selin (2009).

Por conta da sua bioacumulação e bioacumulação na cadeia trófica, o mercúrio recebe uma maior atenção dos pesquisadores, uma vez que ele vai afetar toda a teia trófica, a começar pela base, onde estudos indicam efeitos deletérios como: aumento do estresse oxidativo e danos no DNA de algas fitoplanctônicas (Sato & Matsumoto 2008).

O mercúrio é capaz de começar seu ciclo ao ser emitido de fontes geológicas e de superfícies terrestres e oceânicas em sua forma elementar (Hg0), e pode ser emitido por fontes antropogênicas, como usinas termoeletricas a carvão. No entanto, fontes antropogênicas também podem emitir mercúrio em duas formas diferentes: mercúrio divalente (HgII), e mercúrio associado ao material particulado (HgP).

O passo chave para remoção de mercúrio da atmosfera, é sua oxidação de mercúrio elementar para mercúrio divalente, sendo este considerado um importante sumidouro do mercúrio elementar (Pal B & Ariya PA 2004, Hall B 1995) Dessa forma, esse elemento pode ser transportado por milhares de quilômetros antes de se complexar com partículas de água e de poeira ou oxidar em íon mercurioso (Hg²⁺), para então precipitar em forma de chuva, nos ambientes aquáticos e terrestres (Selin, 2009). Ele pode retornar à atmosfera dos solos tanto por redução à mercúrio elementar e logo difusão ou transporte de massa, ou pode ser liberado quando há queimada de matéria orgânica a qual ele está ligado (Selin, 2009).

No meio aquático, a distribuição e disponibilidade do metal são influenciadas pelas propriedades físico-químicas e biológicas do ambiente. Além disso, o mercúrio vindo da

atmosfera chega até os ecossistemas de água doce, em áreas distantes de fontes pontuais, por deposição direta nas superfícies dos lagos e através do escoamento de bacias hidrográficas. Em sistemas de água doce, o mercúrio divalente pode ser depositado no oceano por deposição seca e úmida, e mercúrio elementar por deposição seca (Selin, 2009).

No sistema fluvial, ele pode sofrer redução para mercúrio elementar, e posteriormente volatilização, conversão a organomercuriais, e adsorção a material particulado, deposição em sedimentos anaeróbicos e ser lixiviado para o ambiente marinho. Uma vez nesse ambiente, o mercúrio está sujeito a vários processos biogeoquímicos que incluem associação com vários ligantes, como Cl⁻, OH⁻, substâncias húmicas, precipitação e dissolução com minerais, reações de oxidação e redução, metilação e desmetilação, adsorção e dessorção; sedimentação, ressuspensão, e transporte para as águas profundas e captação por biota aquática (Stein *et al.* 1996; Haitzeret *et al.* 2003; Fitzgerald *et al.* 2007).

Nos oceanos, se encontram uma grande fração do reservatório de mercúrio, que conseqüentemente, afeta as concentrações atmosféricas fortemente, por conta da troca ar-mar entre eles (Soeren *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2015 b). Além disso, o afundamento do mercúrio de trocas atmosféricas é uma característica importante do ciclo biogeoquímico global de Hg (Mason *et al.* 1994; Gill e Fitzgerald, 1987), já que ele contribui para a distribuição do elemento para águas mais profundas. Considera-se a hipótese que Hg se acumula lentamente nas águas profundas do oceano, onde em geral foram registradas as maiores concentrações.

Em ambientes oceânicos, o ciclo biogeoquímico do Mercúrio, está intimamente ligado aos organismos aquáticos e sua concentração depende muito da sua concentração na cadeia trófica. As principais formas do Hg no oceano são mercúrio elementar, mercúrio divalente, metilmercurio (MeHg), dimeltimercurio (DMeHg), mercúrio coloidal e particulado, como expresso na figura 5 (Mason & Filthered, 1993).

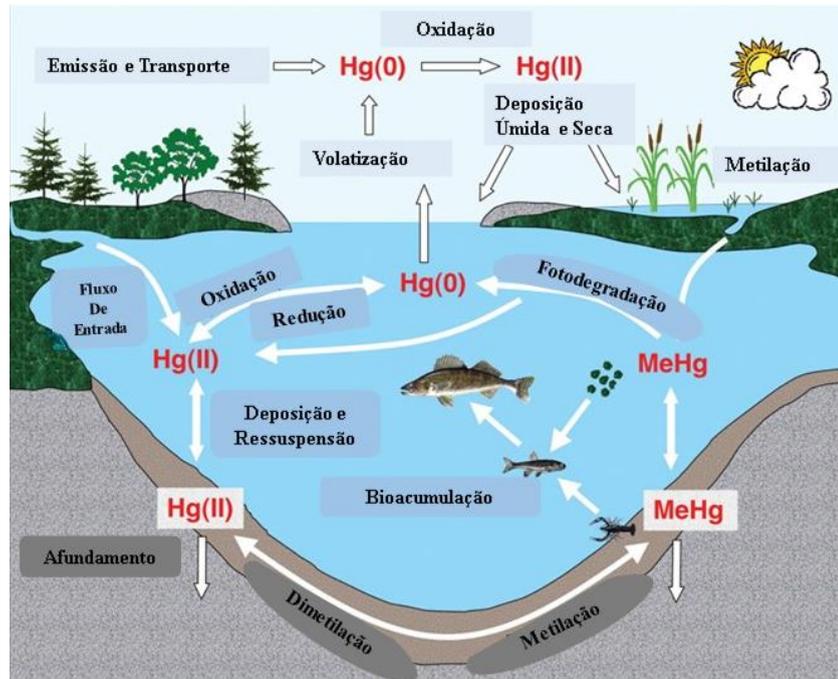


Figura 5- Mercúrio Circulando Em Um Lago E Sua Bacia Hidrográfica. Reproduzido Com Permissão De Engstrom (118), Copyright 2007 National Academy Of Sciences, Eua Abreviaturas: Hg(0), Mercúrio Em Sua Forma Elementar; Hg(II), Mercúrio Bivalente; MeHg, Metilmercúrio Fonte: Modificado de Selin (2009).

Na superfície terrestre, esse elemento pode vir por deposição úmida ou seca. A maior parte do mercúrio na superfície terrestre global é depositada como Hg^{2+} da atmosfera. Após ser depositado, parte desse mercúrio se volatilizará rapidamente para a atmosfera. O restante será incorporado a um reservatório de solo de longa duração, onde pode evadir-se lentamente para a atmosfera em uma escala de séculos a milênios. No ambiente terrestre, o maior reservatório de mercúrio, encontra-se nos solos (Grigal 2003, Obrist 2012).

Diversos processos químicos e biológicos ocorrem com o mercúrio ao ser incorporado no solo, como metilação por meio de bactérias sulfato redutoras, além de associação à matéria orgânica, onde se liga fortemente a grupos de enxofre reduzidos, como na figura 6. Dessa forma, o mercúrio fica disponível no ambiente, para ser reemitido para atmosfera. Harrison & De Mora (1996), por exemplo, citaram em seu trabalho que as bactérias anaeróbias, convertem o mercúrio divalente a metil-mercúrio, que depois se difunde para atmosfera e retorna pela água da chuva para rios e oceanos, ou crosta terrestre.

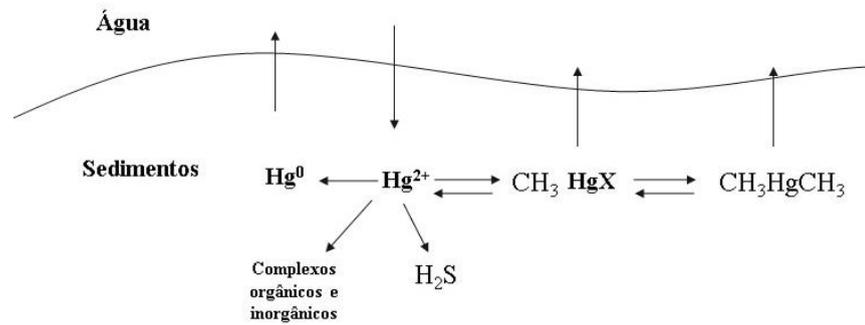


Figura 6- Ciclo do Hg no Sedimento (Morel *et al.* (1998).

Em organismos aquáticos, encontra-se a mais importante via de bioacumulação do mercúrio na cadeia trófica. Os organismos planctônicos são capazes de ingerir esse elemento através de absorção passiva da superfície ou através de alimentos. Para os autótrofos, a exposição ao mercúrio nem sempre é nociva, no entanto, os heterótrofos, podem ser expostos a concentrações prejudiciais por uma segunda via. O metilmercúrio, por exemplo, biomagnifica ao longo da cadeia alimentar conforme os predadores se alimentam de outros organismos e absorvem contaminantes elemento contido neles, tornando-se nocivos a uma certa taxa de exposição, esse processo pode ser exemplificado no modelo de toxicocinética do Hg, na figura 7.

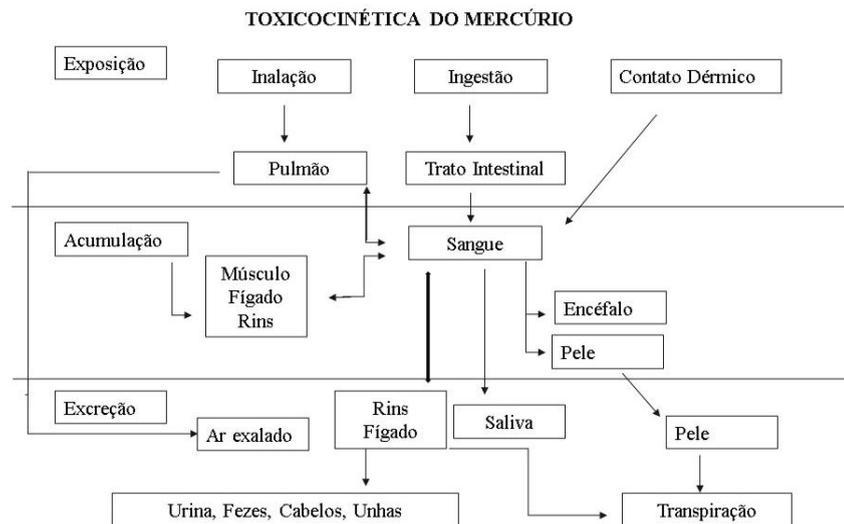


Figura 7- Modelo de Toxicocinética do Mercúrio. Adaptado de Ramirez (2000).

d. SELÊNIO

O selênio (Se), é um elemento essencial para saúde humana, mas que possui propriedades tóxicas dependendo da concentração em que é ingerido. Sua deficiência é responsável por cardiomiopatias, distrofia muscular e desordens na reprodução em várias espécies animais. Sua importância se dá pelo fato de possuir propriedades anti-oxidantes e anti-cancerígenas. Por outro lado, o Se apresenta um pequeno intervalo de concentração entre o nível essencial e o toxicológico, onde doses tóxicas são somente 100 vezes maiores do que aquelas necessárias para as funções fisiológicas (Coelho 2004), tornando-o prejudicial à saúde.

O Se é encontrado no ambiente sob quatro formas de oxidação, as quais: $-II$, 0 , $+IV$ e $+VI$, além das formas orgânicas e inorgânicas (Seixas 2007). Ele possui uma grande semelhança química com o enxofre, na geosfera, por exemplo, ele está associado ao depósito de enxofre e carvão (Dauphas 2013, Wang & Becker 2013). Em ambientes terrestres, os maiores reservatórios de selênio são minérios de sulfeto, pirita e carvões com alto teor de enxofre. Fontes geológicas e antropogênicas liberam selênio como óxido de Selênio (SeO) no meio ambiente, mas ele também pode ser derivado de fontes artificiais como seu uso em uma série de indústrias, de cerâmica e fabricação de vidro e produtos farmacêuticos, por exemplo.

As transformações do Selênio são regidas por diversos processos físicos, químicos e biológicos. Os processos químicos incluem valores de pH, condições redox, conteúdo de matéria orgânica e a presença de íons competitivos. Os processos físicos são regidos pelos efeitos de sorção de solos e sedimentos. Já os processos biológicos compreendem as

transformações de Se que ocorrem por meio de diferentes cepas bacterianas, que envolvem redução, alquilação, desalquilação e oxidação.

O ciclo do Selênio, apresentado na figura 8, possui fontes locais e regionais. Essa última inclui deposição atmosférica úmida e seca derivada de fontes antropogênicas como: queima de combustível fóssil, fundição de metais, e emissões naturais, como biometilação, atividade vulcânica. Já as fontes locais são intemperismo e lixiviação, além de fontes antropogênicas, como fertilizantes a partir de Se.

As emissões atmosféricas de Se são um ponto chave para ciclagem desse elemento na natureza. A troca ar-mar, por exemplo, é um componente importante do ciclo entre a atmosfera e a superfície do oceano. Na atmosfera, esse elemento está presente principalmente como Selenito (Se IV) e Selenato (Se VI) e se depositam no oceano majoritariamente dissolvidos em deposição úmida (Arimoto *et al.* 1997, Scudlark & Church *et al.* 1997). Apesar de Selenito e Selenato serem as principais formas depositadas em ambientes aquáticos, nos oceanos, selenito inorgânico como HSeO_3^{2-} e selenato como SeO_4^{2-} , são as formas mais presentes nesse ambiente (Cutter & Cutter 1995, Measures & Burton, 1980).

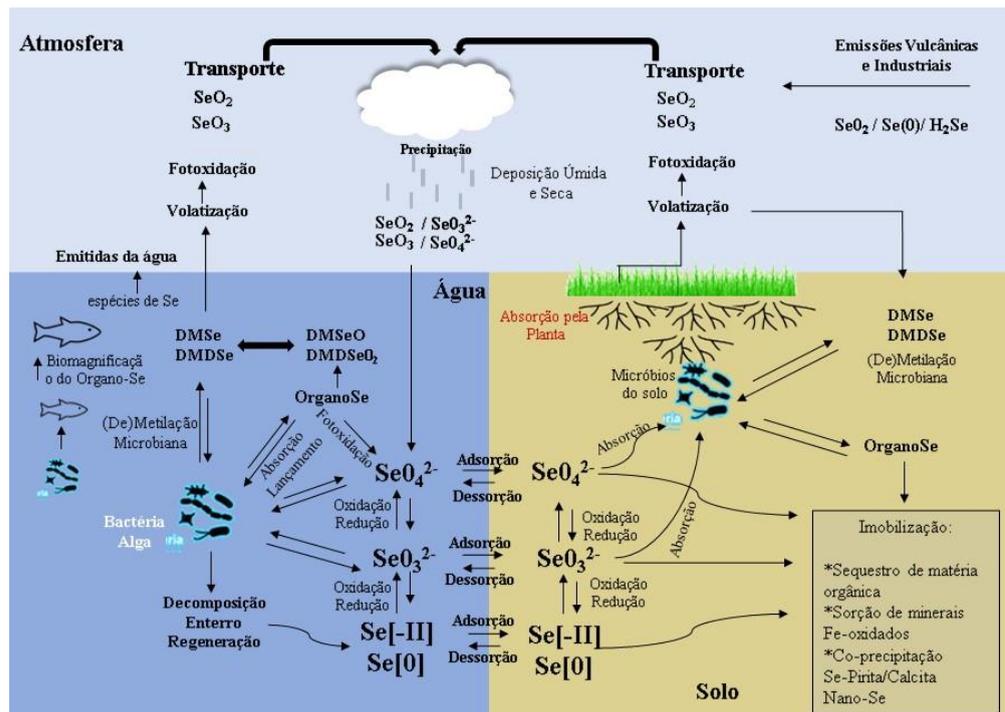


Figura 8- Ciclo do Selênio (Modificado de Sharma 2015)

A especiação é a principal forma de determinar a biodisponibilidade, mobilidade e reatividade do Se em as águas naturais. Na água existem três destinos para o Selênio, pode ser

absorvido ou ingerido por organismos, pode se ligar a sólidos em suspensão ou sedimentos, e pode permanecer em solução livre. A principal via para a formação de espécies de Se metilado na superfície do oceano é através da absorção de Se inorgânico pelo fitoplâncton e conversão em compostos orgânicos (aminoácidos e proteínas contendo Se), que são posteriormente degradados em compostos metilados, figura 9 (Amouroux *et al.* 2000).

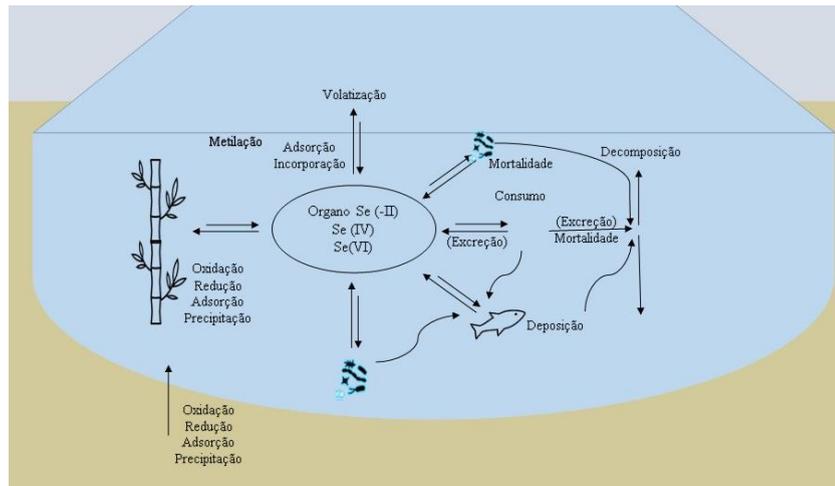


Figura 9- Ciclo Se na Água (Modificado Amouroux *et al.* 2000).

Cerca de 90% do selênio presente no sistema aquático está nos sedimentos (Bowie, 1998). O ciclo nesse ambiente é regido por processos físico-químicos e biológicos, (Figura 10). Já no solo, são encontrados especialmente o selenato e o selenito, que são bastantes solúveis em água, porém tóxicos no ambiente. Além, disso, são encontrados em menores quantidades, o selênio elementar, que é insolúvel em água e não apresenta riscos aos sistemas biológicos, e sua forma orgânica, que é altamente biodisponível para organismos (Mouta 2008, Seixas 2007).

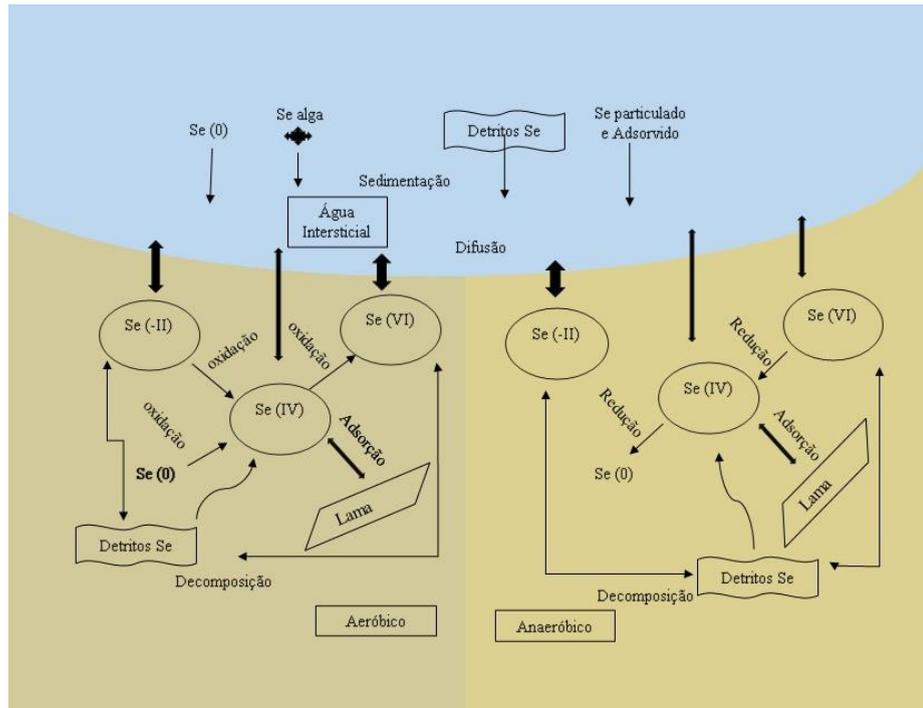


Figura 10- Fluxo Se no Sedimento (Modificado de Sharma 2015).

O selênio possui propriedades protetoras contra a toxicidade de metais exógenos, o mercúrio é um dos principais desse grupo. (Feroci *et al.* 2005). Sasakura & Suzuki (1998), Feroci *et al.* (2005), demonstraram em estudos anteriores que o Se pode reduzir a disponibilidade de Hg, como metilmercúrio, bloqueando-o em compostos insolúveis. Dessa forma, a proteína Glutathiona peroxidase e a muitas outras selenoproteínas, são capazes de interagir com outros nutrientes que afetam o equilíbrio antioxidante das células. A figura 11 pode demonstrar essa interação.

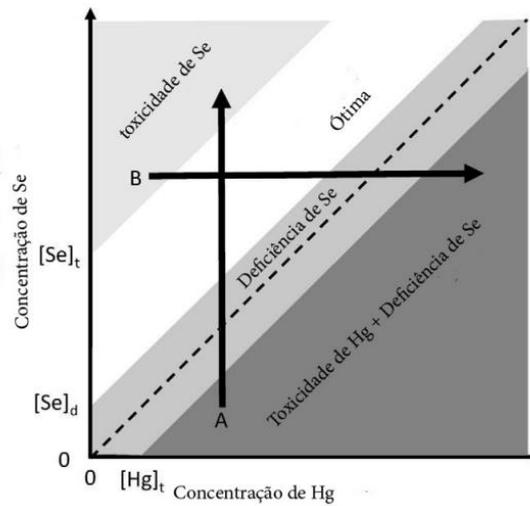


Figura 11- Gráfico Dos Efeitos Do Se Com A Concentração De Mercúrio (Khan & Wang 2009)

Esses elementos possuem uma rica importância na teia alimentar marítima, uma vez que suas concentrações nos organismos predadores de topo, podem ser perigosos para saúde humana ao ser ingeridos. Além do selênio, assim como outros elementos desempenham funções essenciais no organismo humano, agindo como construtores ou reguladores de funções vitais.

5. ARTIGO 1: MERCÚRIO E SELÊNIO EM BOMBA BIOLÓGICA SOB INFLUÊNCIA DE UPWELLING-DOWNWELLING, ATLÂNTICO SUL, PLATAFORMA DE CABO FRIO, BRASIL.

Alina Criane de Oliveira Pires¹, Sabrina Pinto Ramos², Orangel Aguilera^{1,3}, Jeremie Garnier⁴, Silvia Keiko Kawakami², Eduardo Vianna Almeida⁵, Emmanoel Vieira Silva-Filho⁶, Ana Luiza Spadano Albuquerque⁷, Vinicius Tavares Kütter¹

- 1- Programa de Pós graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Campus Guamá, PA 66075-110, Brazil;
- 2- Laboratório de Oceanografia Química, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Campus Guamá, PA 66075- 110, Brazil
- 3- Universidade Federal Fluminense (UFF), Laboratório de Paleoecologia e Mudanças Globais, Campus Gragoatá, Bloco M, No. 110, CEP: 24210-200, Niterói, Rio de Janeiro, Brazil
- 4- Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brazil.
- 5- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Departamento de Zoologia Centro de Ciências da Saúde Av. Carlos Chagas Filho, n. 373 CEP 21941-902 Cidade Universitária Rio de Janeiro
- 6- Programa de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ 24020-150, Brazil;
- 7- Programa de Pós-Graduação Dinâmica dos Oceanos e da Terra, Universidade Federal Fluminense, Niteroi 24210346, Brazil

Corresponding author: alinapires16@gmail.com

Abstract

Hg is an element with great polluting potential, as it undergoes biomagnification along the trophic web. The present study investigated the distribution of Hg and Se as part of the biological pump of the Cabo Frio platform, southeastern Brazil. 64 plankton samples collected in 2012 comprised fractions of $> 20 \mu\text{m}$, $> 64 \mu\text{m}$, $> 150 \mu\text{m}$ and $> 300 \mu\text{m}$ sizes. The Hg results showed higher values in the zooplankton fraction ($0.138 \mu\text{g g}^{-1}$) compared to phytoplankton ($0.064 \mu\text{g g}^{-1}$) and indicated a process of biomagnification and trophic transfer. The Hg:Al vs P:Al ratios in plankton by mesh sizes, compared to background (Hg:Al), contrasted biogenic and anthropogenic sources of Hg in the area. We observed an excess of Se in relation to Hg in plankton and high concentrations of Se in phytoplankton, which may be indicative of reduction the of Hg toxicity due to its interaction with Se.

keywords: metal, plankton, biomagnification, South Atlantic Central Water (SACW), Coastal Water (CW)

Introdução

Nos últimos 600 anos, a concentração de mercúrio (Hg) nas águas profundas do Oceano Atlântico Sul aumentou (Zhang *et al.* 2014; Lamborg *et al.* 2014). Apesar das recentes intervenções globais para reduzir e eliminar as emissões desse metal no meio ambiente, muitas atividades humanas utilizam Hg em seus meios de produção e, portanto, tornam-se significativamente responsáveis por emití-lo ao meio ambiente. A Convenção internacional de Minamata sobre mercúrio, por exemplo, assinada por 128 países desde 2013, busca reduzir o uso desse elemento nas atividades humanas e tem como objetivo central a proteção do ser humano e do meio ambiente das emissões antrópicas e dos efeitos dos compostos de Hg (Brasil, Decreto nº 9.470).

As fontes de Hg para o meio ambiente são destacadas pela queima de combustíveis fósseis, mineração de ouro, descarte de resíduos e fabricação de metais não ferrosos (Pirrone *et al.* 2009). Além disso, as fontes naturais desse elemento incluem intemperismo de rochas, evasões de solo e vegetação, fontes hidrotermais, vulcões e queima de biomassa. No ciclo biogeoquímico do Hg, a atmosfera representa a via de transporte mais

importante para a dispersão global e entrada nos oceanos, por meio da troca ar-oceano nas águas superficiais (Bowman *et al.* 2020).

Mercúrio é encontrado globalmente e seu ciclo se alterna entre a atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. No entanto, sua forma mais tóxica e nociva à vida é encontrada no ecossistema marinho, principalmente acumulada em predadores de topo. Isso porque o Hg sofre biomagnificação ao longo da teia trófica e até mesmo organificação, atingindo sua forma mais tóxica de metilmercúrio no sistema aquático (Batrakova *et al.* 2014).

Já o selênio (Se) é um elemento essencial para os seres vivos que participa como cofator em processos bioquímicos, mas apresenta propriedades tóxicas dependendo da concentração em que é ingerido. O selênio atua como um agente protetor, pois reduz a disponibilidade de metilmercúrio por complexação como (seleno)aminoácidos (Sasakura & Suzuki, 1998; Feroci *et al.* 2005), e respostas antagônicas entre as distribuições de Hg e Se nos tecidos de organismos vivos têm frequentemente observada (Feroci *et al.* 2005; Manceau *et al.* 2021).

A principal etapa da ciclagem do Se na natureza envolve a fase atmosférica. Na atmosfera, este elemento está presente principalmente como selenito (Se IV) e selenato (Se VI) e é depositado no oceano principalmente dissolvido em deposição úmida (Sharma, 2015; Arimoto *et al.* 1997; Scudlark & Church *et al.* 1997). Nas águas oceânicas, as concentrações totais de Se apresentam um perfil vertical característico do comportamento nutriente, com depleção nas águas superficiais e enriquecimento nas águas profundas (Cutter & Cutter 2001).

Um dos principais processos para ciclagem de elementos como Hg e Se na coluna de água envolve a bomba biológica. Na bomba biológica, a flocculação da matéria orgânica gerada através da neve marinha, que é formada por detritos orgânicos como organismos mortos, pellets fecais, acaba sequestrando metais ou absorvendo a estrutura do carbono que é levado para o fundo marinho. Este fenômeno de eliminação pode ser o principal responsável pela transferência de metais entre os compartimentos ambientais marinhos (Holland & Turekian, 2011).

Além disso, a comunidade planctônica contribui com a produção de compostos gasosos de selênio em ambientes marinhos, o que resulta na sua emissão para a atmosfera (Amouroux *et al.* 2001). Nesse sentido, áreas de ressurgência são locais importantes para a investigação dos ciclos biogeoquímicos de Hg e Se devido à maior produtividade

marinha e mistura de águas superficiais e profundas, levando à rápida bioacumulação de organomercúrio na biota (Conaway *et al.* 2009)

Publicações recentes (Kütter *et al.* 2022 a; Galvão *et al.* 2021; Manhães *et al.* 2020) destacam a importância da distribuição de Hg no Atlântico Sul, especialmente na região de ressurgência costeira do sudeste do Brasil. Nestes estudos, foi demonstrada a existência de um hotspot de Hg associado a processos oceanográficos de ressurgência de águas intermediárias (Água Central do Atlântico Sul). Conaway *et al.* (2009) demonstraram o papel do processo de ressurgência costeira como fonte de Hg que facilita a incorporação de compostos organomercúricos na biota. Além disso, embora as áreas de ressurgência representem uma pequena porcentagem da superfície total dos oceanos, elas são os principais locais de pesca do mundo (Jennings *et al.* 2001).

Na região sudeste do Brasil, o Estado do Rio de Janeiro é considerado o terceiro maior produtor nacional de peixes marinhos (79.000 toneladas/ano) (MPA, 2011), devido à influência da ressurgência costeira que ocorre na área. Estudos apontam para uma intensificação da ressurgência costeira como resultado das mudanças climáticas globais (Sydeman *et al.* 2014; Bakun, 1990; Bakun *et al.* 2015; Wang *et al.* 2015). Conseqüentemente, qualquer aumento ou diminuição na ressurgência costeira globalmente pode resultar em um efeito de retroalimentação em todos os ecossistemas oceânicos e, indiretamente, a longo prazo, em mudanças no sistema terrestre (Summerhayes *et al.* 1995).

Considerando a capacidade de biomagnificação e toxicidade do Hg, o acúmulo desse elemento em organismos do topo da cadeia alimentar pode representar um risco à saúde dos ecossistemas, inclusive à saúde humana pelo consumo desses organismos predadores de topo, que compõem a dieta de muitas populações (Galvão *et al.* 2021; Manhães *et al.* 2020; Silva-Filho *et al.* 2014; Silva *et al.* 2011).

Com a crescente contaminação por Hg no Oceano Atlântico Sul e um hotspot deste elemento na região, o risco de contaminação aumenta principalmente devido às zonas de ressurgência, que fortalecem a produção primária e depois a produção pesqueira. Assim, o presente estudo aborda a investigação da distribuição de Hg e Se na comunidade planctônica sob influência do sistema ressurgência-descida na costa de Cabo Frio, sudeste do Brasil.

Materiais e métodos

Área de estudo

A plataforma costeira de Cabo Frio a 23°S no sudeste do Brasil é a região caracterizada pela ocorrência de eventos intermitentes de ressurgência ao longo do ano, com a intrusão das águas intermediárias frias do Atlântico Sul Central (CASC) na zona fótica (Belem *et al.* 2013; Albuquerque *et al.* 2014).

A pluma fria de ressurgência superficial (~16°C após mistura ascendente), estende-se por 104 km na direção SSE, em média, com um recorde máximo de 400 km (Castro *et al.* 2006; Coelho-Souza *et al.* 2012). Além disso, as massas hídras oligotróficas Água Costeira (AC) e Água Tropical (AT) também estão presentes na região. A ACAS é enriquecida em nutrientes (nitrato, fosfato, sílica) em comparação com águas superficiais oligotróficas (Suzuki *et al.* 2015; Moser *et al.* 2014; Guenther *et al.* 2008; Valentin 2001; Moser & Giancesella-Galvão, 1997).

A produtividade primária local na superfície, induzida por ACAS, varia de 2 – 14 mg C m⁻³ h⁻¹ e 0,5 a 6 mg chl a m⁻³ (Valentin & Coutinho 1990; Gonzalez-Rodriguez *et al.* 1992). A taxa de produção primária (> 30 m de profundidade) apresenta valores de 0,5 a 0,8 mg C m⁻³ dia⁻¹ (Knoppers & Pollehne 1991). Segundo Valentin (1994), esta região apresenta um gradiente litoral-oceano em abundância de fitoplâncton localizado próximo à região de ressurgência, bem como biomassa de zooplâncton localizada próximo à costa com máximo de 100 organismos.m⁻³ (5000 org m⁻³ durante a ressurgência períodos) e 500 org m⁻³ na plataforma externa.

A fração fitoplanctônica em Cabo Frio é dominada principalmente por dinoflagelados, seguidos por diatomáceas e cocolitóforos (Moser *et al.* 2014). Guenther *et al.* (2008) mencionaram o nanoplâncton como a fração de tamanho dominante durante o período de downwelling, seguido pelo picoplâncton. Bassani *et al.* (1999) identificaram as microalgas *Asterionella gracilis*, *Skeletonema costatum* e *Nitzschia closterium* como as espécies mais abundantes durante o período de downwelling, e *Chaetoceros spp.* e *Pleurosigma spp.*, responsáveis pela abundância máxima no final dos períodos de ressurgência. Quanto ao zooplâncton, os grupos dominantes são os copépodes seguidos pelos cladóceros e Pseudevadne tergestina (Guenther *et al.* 2008).

Sampling

Um total de 64 amostras de plâncton foram coletadas na Plataforma Continental de Cabo Frio durante 7 campanhas a bordo de navios (Figura 1). As amostragens foram

realizadas nos dias 9 de março, 4 de abril, 29 de maio, 22 de agosto, 21 de setembro, 30 de outubro e 13 de dezembro de 2012. Os parâmetros físico-químicos da água foram medidos com sondas multiparâmetros (Modelo YSI6600V2).

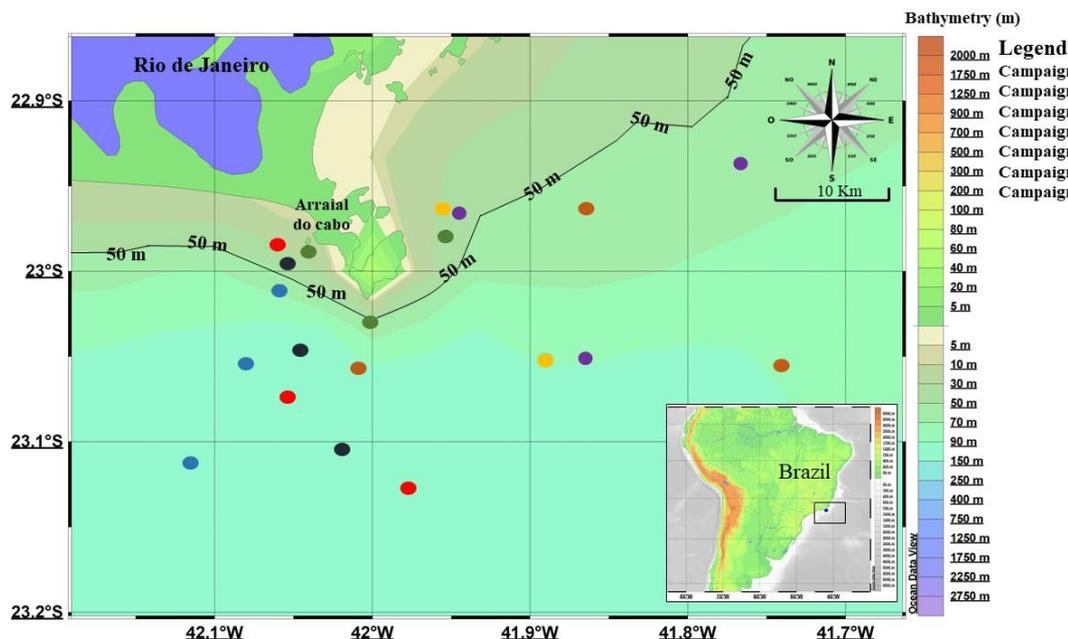


Figura 1: Local de amostragem na plataforma costeira de Cabo Frio.

Foram utilizadas redes de plâncton de superfície horizontal com malhas de diferentes tamanhos, incluindo >20 (pequeno fitoplâncton), >64 (fitoplâncton), >150 e >300 (zooplâncton). Amostras de plâncton foram filtradas pela mesma malha para retirar a água, e congeladas a -4°C durante o transporte para o laboratório onde foram liofilizadas (24 a 48 horas) e posteriormente pulverizadas em almofariz. O protocolo GEOTRACES Cruises foi seguido para procedimentos de amostragem, embalagem e armazenamento (Cookbook versão 1.0, 2010).

Análises químicas

A determinação de Hg, Se e Al como metais totais foi realizada utilizando 0,3 g de plâncton liofilizado, com digestão em 5 mL de solução purificada de HNO₃ 65% PA (destilação em Berghoff BSB-939-IR) em sistema de micro-ondas (Potência 1400, rampa 10, espera 25 min) (onda de velocidade Berghoff 4).

O mercúrio foi determinado pelo método baseado na Espectrometria de Absorção Atômica por Geração de Vapor Frio, AASCV (Bacharach, modelo COLEMAN-50 D). Selênio e Al foram determinados por Espectrometria de Massa de Plasma Acoplado

Indutivamente, ICP-MS (Thermo Fisher Xseries II). O controle analítico foi verificado através de amostras em branco, padrão interno e material de referência certificado (BCR 414). As porcentagens médias de recuperação para os materiais de referência certificados foram de 102% para Al, 94% para Se e 104% para Hg.

O fósforo foi analisado em triplicata usando o método colorimétrico adaptado por Grasshoff *et al.* (1983), conforme descrito por Kütter *et al.* 2014).

Transferência e fontes tróficas de Hg e Se

O fator de biomagnificação (BMF) foi calculado pela equação $BMF = CD/CP$. CD é a concentração do elemento no predador e CP é a concentração do elemento nas presas, segundo Gray (2002). O aumento da concentração entre os níveis tróficos é determinado quando o fator de biomagnificação calculado é significativamente maior que 1,0 (Bergés-Tiznado *et al.* 2019)

Estudos recentes usando a razão Fósforo (P): Alumínio (Al) ou Titânio (Ti) vs metal:Al ou Ti em frações de plâncton para determinar as fontes de metais em diferentes oceanos mostraram bons resultados (Chifflet *et al.* 2022; Kütter *et al.* 2002B). As razões entre Hg e Al e P e Al nas frações planctônicas foram calculadas e comparadas com a concentração média presente na crosta para identificar a origem dos metais. Para entender melhor os valores encontrados para as razões, a composição média da crosta global foi substituída pela média dos sedimentos locais conforme descrito por Figueiredo *et al.* (2013).

Análise estatística

O teste de Shapiro-Wilk e posteriormente o teste de Kruskal-Wallis foram realizados com Statistica® Versão 12. Esta análise foi realizada para investigar as diferenças entre as frações de plâncton (>20 µm, >64 µm, >150 µm e >300 µm) sem distribuição de normalidade.

Resultados

Configurações hidrográficas e meteorológicas gerais

A predominância de massas d'água durante a campanha de estudo foi descrita anteriormente por Venâncio *et al.* (2014), com base no diagrama de temperatura e salinidade. As amostras de água apresentaram um alto grau de mistura, devido a múltiplos fatores que influenciam a estrutura física da água conforme mostra a Figura 2.

Na superfície (<15 m), durante o outono (março a maio), houve um domínio AC, que variou de 39 a 61% da massa total de água, com exceção de um ponto próximo ao

continente com ACAS (51%) e dois domínios AT (42 e 54%). No inverno (junho a agosto) dois pontos apresentaram domínio AT (46 e 50%) e um domínio ACAS (80%). Na primavera (setembro a novembro, n = 6), houve predominância de ACAS, na maioria dos pontos amostrais (45 a 52%), um domínio AT (45%) ocorreu em uma amostra. Apenas um ponto amostral na nascente, na superfície (<15 m), apresentou mistura semelhante das 3 massas de água (~ 30%). Durante o verão (dezembro a fevereiro, n = 3), o sistema foi composto por ACAS (48 - 59%) em dois pontos e AT em um ponto (60%). Ao longo do ano o domínio ACAS ocorreu nas profundidades (> 15 m) em todas as estações de amostragem.

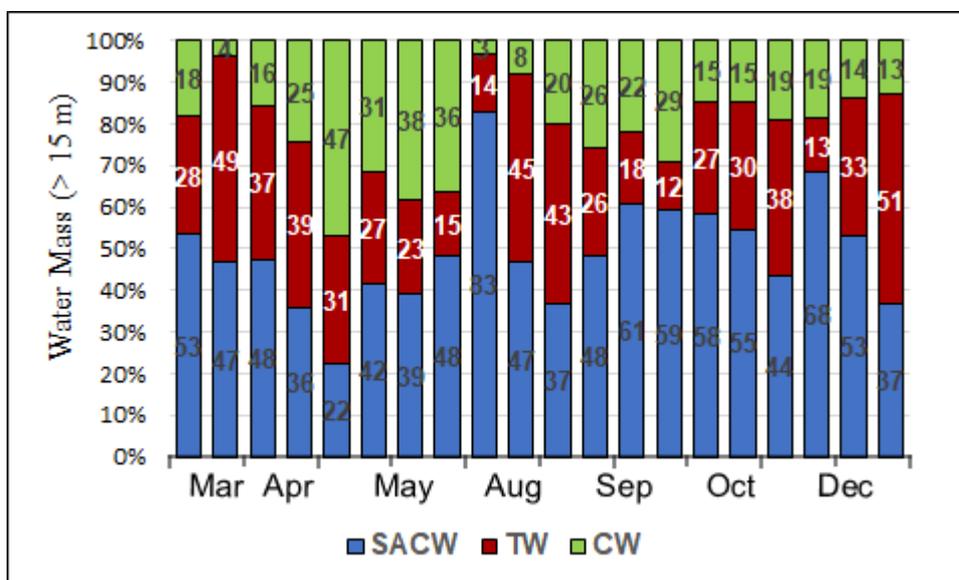


Figura 2: Percentagem de mistura de massas de água durante os cruzeiros oceanográficos (< 15 m) (Modificado de: Venâncio *et al.* 2014).

Os dados meteorológicos foram baixados do INMET e INPE (<http://www.dgi.inpe.br/catalogo/> e <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes>). Durante o período de estudo em 2012, foi registrada uma baixa precipitação. De acordo com o CPETEC-INPE-INMET, março de 2012 apresentou uma anomalia de baixa precipitação. Os períodos de amostragem com condições mais chuvosas foram registrados em maio (103 mm Iguaba Grande e 154 mm estações meteorológicas Cabo Frio) e setembro (108 mm Iguaba Grande e 105 mm estações meteorológicas Cabo Frio) (Figura 3). Períodos

de maior precipitação podem influenciar a vazão do Rio Paraíba do Sul e da Baía de Guanabara que também contribuem para a entrada de metais na região.

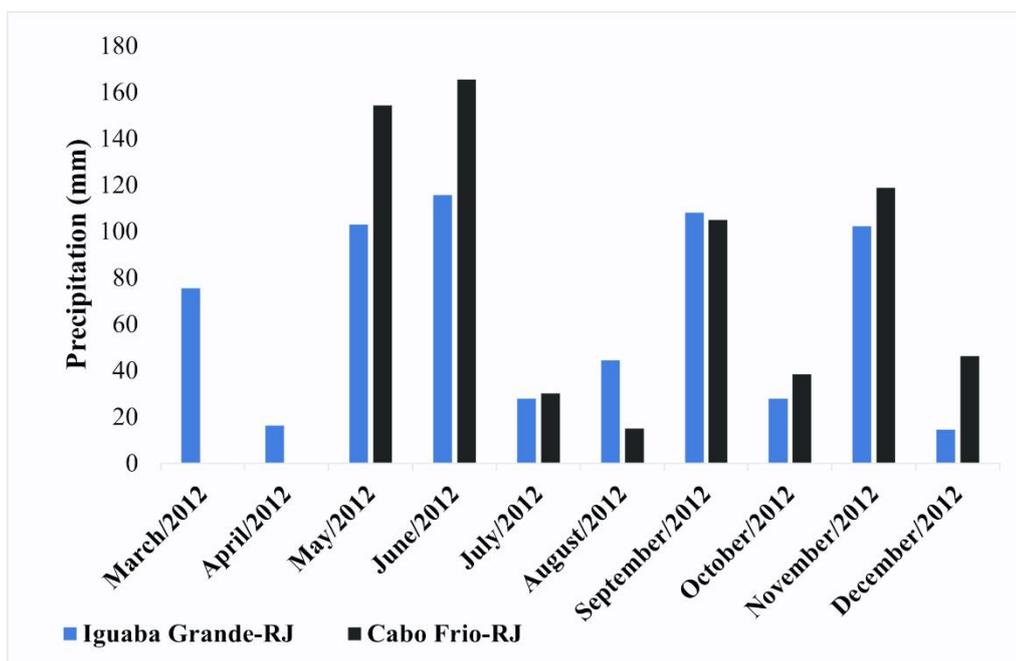


Figura 3: Distribuição das chuvas acumuladas ao longo do ano em Cabo Frio e Iguaba Grande.

Distribuição de Mercúrio e Selênio

As maiores concentrações médias de Hg no plâncton foram encontradas na fração zooplâncton $0,15 \pm 0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ (zooplâncton $> 300 \mu\text{m}$), $0,18 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (zooplâncton $> 150 \mu\text{m}$) (Figura 4) em relação ao fitoplâncton $0,11 \pm 0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ (fitoplâncton $> 64 \mu\text{m}$), $0,06 \pm 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (fitoplâncton $> 20 \mu\text{m}$) (Figura 4) O teste de Kruskal-Wallis demonstrou diferença significativa ($p < 0,05$) apenas entre os $> 20 \mu\text{m}$ e $> 150 \mu\text{m}$ O fitoplâncton apresentou valores de Hg $< 0,002$ (limite de detecção) em 9% ($> 20 \mu\text{m}$) e 6% ($> 64 \mu\text{m}$) das amostras.

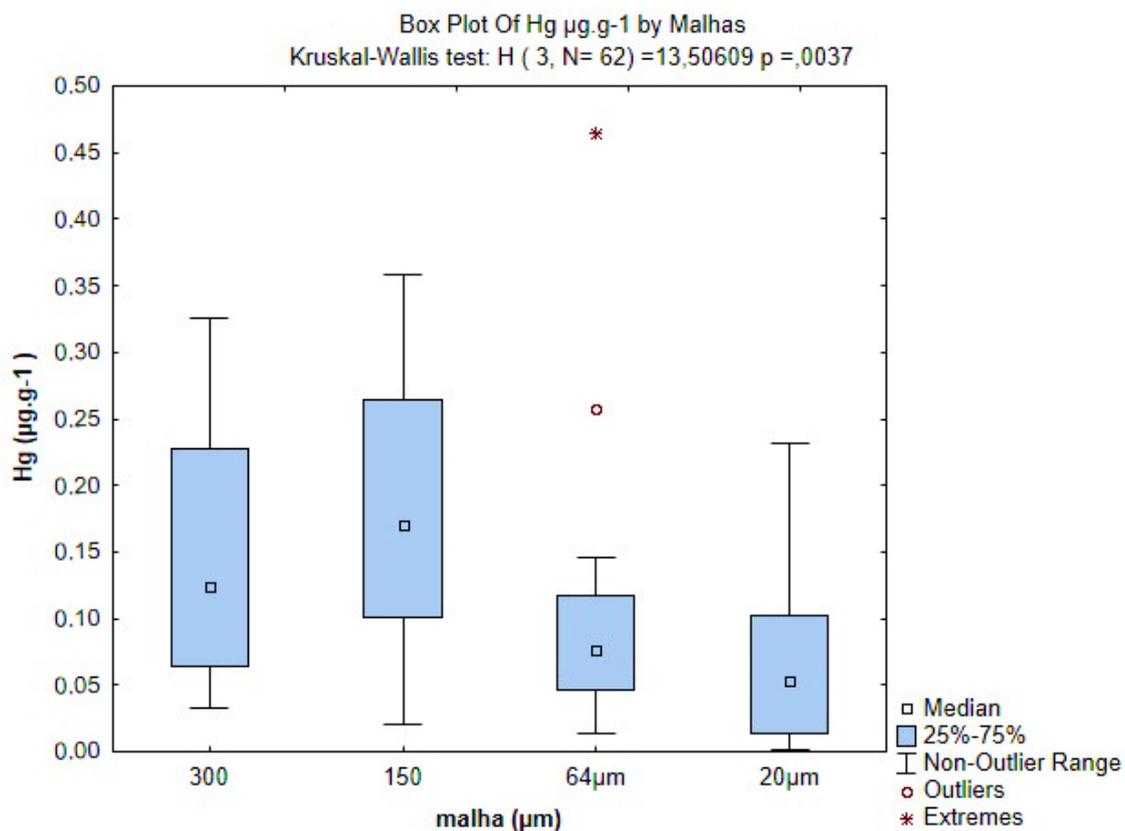


Figura 4: Distribuição de HgT nas diferentes frações de plâncton: >300 μm (n=16), >150 μm (n=20), >64 μm (n=14), >20 μm (n=10)

Não foi observada diferença significativa entre as frações planctônicas na distribuição do Se (Figura 5). As concentrações médias de Se foram $91,1 \pm 67,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (zooplâncton > 300 μm), $97,3 \pm 71,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (zooplâncton > 150 μm), $93,0 \pm 65,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (fitoplâncton > 64 μm), $93,8 \pm 96,4 \mu\text{g g}^{-1}$ (fitoplâncton > 20 μm). Quanto a relação Se:Hg, não houve diferença significativa entre as frações planctônicas (material suplementar). A comunidade planctônica da plataforma de Cabo Frio apresentou maiores valores de Se:Hg de 82,2 a 12828,6 mol (zooplâncton > 150 μm e 300 μm) e de 45,9 a 102137,6 mol (fitoplâncton > 20 μm e > 64 μm). A Figura 6 mostra uma distribuição de Se:Hg no

plâncton de Cabo Frio, para o qual o grupo de amostras com menor Se:Hg representa os organismos em massas de água mais rasas com baixa concentração de Se.

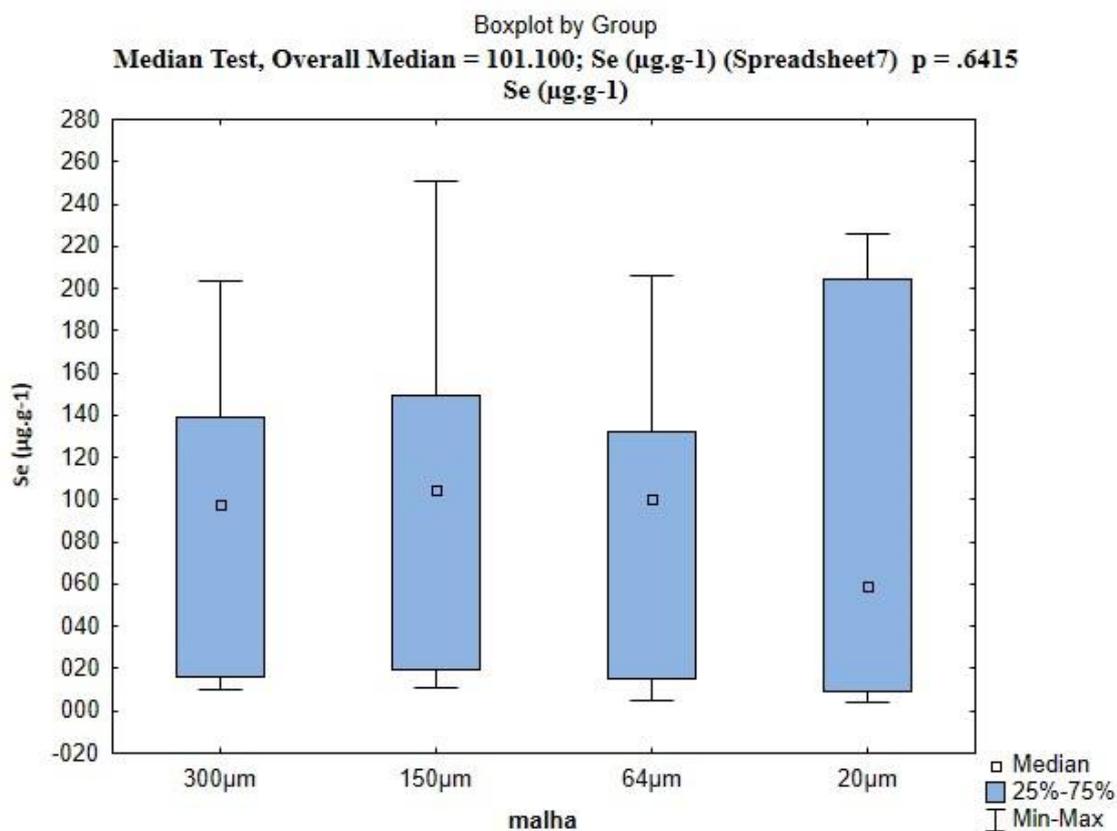


Figura 5: Distribuição de Se nas diferentes frações do plâncton:
>300 μm (n=16), >150 μm (n=20), >64 μm (n=14), >20 μm (n=10)

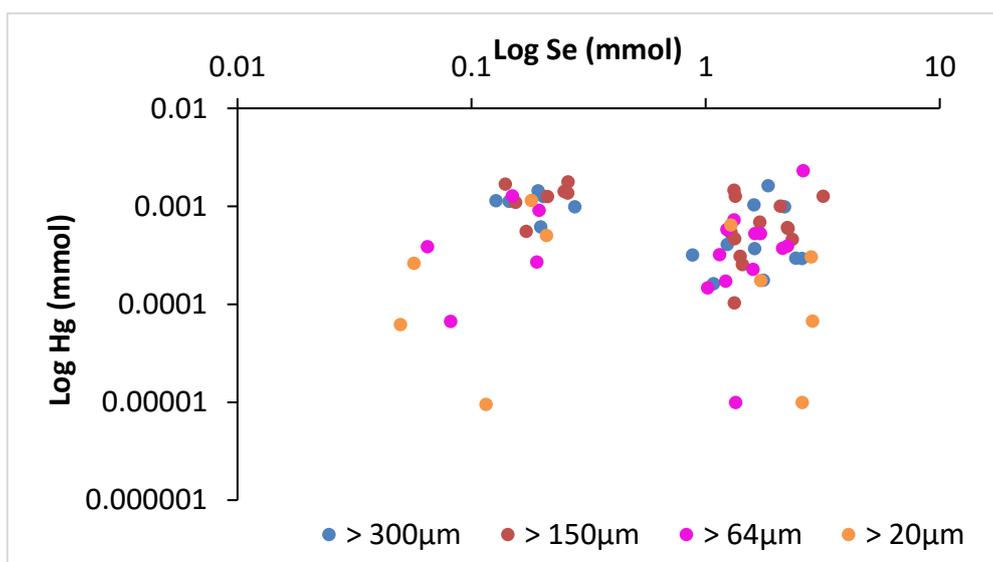


Figura 6: A relação Se:Hg na comunidade planctônica de Cabo Frio.

O fator de biomagnificação (BMF) na comunidade planctônica variou de 1,29 a 2,79 para Hg e de 0,97 a 1,04 para Se (Tabela 1).

Table 1. Biomagnification Factor in plankton from Cabo Frio Shelf.

Fração	HgT FBM (Média±DP)	Se FBM (Média±DP)
300/64 µm	1.29 ±0.02	0.98± 1.34
300/20 µm	2.30±0.05	0.97±1.90
150/64µm	1.56±0.04	1.04± 3.04
150/20µm	2.79±0.07	1.03± 2.47

As razões Hg:Al versus P:Al na comunidade planctônica do litoral de Cabo Frio em comparação com o background local são mostradas na Figura 7. Figueredo *et al.* 2014 relatou para sedimentos superficiais da plataforma de Cabo Frio, uma concentração média de Hg de $0,02 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ e um valor de Hg:Al de $0,00001 \pm 0,0000007 \mu\text{g g}^{-1}$. Para o plâncton da plataforma de Cabo Frio, a concentração média de Hg corresponde de 3 a 8 vezes maior e valores de Hg:Al de 100 a 900 vezes maiores em comparação aos sedimentos superficiais, com os maiores valores encontrados no zooplâncton. Esses resultados encontrados em Cabo Frio indicam que o Hg está ligado tanto a fontes naturais quanto antrópicas.

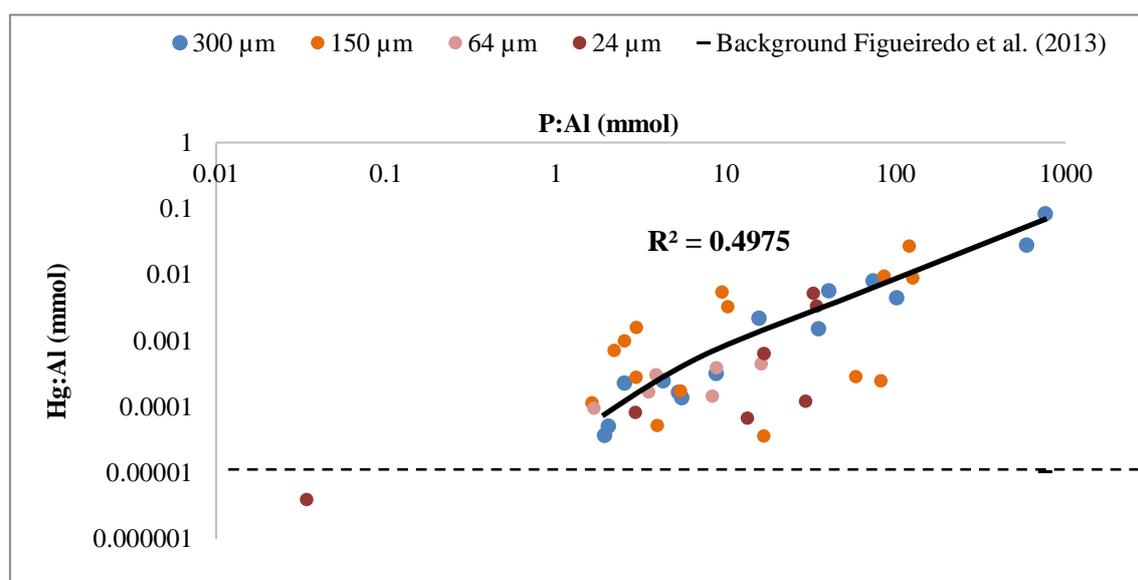


Figura 7: Hg:Al x P:Al

Discussão

Cenário Hidrológico e Oceanográfico

O fenômeno de ressurgência SACW na área de estudo ocorre principalmente durante a primavera/verão austral, modulado por ventos de NE (Cerdeira & Castro 2013). No entanto, Belém *et al.* (2013) e Albuquerque *et al.* (2014), demonstraram episódios intermitentes de intrusão da SACW na zona eufótica ao longo do ano. A composição das massas de água observadas durante o presente trabalho concorda com esses estudos anteriores.

A precipitação nas regiões sul e sudeste do Brasil é influenciada por ventos secos e quentes do NE (Barbieri, 1999). Neste caso, a precipitação em Cabo Frio geralmente não excede < 1.000 mm anuais. Durante a estação chuvosa, a precipitação não excede 114 mm, e durante a estação seca, a precipitação não excede 42 mm.

Anomalias oceânicas como El Niño e La Niña influenciam diretamente os regimes de vento e clima no sul e sudeste do Brasil. Durante o La Niña, ocorre um resfriamento das águas e um aumento da pressão atmosférica na região do Pacífico oriental. Silva (2016) empregou satélite e sensoriamento remoto e constatou que em 2012, o La Niña teve uma influência significativa em Cabo Frio. Grimm & Tedeschi (2009) mostraram que, durante os episódios de La Niña, o número de eventos extremos de precipitação tende a aumentar no sudeste do Brasil nos meses de outubro e novembro. Esta anomalia provavelmente influenciou a baixa precipitação observada no início do ano no presente estudo, o que provavelmente afetou o fluxo de elementos do rio Paraíba do Sul e da Baía de Guanabara. O Rio Paraíba do Sul e a Baía de Guanabara foram contaminados por Hg e podem exportá-lo para a área costeira (Araujo *et al.* 2015; Kehring *et al.* 2002, 2009; 2011, 2013; Lacerda *et al.* 2003).

Análise de Hg e Se no plâncton

As amostras de plâncton da plataforma de Cabo Frio no presente estudo apresentaram valores de concentração de Hg próximos aos valores médios relatados por Kehring *et al.* (2013), $0,10 \pm 0,007$ peso seco (plâncton > 290 μ m), sob influência da pluma do rio Paraíba do Sul. Um estudo de especiação de Hg na Baía de Cabo Frio mostrou concentrações médias de $0,01 \pm 0,007$ μ g Hg(II) g⁻¹ e $0,0009 \pm 0,0004$ μ g MeHg g⁻¹ peso seco (fitoplâncton > 64 μ m) e $0,001 \pm 0,008$ μ g Hg(II) g⁻¹ e $0,001 \pm 0,0003$ μ g

MeHg g⁻¹ peso seco (zooplâncton > 100 µm) (Silva *et al.* 2014). Na plataforma costeira sul do Rio de Janeiro, na Baía da Ilha Grande, Seixas *et al.* (2015) encontraram concentrações planctônicas médias de Hg de 0,003 µg g⁻¹ (70-290 µm), 0,006 µg g⁻¹ (290-500 µm), 0,008 µg g⁻¹ (> 500 µm) de peso seco. Em contraste, na baía de Guanabara poluída, as concentrações planctônicas de Hg variaram de 1,0 a 7,7 µg g⁻¹ (> 70 µm) e de 1,0 a 2,7 µg g⁻¹ (> 29 µm) de peso úmido.

Vários estudos na região sudeste do Brasil (Seixas 2015; Silva-Filho *et al.* 2014; Kehring *et al.*, 2009, 2011) demonstraram que a transferência trófica e a biomagnificação ocorrem ao longo da cadeia alimentar planctônica. Mason *et al.* (2000) constatam que o processo de acumulação trófica é a principal via de assimilação de Hg por esses organismos, resultando em altas concentrações de Hg no plâncton maior. Isso sugere que além do acúmulo, o HgT sofreu biomagnificação na teia alimentar, considerando o aumento desse metal entre os níveis tróficos observado neste estudo.

As concentrações de Hg observadas nas diferentes frações do plâncton também refletem as funções biológicas de cada grupo de organismos. Por exemplo, a maior parte do zooplâncton da região de Cabo Frio é composta por copépodes (dados não publicados de Ramos; Kehring *et al.*, 2009). Estudos indicam que este grupo do zooplâncton é responsável pela alta concentração de Hg no zooplâncton total principalmente devido à presença do gene HgCa, que permite que a metilação endógena do Hg ocorra no zooplâncton em maior extensão (Gorokhova *et al.* 2020; Podar *et al.* 2015 aeb), resultando em maiores concentrações de HgT em organismos de plâncton maiores. Adicionalmente, durante este estudo em períodos de intensa ressurgência (verão), *Temora turbinata* e *Paracalanus quasimodo* foram os organismos mais abundantes nas massas de água da plataforma de Cabo Frio (dados não publicados de Ramos). Eles representam os principais metazoários consumidores de fitoplâncton e microzooplâncton em áreas de ressurgência (Lopes *et al.* 1999), pois possuem alto grau de adaptação ao ambiente. Eles também podem ser responsáveis pelas altas concentrações de HgT no zooplâncton em setembro e no início do ano. Segundo Rolffhus & Fitzgerald (1995), em águas de ressurgência, a quantidade de mercúrio metilado e sua transferência para a teia alimentar é quatro vezes maior do que em águas costeiras típicas, propondo um aumento de HgT na teia alimentar.

Vários estudos (Conaway, 2009; Figueiredo, 2013) apresentam a ressurgência como um fator chave para a entrada de Hg em organismos planctônicos. Além da fertilização da camada superior, que é feita através da SACW transportando espécies de

fundo para a camada trófica, há um aumento da biodiversidade causado pelo aumento da produção primária e, conseqüentemente, um aumento dos níveis tróficos (Batista *et al.* 2020), o que também contribui para a biomagnificação e eficiência da transferência de Hg e Se trófica no ambiente marinho. Ramos *et al.* (dados não publicados) verificaram essa alta diversidade de organismos nas águas de Cabo Frio no mesmo período do presente estudo. Os meses de setembro, outubro e dezembro, conseqüentemente, refletiram a importância da ressurgência para a concentração de Hg. Em geral, o Hg apresentou significância? variação temporal no plâncton, com maiores concentrações entre setembro e maio, meses em que a intensidade da ressurgência é maior, conforme observado por Silva-Filho *et al.* (2014).

Ho e outros. 2007 também observou que a maioria dos metais estava associada principalmente ao plâncton, seja na forma intracelular ou na superfície celular. Assim, os resultados lineares $R^2 = 0,4975$ de Hg e Al, conforme observado no presente estudo, indicam que o Hg está sendo absorvido na parte intracelular dos organismos planctônicos. Essa relação indica um processo de bioacumulação desse metal.

As maiores concentrações de Hg no fitoplâncton foram em março, e as menores nos meses de maio a dezembro. Apesar disso, Maserti & Ferrara (1991) e Ribeiro *et al.* (2000) observaram que o fitoplâncton é capaz de concentrar metais da fase dissolvida ($< 0,2 \mu\text{m}$) em mais de 105 vezes a concentração do ambiente aquático, tornando o consumo de fitoplâncton o elo mais importante da cadeia alimentar para HgT. Portanto, o maior fator de biomagnificação, explicaria as menores quantidades de HgT encontradas na fração de $20 \mu\text{m}$ em relação ao zooplâncton de $150 \mu\text{m}$ e $300 \mu\text{m}$.

O selênio não parece ser essencial para a maioria das espécies de fitoplâncton. No entanto, estudos anteriores (Karthikeyan, P *et al.* 2019; Harrison *et al.* 1988) indicaram a importância do Se para a maioria das diatomáceas. Esses organismos, por sua vez, foram os mais abundantes nas frações > 20 e $> 64 \mu\text{m}$ nas amostras coletadas em 2012 (dados inéditos de Ramos), o que poderia explicar as maiores concentrações de Se na fração $> 20 \mu\text{m}$ do presente estudo. Além disso, Fan *et al.* (2002) observaram que as algas convertem o Se inorgânico em formas orgânicas mais biodisponíveis, como Se-aminoácidos, tornando o fitoplâncton um elo importante para aumentar a assimilação de Se nas cadeias alimentares.

No presente estudo, as diferenças entre as próprias frações do zooplâncton, para as quais as amostras de $150 \mu\text{m}$ apresentaram a maior concentração de Se, em comparação com as amostras de $300 \mu\text{m}$, também foram observadas por Purkerson *et al.* (2003) para

o zooplâncton da Baía de São Francisco. Eles apontaram que maiores concentrações de Se associadas a zooplâncton menores podem representar dependências de tamanho e alimentação, já que o menor zooplâncton herbívoro-onívoro apresentou a maior concentração de Se em contraste com o maior zooplâncton onívoro-carnívoro. No presente estudo, a maioria do zooplâncton na malha de 300 µm era onívoro-carnívoro, o que poderia explicar as menores concentrações de Se nesta fração.

Além disso, os dados de Se com Al demonstram linearidade $R^2: 0,442$, indicando que esse metal provavelmente está adsorvido à parte intracelular do plâncton (Ho, 2007). Além disso, o próprio resultado demonstra bioacumulação e, portanto, biomagnificação. Estudos anteriores indicaram que a biomagnificação do Se pode estar relacionada à complexidade da cadeia alimentar. Arcagni *et al.* 2013; Smith e outros. 2008; Økelsrud *et al.* 2016 relatou que em redes compostas por plâncton, algas, invertebrados, macrófitas e peixes, o Se só sofre biomagnificação em peixes devido à relação trófica envolvida nessa cadeia alimentar.

Estudos anteriores (Feroci *et al.* 2005; Ralston *et al.* 2008; Sasakura & Suzuki, 1998; Khan & Wang, 2009; Seixas *et al.* 2012) demonstraram como atua ligando-se ao HgT, reduzindo e até mesmo inibindo sua toxicidade. As razões molares Se:Hg superiores a 1 indicam proteção do Se contra a toxicidade do Hg na cadeia alimentar (Arcagni 2013, Arcagni *et al.* 2017; Smith *et al.* 2008; McCormack *et al.* 2020; Økelsrud *et al.*, 2016;). Encontramos razões Se:Hg maiores que 1 para todas as frações, evidenciando a disponibilidade do Se para participar da desintoxicação do Hg. Embora esta não seja uma evidência conclusiva, a análise das concentrações de Se e das razões molares Se:Hg são indicadores potenciais da proteção do Se contra a toxicidade do Hg. Kehring *et al.* (2009) observaram comportamento semelhante entre Se e Hg em frações planctônicas da região sudeste do Brasil.

O excesso de Se em relação ao Hg foi encontrado em maior concentração principalmente nas frações do fitoplâncton, conforme observado anteriormente por Burger *et al.* (2012); Burger & Gochfeld (2012). Assim como em nossos estudos, esses pesquisadores observaram que, à medida que as concentrações de Hg aumentavam, as razões molares Se:Hg diminuam. Um excesso de Se em relação ao Hg foi encontrado em todas as amostras, com valores maiores para as de SACW. Com base nos resultados de Cutter & Cutter (1995), a água de ressurgência é enriquecida em Se inorgânico, que é a forma mais biodisponível para o plâncton. Boisson & Romeo (1996), observaram que

durante a forte mistura vertical da coluna de água, águas mais profundas com altas concentrações de selenito e selenato podem atingir a superfície e a concentração de Se total no plâncton aumenta até 8 vezes a média anual.

A relação entre Hg e Se foi antagônica, com excesso de Se em relação ao HgT, e mais investigações entre esses elementos em regiões de ressurgência são necessárias para indicar se o Se realmente inibe ou não a toxicidade do HgT.

Conclusão

Neste estudo mostramos que a fração zooplanctônica exibiu maiores concentrações de Hg do que a fração fitoplanctônica, evidenciando um processo de biomagnificação e transferência trófica. No entanto, maiores concentrações de Se foram observadas no fitoplâncton do que na fração zooplâncton, o que indica um possível antagonismo entre Hg e Se, o que pode estar relacionado às propriedades antioxidantes do Se contra metais exógenos, incluindo o Hg. Nossos dados demonstraram a biomagnificação desses elementos em organismos marinhos de Cabo Frio, sistema onde a ressurgência tem mostrado um papel significativo para a entrada de Hg e Se na base da cadeia alimentar. A ressurgência pode ser responsável pelos níveis mais altos encontrados na região e pela reciclagem dos elementos tóxicos na coluna d'água desse ambiente marinho.

REFERÊNCIAS

- Albuquerque A.L.S., Belem A.L., Zuluaga F.J.B., Cordeiro L.G.M., Mendoza U., Knoppers B., Gurgel M.H.C., Meyers P.A., Capilla R. 2014. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in Southeastern Brazil: sediment trap experiments between Spring 2010 and Summer 2012. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **86**(2):601-619. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-37652014107212>.
- Amouroux D., Liss P. S., Tessier E., Hamren-Larsson M., Donard O. F. 2001. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth and Planetary Science Letters*, **189**(3-4), 277-283. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00370-3)
- Araujo B. F., Almeida M. G., Rangel T. P., Rezende C. E. 2015. Distribuição E Fracionamento Do Hg Em Sedimentos Do Rio Paraíba Do Sul – RJ, BRASIL. *Química Nova*, **38**:1, 30-36, <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140268>
- Arcagni M., Campbell L., Arribére M. A., Marvin-DiPasquale M., Rizzo A., Guevara S. R. 2013. Differential mercury transfer in the aquatic food web of a double basined lake associated with selenium and habitat. *Science of the total environment*, **454**, 170-180. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.008>.
- Arcagni M., Rizzo A., Juncos R., Pavlin M., Campbell L. M., Arribére M. A., Guevara S. R. 2017. Mercury and selenium in the food web of Lake Nahuel Huapi, Patagonia, Argentina. *Chemosphere*, **166**, 163-173. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.085>
- Arimoto R., Gao Y., Zhou M.Y., Soo D., Chen L., Gu D., Wang Z., Zhang X. 1997. Deposição atmosférica de oligoelementos para a bacia do Pacífico ocidental. In: JE Baker (Eds.), *Deposição atmosférica de contaminantes para os grandes lagos e águas costeiras*, Pensacola : SETAC Press, p.209 – 225.
- Bakun A. 1990. Global Climate Change and Intensification of Coastal Ocean Upwelling. *Science*, **247** (4939): 198-201. DOI: 10.1126/science.247.4939.198
- Bakun A., Black B.A., Bograd S.J., García-Reyes M., Miller A.J., Rykaczewski R.R., Sydeman W.J. 2015. Anticipated Effects of Climate Change on Coastal Upwelling Ecosystems. *Current Climatic Changes Reports*, **1**:85–93. DOI 10.1007/s40641-015-0008-4
- Barbieri E.B. 1999. Origin and evolution of Quaternary coastal palin between Guaratiba and cape Frio, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: Knoppers B.A., Bidione E.D., Abrão .J.J. (eds.). Environmental geochemistry of Coastal Lagoon system of Rio de Janeiro Brazil. p 47-56. (Série Geoquímica Ambiental, **6**).
- Bassani C., Bonecker A.C.T., Bonecker S.L.C., Nogueira C.R., Nascimento L. 1999. Plâncton do litoral norte do estado do rio de janeiro (21° 00'a 23° 30's)-análise e síntese do conhecimento. *Oecologia Australis*, **7** (1), 99-120.
- Batista D., Granthom-Costa L.V., Coutinho R. (Ed.) 2020. Biodiversidade Marinha dos costões rochosos de Arrail do Cabo. Rio de Janeiro. Instituto De Estudos Do Mar Almirante Paulo Moreira, 204p.
- Batrakova N., Travnikov O., Rozovskaya O., 2014. Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review. *Ocean Science*, **10**: 1047–1063. <https://doi.org/10.5194/os-10-1047-2014>.

- Belem A.L., Castelao R.M., Albuquerque A.L. 2013. Controls of subsurface temperature variability in a western boundary upwelling system. *Geophysical Research Letters*, **40**(7): 1362-1366. <https://doi.org/10.1002/grl.50297>
- Bergés-Tiznado M.E; Fernando Márquez-Farías J; Cristina Osuna-Martínez C; Torres-Rojas Y.E; Galván-Magaña F; Páez F. 2019. Patterns of mercury and selenium in tissues and stomach contents of the dolphinfish *Coryphaena hippurus* from the SE Gulf of California, Mexico: Concentrations, biomagnification and dietary intake. *Marine Pollution Bulletin*, **138**(), 84–92. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.023
- Boisson F., & Romeo M. 1996. Selenium in plankton from the northwestern Mediterranean Sea. *Water Research*, **30**(11), 2593-2600.
- Bowman K.L., Lamborg C.H., Agather, A.M. 2020. A global perspective on mercury cycling in the ocean. *Science Total Environmental*. **710**:136-166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136166>.
- Brasil. *Lei n.9.740*, de 14 de agosto de 2018. 2018. Promulga a Convenção de Minamata sobre Mercúrio, firmada pela República Federativa do Brasil, em Kumamoto, em 10 de outubro de 2013. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 05 Dez. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2018/decreto/D9470.htm.
- Burger J. & Gochfeld M.N. 2012 Selenium and mercury molar ratios in saltwater fish from New Jersey: individual and species variability complicate use in human health fish consumption advisories. *Environmental Research*, **114**:12–23. doi:10.1016/j.envres.2012.02.004
- Burger J., Gochfeld M., Jeitner C., Donio M., Pittfield T. 2012. Interspecific and intraspecific variation in selenium: mercury molar ratios in saltwater fish from the Aleutians: potential protection on mercury toxicity by selenium. *Science of the total environment*, **431**, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.024>
- Castro B.M., Lorenzetti J.A., Silveira I.C.A., Miranda L.B. 2006. Estrutura Termohalina E Circulação Na Região Entre Cabo De São Tomé (RJ) E O Chuí (Rs). In: Rossi-Wongtschowski C.L.D.B., Madureira L. S. (Eds.), *O Ambiente Oceanográfico Da Plataforma Continental E Do Talude Na Região Sudeste-Sul Do Brasil*, São Paulo: Universidade De São Paulo, p.11–120.
- Centro de previsões de tempo e estudos climáticos. 2012. Instituto nacional de pesquisas espaciais. estado de São Paulo. São Paulo. Disponível em: <https://tempo.cptec.inpe.br/>. cptec-inpe-inmet/Previsão.
- Cerda C. & Castro B.M. 2013. Hydrographic Climatology Of South Brazil Bight Shelf Waters Between Sao Sebastiao (24°S) And Cabo Sao Tome (22°S). *Continental Shelf Research*, **15**:5-14. <Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J.Csr.2013.11.003i>.
- Chifflet S., Briant N., Freydier R., Araújo D.F., Quéméneur M., Zouch H., Bellaaj-Zouari A., Carlotti F., Tedetti M. 2022. Isotopic compositions of copper and zinc in plankton from the Mediterranean Sea (Merite-Hippocampe campaign): Tracing trophic transfer and geogenic inputs, *Marine Pollution Bulletin*, **185**, A-114315.
- Coelho-Souza S.A; López M.S; Guimarães J.R.D; Coutinho R.; Candella R.N. 2012. Interações biofísicas no sistema de ressurgência de Cabo Frio, sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Oceanografia*, **60**, 353-365.

- Conaway C.H., Black F.J., Gault-Ringold M., Pennington J.T., Chavez F.P., Flegal AR. 2009. Dimethylmercury In Coastal Upwelling Waters, Monterey Bay, California. *Environmetral Science Technology*, **43**(5):1305-9. Doi: 10.1021/Es802705t.
- Cutter G. A. & Cutter L. S. 1995. Behavior of dissolved antimony, arsenic, and selenium in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, **49**(4), 295-306.
- Cutter G. A. & Cutter, L. S. 2001. Sources and cycling of selenium in the western and equatorial Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **48**(13), 2917-2931. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00024-8)
- Fan T.W.M., Teh S.J., Hinton D.E., Higashi R.M. 2002. Selenium biotransformations into proteinaceous forms by foodweb organisms of selenium-laden drainage waters in California. *Aquatic Toxicology*, **57**(1-2), 65-84. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(01\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(01)00261-2)
- Feroci G., Badiello R., Fini A. 2005. Interactions Between Different Selenium Compounds And Zinc, Cadmium And Mercury. *Journal Of Trace Elements In Medicine And Biology*, **18**(3): 227–234. Doi:10.1016/J.Jtemb.2004.09.00
- Figueiredo T.S., Albuquerque A.L.S., Sanders C.J., Cordeiro L.G.M.S., Silva-Filho E.V. 2013. Mercury Deposition During The Previous Century In An Upwelling Region; Cabo Frio, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **76**:389–393. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.049>
- Galvao P., Sus B., Lailson-Brito J., Azevedo A., Malm O., Bisi T. 2021. An upwelling area as a hot spot for mercury biomonitoring in a climate change scenario: A case study with large demersal fishes from Southeast Atlantic (SE-Brazil). *Chemosphere*, **269**:128718. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128718>.
- González-Rodríguez E., Valentin J. L., André D. L., Jacob S. A., 1992. Upwelling And Downwelling At Cabo Frio (Brazil): Comparision Of Biomass And Primary Production Responses. *Journal Of Plankton Research*. **14** (2): 289-306. <http://dx.doi.org/10.1093/plankt/14.2.289>
- Gorokhova E., Soerensen A.L., Motwani N.H., Amato A. 2020. Mercury-Methylating Bacteria Are Associated With Copepods: A Proof-Of-Principle Survey In The Baltic Sea. *Plos One*, **15**(3): E0230310–. Doi:10.1371/Journal.Pone.0230310
- Grasshoff K; Ehrhardt M; Kremling K. 1983. Métodos de análise da água do mar. Weinheim: Verlag Chemie.
- Gray J. S. 2002. Biomagnification In Marine Systems: The Perspective Of An Ecologist. *Marine Pollution Bulletin*, **45**(1-12): 46–52. Doi:10.1016/S0025-326x(01)00323-X
- Grimm A. M. & Tedeschi R. G. 2009. ENSO and extreme rainfall events in South America. *Journal of Climate*, **22**:7,1589-1609. DOI: 10.1175/2008JCLI2429.1.
- Guenther M., Gonzalez-Rodríguez E., Carvalho W.F., Rezende C. E., Mugarbe G., Valentin J. L. 2008. Plankton trophic structure and particulate organic carbon production during a coastal downwelling-upwelling cycle. *Marine Ecology Progress Series*, **363**:109-119. <http://dx.doi.org/10.3354/meps07458>
- Harrison P. J., Yu P.W., Thompson P.A., Price N. M., Phillips D. J. 1988. Survey of selenium requirements in marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 89-96.

- Ho T-H., Wen L-S., You C.F., Lee D.H. 2007. The trace-metal composition of size fractionated plankton in South China Sea: Biotic versus Abiotic sources. *Limnology and Oceanography*, **52**, 1776-1788. <https://doi.org/10.4319/lo.2007.52.5.1776>
- Ho, T-H., Quigg, A., Finkel, Z. V., Milligan, A. J., Wyman, K., Falkowski P. G. 2003. The Elemental Composition of some marine phytoplankton. *Journal of Phycology*. 38, 1145-1159. <https://doi.org/10.1111/j.0022-3646.2003.03-090.x>.
- Holland H.D., Turekian K. K. (ed.) 2011. Geochemistry of Earth surface systems from the Treatise on Geochemistry. Oxford, *Elsevier*, 689 p.
- Jasonsmith J. F., Maher W., Roach A.C., Krikowa F. 2008. Selenium bioaccumulation and biomagnification in Lake Wallace, New South Wales, Australia. *Marine and freshwater research*, **59**(12), 1048-1060. [10.1071/MF08197](https://doi.org/10.1071/MF08197)
- Jennings S., Kaiser M.J., Reynolds, J. D. (ed.). 2001. Marine Fisheries Ecology. *Oxford: Blackwell Science Ltd*. 2001. ISBN: 0-632-05098-5
- Karthikeyan P., Marigoudar S.R., Nagarjuna A., & Sharma K.V. 2019. Avaliação da toxicidade de cobalto e selênio em diatomáceas e copépodes marinhos. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **1**, 36-42.
- Kehrig H. A., Seixas T. G., Malm O., Di Benedetto A.P.M., Rezende C. E. 2013. Mercury and selenium biomagnification in a Brazilian coastal food web using nitrogen stable isotope analysis: A case study in an area under the influence of the Paraíba do Sul River plume. *Marine Pollution Bulletin*, **75**: 283-290. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.046>.
- Kehrig H. Do A., Seixas T. G., Palermo E. A., Baêta A. P., Castelo-Branco C. W., Malm O., Moreira I. 2009. The Relationships Between Mercury And Selenium In Plankton And Fish From A Tropical Food Web. *Environmental Science And Pollution Research*, **16**(1):10–24. [Doi:10.1007/S11356-008-0038-8](https://doi.org/10.1007/S11356-008-0038-8)
- Kehrig H.A., Seixas T.G., Palermo E.A., Baêta A.P., Malm O., Moreira I. 2011. Bioconcentration And Biomagnification Of Methylmercury In Guanabara Bay, Rio De Janeiro. *Química Nova*, **34**: 377-384
- Khan M.A. & Wang F. 2009. Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: Toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, **28**(8): 1567-1577.
- Knoppers B. & Pollehne, F.1991. The transport of carbon, nitrogen and heavy metals to the offshore sediments by plankton sedimentation. **In W. Ekau (Ed.)**, *Joint Oceanographic Projects (JOPS I), Cruise Report* (pp. 25–30). Bremerhaven: Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research (AWI).
- Kütter V.T., Wallner-Kersanach M., Sella S.M. 2014. Carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometry of plankton and the nutrient regime in Cabo Frio Bay, SE Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, 559–573. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3399-5>
- Kütter T.V., Pires O.C.A., Quintana C.G., Mirlean N., Silva-Filho V.E., Machado W., Garnier J., Aguilera O., Rosário R., Kawakami K.S, Albuquerque A.L. 2022. Mercury distribution in water masses of the South Atlantic Ocean (24°S to 20°S), Brazilian Exclusive Economic Zone. *Marine Pollution Bulletin*, **176**: 113425. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113425> (A)

- Kütter V.T., Albuquerque A.L.S., Moreira J.C. Metals in seston from Cabo Frio Bay, a region under the influence of upwelling in SE-Brazil. *Biometals*, **36**, 49–66 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00457-7> (B)
- Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R., Bowman K.L., Swarr G.J., Munson K.M., Ohnemus D.C., Lam P.J., Heimbürger L., Rijkenberg M.J.A., Saito M.A. 2014. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature*, **512**: 65–68. doi:10.1038/nature13563.
- Lopes R.M., Brandini F.P. Gaeta S.A. 1999. Distribution Patterns Of Epipelagic Copepods Off Rio De Janeiro (SE Brazil) In Summer 1991/1992 And Winter 1992. *Hydrobiologia*, **411**:161–174. <https://doi.org/10.1023/A:1003859107041>
- Manceau A., Gaillot A-C., Glatzel P., Cherel Y., Bustamante P. 2021. In Vivo Formation of HgSe Nanoparticles and Hg–Tetraselenolate Complex from Methylmercury in Seabirds-Implications for the Hg–Se Antagonism. *Environmental Science Technology*, **55**: 1515–1526. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06269>
- Manhães B.M.R., Picaluga A.S., Bisi T.L., Azevedo A., Torres J. P. M., Malm O., Lailson-Brito J. 2020. Tracking mercury in the southwestern Atlantic Ocean: the use of tuna and tuna-like species as indicators of bioavailability. *Environmental Science Pollution Research*, **27**:6813–6823. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07275-4>
- Maserti B. E. & Ferrara R. 1991. Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex. *Water Air & Soil Pollution*, **56**(1), 15-20.
- Mason R.P., Laporte J.M., Andres S. 2000. Factors Controlling The Bioaccumulation Of Mercury, Methylmercury, Arsenic, Selenium, And Cadmium By Freshwater Invertebrates And Fish. *Environmental Contamination Toxicology*, **38**(3):283–297. <https://doi.org/10.1007/s002449910038>
- McCormack M. A., Jackson B. P., Dutton J. 2020. Relationship between mercury and selenium concentrations in tissues from stranded odontocetes in the northern Gulf of Mexico. *Science of The Total Environment*, **749**, 141350. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141350>
- Ministro de Estado da Pesca e Aquicultura-MPA. IBGE. Equipe Técnica (org.). 2011. *Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura: Brasil 2011*. Brasília, DF, MPA, 60 p.
- Moser G.A. & Ganesella-Galvão S.M. 1997. Indicadores biológicos e oceanográficos de ressurgência em Cabo Frio (RJ). *Revista Brasileira de Oceanografia*, **45**, 11-23.
- Moser G.A; Takanoashi R.A; De Chagas B.M; de Lima D.T; Kirsten F.V; Guerra J.V; Pollery R.C.G. 2014. Distribuição espacial do fitoplâncton na plataforma continental do Rio de Janeiro, desde o rio Paraíba do Sul até Cabo Frio. *Hydrobiologia*, **728**, 1-21.
- Økelsrud A., Lyderse E., Fjeld, E. 2016. Biomagnification of mercury and selenium in two lakes in southern Norway. *Science of the Total Environment*, **566**, 596-607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.109>
- Pirrone N. & Mason R. (ed.). 2009. Emissions measurements and models. *In: Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere*, Springer, **637**. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-93958-2>.
- Podar M., Gilmour C. C., Brandt C. C., Soren A., Brown, S. D., Crable, B. R., Somenahally, A. C. 2015. *Supplementary Materials for: Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation (a)*.

- Podar, M., Gilmour, C. C., Brandt, C. C., Soren, A., Brown, S. D., Crable, B. R., ... & Elias, D. A. 2015. Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Science advances*, **1**(9), e1500675. (b)
- Purkerson D. G., Doblin M. A., Bollens S. M., Luoma S. N., Cutter G. A. 2003. Selenium in San Francisco Bay zooplankton: Potential effects of hydrodynamics and food web interactions. *Estuaries*, **26**(4), 956-969.
- Ramos S., Pamplona H., Siqueira A.S., Brandini N., Vargas Y.A.C., Almeida E.V., Silva-Filho E.V., Albuquerque A.L.S., Kütter V.T. 2023. Marine plankton ecological stoichiometry in western boundary upwelling system, Cabo Frio, Southeast, Brazil. Resultados não publicados.
- Ralston N.V., Ralston C.R., Blackwell J.L., Raymond, L.J. 2008. Dietary and tissueelenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology* , **29** (5):802-811.
- Ribeiro C. O., Pelletier E., Pfeiffer W.C., Rouleau C. 2000. Comparative uptake, bioaccumulation, and gill damages of inorganic mercury in tropical and nordic freshwater fish. *Environmental Research*, **83**(3), 286-292. <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4056>
- Rolfhus K. R., Fitzgerald, W. F. 1995, Linkage Between Atmospheric Mercury Deposition And The Methylmercury Content Of Marine Fish. *Water Air & Soil Pollut.*, **80**: 291-297. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0153-0_33
- Sasakura C. & Suzuki K.T. 1998. Biological Interaction Between Transition Metals (Ag, Cd, And Hg) Selenide/ Sulfide and Selenoprotein P. *Journal Inorganic Biochemistry*, **71**:159–62. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10048-X](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10048-X)
- Scudlark J.R. & Church T.M. 1997. 'Atmospheric deposition of trace elements to the Mid-Atlantic Bight', in: JE Baker (ed.). *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*, Flórida EUA, SETAC Press, Pensacola, **Cap. 10**, p.195-208.
- Seixas T.G., Moreira I., Malm O., Kehrig H.A 2012. Bioacumulação de mercúrio e selênio em *Trichiurus lepturus*. *Revista da Sociedade Brasileira de Química* , **23** 1280-1288. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000700012>
- Seixas T. G., Moreira I., Kehrig H. A. 2015. Mercury and selenium in seston, marine plankton and fish (*Sardinella brasiliensis*) as a tool for understanding a tropical food web. *Marine Pollution Bulletin*, **101**(1): 366–369. doi:10.1016/j.marpolbul.2015
- Sharma V.K., McDonald T.J., Sohn M. Anquandah G. A., Pettine M., Zboril R. 2015. Biogeochemistry of selenium. A review. *Environmetral Chemistry Lett*, **13**: 49–58. <https://doi.org/10.1007/s10311-014-0487-x>.
- Silva M. T. L. 2016. Dinâmica da dispersão de plumas na plataforma continental de Cabo Frio RJ: uma análise nas escalas diária, sazonal e interanual. Instituto de Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 124 p.
- Silva, C.A., Tessier E., Kütter V.T., Wasserman J.C., Donard O.F.X., Silva-Filho E.V., 2011. Mercury speciation in fish of the Cabo Frio upwelling region, SE – Brazil. *Braz. Journal Oceanography*, **59** (3):259–266. <https://doi.org/10.1590/S1679-87592011000300006>.
- Silva-Filho E. V., Kütter V. T., Figueiredo T. S., Tessier E., Rezende C. E., Teixeira D. C., Donard O. F. X. 2014. Mercury speciation in plankton from the Cabo Frio Bay, SE - Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**(12): 8141–8150. doi:10.1007/s10661-014-3992-2.

Summerhayes C. P., Angel M. V., Emeis K. C., Smith R. L., Zeitzschel B. 1995. Upwelling in the ocean: Modern processes and ancient records. *limnology and oceanography*, **41**: 585-586. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.7.1585>

Suzuki M.S; Rezende C.E; Paranhos R; Falcão A.P. 2015. Distribuição espacial (vertical e horizontal) e partição de nutrientes dissolvidos e particulados (C, N e P) na Bacia de Campos, Sul do Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **166**, 4-12.

Syderman W. J., García-Reyes M., Schoeman D. S., Rykaczewski R. R., Thompson S. A., Black B. A., Bograd S. J. 2014. Climate change and wind intensification in coastal upwelling ecosystems. *Science*, **345**(6192): 77-80. DOI: 10.1126/science.1251635

Valentin J. L. & Coutinho R. 1990. Modelling maximum chlorophyll in the Cabo Frio (Brazil) Upwelling: a preliminary approach. *Ecological Modelling*, Amsterdam, **52**: 103-113. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(90\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0304-3800(90)90011-5).

Valentin J. L. 1994. A Ressurgência: fonte de vida dos oceanos. *Ciência Hoje*. **18**: 19-22.

Valentin J.L 2001. O sistema de ressurgência de Cabo Frio, Brasil. Springer, Berlin. *Ecossistemas marinhos costeiros da América Latina*, **97**-105. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04482-7_8.

Venâncio I. M., Belem A. L., Dos Santos T.H.R., Zucchi A.M., Azevedo A.E.G., Capilla R., Albuquerque A. L. S. 2014. Influence Of Continental Shelf Processes In The Water Mass Balance And Productivity From Stable Isotope Data On The Southeastern Brazilian Coast. *Journal of Marine System*. **139**: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.06.009>

Wang D., Gouhier T., Menge B., Ganguly A. 2015. Intensification and spatial homogenization of coastal upwelling under climate change. *Nature*, **518**:390–394. <https://doi.org/10.1038/nature14235>

Zhang Y.X., Jaegle L., Thompson L., Streets D.G. 2014. Six centuries of changing oceanic mercury. *Global Biogeochemical Cycles*, **28**: 1251–1261. doi:10.1002/2014GB004939.

Agradecimentos

Este estudo foi apoiado por: Rede de Geoquímica da PETROBRAS/Cenpes e Agência Nacional do Petróleo (ANP), Brasil (outorga 0050.004388.08.9) no âmbito do Projeto Ressurgência e Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (Cnpq, Brasil) (outorga 458041/2014-9). Os autores agradecem à CAPES

Anexo

Tabela 1: distribuição de Hg, Se e COT ao longo das campanhas

Date	Plankton	Se (μgg^{-1}) peso seco	Hg (μgg^{-1}) peso seco
9/3/2012	300 μm	10	0,229
9/3/2012	150 μm	11	0,339
9/3/2012	64 μm	15.3	0,183
9/3/2012	20 μm	14.2	0.232
9/3/2012	300 μm	21.8	0.199
9/3/2012	150 μm	16.7	0.253
9/3/2012	64 μm		
9/3/2012	20 μm	16.5	0.102
4/4/2012	300 μm		
4/4/2012	150 μm	20.4	0.358
4/4/2012	64 μm	206	0.465
4/4/2012	20 μm		
4/4/2012	300 μm		
4/4/2012	150 μm	19.6	0.286
4/4/2012	64 μm		
4/4/2012	20 μm		
4/4/2012	300 μm		
4/4/2012	150 μm	20.3	0.274
4/4/2012	64 μm		
4/4/2012	20 μm		
5/29/2012	300 μm	16	0.252
5/29/2012	150 μm	12.2	0.221
5/29/2012	64 μm	90.5	0.064
5/29/2012	20 μm	4.5	0.053
5/29/2012	300 μm	145.9	0.326
5/29/2012	150 μm	134.2	0.138
5/29/2012	64 μm	15	0.054
5/29/2012	20 μm	3.9	0.012
5/29/2012	300 μm	11.4	0.227
5/29/2012	150 μm	105.6	0.254
5/29/2012	64 μm	11.8	0.257
5/29/2012	20 μm	100.9	0.13
8/22/2012	300 μm	191.7	0.059
8/22/2012	150 μm	177.3	0.119
8/22/2012	64 μm	125.9	0.046
8/22/2012	20 μm	225.7	0.014
8/22/2012	300 μm	97.7	0.082
8/22/2012	150 μm	110.7	0.062
8/22/2012	64 μm	5.1	0.078
8/22/2012	20 μm		0.013
8/22/2012	300 μm	85.2	0.033
8/22/2012	150 μm	104.6	0.021
8/22/2012	64 μm	6.4	0.013
8/22/2012	20 μm	9.1	0.002

Datas	Se (mg/g)	COT (mg/g)	Malha (μm)	Hg (mg/g)
9/21/2012	69.4	99.5	300 μm	0.064
9/21/2012	105	110.1	150 μm	0.094
9/21/2012	97.2	111.3	64 μm	0.117
9/21/2012	135.6	96.3	20 μm	0.035
9/21/2012	101.1	213.1	300 μm	0.108
9/21/2012	113.4	280.1	150 μm	0.051
9/21/2012	128.3	230.1	64 μm	0.106
9/21/2012	223	216.4	20 μm	0.061
9/21/2012	127.8	234.4	300 μm	0.074
9/21/2012	101	234.8	150 μm	0.109
9/21/2012	135.3	274.8	64 μm	0.106
9/21/2012	204.3	228.8	20 μm	<LD
10/30/2012	15.6	105.2	300 μm	0.124
10/30/2012	176.6	256.1	150 μm	0.122
10/30/2012	176.4	135.4	64 μm	0.079
10/30/2012		60.7	20 μm	
10/30/2012	171.4	151.9	300 μm	0.199
10/30/2012	164.6	175.3	150 μm	0.202
10/30/2012	168.5	123.2	64 μm	0.075
10/30/2012		118.3	20 μm	
10/30/2012	127	124.5	300 μm	0.208
10/30/2012	13.5	102.4	150 μm	0.112
10/30/2012	104.2	133.3	64 μm	0.146
10/30/2012		85.6	20 μm	
12/13/2012	15.2	181.7	300 μm	0.289
12/13/2012	104.2	245.3	150 μm	0.295
12/13/2012	96.1	198.8	64 μm	0.035
12/13/2012		146.1	20 μm	
12/13/2012	139	100	300 μm	0.035
12/13/2012	185.1	195.8	150 μm	0.092
12/13/2012	80.6	172.7	64 μm	0.03
12/13/2012		199.2	20 μm	
12/13/2012	203.2	128.8	300 μm	0.059
12/13/2012	250.6	179.1	150 μm	0.255
12/13/2012	106	282.5	64 μm	<LD
12/13/2012		191.3	20 μm	
ñ analisado s/ massa				

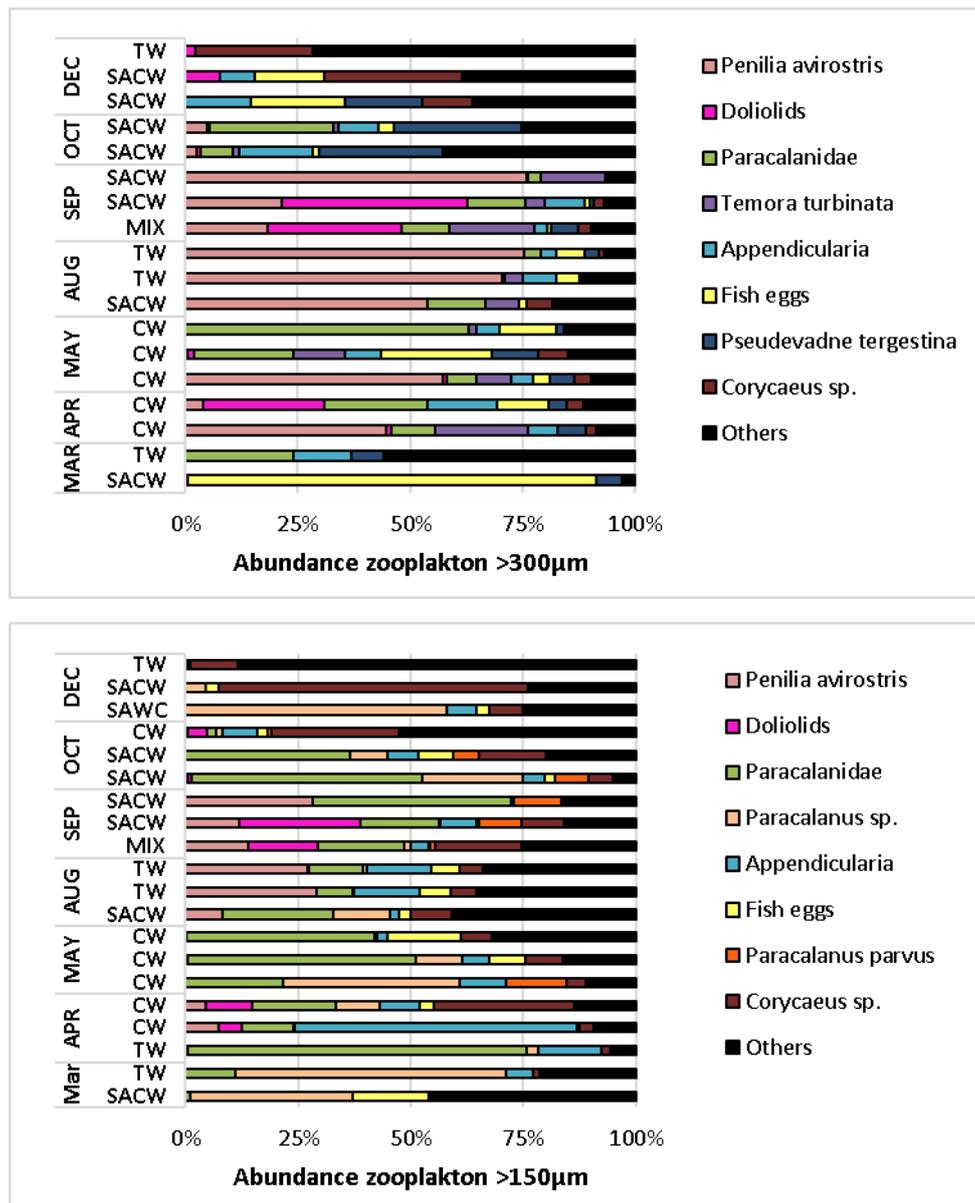


Figure 1: Organismos zooplanctônicos ao longo do ano

6 ARTIGO 2

DISTRIBUIÇÃO DE MERCÚRIO NAS MASSAS DE ÁGUA NO OCEANO ATLÂNTICO SUL (24°S a 20°S), ZONA ECONÔMICA EXCLUSIVA BRASILEIRA.

INTRODUÇÃO

Mercúrio (Hg) é um poluente encontrado globalmente uma vez que circula entre a atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. As fontes naturais incluem intemperismo das rochas, evasão dos solos e vegetações, fontes hidrotermais e vulcões, e atividades de queima de biomassa. As principais fontes antropogênicas incluem usinas de energia movidas a combustíveis fósseis, mineração artesanal de ouro em pequena escala, disposição de resíduos, fabricação de metais não ferrosos e produção de cimento (Pirrone & Mason 2009). A atmosfera representa a via de transporte mais importante na dispersão global e entrada para os oceanos, com a troca ar-mar do Hg em águas superficiais, sendo essa a maior fonte bruta e maior sumidouro desse elemento (Bowman *et al.* 2020).

Considerando o modelo global, Zhang et al (2014) destaca um aumento de Hg 4 vezes nos últimos 600 anos, na superfície dos oceanos. Da mesma forma, Lindberg *et al.* (2007), reporta um aumento de deposição de Hg de três vezes desde a era pré-industrial em ambos os hemisférios, baseado em estudos usando sedimentos, núcleos de gelo, e depósitos de Turfa. O mercúrio sofre transformações químicas *in situ* na água do mar e nos sedimentos marinhos, exibindo assim várias espécies químicas: inorgânicas (eg Hg^{2+} , Hg^0) e orgânicas (eg CH_3Hg^+). Algumas dessas formas estão presentes em diferentes estados físicos (líquido, sólido ou gasoso) no ambiente natural (Batrakova *et al.* 2014). As espécies de Hg orgânicas são as mais tóxicas para os humanos e podem se biomagnificar ao longo da teia alimentar para concentrações que podem ser ameaças para o ecossistema e para os humanos. Na última década, agências do governo criaram mecanismos para reduzir o uso e emissão do Hg para o ambiente.

A convenção de Minamata sobre o Mercúrio (<http://mercuryconvention.org>), ratificada em 2017, foi assinada pelo Brasil e outros 127 países, com objetivo de proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos adversos do Hg. Landrigan *et al.* (2020) listaram as contaminações por Hg, como as principais causas de doenças atualmente no mundo. Seu estudo indicou que uma estimativa de 317,000 para 637,000 bebês/ano

nascerem nos Estados Unidos com uma disfunção cognitiva, resultado da exposição ao Metilmercúrio através dos peixes consumidos por suas mães durante a gravidez. Nesse sentido, Moura Reis Manhães *et al.* (2020) propuseram que o atum e espécies afins como monitoras para biodisponibilidade de Hg no Sul do Oceano Atlântico, já que essas espécies são predadoras de topo, altamente migratórias e habitam águas superficiais e profundas do oceano.

A ligação entre Hg nas águas superficiais e profundas, é supostamente a bomba biológica, que desempenha papel fundamental no ciclo biogeoquímico do oceano, exportando Hg adsorvido em partículas, neve marinha, e ligantes orgânicos, proporcionando condições para processos de metilação e demetilação (Ortiz *et al.* 2015; Monperrus *et al.* 2007). Zaferani *et al.* (2018) demonstrou que até 20% de Hg emitido para atmosfera nos últimos ~ 150 anos tem sido armazenado em diatomáceas do Oceano Antártico. Além disso, o plâncton tem demonstrado um grande papel na conversão de Hg^{2+} para metilmercúrio, o qual é assimilado e então transferido para os próximos níveis (Silva-Filho *et al.* 2014, Silva *et al.* 2011, Mason *et al.* 1996, Reinfelder & Fisher 1991). Globalmente, as mudanças climáticas podem alterar o ciclo do Hg e aumentar o problema de contaminação. Stern *et al.* (2012), por exemplo, apontou um impacto negativo para os ecossistemas árticos mais quentes, uma vez que os processos associados ao aumento das temperaturas incluem o degelo do permafrost (uma mistura de solo, gelo e rocha) e o derretimento das geleiras, seguido de maior liberação de Hg para o mar ou para a atmosfera.

Ao longo da Costa Brasileira, vários estuários e baías estão contaminados por Hg em níveis considerados de alto impacto (Mirlean *et al.* 2003; Marins *et al.* 2004; Sanders *et al.* 2006; Machado *et al.* 2008; Covelli *et al.* 2012), os quais estão muitas vezes, sob influência de atividades urbanas e industriais. Como consequência, a biota local aquática é também contaminada, isto inclui peixes (Kütter *et al.* 2009, Azevedo *et al.* 2011), mexilhões e ostras (Costa *et al.* 2000; Kehrig *et al.* 2006), golfinhos (Kehrig 2016, De Moura *et al.* 2012), e crustáceos (Mirlean *et al.* 2019). Não obstante, ainda faltam dados sobre os níveis de Hg no Oceano Atlântico Sul, particularmente na Zona Econômica Exclusiva do Brasil (ZEEB) área que se estende desde a costa até ~370 km.

Considerando o futuro cenário da contaminação do Hg no Sul do Oceano Atlântico e o risco potencial para a produção marinha e para saúde, o presente trabalho tem objetivo de fornecer o primeiro da distribuição do Hg na ZEEB. Um estudo sobre as massas de

água do ZEEB também nos ajudará a entender a ciclagem de Hg e os níveis de linha de base para a gestão oceânica e costeira.

Materiais E Métodos

A área de estudo está localizada dentro da ZEEB a partir de 24°S para 20°S, seguindo a cadeia de Vitória-Trindade (CVT) (Figura 2-1). A circulação ao longo da CVT mostra um Sistema complexo de correntes que podem ser simplificadas em três camadas essenciais: (1) uma porção superficial, parte da Corrente Brasileira (CB), que flui para o sul até a confluência com a Corrente das Malvinas; (2) uma porção intermediária que flui para o norte caracterizada pela Corrente Intermediária de Fronteira Ocidental (CIFO); (3) e outra corrente mais profunda que flui para o sul chamada de Corrente Profunda de Borda Oeste (CPBO) (Stramma & England, 1999; Aguiar *et al.* 2014).

Costa *et al.* (2016) e Espírito Santo & Assad (2019) identificaram células de recirculação até níveis intermediários (370 - 1000 m), um corpo de água abaixo da CB, parte do fluxo para o norte que recircular, aumentando a idade da Água Intermediária da Antártica (AIA). Em resumo, nesta região, o fluxo pode cruzar a CVT em direção ao equador. Um modelo numérico estima que até 70% deste fluxo cruza o canal entre o Banco Besnard e o Monte Marinho da Vitória, e o restante, 30%, flui para leste ao sul do Monte Marinho da Vitória (Costa *et al.* 2016).

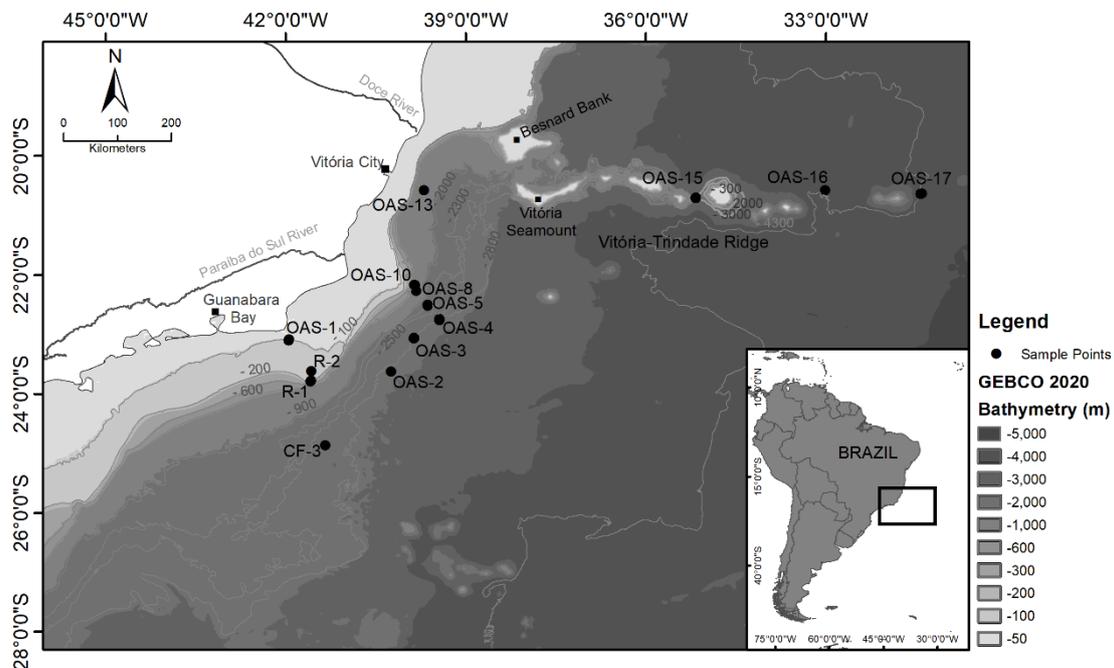


Figura 1- Pontos de amostragem em transectos na Zona Econômica Exclusiva Brasileira, Oceano Atlântico Sul

Coleta

A amostragem de água foi realizada em dois cruzeiros, um de 5 a 6 de novembro de 2016 a bordo do navio Ocean Stalwart, e outro de 5 a 20 de dezembro de 2016, a bordo do NPqHO Vital de Oliveira (H39), da Marinha do Brasil. Durante o primeiro cruzeiro, as amostras de água de superfície foram coletadas com uma garrafa Niskin horizontal a <2 m de profundidade, em pontos esquematizados ao longo da Plataforma de Cabo Frio (20°S). No segundo cruzeiro, as amostras de água foram coletadas usando um sistema de amostragem de condutividade-temperatura-profundidade (CTD)/roseta. A roseta foi equipada com frascos de amostragem Niskin de 24 × 12 L e com uma sonda CTD (Seabird SBE 911 plus) para salinidade, temperatura e medições de profundidade. Após a coleta, as amostras de água foram imediatamente armazenadas e transportadas em garrafas de vidro âmbar previamente limpas (HCl 10% e água Milli-Q) e mantidas sob refrigeração a 4°C. Os procedimentos de amostragem, manuseio de amostras e análise seguiram os protocolos da GEOTRACES Cruises (versão 2).

Determinação do mercúrio

No laboratório, as amostras de água (não-filtradas), foram submetidas ao tratamento químico com KBrO_3 e KBr em solução de HCl suprapuro, de acordo com o método US EPA 1631. O primeiro passo foi digerir a amostra com HCl ultrapuro 6 M na presença de SnCl por pelo menos 72h antes da análise (Mason et al 1998). As análises instrumentais foram realizadas usando um TEKRAN® série 2600 automatizado. O aparelho foi calibrado utilizando sete soluções aquosas padrão feitas por diluição seriada de soluções padrão de Hg (Merck®) com as seguintes concentrações: 0, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 10,0 e 50,0 ng L^{-1} . Duas soluções padrão 2,5 e 50 ng L^{-1} foram executadas a cada 10 amostras, como controle de qualidade. A Diferença Percentual Relativa (DPR) dos dois padrões de controle de qualidade estavam na faixa de 0,48-12,2 mostrando variações insignificantes de Hg nas amostras analisadas. Para controle de precisão o Material de Referência Padrão do Joint Research Center - Comissão Europeia ERM®-CA400 Seawater (Hg), foi analisado em conjunto com as amostras. concentração total de Hg do ERM®-CA400 foi de $15,4 \pm 1,8 \text{ ng L}^{-1}$, ou seja, resultando em Hg 92% do valor certificado $16,8 \pm 1,1 \text{ ng}$

L^{-1} . As amostras foram analisadas em triplicata e apresentaram desvios padrão relativos variando de 2,1% a 6,5%.

Resultados E Discussões

Cenário Meteorológico e Hidrográfico Geral

As massas d'águas são distinguidas por diagramas de temperatura-salinidade (Figura 2-2). Durante o cruzeiro, as amostras foram coletadas nas seguintes massas: Água Tropical (AT), Água Central do Atlântico Sul (ACAS), Água Intermediária da Antártica (AIA), Água Profunda do Atlântico Norte, e Água Profunda Circumpolar Superior (APCS), ou Água Circumpolar Superior (ACS), ambos os nomes são encontrados na literatura no presente trabalho usamos APCS.

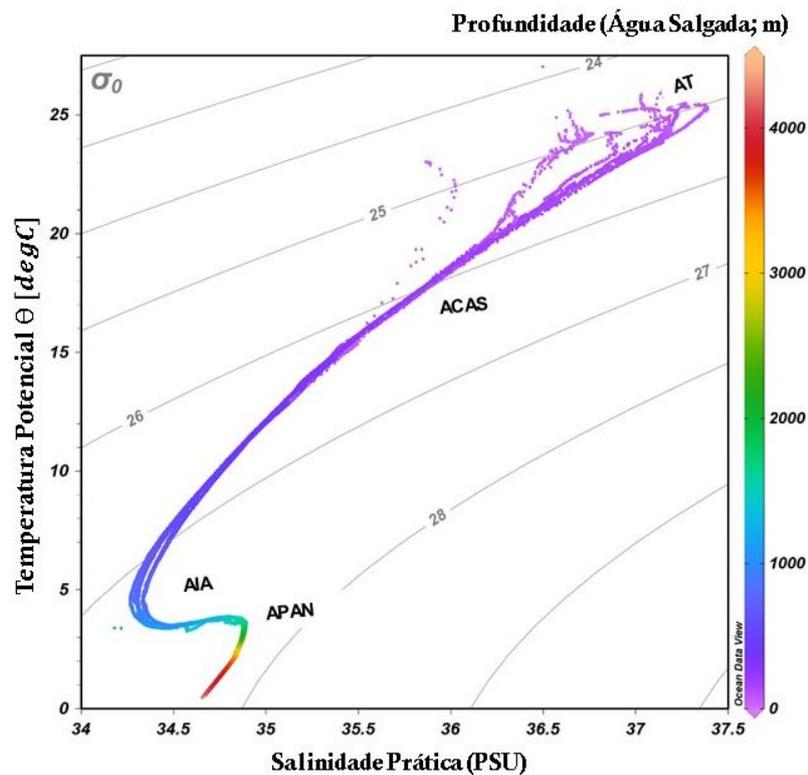
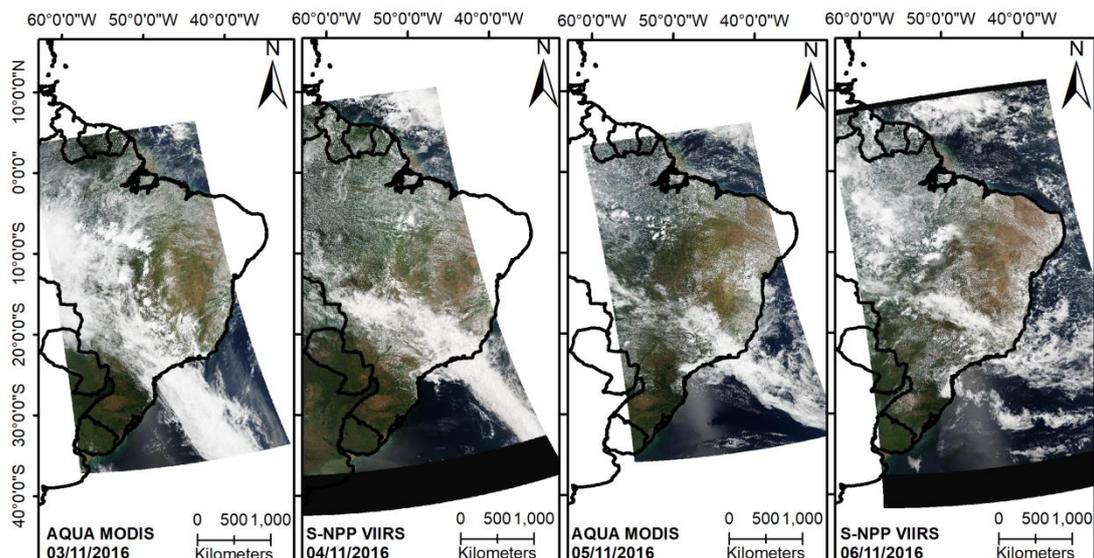


Figura 2- Diagrama de Salinidade-Temperatura dos pontos de coleta.

Os dados meteorológicos e a imagem de satélite foram baixados do INMET e INPE ano) esse site para o rodapé ou para referência como complemento (<http://www.dgi.inpe.br/catalogo/> e <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes>).

Durante Novembro e Dezembro de 2016, o período de coleta esteve sob influência do fenômeno meteorológico conhecido como Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). A ZCAS é formada por ventos convergentes orientados de noroeste-sudeste que cruzam do sudeste do Brasil ao sudoeste do Oceano Atlântico. A ZCAS responde por cerca de 25% do volume de chuvas no Sudeste do Brasil entre outubro e abril e é mais forte no verão austral. A ZCAS transfere umidade da Amazônia para o Sul do Brasil. Cientistas Brasileiros nomearam de “Rios Voadores” um fenômeno meteorológico tecnicamente conhecido como “Jatos de baixo nível”, que são correntes de ar que transportam água de vapor pela Amazônia e descem o leste dos Andes em direção a outras regiões do Brasil, até o norte da Argentina e podem contribuir para a precipitação de água no Oceano Atlântico na mesma ordem de descarga do rio Amazonas. (Arraut *et al.* 2012; <http://riosvoadores.com.br/english/>).



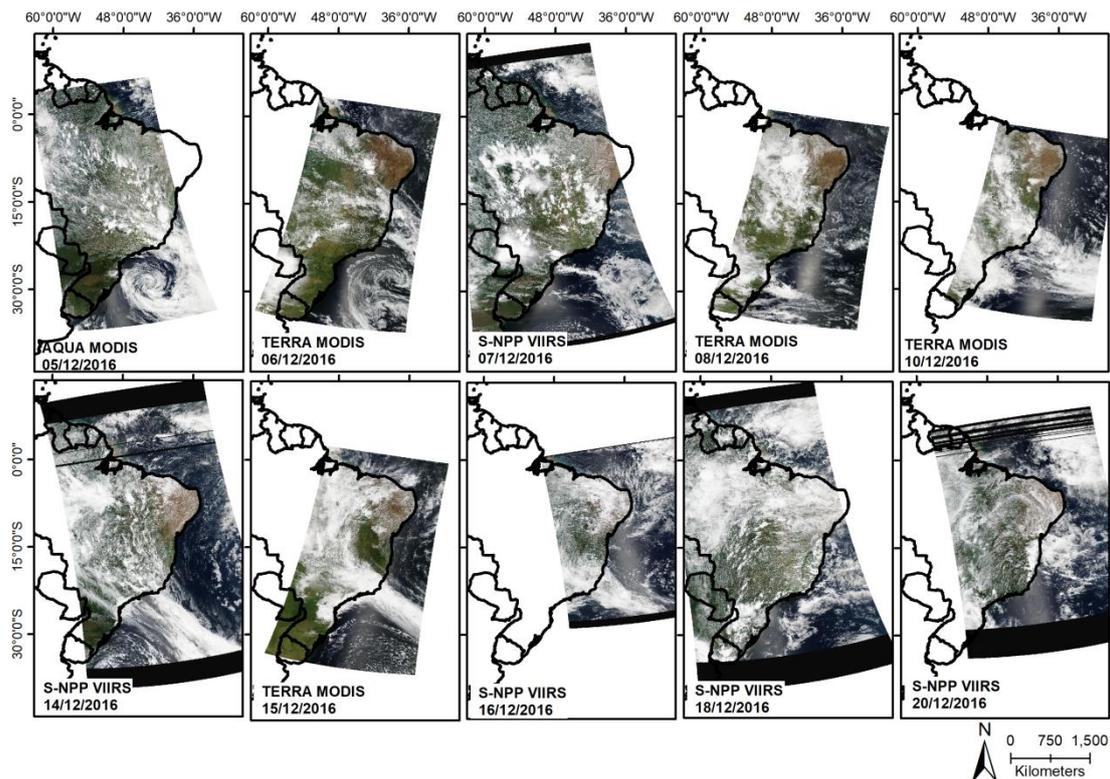
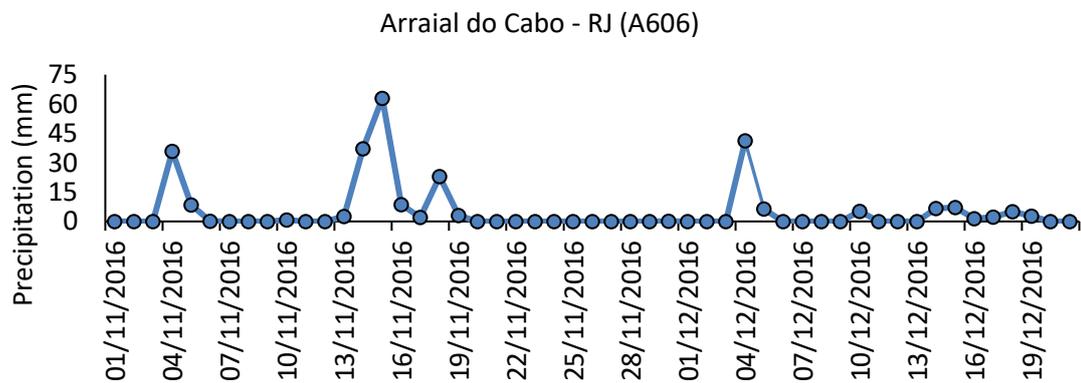


Figura 3- Imagem de Satélite da ZCAS durante o período de Coleta (Fonte: INPE, 2012).

Em Novembro de 2016, uma pluviosidade significativa foi registrada em Arraial do Cabo dia anterior à amostragem, e atingiu uma precipitação de 35,8 mm (11/04/2016) em comparação com 8,4 mm (11/05/2016) e 0,2 mm (11/06/2016) nos dias seguintes (Figura 2-4).



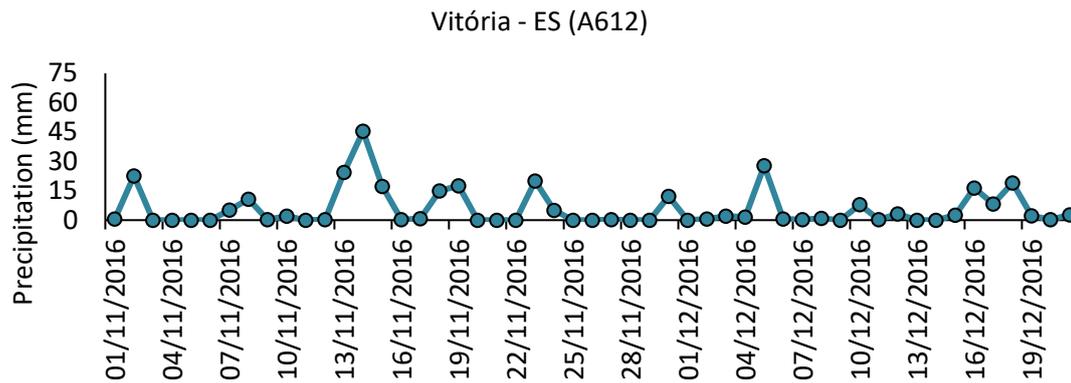


Figura 4- Precipitação no continente durante os dois períodos de coleta.

Fonte: (INMET ano) (<https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes>). esse site vai para o rodapé ou para complemento na referência

O cruzeiro de Dezembro de 2016 foi executado no período chuvoso (Figura 2-4). Durante a coleta na estação OAS-1 (12/05/2016) a precipitação foi de 6.2 mm em Arraial do Cabo. As estações OAS-2 a OAS-17 foram amostradas com céu nublado e janelas de sol ao longo do dia, com pouca precipitação apenas na capital Vitória.

Distribuição do Mercúrio

A concentração média do HgT em Águas Superficiais foi de $6,3 \pm 1,4$ pM (n=16) para AT. Os dados completos para cada transecto está presente em um material suplementar. A distância do continente associada à precipitação foi o principal fator que influenciou a concentração de HgT nas águas superficiais.

A menor concentração de 4,6 pM (RSD=6%), foi encontrada na estação OAS-15, próximo ao banco Davis, na CVT, cerca de 600 Km offshore. Enquanto a maior concentração de HgT foi de 10,6 pM e 7,7 pM, RSD = 1% e 2%, respectivamente, (< 2 m de profundidade) nas estações OAS-1 e OAS-4 (dezembro), respectivamente. As duas estações foram amostradas depois da alta precipitação (OAS-1, 41.2 mm (Arraial do Cabo) e OAS-4, 6.2 mm (Arraial do Cabo) e 27.8mm (Vitória) 24 hs antes das coletas).

As concentrações de HgT na OAS-1 pode estar relacionada com a proximidade (9 km de distância) da costa (Ilha de Cabo Frio) e as condições de chuva. Além disso, nesta área, eventos intermitentes de ressurgência da ACAS têm elevado a produtividade do plâncton (Gonzalez-Rodriguez *et al.* 1992), o que corrobora as áreas de ressurgência costeira como fontes de Hg para águas superficiais (Conaway *et al.* 2009). De acordo com Silva-Filho *et al.* (2014) a distribuição anual das espécies de Hg no plâncton da Baía de Cabo Frio, área influenciada pela ressurgência da ACAS, apresentou $2,00 \pm 1,28$ ng Hg(II) g⁻¹ e $0,15 \pm 0,08$ ng MeHg g⁻¹ de peso úmido (fitoplâncton) e $2,5 \pm 2,03$ ng Hg(II) g⁻¹ e $0,25 \pm 0,09$ ng MeHg g⁻¹ de peso úmido (zooplâncton). O OAS-1 é influenciado pelas descargas do Rio Paraíba do Sul e da Baía de Guanabara (Albuquerque *et al.* 2014). Concentrações elevadas de HgT (de 3,6 a 26,1 pM) foram relatadas nas águas da Baía de Guanabara (Kehrig *et al.* 2002).

Em comparação, Mason e Sullivan (1999) reportaram valores de HgT (não filtrado) mais altos que 7 pM, para a superfície da água (< 5m), no Atlântico Sul, entre 30° e 22° S, com valores típicos de água do mar de superfície variando de 0,5 a 2 pM. Dessa forma, esses elevados valores relatados, coincidiram com um período de ventos de Sudoeste que podem ter transportado emissões antropogênicas do continente para o oceano. Kuss *et al.* (2011) demonstrou um forte enriquecimento de Hg⁰ em águas superficiais tropicais que seguiu a mudança sazonal da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT).

A Água Central Do Atlântico Sul (ACAS), apresenta concentrações médias de HgT de $5,9 \pm 0,7$ pM (n=8), com os mais altos valores no ponto OAS-1 (dezembro)

próximo à costa. No OAS-1, essas águas intermediárias receberam grande quantidade de matéria orgânica particulada ($0,2$ a $5,4$ $\text{mg m}^{-2} \text{ dia}^{-2}$) a 100 m de profundidade da bomba biológica na região que é fertilizada por eventos de ressurgência de ACAS (Albuquerque *et al.* 2014). Por outro lado, essas massas d'água receberam material superficial de eventos de insurgência da Água Tropical e contribuição de descargas continentais do Rio Paraíba do Sul e Baía de Guanabara (Albuquerque *et al.* 2014).

A Água Intermediária da Antártica apresenta concentração média de HgT de 5.3 ± 0.6 pM ($n=2$). A AIA desempenha o papel de agente de mistura da APAN ocupando a camada inferior. Identificar a fonte de HgT nesta massa de água é um desafio não resolvido, devido às várias hipóteses sobre sua origem: i) formada entre a Frente Polar Sul e Zona Subantártica, como resultado da transformação da água de superfície antártica; ii) formada pela convenção norte de águas profundas da Frente Subantártica, na parte Sudeste do Oceano Pacífico; iii) resultado da mistura das águas das Correntes do Brasil e Malvinas (Morozov *et al.* 2010).

A Água Profunda Circumpolar Superior (APCS), demonstrou concentrações de HgT de $6,5$ pM ($n=1$). A APCS é produto da mistura das Águas Profundas dos Oceanos Pacífico e Índico (Morozov *et al.* 2010). A interpretação da distribuição do Hg nesta massa d'água é complexo, devido à mistura de massas de água de ambos os oceanos. Bratkich *et al.* (2016), pontuaram a concentração de HgT variando de 1 a $3,5$ pM, em 40°S no Atlântico com maior concentração perto da Argentina. De acordo com esses autores, durante a APCS percorrer as profundidades dos oceanos Índico e Pacífico, o oxigênio é consumido durante a degradação da matéria orgânica, causando alterações no estado redox, que é muito importante para a especiação do Hg dissolvido, estabilidade e biodisponibilidade.

Para as Águas Profundas do Atlântico Norte (APAN; $n=12$) foi encontrado uma média de HgT de $5,7 \pm 0,9$ pM com o valor mais alto de $7,9$ pM (3400 m de profundidade) próximo ao monte submarino Columbia. Esta massa de água é formada no Atlântico Norte pela entrada de água da bacia do Ártico e convecção profunda no Mar de Labrador e Mar de Irminger com a formação final mais meridional na região próxima a 60°N . Ao seguir com o fluxo para o sul, a APAN não teve nenhum contato com a superfície por pelo menos 300 anos, portanto, pode transportar emissões antropogênicas de Hg do hemisfério norte a partir de 1700 e posteriores (Cossa *et al.* 2011; Bowman *et al.* 2015). Perfis verticais de HgT completos foram analisados para as estações OAS-16 e 17,

próximo ao Monte Marinho Vitória Trindade. Os resultados mostraram maiores valores nas águas superficiais e de fundo com valores menores nas águas intermediárias (Figura 2-5).

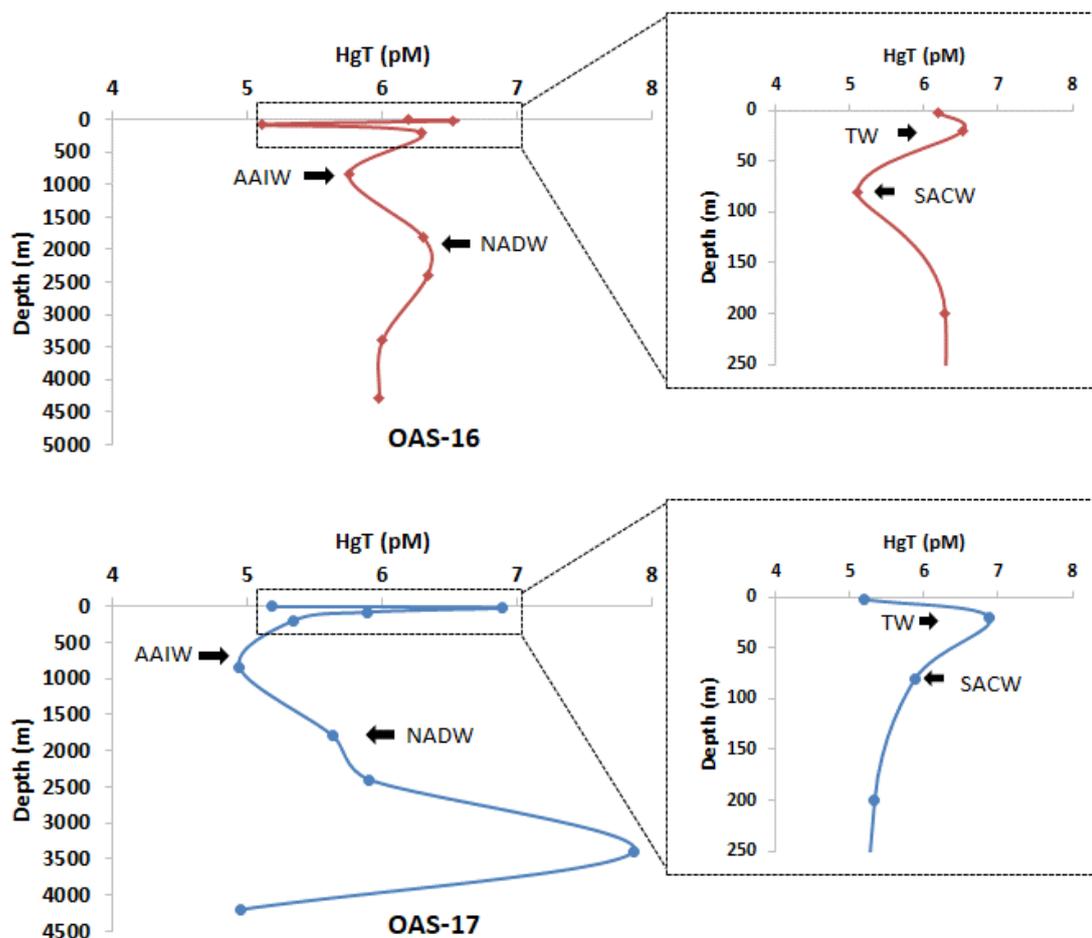


Figura 5: Distribuição Vertical de HgT nos pontos OAS-16 e 17.

Nossos dados estão de acordo com outros reportados para águas não filtradas coletadas no Atlântico Sul e superiores as filtradas (Tabela 1). Em um recente revisão, Bowman *et al.* (2020), indicaram um enriquecimento de HgT de aproximadamente 1,5 vezes no Pceano Atlântico Sul, comparado ao Norte.

Os valores encontrados no presente trabalho concordam com Bratkič *et al.* (2016), que relataram um enriquecimento de 14% de HgT na bacia do Atlântico Sul ocidental em

comparação com a bacia oriental. Além disso, eles encontraram um leve aumento de HgT ao longo do talude continental em ambos os lados do oceano. O HgT em superfície pode refletir as emissões antropogênicas do Sudeste do Brasil, a região mais industrializada do país. Além disso, a plataforma próxima aos pontos de amostragem recebeu material do maior acidente do Brasil. O Rompimento da barragem do Fundão ocorreu em novembro de 2015, causando uma descarga de aproximadamente 55 para 62×10^6 de rejeitos de mineração de ferro no Rio Doce e posterior ao Oceano Atlântico. De acordo com estudos desenvolvidos na bacia hidrográfica e plataforma costeira, os metais (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn e Hg) são transportados para o oceano (Hatje *et al.* 2017; Queiroz *et al.* 2018; Orlando *et al.* 2020; Richard *et al.* 2020). Schettini and Hatje (2020) estimaram uma descarga de 2,3 toneladas de Hg para o oceano em sedimentos em suspensão do Rio Doce após o acidente com rejeitos de ferro da Samarco que corresponde a 0,5% do material chorume. Rhodes *et al.* (2018) também reportaram faixas elevadas de concentrações de HgT de 212 para $1207 \mu\text{g kg}^{-1}$ sedimentos da Bacia do Rio Doce atribuindo à atividade garimpeira artesanal de ouro na área. Observou-se que os processos de ressuspensão de sedimentos associados ao transporte de extrema carga de água, após o acidente, podem explicar a maior concentração de metais no Material Particulado Suspenso (MPS) do Rio Doce.

A Floresta Atlântica, é outra importante fonte de emissão de HgT para a costa Brasileira. A vegetação e o solo da Floresta Atlântica são um sumidouro de mercúrio e a decomposição da vegetação associada à estação chuvosa pode remover o Hg estocado na matéria orgânica do solo e transportá-lo para o litoral via escoamento e descarga fluvial (Silva-Filho *et al.* 2006; Teixeira *et al.* 2015; Buch *et al.* 2015; Teixeira *et al.* 2017). Araujo *et al.* (2017) encontraram valores mais negativos de $\delta^{202}\text{Hg}$ e $\Delta^{199}\text{Hg}$ variando de -0,59 a -2,19 ‰ e de -0,76 a 0,08 ‰, próximo à vegetação e estuário, indicando que na região da plataforma os rios são a principal fonte de Hg. Além disso, o enriquecimento de Hg no sedimento despejado, comparado à plataforma na região é atribuída aos sedimentos de encosta mais antigos (Araujo *et al.* 2017; Figueiredo *et al.* 2013).

Outras razões para as altas concentrações de HgT na água superficial encontra-se no presente trabalho, e podem estar relacionados com a ACAS e aos Rios Voadores, que transportam o Hg emitido no continente em direção ao Sudeste do Brasil. Estas hipóteses agregadas com as propostas de Lacerda & Ribeiro (2004), relativa ao depósito de Hg em

em lagos de altitude intocada no Sul do Brasil (Itatiaia National Park 1,888 m altitude) com elevados valores de Hg do período pré-industrial.

Em relação ao HgT em águas de fundo, as fontes hidrotermais não parecem afetar o ciclo do Hg, embora Wirsig et al (2012) tenham observado a ocorrência de fumaças carbonatadas paleo-frias em porções médias e baixas do talude continental, na Bacia de Campos (~ 1100 m de profundidade). Da mesma forma, Fujikura *et al.* (2017) observaram infiltrações de asfalto no fundo do mar do Planalto Norte de São Paulo em profundidades de 2.652 m a 2.752 m próximo aos pontos de estudo no presente trabalho.

Brown *et al.* (2013), investigaram que a infiltração fria no norte do Golfo do México pode liberar hidrocarbonetos, mas nenhuma alteração significativa nos níveis de Hg foi medida e é improvável que essas sejam as principais fontes de metilmercúrio para as águas.

Table 1- Total mercury concentrations in different parts of the Atlantic Ocean.

(continua)

HgT (pM) mean±SD (min-max); n	Depth (m)	Sites	Geographic Region	Sample type	Reference
1.35 ± 0.39 (0.98 - 1.99); n =14	40000	Southern Ocean (Antarctic Bottom Waters)	66° 13.11'S; 11° 39.03'E	filtrated	Cossa <i>et al.</i> (2011)
1.15 ± 0.22 (0.82 - 1.56); n = 10	3000	Southern Ocean (Antarctic Intermediate Waters)	66° 13.11'S; 11° 39.03'E	filtrated	
1.19 ± 0.27 (0.95 - 1.80); n=11	500-3000	Southern Ocean (Circumpolar Deep water)	66° 13.11'S; 11° 39.03'E	filtrated	
(3.49 -17.95)	0-300	Southern Ocean	53°S10.01°E	unfiltered	Canário <i>et al.</i> (2017)
(3.44 -6.13)	0-300		51.20°S12.67°W	filtrated (0.2µm)	
(1.15 -2.79)	0-300		51.20°S12.66°W	filtrated (0.2µm)	
(1.55 -5.63)	0-300		53.5°S36.40°W	filtrated (0.2µm)	
(1.79 -4.54)	0-300		50.40°S39.40°W	filtrated (0.2µm)	
(1.05 -2.69)	0-300		49.65°S 38.29°W	filtrated (0.2µm)	
1.04 ± 0.17; n=65	3000-4000		North Atlantic (NADW younger ~90 years in Western)	40° to 20°N	
0.91 ± 0.23; n=68	3000-4000	North Atlantic (NADW ~150 years older in eastern)	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	

(continuação)

HgT (pM) mean±SD (min-max); n	Depth (m)	Sites	Geographic Region	Sample type	Reference
0.65 ± 0.32; n =103	100	North Atlantic	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	
1.4	3000	North Atlantic western	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	
3.8	3000	North Atlantic NADW	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	
1.3 ± 0.1	4000	North Atlantic AABW	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	
1.4± 0.4	5000	South Atlantic AABW	40° to 20°N	filtrated (0.2µm)	
0.12-0.29	1000-2000	South Atlantic Ocean along 40°S	40°W to 20°E	unfiltrated	Bratkič et al 2016
0.99	2000-3000		40°W to 20°E	unfiltrated	
2.9	3000-4000		40°W to 20°E	unfiltrated	
1.99	4000-5000		40°W to 20°E	unfiltrated	
7.22-5.55	25-50	North Atlantic	56.0°N; 25.5°W	filtrated	Mason, <i>et al.</i> 1995
1.55	250				
4.25±1.85	1000				
3.15±0.83	1500				
1.70±0.3	2500				

(continuação)

HgT (pM) mean±SD (min-max); n	Depth (m)	Sites	Geographic Region	Sample type	Reference
1.8	1000	South Atlantic	33°S; 40°W	filtrated	Mason & Sullivan 1999
3.8	2000		33°S; 40°W		
0.9	3000-4000		33°S; 40°W		
2.5	1000	Equatorial Atlantic	0.6°S; 20°W		
2	2000		0.6°S; 20°W		
1.1	2000		0.6°S; 20°W		
3.5±2.3	20	North Atlantic	31.67°N; 64.14°W	unfiltrated	Mason et al 2001
3.9	1000		31.67°N; 64.14°W	unfiltrated	
1.1	2000		31.67°N; 64.14°W	unfiltrated	
1.5	3000		31.67°N; 64.14°W	unfiltrated	
5.1 -7.2	5000		31.67°N; 64.14°W	unfiltrated	
0.47±0.08	1,500–4,000	South Atlantic; North Atlantic Deep Water	All stations	filtrated (0.45µm)	Lamborg et al 2014
0.67±0.19	4,000	South Atlantic; Antarctic Bottom Water	All stations	filtrated (0.45µm)	
1.1±0.2	1,500–4,000	North Atlantic; North Atlantic Deep Water	All stations	filtrated (0.45µm)	
0.41±0.14	100–1,000	South Atlantic; thermocline	All stations	filtrated (0.45µm)	

(continuação)

HgT (pM) mean±SD (min-max); n	Depth (m)	Sites	Geographic Region	Sample type	Reference
0.94±0.27	100–1,000	North Atlantic; thermocline	All stations	filtrated (0.45µm)	
0.69 ± 0.39; n=155	150	North Atlantic	30.0°N	filtrated	
1.3 ± 0.62; n= 132	150	South Atlantic	45.0°S	filtrated	
0.96 ± 0.34; n=255	150-1000	North Atlantic	30.0°N	filtrated	
1.4 ± 0.66; n=93	150-1000	South Atlantic	45.0°S	filtrated	Bowman <i>et al.</i> 2020
2.5 ±1.8 (0.6 - 7.2); n = 19	<1500	North Atlantic (Labrador Sea)	50° to 70°N	unfiltrated	
2.0 ± 0.8 (1.3 - 3.7); n = 9	1500 - 3500	North Atlantic (Labrador Sea)	50° to 70°N	unfiltrated	Mason <i>et al.</i> 1998
0.38 ± 0.60 (0.29–0.50)	1000	Surface Central Labrador Sea	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
0.3± .034 (.25–0.35); n=7		Greenland Current	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
0.56± 0.046 (0.49–0.61); n=9		Labrador Current	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
0.38±0.050 (0.31–0.47); n=23	1000	LSW 2014–15	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	Cossa <i>et al.</i> 2018

(continuação)

0.40± 0.069 (0.39–0.52); n=26	1000-2000	LSW Deep	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
0.52± 0.062 (0.39–0.62) n=21	3000-4000	NEADW	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
0.55± 0.071 (0.49–0.66); n=6	> 4000	DSOW	55°N 50°W	filtrated (0.45µm)	
1.90 ± 1.25 (0.73– 8.55); n = 77	0–500	Canada Basin, Beaufort Sea, and Western CAA	75°N 150°W to 60°W	unfiltrated	
1.76 ± 1.15 (0.55– 8.55); n = 101	>500	Canada Basin, Beaufort Sea, and Western CAA	75°N 150°W to 60°W	unfiltrated	
2.60 ± 2.06 (0.80– 12.35); n = 78	0–500	Eastern CAA and Baffin Bay	75°N 150°W to 60°W	unfiltrated	
2.62 ± 1.97 (0.80– 12.35); n = 93	>500	Eastern CAA and Baffin Bay	75°N 150°W to 60°W	unfiltrated	
0.62 ± 0.19 (0.30– 0.92); n = 9	0–500	Labrador Sea	75°N 150°W to 60°W	unfiltrated	Wang <i>et al.</i> (2018)

(conclusão)

HgT (pM) mean±SD (min-max); n	Depth (m)	Sites	Geographic Region	Sample type	Reference
0.65 ± 0.18 (0.30–0.95); n = 14	>500	Labrador Sea	75°N 150°W to 60°W	unfiltered	
6.3±1.4 (4.62 - 10.62); n =16	<20	<i>Topical Water, Atlantic Ocean</i>	24° to 20°S	unfiltered	
5.9 ± 0.7 (5.10 - 7.48); n=8	80-200	<i>South Atlantic Central Water, Atlantic Ocean</i>	24° to 20°S	unfiltered	
5.0±0.6 (4.94 - 5.75); n=2	850	<i>Antarctic Intermediated Water, Atlantic Ocean</i>	24° to 20°S	unfiltered	
6.5	1030	<i>Upper Circumpolar Deep Water, Atlantic Ocean</i>	24° to 20°S	unfiltered	
5.7±0.9 (4.43 - 7.86); n=12	1600-4300	<i>North Atlantic Deep Water, Atlantic Ocean</i>	24° to 20°S	unfiltered	present work

7 Conclusão

As concentrações de HgT observadas nas massas de água da ZEEB, Oceano Atlântico Sul, foram comparáveis com os dados disponíveis do Oceano Atlântico e indicaram valores aumentados que podem ser relacionados (i) à influência da contribuição continental e antropogênica de HgT para o oceano e Transporte ZCAS em águas superficiais; e (ii) à presença de águas envelhecidas, devido à célula de recirculação que leva ao acúmulo de matéria orgânica nas massas de água mais profundas. Os presentes resultados indicaram múltiplas vias de entrada de Hg para as águas do Atlântico Sul com um importante papel da ressurgência de ACAS na reciclagem deste elemento na coluna d'água.

Referências

- Aguiar A.L., Cirano M. Pereira J., Marta-Almeida M. 2014. Upwelling processes along a western boundary current in the Abrolhos–Campos region of Brazil. *Continental Shelf Research*, **85**: 42-59. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.04.013>.
- Albuquerque A.L.S., Belem A.L., Zuluaga F.J.B., Cordeiro L.G.M., Mendoza U., Knoppers B., Gurgel M.H.C., Meyers P.A., Capilla R. 2014. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in Southeastern Brazil: sediment trap experiments between Spring 2010 and Summer 2012. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **86**(2):601-619. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-37652014107212>.
- Araujo B.F., Hintelmann H., Dimock B., Almeida M.G., Rezende C.E. 2017. Concentrations and isotope ratios of mercury in sediments from shelf and continental slope at Campos Basin near Rio de Janeiro, Brazil, *Chemosphere*, **178**: 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.056>.
- Arraut J.M., Nobre C., Barbosa M.J., Obregon G., Marengo J. 2012. Aerial Rivers and Lakes: Looking at Large-Scale Moisture Transport and Its Relation to Amazonia and to Subtropical Rainfall in South America. *Journal of Climate*. **25** (2): 543–556. <https://doi.org/10.1175/2011JCLI4189.1>.
- Azevedo J.S., Braga E.S., Favaro D.T., Perretti A.R., Rezende C.E., Souza C.M.M. 2011. Total mercury in sediments and in Brazilian Ariidae catfish from two estuaries under different anthropogenic influence. *Marine Pollution Bulletin*. **62** (12): 2724-2731, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.015>.
- Batrakova N., Travnikov O., Rozovskaya O. 2014. Chemical and physical transformations of mercury in the ocean: a review. *Ocean Science*, **10**:1047–1063. doi:10.5194/os-10-1047-2014.
- Bowman K.L., Lamborg C.H., Agather A.M. 2020. A global perspective on mercury cycling in the ocean. *Science of the Total Environment*. **710**: 136166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136166>.
- Bowman K.L., Hammerschmidt C.R., Lamborg C.R., Swarr G. 2015. Mercury in the North Atlantic Ocean: The U.S. GEOTRACES zonal and meridional sections. *Deep-Sea Research II*. **116**: 251–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.07.004>
- Bratkich A., Vahčić M., Kotnik J., Vazner K.O., Begu E., Woodward E.M.D., Horvat M. 2016. Mercury presence and speciation in the South Atlantic Ocean along the 40°S transect. *Global Biogeochemistry Cycles*, **30**:105–119. doi:10.1002/2015GB005275.

- Brown G., Sleeper K., Johnson M.W., Blum J.D., Cizdziel J.V. 2013. Mercury concentrations, speciation, and isotopic composition in sediment from a cold seep in the northern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. **77** (1–2): 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.030>.
- Buch A.C., Correia M.E.F., Teixeira D.C., Silva-Filho E.V. 2015. Characterization of soil fauna under the influence of mercury atmospheric deposition in Atlantic Forest, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Sciences*. **32**: 217-227. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.009>
- Canário J., Santos-Echeandia J., Padeiro A., Amaro E., Strass V., Klaas C., Hoppema M., Ossebaar S., Koch B.P., Laglera L.M. 2017. Mercury and methylmercury in the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*. **138**: 52–62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.07.012>.
- Conaway C., Black F., Gault-Ringold M., Pennington J. T., Chavez F., Flegal A. R. 2009. Dimethylmercury in coastal upwelling waters, Monterey Bay, California. *Environmental Science & Technology*. **43**(5):1305–1309. <https://doi.org/10.1021/es802705t>.
- Cossa D., Heimbürger L., Lannuzel D., Rintoul S.R., Butler E.C.V., Bowie A.R., Averty B., Watson R.J., Remenyi T. 2011. Mercury in the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **75**: 4037–4052. doi:10.1016/j.gca.2011.05.001.
- Cossa D., Heimbürger L.E., Sonke J.E., Planquette H., Lherminier P., García-Ibáñez H.I., Pérez F.F., Sarthou G. 2018. Sources, cycling and transfer of mercury in the Labrador Sea (GEOTRACES-GEOVIDE cruise). *Marine Chemistry*, **198**: 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2017.11.006>.
- Costa V. S., Mill G. N., Gabioux M., Grossmann-Matheson G. S., Paiva A. M. 2017. The recirculation of the intermediate western boundary current at the Tubarão Bight–Brazil. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **120**: 48-60. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2017DSRI..120..48C/doi:10.1016/j.dsr.2016.12.001.
- Costa M., Paiva E., Moreira I. 2000. Total mercury in Perna perna mussels from Guanabara Bay — 10 years later. *Science of The Total Environment*, **261**(1–3): 69-73. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00596-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00596-9).
- Covelli S., Protopsalti I., Acquavita A., Sperle M., Bonardi M., Emili A. 2012. Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). *Continental Shelf Research*, **35**: 29-42 <https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.12.003>.
- Espírito Santos S.R.G.S & Assad L.P.D.F. 2019. Circulação Oceânica a 1000 Metros na Região da Cadeia Vitória–Trindade. *Anuário do Instituto de Geociências*, **42**(1):593-602. https://doi.org/10.11137/2019_1_593_602.
- Figueiredo T. S., Albuquerque A. L. S., Sanders C. J., Cordeiro L. G., Silva-Filho E. V. 2013. Mercury deposition during the previous century in an upwelling region; Cabo Frio, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **76**(1): 389-393. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.049>.
- Gonzalez-Rodriguez E., Valentin J. L., André D. L., Jacob S. A. 1992. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil): Comparison of biomass and primary production responses. *Journal of Plankton Research*, **14**(2):289–306. doi:10.1093/plankt/14.2.289.
- Hatje V., Pedreira R.M.A., Rezende C.E., Schettini C.A.F., Souza G.C., Marin D.C. Hackspacher P.C. 2017. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports*, **7**, 10706. DOI:10.1038/s41598-017-11143-x.
- Kehrig H.A., Hauser-Davis R.A., Seixas T.G., Pinheiro A.B., Di Benedetto A.P.M. 2016. Mercury species, selenium, metallothioneins and glutathione in two dolphins from the southeastern Brazilian coast: Mercury detoxification and physiological differences in diving capacity. *Environmental Pollution*. **213**:785-792. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.041>.

- Kehrig H.A., Costa M., Moreira I., Malm O. 2006. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **17**(7): 1409-1418, ISSN 1678-4790. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000700031>.
- Kuss J., Zülicke C., Pohl C., Schneider B. 2011. Atlantic mercury emission determined from continuous analysis of the elemental mercury sea-air concentration difference within transects between 50°N and 50°S. *Global Biogeochemical Cycles*. **25**: GB3021. doi:10.1029/2010GB003998.
- Kütter V.T., Mirlean N., Baisch P.R.M. *et al.* 2009. Mercury in freshwater, estuarine, and marine fishes from Southern Brazil and its ecological implication. *Environmental Monitoring and Assessment*, **159**: 35. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0610-1>.
- Lacerda L.D., Marins R.V., Dias F.J.S., Soares T.M. 2012. O Paradoxo Ártico: Impacto das Mudanças Climáticas Sobre Rios Árticos e do Semiárido Aumentam a Exportação de Mercúrio para o Oceano. *Revista Virtual de Química*, **4** (4). 10.5935/1984-6835.20120034.
- Lacerda L.D. & Ribeiro M.G. 2004. Changes in Lead and Mercury Atmospheric Deposition Due to Industrial Emissions in Southeastern Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **15**(6): 931-937. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532004000600022>.
- Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R., Bowman K.L., Swarr G.J., Munson K.M., Ohnemus D.C., Lam P.J., Heimbürger L., Rijkenberg M.J.A., Saito M.A. 2014. A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature*, **512**: 65–68. doi:10.1038/nature13563.
- Landrigan PJ., Stegeman JJ., Fleming LE., Allemand D., Anderson DM., Backer LC., Brucker-Davis F., Chevalier N., Corra L., Czerucka D., Bottein MD., Demeneix B., Depledges M., Deheyn DD., Dorman CJ., Fénichel P., Fisher S., Gaill F., Galgani F., Gaze WH., Giuliano L., Grandjean P., Hahn ME., Hamdoun A., Hess., Judson B., Laborde A., McGlade J., Mu J., Mustapha A., Neira M., Noble RT., Pedrotti ML., Reddy C., Rocklöv J., Scharler UM., Shanmugam H., Taghian G., Van der Water AJM., Vezzulli L., Weihe P., Zeka A., Raps H., Rampal P. 2020. Human Health and Ocean Pollution. *Annals of Global Health*. **86**(1):151, 1–64. <https://doi.org/10.5334/aogh.2831>.
- Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X.B., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E., Seigneur C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio A Journal of the Human Environment*, **36**(1):19 – 32. 10.1579/0044-7447(2007)36[19:ASOPAU]2.0.CO;2.
- Machado W., Santelli R.E., Loureiro D.D., Oliveira E.P., Borges A.C., Ma V.K., Lacerda L.D. 2008. Mercury accumulation in sediments along an eutrophication gradient in Guanabara Bay, southeast Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **19**(3): 569-575. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000300028>.
- Marins R.V., Filho F.J.P., Maia S.R.R. 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, **27** (5):763-770. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500016>.
- Mason R.P., Lawson N.M., Sheu G.-R. 2001. Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air–sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. *Deep-Sea Research II*, **48**: 2829–2853. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(01\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(01)00020-0).
- Mason R.P & Sullivan K.A. 1999. The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic. *Deep-Sea Research II*. **46**:937-956. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(99\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(99)00010-7).
- Mason R.P., Reinfelder J. R., Morel F. M. 1996. Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environmental Science & Technology*, **30**(6): 1835–1845. <https://doi.org/10.1021/es950373d>.
- Mason R.P., Rolffhus K.R., Fitzgerald W.F. 1998. Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry*, **61**(1–2): 37-53. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00006-1).

- Mirlean N., Andrus V.E., Baisch P. 2003. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **46**(3): 331-334. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00404-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00404-6).
- Mirlean N., Ferraz A.H., Seus-Arrache E.R., Andrade C.F.F., Costa L.P., Johannesson K.H. 2019. Mercury and selenium in the Brazilian subtropical marine products: Food composition and safety. *Journal of Food Composition and Analysis*. **84**: 103310. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103310>.
- Monperrus M., Tessier E., Amouroux D., Leynaert A., Huonnic P., Donard OFX. 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **107**(1): 49-63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.018>.
- Morozov E.G., Demidov A.N., Tarakanov R.Y., Zenk W. (ed.). 2010. Abyssal Channels in The Atlantic Ocean. Dordrecht Heidelberg London New York, Springer. 289 p. DOI 10.1007/978-90-481-9358-5.
- Moura J.F.de, Hacon S.S., Vega C.M. Hauser-Davis R. A., Campos R. C.de, Siciliano S. 2012. Guiana Dolphins (*Sotalia guianensis*, Van Benédén 1864) as Indicators of the Bioaccumulation of Total Mercury along the Coast of Rio de Janeiro State, Southeastern Brazil. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, **88**: 54–59. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0448-z>.
- Moura B. R.M., Souza P. A., Bisi T.L., Azevedo A. Freitas de Torres J. P. M., Malm O., Lailson-Brito J. 2020. Tracking mercury in the southwestern Atlantic Ocean: the use of tuna and tuna-like species as indicators of bioavailability. *Environmental Science Pollution Reserch*, **27**:6813–6823. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07275-4>.
- Orlando M.T.D., Galvão E.S., Cavichini A.S., Rangel C.V.G.T., Orlando C.G.P., Grilo C.F., Soares J., Oliveira K.S.S., Sá F., Costa Junior A., Bastos A.C., Quaresma V.S. 2020. Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the Fundão dam failure. *Chemosphere*, **257**: 127184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184>.
- Ortiz V.L., Mason R.P., Ward J.E. 2015. An examination of the factors influencing mercury and methylmercury particulate distributions, methylation and demethylation rates in laboratory-generated marine snow. *Marine Chemistry*, **177**(5):753-762. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2015.07.006>.
- Pirrone N. & Mason R (ed). 2009. *Emissions Measurements and Models*. in: Pirrone Nicola., Mason Robert. (Eds.). Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Springer, Basingstoke, Reino Unido. 637 p. DOI: 10.1007/978-0-387-93958-2.
- Queiroz H.M., Nóbrega G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L. 2018. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination?. *Science of the Total Environment*. 637–638, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>.
- Reinfelder J. R. & Fisher N. S. 1991. The assimilation of elements ingested by marine copepods. *Science*. **251** (4995): 794-796. doi:10.1126/science.251.4995.794.
- Rhodes V.P., Lena J.C., Santolin C.V.A., Pinto T.S., Mendes L.A., Windmöller C.C. 2018. Speciation and quantification of Hg in sediments contaminated by artisanal gold mining in the Gualaxo do Norte River, Minas Gerais, SE, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, **190** (49). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6394-4>.
- Richard E.C., Estrada G.C.D., Bechtold J.P., Duarte Jr H.A., Maioli B.G., Freitas A.H.A., Warner K.E., Figueiredo L.H.M. 2020. Water and Sediment Quality in the Coastal Zone Around the Mouth of Doce River After the Fundão Tailings Dam Failure. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **16**(5): 643–654 <https://doi.org/10.1002/ieam.4309>.
- Sanders C.J., Santos I.R., Silva-Filho E.V., Patchineelam S.R. 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*. **52**(9):1085-1089, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.06.004>.

- Sarker S., Desai SR., Verlecar XN., Sarker MS., Sarkar A. 2016. Mercury-induced genotoxicity in marine diatom (*Chaetoceros tenuissimus*). *Environmental Science and Pollution Research*, **23**: 2770–2777. DOI 10.1007/s11356-015-5505-4.
- Satoh M. & Matsumoto Y. 2008. Mercury-induced oxidative stress in marine phytoplankton *Tetraselmis tetrathele* (Prasinophyceae). *Natural Science Research*, **2**: (2):57-63. <https://repo.lib.tokushima-u.ac.jp/61874>
- Schettini C.A.F. & Hatje V. 2020. The Suspended Sediment and Metals Load from the Mariana's Tailing Dam Failure to the Coastal Sea. *Integrated Environmental Assessment and Management*, **16**(5): 661–668. DOI: 10.1002/ieam.4274.
- Silva C.A., Tessier E., Kütter V.T., Wasserman J.C., Donard O.F.X., Silva-Filho E.V. 2011. Mercury speciation in fish of the Cabo Frio upwelling region, SE – Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, **59**(3): 259-266. <http://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592011000300006>.
- Silva-Filho E.V., Kütter V.T., Figueiredo T.S., Tessier E., Rezende C.E., Teixeira D. C., Silva C.A., Donard O.F.X.. 2014. Mercury speciation in plankton from the Cabo Frio Bay, SE - Brazil. *Environ Monit Assessmnet*, **186**: 8141–8150. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3992-2>.
- Silva-Filho E.V., Machado W., Oliveira R.R., Sella S.M., Lacerda L.D. 2006. Mercury deposition through litterfall in an Atlantic Forest at Ilha Grande. Southeast Brazil. *Chemosphere*. **65** (11): 2477-2484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.053>.
- Stern G.A., Macdonald R.W., Outridge P.M., Wilson S., Chételat J., Cole A., Hintelmann H., Loseto L.L., Steffen A., Wang F., Zdanowicz C. 2012. How does climate change influence arctic mercury?. *Science of The Total Environmental*, **414**: 22-42. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.039>.
- Teixeira D.C., Lacerda L.D., Silva-Filho E.V. 2017. Mercury sequestration by rainforests: The influence of microclimate and different successional stages. *Chemosphere*, **168**: 1186-1193, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.081>.
- Teixeira D.C., Montezuma R.C., Oliveira R.R., Silva-Filho E.V. 2012. Litterfall mercury deposition in Atlantic forest ecosystem from SE – Brazil. *Environmental Pollution*, **164**: 11-15. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.032>.
- Wang K., Munson K.M., Beaupré-Laperrière A., Mucci A., Macdonald R.W., Wang F. 2018. Subsurface seawater methylmercury maximum explains biotic mercury concentrations in the Canadian Arctic. *Scientific Reports*, **8**: 14465. DOI:10.1038/s41598-018-32760-0.
- Wirsig C., Kowsmann R.O., Miller D.J. Godoy J.M.O., Mangini A., 2012. U/Th-dating and post-depositional alteration of a cold seep carbonate chimney from the Campos Basin offshore Brazil. *Marine Geology*, 329–331, 24-33, <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.10.001>.
- Zaferani S., Pérez-Rodríguez M., Biester H, 2018. Diatom ooze – A large marine mercury sink. *Science*. **361**(6404): 797-800. DOI: 10.1126/science.aat2735.
- Zhang Y.X., Jaegle L., Thompson L., Streets D.G. 2014. Six centuries of changing oceanic mercury. *Global Biogeochemical Cycles*, **28**: 1251–1261.



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Pollution Bulletin

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpolbul

Mercury distribution in water masses of the South Atlantic Ocean (24°S to 20°S), Brazilian Exclusive Economic Zone

Vinicius Tavares Kütter^{a,*}, Alina Criane de Oliveira Pires^a, Guilherme Castro da Rosa Quintana^b, Nicolai Mirlean^b, Emmanoel Vieira Silva-Filho^c, Wilson Machado^c, Jeremie Garnier^d, Orangel Aguilera^e, Renan Peixoto Rosário^a, Sílvia Keiko Kawakami^a, Ana Luiza Spadano Albuquerque^c

^a Faculdade de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Augusto Correa n° 1, 66075-110 Belém, Pará, Brazil

^b Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Av. Itália, Km 8, 96201-900 Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brazil

^c Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro São João Batista s/n, 24020-141 Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

^d Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brazil

^e Instituto de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense, Laboratório de Paleoecologia e Mudanças Globais, Campus Gragoatá, Bloco M, 24210-200 Niterói, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Upwelling
Cabo Frio
Vitoria-Trindade ridge
Coastal shelf
Campos basin

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a toxic globally spread pollutant that has been found at increasing concentrations in the South Atlantic Ocean. The present work provides the first insight into the total mercury (HgT, unfiltered waters) content in the water of the Brazilian Exclusive Economic Zone (BEEZ), within a 24°S to 20°S. Water samples were collected from surface to 3400 m depth along transects, and analyzed with atomic fluorescence. The mean HgT concentration for the Tropical Water mass (TW) was 6.3 ± 1.4 pM (n = 16), for the South Atlantic Central Water (SACW), 5.9 ± 0.7 pM (n = 8), for the Antarctic Intermediate Water (AAIW), 5.0 ± 0.6 pM (n = 2), for the Upper Circumpolar Deep Water (UCDW), 6.5 pM (n = 1), and for the North Atlantic Deep Water (NADW), 5.7 ± 0.9 pM (n = 12). HgT concentrations were highest throughout the BEEZ in comparison with other parts of the Atlantic Ocean, farther from the coast.

1. Introduction

Mercury (Hg) is a pollutant found globally as it cycles among the atmosphere, lithosphere, hydrosphere, and biosphere. The natural sources include rock weathering, evasion from soils and vegetation, and hydrothermal vents and volcanoes, and biomass burning activities. The major anthropogenic sources comprise fossil fuel-fired power plants, artisanal small-scale gold mining, waste disposal, non-ferrous metal manufacturing and cement production (Pirrone et al., 2009). The atmosphere represents the most important transport pathway in the global dispersion and input to oceans, with the air-sea exchange of Hg in surface waters the largest gross source and sink (Bowman et al., 2020).

Considering a global model, Zhang et al. (2014) highlighted a four-fold Hg increase over the last 600 years in the surface ocean. Likewise, Lindberg et al. (2007) reported a threefold Hg increase deposition since pre-industrial times in both hemispheres, based on studies using sediments, ice core, and peat deposits. Mercury undergoes in situ chemical

transformations in seawater and marine sediments, thus exhibiting various chemical species: inorganic (e.g. Hg^{2+} , Hg^0) and organic (e.g. CH_3Hg^+). Some of these forms are present in different physical states (liquid, solid, or gas) in the natural environment (Batrakova et al., 2014). The organic Hg species are the most toxic to life and can be biomagnified through the food web to concentrations that can pose threats to ecosystems and humans. In the last decade, governmental agencies created mechanisms to reduce the use and release of Hg in the environment.

The Minamata Convention on Mercury (<http://mercuryconvention.org>), ratified in 2017, was signed by Brazil and other 127 countries in order to protect human health and the environment from the adverse Hg effects. Landrigan et al. (2020) listed Hg contamination among the largest environmental causes of diseases in the world today. Their study indicated that an estimative of 317,000 to 637,000 babies/year are born in the United States with cognitive dysfunction as a result of methylmercury exposure through consumption of

* Corresponding author.

E-mail address: kutter@ufpa.br (V.T. Kütter).

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113425>

Received 7 July 2021; Received in revised form 29 January 2022; Accepted 31 January 2022
0025-326X/© 2021

7 CONCLUSÃO

O plâncton marinho, e as massas d'água da região, incluindo processos físicos e biológicos exercem um importante papel na biogeoquímica do Hg e do Se. Os rios da região sudeste, parecem contribuir pontualmente com a concentração de Hg para o plâncton marinho. O processo de circulação deste metal respondeu às condições físicas e químicas impostas pela ACAS. A bomba biológica, parece influenciar, mesmo que em uma escala pequena, na transferência desses metais para o sedimento, principalmente por conta da neve marinha, que redistribui e recircula esses elementos na coluna d'água. Nossos resultados, não exibem um claro antagonismo entre Se e HgT, mas é observado um excesso de Se em relação ao HgT, podendo estar relacionado ao papel do Se de ser inibidor do Hg. Alguns pontos de hotspot de Hg podem estar principalmente relacionados a ressurgência na região, que tem um importante papel na recirculação desses metais e produção primária do plâncton marinho, assim, podendo ser responsável pela concentração de Hg observadas nesse estudo.

REFERÊNCIAS

- Almeida F.F.M. 1961. *Geologia e petrologia da ilha da Trindade*. Monografia, MME/DNPM/Divisão de Geologia Mineral, Rio de Janeiro, 197 p.
- Almeida F.F.M. 2002. Ilha de Trindade: registro de vulcanismo cenozoico no Atlântico Sul. *In: Schobbenhaus C., Campos D.A., Queiroz E.T., Winge M., Berbert-Born M.L.C. (ed). Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil*. Brasília, DF: DNPM/CPRM/SIGEP, 1:369-377. Disponível em: <http://sigep.cprm.gov.br/sitio092/sitio092.htm>
- Amouroux D., Pécheyran C., Donard O. 2000. Formação de espécies voláteis de selênio em água do mar sintética sob condições experimentais de luz e escuridão. *Química Organometálica Aplicada*, **14**:236–244. Doi:10.1002/(SICI)1099-0739(200005)14:53.0.CO;2-U.
- Araújo A.L. 1995. *Geologia, geoquímica e petrologia das rochas alcalinas da ilha do Cabo Frio e das áreas continentais adjacentes, Arraial do Cabo - RJ*. PhD Thesis, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Fluminense, Niterói, Brazil (LAGEMAR/UFF), 114p.
- Arimoto R., Gao Y., Zhou M.Y., Soo D., Chen L., Gu D., Wang, Z., Zhang, X. 1997. Deposição atmosférica de oligoelementos para a bacia do Pacífico ocidental. *In: Baker J.E. (eds.). Deposição atmosférica de contaminantes para os grandes lagos e águas costeiras*. Pensacola, SETAC Press, p.209 – 225.
- Bigarella J.J. 1975. The Barreiras group in north-eastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **47**:366-392.
- Bowie G.L., Sanders J.G., Riedel G.F., Gilmour C.C., Breitburg D.L., Cutter, G.A., Porcella, D.B. 1998. Assessing Selenium Cycling And Accumulation In Aquatic Ecosystems. *Water Air Soil Pollution*, **90**:93–104.
- Bowman K., Hammerschmidt C., Lamborg C., Swarr G. 2015. Mercury in the North Atlantic Ocean: The U.S. GEOTRACES zonal meridional sections. *Deep-Sea Research II, Amsterdã*, **116**:151-161.
- Castro B.M. & Miranda L. B. 1998. Physical oceanography of the western Atlantic continental shelf located between 4°N and 34°S. *In: Robinson A. R. & Brink K. H (eds) The Sea*. New York, Wiley, p 209-201.
- Castro J.W.A. & Antonello L.L. 2006. Geologia das ilhas oceânicas brasileiras. *In: Alves R.J.V. & Castro J.W. (org.). Ilhas oceânicas brasileiras: da pesquisa ao manejo*. Brasília, DF, MMA/Secretaria de Biodiversidade e Florestas, Cap.2, p.29-57.
- Cerda C. & Castro B. M. 2013. Hydrographic climatology of South Bight shelf Waters between Sao Sebastiao (24°S) and Cabo São Tome (22°S). *Continental Shelf Research*, São Paulo, **89**: 5-14.
- Coelho N.M.M. & Bacan N. 2004. Determinação de ultratraços de selênio em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em fluxo. *Eclética Química*, **29** (1): 7 – 14. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702004000100001>.
- Coutinho P.N.1995. Sedimentos carbonáticos da plataforma continental brasileira. *Revista de Geologia, UFC*. **6**:1-18.

- Cutter G.A. & Cutter L.S. 1995. Comportamento de antimônio, arsênio e selênio dissolvidos no Oceano Atlântico. *Química Marinha*, **49**:295 – 306. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00019-n](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00019-n)
- Dauphas N. 2013. Geochemistry: sulphur from heaven and hell. *Nature*. **501**:175-176. <https://doi.org/10.1038/nature12554>.
- De Figueiredo J. A. G., Pacheco, C. E. P., de Vasconcelos, S. C., da Silva, F. T. 2015. Geomorfologia e sedimentologia da plataforma continental. In: *Geologia e Geomorfologia*, p.13-32. Doi:10.1016/B978-85-352-6937-6.50009-4
- Dias G. & Palma J. J. C. 1982. Ponzi V. R. A. 1982. Matéria orgânica no quaternário da margem continental entre Rio de Janeiro e Guarapari. In: *Projeto “Ressurgência”*. LAGEMAR IG/UFRJ – PETROBRAS. Rio de Janeiro. 32p.
- Evans D., Signorini S., Miranda L. 1983. A note on the transport of the Brazil Current. *Journal Physical Oceanography*, Massachusetts, EUA, **13**(9):1732-1738. DOI:10.1175/15200485(1983)013<1732:ANOTTO>2.0.CO;2
- Fenchel T. 1988. Marine plankton food chains. *Annual Review of Ecology Systematics*. **19**: 19-38. <https://doi.org/10.1146/annurev.es.19.110188.000315>
- Feroci G., Bandello R., Bine A. 2005. Interactions between different selenium compounds and zinc, cadmium and mercury. *Journal of trace elements in medicine and biology*, **18**:227-234. doi: 10.1016/j.jtemb.2004.09.005.
- Field C. B. 1998. Primary Production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. *Science*, **281**(5374): 237–240. doi:10.1126/science.281.5374.237
- Figueiredo T.S., Albuquerque A.L.S., Sanders C.J., Cordeiro L.G.M.S., Silva-Filho E.V. 2013. Mercury Deposition During The Previous Century In An Upwelling Region; Cabo Frio, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **76**:389–393. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.07.049.
- Fitzgerald W., Lamborg C., Holland H., Turekian Karl. 2007. Geochemistry of mercury in the environment, in: *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, **9**:1–47.
- Galvao E., Bruna S., Lailson-Brito J., Azevedo A., Malm O., Bisi T. 2021. An upwelling area as a hot spot for mercury biomonitoring in a climate change scenario: A case study with large demersal fishes from Southeast Atlantic (SE-Brazil). *Chemosphere*, **269**(128718):0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128718>.
- Giering S.L.C. & Humphreys M.P. 2018. Biological pump. In: William M. W. (eds). *Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*. Washington: Springer International Publishing AG, p.1574. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4>
- Gill G. & Fitzgerald W. 1987. Mercury in surface waters of the open ocean. In: Gill G., Fitzgerald W. (eds.) *Global Biogeochemical Cycles*. Washington: AGU100, p.199-212. <https://doi.org/10.1029/GB001i003p00199>
- Grasshoff K; Ehrhardt M; Kremling K. 1983. Métodos de análise da água do mar. Weinheim: Verlag Chemie.

- Grigal D.F. 2003. Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *Journal of Environmental Quality* **32**: 393–405. doi: 10.2134/jeq2003.3930.
- Haitzer M., Aiken G., Ryan J. 2003. Binding of mercury (II) to aquatic humic substances. *Environmental science & technology*. Universidade do Colorado, **37**(11): 2436– 2441. <https://doi.org/10.1021/es026291o>
- Hall B. 1995. The gas phase oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air Soil Pollution*. **80**:301–15. <https://doi.org/10.1007/BF01189680>
- Harrison R., De Mora S. (2^oed). 1996. Introductory Chemistry for the environmental science. New York: Cambridge university Press, 365p.
- Heilbron M., Chrispim S.J., Alves R.P., Simões L.S.A. 1982. Geologia do Cabo de Búzios (Estado do Rio de Janeiro). *Anais Academia Brasileira de Ciências*, **54** (3):553-562.
- Khan & Wang, f. 2009. compostos de mercúrio-selênio e seu significado toxicológico: rumo a uma compreensão molecular do antagonismo mercúrio-selênio. *toxicologia ambiental e química/setac*, **28**:1567-1577. <https://doi.org/10.1897/08-375.1>.
- Knoppers B. & Moreira P. F. 1990. Matéria em suspensão e a sucessão do fitoplâncton na Lagoa de Guarapina, RJ. *Acta Limnológica Brasiliensia*. **3**: 291-317.
- Lima P.R.A.S. 1976. Geologia dos maciços alcalinos do Estado do Rio de Janeiro. Parte I - localização e geologia dos maciços. *Semana de Estudos Geológicos*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,. 205-245 p. (não publicado).
- Mahiques M. M., Tessler M. G., Ciotti A. M., Silveira I. C. A., Sousa S. H. M., Figueira R. C. L., Tassinari C. G. G., Furtado V. V., Passos R. F. 2004. Hydrodynamically driver patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. *Continental Shelf Research*. **24**: 1685- 1697. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2004.05.013>.
- Monperrus M., Tessier E., Amouroux D., Leynaert A., Huonnic P., Donard O.F.X. 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **107** (1): 49-63. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.018>
- Mason RP. & Fitzgerald WF. 1993. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Reseach. Part I: Oceanographic Research Papers* **40**:1897–924. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90037-4](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90037-4).
- Mason R.P., Fitzgerald W., Morel F.M.M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Solomons, **58** (15) :3191-3198. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90046-9)
- Measures C.I., Burton J.D.1980. A distribuição vertical e os estados de oxidação do selênio dissolvido no nordeste do Oceano Atlântico e sua relação com os processos biológicos. *Cartas de Ciências da Terra e Planetárias*, **46**: 385 – 396. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90052-7](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90052-7).
- Montoki A., Araújo A.L., Sichel S.E., Geraldés M.C., Jourdan F., Motoki K., Silva S. 2013. Nepheline Syenite Magma Differentiation With Continental Crustal Assimilation For The Cabo Frio Island Intrusive Complex. *UNESP, Geociências*, Estado do Rio De Janeiro, Brasil. São Paulo, **32** (2):195-218.

- Morel F., Kraepiel A., Amyot M. 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, Palom Alto, **29**:543-566. <https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543>
- Moreno F., Anderson C., Stewart R., Robison B. 2005. Mercury volatilization and phytoextraction from base-metal mine tailings. *Environmental Pollution*, Palmerston North, New Zealand, **2** (136): 341-352. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.11.020>
- Mouta E. R., Melo W.J., Soares M.R., Alleoni L.R.F. 2008. Adsorção de selênio em latossolos. *revista brasileira de ciência do solo*, **32**(3) 1033-104. <https://doi.org/10.1590/s0100-06832008000300012>
- Obrist D., Johnson D.W., Edmonds R.L. 2012. Effects of vegetation type on mercury concentrations and pools in two adjacent coniferous and deciduous forests. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **175**: 68-77. DOI:10.1002/jpln.201000415
- Ortiz V., Mason R., Ward J. 2015. An examination of the factors influencing mercury and methylmercury particulate distributions, methylation and demethylation rates in laboratory-generated marine snow. *Marine Chemistry*. **177**(5): 753-762. 10.1016/j.marchem.2015.07.006.
- Pal B. & Ariya P.A. 2004. Gas-phase HO-initiated reactions of elemental mercury: kinetics and product studies, and atmospheric implications. *Environ. Sci. Technol.* **38** (21):5555–66. <https://doi.org/10.1021/es0494353>
- Pereira R.C. & Soares G.A. 2003. *Bilogia Marinha*. Rio de Janeiro: (Ed), Interciência, 382 p.
- Pomeroy L. R. 1974. The oceans food web, a changing paradigm. *BioScience*, **24** (9): 499-504. <https://doi.org/10.2307/1296885>
- Ramirez G. B., Cruz M. C. V., Pagulayan O., Ostrea E., Dalisay C. 2000. The Tagum study I: analysis and clinical correlates of mercury in maternal and cord blood, breast milk, meconium, and infants' hair. *Pediatrics*, **106**(4), 774-781. <https://doi.org/10.1542/peds.106.4.774>.
- Ruffato D. G. 2011. *Circulação na Plataforma Continental Interna e Média do Estado de São Paulo durante o verão: estudos numéricos*. MS Dissertation. Instituto oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo. 136p.
- Sanders C. J., Caldeira P. P., Smoak J. M., Ketterer M. E., Belem A., Mendoza U. M. N., Cordeiro L. G. M. S., Silva-Filho E.V., Sambasiva R. P., Albuquerque A. L. S. 2014. Recent organic carbon accumulation (~100 years) along Cabo Frio, Brazil upwelling region. *Continental Shelf Research*. **75**: 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.10.009>
- Santana C. I. 1979. Recursos minerales del mar. *In*: Siminário Sobre Ecologia Bentônica Y Sedimentación De La Plataforma Continental Del Atlântico Sur, Montevideo, Uruguay: UNESCO/ROSTLAC, p. 361-382.
- Sasakura C. & Suzuki K.T. 1998. Biological interaction between transition metals (Ag, Cd, and Hg) selenide/ sulfide and selenoprotein P. *Journal Inorganic Biochemistry*, **71**:159–62. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(98\)10048-X](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(98)10048-X)
- Satoh M. & Matsumoto Y. 2008. Mercury-induced oxidative stress in marine phytoplankton *Tetraselmis tetraele* (Prasinophyceae). *Natural Science Research*, Universidade Tokushima, **2**(2):57-63. <https://repo.lib.tokushima-u.ac.jp/61874>.

- Schmitt Renata da Silva *et al.* 2004. O projeto Caminhos Geológicos na APA das Serras da Sapatiba e da Sapatiba Mirim, Região dos Lagos, RJ. *In: SBG, 42º Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá (MG). Anais[...]*. Disponível em: <http://www.sbgeo.org.br/home/pages/44>.
- Scudlark J.R. & Church T.M. 1997. 'Atmospheric deposition of trace elements to the Mid-Atlantic Bight', *In: Baker J.E. (ed.). Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*. Flórida EUA, SETAC Press, Pensacola, Cap. 10, p.195-208.
- Seixas T. G. & Kehrig H. 2007. O Selênio no meio ambiente. *Oecologia Brasiliensis*, **11**(2): 264-276. disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/oa/article/download>.
- Selin N. E. 2009. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources*, **34**(1): 43–63. doi:10.1146/annurev.environ.05.
- Sharma V.K., McDonald T.J., Sohn M. Anquandah G. A., Pettine M., Zboril R. 2015. Biogeochemistry of selenium. A review. *Environmental Chemistry Letters*, **13**: 49–58. <https://doi.org/10.1007/s10311-014-0487-x>.
- Silveira I. C. A., Lima J. A. M., Schmidt A. C. K., Ceccopieri W., Sartori A., Francisco C. P. F., Fontes R. F. C. 2008. Is the meander grown in the Brazil Current system off Southeast Brazil due to baroclinic instability?. *Dynamical Atmosphere Oceans*. **45**: 187-207. <https://doi.org/10.1016/j.dynatmoce.2008.01.002>
- Siqueira G., Braga E., Pereira S., Silva E. 2005. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos SP/Brasil. *Revista escolar de Minas, Ouro Preto*, **58** (4): 309-316. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672005000400004>
- Soerensen A.L., Sunderland E.M., Holmes C.D., Jacob D.J., Yantosca R.M., Skov H., Christensen J.H., Strode S.A., Mason R.P. 2010. An improved global model for air-sea exchange of mercury: High concentrations over the North Atlantic. *Environmental Science and Technology*, **44**: 8574–8580. <https://doi.org/10.1021/es102032g>.
- Stein E. & Winer A.M. 1996. Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Environmental Science and Technology*, Los Angeles, California, **26**(1):1–43, <https://doi.org/10.1080/10643389609388485>
- United States Environmental Protection Agency. 1997. *Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fishes advisories*. 2 Risk assessment and fish consumption limits, third ed. EPA. Washington, DC 383p.
- Valentin J., Macedo F. E., Monteiro W. M., Mureb, M. A. 1975. O plâncton na ressurgência de Cabo Frio [Brasil], V - Análise comparativa entre duas estações da Baía de Arraial do Cabo e uma estação fixa oceânica. Período de 04/02 a 16/04/73. Rio de Janeiro, Instituto de Pesquisa da Marinha, Ministério da Marinha. **86**(8):1-22.
- Vance D., Archer C., Little S.H. 2017. Os ciclos oceânicos dos metais de transição e seus isótopos. *Acta Geochimica*, **36**, 359-362. <https://doi.org/10.1007/s11631-017-0162-6>
- Veeck L., Silva-Filho E. V., Wasserman J. C., Sella S. M., Santos J. R., Lacerda L. D. D. 2007. Mercury distribution in sediments of a sub-tropical coastal lagoon, Sepetiba Bay, SE Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **21**(1):50-57.

Kütter T.V., Pires O.C.A., Quintana C.G., Mirlean N., Silva-Filho V.E., Machado W., Garnier J., Aguilera O., Rosário R., Kawakami K.S, Albuquerque A.L. 2002. Mercury distribution in water masses of the South Atlantic Ocean (24°S to 20°S), Brazilian Exclusive Economic Zone. *Marine Pollution Bulletin*, **176**: 113425.

Wang Z. & Becker H. 2013. Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require a volatile-rich late veneer. *Nature*. **499**:328-31. <https://doi.org/10.1038/nature12285>.

Zhang Y., Jacob D.J., Dutkiewicz S., Amos H.M., Long M.S., Sunderland E.M. 2015. Biogeochemical drivers of the fate of riverine mercury discharged to the global and Arctic oceans. *Global Biogeochemical Cycles* **29**: 854–864.

Zimbres E., Kawashita K. E., Van Schums W.R. 1990. Evidências de um núcleo tranzamazônico na região de Cabo Frio, RJ, e sua correlação com o Cráton de Angola, África. In: Congresso Brasileiro de Geologia 36, *Anais...*p. 2735-2743

Windom H.L. & Taylor F.E. 1979. O fluxo de mercúrio na Baía do Atlântico Sul. *Deep Sea Research Parte A. Documentos de Pesquisa Oceanográfica* , 26 (3), 283-292.

Živković I., Humphreys M.P., Achterberg E.P., Dumousseaud C., Woodward E.M.S., Bojanić N., Horvat M. 2022. Redução aprimorada de mercúrio no Oceano Atlântico Sul durante a remineralização de carbono. *Boletim de Poluição Marinha* , 178 , 113644.